



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA
MINERO-METALÚRGICA**

TESIS

**FLOTACIÓN DE MAGNETITA EMPLEANDO XANTATO AMÍLICO DE
POTASIO (XAP) Y BIS -(2-ETIL-HEXIL) FOSFATO**

Para obtener el título de

Licenciado en Ingeniería Minero-Metalúrgica

Presenta

CASTRO ZERMEÑO EMILIO TONATIUH

Director

Dr. Martín Reyes Pérez

Codirector

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

Comité tutorial

Dr. Miguel Pérez Labra
Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Contenido

Resumen	3
Abstract	4
Agradecimientos	5
Lista de Tablas	6
Lista de Figuras	6
Capítulo I Introducción	9
I.1 Justificación	12
I.2 Objetivo general	14
I.3 Objetivos particulares	14
Capítulo II Marco teórico	15
II.1 El mineral de hierro (Fe_3O_4)	15
II.2 Factores químicos durante la flotación	17
II.3 Flotación directa e inversa	21
II.4 Reactivos empleados en la flotación de minerales de hierro	26
Capítulo III Metodología experimental	32
III.1 Materiales y Equipo	32
III.2 Procedimiento experimental	37
Capítulo IV Resultados y Discusión	41
IV.1 Caracterización del mineral	41
IV.2 Flotación de magnetita por tamaño de partícula	48
IV.3 Recuperación de Magnetita variando la concentración de xantato	59
IV.4 Bis (2 etil hexil) fosfato como colector a pH ácido	68
IV.5 Flotación de Magnetita a pH 8.4	78
IV.6 Flotación de Fe_3O_4 a pH 10.0 con BEP	87
IV.7 Efecto del tamaño de partícula en la flotación	92
Conclusiones	98
Bibliografía	101

Resumen

El Hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, en la naturaleza se encuentra en mayor abundancia como hematita Fe_2O_3 , magnetita Fe_3O_4 , limonita FeO , wustita, goetita principalmente. Mundialmente la explotación de minerales de hierro alcanzó una producción de 2680 millones de toneladas métricas anuales (TM), en México el volumen de explotación en los últimos años fue de alrededor de 4902 TM. Estos números dan cuenta de la importancia de la explotación de este mineral el cual necesita ser tratado previo a la obtención de hierro metálico y más del 90 % se beneficia por flotación.

En este trabajo de tesis se investiga la flotación directa de una sola fase mineral de magnetita Fe_3O_4 empleando como agentes colectores xantato amilico de potasio (XAP) y Bis (2-Etil hexil) fosfato evaluando durante la separación la concentración del colector, el pH, y el tamaño de partícula los productos flotados se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier con la finalidad de determinar su estado superficial.

Los resultados encontrados indican que el mineral de magnetita de una sola fase contiene 66.02 % w/w de Fe, y 30.60 % w/w de oxígeno e impurezas minoritarias como calcio, magnesio, aluminio, carbono. El tamaño de partícula influye en la flotación de magnetita con 150 mg/l de XAP, las de un tamaño de 45 μm responden mejor a la flotación obteniendo un 88 % w/w de separación, mientras las de 90 μm flotan solo en un 66 % w/w. El incremento de proporciones de xantato en 300 y 400 mg/L empleando 100 mg/l de Espumante, un pH 9.0 y con partículas de la malla 170 (90 μm) conducen a mejorar la eficiencia de flotación obteniendo 84 % w/w y 85 % w/w de separación de Fe_3O_4 respectivamente.

El Uso de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) como agente colector de partículas de la malla 170 de Fe_3O_4 en proporciones de 50 a 250 μl a pH ácido (3.6 - 4.7 c, causan la depresión superficial de magnetita obteniendo una máxima separación del 58 % w/w con 100 mg/l de BEP a pH 3.8 mayores proporciones de BEP no contribuyen a mejorar la flotación. Derivado a estos resultados se estudió la flotación de magnetita con BEP a pH alcalino 8.4, el empleo de 200 y 250 μl producen concentrados con 70 % w/w y 84 % w/w respectivamente mayor concentraciones de BEP deprimen al mineral de magnetita y la eficiencia de flotación decrece. Cuando el pH de flotación se ajusta en 10.0 la eficiencia de flotación es de alrededor del 85 % w/w empleando 200 y 300 mg/l de BEP.

Una vez Identificado que el uso de BEP como agente colector a pH 10.0 activa la superficie de las partículas de magnetita de la malla 170 (90 μm) se evaluó la variación del tamaño de partícula durante la flotación, los resultados indican que las partículas de la malla 325 y 400 (45 y 37 μm) flotan en mayor proporción obteniéndose un 98 % w/w de flotación.

Abstract

Iron is the fourth most abundant element in the Earth's crust. In nature, it is found in greater abundance as hematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4), limonite (FeO), wustite, and goethite. Worldwide, iron ore mining has reached an annual production of 2.68 billion metric tons (MT). In Mexico, the volume of mining in recent years has been around 4,902 MT. These numbers reflect the importance of mining this mineral, which requires processing prior to obtaining metallic iron, and more than 90% is processed by flotation.

In this thesis work, the direct flotation of a single mineral phase of magnetite Fe_3O_4 is investigated using potassium amyl xanthate (XAP) and Bis (2-Ethylhexyl) phosphate as collecting agents, evaluating during the separation the collector concentration, pH, and particle size. The floated products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy in order to determine their surface state.

The results found indicate that the single phase magnetite mineral contains 66.02 % w/w Fe, and 30.60 % w/w oxygen and minor impurities such as calcium, magnesium, aluminum, carbon. The particle size influences the flotation of magnetite with 150 mg/l XAP, those with a size of 45 μm respond better to flotation obtaining 88 % w/w separation, while those of 90 μm float only at 66 % w/w. The increase in xanthate proportions by 300 and 400 mg/L using 100 mg/l frother agent, a pH of 9.0 and with 170 mesh particles (90 μm) lead to an improvement in flotation efficiency obtaining 84 % w/w and 85% w/w separation of Fe_3O_4 respectively.

The use of Bis (2 ethylhexyl) phosphate (BEP) as a particle collecting agent of 170 mesh Fe_3O_4 in proportions of 50 to 250 l at acid pH (3.6 - 4.7 c, cause surface depression of magnetite obtaining a maximum separation of 58% w / w with 100 mg / l of BEP at pH 3.8 higher proportions of BEP do not contribute to improve flotation. Derived from these results, the flotation of magnetite with BEP was studied at alkaline pH 8.4, the use of 200 and 250 l produce concentrates with 70% w / w and 84% w / w respectively higher concentrations of BEP depress the magnetite mineral and the flotation efficiency decreases. When the flotation pH is adjusted to 10.0 the flotation efficiency is around 85% w / w using 200 and 300 mg / l of BEP.

Once it was identified that the use of BEP as a collecting agent at pH 10.0 activates the surface of the magnetite particles of the 170 mesh (90 m), the variation in particle size was evaluated during flotation. The results indicate that the particles of the 325 and 400 mesh (45 and 37 m) float in greater proportion, obtaining 98% w/w flotation.

Agradecimientos

Agradezco a mi familia, y en especial a mis padres, por su amor incondicional, su guía constante y su paciencia en cada etapa de este proceso. Este logro es también de ustedes.

A Albacia, por su apoyo inquebrantable, sus palabras de aliento y su constante motivación, que fueron fundamentales para seguir adelante.

Al Dr. Martín Reyes Pérez, por su valiosa orientación, paciencia y compromiso, que hicieron posible el desarrollo de esta investigación.

Lista de Tablas

Tabla.	Capítulo III Nombre de la tabla	Pag
1	Reactivos químicos analíticos empleados	36

Lista de Figuras

Fig.	Capítulo II Nombre de la figura	pag.
1	Celda unitaria de la magnetita modelo de barras y esferas [17]	15
2	Estructura de la magnetita y sus dos subredes tetraédrica y octaédrica [18].	17
3	Plano de Stern, capa externa e interna de Helmholtz, aniones y cationes solvatados, moléculas químico adsorbidas y iones específicos (H ₂ O) influyendo en la superficie del mineral [22].	19
4	PTZ de silice y hematita en condiciones ácidas y alcalinas el valor de PTZ cero es el punto isoeléctrico valor donde la superficie no presenta carga neta [22].	20
5	Estructura química del a) 1, 2 etano – bis(dimetildodecil amonio bromuro EBAB y b) cloruro de dodecilamonio DAC [40].	27
6	Estructura química del a) Cloruro de tributiltetradecil fosfonio TTPC y b) Cloruro de dodecil trietil amonio DTAC [42].	28

Fig.	Capítulo III Nombre de la figura	Pag.
1	Máquina de flotación subaireada marca Denver	38
2	Fórmula estructural del Bis (2-etil hexil) fosfato.	38

Fig.	Capítulo IV Nombre de la figura	Pag.
1	Espectros de difracción de Rayos X de las partículas de la malla 270, 200 y 170 lavadas con ultrasonido US.	41
2	A) y B) Imagen general de micrografías de microscopía electrónica de barrido de las partículas de magnetita lavada con US.	43
3	A) y B) Espectros de EDS, micrografías de MEB y análisis químico semicuantitativo por EDS de partículas de mineral de magnetita.	44
4	C) y D) Espectros de EDS, micrografías de MEB y análisis químico semicuantitativo por EDS de partículas de mineral de magnetita.	45
5	E) Espectro de EDS, micrografía de MEB y análisis químico semicuantitativo por EDS de partículas de mineral de magnetita.	46
6	Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las partículas de magnetita de la malla (#) 170 (90 m) lavadas con US.	47

7	Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las partículas de magnetita de la malla (#) 170 (90 m) lavadas con US.	48
8	% w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH 8.2, 100 mg/L de espumante [e], 150 mg/L de xantato amílico de potasio [X]. Efecto del tamaño de partícula.	50
9	Comportamiento del pH (Acondicionamiento). pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de [X]. Efecto tamaño de partícula.	51
10	Comportamiento del potencial de pulpa. Condiciones iniciales de flotación: pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de xantato amílico de potasio [X]. Efecto tamaño de partícula.	53
11	Comportamiento de la conductividad eléctrica de la pulpa S/cm. Condiciones iniciales de flotación: pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de [X]. Efecto tamaño de partícula.	55
12	Espectros de Infrarrojo mineral de magnetita flotado en función del número de malla.	56
13	% w/w Flotación acumulativa de Magnetita en función del número de malla. pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de [X].	58
14	% w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH 9.0, 100 mg/L de espumante [e]. En función de la concentración de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 m).	60
15	Comportamiento del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 m).	62
16	Comportamiento del potencial de pulpa (mV) en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 m).	63
17	Figura 4.17 Monitoreo de la conductividad eléctrica. 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 m).	65
18	Espectros de Infrarrojo mineral de magnetita flotado en función de la [X] a pH 9.0.	67
19	% w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH ácido, 100 mg/L de espumante [e]. En función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m).	70
20	Variación del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m).	71
21	Variación del potencial de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m).	73
22	Variación del potencial de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m).	74
23	Espectros de Infrarrojo de mineral de magnetita, efecto de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato, a pH ácido	76
24	% w/w Flotación acumulativa de magnetita en función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato. pH ácido 3.6 a 4.7, 100	77

	mg/L [e], malla 170 (90 m).	
25	% w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH 8.4, 100 mg/L de espumante [e]. En función del Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m).	78
26	Variación del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m) pH alcalino.	80
27	Variación de la conductividad eléctrica S/cm en función de la etapa de acondicionamiento; 100 mg/L de espumante [e], # 170 (90 m) pH 8.4.	82
28	Variación del potencial de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m) pH alcalino 8.4.	84
29	Espectros de Infrarrojo de mineral de magnetita, efecto de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato, a pH alcalino 8.4	85
30	% w/w Flotación acumulativa de Fe ₃ O ₄ a pH 10, 100 mg/L de espumante [e]. En función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m).	87
31	Variación del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 m) pH alcalino.	89
32	Diagrama Eh - pH del sistema Fe - H ₂ O. 1 M a 25 °C 1 atm de presión comportamiento de la magnetita.	90
33	% w/w Flotación acumulativa de Magnetita en función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato. pH 10.0, 100 mg/L [e], partículas de la malla 170 (90 m)	91
34	% w/w Flotación acumulativa de magnetita. Efecto del tamaño de partícula.	92
35	Variación del pH de pulpa empleando diferentes tamaños de partícula; condiciones de 100 mg/L [e]: 300 l de BEP, pH 10.0.	93
36	Espectros de Infrarrojo de mineral de magnetita, efecto del tamaño de partícula, pH 10.0, 300 l de Bis (2 etil hexil) fosfato	96

Capítulo I Introducción.

La demanda de concentrados de óxidos minerales de alta calidad aumenta día con día en las industrias mundiales del hierro. En la naturaleza el hierro se encuentra en alrededor de 300 minerales diferentes. [1,2]. Sin embargo, la extracción del hierro elemental solamente se extrae industrialmente de algunos pocos minerales que contienen hierro las especies más importantes industrialmente son hematita (Fe_2O_3) goethita (FeOOH) y magnetita (Fe_3O_4). [3].

A pesar de que el procesamiento de minerales de hierro es muy amplio en el planeta, la mayor parte de la producción mundial se encuentra en alrededor de 50 países incluyendo México [4]. La presencia de impurezas como sílice, alúmina, azufre y fósforo en los yacimientos minerales de óxidos de hierro es un problema importante siendo la sílice el mineral de ganga más común. [5].

Antes de la producción de hierro elemental se debe realizar el proceso de separación y concentración del mineral de la ganga. Estos métodos hacen uso de una o más propiedades intrínsecas de los minerales que los diferencian entre ellos de acuerdo con su tamaño, forma, susceptibilidad magnética, densidad o su química superficial. [6]. La técnica de separación magnética es la más popular y uno de los procedimientos más sencillos existentes.

Sin embargo, es ineficiente para la hematita-goethita porque muestra un comportamiento magnético débil. Además se complica la separación magnética de la magnetita cuando se asocia con los minerales ganga concentrándose los 2 en esta operación. [7]. Por tal razón los minerales de hierro de baja ley tienen propiedades mineralógicas complejas, con características que requieren una molienda fina para separar los minerales deseados [7].

En este caso la flotación por espuma es un proceso viable porque utiliza la química de superficie de las partículas y además es capaz de separar partículas más finas y producir concentrados de alta calidad. [2]. En este contexto el tratamiento de partículas de mineral micrométrico por flotación aniónica, catiónica o inversa ha demostrado ser más eficiente que la concentración magnética.

En la flotación directa los minerales valiosos de hierro son flotados con burbujas de aire. Mientras en los procesos de flotación inversa se añade un colector catiónico para hidrofobizar a la sílice y así separar las partículas de ganga. En medio ácido la flotación directa es muy exitosa en la separación selectiva, pero la presencia de partículas de sílice aniónicas ultrafinas de carga opuesta cubren los minerales de valor catiónicos haciendo que actúen como limos [2].

Con el incremento de la demanda por magnetita de alto grado en la industria del hierro y el acero las reservas de estos yacimientos se han ido agotando por lo que ahora se explotan minerales de bajo grado por lo que es necesario evaluar y estudiar los procesos actuales, para mejorar la calidad de los concentrados de estos minerales de bajo grado en base a sus propiedades físicas superficiales. Los métodos de beneficio más comúnmente empleados para los minerales de hierro son las técnicas de separación magnética y flotación [8].

Por ejemplo, las especies ganga en el mineral de hierro comúnmente son cuarzo, silicatos portadores de hierro, anfíbolitas, micas, y feldespatos, donde la separación magnética en seco o húmedo de baja intensidad se usa para procesar minerales magnéticos de alto contenido de hierro, con un elevado grado de liberación de los óxidos de hierro de la ganga y cuarzo que es la impureza en mayor abundancia en estos minerales [9].

Sin embargo, este método no es muy eficiente para separar selectivamente silicatos de hierro y otros minerales. Los problemas más grandes son la matriz de la roca encajonante y el entrapamiento de partículas de silicatos de hierro debido a que estas especies presentan un ligero magnetismo [10].

Para cumplir con los requerimientos de la mineralogía de los pellets de hierro y materias primas de alta calidad, debe emplearse la tecnología de flotación para obtener concentrados de hierro (magnetita) de alta calidad con mínimos contenidos de impurezas como silicatos y otras especies [10]. Estudios previos sobre la flotación de minerales de hierro revelan que tanto la flotación aniónica directa de los óxidos de hierro y la flotación catiónica inversa de cuarzo y silicatos de hierro son factibles para efectuarse [11,12].

Aunque la flotación catiónica inversa presenta algunas ventajas sobre la flotación directa, por ejemplo: con la primera es un proceso con mayor selectividad y velocidades de flotación, la presencia de silicatos de portadores de hierro tales como anfíboles, y micas es el mayor problema para lograr la eficiencia fisicoquímica requerida para la flotación. [12]

La similitud de las propiedades superficiales es la razón primaria de las dificultades de separación por flotación de los óxidos de hierro y silicatos portadores de hierro [13]. El empleo de mezclas de colectores aniónicos y catiónicos pueden incrementar la selectividad de la flotación comparado con el uso de un solo colector [14].

La sinergia de la mezcla es también una ventaja para reducir el consumo de colectores [15]. Por tal en este trabajo de investigación se estudia la flotación de magnetita, usando colectores tipo xantato amilico de potasio y Bis (2 etil hexil) fosfato como colector a pH ácido.

I.1 Justificación

Uno de los minerales más importantes de hierro es el óxido ferroso diférrico ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$) Fe_3O_4 magnetita es un mineral magnético comúnmente asociado con impurezas como el azufre, fósforo, alúmina, sílice. La técnica más popular para separarlos aprovechando sus propiedades físicas de ferromagnetismo es concentrarlo principalmente por concentración magnética [4].

La extensa explotación de los yacimientos minerales de hierro ha conducido a procesar actualmente minerales con menor grado de hierro, además con una asociación mineralógica de minerales de ganga y minerales valiosos lo que conduce a disminuir más el tamaño de partícula para liberar el mineral valioso de lo que no tiene valor.

Esta molienda excesiva genera exceso de “lamas” lo que dificulta la concentración de mineral por magnetismo debido al exceso de partículas finas de mineral, ganga y al entrapamiento de sólidos sin valor junto con los valiosos. Por lo que para cumplir con los requisitos de los pellets de mineral de hierro y la alta calidad de las materias primas metalúrgicas para la producción de arrabio, se necesita emplear la tecnología de flotación, indispensable para adquirir concentrados de hierro con mínimos contenidos de sílice y otras impurezas.

Sin embargo, los métodos de flotación con reactivos convencionales dificultan la separación del mineral valioso de la ganga que contiene silicatos de hierro y magnetita debido a sus propiedades superficiales similares. En este trabajo de tesis como una primera aproximación se evalúa la flotación directa de un mineral de una sola fase cristalina mayoritariamente de magnetita. Como reactivos de flotación se emplearon especies aniónicas como el xantato amílico de potasio (XAP) empleando diferentes cantidades y tamaños de partícula y un solvente orgánico nombrado Bis (2 etil hexil) fosfato de fórmula

lineal $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ HDEHP, o HDEHPA, el dioctil fosfato es un líquido que mezclado con etanol se usa como solvente para la extracción de tierras raras $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ peso molecular 322.42 g/mol en este caso se pretende su uso como colector o agente hidrofobizador de magnetita evaluando el PH de flotación, la concentración y el efecto del tamaño de partícula en la flotación de Fe_3O_4 con HDEHP los productos flotados y sin flotar se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

I.2 Objetivo general

Analizar la flotación de magnetita Fe_3O_4 en una celda de flotación mecánica tipo denver subairada mediante la evaluación del efecto del colector aniónico xantato amílico de potasio (XAP) y el agente extractante Bis (2 etil hexil) fosfato con la finalidad de establecer las condiciones óptimas de separación de un mineral de una sola fase de óxidos de hierro (Fe_3O_4).

I.3 Objetivos particulares

- ◆ Caracterizar el mineral mediante las técnicas instrumentales de espectroscopia de infrarrojo por la transformada de Fourier FTIR, difracción de rayos x (DRX) y microscopía de barrido (MEB) en conjunto con microanálisis por dispersión de energías (EDS) a fin de determinar las especies covalentes, su estructura cristalina, la morfología y composición química semicuantitativa respectivamente.
- ◆ Llevar a cabo pruebas de flotación de magnetita mediante el empleo de diferentes concentraciones de colector aniónico xantato (XAP), tamaño de partícula y espumante para determinar la flotabilidad de Fe_3O_4 .
- ◆ Evaluar la concentración del Bis (2 etil hexil) fosfato o hidrógenofosfato de bis (2 etil hexil) el pH de la pulpa y el tamaño de partícula, mediante la ejecución de pruebas de flotación en la celda denver con el propósito de obtener las condiciones óptimas de flotación con este reactivo orgánico.
- ◆ Determinar la especiación superficial en el concentrado y en las colas mediante el análisis superficial por FTIR para la determinación de especies responsables de la flotación o dependiendo del caso de la depresión del mineral.

Capítulo II Marco teórico.

II.1 El mineral de hierro (Fe_3O_4)

El hierro (Fe) es el cuarto elemento más abundante en la tierra, existe naturalmente como óxido de hierro: magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) wustita (Fe_{1-x}O) y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) [16]. La estructura cristalina de la magnetita pertenece a una espinela inversa, es decir de fórmula $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ donde los iones AB en paréntesis ocupan sitios octaédricos y los otros iones B sitios tetraédricos [17].

La celda tiene un parámetro de red de 8.397 Å y su fórmula estructural se puede escribir como $\text{Fe}^{3+}_{(\text{A})}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{(\text{B})}\text{O}_4$ como se muestra en la figura 2.1. Ocho átomos de hierro Fe (II) y ocho hierro Fe (III) se colocan en coordinación octaédrica (B) rodeados por seis iones oxígeno, y ocho iones Fe (III) localizados en coordinación tetraédrica (A) rodeado por cuatro átomos iones de oxígeno formando un sistema cristalino centrado en las caras [18].

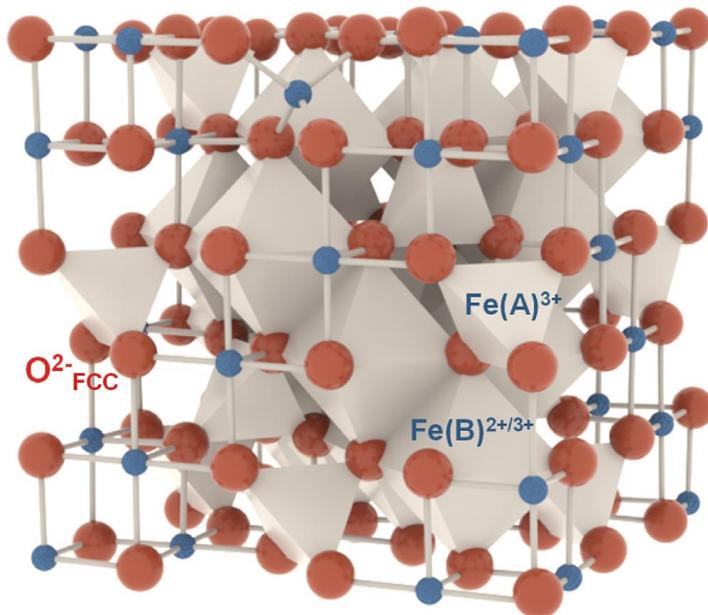


Figura 2.1 Celda unitaria de la magnetita modelo de barras y esferas [17].

Es un mineral opaco, de color negro, es frágil, tiene una dureza entre 5.5 y 6.5 en la escala de Mohs y una densidad de 5.175 g/cm^3 . Es muy soluble en ácido clorhídrico concentrado, cristaliza en el sistema cúbico pertenece al grupo de la espinela ($\text{A Fe}_2\text{O}_4$) [18]. Su fuerte magnetismo es debido al fenómeno de ferromagnetismo:

Los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados por interacciones anti ferromagnéticas, pero de forma que en cada celda unitaria resulta un momento magnético no compensado, la suma de estos y fuertemente acoplados entre sí es la responsable de que la magnetita sea un imán [18].

El ferromagnetismo es un fenómeno físico en el que se produce un ordenamiento magnético de los momentos (esta es una magnitud vectorial que determina la intensidad de una fuente de campo magnético, así como la orientación de su polo magnético resultante un imán, un bucle de corriente eléctrica).

En el ferromagnetismo todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección, pero no en el mismo sentido así que algunos de ellos están opuestos y se anulan entre sí [18]. La magnetita por sus propiedades eléctricas y magnéticas, ópticas y su estructura tipo espinela es de gran interés en muchos campos de la investigación.

La estructura de la magnetita está conformada por 56 átomos distribuidos en 8 Fe^{2+} , 16 Fe^{3+} y 32 O^- . Los átomos de Fe están distribuidos en las especies intersticiales para conformar dos subredes de tetraedros y octaedros propuestos para describir la estructura magnética. Figura 2. 2 [18].

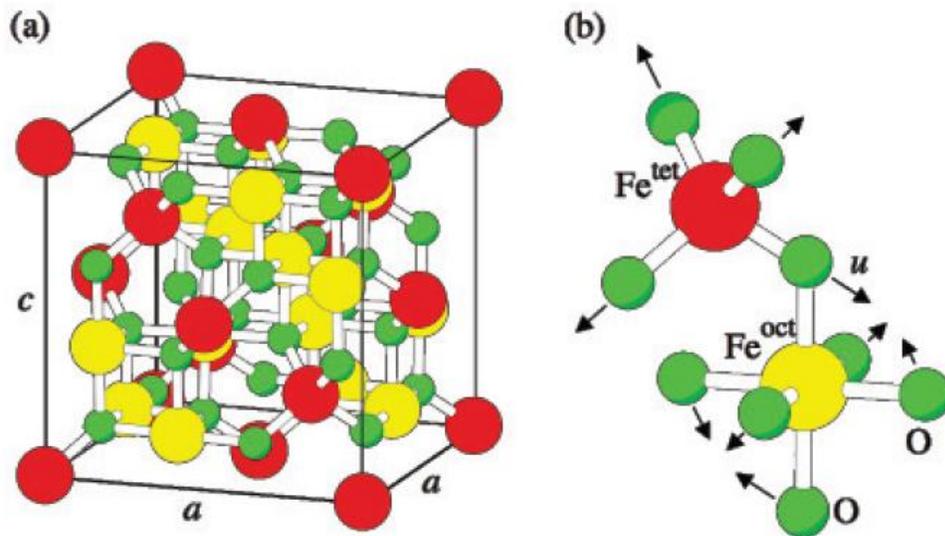


Figura 2.2 Estructura de la magnetita y sus dos subredes tetraédrica y octaédrica [18].

Su estructura es del tipo ferromagnético su ordenamiento magnético surge de varios acoplamientos de intercambio entre los 2 cationes de Fe dando así un momento magnético en estado cristalino debido al Fe²⁺. La magnetita es el mineral más magnético de la Tierra, característica que la hace esencial para diversas aplicaciones tecnológicas. La magnetita contiene 72 % de hierro lo que la hace un recurso fundamental para la industria siderúrgica, es resistente a la corrosión y a los agentes químicos, mantiene sus propiedades magnéticas y físicas en condiciones extremas.

II.2 Factores químicos durante la flotación.

La flotación se utiliza ampliamente como la técnica principal de beneficio de minerales de hierro no magnéticos y cada vez se emplea con más frecuencia para los magnéticos con la finalidad de mejorar el concentrado de magnetita [19]. Fundamentalmente la flotación consiste en llevar a cabo una separación selectiva de especies hidrofóbicas de las hidrofílicas por medio de la inyección de burbujas de aire y varios reactivos orgánicos, los cuales modifican selectivamente la hidrofobicidad de las superficies de los minerales

permitiendo una amplia variedad de separación [20]. El éxito de la flotación depende principalmente de la capacidad de las burbujas de aire para transportar el material hidrofobizado a la cama de espuma y esto presenta ciertas ventajas sobre las técnicas de separación gravimétrica o magnética para partículas más finas de menos de 150 μm [21].

La separación magnética puede funcionar con partículas finas usando imanes, está por sí sola rechazará la porción no magnética de minerales de hierro, si bien la flotación suele ser más cara que la concentración magnética, la flotación también puede separar el mineral no magnético y esto puede compensar el costo [20]. La flotación se puede hacer en celdas mecánicas o columnas, el uso de estas se ha hecho más común en la industria para muchas aplicaciones ejerciendo ventaja el uso de agua de lavado para liberar las partículas hidrofílicas arrastradas en la espuma [21].

La flotación se efectúa después de operaciones como la molienda y el deslamado [2]. La selectividad de la flotación depende de la compleja interacción mineralógica, química, física y de los parámetros de ingeniería [2]. Por tal razón se ha realizado mucha investigación sobre esto, concentrando los esfuerzos en estudiar la superficie del mineral de hierro y cuarzo.

La mayor parte del estudio de la física de la flotación se enfoca en la interacción de los iones solubles en el agua del proceso y las superficies de los minerales. La comprensión de estas interacciones es crítica para predecir y controlar el comportamiento de los procesos químicos superficiales lo cual es el corazón del estudio del procesamiento de los minerales de hierro [2].

Una de estas técnicas para estudiar la superficie de los minerales es el potencial zeta, las superficies sólidas del mineral en el agua tienden a cargarse superficialmente ya sea

disociando o absorbiendo protones u otros iones que están en el agua excepto en el punto isoelectrico [22]. Posteriormente estas cargas se equilibran mediante el movimiento de iones y compuestos polares en la solución, no obstante, algunos permanecen fuertemente absorbidos a la superficie.

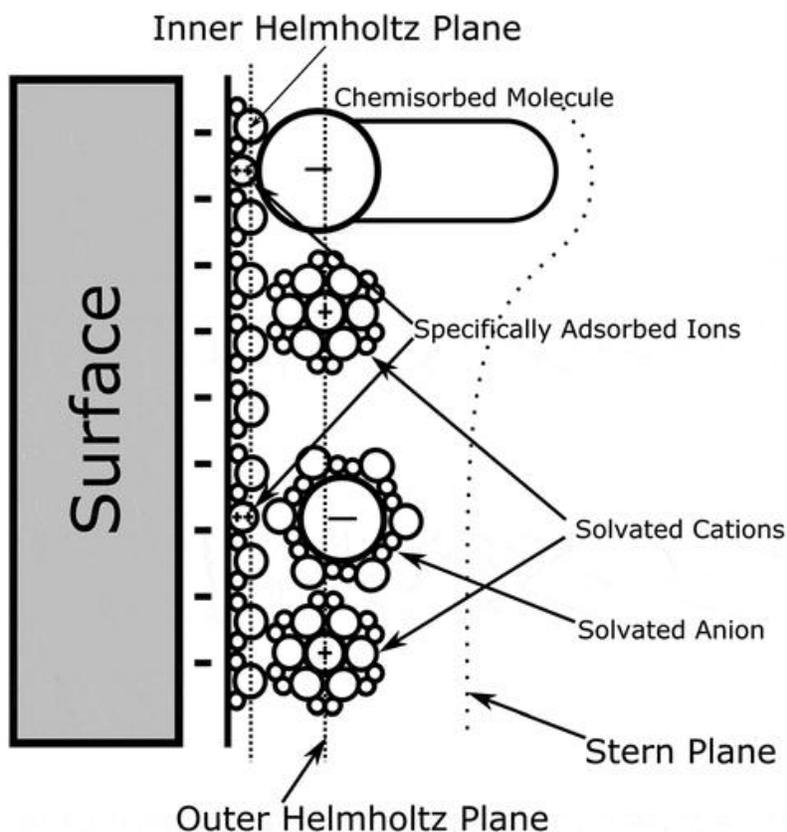


Figura 2.3 Plano de Stern, capa externa e interna de Helmholtz, aniones y cationes solvatados, moléculas quimio adsorbidas y iones específicos (H₂O) influyendo en la superficie del mineral [22].

