

MINERALURGIA II



CAPITULO I PRINCIPIOS DE LA FLOTACIÓN DE MINERALES

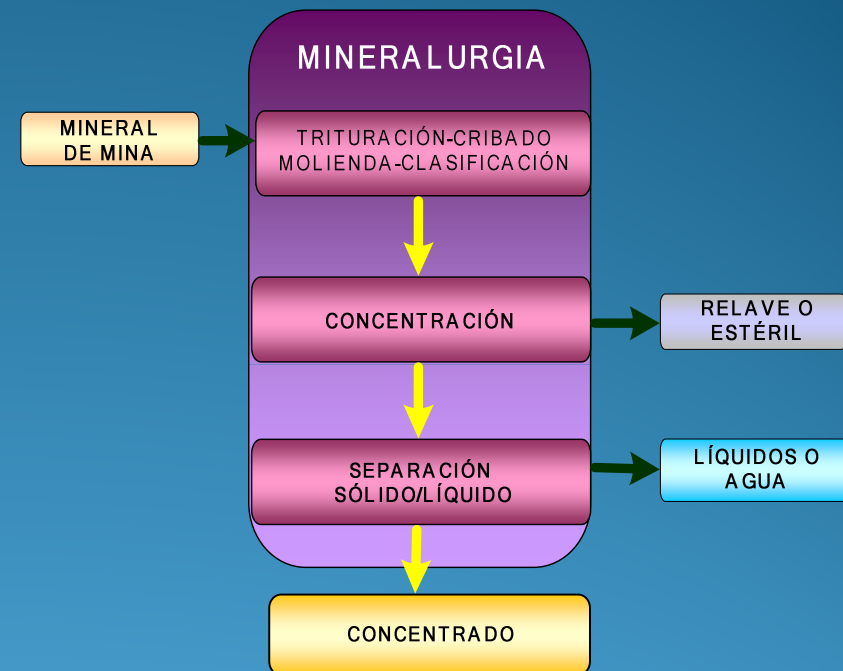
OBJETIVO

Al concluir el estudio de este capítulo, el estudiante será capaz de:

- Definir los principales conceptos que constituyen la base para la comprensión de los principios de la Flotación por espumas de Minerales
- Comprender el rol histórico que cumple la flotación de espumas en la concentración de minerales pobres o de baja ley, haciendo de este modo explotable un yacimiento.
- Comprender y manejar el mecanismo y variables de la flotación de sulfuros.
- Manejar adecuadamente los principios físico-químicos y termodinámicos de la flotación de minerales sulfuros.

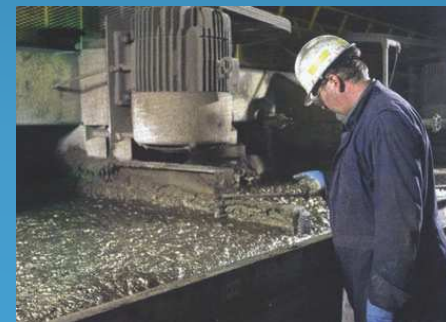
INTRODUCCIÓN

- La **Mineralurgia** es una disciplina (arte y ciencia) que comprende diversos métodos de concentración de minerales y un gran número de operaciones unitarias principales y auxiliares, cuyo objetivo es obtener un producto enriquecido en el metal o especie valiosa y apto para ser sometido a ulteriores tratamientos (metalurgia extractiva) denominado **concentrado**, y un producto empobrecido en dicho metal valioso, denominado **relave**.