El límite entre la superficie y el fluido se conoce como plano de corte. El potencial zeta es la carga superficial efectiva medida en el plano de corte tomando en cuenta la carga y volumen de los iones absorbidos. El pH al cual la carga de la superficie es neutra se conoce como punto de carga cero (PZC) y es donde se encuentra el punto isoelectrico. En ausencia de la absorción específica de los iones u otras especies quimioadsorbidas, la carga superficial y el PTZ tendrán el mismo pH. La figura 2.3 presenta la relación entre la carga superficial y la presencia de varios tipos de iones absorbidos. De la figura 2.3 se tiene que la carga

superficial se mide en el plano interno de Helmholtz el cual incluye solamente la superficie y los iones específicamente adsorbidos. El PTZ es medido en el plano de Stern el cual adicionalmente contiene el efecto de otras especies fuertemente absorbidas tales como moléculas quimiosorbidas o aniones/cationes los cuales se mueven con la superficie.

Más allá del plano de Stern los iones disueltos siguen la tendencia del movimiento del líquido más que la superficie [23]. La carga superficial y el punto de carga cero (PZC) son los principales factores que determinan el comportamiento de la superficie en la flotación. Con el cambio del pH cambia la disponibilidad de cationes hidronio y aniones hidroxilo y ocurre el desplazamiento de la carga superficial. La figura 2.4 muestra el comportamiento del PTZ de sílice y hematita a pH's alcalinos (altos) las superficies tienden a ser negativas y a pH ácido (bajos) las superficies tienden a estar cargadas positivamente.

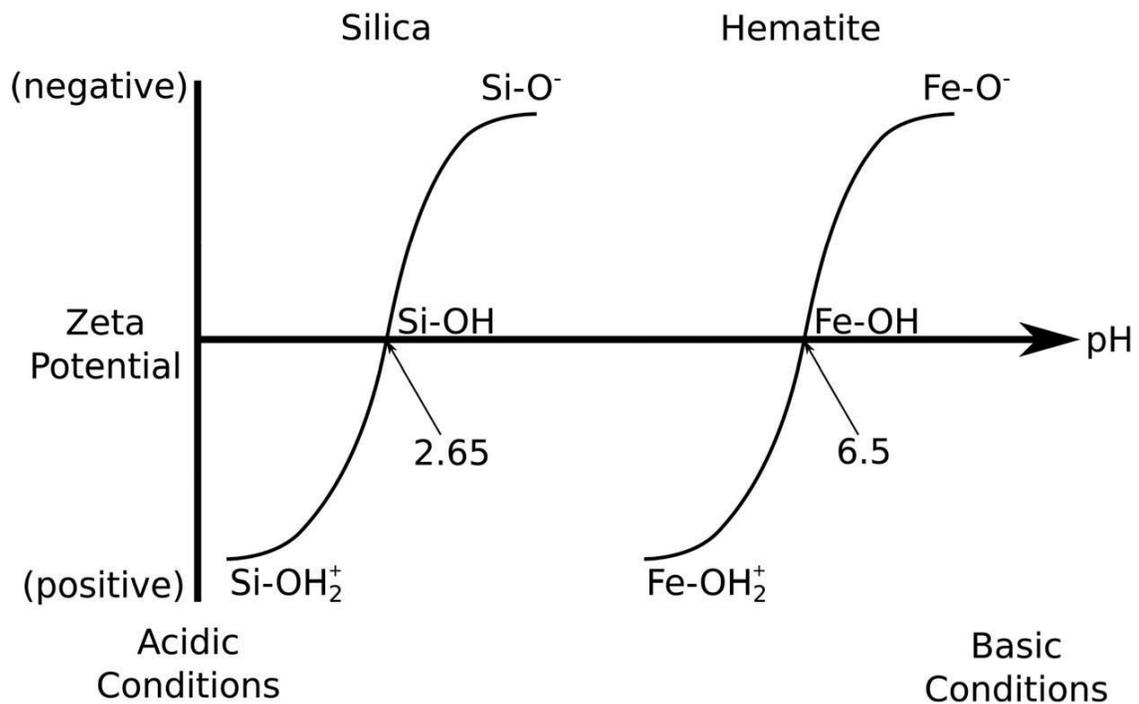


Figura 2.4 PTZ de sílice y hematita en condiciones ácidas y alcalinas el valor de PTZ cero es el punto isoeléctrico valor donde la superficie no presenta carga neta [22].

El potencial zeta determina la interacción entre 2 superficies en la solución. Los PTZ bajos (ácidos) suelen flocular rápidamente mientras que si las superficies tienen valores de PTZ grandes del mismo signo permanecen dispersos [2]. En superficies con PTZ opuestos ocurre la hetero floculación esto si las partículas son lo suficientemente finas, estas son necesarias para la flotación, las superficies cargadas negativamente pueden ser selectivamente colectadas con colectores catiónicos y superficies con carga positiva pueden cargarse selectivamente con colectores aniónicos [2].

La interacción entre la carga superficial y el colector depende de la carga efectiva y de la carga del colector. A valores de pH mayores a 6.7 el reactivo dodecilamina es el colector ideal para la separación. El PTZ es una propiedad fundamental, la clave, para determinar la adsorción de los colectores es el punto isoeléctrico (PIE) o punto de carga cero, potencial zeta neto igual a cero. Los iones que pueden influir en el PIE son los iones adsorbidos en los minerales de hierro [2].

El PTZ del cuarzo o sílice es: 65, las superficies de los óxidos y minerales tipo silicato se hidratan superficialmente y forman enlaces de hidrógeno en la fase acuosa, y es necesario inducir la hidrofobicidad con la absorción de colectores y de hemimicelas del colector [2].

II.3 Flotación directa e inversa.

La cantidad de hierro que se puede obtener de la corteza terrestre es aproximadamente de 170 billones de toneladas de mineral de hierro [23]. La investigación sobre la flotación de minerales de hierro en América data de 1931. De lo cual se han derivado 3 rutas de flotación las cuales son: flotación directa, flotación aniónica inversa y catiónica inversa [24].

La flotación directa se refiere al proceso en el cual el mineral de hierro flota y se concentra en la espuma que derrama del dispositivo, mientras que en la flotación inversa el mineral ganga flota en la espuma y se concentra. La flotación directa y la flotación inversa aniónica se desarrollaron por Hanna Mining and American Cyanamid en 1940 [25].

En la flotación directa de mineral de hierro se han usado medios alcalinos, ácidos de dispersión, floculación selectiva y combinaciones de ellos. La flotación directa no es adecuada para minerales que tienen propiedades similares a la flotación de minerales de óxidos de hierro tales como minerales que contienen azufre, fósforo, fluoruros y carbonatos [26].

La primera ruta de flotación usada en la industria fue la directa en medio alcalino empleando carbonato de sodio para ajustar el pH entre 9 y 10 empleando ácidos grasos como colectores practicada en 1950 en varias partes de U.S. Y China este proceso no necesita deslamado sin embargo los minerales ganga y el mineral de interés (óxidos de hierro) tienen comportamiento de flotación similar lo que limita el poder de separación [22, 26].

En la explotación directa en medio alcalino se puede flotar hematita especular con pequeñas cantidades de magnetita y martita conteniendo minerales de ganga como pedernal recristalizado, sericita, grunerita, cummingtonita y clorita el proceso involucra deslamado, uso de hidrociclones, remolienda para liberar el cuarzo y silicatos del mineral de hierro empleando como colector ácido oleico 91% y linoleico 6% siendo el resto insaponificables (que no se hidrolizan en presencia de hidróxidos) [27].

Más adelante se analiza la flotación directa en medio ácido, la ventaja de este es que en condiciones ácidas la carga superficial de minerales de hierro y muchos minerales ganga

son bastantes diferentes en cuestión de flotabilidad permitiendo mejores separaciones, un ejemplo de esta práctica es la reportada donde se obtuvo un mineral de hierro de grado 64.3% Fe con contenidos de sílice del 6.5% [27].

En un medio ácido el colector usado es sulfonato de petróleo estos son tensoactivos obtenidos durante la refinación de aceites minerales y purificados posteriormente para obtener el sulfonato de sodio, tiene una función doble como surfactante e inhibidor de óxido de corrosión [28].

A diferencia de la flotación en medio alcalino la del medio ácido es muy sensible y afectan los limos, esto es debido a que bajo condiciones ácidas las cargas superficiales opuestas permiten que partículas ultrafinas cubran las superficies de mineral de carga opuesta (mineral de hierro perdiéndose en las colas de flotación) por esta razón se necesita el deslame para aumentar el grado de hierro en el concentrador [29]. Debido al requerimiento de deslameado y que se requieren altas dosificaciones de colector, la flotación directa en medio ácido termina teniendo un alto costo.

La flotación directa alcalina o ácida es atractiva debido a la simplicidad del proceso y el uso de los reactivos. Es adecuada para minerales de baja ley y débilmente magnéticos con tamaños de liberación relativamente gruesos. Sin embargo, la flotación directa tiene dificultades para alcanzar grados de concentrado del 64% de hierro y la simplicidad del uso de los reactivos se ve compensada por la alta cantidad de reactivo necesaria en comparación de la flotación alternativa [2].

Los procesos de flotación directa se han reemplazado por los procesos de flotación inversa. La flotación directa en medio ácido puede lograr una mayor eficacia de separación, pero igual es más sensible a la presencia de limos y la alcalina se limita por este problema de las

similitud de las cargas superficiales tanto de la ganga como de los minerales valiosos [23]. La flotación inversa es en la actualidad el proceso más empleado para concentrar minerales de hierro.

En la flotación inversa el objetivo es hacer que los materiales de la ganga se adhieran a las burbujas y se concentren en la espuma derramándose como un concentrado [30]. La flotación inversa se divide en 2 categorías: catiónica y aniónica. La flotación inversa catiónica utiliza un colector catiónico para flotar y rechazar las partículas de sílice. Las superficies de sílice se mantienen cargadas negativamente en todos los valores de pH excepto a los muy ácidos por lo que teóricamente se puede efectuar en un amplio rango de pH, además se adiciona un depresor de hematita.

En una flotación inversa se flota mineral de ganga de sílice como el cuarzo en condiciones alcalinas pH 9.5-10.5 utilizando colectores aminas y depresores como el almidón principalmente para hematita y goetita, la magnetita puede flotar sin un depresor a valores de pH más ácidos (pH 8) el almidón previene que el colector se adhiera a los óxidos de hierro [31].

Un ejemplo para separar hematita de baja ley es moler el mineral a 80% 25 micrómetros, dispersado con NaOH junto con silicato de sodio, poliacrilato, o polifosfato el almidón se usa para flocular minerales de óxido de hierro, se emplea deslame y en una operación de estas se pierde alrededor del 5% del mineral de hierro [32].

La flotación inversa de magnetita se ha empleado en la mina de hierro Griffith Canadá. Usando como colector de sílice una sal amina. En Chile la mina la candelaria es una planta de beneficio que produce relaves de hierro con una ley de magnetita del 2 al 10% y para su

recuperación se efectuó una concentración magnética seguido por una flotación inversa catiónica produciendo un concentrado de hierro del 66% [2,33].

La flotación inversa catiónica tiene algunas ventajas respecto a la flotación directa como mejores proporciones de flotación y se opera a temperatura ambiente, condiciones de operación simplificada mientras el sistema de reactivos es más complejo, la flotación inversa y la separación magnética se pueden complementar.

Algunos inconvenientes se presentan con el colector amina que puede adsorberse al mineral de valor por una adsorción compleja lo que significa una baja selectividad en comparación con la flotación inversa aniónica, además las aminas tienen propiedades espumantes generando una espuma viscosa y de poca fluidez, una alternativa de este colector podría ser la éter amina, además, estos reactivos son tóxicos y son un peligro para el medio ambiente si no se eliminan de la forma adecuada [2].

La flotación aniónica inversa utiliza colectores aniónicos para flotar y rechazar a la sílice cargada positivamente, la sílice mantiene una carga positiva a pH ácido, los cationes de Ca y Mg se adsorben específicamente en la sílice. Estos cationes aportan la carga positiva a la superficie de la sílice y los reactivos que aportan estos iones son activadores de superficie [2].

La flotación inversa desarrollada en China flota a la sílice mediante su activación con cal y como colector ácidos grasos a pH 11 y 12 usando almidón como medio depresor. Como ventajas se tiene una menor sensibilidad a los limos y un menor costo de reactivos colectores [34]. Se ha encontrado que los iones calcio aportados por la cal activan los minerales silíceos y deprimen a los minerales de hierro en condiciones altamente alcalinas [35]. La flotación aniónica inversa se adapta para separar minerales de silicatos de hierro.

La flotación inversa aniónica se usó para la separación de mineral de magnetita conteniendo apatita, la separación exitosa se logró usando una mezcla de ácidos grasos 95 - 98 % Talloil y 2-5% anhídrido maleico como colector y silicato de sodio como dispersante y un depresor de magnetita [36].

II.4 Reactivos empleados en la flotación de minerales de hierro

Los reactivos de flotación son sustancias químicas que cambian las propiedades superficiales de los minerales haciéndolos susceptibles a la flotación y estabilizan la cama de espuma. Forman la columna vertebral crítica y dotan a los circuitos de flotación del control y la eficacia necesarios para separar los minerales valiosos estos reactivos pueden ser: colector, espumante, depresor, activador dispersante y floculante [37].

El papel de los colectores es adsorberse a la superficie del mineral con el fin de aumentar su hidrofobicidad, la superficie mineral hidrofobizada puede adherirse a las burbujas de aire y ser transportado de la zona de colección a la de espuma. La mayoría de los minerales son hidrófilos, y muchos colectores están compuestos de un grupo hidrófilo parte polar en un extremo de su molécula y en el otro extremo una parte hidrofóbica. Los grupos funcionales hidrófilos comunes incluyen ácidos carboxílicos (-COOH), aminas (-NH₂), ácido sulfónicos (-SO₃H), ácidos hidroxámicos (-COH•NOH).

Dependiendo de la carga del grupo funcional después de la disociación en agua, los colectores se clasifican en aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros grupos que contribuyen a la carga pero la molécula mantiene una carga neutra neta [28]. En algunos casos se puede co-dosificar colectores catiónicos y aniónicos en el mismo proceso, aunque ambos no estén activos en solución ya que las interacciones iónicas entre los colectores resultará en el uso completo de uno de ellos [2].

Los colectores catiónicos se disocian en agua para mantener una carga positiva neta y son atraídos a la carga superficial negativa, por esta razón estos se emplean para flotar minerales que presenten una carga superficial negativa [38]. Los colectores catiónicos se usan en la flotación catiónica inversa, la mayoría de los colectores catiónicos son aminas y se han usado exitosamente en la flotación de mineral de hierro [38].

Los primeros colectores aminas fueron aminas grasas como la dodecilamina sin embargo fueron suplantadas debido a su pobre selectividad o formación de burbujas cohesivas y bajo poder de colección a bajas temperaturas, fueron reemplazadas por eteraminas [39]. Más recientemente propusieron un surfactante cuaternario de amonio llamado M-302 este contiene enlaces éster y cadenas hidrocarbonadas [37].

En 2014 se introdujo un surfactante gemini Etano 1,2 bis (dimetil dodecilamina bromuro) (EBAB) empleado para la flotación inversa catiónica de sílice empleado después de un proceso de concentración magnética, la estructura química del surfactante y el surfactante monomérico convencional dodecilamina cloruro (DAC) mostrados en la figura 2.5. El EBAB incrementa el grado de concentrado en hierro obteniéndose el 70.58 % y con contenidos de sílice del 1.79 % con una recuperación de hierro del 98.42 % mientras el DAC sólo puede lograr un grado de concentrado del 69.15 % con 2.65 % de sílice y una recuperación de hierro del 95.78 % [40].

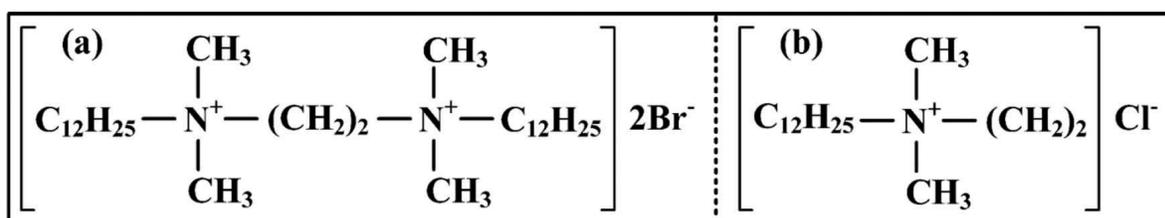


Figura 2.5 Estructura química del a) 1, 2 etano – bis(dimetildodecil amonio bromuro EBAB y b) cloruro de dodecilamonio DAC [40].

Una propiedad del EBAB es su alta densidad de carga derivada de la relativa proximidad de los 2 grupos amonio [40]. Con la finalidad de mejorar el proceso de concentración se probaron 3 colectores para la flotación del cuarzo de un mineral de magnetita y especularita. Una sal de amonio cuaternario combinada (CS-22) [41], dodecilamina cloruro y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

De la misma manera se usó como colector catiónico un tensoactivo nombrado cloruro de tributil tetradecil fosfonio (TTPC) encontrando que tiene mayor poder de colección y selectividad que el cloruro dodecil trimetil amonio (DTAC) para la flotación de sílice de magnetita, en dosis equimolares a pH 8.0. El TTPC recuperó más del 95 % de cuarzo y menos del 5 % de magnetita mientras que el DTAC recuperó 60% de cuarzo y 8% de magnetita se presentó en el concentrado de cuarzo. La figura 2.6 muestra las estructuras químicas del TTPC y DTAC ambos se adhieren eficientemente a la superficie negativa del cuarzo [42].

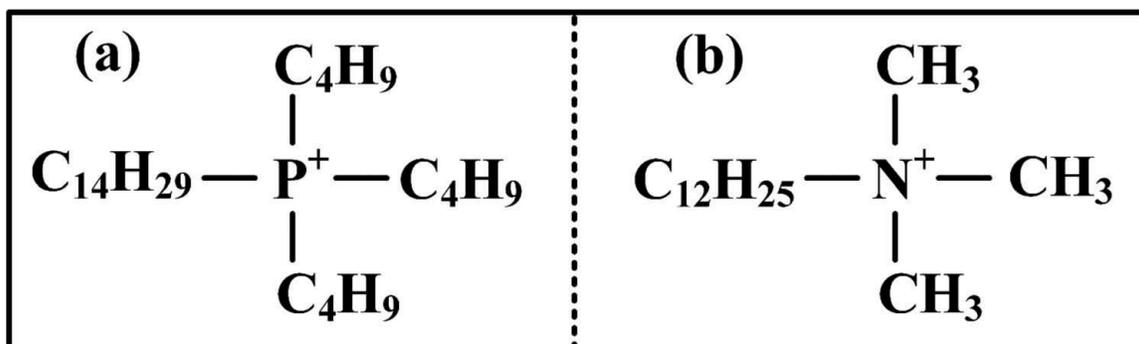


Figura 2.6 Estructura química del a) Cloruro de tributil tetradecil fosfonio TTPC y b) Cloruro de dodecil trimetil amonio DTAC [42].

Como colector catiónico también se empleó una sal de amonio cuaternario Aliquat-336 El cual se ha usado como catalizador para la fase de transferencia y para la extracción de metales el Aliquat-336 es un colector que contiene 8 a 10 cadenas de carbono. En otros trabajos su uso un líquido iónico basado en imidazolio de amonio y piridina [43].

Los colectores aniónicos se disocian en agua para mantener una carga neta negativa que es atraída por superficies positivas, para minerales de hierro existe una gran diversidad y se dividen según sus condiciones químicas pueden ser: 1) ácidos carboxílicos y sus sales -RCOOH, -RCOONa, -RCOOK ejemplos comunes son ácidos grasos, ácido oleico y oleatos de sodio [43]. 2) alquilsulfonatos y sus sales -RSO₃H, -RSO₃Na, -RSO₃K cómo el sulfonato de petróleo sódico.

Las primeras pruebas de flotación de minerales de hierro usando flotación directa en espuma se usaron ácidos grasos, sulfonatos de petróleo más tarde hidroxamatos [44]. Sin embargo, la depresión de los minerales ganga sigue siendo una tarea difícil en la flotación directa. Se han efectuado procesos de flotación exitosa de monacita y hematita con oleato de sodio, dodecilsulfato de sodio (SDS) y un alquil hidroxámico ácido (AH) para valores de pH por encima del punto isoelectrico.

Se ha mostrado en trabajos reportados en la literatura que los silicatos requieren la presencia de cationes metálicos polivalentes Ca²⁺, Mg²⁺ o Fe²⁺ para activarse. Los rangos de pH para llevar a cabo la flotación dependen de la presencia de cationes de hidróxido metálico soluble. A un pH muy bajo el catión metálico no se absorbe y a pH muy alcalino el metal precipita como hidróxido [26].

El óxido de calcio se usa para activar la sílice en las flotación de mineral de hierro debido a la formación de Ca(OH)⁺ a pH inferior a 11 los cationes calcio existen cómo Ca²⁺ y la activación del cuarzo es comparativamente débil, a pH alto se forma Ca(OH)⁺ que da al cuarzo una fuerte activación esta es clave para la selectividad del colector aniónico estos activadores además interactúan con la arcilla bentonita caolinita [45].

Con respecto a la flotación estas interacciones son indeseables, los cationes metálicos añadidos por CaO o NaOH tienden a hacer que estas arcillas se vuelvan más receptivas a la adsorción a la hematita lo que dificulta las separaciones, aunque el pH alto en la flotación catiónica inversa hace disminuir este efecto si es neutro o ácido deberán añadirse sales, la química del agua puede también influir en la flotación de arcillas [45].

Los depresores impiden que se fije el colector o bien disminuye la naturaleza hidrofóbica del mineral previniendo su paso a la espuma. En la flotación inversa donde se flota a la sílice es necesario deprimir al óxido de hierro los depresores más comunes son el almidón, guar, la dextrina, y la carboximetilcelulosa. Los almidones se pueden extraer de varias especies vegetales: maíz, yuca, papa, trigo, arroz. El de maíz es quizás el más usado y es debido a su bajo costo [46, 47].

En lo que respecta a los espumantes estos desempeñan un papel destacado en el control del tamaño de burbuja, la estabilidad de la espuma y la movilidad. Para la flotación de minerales de hierro se usan como espumantes el aceite de pino, alcoholes alifáticos propilenglicoles, alquileres de polipropileno y cresílicos.

La mayoría de alcoholes que contienen de 5 a 8 átomos de carbono pueden usarse como espumantes incluyendo alcohol amílico, metil isobutil carbinol y a veces heptanol y octanol. Los colectores catiónicos eteraminas demuestran fuertes propiedades espumantes en rangos de pH de la flotación inversa, en la flotación de hematita es suficiente, pero en la flotación de magnetita requiere la adición de MIBC.

Los mecanismos de los espumantes son importantes, y hay 2 principales, uno es la flotación verdadera que consiste en que los materiales hidrofobizados se adhieran a las burbujas haciendo que suban a la superficie arrastren y atrapen partículas sólidas entre las burbujas

ascendentes. En la flotación inversa de minerales de hierro se usa el colector para hidrofobizar la sílice para que flote, la flotación real es selectiva pero el entrapamiento y este depende de muchos factores [2]. La cantidad de arrastre se puede relacionar con la cantidad de agua recuperada en espuma, el exceso de espumante conduce al aumento de la espuma recuperada.

Investigaciones previas han determinado el efecto del espumante en el tamaño de burbuja y el gas retenido en el equipo de flotación, caracterizando el impacto del colector dodecilamina (DDA) junto con metil isobutil carbinol (MIBC) y poliglicol. El MIBC tiene un peso molecular de 102 y un balance hidrófilo-lipófilo de 6.05 mientras el poliglicol tiene un peso molecular de 425 y un balance de 8.63. La concentración donde la coalescencia de burbujas es crítica (CCC) esta concentración es a la cual mayor adición de reactivo ya no disminuye más el tamaño de burbuja.

Por lo cual de la información anteriormente descrita se tiene que la flotación es el método más prometedor para obtener mineral de hierro de alto grado de yacimientos de baja calidad y finamente diseminados. En este trabajo de tesis se explora la flotación directa de magnetita de un mineral de una sola fase mayoritaria de Fe_3O_4 , en sistemas de conteniendo como colector xantato amílico de potasio y Bis-(2 etil hexil) fosfato individualmente evaluando un amplia margen de concentraciones, pH de flotación y tamaños de partícula, evaluando el estado superficial de las superficies flotadas con éxito y el mineral no flotado o deprimido, esto mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Capítulo III Metodología experimental.

III.1 Materiales y Equipo.

Para analizar la flotación de magnetita en presencia de xantato amílico de potasio (XAP) y Bis-(2 etil hexil) fosfato se empleó un mineral natural proveniente del municipio de Cocula, Guerrero, México, este se fracturó en una trituradora de quijada móvil de laboratorio Allis Mineral y se pulverizó en un mortero de ágata automático marca Lavallab modelo pulverisette 2.

La totalidad del mineral pulverizado se separó por tamaños de partícula mediante tamizado en húmedo empleando agua y una serie de tamices marca Tyler usando las mallas 400, 325, 270, 200, 170 y 150 (Tamaño de apertura 37, 45, 53, 75, 90 y 106 micrones (μm)). El mineral grueso retenido en la malla 150 seco se pulverizó varias ocasiones hasta lograr un tamaño de partícula de la malla 170 ($90\ \mu\text{m}$).

Además, El material retenido en cada malla especialmente la 170 ($90\ \mu\text{m}$), 200 ($75\ \mu\text{m}$), 270 ($53\ \mu\text{m}$), 325 ($45\ \mu\text{m}$) y 400 ($37\ \mu\text{m}$) se trató y lavó exhaustivamente en un baño de ultrasonido, esta operación se realizó alrededor de unas 30 veces para desprender las micropartículas adheridas a las mayores ya que podrían ser de fases secundarias.

Estos tamaños de partícula lavados con ultrasonido se emplearon para realizar la mayoría de los experimentos de flotación especialmente las partículas de la malla 170 ($90\ \mu\text{m}$). Previo a las pruebas de flotación las partículas minerales se analizaron mediante las técnicas instrumentales de difracción de rayos X en un equipo marca INEL modelo equinox 2000 usando una corriente y voltaje de operación de 20 mA y 30 KV respectivamente de 20° a 90° con una velocidad de paso de 0.02 y una fuente de radiación de cobalto con una

longitud de onda de 1.789010 Å y con un tiempo de análisis de 15 minutos, el análisis de las fases se realizó con el software Match 2.1 y una base de datos PDF2.

Cabe hacer mención que la difracción de rayos X es una herramienta analítica para determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos mediante el uso de radiaciones electromagnéticas o bien rayos x. La parte esencial de esta técnica es la difracción y esta es una propiedad común de todas las formas de onda, la difracción se refiere al fenómeno de dispersión de ondas cuando pasan a través de una rejilla o apertura estrecha mientras que la extensión de la dispersión depende del tamaño de la rejilla.

Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina son difractados por diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal, estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas la primera ocurre cuando se suman los efectos de dos ondas en fase y se cumple la ley de Bragg si θ es el ángulo de incidencia de los rayos x en una estructura cristalina que tiene una distancia entre planos de “d” entonces la longitud de onda λ de los rayos x difractados se calcula como: $n\lambda = 2d\sin\theta$. Después de la difracción, la intensidad de los rayos x se puede evaluar con precisión y por lo tanto se puede generar un patrón de difracción en forma de gráfico [17, 18].

La morfología, tamaño de partícula, y composición química semicuantitativa de las partículas de mineral de magnetita lavadas en baño ultrasónico se identificaron en un microscopio electrónico de barrido Thermo Scientific Phenom Scanning Particle XTC Equipado con un detector de deriva de silicio “Silicon drifts detector SDD” empleado para la determinación química de los elementos que componen la muestra, el equipo se encuentra en la empresa Gerdau Corsa S.A.

El microscopio electrónico de barrido es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando un haz de electrones mediante la interacción electrón-materia. Para esto es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, esta se lleva a cabo en la columna del microscopio dónde se aceleran por medio de una diferencia de potencial que va de los 50 hasta 30,000 voltios durante la aceleración los electrones tienen un comportamiento ondulatorio.

Los elevados voltajes se usan para muestras metálicas, los polvos sólidos pueden ser recubiertos con una delgada capa de una aleación oro-paladio, cobre o grafito para hacer conductiva la muestra. Los electrones acelerados salen del cañón y se enfocan mediante las lentes condensadoras y objetivas cuya función es reducir la imagen del filamento de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible para así tener una mejor resolución con el uso de bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones de este haz y los átomos de la muestra, puede haber por ejemplo electrones que rebotan como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al chocar con la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios) y producir rayos x, electrones Auger, etc. El más común de estos es el que detecta electrones secundarios y es con él que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido [17,18].

La muestra mineral de magnetita usada para las pruebas de flotación se caracterizó por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR, para determinar los enlaces covalentes presentes en el mineral de magnetita de fórmula Fe_3O_4 o bien $FeO;Fe_2O_3$ esta especie mineral contienen tanto el hierro en su estado (2+) representado por

él FeO y Fe(3+) del Fe₂O₃ para determinar estas bandas de enlace se empleó un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX.

Para el análisis por FTIR se preparó un comprimido constituido por 0.3 g de bromuro de potasio KBr y 0.01 g de polvo mineral a analizar, ambos se mezclaron y se comprimieron en una prensa hidráulica a 40 PSI usando un dado y un punzón, la pastilla obtenida se colocó en el equipo de FTIR, se analizó un blanco para descartar las bandas de enlace del KBr y se analizó la muestra usando un software del equipo denominado Spectra GX.

La técnica de FTIR se considera como una técnica analítica, se basa en la interacción de la radiación infrarroja con las moléculas de la muestra, lo que proporciona información sobre su estructura molecular y composición química. La espectroscopia infrarroja es la medida de la interacción de la radiación infrarroja con la materia por absorción, emisión o reflexión.

Los principales componentes de un sistema FTIR son la fuente de radiación infrarroja (IR), se utiliza un láser o una lámpara de halógeno que emite radiación en el rango infrarrojo del espectro electromagnético, usa un interferómetro, este es un dispositivo óptico que divide el haz de radiación infrarroja en 2 caminos uno de referencia y otro que pasa a través de la muestra, luego los 2 se vuelven a combinar, lo que produce un patrón de interferencia que contiene la información de la muestra.

Este haz combinado se dirige al detector y este convierte la radiación en señales eléctricas que se miden y registran, y esta información con ayuda del software se presenta en forma de señales de absorción picos hacia abajo en transmitancia y hacia arriba en absorbancia [17, 18].

Un espectro de infrarrojo se puede visualizar en un gráfico de absorbancia o transmitancia de luz infrarroja en el eje vertical frente a la frecuencia o longitud de onda en el eje horizontal, las unidades típicas de frecuencia utilizadas en los espectros de infrarrojo son centímetros recíprocos a veces llamados números de onda con el símbolo cm^{-1} .

La porción infrarroja del espectro electromagnético generalmente se divide en 3 regiones infrarrojos cercanos de mayor energía, aproximadamente de $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ($0.7\text{-}2.5\text{ }\mu\text{m}$ de longitud de onda) puede excitar modos de vibraciones moleculares armónicos o combinados. El infrarrojo medio de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{ a }25\text{ }\mu\text{m}$) se utiliza generalmente para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. El infrarrojo lejano de $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ($25\text{ a }100\text{ }\mu\text{m}$) tiene baja energía y puede usarse para espectroscopia rotacional y vibraciones de baja frecuencia.

La espectroscopia infrarroja aprovecha el hecho de que las moléculas absorben frecuencias características de su estructura estas absorciones se producen a frecuencias resonantes, es decir, la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia vibratoria.

Para las pruebas de flotación se emplearon reactivos químicos analíticos como muestra la tabla 3.1. El xantato amílico de potasio y el espumante aceite de pino se obtuvieron de la empresa Alkemin S.A. de S.R.L.

Tabla 3.1 Reactivos químicos empleados

Reactivo	Formula	Pureza	Marca
Bis (2 etil hexil) Fosfato	$\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ PM 322.43 g/mol	95	Fluxa
Hidróxido de Sodio	NaOH	99	J. T. Baker
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	72	J. T. Baker

Para todas las pruebas se empleó agua destilada, además durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación se monitorea en cada modificación el pH, el potencial óxido reducción (POR) o bien el ORP (Oxidation-reduction potential) En donde al valor leído en un potenciómetro Thermo Scientific Orion 3 star se le añadió +242 mV esto debido a que la solución interna del electrodo es yoduro de potasio y esto se toma como referencia para convertir de ORP a potencial de pulpa Eh (mV), además se midió La conductividad eléctrica K ($\mu\text{s}/\text{cm}$) con un conductímetro marca Hatch modelo HQ.

Para el pesado de todas las sustancias y de los recipientes receptores del concentrado se usó una balanza analítica de precisión marca Ohaus, para dosificar los volúmenes se emplearon micropipetas calibradas. Para efectuar la flotación de magnetita se empleó una máquina de flotación de laboratorio y una celda de acero inoxidable de capacidad de 1 L, marca Denver, sub aireada equipada con un medidor de revoluciones por minuto (RPM) el equipo se operó a 1200 RPM la entrada de aire a la celda se efectuó con una válvula de succión por efecto del movimiento del impulsor, ubicado en el fondo de la celda junto con el difusor tal como muestra la figura 3.1

III.2 Procedimiento experimental.

Cada prueba de flotación de magnetita se inició con la etapa de acondicionamiento en donde se agregó a la celda 1 L de agua destilada, 100 PPM (mg/L) de espumante aceite de pino, 8 g de mineral generalmente de la malla 170 (90 μm) en cualquier otro caso será indicado, posteriormente se agregó la cantidad de colector a evaluar ya sea xantato amílico de potasio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCS}_2\text{K}$ o Bis (2 etil hexil) fosfato de fórmula química $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O})_2\text{POOH}$ de fórmula reducida $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ la fórmula estructural se muestra en la figura 3.2 en algunas pruebas se ajustó el pH ya sea alcalino, adicionando solución 1 M de hidróxido de sodio, o bien ácido, agregando ácido sulfúrico 1 M el cual se indicará en la discusión de resultados.



Figura 3.1 Máquina de flotación sub aireada marca Denver.

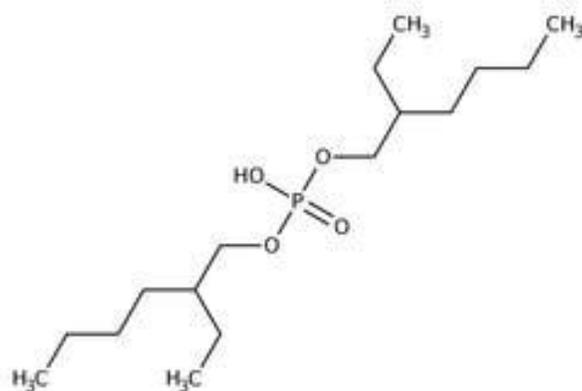


Figura 3.2 Fórmula estructural del Bis (2 etil hexil) fosfato.

Durante el acondicionamiento y en cada modificación de la química de la pulpa se midió y registró el pH, el potencial óxido-reducción (mV) y la conductividad eléctrica, dando un tiempo de acondicionamiento en cada modificación de 5 minutos.

Una vez concluida la etapa de acondicionamiento se inició la prueba de flotación aireando la celda en los tiempos preestablecidos de flotación que son 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos. En cada tiempo de flotación la espuma se desalojó de la celda con un accesorio de hule y depositando el concentrado en charolas de material de plástico inerte previamente pesadas en una balanza analítica.

Se dejó evaporar el agua del concentrado húmedo a temperatura ambiente, posteriormente se pesó nuevamente el recipiente de plástico conteniendo el mineral flotado y por diferencia de pesos se obtuvo la cantidad en gramos de mineral flotado en cada condición de prueba de flotación. Estos gramos se convirtieron a porcentaje empleando la ecuación 3.1

$$\%F = \%Flotación = \frac{CH_M - CH_v}{C} * 100 \quad 3.1$$

Dónde CH_M es el peso de las charola o recipiente conteniendo el mineral flotado en cada tiempo de flotación preestablecido, en total fueron 7 tiempos de colección del concentrado (0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos.), CH_v Es el peso del recipiente vacío sin mineral, para de esta forma tener el peso preciso del mineral flotado descartando las pérdidas de mineral que pudiera haber sí este se retirara de las charola, C es la cabeza mineral empleada en este caso fueron 8 g por prueba, y 100 es para expresar el porcentaje del mineral flotado. De manera gráfica los resultados de flotación para cada tiempo se expresaron cualitativamente graficandolos en función del tiempo de flotación.

El pH, el potencial óxido reducción, convertido a potencial de pulpa con la adición de + 242 mV al valor medido con el potenciómetro y la conductividad eléctrica se graficaron para mostrar el comportamiento de cada variable durante el acondicionamiento y al final de la prueba de flotación. El potenciómetro se calibró previamente antes de cada sesión de pruebas realizadas.

Algunos de los polvos obtenidos en el concentrado y no flotados (colas) se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para determinar el estado superficial de las partículas obtenidas en él concentrado y en las colas o no flotados.

Capítulo IV Resultados y Discusión.

IV.1 Caracterización del mineral.

Para efectuar la flotación del mineral natural de magnetita Fe_3O_4 empleando xantato amílico de potasio (XAP) y Bis-(2 etil hexil) fosfato como colectores, como primer etapa se caracterizó el mineral previamente pulverizado en un mortero de ágata automático, se tamiza en húmedo usando una serie de mallas 100 (150 μm), 150 (106 μm), 170 (90 μm), 200 (75 μm) y 270 (53 μm) Tyler, el mineral tamizado en las diferentes mallas (#) se lavó exhaustivamente en baño ultrasónico con la finalidad de desprender las micropartículas asociadas a la superficie que corresponden a especies conteniendo la ganga mineral. Las partículas de la malla 170 (90 μm), 200 (75 μm) y 270 (53 μm) se analizaron por difracción de rayos x, la figura 4.1 muestra los espectros obtenidos.

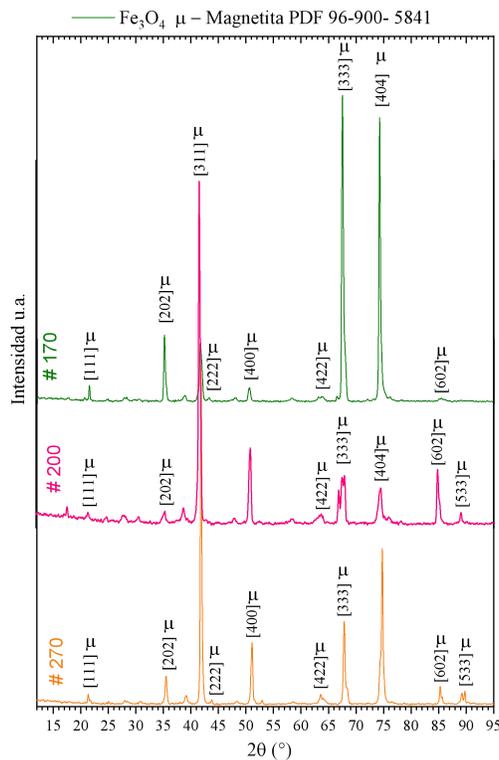


Figura 4.1 Espectros de difracción de Rayos X de las partículas de la malla 270, 200 y 170 lavadas con ultrasonido US.

Los difractogramas de rayos x se identificaron usando el software Match 2.1 y la base de datos del centro internacional de datos de difracción con sus siglas en inglés ICDD (International Centre for Diffraction Data). La magnetita se identificó con el PDF 96-900-5841, los difractogramas muestran una fase mayoritaria compuesta de la especie citada. Dependiendo del tamaño de partícula los planos presentan diferencias en intensidad por ejemplo para la malla 170 los más intensos se localizan en 67.59° y 74.32° (2θ) con planos característicos en [333] y [404] mientras para la malla 200 y la 270 el pico más intenso con el índice α Miller en [311] se localiza en 41.79° (2θ) como se observa en la figura 4.1 estas diferencias pueden presentar distintas respuesta a la flotación del mineral, cabe hacer mención que en una sección de los resultados se lleva a cabo la evaluación del comportamiento de la flotación de magnetita empleando diferentes tamaños de partícula.

Otros planos presentan diferencias en la intensidad por ejemplo respecto a las partículas de la malla 170 el plano [202] es de mayor intensidad respecto al presentado en las partículas de la malla 200 y 270, $75\ \mu\text{m}$ y $53\ \mu\text{m}$ respectivamente. La magnetita pulverizada en el mortero de ágata, tamizada en húmedo y lavada exhaustivamente en un baño ultrasónico se caracterizó por microscopía electrónica de barrido. La figura 4.2 (A) y (B) presenta las micrografías de los sólidos de magnetita, imágenes generales a una magnificación de 650x las partículas presentadas corresponden a la malla 200 ($75\ \mu\text{m}$).

Las partículas son de morfología irregular, algunas de sus superficies presentan borde plano y fractura concoidea, la superficie de estas se encuentran libre de micro partículas adheridas a las más grandes esto debido al lavado ultrasónico, además de superficies planas algunos de los bordes se ven rugosos. Para comprobar la presencia de una sola y mayoritaria fase cristalina de magnetita se llevó a cabo un amplio estudio de microanálisis por dispersión de energía, análisis semi cuantitativo de las superficies del mineral la figura 4.3 A) - B), 4.4 C) - D) y 4.5 E) muestra los espectros de escaneo por energía dispersiva con sus siglas en inglés EDS (Scanning Dispersion Energy), la composición química semi cuantitativa y las partículas a las que se les hizo el análisis además del hierro y el oxígeno, elementos

característicos de la magnetita (Fe_3O_4), las partículas incorporan algunas especies en la estructura de la magnetita es decir forman parte de la magnetita como una impureza contenida a nivel atómico, es decir no se puede separar por medios físicos.

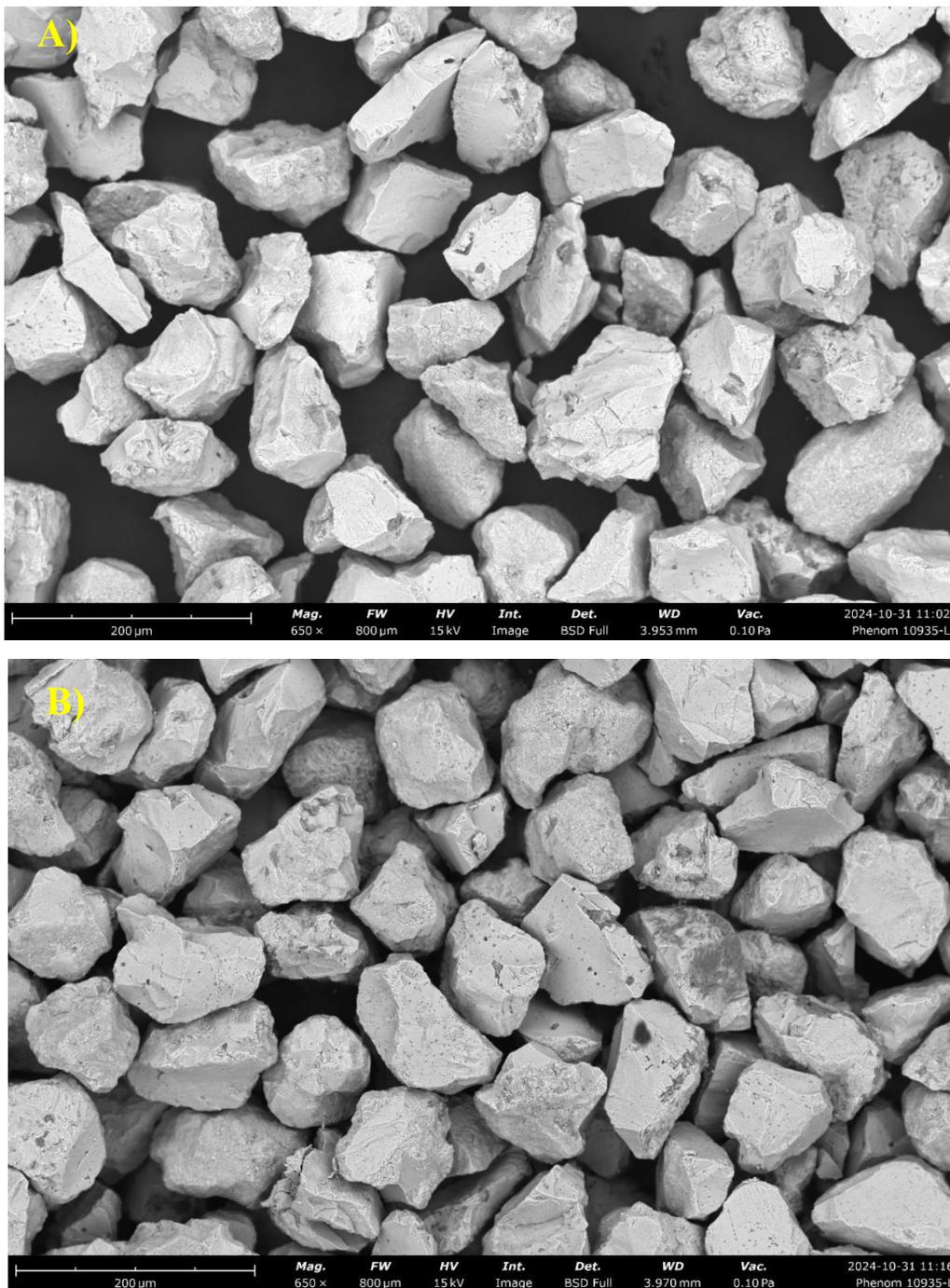


Figura 4.2 A) y B) Imagen general de micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de las partículas de magnetita lavada con US.

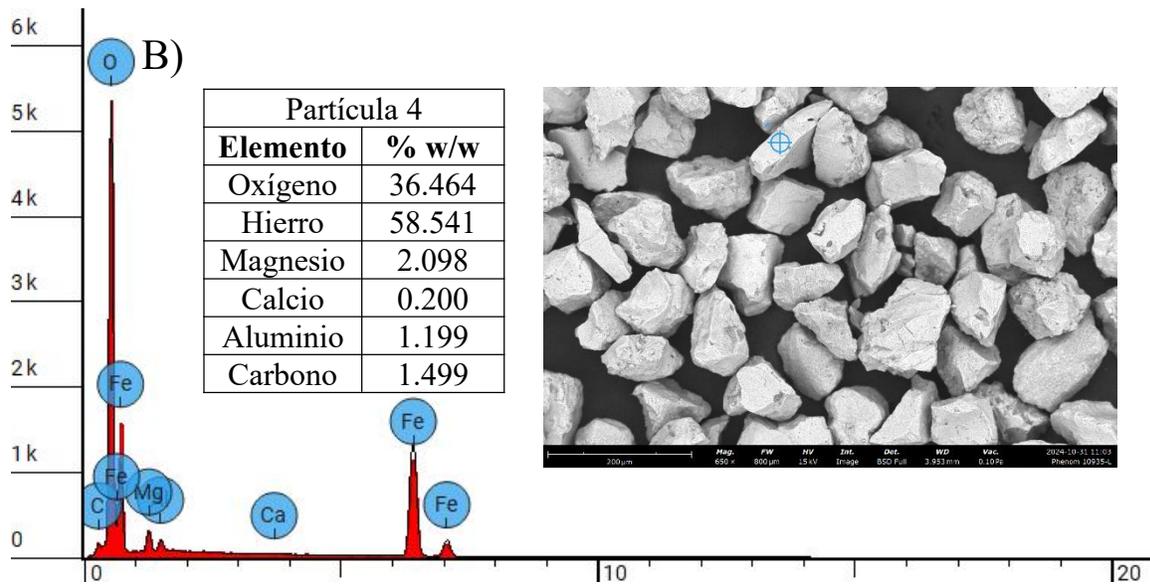
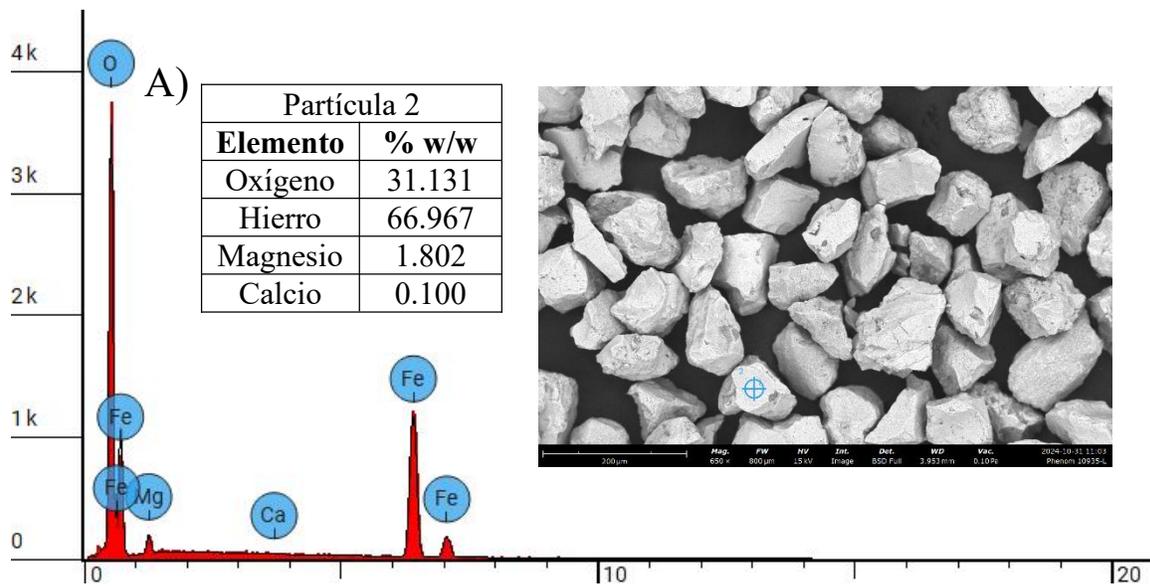


Figura 4.3 A) y B) Espectros de EDS, micrografías de MEB y análisis químico semicuantitativo por EDS de partículas de mineral de magnetita.

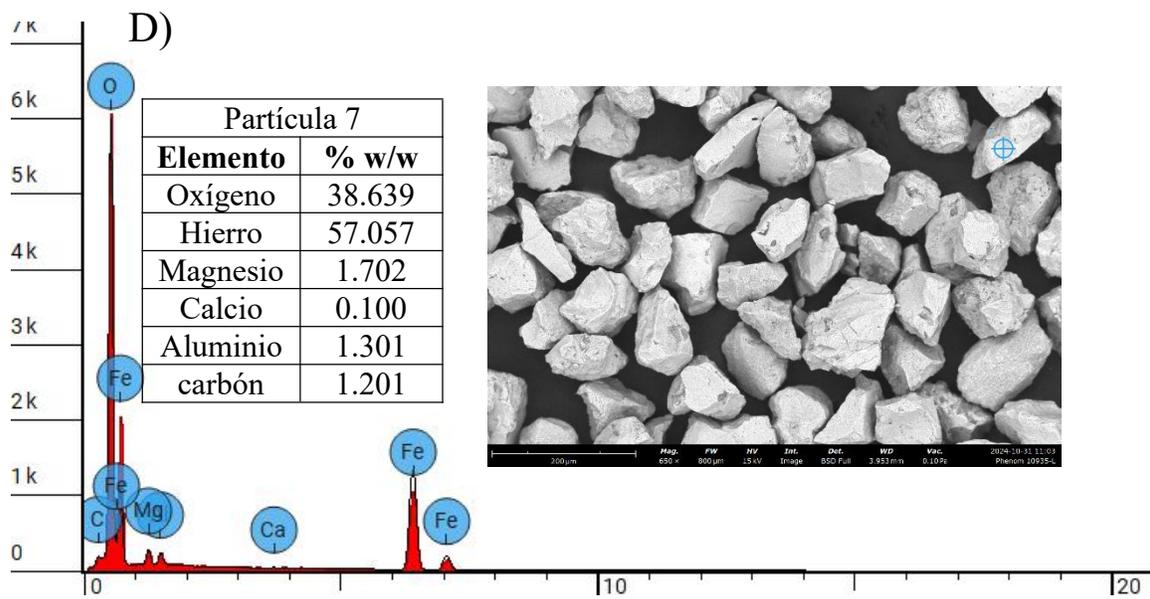
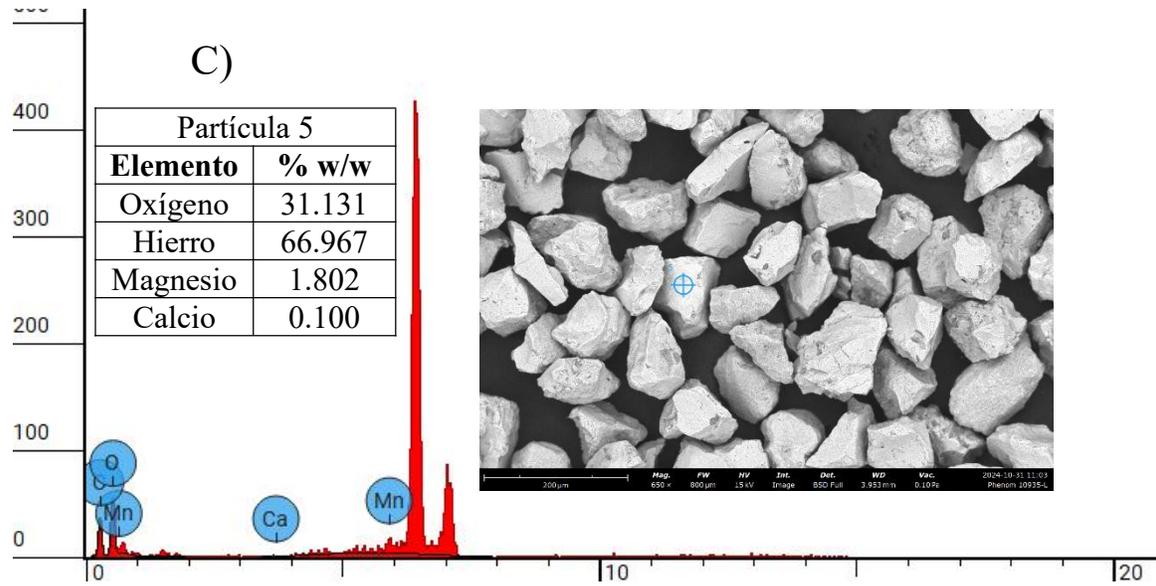


Figura 4.4 C) y D) Espectros de EDS, micrografías de MEB y análisis químico semicuantitativo por EDS de partículas de mineral de magnetita.

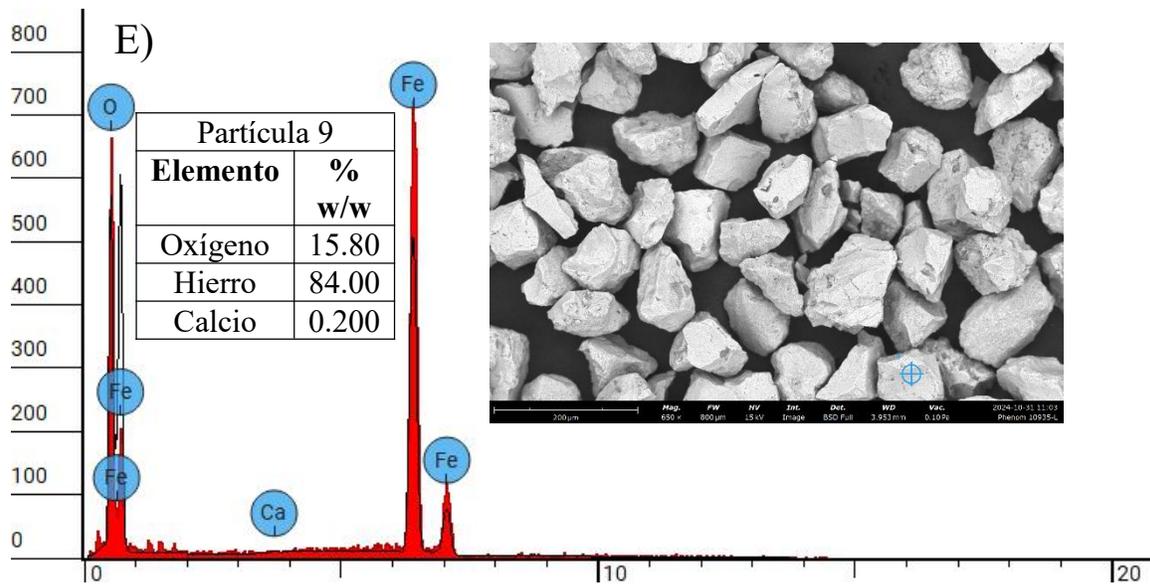


Figura 4.5 E) Espectro de EDS, micrografía de MEB y análisis químico semicuantitativo por EDS de partículas de mineral de magnetita.

Los elementos correspondientes a las impurezas contenidas en las partículas de magnetita y que están en bajos porcentajes son el magnesio, calcio, aluminio y carbono, en porcentajes en promedio menor a 1.8 % w/w y tan bajos como 0.1 % w/w. El contenido de hierro en promedio analizado es del 66.7 % w/w mientras el oxígeno se encuentra en un porcentaje del 30.6 % w/w. La especie magnetita en su balance estequiométrico por pesos moleculares contiene 72.36 % de hierro y 27.64 % de oxígeno.

La realización de múltiples análisis de EDS a partículas usadas en las flotación de magnetita radica en demostrar que se tiene una única fase mayoritaria de magnetita Fe_3O_4 con escasas impurezas. Por lo cual el mineral flotado en cada tiempo expresado contiene únicamente magnetita y donde por diferencias de pesos y tomando como referencia el mineral de cabeza se puede obtener el porcentaje en peso de la especie flotada en cada tiempo y que corresponde únicamente al mineral natural de magnetita.

Las partículas de tamaño de la malla 170 (90 μm) son las más abundantes obtenidas en el pulverizado y tamizado y que fueron las partículas mayormente usadas para las pruebas de flotación previo a las pruebas de separación se analizaron por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR, la figura 4.6 muestra el espectro obtenido.

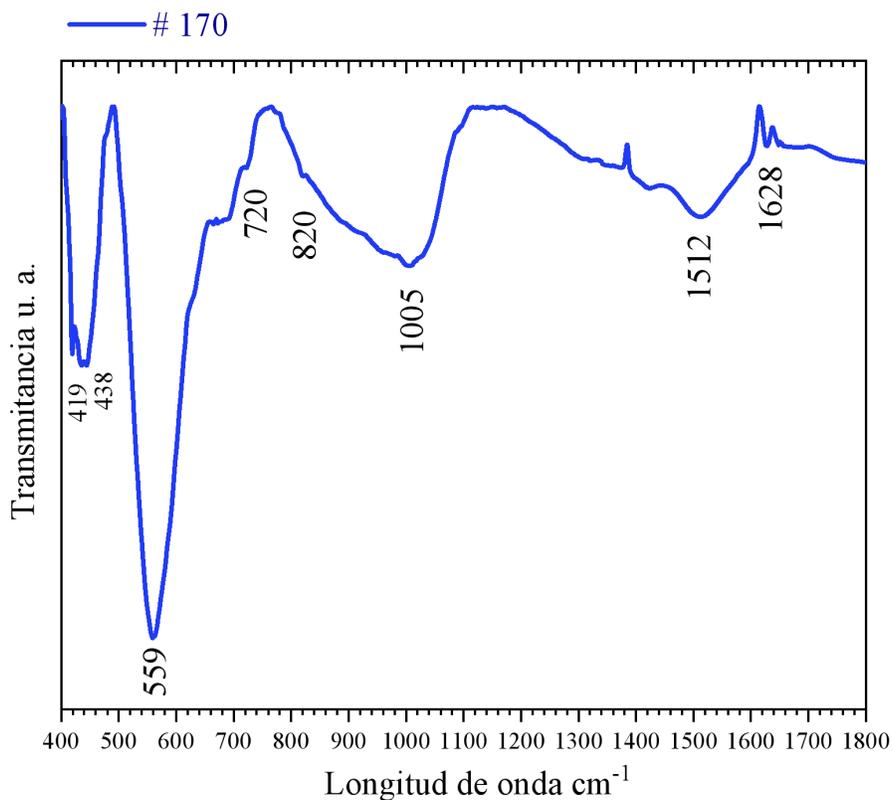


Figura 4.6 Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las partículas de magnetita de la malla (#) 170 (90 μm) lavadas con US.