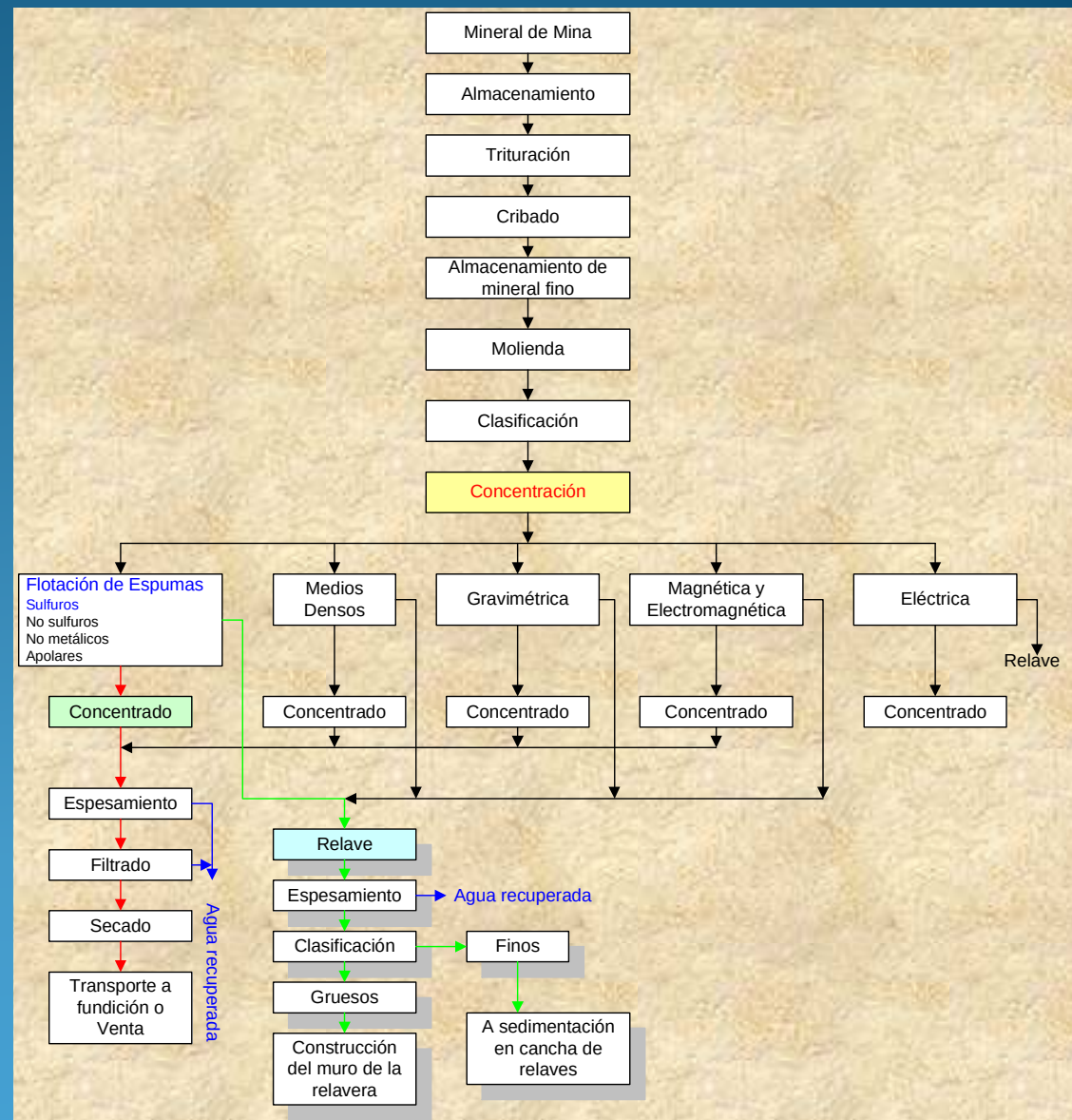
INTRODUCCIÓN

- La **mineralurgia** o técnica de concentración de los minerales utiliza equipos de reducción progresiva de tamaños como trituradoras y molinos, que liberan entre sí las partículas minerales, y equipos de separación física o fisicoquímica en húmedo de las diversas especies valiosas liberadas como celdas de flotación y cribas hidráulicas. Al tratarse de una industria altamente generadora de desechos, emplea así mismo equipos de recuperación y acondicionamiento de efluentes como espesadores, filtros, balsas para disposición ecológica de estériles o relaves, etc., que permiten, además, reciclar el agua de proceso



UBICACIÓN DEL CURSO

- En el desarrollo de los aspectos tecnológicos de la **flotación de minerales**, estudiaremos el control automático de los circuitos de flotación.
- Del mismo modo, se dará los lineamientos generales para realizar investigaciones tecnológicas en este campo y criterios de diseño y optimización de circuitos de flotación.