La banda de enlace de la vibración asimétrica de los enlaces Fe -O, se localiza en 559 cm^{-1} principalmente, en 720 cm^{-1} se encuentra la banda del enlace Fe - C del CO_3 o bien de un carbonato de hierro, en tanto la banda en 1512 cm^{-1} representa los enlaces C - O del ion carbonato asociado con el hierro como un mineral de siderita.

En 1628 cm^{-1} se presenta la banda de vibración de estiramiento de las moléculas de agua asociadas a la superficie mineral, es decir las partículas de magnetita tienden a hidratarse superficialmente. Las señales en 419 cm^{-1} y 438 cm^{-1} se pueden asociar a los enlaces Mg - O, Al - O o bien Ca - O de las impurezas detectadas en las partículas del mineral.

La figura 4.7 muestra el espectro de FTIR del colector líquido Bis (2 etil hexil) fosfato, se observan múltiples bandas de absorción en 520 cm^{-1} , 728 cm^{-1} , 886 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1381 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , y 1690 cm^{-1} de los enlaces C - O, C=O, C - C y P - O que contiene esta especie

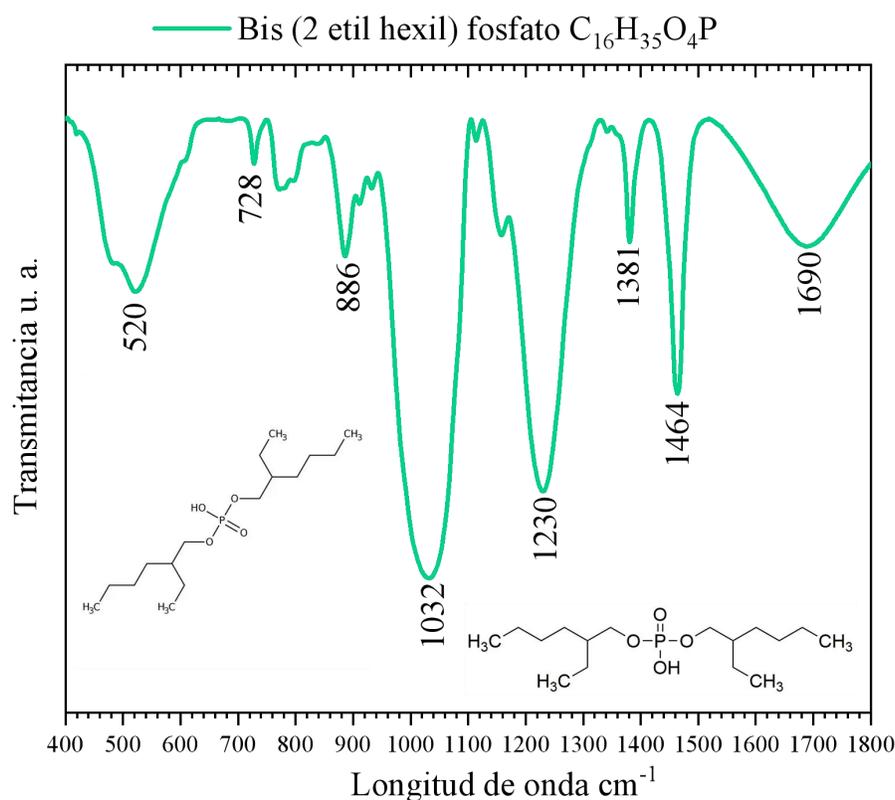


Figura 4.7 Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las partículas de magnetita de la malla (#) 170 ($90\ \mu\text{m}$) lavadas con US.

IV.2 Flotación de magnetita por tamaño de partícula

El mineral obtenido de la pulverización en el mortero de ágata, automático, tamizado vía húmeda usando una variedad de mallas 150 (106 μm), 170 (90 μm), 200 (75 μm), 270 (53 μm), 325 (45 μm), 400 (37 μm) y fue lavado con vibración ultrasónica, este se empleó en las pruebas de flotación de magnetita por tamaño de partícula empleando como espumante aceite de pino 100 mg/L y 150 mg/L de xantato amílico de potasio.

La figura 4.8 muestra las curvas del % w/w de flotación acumulativa de magnetita en función del tiempo en minutos para los diferentes tamaños de partícula, se observa que todas las fracciones de tamaño reaccionan al xantato, adsorbiéndose a la superficie y flotando el óxido de hierro III y es menor la proporción para flotación con la malla 200 y flota en mayor grado para las partículas de 45 μm malla 325.

Todos los tamaños de partícula reaccionan superficialmente a la acción del colector dando una hidrofobicidad adecuada para flotar el mineral en diferentes proporciones, para el mineral de la malla 170 (90 μm) después de 10 minutos de flotación se obtiene un 67 % w/w acumulativo, partículas de menor tamaño como las de 53 μm (#270), 37 μm (#400) y 45 μm (#325) flotan en mayor grado obteniéndose eficiencias de flotación del 70, 80 y 88 % w/w de separación de magnetita.

A mayor tamaño de partícula la eficiencia de flotación decrece, esto indica que la variación del tamaño de partícula es un factor clave en la flotación, es decir, las burbujas generadas en el proceso presentan mejor absorción de partículas más pequeñas y es más problemático flotar superficies de Fe_3O_4 malla 170 aún en la presencia de la misma cantidad de xantato.

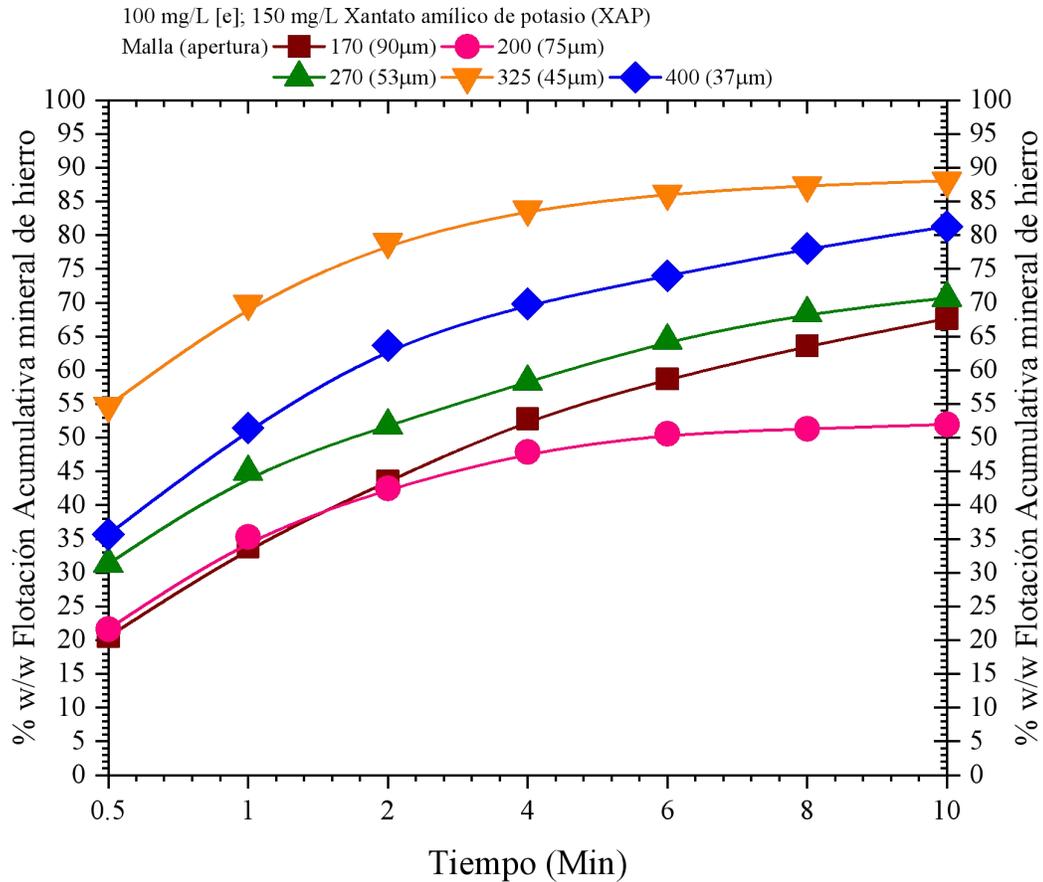


Figura 4.8 % w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH 8.2, 100 mg/L de espumante [e], 150 mg/L de xantato amílico de potasio [X]. Efecto del tamaño de partícula.

Debido a la mayor resistencia a flotar que presentan estas partículas de magnetita de la malla 170 (90 µm) se optó por usar este tamaño de partículas para la mayoría de las pruebas de flotación con la finalidad de mejorar su respuesta al proceso, coincidió que fue el tamaño de partícula que más se obtuvo durante el pulverizado y tamizado del mineral de magnetita.

La adición del mineral al volumen de agua en la celda de flotación presenta un pH ácido de alrededor de 5.5 tal como lo muestra la figura 4.9, durante todo el acondicionamiento de la pulpa de flotación se registró el pH. La adición de 150 mg/L de xantato a la pulpa causa el

incremento notable del pH a alrededor de 8.2, Esto es debido a la formación de iones hidroxilo por efecto de la hidratación del ión potasio, y la formación de la molécula de dixantato, una vez el XAP en la pulpa y pasado el tiempo de acondicionamiento se inició la prueba de flotación obteniendo concentrados durante 10 minutos en tiempos de: 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, y 10 minutos al final de la prueba se detectó que el pH de la pulpa disminuye hasta pH de 6.5.

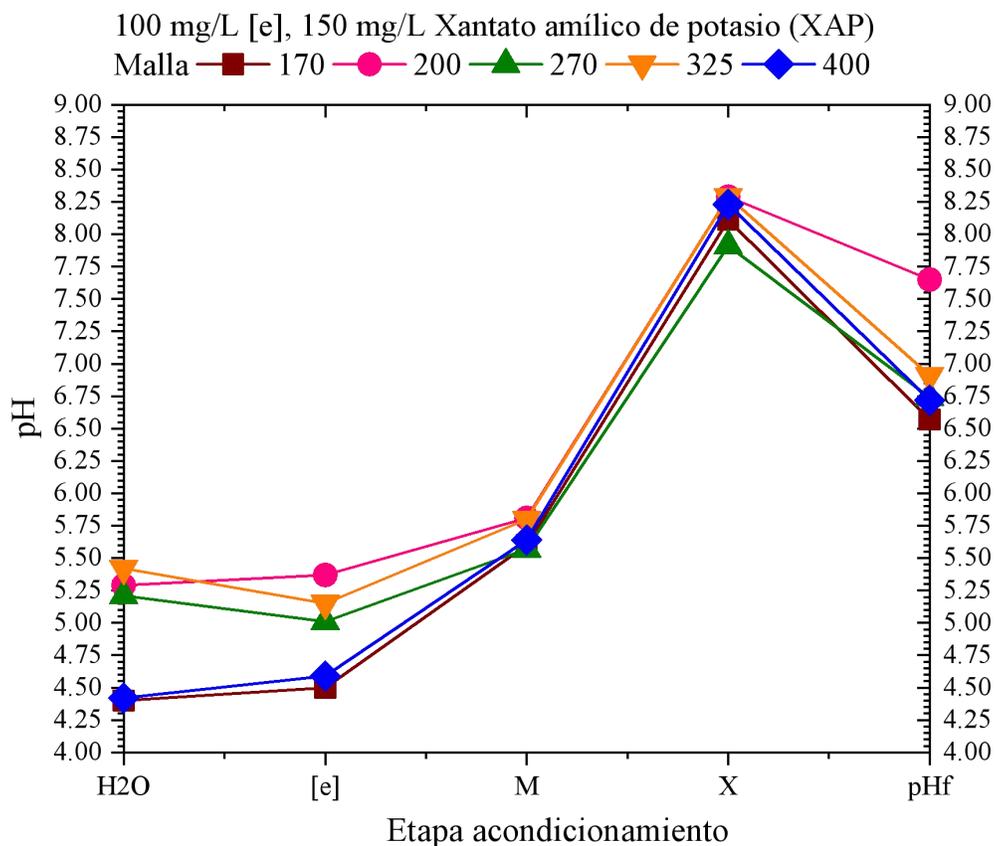


Figura 4.9 Comportamiento del pH (Acondicionamiento). pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de [X]. Efecto tamaño de partícula.

Esto indica que los iones OH^- se adsorben a la superficie del mineral causando una hidratación superficial favoreciendo la adsorción del colector aniónico y, tanto la adsorción de OH^- como el colector se adsorbe en las superficies del mineral de magnetita y capturadas por las burbujas generadas en el equipo, las cuales salen de la celda debido a la

separación selectiva del mineral en el proceso causando además la disminución del pH como se indica en la figura 4.9.

La flotación directa de mineral de óxido de hierro Fe_3O_4 magnetita respecto al proceso de separación magnética se ve favorecido o se aplica cuando se tiene mineral de magnetita asociado a minerales de ganga como el cuarzo o el óxido de aluminio y berilio donde la separación magnética además de atraer a los minerales magnéticos liberados de la ganga atraerá también los minerales no liberados, conteniendo magnetita y minerales de ganga. Es por esta razón que se opta por la flotación directa de magnetita con la finalidad de flotar selectivamente el óxido de hierro respecto del mineral de ganga SiO_2 o $\text{BeAl}(\text{SiO})$.

El xantato es un reactivo muy empleado en la industria de la concentración de minerales sulfurosos se usa con la finalidad de aumentar las propiedades hidrofóbicas del mineral de valor, en este caso de investigación es conocido que los óxidos son minerales hidrofílicos y no se absorben a las burbujas, la adición del xantato busca virar estas propiedades hidrofílicas a hidrofóbicas mediante la adsorción superficial e hidratación del mineral por efecto del colector aniónico (XAP), causando su absorción a las burbujas de aire y concentrándose respecto a su solución madre.

Este pH de flotación 8.2 permite una separación eficiente para la malla 325 ($45 \mu\text{m}$) y le cuesta trabajo al sistema de flotación conteniendo partículas de la malla 170 ($90 \mu\text{m}$) sin embargo no obstante se tiene una eficiencia de flotación considerable siendo del 67 % w/w. La pulpa de flotación se caracterizó respecto al comportamiento del potencial óxido reducción, transformando este valor a potencial de pulpa mediante la adición de +242 mV al valor leído en el potenciómetro la adición de este valor es atribuido a la naturaleza de la solución de llenado del electrodo de pH.

La figura 4.10 muestra que la flotación de magnetita se puede efectuar a un potencial de pulpa de 175 mV es decir ligeramente oxidante con mayor tendencia a un sistema reductor

con valores negativos, se observa que después de una flotación y debido a la aireación de la pulpa y a la disminución de la concentración de iones hidroxilo (OH^-) adsorbidos a la superficie del mineral de magnetita que abandonan la celda de flotación causando la disminución de este ion hidróxido (OH^-) y causando el incremento del potencial de pulpa a valores de 250 mV al final de la prueba de flotación.

Es decir, durante la flotación no solamente se lleva a cabo la colección de partículas hidrofóbicas por las burbujas, sino además, se efectúan reacciones tal como la formación de hidróxidos de hierro reacción 4.1, 4.2, 4.3.

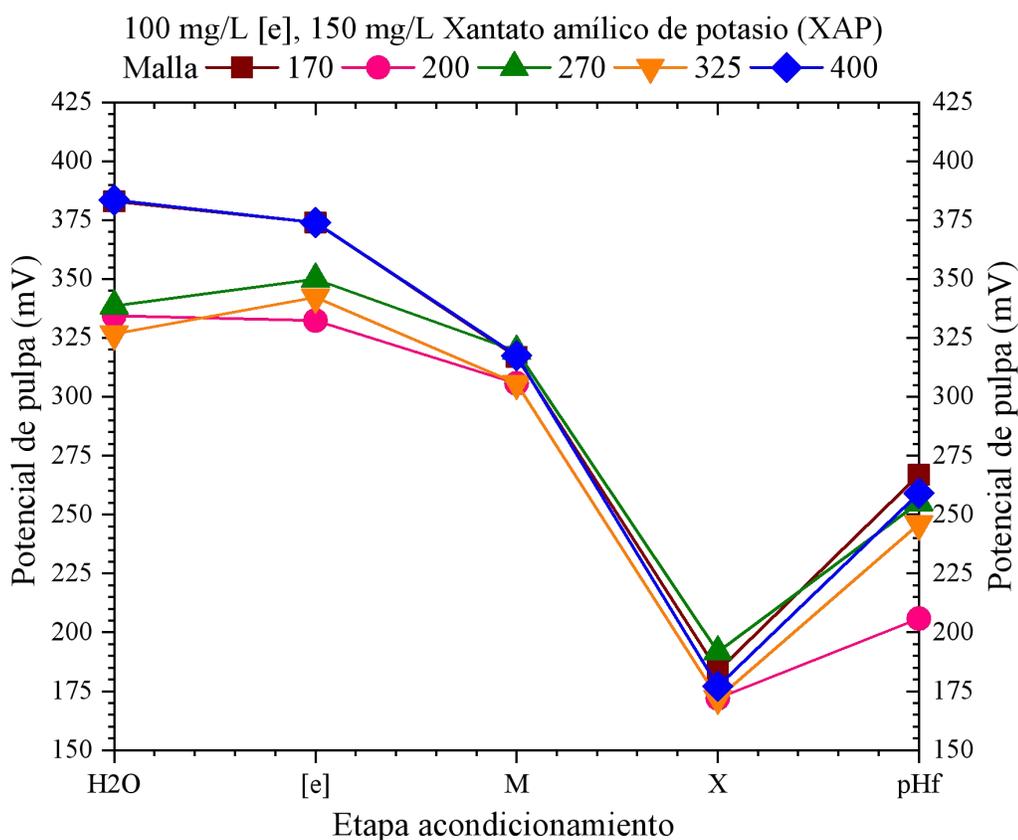
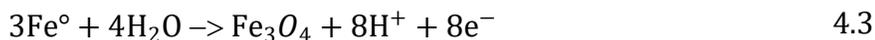
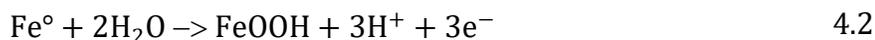
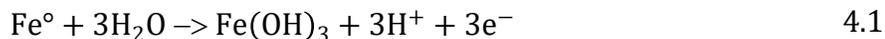


Figura 4.10 Comportamiento del potencial de pulpa. Condiciones iniciales de flotación: pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de xantato amílico de potasio [X]. Efecto tamaño de partícula.



Las reacciones óxido reducción que se efectúan durante la flotación influyen en la química del proceso en la formación de especies tipo hidróxido de hierro, esto es acompañado por el incremento del potencial óxido reducción monitoreado durante la flotación y registrado al final de la prueba como se observa en la figura 4.10.

La conductividad eléctrica (K) $\mu\text{S}/\text{cm}$ de la pulpa se monitoreó en todo momento y al finalizar la prueba de flotación, la figura 4.11 presenta los cambios de la especialmente cuando se adiciona el xantato lo cual conduce al incremento de la conductividad eléctrica debido a la ionización de las moléculas de xantato, cabe citar que éste se agregó sólido a la pulpa de flotación, al final de la prueba se encontró que esta decrece ligeramente por efecto de la absorción de las moléculas de xantato a la superficie del mineral y qué salen de la celda de flotación en la espuma que derrama en el proceso de concentración.

Cabe mencionar que la adición de las partículas de magnetita a la solución causa un incremento de K ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de alrededor de solamente 2 microsiemens, esto indica la buena estabilidad de los óxidos de hierro (Fe_3O_4) y no se oxida el hierro es decir el Fe° no pasa a solución como Fe^{+2} este ligero cambio en K en la pulpa de lixiviación se atribuye a los elementos que acompañan al mineral Ca, Mg, los cuales tienden a formar hidróxidos de calcio o magnesio y esto causa el ligero incremento de K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

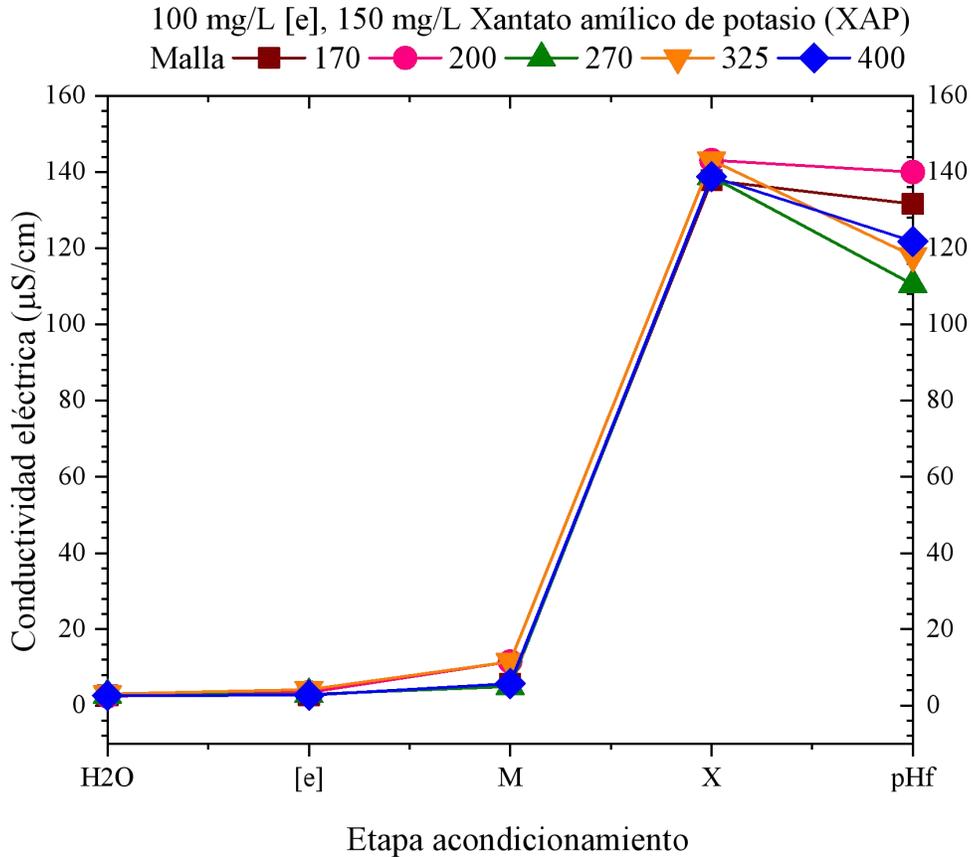


Figura 4.11 Comportamiento de la conductividad eléctrica de la pulpa $\mu\text{S}/\text{cm}$. Condiciones iniciales de flotación: pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de [X]. Efecto tamaño de partícula.

Las partículas de magnetita flotadas en los primeros 30 segundos de flotación se caracterizaron vía espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier y se compararon con el mineral fresco (sin flotar) y con los diferentes tamaños de partícula empleados en las pruebas de flotación.

La figura 4.12 presenta los espectros de IR para los diferentes tamaños de partícula flotados en presencia de 150 mg/L de xantato, en base a los resultados de flotación las partículas de la malla 200 (75 μm) flotan menor proporción 52 % w/w después de 10 minutos, su respectivo espectro IR muestra en particular una banda de absorción en 819 cm^{-1} indicando la formación de goethita $\alpha\text{-FeOOH}$ en la superficie del mineral además de la adsorción del

xantato detectado por las bandas en 1254 cm^{-1} atribuida a los enlaces C-H y C-O, la banda en 1383 cm^{-1} de los enlaces S=O, en 1508 cm^{-1} atribuida los enlaces C - C estos últimos atribuidos al colector el xantato amílico de potasio en la superficie de la magnetita cabe citar que la fórmula química del XAP es $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{KOS}_2$ o $\text{CH}_3((\text{H}_2)_4\text{OCS}_2\text{K}$ o bien $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OC}_5\text{SK}$.

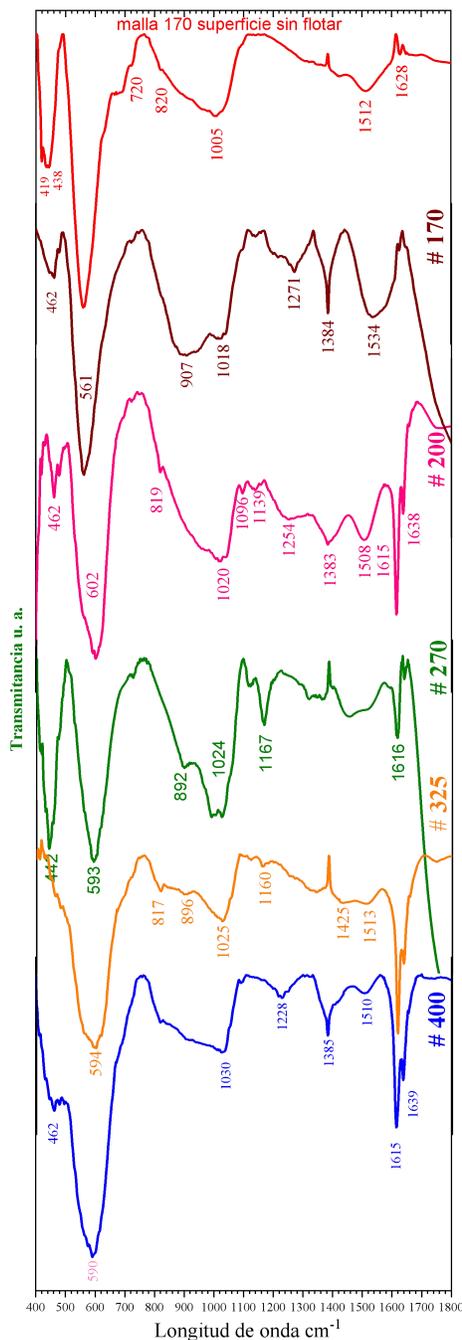


Figura 4.12 Espectros de Infrarrojo mineral de magnetita flotado en función del número de malla.

El azufre de las moléculas de XAP absorbido al mineral experimenta oxidación y forma ion sulfato asociado al hierro del mineral detectado por las bandas en 1020 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , y 1139 cm^{-1} con tres bandas de absorción generadas por la división asimétrica del ión sulfato libre. En la superficie se forma un compuesto mono dentado con el hierro de la magnetita y estas bandas de absorción junto con la de goetita son las responsables de la baja recuperación con este tamaño de partícula.

La mayor eficiencia de flotación se tiene cuando se emplean partículas de la malla 325 ($45\text{ }\mu\text{m}$) y esto se atribuye a la disolución de la banda de absorción en 442 cm^{-1} de los enlaces Fe-O de la especie lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ sólo este tamaño de partícula no presenta esta banda de absorción. La señal en 594 cm^{-1} es atribuida a los enlaces Fe-O del Fe_3O_4 las señales correspondientes a la absorción del colector se presentan en baja intensidad, se presenta un solo pico en 1025 cm^{-1} atribuido a formación del ion sulfato resultado de la oxidación del azufre del xantato absorbido a la superficie del mineral.

En lo que respecta a las partículas de la malla 170 ($90\text{ }\mu\text{m}$) presenta las vibraciones correspondientes a la absorción del colector XAP, en 1271 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C - O o C - H, 1384 cm^{-1} de los enlaces S = O, en 1534 cm^{-1} del C - C, no se detecta las bandas características de la absorción de agua de los iones OH^- . Las correspondientes bandas de absorción de los enlaces Fe-O de la lepidocrocita y magnetita mantienen su presencia en 462 cm^{-1} y 561 cm^{-1} respectivamente.

El estado superficial de las partículas de magnetita es acorde con las recuperaciones acumulativas obtenidas y es sensible a la oxidación superficial de las moléculas de colector absorbidas y oxidadas a sulfatos metálicos mono dentados con tres bandas de absorción. La figura 4.13 presenta un resumen de las máximas recuperaciones acumulativas logradas en cada tamaño de partícula probado, así, se tiene que no obstante la influencia del tamaño de

partícula en la flotación su eficiencia o fracaso depende en mayor proporción de las especies adsorbidas y de su oxidación superficial.

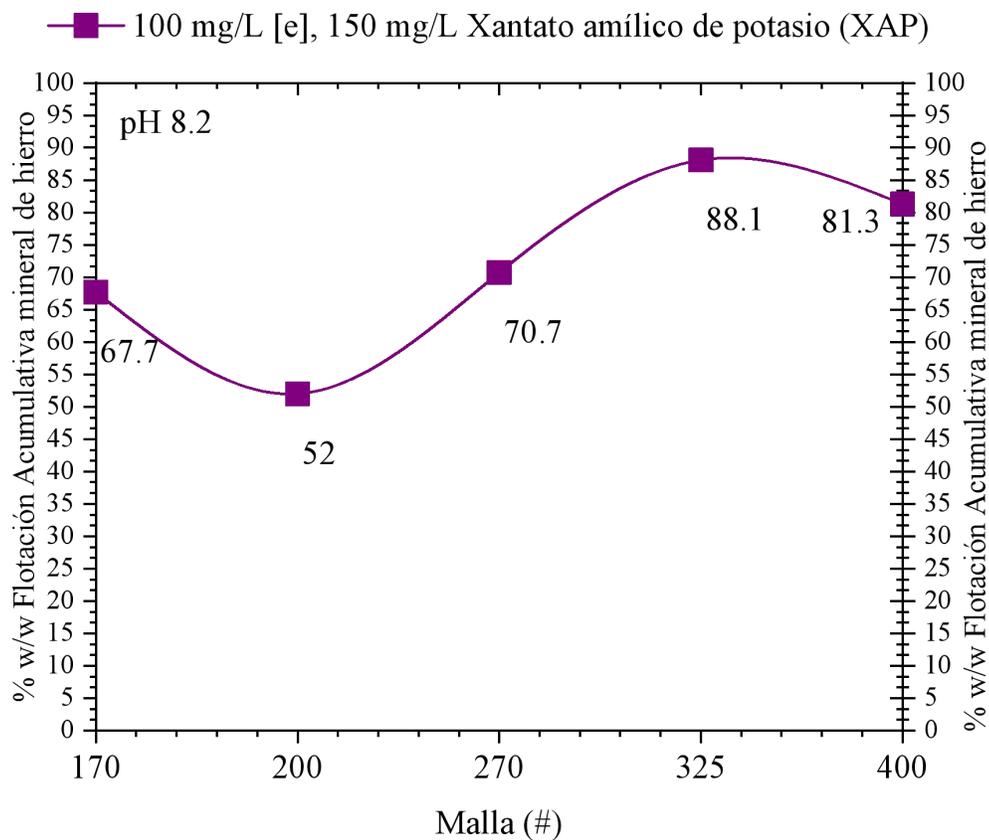


Figura 4.13 % w/w Flotación acumulativa de Magnetita en función del número de malla.
pH 8.2, 100 mg/L [e], 150 mg/L de [X].

IV.3 Recuperación de Magnetita variando la concentración de xantato.

El xantato es uno de los reactivos químicos orgánicos más usados en la industria del procesamiento de minerales. Es nombrado como alquil ditiocarbamato o bien alquil xantato usado como colector para sulfuros minerales y para especies parcialmente oxidadas [49]. De fórmula química $ROCS_2M$ donde R es el grupo hidrofóbico o grupo alquil de 2 a 5 átomos de carbono y el grupo nucleofílico $OCSS^-$, M es el metal alcalino como Na^+ , K^+ o NH_4^+ . [50].

Anteriormente en la figura 4.8 se mostró que el xantato amílico de potasio (XAP) flota adecuadamente al óxido de hierro de la magnetita usando 150 mg/L de XAP a pH alrededor de 8.2. Siendo las partículas de la malla 325 (45 μm) las que presentaron mejores eficiencias de flotación sin embargo la malla por ejemplo 170 (90 μm) así como las partículas de la malla 200 (75 μm) mostró una relativa baja flotación.

Por tal razón en este apartado se evalúa la variación de la concentración de colector XAP en la flotación de magnetita de la malla 170 (90 μm). La figura 4.14 muestra las curvas del % w/w de flotación acumulada en función del tiempo de flotación a pH 9.0 y empleando 100 mg/L de aceite de pino como espumante y 150, 300, 400 y 500 mg/L de XAP, evidentemente para este tamaño de partícula, la concentración de XAP óptima es de 300 mg/L mayores cantidades no mejoran incluso disminuyen la eficiencia de la flotación.

Una adecuada proporción de colector puede mejorar la eficiencia del proceso, se ha documentado que las moléculas de xantato se descomponen más fácilmente a pH ácido, sin embargo, en medio alcalino se pueden formar varios compuestos es decir la descomposición del xantato se relaciona a múltiples reacciones. [50, 51].

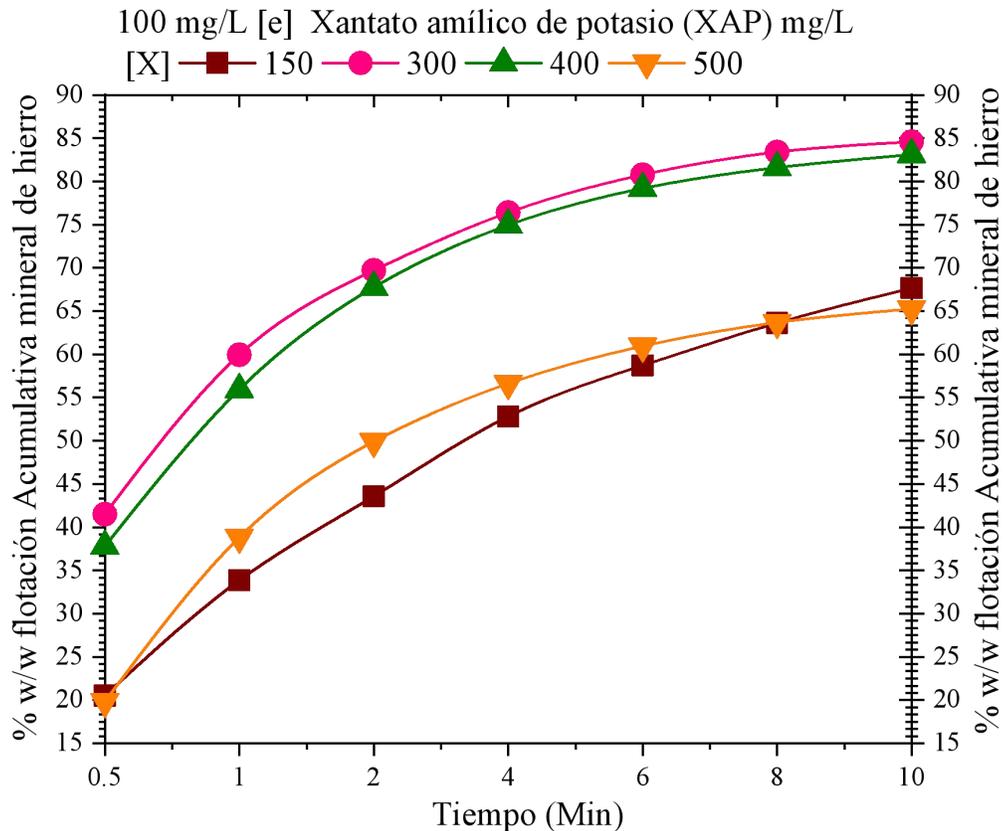


Figura 4.14 % w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH 9.0, 100 mg/L de espumante [e]. En función de la concentración de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 μm).

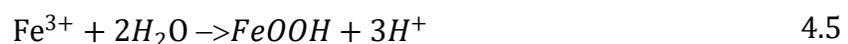
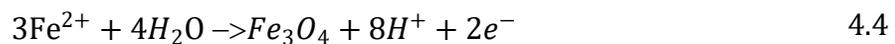
A pH ácido el xantato se descompone a disulfuro de carbono CS_2 mientras que en condiciones alcalinas El xantato se puede transformar a monotiocarbomato ditiocarbomato o tritiocarbomato [50, 51]. Estudios previos indican que la descomposición de las moléculas no tiene nada que ver con el cambio de pH bajo condiciones alcalinas. [50]. Por lo cual la disminución de la recuperación de magnetita por flotación con xantato como colector se puede deber a ya sea su descomposición a otras moléculas o bien a la formación de micelas tal como describe la literatura [50].

Una micela es un agrupamiento de moléculas de xantato con su grupo polar sustraído del medio acuoso unidas entre ellas mediante un grupo no polar [50]. Como indica la figura 4.14 las concentraciones de 500 mg/L de XAP influyen negativamente en la flotación del mineral.

Las condiciones químicas de la pulpa se monitorean en cada cambio de la química de la solución la figura 4.15 muestra este comportamiento, el mineral en la pulpa incrementa el pH así como la concentración del colector, quedando la pulpa en un pH 9.0 y a este valor se realizó cada una de las pruebas de flotación en función de las concentración de xantato, no obstante que todas las pruebas tienen el mismo pH la recuperación sufre cambios drásticos tanto benéficos como de deterioro de la eficiencia de flotación.

De la figura 4.15 se observa que al final de la prueba, después de 10 minutos el pH de la pulpa tiende a decrecer y esto es debido a las reacciones que suceden entre el hierro de la magnetita en la última capa atómica y el medio acuoso junto con las moléculas de xantato lo cual conduce a la oxidación de hierro, formación de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro lo cual favorece la formación de ion hidrógeno, tal como se muestra en la figura 4.15 donde el pH decrece por la formación del ion hidrógeno resultado de la oxidación del hierro y reducción de las moléculas de agua a ion H^+ .

Las reacciones que pueden derivarse del proceso son 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7.



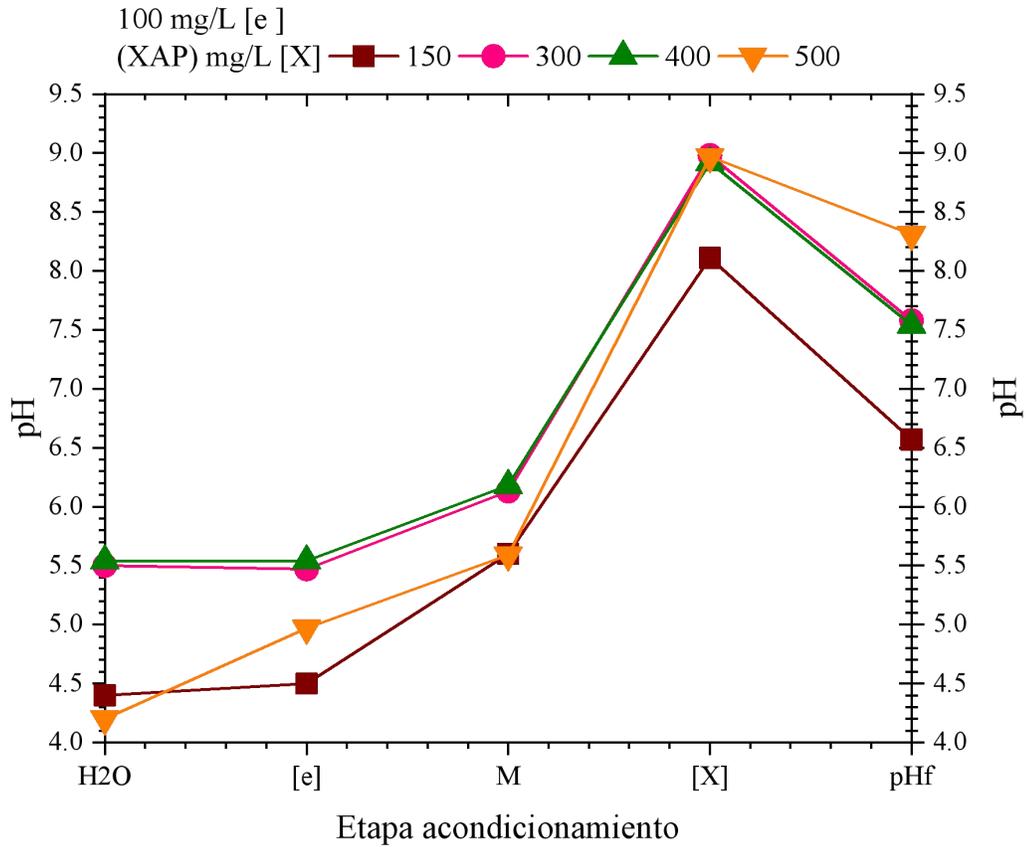
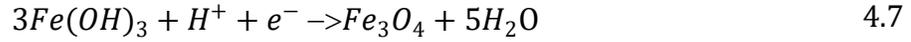
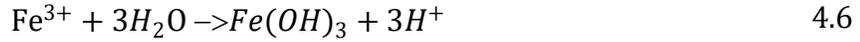


Figura 4.15 Comportamiento del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 μm).

Estas reacciones se efectúan durante la flotación de la magnetita e influyen en la disminución del pH al final de la prueba. El potencial óxido-reducción se monitorea durante el acondicionamiento y también al final de la flotación, el valor medido se refirió al valor

del electrodo estándar de hidrógeno mediante la adición de +242 mV al valor leído este número depende de la solución interna del electrodo.

Se observa de la figura 4.16 que la flotación se lleva a cabo en un ambiente con mayores tendencias a la reducción y formación de ion hidrógeno es decir menos oxidante y más reductor con valores de potencial de pulpa de alrededor de +130 mV (0.130 V) este potencial es para todas las pruebas a las diferentes concentraciones de xantato por lo que las reacciones de descomposición del xantato se ven influidas en mayor grado por el aumento de la concentración y esto no sólo genera esta situación de descomposición si no además influye negativamente al % w/w de flotación de magnetita.

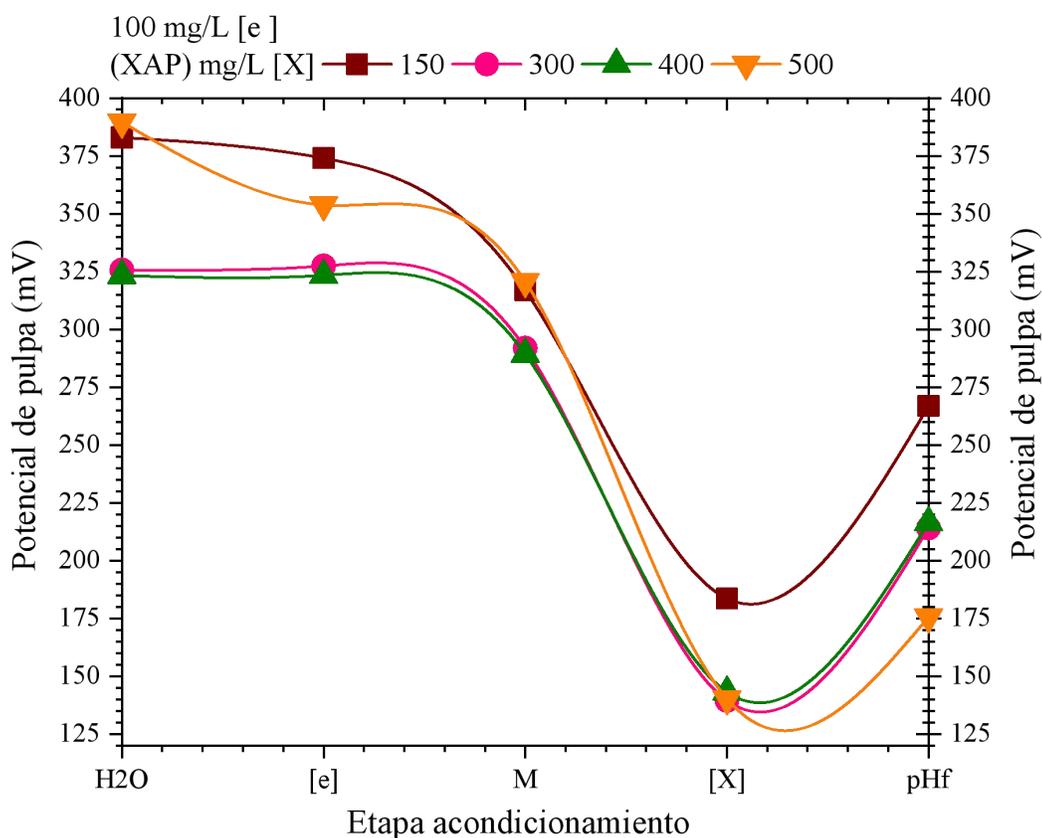
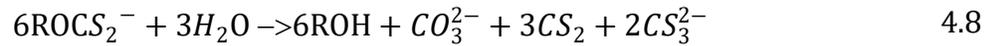
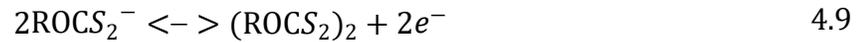


Figura 4.16 Comportamiento del potencial de pulpa (mV) en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 μ m).

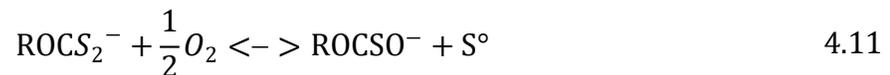
Se describe en la literatura que en medio alcalino el xantato se descompone hidrolíticamente por ejemplo la reacción 4.8 muestra este proceso [52].



Dónde CS_3^{2-} Es el tritio carbonato. El xantato es susceptible a la oxidación atmosférica a dixantogeno y monotiocarbonato como muestra la reacción 4.9, 4.10, 4.11 [52].



Donde $(\text{ROCS}_2)_2$ es el dixantogeno



Donde ROCSO^- es el monotiocarbonato [52].

El potencial de pulpa es un indicativo del ambiente químico de la flotación y es debido tanto a las reacciones de oxidación y reducción que suceden durante el proceso de concentración como la transferencia de electrones entre las reacciones que acontecen dentro de la celda de flotación. De la figura 4.16 se tiene que el potencial incrementa hacia el final del experimento esto indica que el sistema es oxidante es decir los procesos de reacción tienden a perder electrones. Se aprecia de esta figura que a mayor recuperación de magnetita más oxidante con un mayor potencial de pulpa (215 mV) finaliza la prueba de flotación.

Durante la flotación se espera que las moléculas de xantato abandonen la celda de flotación junto con el concentrado es decir el xantato se absorbe al mineral y sale de la celda de flotación. Se encontró que el aumento de la concentración de xantato empleado en la prueba incrementa la conductividad tal como muestra la figura 4.17 la cual gráfica la conductividad eléctrica (k) $\mu\text{S}/\text{cm}$ en función de la etapa de acondicionamiento. Se tiene de estas mediciones que al final, la conductividad decrece y es mayor esta disminución cuando se emplean 500 mg/L de xantato. Sin embargo, la eficiencia de flotación para esta concentración fue baja obteniendo alrededor de 65% w/w de flotación acumulativa.

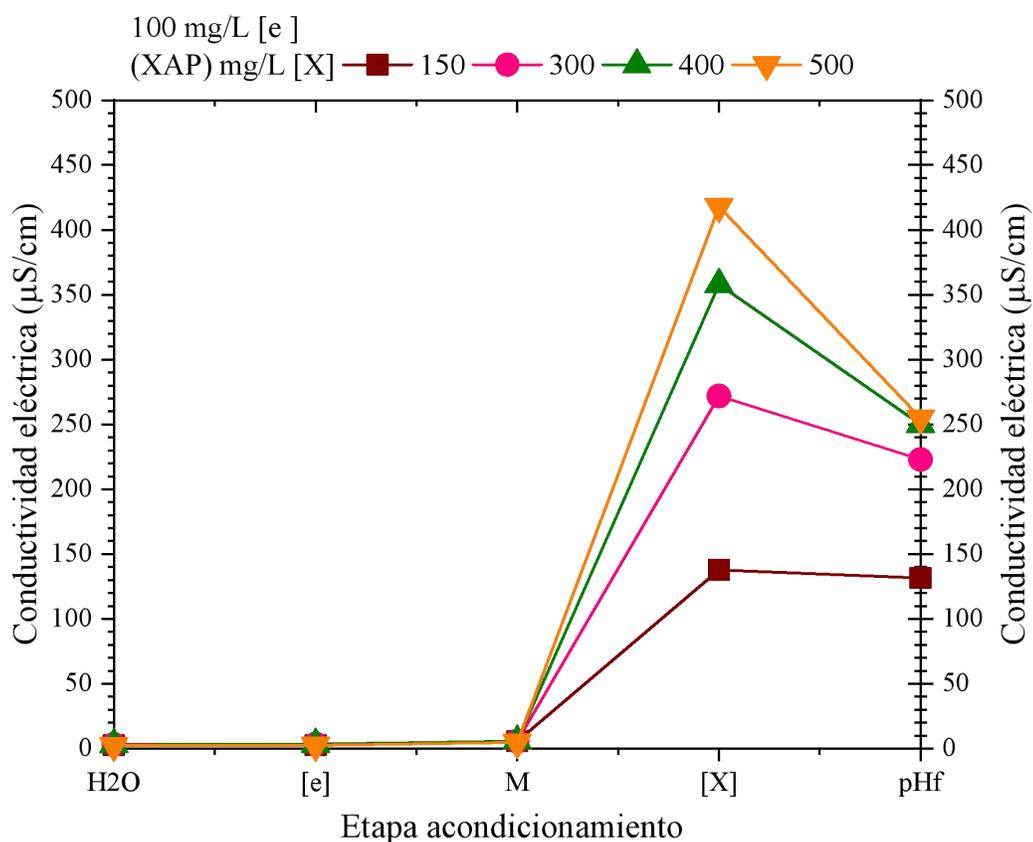


Figura 4.17 Monitoreo de la conductividad eléctrica. 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de xantato amílico de potasio (XAP), mineral # 170 (90 μm).

La disminución de la conductividad y la baja recuperación puede ser indicativo de la formación de compuestos derivados de la descomposición del xantato, y estos no tienen

poder de colección dado que la eficiencia de flotación no mejora. Cuando la máxima eficiencia de flotación es 85% w/w se tiene que la conductividad eléctrica al final de la prueba decrece alrededor de solamente 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por lo cual es de esperarse que el colector se adsorba parcialmente al mineral y una gran cantidad de estas moléculas permanecen en la pulpa de flotación además considerar que el ion K^+ del xantato amílico de potasio aporta a la conductividad eléctrica el cual en un ambiente de alcalino puede llegar a formar KOH(a) solamente el K^+ influye en la k ($\mu\text{S}/\text{cm}$), Por lo cual muchas moléculas del XAP no se adsorben a la superficie del mineral, indicando que la repulsión entre moléculas del compuesto orgánico y la superficie del mineral.

El mineral flotado se analizó mediante FTIR para conocer el estado superficial del mineral obtenido como producto concentrado y con esto deducir las condiciones superficiales a las cuales se logró su flotación, cabe citar que este análisis se puede realizar y puntualizar debido a que se trata de una sola fase cristalina mayoritaria y las determinaciones de FTIR es altamente dirigidas a la superficie de la magnetita obtenida el concentrado de flotación.

La figura 4.18 muestra una imagen que presenta a manera de comparación los espectros de IR de la magnetita flotada en presencia de diferentes concentraciones de xantato. El empleo de 300, 400 y 500 mg/L de XAP causan una elevada hidratación o adsorción de moléculas del ion hidroxilo OH^- a la superficie representados por las intensas bandas de absorción en alrededor de 1618 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} prueba de que el colector influye en la superficie del mineral, no obstante, exclusivamente para 300 y 400 mg/L de XAP se tiene éxito de la flotación logrando recuperaciones del 86 y 84% w/w respectivamente.

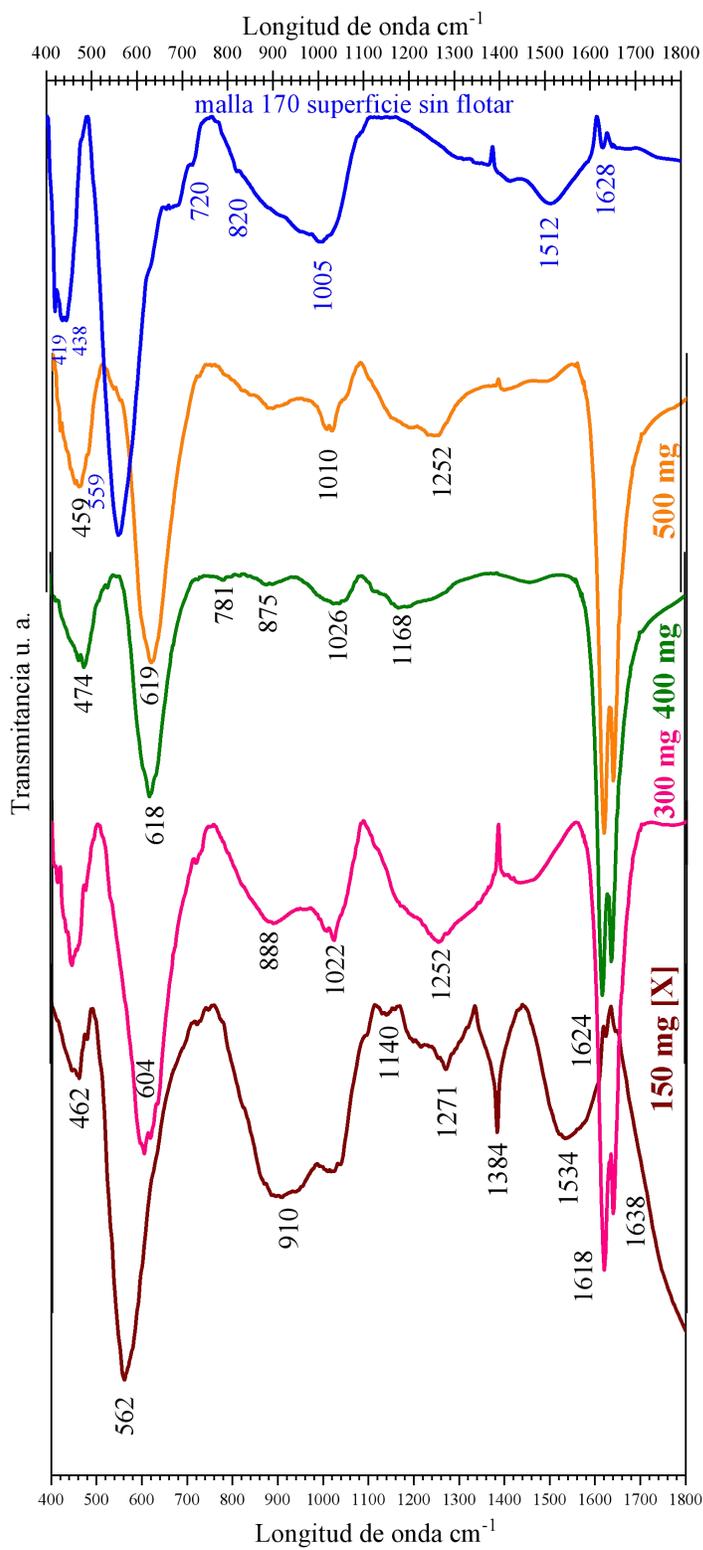


Figura 4.18 Espectros de Infrarrojo mineral de magnetita flotado en función de la [X] a pH 9.0.

Pero para la prueba de 500 mg/L de XAP, el colector puede sufrir descomposición y la formación de diferentes compuestos y hasta la descomposición del xantato como se presenta en las reacciones 4.9 a 4.11, Afectando drásticamente al proceso de flotación cuando se usan 500 mg/L de XAP se presentan bandas de absorción en 1010 cm^{-1} y 1252 cm^{-1} atribuidos a la formación de sulfatos coordinados con el metal hierro con 3 o cuatro bandas de adsorción.

La banda de enlace de Fe - O de la magnetita presente en las partículas de mineral fresco o sin flotar en 559 cm^{-1} se desplaza quedando en 619 cm^{-1} esto es debido a la presencia de elevadas concentraciones del colector, como se observa en la figura 4.18, las partículas de magnetita cuando se emplean 150 mg/L de XAP la banda de adsorción de los enlaces Fe - O se mantiene en 562 cm^{-1} , la baja recuperación de magnetita cuando se emplean 150 mg/L, 67.6 % w/w es debido a la oxidación del azufre (S) adsorbido del xantato generando compuestos coordinados con el hierro de manera bidentada con cuatro bandas de adsorción en 910 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1271 cm^{-1} , así como la formación de un doble enlace entre el azufre y el oxígeno S = O representado por la banda de adsorción en 1384 cm^{-1} además en 1534 cm^{-1} se presenta la banda de adsorción asignada a los enlaces C - O del xantato adsorbido y que permanece en la superficie de manera que se ha descompuesto formando otras moléculas hidrofílicas afectando el proceso de flotación.

IV.4 Bis (2 etil hexil) fosfato como colector a pH ácido

El Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) es un líquido incoloro, de fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ se descompone a 240° C funde a -50° C , tiene una densidad de 0.96 g/cm^3 tiene ligera solubilidad en agua 0.21 g por cada 100 ml a 21° C , en el idioma inglés se conoce como “Di (2 etil hexil) phosphoric acid (DEHPA, HDEHP). [53,54]. En la metalurgia extractiva el DEHPA se emplea para extraer lantánidos (tierras raras) de una solución acuosa, usado para la extracción con solventes de sales de uranio que se encuentran en un medio sulfato,

cloruro o aniones de perclorato selectivamente el proceso de extracción se conoce cómo procedimiento DAPEX (extracción Olalkilfosforico) [53].

Con reminiscencias de los comportamientos de los ácidos carboxílicos el DEHPA existe generalmente como un dímero unido por un hidrógeno en los solventes orgánicos polares, en aplicaciones prácticas el solvente es el queroseno. Por ejemplo, en la extracción se forma un complejo de dos equivalentes de la base conjugada de DEHPA y un ion uranil. Una base conjugada es una sustancia que se forma al retirar un protón de un ácido ya que no puede generar un ión hidrógeno en la reacción inversa.

Dado que algunos ácidos pueden ceder múltiples protones la base conjugada de un ácido puede ser ácida [55]. La fórmula del complejo de uranil- DEHPA es $(\text{UO}_2)_2[\text{CO}_2\text{P}(\text{OR})_2]_4$ y con altas concentraciones forma complejos poliméricos [55]. La extracción de Fe^{3+} es similar a la del uranio de tal manera que se debe reducir a Fe^{2+} antes de la extracción [53].

De esta manera es que se planteó el uso de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) como colector de magnetita tanto en medio ácido como alcalino, en esta primera parte se presentan los resultados obtenidos cuando la flotación de magnetita se hace en presencia de diferentes proporciones BEP en medio ácido pH que da esta sustancia al disolverse en agua. La figura 4.19 presenta los % w/w de flotación acumulativa de magnetita en presencia de 50, 100, 150 y 250 microlitros del Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) en función del tiempo de flotación.

Cuando se emplean 50 μL de BEP en la pulpa, la máxima flotación fue de 44 % w/w, cabe mencionar que en ausencia del BEP en la pulpa con solo espumante la magnetita no flota, de esta manera el BEP a pH ácido influye ligeramente en la hidrofobicidad superficial de las partículas de mineral logrando su flotación no obstante con bajas recuperaciones.

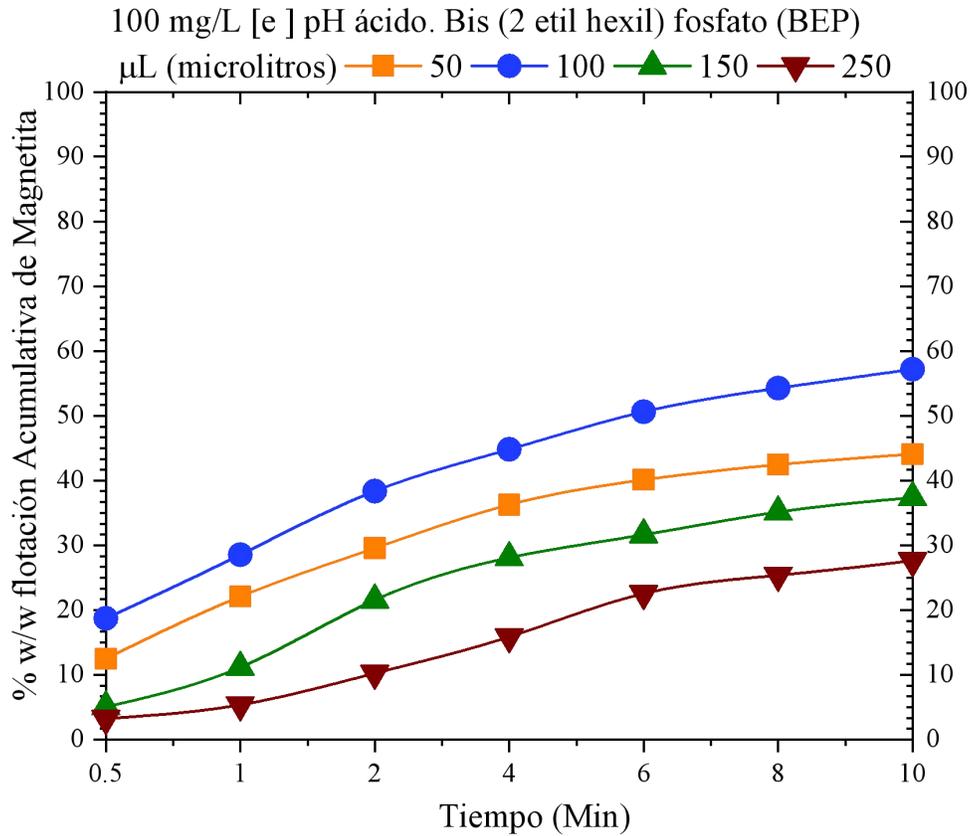


Figura 4.19 % w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH ácido, 100 mg/L de espumante [e]. En función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μm).

El incremento del volumen de BEP usado, ahora con 100 μL causa un aumento de la separación de magnetita quedando después de 10 minutos en 57 % w/w acumulativo, mayores cantidades de BEP no consiguen mejorar la flotación de Fe₃O₄ causando ahora un efecto negativo en la separación de este mineral, proporciones de 150 μL y 250 μL de BEP causan la depresión de la magnetita.

Con el aumento de la cantidad de BEP en la pulpa de flotación no solo decrece la eficiencia de separación, sino además influye directamente en el pH, la figura 4.20 muestra el comportamiento del pH durante el acondicionamiento. Se observa la disminución del pH

con el aumento del BEP alcanzando mínimos pH's de 3.65 cuando se emplean 250 μ L de BEP dando una flotación escasa de la magnetita del 27 %w/w.

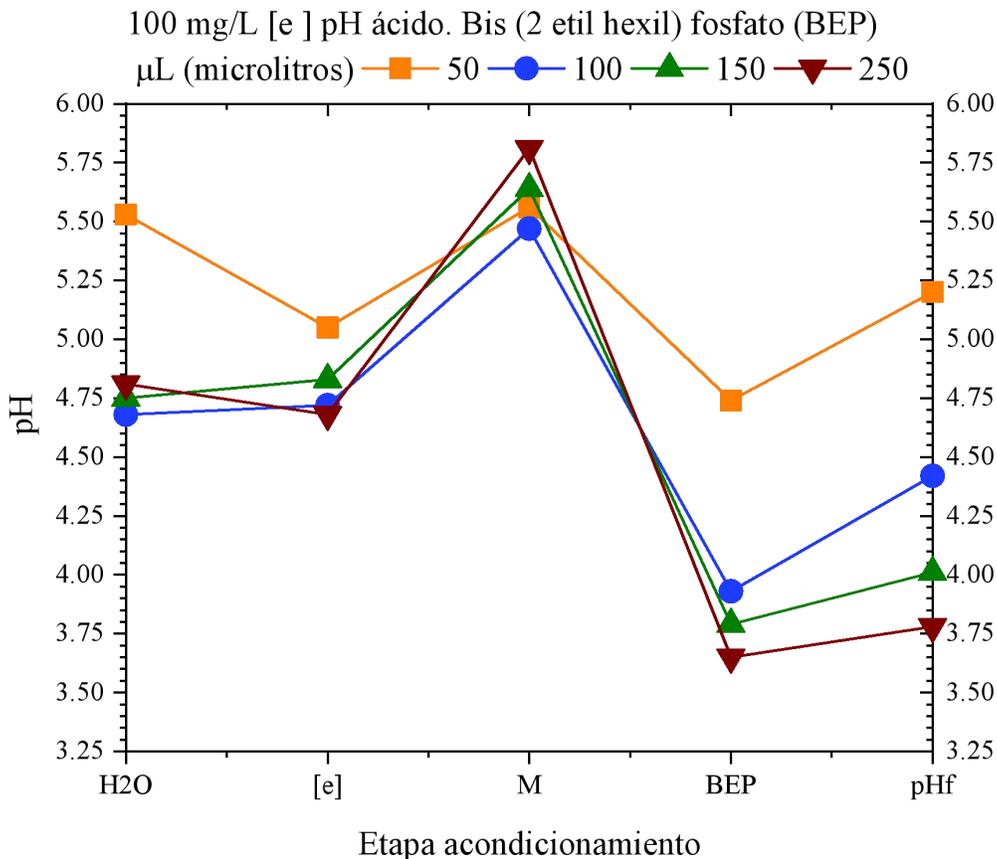


Figura 4.20 Variación del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μ m).

El pH cuando se emplean 100 μ L de BEP es de 3.93 es decir no hay tanta diferencia del pH cuando se tienen 250 μ L de BEP (3.65) y en la eficiencia de flotación acumulativa si tiene una diferencia del 30 % por lo que la adsorción del BEP a la superficie a este valor de pH le provee al mineral un comportamiento hidrofílico. El éxito del mecanismo de flotación se basa en tener una superficie hidrofóbica de la partícula mineral en esta sección a pH ácido 150 μ L y 250 μ L disminuye la hidrofobicidad del mineral e impide su flotación.

De la figura 4.20 se aprecia que al concluir la prueba de flotación el pH de la pulpa incrementa, aunque continúa en valores ácidos, es decir, el protón H^+ se hidroliza y forma iones hidroxilos OH^- responsables del incremento del pH.

El BEP a pH ácido y altas concentraciones deprime la superficie del mineral de magnetita, cuando se emplean 250 μL de BEP la máxima recuperación acumulativa es del 27 % w/w a pH ácido “3.65” y potenciales de pulpa fuertemente oxidantes de +424 mV es decir el BEP deprime la superficie y no permite la flotación del mineral. Durante las pruebas experimentales se observó que el BEP tiende a aglomerar las partículas de la malla 170 (90 μm) y causa atracción o adherencia a las paredes de la celda de flotación fabricada en acero inoxidable.

En tanto cuando la concentración del BEP es de 50 μL la flotación acumulativa alcanza el 57 % w/w en 10 minutos de flotación con condiciones de pH 4.74, un Eh de +362 mV. El pH y el Eh se ven influenciados por el BEP y además afecta a la naturaleza hidrofóbica del mineral de magnetita. El potencial de pulpa Eh expresado en la figura 4.21 muestra que la adición del BEP a la pulpa incrementa significativamente el potencial oxidante de la pulpa.

Respecto cuando se emplean 50 y 100 μL de BEP en 1 L de pulpa el potencial incrementa sustancialmente de +362 a +408 mV y esta diferencia influye en lograr mayor flotación favoreciendo la hidrofobicidad de las partículas. Mayores proporciones de BEP generan potenciales de +416 mV y +424 para cuando se usan 150 y 250 μL de BEP como se observa en la figura 4.21, la diferencia no es significativa sin embargo la flotación acumulativa de magnetita se reduce a alrededor del 50 % menos respecto a la prueba usando 100 μL de BEP.

El Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) se disuelve en agua en bajas proporciones, en estas pruebas el aumento de la concentración de BEP conduce a un incremento de la conductividad eléctrica de la pulpa, la figura 4.22

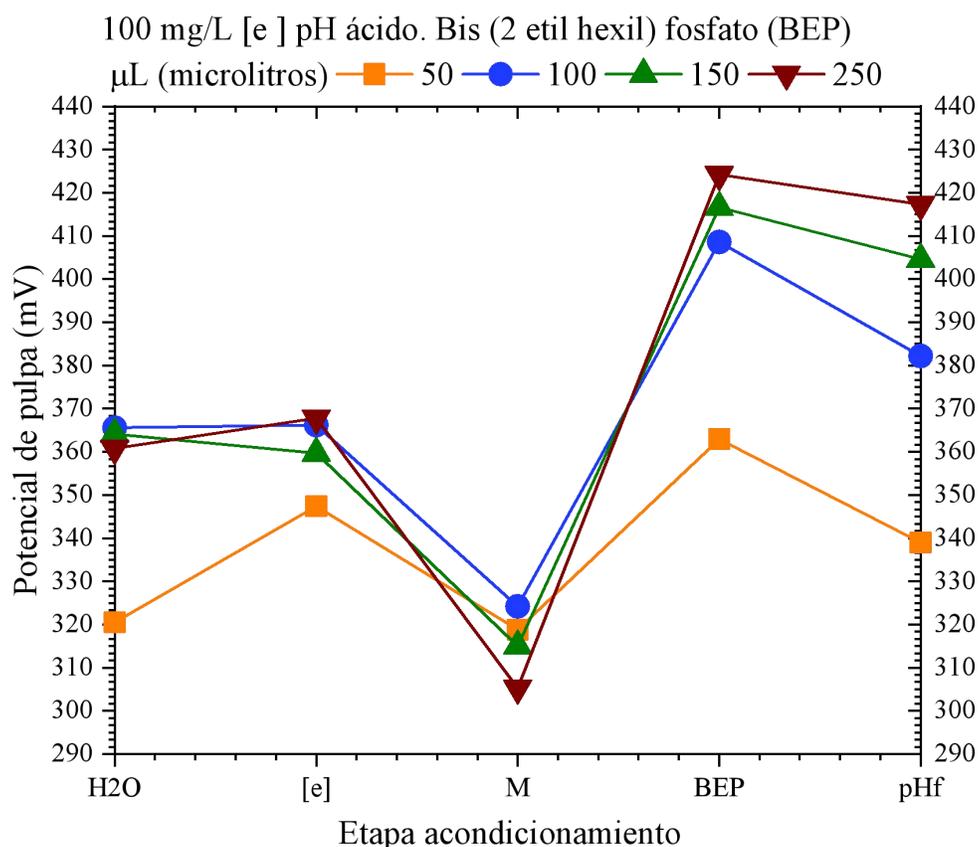


Figura 4.21 Variación del potencial de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μm).

Cuando se emplean 50, 100, 150 y 250 μL se tiene una conductividad eléctrica de 10.5, 28.1, 41.3 y 54.1, μS/cm respectivamente es claro que el BEP genera iones que conducen los electrones o la corriente eléctrica en la pulpa, este flujo de electrones son los responsables de las reacciones de oxidación y reducción que se efectúan en la pulpa durante la flotación del mineral de magnetita con diferentes concentraciones de BEP

Al final de la prueba de flotación (10 minutos) se monitorea nuevamente la conductividad eléctrica y se encontró que esta decrece significativamente esto indica que la molécula del BEP abandona la celda de flotación en la espuma (acumulación de burbujas de aire) que además transporta las especies con suficiente hidrofobicidad para ser colectadas por las burbujas.

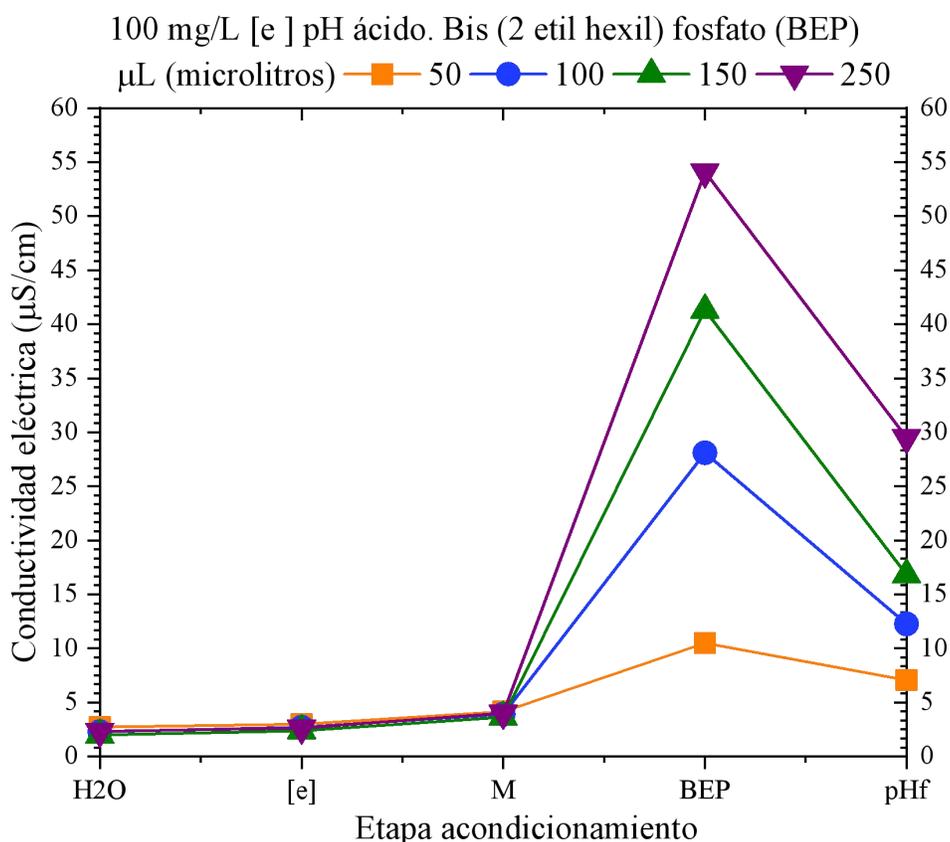


Figura 4.22 Variación del potencial de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μm).

La superficie de las partículas concentradas en las pruebas de flotación en condiciones de 50, 100, 150 y 250 μL de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) se analizaron por la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La figura 4.23 muestra los espectros de IR para las partículas en presencia de 50, 100, 150 y 250 μL de BEP durante la flotación, además la figura 4.7 presentó el IR del BEP, las principales bandas de absorción se localizan en 520 cm^{-1} , 728 cm^{-1} , 886 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1381 cm^{-1} y 1464 cm^{-1} la molécula de Bis (2 etil hexil) fosfato expresada de manera lineal es la siguiente: $\text{CCCC}(\text{CC})\text{COP}(\text{O})(=\text{O})\text{OCC}(\text{CC})\text{CCC}$. De la figura 4.23 se tiene el espectro de IR de las partículas de magnetita obtenidas de la flotación de la pulpa, conteniendo 50 μL de BEP donde la máxima flotación fue del 44 % w/w.

Se observa que contiene las bandas de enlace características del enlace Fe - O en 455 cm^{-1} y 568 cm^{-1} de las especies lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ y magnetita Fe_3O_4 , sólo se presenta una banda de enlace representativas del BEP en 880 cm^{-1} las partículas además no presentaron las señales características de la absorción de moléculas de agua en 1650 cm^{-1} . De hecho, el espectro es muy similar al del mineral fresco sin ningún tratamiento.

El espectro de IR de la magnetita obtenida en la flotación cuando se usan 100 μL de BEP con una recuperación del 57 % w/w muestra la disminución de la intensidad del pico de la lepidocrocita en 440 cm^{-1} y se forma el del enlace Fe - O de la Akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ en 677 cm^{-1} igualmente el pico del Fe - O de la magnetita decrece, se detecta además la presencia del enlace OH^{-1} del agua en alrededor de 1626 cm^{-1} y otras tenues bandas de absorción características del mineral de alimentación, este análisis es posible realizarlo gracias a que en las pruebas de flotación se usa un mineral de una sola fase mayoritaria de magnetita. Estas bandas de enlace son las responsables de la mayor cantidad de flotación de magnetita. El uso de 150 μL de BEP como ya se mencionó anteriormente no contribuye a mejorar la flotación alcanzando valores del 37 % w/w de flotación, del análisis de su espectro de IR de las partículas flotadas se tiene que los enlaces de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ y de la magnetita Fe_3O_4 ubicados en 443 cm^{-1} y 551 cm^{-1} respectivamente decrecen sustancialmente e incrementa el de la Akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ en 669 cm^{-1} en estas condiciones el BEP genera una superficie más hidrofílica que hidrofóbica y esta naturaleza superficial causada por los 150 μL de BEP a pH ácido 3.79 hidrofilizan parcialmente la

superficie mineral y por tal bajas recuperaciones obtenidas en estas condiciones. La adsorción de agua debido al enlace de los iones OH^{-1} se presenta en 1628 cm^{-1} pero es poco intenso el pico.

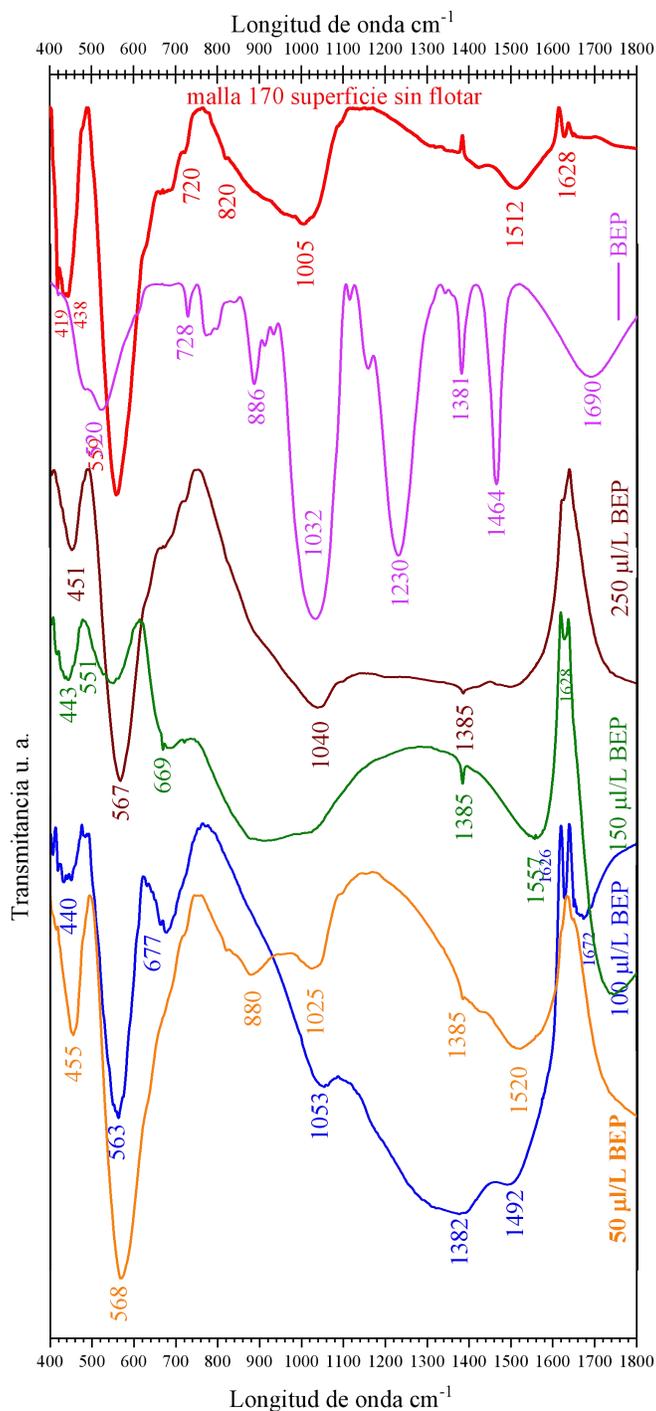


Figura 4.23 Espectros de Infrarrojo de mineral de magnetita, efecto de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato, a pH ácido

El espectro de IR cuando se usan 250 μL de BEP prácticamente presenta solamente intensas señales en 451 cm^{-1} y 567 cm^{-1} , el uso de esta concentración de BEP genera la recuperación de más bajas.

La figura 4.24 muestra el % w/w acumulativo de flotación del mineral de magnetita de una pulpa conteniendo 100 mg/L de espumante y diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato sin control del pH (3.65 - 4.74), se observa qué cantidades mayores a 100 μL de BEP deprimen la flotación esto es debido a la hidrofiliación superficial causada por altas concentraciones de BEP, generando varias modificaciones superficiales en las partículas del mineral como la disminución de la intensidad de las bandas de los óxidos de hierro Fe - O de la lepidocrocita y magnetita y la supresión de la hidratación del mineral, este comportamiento de las bandas de adsorción se detectó en FTIR.

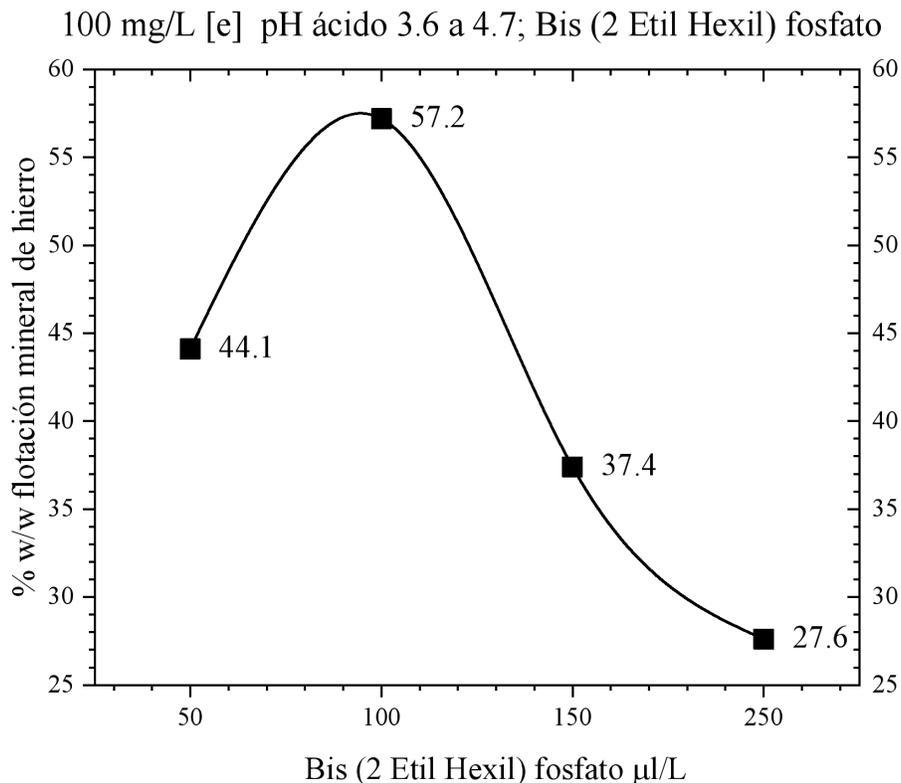


Figura 4.24 % w/w Flotación acumulativa de magnetita en función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato. pH ácido 3.6 a 4.7, 100 mg/L [e], malla 170 (90 μm).

IV.5 Flotación de Magnetita a pH 8.4

De la sección anterior IV.3 se encontró que el uso de Bis (2 etil hexil) fosfato puede usarse como colector de mineral de magnetita. Con el fin de eficientar su aplicación en esta sección se presentan los resultados de la flotación de magnetita con BEP a pH ligeramente alcalino.

La figura 4.25 presenta los resultados de la flotación acumulativa de magnetita a pH 8.4 empleando Bis (2 etil hexil) fosfato en proporciones de 200, 250, 300 y 400 μL , el pH se ajustó con NaOH 1M.

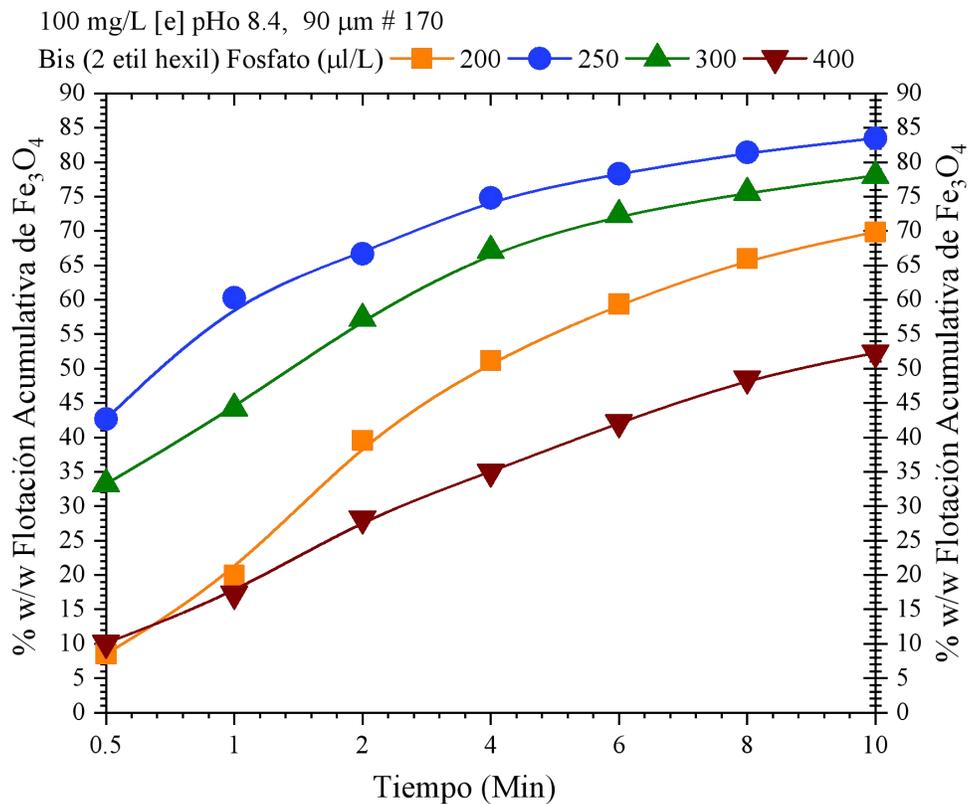


Figura 4.25 % w/w Flotación acumulativa de magnetita a pH 8.4, 100 mg/L de espumante [e]. En función del Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μm).

La óptima concentración de BEP fue de 250 μL alcanzando un % w/w de flotación del 83%, mayores proporciones de BEP decrecen la flotación de magnetita, no obstante, a este pH de flotación (8.4) se favorece la separación, por ejemplo, cuando se usan 400 μL de BEP se obtiene una separación del 52% w/w similar a la máxima separación del mineral a pH ácido 3.4 y en presencia de 100 μL de BEP.

El pH es un parámetro importante para la separación y el BEP reacciona favorablemente a pH alcalino de 8.4 se tiene que este mejora la hidrofobicidad del óxido metálico, previamente se ha establecido que los óxidos metálicos son más difíciles de separar [22].

Cabe mencionar que antes de la adición del BEP a la pulpa de flotación se acondicionó con NaOH 0.1 M para tener una solución alcalina a pH 10.0 tal como muestra la figura 4.26 la adición de BEP 200, 250, 300 y 400 μL decrecen el pH alcalino es decir el BEP consume los iones hidroxilo y la disminución del pH es más drástica para las concentraciones más grandes del BEP (300 y 400) llevando el pH a 4.38 y 3.8 respectivamente.

Este procedimiento de acondicionamiento de la pulpa y el posterior aumento del pH a alrededor de 8.4 ver figura 4.26 genera un % w/w de flotación de hasta el 83 % w/w. Se espera que el BEP reaccione superficialmente con los átomos de hierro de los enlaces Fe - O, pero debido a las mejores eficiencias de flotación a pH alcalino el BEP reaccionó mejor y favorablemente a pH alcalino. Por ejemplo 8.4, es decir ya que se han generado en mayor proporción los oxihidróxidos. El BEP reacciona en mayor proporción con estos hidróxidos y la flotación acumulativa mejora sustancialmente.

Similarmente al efecto anteriormente analizado con 50 a 250 μL de BEP a pH ácido y usando 100 μL de colector se mejora la flotación debido a la formación del oxihidróxido de

hierro de la Akaganeita β -FeOOH sobre los cuales se adsorbe el BEP y la flotación aumenta.

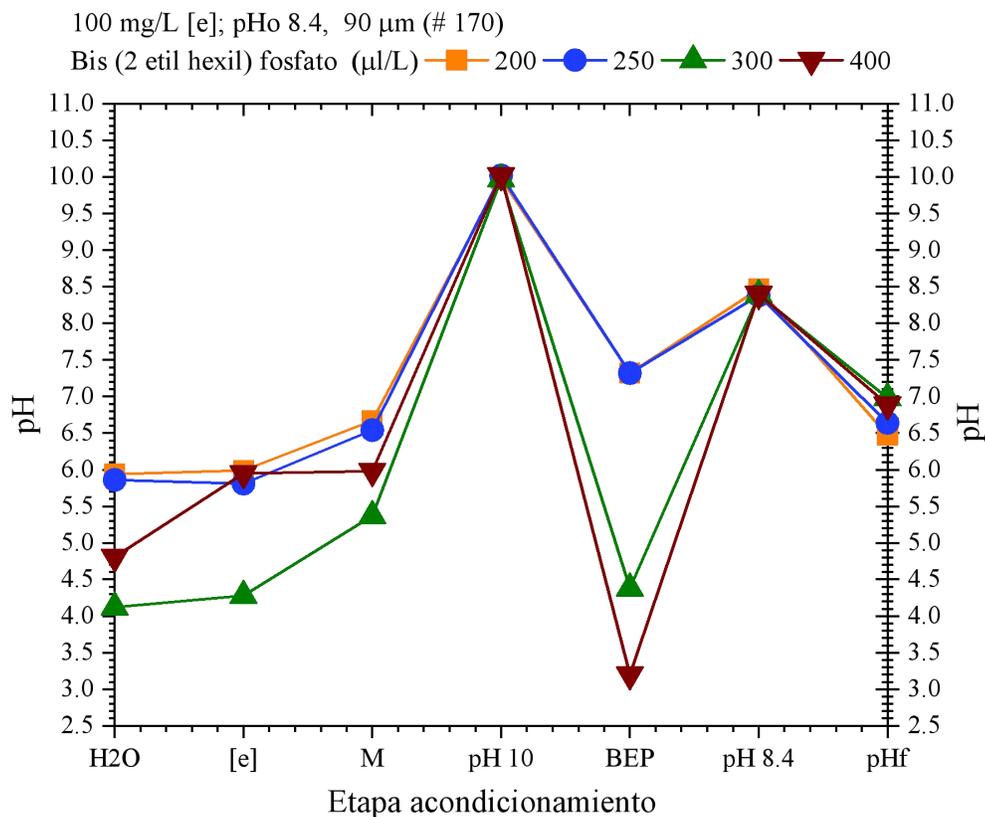
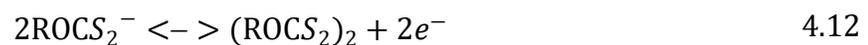
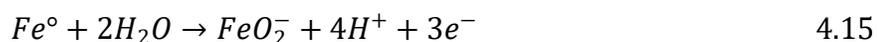
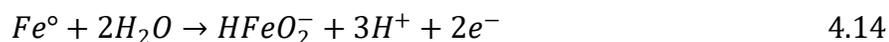
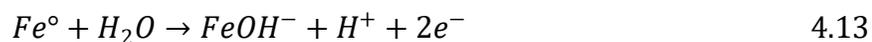


Figura 4.26 Variación del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μ m) pH alcalino.

De la figura 4.26 se tiene que el pH disminuye al final de la flotación, quedando en alrededor de 6.64, debido a que los iones hidroxilo presentes en la pulpa de flotación se consumen por las reacciones que se efectúan en la celda de flotación formando hidróxidos metálicos.

La disminución del pH de la pulpa se puede deber a reacciones de oxidación del hierro de la magnetita, es decir el hierro sólido pierde electrones como indican las reacciones 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15





La disminución del pH influye además en la eficiencia del proceso como se vio en la sección IV.3, a pH ácido la flotación con Bis (2 etil hexil) fosfato no es eficiente. Las reacciones de oxidación conducen al incremento del potencial óxido reducción llevando al sistema de flotación a un ambiente oxidante, es decir, el hierro metálico sólido de la magnetita continuará perdiendo electrones oxidándose y formando hidróxidos metálicos de hierro, los cuales pueden reaccionar y formar los oxihidróxidos de hierro u óxidos de Fe° como la Akaganeita o el hidróxido de hierro.

Este flujo de electrones incrementa el medio oxidante como se aprecia en la figura 4.27 donde el potencial de pulpa obtenido de la medición del potencial óxido reducción (ORP) medido con el potenciómetro y referido al electrodo estándar de hidrógeno mediante la adición de + 242 mV al valor leído en el equipo.

En estas condiciones el BEP causa la oxidación del metal hierro perdiendo electrones, y causando la formación de especies acuosas de hierro como $Fe(OH)^{+}$ monohidróxido de hierro (II) y el ion dióxido de hierro (III) esto es: tanto el hierro férrico como el hierro ferroso de la magnetita se oxidan pasando a solución.

Después de la adición del BEP a la pulpa, el pH decrece (ver figura 4.26) y el potencial aumenta (figura 4.27) posteriormente al final de la prueba el potencial de pulpa incrementa

nuevamente, esto es, el medio acuoso y la presencia de electrones puede originar el incremento del potencial oxidante de la pulpa.

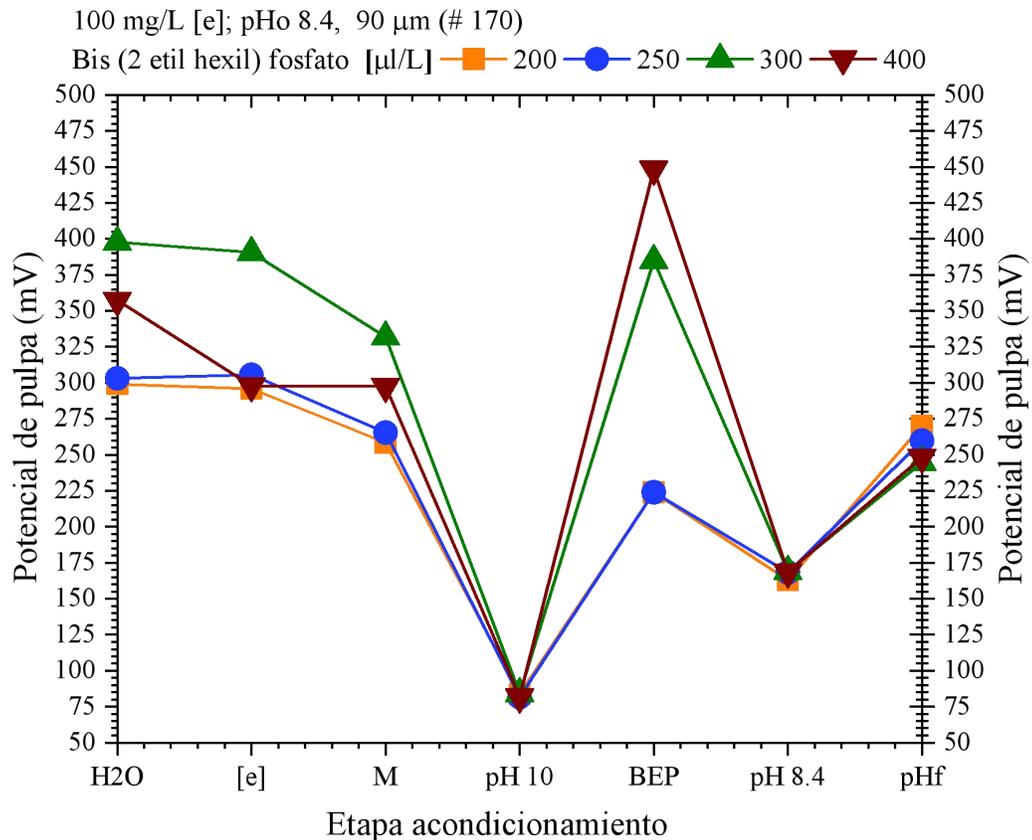


Figura 4.27 Variación de la conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$ en función de la etapa de acondicionamiento; 100 mg/L de espumante [e], # 170 (90 µm) pH 8.4.

Al inicio de la prueba de flotación el potencial de pulpa es de alrededor de +168.5 mV a pH inicial de 8.4 este es un Eh ligeramente oxidante, las reacciones que se efectúan durante la prueba de flotación incrementan el flujo de cargas eléctricas (electrones) y el potencial es más oxidante, la variación de este con el tiempo de flotación es un indicio de las reacciones que se efectúan durante la flotación de magnetita a pH alcalino 8.4 y en presencia de 200, 250, 300 y 400 µL de BEP.

No obstante, de las diferentes concentraciones usadas y las diferencias de flotación acumulativas logradas 83 % w/w, 78 %, 52 % en presencia de 200, 250, 300 y 400 μL de BEP el potencial de pulpa es prácticamente el mismo para todas las pruebas al finalizar la flotación quedando en alrededor de +260 mV, este es un potencial oxidante como muestra la figura 4.27.

La conductividad eléctrica K ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de la pulpa se monitorea constantemente durante el acondicionamiento la figura 4.28 muestra los valores medidos, se observa que la adición del mineral a la solución prácticamente no cambia la conductividad eléctrica, mientras que la adición de iones OH^- y el Bis (2 etil hexil) fosfato la modifican, en el primer caso los iones OH^- incrementan la conductividad mientras que el BEP adsorbe estos y la K($\mu\text{S}/\text{cm}$) decrece, posteriormente se ajusta nuevamente el pH a 8.4 y K incrementa nuevamente, sin embargo, al final de la flotación K disminuyó, este comportamiento se presentó para todas las concentraciones de BEP a este pH de flotación 8.4.

Con éste pH de flotación y 250 μL de Bis (2 etil hexil) fosfato se obtienen las mejores condiciones de flotación de las partículas de magnetita, la figura 4.28 muestra el comportamiento que presenta la recuperación acumulativa de este mineral con el aumento de la concentración de BEP se observa claramente que mayores proporciones a 250 μL decrecen la flotación deprimiendo la superficie por lo que el exceso del BEP no sólo conduce al consumo de reactivo, sino además afecta el estado superficial de las partículas de Fe_3O_4 y cambia parcialmente su última capa atómica a condiciones hidrofílicas y por tal decrece su flotación, de una prueba con 250 μL a otra con 400 μL para esta última la eficiencia de flotación disminuye un 30%.

La determinación del estado superficial es importante para la flotación para establecer las especies que se formaron o tienden a disolverse y son responsables del éxito o fracaso de la flotación de magnetita, por lo que las partículas obtenidas en la flotación de magnetita con 200 μL , 250 μL , y 300 μL de BEP se analizaron mediante FTIR y compararon con la

magnetita original, así como con Bis (2 etil hexil) fosfato. La figura 4.30 presenta los espectros de FTIR de la magnetita flotada y concentrada en presencia de diferentes proporciones de BEP.

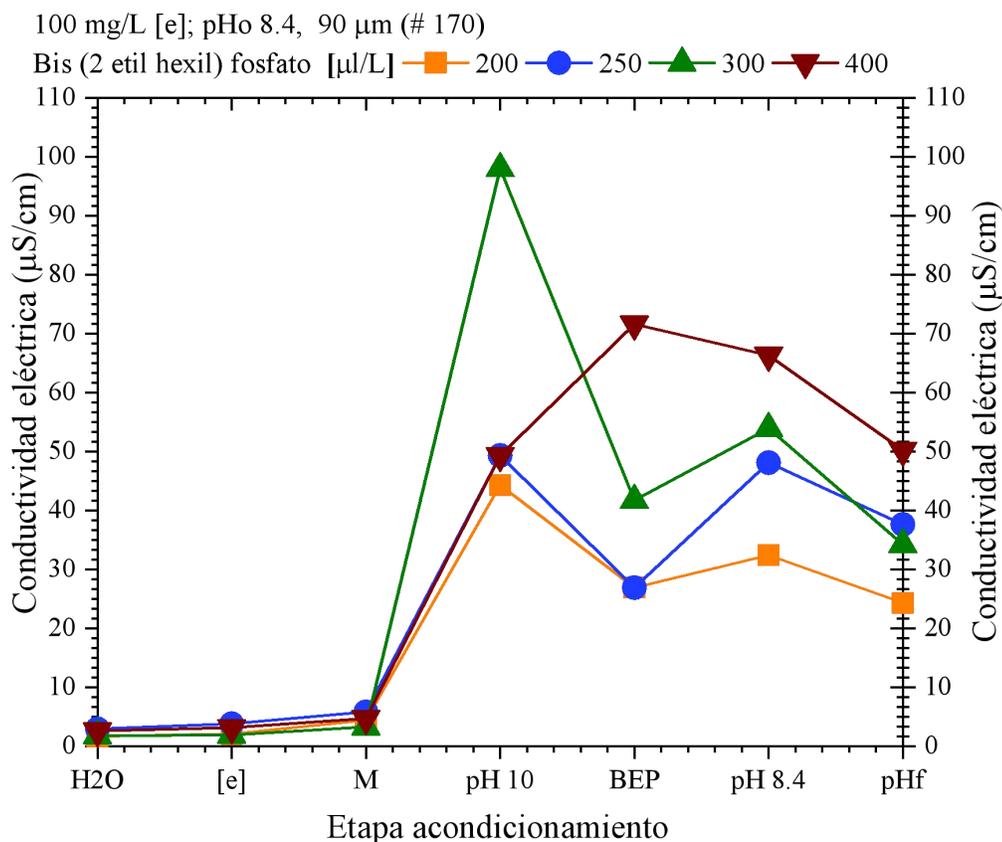


Figura 4.28 Variación del potencial de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 µm) pH alcalino 8.4.

Se observan varias diferencias notables en cada espectro y que son responsables de su flotación, mayor hidrofobicidad mayor recuperación, mayor hidrofiliidad menor flotación y estas condiciones superficiales se le atribuyen a los enlaces presentes en las partículas de mineral. De la figura 4.29 para el espectro de Fe₃O₄ flotada en presencia de 200 µL de BEP se tiene que los enlaces del Fe - O de la lepidocrocita γ-FeOOH en 423 cm⁻¹ y del Fe - O de la magnetita en 567 cm⁻¹ los cuales decrecen significativamente comparado con el espectro de IR de la magnetita flotada en presencia de 250 µL (espectro azul) cabe citar que para

este el % w/w de flotación acumulativa fue del 83 % mientras que para la flotación con 200 μL de BEP la eficiencia fue del 69.8 % w/w.

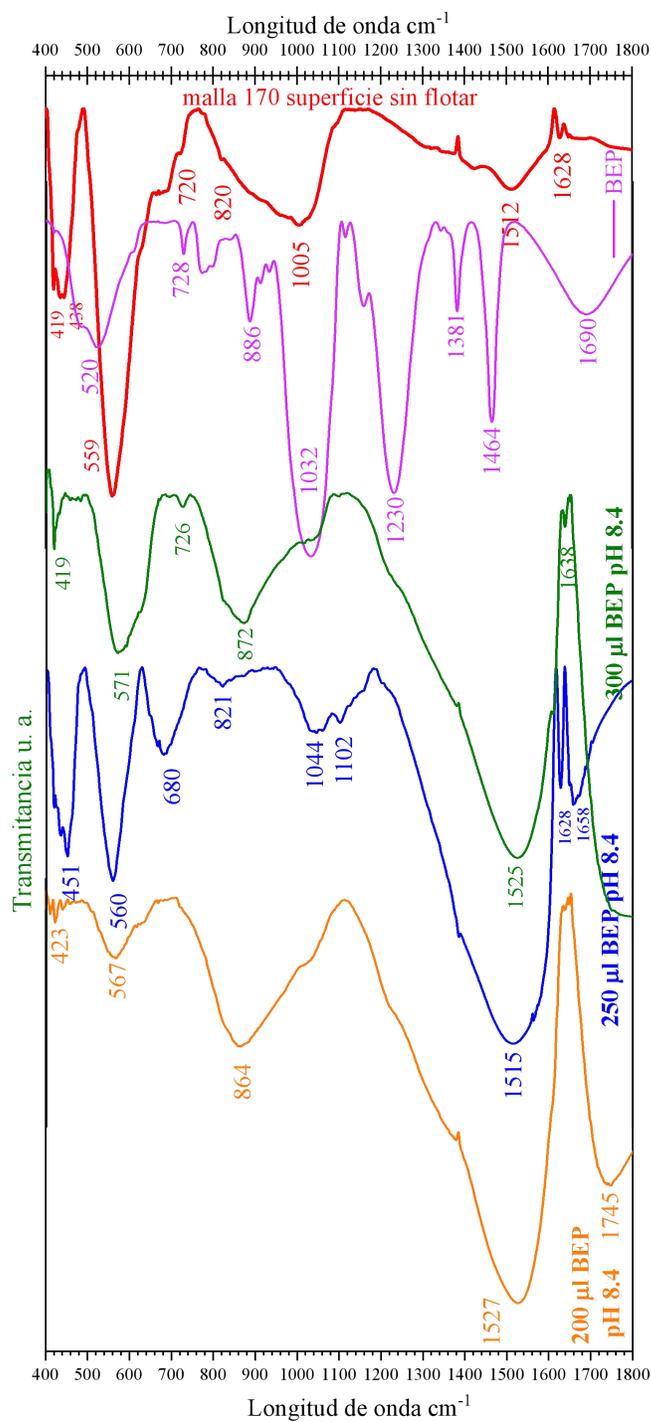


Figura 4.29 Espectros de Infrarrojo de mineral de magnetita, efecto de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato, a pH alcalino 8.4

Otra diferencia notable en estos 2 aspectos es que para la menor concentración de BEP se presenta un relativo e intenso y ancho pico en alrededor de 864 cm^{-1} indicando la presencia de enlaces Fe - O de un oxihidróxido de hierro como la goetita $\alpha\text{-FeOOH}$, esta señal se encuentra en el IR de la magnetita flotada con $250\ \mu\text{L}$ de BEP, pero es muy poco intenso.

Como característica de los 3 espectros de IR usando 200 , 250 y $300\ \mu\text{L}$ se presenta un intenso pico en 1525 cm^{-1} se puede asociar a la formación de ion carbonato CO_3^{2-} resultado de la descomposición del BEP, en estos espectros no registró la presencia de iones OH- enlazados con la superficie resultado de la adsorción de agua.

Cuando la flotación se lleva a cabo en presencia de $250\ \mu\text{L}$ de BEP el espectro IR de la superficie de la magnetita presenta los picos característicos en 451 cm^{-1} del enlace Fe - O de la lepidocrocita y en 560 cm^{-1} del Fe - O de la magnetita. La banda de absorción en 680 cm^{-1} indica la presencia del enlace Fe - O de la akaganeita Fe-OOH la combinación de la lepidocrocita, magnetita y akaganeita promueven una superficie hidrofóbica y se obtiene una eficiencia de flotación del 83% w/w, además las bandas de absorción en 1628 cm^{-1} y 1658 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces de adsorción del agua con la vibración del ion OH⁻.

En tanto el espectro de IR de la magnetita flotada en presencia de $300\ \mu\text{L}$ de BEP muestra como principal diferencia al de $250\ \mu\text{L}$ de BEP la presencia de un intenso pico en 872 cm^{-1} asignado al enlace Fe - O de la goetita, mientras el correspondiente a la vibración del enlace Fe - O de la lepidocrocita en 419 cm^{-1} disminuye significativamente, en 571 cm^{-1} se tiene la vibración del enlace Fe - O de la magnetita mientras el pico en 726 cm^{-1} se puede atribuir a la presencia del enlace Fe - CO_3^{2-} de la presencia de carbonatos de hierro. Estas son las principales especies depresoras de la superficie de magnetita, la especie lepidocrocita y los carbonatos de hierro.

IV.6 Flotación de Fe_3O_4 a pH 10.0 con BEP

En esta sección se presentan los resultados de la flotación de magnetita con diferentes proporciones de Bis (2 etil hexil) fosfato 50, 100, 200 y 300 μL ajustando el pH en 10.0. La figura 4.30 muestra las curvas de recuperación acumulativa.

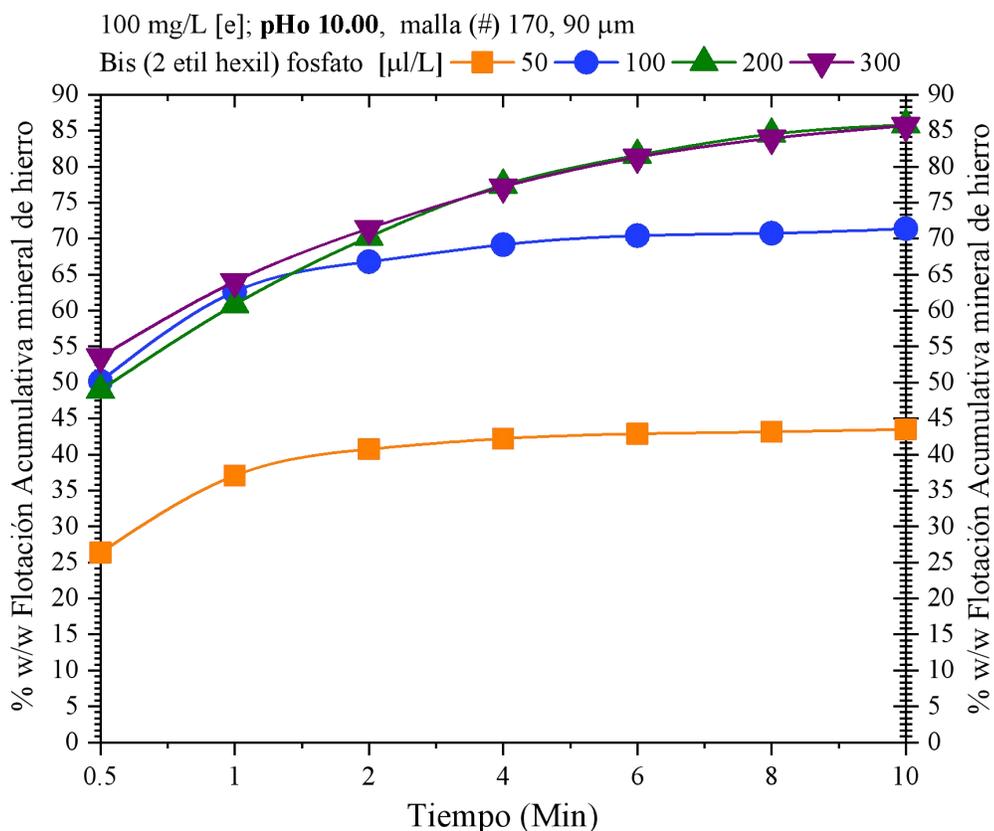


Figura 4.30 % w/w Flotación acumulativa de Fe_3O_4 a pH 10, 100 mg/L de espumante [e].
En función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μm).

Se observa que empleando tanto 200 μL como 300 μL de BEP a pH 10.0 la máxima recuperación lograda fue del 85.7 % w/w, estos datos son bastante similares a los presentados en la sección IV.5. con diferencia que se usó un pH de 8.4.

Estas pruebas se realizaron como un medio de verificación de que la magnetita puede flotar a pH 10 alcalino y con 200 o 300 μL de BEP usando partículas de la malla 170 (90 μm), menores proporciones no permiten obtener eficientes recuperaciones ya que con 50 μL se obtiene un 43 % w/w mientras con 100 μL se obtiene 71 % w/w.

Durante el desarrollo de la flotación al inicio y al final se monitorea el pH, el potencial óxido reducción convirtiendolo a potencial pulpa (Eh) mediante la adición de + 242 mV al valor medido, esto para referir al electrodo estándar de hidrógeno (standar hydrogen electrode SHE), siguiendo durante toda la etapa de acondicionamiento el comportamiento de la pulpa de flotación.

Tanto la adición del espumante como el mineral generan muy poco cambio en el pH, posteriormente se adiciona solución de NaOH 1M para llevar el pH a 10.0 y a continuación él agrega BEP, este causa la disminución del pH y llega hasta 4.2 cuando se adicionan 300 μL de BEP. Con 200 μL se alcanza un pH de 6.75, tanto 50 como 100 μL no generan cambios significativos al pH, de las pruebas realizadas a pH 8.4 sección IV.5 se encontró que el pH alcalino es apropiado para la flotación de magnetita por tal se decidió llevar al pH de la pulpa hacia ambientes más alcalinos tal como muestra la figura 4.31.

Al finalizar la flotación (después de 10 minutos) el pH disminuye, y esto sucede para todas las concentraciones quedando el pH en alrededor de 9.0. Los iones OH^- se consumen reaccionando con la superficie de la magnetita modificando su última capa atómica generando oxihidróxidos de hierro, el BEP actúa como un agente oxidante de la superficie del mineral en específico del hierro pasando de Fe^0 a hierro ferroso o férrico y a su vez estos forman hidróxidos de hierro acuoso tal como lo establece el comportamiento termodinámico descrito por los diagramas Eh-pH de la figura 4.32.

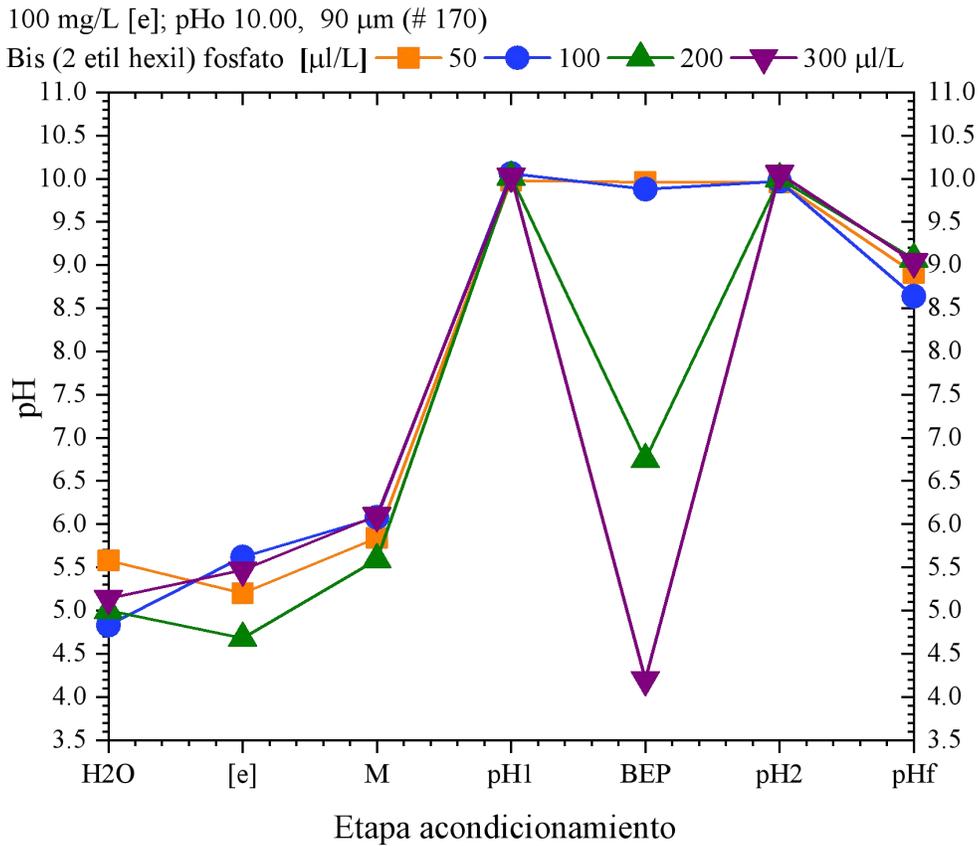


Figura 4.31 Variación del pH de pulpa en presencia de 100 mg/L de espumante [e] y Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP), mineral # 170 (90 μm) pH alcalino.

La figura 4.32 muestra el diagrama de pourbaix para la magnetita y las especies de hidróxido de hierro acuosas formadas de la oxidación del elemento metálico esto en potenciales de pulpa oxidantes, para esta sección experimental IV.6 el Eh se encuentra alrededor de entre +75 mV y +150 mV.

Cinco son las especies acuosas de hierro que pueden formarse a partir de la magnetita, el $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}(\text{a})$, $\text{FeO}_2(-\text{a})$, $\text{Fe}(\text{OH})(+\text{a})$, $\text{HFeO}_2(-\text{a})$ o ion ferroso $\text{Fe}(+2\text{a})$ donde (a) indica

acuoso, cuando no tiene carga es un acuoso neutro, (+a) indica un acuoso catiónico con carga positiva, (-a) indica un anión con carga negativa.

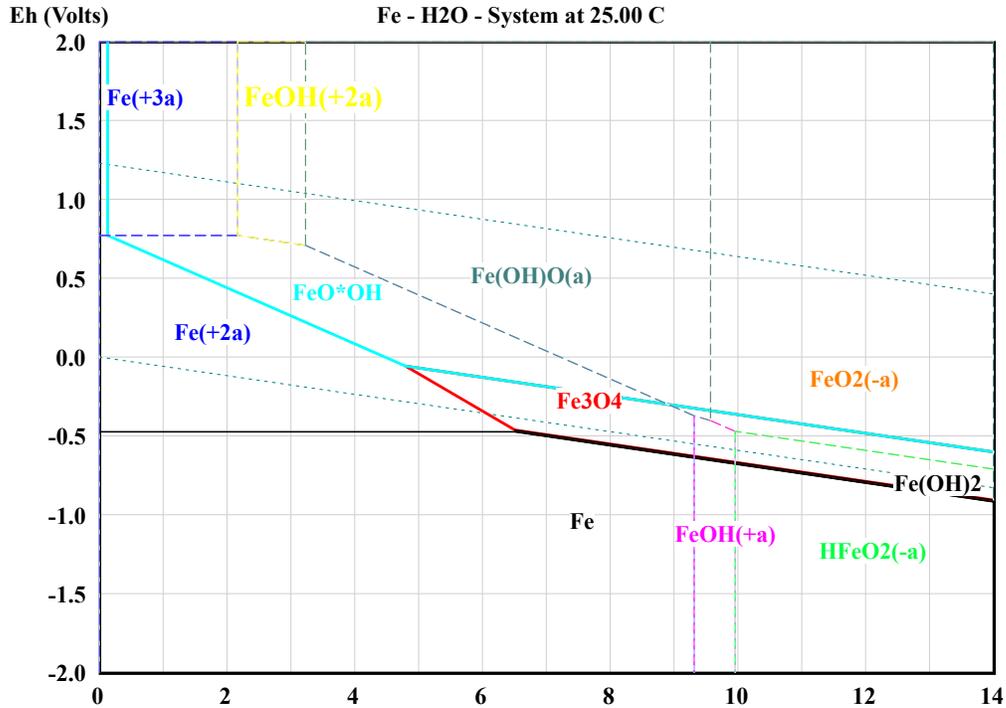


Figura 4.32 Diagrama Eh - pH del sistema Fe - H₂O. 1 M a 25 °C 1 atm de presión comportamiento de la magnetita.

De las condiciones de flotación el ion acuoso de hierro resultado de la oxidación generada por el BEP y que es más estable en potenciales negativos y se trata del Fe(OH)(+a) y en potenciales positivos el FeO₂(-a) y Fe(OH)O(a) que son los potenciales de pulpa obtenidos en esta parte experimental (+75 mV a +150 mV) estas son las especies acuosas más estables resultado de la oxidación del hierro de la magnetita por efecto de la presencia del Bis (2 etil hexil) fosfato que actúa como agente oxidante del hierro.

La figura 4.33 muestra el % w/w de recuperación acumulativa de magnetita en función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato a pH 10.0. Se observa que la óptima

concentración es 200 μL de BEP, esto después de 10 minutos de flotación, el uso de 300 μL de BEP mantiene la eficiencia de flotación en la celda denver de laboratorio.

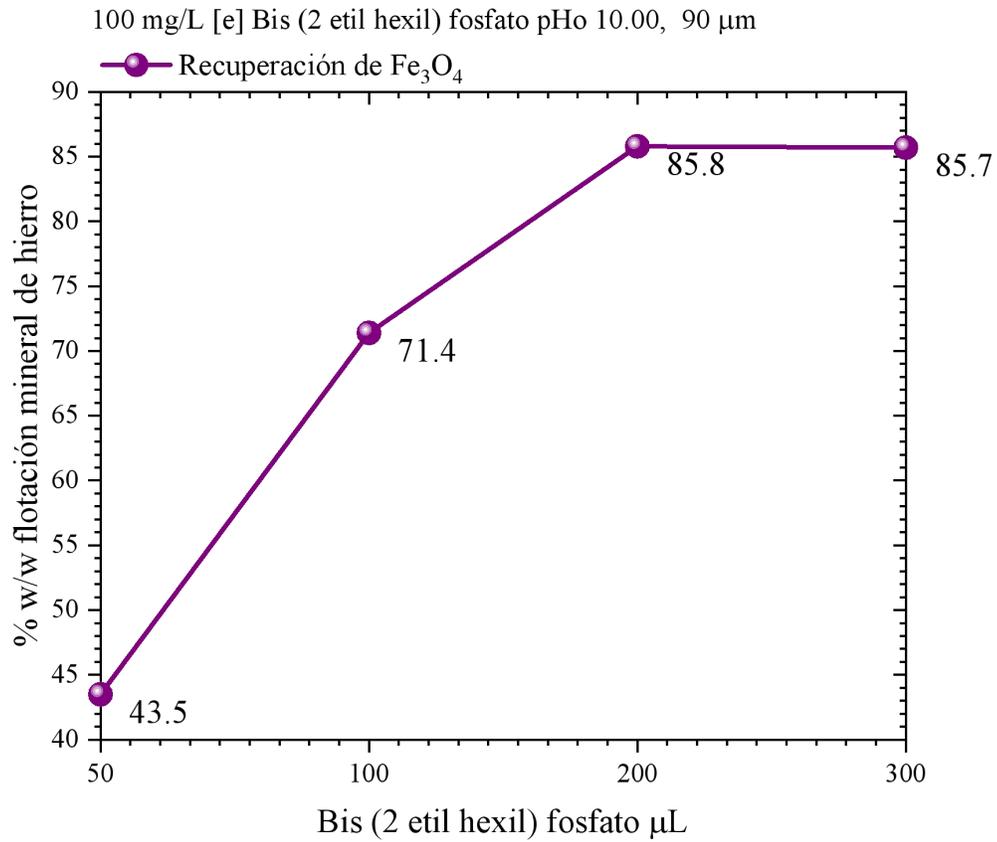


Figura 4.33 % w/w Flotación acumulativa de Magnetita en función de la concentración de Bis (2 etil hexil) fosfato. pH 10.0, 100 mg/L [e], partículas de la malla 170 (90 μm).

IV.7 Efecto del tamaño de partícula en la flotación

Se ha visto en secciones anteriores que la flotación de magnetita se puede efectuar con mucha eficiencia con un pH alcalino 8.4 y 10.0 con partículas a la malla (#) 170 esto es un tamaño de alrededor de 90 μm empleando bis (2 etil hexil) fosfato. En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de flotación evaluando el papel del tamaño de partícula en la separación de Fe_3O_4 . La figura 4.34 muestra las curvas de flotación acumulativa de magnetita en presencia del 100 mg/L de espumante aceite de pino, 300 μL de Bis (2 etil hexil) fosfato a un pH 10.0 y evaluando el tamaño de partícula. Se observa que en general todos los tamaños de partícula usados para la flotación ya sean malla #400 (37 μm), #325 (45 μm), #270 (53 μm) presentan mejores recuperaciones de magnetita logrando un valor promedio de alrededor del 95% w/w respecto a la prueba usando partículas de la malla 170 (90 μm).

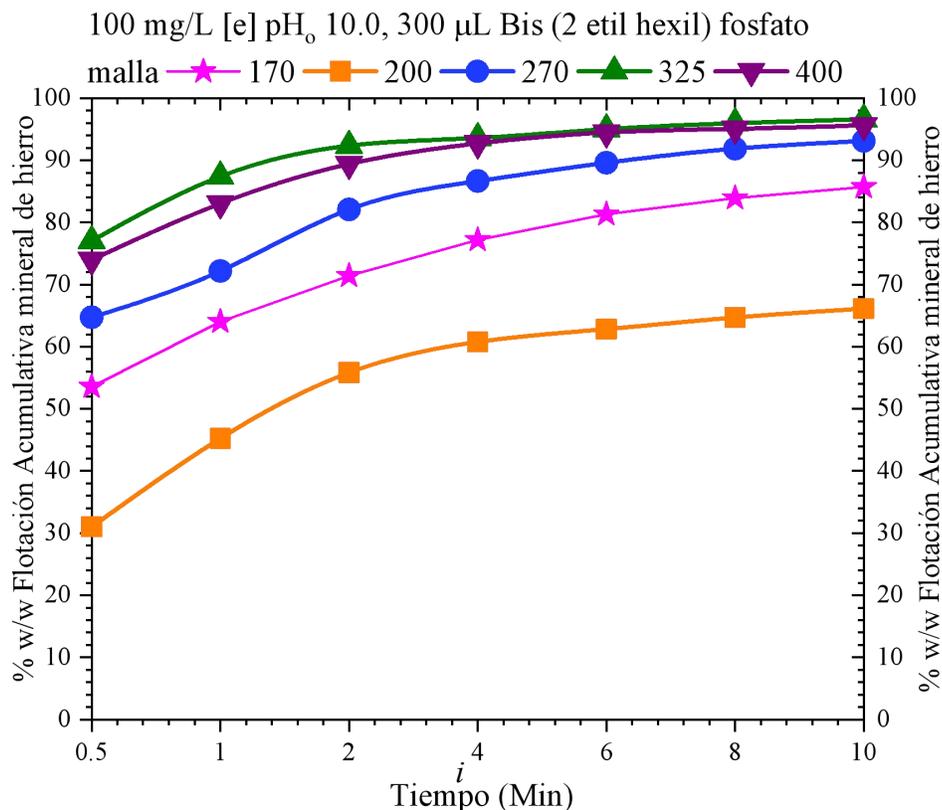


Figura 4.34 % w/w Flotación acumulativa de magnetita. Efecto del tamaño de partícula.

En tanto para las partículas de la malla 200 (75 μm) el % w/w de flotación se sale de la tendencia, esto a pesar de las mismas condiciones de flotación y una diferencia de 15 μm entre las partículas de la malla 170 (90 μm). La flotación con partículas de la malla 200 alcanza un máximo del 66% w/w mientras la malla 170 el 85 %, esto con un pH 10 y 300 μl de Bis (2 etil hexil) fosfato.

Esta diferencia de flotación se ve influenciada por la naturaleza superficial y la adsorción del Bis (2 etil hexil) fosfato durante la etapa de acondicionamiento. Esta característica puede deberse a la variación del pH durante la adsorción del BEP como muestra la figura 4.35

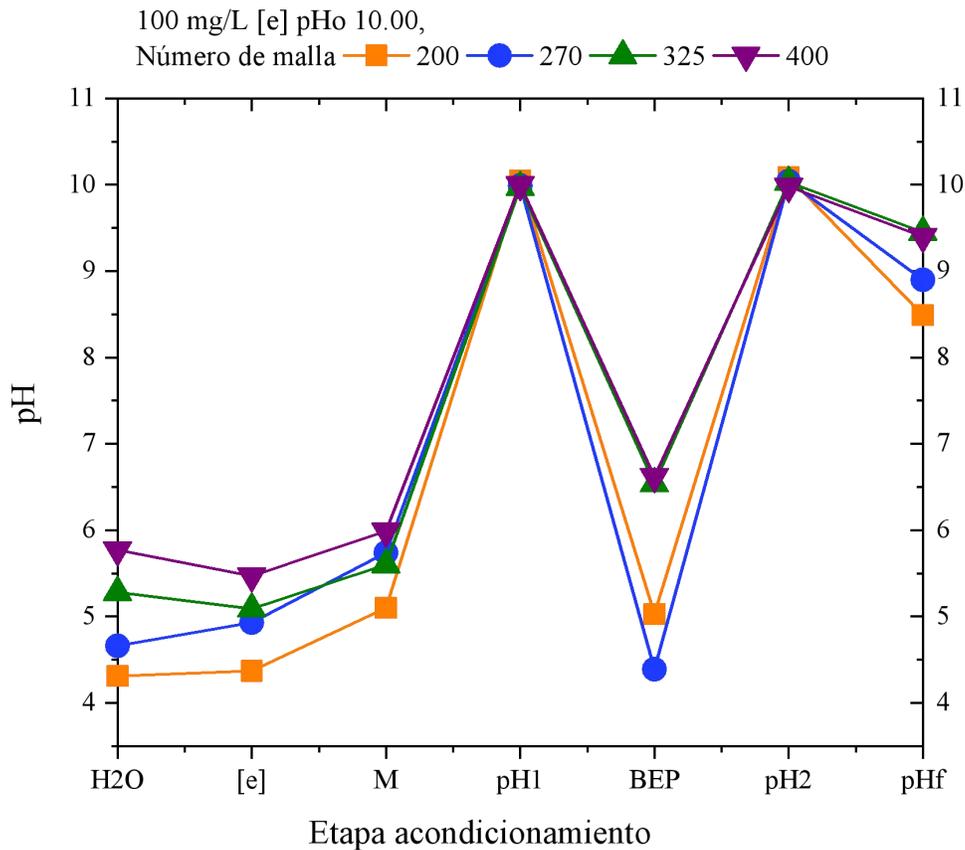


Figura 4.35 Variación del pH de pulpa empleando dferantes tamaño de partícula; condiciones de 100 mg/L [e]: 300 μl de BEP, pH 10.0.

Cuando se adiciona el BEP a la pulpa de flotación este disminuye el pH, cabe mencionar que para las pruebas de evaluación del tamaño de partícula primero se ajusta el valor del pH en 10.0 con NaOH 1M como muestra la figura 4.35, posteriormente se agrega el BEP y el pH decrece, pero la disminución es más pronunciada cuando el tamaño de partícula es de la malla 200 y 270 tal como se aprecia en la figura 4.35.

Esto puede influir en la flotación de magnetita tal como se muestra en la figura 4.35 donde para las partículas de la malla 200 se tiene el menor porcentaje de flotación, después de agregar el BEP el pH se lleva nuevamente a 10.0 y se inicia la prueba, el pH en todos los casos al concluir la prueba tiende a disminuir esto es debido al consumo de los iones OH^- formando hidróxidos de hierro sólidos en la superficie del mineral así como oxihidróxidos de hierro acuoso $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}(\text{a})$ y dióxido de hierro $\text{FeO}_2(-\text{a})$.

El potencial de pulpa de estas pruebas de flotación es similar a lo reportado en la sección IV.6. El Eh de inicio de flotación es alrededor +84 mV y al concluir la prueba tiende a incrementar su valor oxidante quedando entre +114 mV y +162 mV para la prueba con la malla 200.

En lo que respecta a la la conductividad eléctrica K ($\mu\text{S}/\text{cm}$) al inicio de la flotación en general para todos los tamaños de partícula evaluados es de 193 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y al concluir la flotación es de 78 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respecto a las pruebas anteriormente reportadas para este caso la conductividad eléctrica disminuye en mayor proporción, esto indica que gran parte de las moléculas de BEP abandonan la celda de flotación en el concentrado

La superficie del mineral de magnetita obtenida en el concentrado, en condiciones de flotación pH 10.0, 100 mg/L de espumante, 300 μL de Bis (2 etil hexil) fosfato y a

diferentes tamaños de partícula #200 (75 μm), #270 (53 μm), #325 (45 μm), #400 (37 μm) se analizaron con espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR.

La figura 4.36 presenta los espectros obtenidos. El correspondiente a la malla 200 que fue con el que menos flotación se obtuvo, alrededor del 66% w/w, muestra las señales características de los enlaces Fe - O de la lepidocrocita en 450 cm^{-1} y de la magnetita en 557 cm^{-1} .

En 688 cm^{-1} se observa un intenso pico asignado al enlace Fe - O de la Akaganeita, además de estos oxihidróxidos presentes en la superficie de la magnetita se presenta una señal de 876 cm^{-1} y que no se encuentra en el resto de los espectros de IR de la figura 4.36 y que corresponde a los enlaces Fe - O de la goetita por lo cual la presencia de esta fase contribuye a deprimir en mayor grado al mineral de magnetita.

En 1538 cm^{-1} se presenta un intenso y ancho pico este se asigna a la formación de enlaces Fe-carbonato debido a la descomposición del ion Bis (2 etil hexil) fosfato. Cabe mencionar que las bandas de enlace del BEP no se detectan en ninguno de los espectros de IR de la figura 4.36 además de la presencia de carbonatos en la superficie de magnetita se detectó en el enlace del ion OH^- debido a la adsorción de agua denotado por el modo de vibración de flexión ubicado en 1630 cm^{-1} .

En 1033 cm^{-1} se presenta un relativo intenso pico asignado a la adsorción del Bis (2 etil hexil) fosfato. En lo que respecta al espectro correspondiente a la magnetita de la malla (#) 270 flotada a pH 10.0 y en presencia de 300 μL de BEP, este presenta las señales de vibración característica de los enlaces Fe - O de la lepidocrocita en 450 cm^{-1} de la magnetita en 557 cm^{-1} y de Akaganeita en 689 cm^{-1} . La presencia del ion carbonato derivado de la descomposición del BEP de fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$, fórmula química $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O})_2\text{POOH}$ la banda de absorción se presenta en 1526 cm^{-1} .

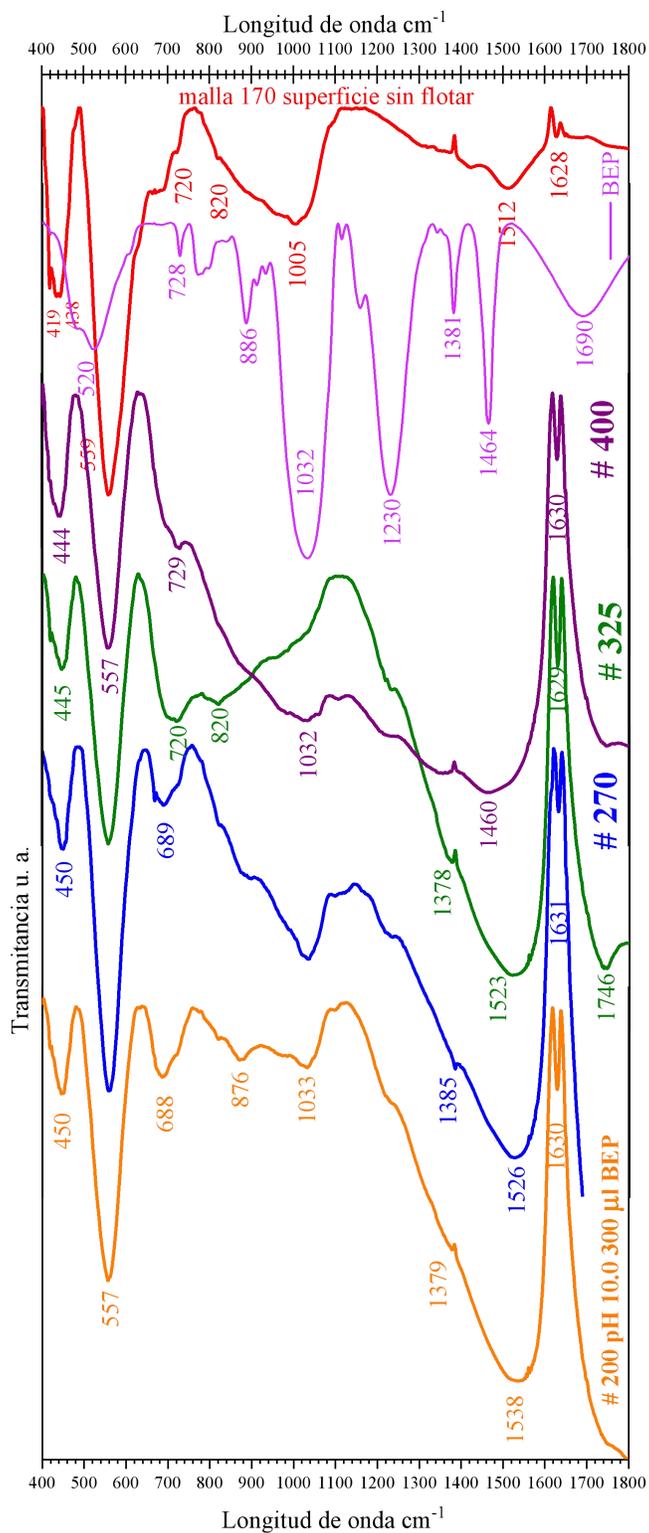


Figura 4.36 Espectros de Infrarrojo de mineral de magnetita, efecto del tamaño de partícula, pH 10.0, 300 µl de Bis (2 etil hexil) fosfato

En 1033 cm^{-1} se presenta una relativa intensa señal de vibración atribuida a los enlaces del Bis (2- etil hexil) fosfato para el tamaño de partícula # 270 la recuperación fue del 93% w/w. Cuando la flotación de magnetita se lleva a cabo con partículas de la malla 325, pH 10.0, 300 μL de BEP se obtiene una eficiencia de separación del 96.6% el espectro de IR mostrado en la figura 4.36 tiene bandas de adsorción de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ en 445 cm^{-1} , De la vibración de los enlaces de la magnetita Fe_3O_4 en 557 cm^{-1} , la señal del ión carbonato libre en la superficie identificado con el enlace ancho e intenso pico en 1523 cm^{-1} .

No se encuentra presente la banda de vibración del enlace Fe - O de la Akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$. Pero se localiza un pico que no se presenta ni en el espectro de IR de la malla 200 ni en el de la malla 270, ni en ninguno de los espectros antes analizados y es el correspondiente al enlace Fe - CO_3^{2-} en 729 cm^{-1} de la formación de siderita (carbonato de hierro).

Se observa además la adsorción de moléculas de agua a la estructura de la magnetita determinado por la banda de vibración de estiramiento asimétrica del enlace Fe-OH en 1629 cm^{-1} .

La presencia del BEP adsorbido a la superficie del mineral se asocia a la vibración localizada en 1033 cm^{-1} . El espectro de IR de la malla 400 es bastante similar al de la #325 inclusive la eficiencia de flotación cuando se usan partículas de la #400 es del 95.6% w/w es decir la misma recuperación que para la malla 325.

Conclusiones

- El mineral empleado en este trabajo de investigación es una magnetita Fe_3O_4 la cual presenta diferentes intensidades de picos característicos con el tamaño de partícula estos muestran una morfología constituida por bordes lisos, fracturas concoideas y secciones rugosas.
- El mineral en promedio contiene un % w/w de hierro del 66.02 %, y 30.60 % de oxígeno e impurezas minoritarias como calcio, magnesio, aluminio, carbono los cuales pueden formar fases cristalinas minoritarias pero no detectadas por DRX el espectro de IR de la magnetita revela la presencia de los enlaces Fe - O de la magnetita $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}_2 \text{O}_4$ en 559 cm^{-1} y enlaces Fe-O de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ en 419 cm^{-1} , 438 cm^{-1} los óxidos absorben ligeramente agua localizada con la banda de absorción en 1628, en 1512 cm^{-1} se detecta el enlace C-C en 1005 cm^{-1} se puede atribuir a los enlaces Ca-O y Al-O impurezas detectadas en MEB-EDS.
- En minerales de una sola fase por ejemplo la magnetita de este estudio se puede flotar adecuadamente empleando 150 mg/L de xantato amílico de potasio (XAP) y 100 mg/L de espumante aceite de pino y la eficiencia de flotación depende del tamaño de partícula, de la absorción del colector y de su respectiva oxidación en la superficie del mineral resultando esto último clave en el éxito o fracaso de la flotación de mineral de magnetita a diferentes tamaños de partícula.
- El xantato amílico de potasio puede emplearse como un eficiente colector de magnetita y funciona mejor cuando el pH de flotación es 9.0 un potencial de pulpa de +140 mV, con partículas de tamaño de 90 μm y concentraciones de XAP de 300 y 400 mg/L logrando eficiencias de flotación del 83 y 84% w/w respectivamente, mayores proporciones de XAP no mejoran la flotación incluso afectan al proceso.

- El estado superficial de la partícula revela una alta hidratación de la superficie lo cual ayuda a la flotación resultando en la adsorción del colector, ésta se detectó con los análisis de FTIR con señales intensas en 1618 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} .
- El Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) disuelto en la pulpa de flotación genera un pH ácido e incrementa la acidez con el aumento de la proporción del BEP en bajas concentraciones de tan solo $100\text{ }\mu\text{L}$ de BEP puede lograr una máxima recuperación de magnetita del 57.2% w/w debido a la formación del oxihidróxido de hierro de akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ detectado por FTIR y se detectó solamente en estas partículas obtenidas en la flotación bajo estas condiciones, un pH ácido de 3.93, un potencial de pulpa de $+408\text{ mV}$. Mayores proporciones de BEP deprimen la superficie de magnetita obteniendo menores recuperaciones menores del 50% menos de flotación.
- La flotación de magnetita con Bis (2 etil hexil) fosfato a pH alcalino 8.4 es más eficiente que a pH ácido, la óptima concentración de BEP fue $250\text{ }\mu\text{L}$, logrando una separación del 83% w/w, esto es debido a la presencia superficial de los enlaces Fe-O de la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, magnetita Fe_3O_4 y akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ detectados mediante espectroscopia de infrarrojo con las bandas en 451 cm^{-1} , 560 cm^{-1} y 680 cm^{-1} respectivamente. En tanto la flotación decrece debido a la hidrofiliación superficial del mineral de magnetita por efecto de la disminución de la intensidad de las bandas de absorción de los enlaces de Fe - O de la lepidocrocita y magnetita y la presencia de carbonatos de hierro es responsable de la disminución de la flotación del mineral.
- La flotación de magnetita con Bis (2 etil hexil) fosfato a pH 10.0 resulta efectiva obteniéndose un 85.8% w/w de separación, a este valor de pH junto con el BEP refuerzan la hidrofobicidad del mineral y permiten su flotación no obstante se tiene

un tamaño de partícula relativamente grande 90 μm (#170). La formación de hidróxidos superficiales y acuosos promovidos por la acción del BEP promueven el éxito de la flotación, las especies acuosas formadas por la oxidación del hierro de la magnetita causado por el BEP son el oxihidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}(\text{a})$ y el ion dióxido de hierro (III) $\text{FeO}_2(-\text{a})$ especies detectadas mediante el uso de la termodinámica con los diagramas Eh-pH.

- El tamaño de partícula influye significativamente en la eficiencia de flotación en condiciones de pH 10.0, 300 μL de Bis (2 etil hexil) fosfato la máxima recuperación fue del 95.6% w/w para las partículas de la malla 325 y 400, así también la malla 270 presenta muy buenas recuperaciones 93% w/w. Mientras que las partículas de la malla 200 y 170 (75 y 90 μm) las recuperaciones son relativamente menores siendo 66% w/w y 85% w/w.
- El tamaño de partícula sí influye y esto está asociado a la adsorción del colector a la superficie el oxidación superficial causada por él Bis (2 etil hexil) fosfato (BEP) creando una superficie con varios oxihidróxidos, hidróxidos y óxidos responsables de la escasa flotación siendo estos presentes con las bandas de absorción en 450 cm^{-1} , 557 cm^{-1} , 668 cm^{-1} y 876 cm^{-1} correspondientes a lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, magnetita Fe_3O_4 akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$ y goetita $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Estos oxihidróxidos de hierro, akaganeita y goethita, no se presentan en los espectros de IR de la malla 325 ni en el de la #400 partículas donde se obtuvo la mayor recuperación por lo que estos compuestos de hierro son los responsables de la disminución de la flotación causando la depresión de la pirita..El pico que sí está presente es el del enlace Fe-CO_3^{2-} de las siderita (carbonato de hierro) en 729 cm^{-1} junto con el del ion carbonato libre en la superficie con un solo ancho e intenso pico centrado en 1523 cm^{-1} .

Bibliografía.

- [1] Tudu, K., Pal, S., Mandre, N.R., 2018. Comparison of selective flocculation of low grade goethitic iron ore fines using natural and synthetic polymers and a graft copolymer.
- [2] Zhang, X., Gu, X., Han, Y., Parra-´Alvarez, N., Claremboux, V., Kawatra, S.K., 2021. Flotation of Iron Ores: A Review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 42, 184–212.
- [3] Veloso, C.H., Filippov, L.O., Filippova, I.V., Ouvrard, S., Araujo, A.C., 2020. Adsorption of polymers onto iron oxides: Equilibrium isotherms. *J. Mater. Res. Technol.* 9, 779–788.
- [4] Yellishetty, M., Ranjith, P.G., Tharumarajah, A., 2010. Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable? *Resour. Conserv. Recycl.* 54, 1084–1094.
- [5] Kawatra, S.K., Ripke, S.J., 2002. Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization. *Int. J. Miner. Process.* 65, 141–149.
- [6] Veloso, C.H., Filippov, L.O., Filippova, I.V., Ouvrard, S., Araujo, A.C., 2018. Investigation of the interaction mechanism of depressants in the reverse cationic flotation of complex iron ores. *Miner. Eng.* 125, 133–139.
- [7] Filippov, L.O., Filippova, I.V., Severov, V.V., 2010. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Miner. Eng.* 23, 91–98
- [8] Zhang W.C. , R. Honaker, Y.G. Li, J.X. Chen, The importance of mechanical scrubbing in magnetite-concentrate reverse-flotation, *Miner. Eng.* 69 (2014) 133–136.
- [9] Yang, Z., Teng, Q., Liu, J., Yang, W., Hu, D., & Liu, S. (2019). Use of NaOL and CTAB mixture as collector in selective flotation separation of enstatite and magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 570, 481-486.

- [10] Xiong, D., Liu, S., & Chen, J. (1998). New technology of pulsating high gradient magnetic separation. *International journal of mineral processing*, 54(2), 111-127.
- [11] Araujo, A. C., Viana, P. R. M., & Peres, A. E. C. (2005). Reagents in iron ores flotation. *Minerals engineering*, 18(2), 219-224.
- [12] Sahoo, H., Kar, B., Rath, S. S., Rao, D. S., & Das, B. (2014). Processing of banded magnetite quartzite (BMQ) ore using flotation techniques. *Powder Technology*, 256, 285-292.
- [13] Filippov, L. O., Filippova, I. V., & Severov, V. V. (2010). The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering*, 23(2), 91-98.
- [14] Rao, K., Dwari, R. K., Lu, S., Vilinska, A., & Somasundaran, P. (2011). Mixed anionic/non-ionic collectors in phosphate gangue flotation from magnetite fines. *Open Mineral Processing Journal*, 4(1), 14.
- [15] Rao, K. H., & Forssberg, K. S. E. (1997). Mixed collector systems in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 51(1-4), 67-79.
- [16] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses* (Vol. 664). Weinheim: Wiley-vch.
- [17] Dana, J. D. (2022). *A system of mineralogy*. BoD–Books on Demand.
- [18] Fonseca, H., Gonzales, E., Ortiz, C., & Parra, C. (2015). Caracterización de una magnetita mineral y su aplicación en fluidos magnéticos.
- [19] Nakhaei, F., & Irannajad, M. (2018). Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral processing and extractive metallurgy review*, 39(2), 89-124.
- [20] Rao, S. R. (2013). *Surface chemistry of froth flotation: Volume 1: Fundamentals*. Springer Science & Business Media.

- [21] Finch, J. A., & Dobby, G. S. (1990). Column flotation. *Flotation Science and Engineering*, 291-329.
- [22] Uwadiale, G. G. O. O. (1992). Flotation of iron oxides and quartz—a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 11(3), 129-161.
- [23] Zhang, X., Han, Y., Sun, Y., Lv, Y., Li, Y., & Tang, Z. (2020). An novel method for iron recovery from iron ore tailings with pre-concentration followed by magnetization roasting and magnetic separation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41(2), 117-129.
- [24] Iwasaki, I. (1983). Iron ore flotation, theory and practice. *Mining Engineering*, 35(6), 622-631.
- [25] Filippov, L. O., Severov, V. V., & Filippova, I. V. (2014). An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International journal of mineral processing*, 127, 62-69.
- [26] Rao, S. R., & Rao, S. R. (2004). Flotation kinetics and fine particle flotation. *Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: Fundamentals*, 675-702.
- [27] Houot, R. (1983). Beneficiation of iron ore by flotation—review of industrial and potential applications. *International Journal of mineral processing*, 10(3), 183-204.
- [28] Fan, Y., Jing, L., & Zhu, S. (2011). Research and application status of reverse flotation collectors for refractory iron ore. *Shandong Metallurgy*, 6(6).
- [29] Sun, Z. X., Su, F. W., Forsling, W., & Samskog, P. O. (1998). Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension. *Journal of colloid and interface science*, 197(1), 151-159.
- [30] Ma, M. (2012). Froth flotation of iron ores. *Int. J. Min. Eng. Miner. Process*, 1(2), 56-61.

- [31] Filippov, L. O., I. V. Filippova, and V. V. Severov. 2010. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering* 23 (2):91–98.
- [32] DeVaney, F. D. 1985. Ore preparation and concentration methods. In *SME mineral processing Handbook*, ed. N. L. Weiss. Section 20. New York: Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.
- [33] Oyarzun, F. C. 2013. Modificaciones del proceso de flotación inversa de hierro en celdas neumáticas de Planta Magnetita. Valparaíso, Chile: Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería
- [34] Yuan, Z., Y. Han, and W. Yin. 2007. Status quo and development orientation of China's refractory ore resource utilization. *Metal Mine* 1:01.
- [35] Zhao, C., Z. Yahui, and C. Yongdan. 2012. Reverse flotation of quartz from magnetite ore with modified sodium oleate. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 34 (5):320–30.
- [36] Forsmo, S. P. E., S. E. Forsmo, B. M. T. Björkman, and P. O. Samskog. 2008. Studies on the influence of a flotation collector reagent on iron ore green pellet properties. *Powder Technology* 182:444–52.
- [37] Nakhaei, F., and M. Irannajad. 2018. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 39 (2):89–124.
- [38] Liu, W., W. Liu, B. Wang, H. Duan, X. Peng, X. Chen, and Q. Zhao. 2019a. Novel hydroxy polyamine surfactant N-(2-hydroxyethyl)-N-dodecylethanediamine: Its synthesis and flotation performance study to quartz. *Minerals Engineering* 142:105894
- [39] Weng, X., G. Mei, T. Zhao, and Y. Zhu. 2013. Utilization of novel ester-containing quaternary ammonium surfactant as cationic collector for iron ore flotation. *Separation and Purification Technology*.

- [40] Huang, Z., H. Zhong, S. Wang, L. Xia, W. Zou, and G. Liu. 2014. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1, 2-bis (dimethyl-dodecyl-ammonium bromide). *Chemical Engineering Journal* 257:218–28.
- [41] Wang, Y., and J. Ren. 2005. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. *International Journal of Mineral Processing* 77 (2)
- [42] Chen, P., Y. Hu, Z. Gao, J. Zhai, D. Fang, T. Yue, and W. Sun. 2017. Discovery of a novel cationic surfactant: Tributyltetradecyl-phosphonium chloride for iron ore flotation: From prediction to experimental verification. *Minerals* 7 (12):240
- [43] Zhang, C., and H. Dai. 2012. Current situation and future development of the collector for reverse flotation of iron ore. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources* 2:3–6.
- [44] Liu, J., J. Zhang, and J. Liu. 2007. Status quo of iron ores flotation reagent. *China Mining Magazine* 16 (2):106–08.
- [45] Chen, X., & Peng, Y. (2018). Managing clay minerals in froth flotation—A critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(5), 289-307.
- [46] McDonald, J. E., & Kawatra, S. K. (2017). Agglomeration of hematite concentrate by starches. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 38(1), 1-6.
- [47] Pradip, I. (1994). Reagents design and molecular recognition at mineral surfaces. *Reagents for Better Metallurgy*, 245-52.
- [48] Corona-Arroyo, M. A., A. López-Valdivieso, J. S. Laskowski, and A. Encinas-Oropesa. 2015. Effect of frothers and dodecylamine on bubble size and gas holdup in a downflow column. *Minerals Engineering* 81:109–15
- [49] Shen, M., Zhang, G., Liu, J., Liu, Y., Zhai, J., Zhang, H., & Yu, H. (2023). Visible-light-driven photodegradation of xanthate in a continuous fixed-bed photoreactor: Experimental study and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 461, 141833.

- [50] Sun, Z., Lv, W., Song, Y., Zeng, X., & Fu, Z. (2025). Treatment of xanthate flotation reagent wastewater with La/NaTaO₃ composite photocatalyst: Synthesis, degradation and mechanism study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 190, 109300.
- [51] Li, G., Teng, Q., Sun, B., Yang, Z., Liu, S., & Zhu, X. (2021). Synthesis scaly Ag-TiO₂ loaded fly ash magnetic bead particles for treatment of xanthate wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 624, 126795.
- [52] Ozturk, Y. (2023). Electrochemical advanced oxidation for removal of xanthate from flotation process water. *Minerals Engineering*, 202, 108308.
- [53] Sherby, O. D. (1963). *Uranium Alloys: Uranium Metallurgy*. vols. 1 and 2. vol. 1, *Uranium Process Metallurgy* (772 pp. 18); vol.2, *Uranium Corrosion and Alloys* (745pp. 16). WD Wilkinson. Interscience (Wiley), New York, 1962. *Illus. Science*, 139(3561), 1277-1278.
- [54] Sato, T. (1989). Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy*, 22(1-2), 121-140.
- [55] Conover, W. (2009). *Chemistry*, (by Stephen S. Zumdahl and Susan A. Zumdahl).