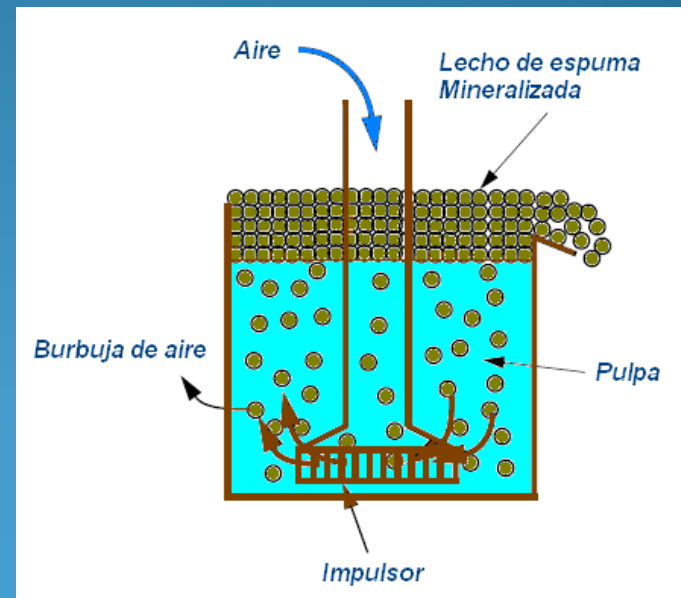
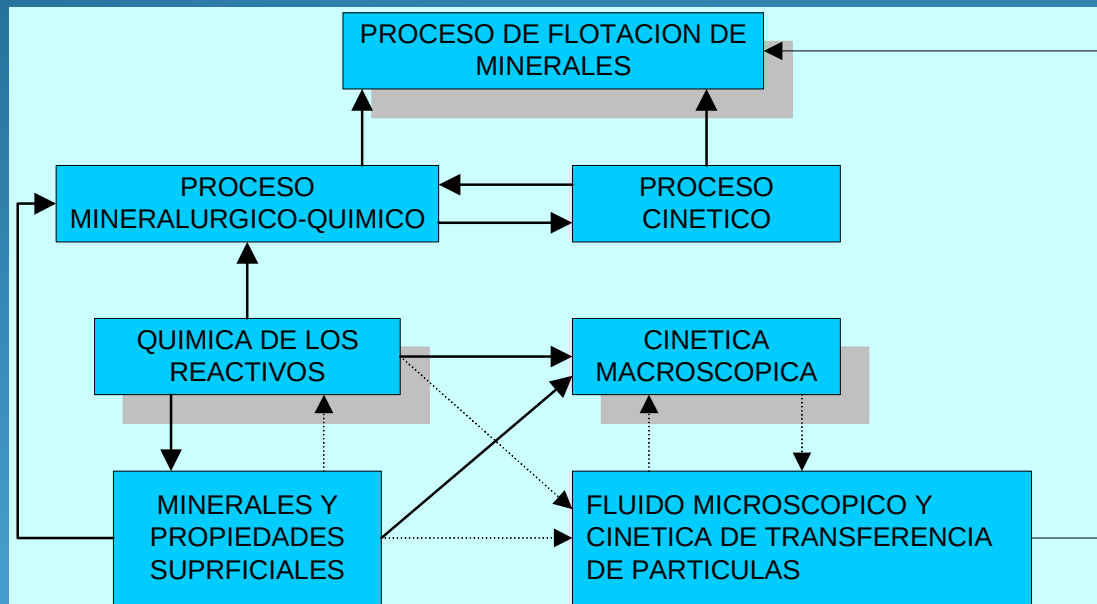
MÉTODOS DE CONCENTRACIÓN

La Mineralurgia está constituida básicamente de dos etapas principales que son:

- La *liberación de los minerales* valiosos de la ganga (Mineralurgia I – Chancado y Molienda), y
- Separación de estos minerales valiosos de la ganga, que comúnmente se le conoce como **Concentración**.
- La mineralurgia está relacionada principalmente con los métodos físicos de concentración, los cuales pueden ser:
 - **Propiedades ópticas** (color, brillo, fluorescencia, etc.), radiactivas, etc., conocido desde muy antiguo como *pallaqueo o escogido a mano*.
 - **Diferencias en gravedad específica** de los minerales, que se le conoce normalmente como *concentración gravimétrica*. Utiliza el movimiento diferencial de los minerales debido a los efectos de masa, por lo general en corrientes hidráulicas.
 - **Diferentes propiedades superficiales** de los minerales que se le conoce como *flotación de espumas*, donde la pulpa se acondiciona con varios reactivos químicos, que hacen a los minerales valiosos ávidos por el aire (hidrofóbicos o aerofílicos) y que los minerales tengan más avidez por el agua y rechacen al aire (aerofóbicos o hidrofílicos), dando lugar a una separación selectiva por transferencia de los minerales valiosos a las burbujas de aire que forman la espuma flotante sobre la superficie de la pulpa, la cual se extrae como concentrado.
 - **Propiedades magnéticas** de los minerales, que se le conoce como *concentración magnética*.
 - **Propiedades de conductividad eléctrica** que se define como *concentración electrostática*.

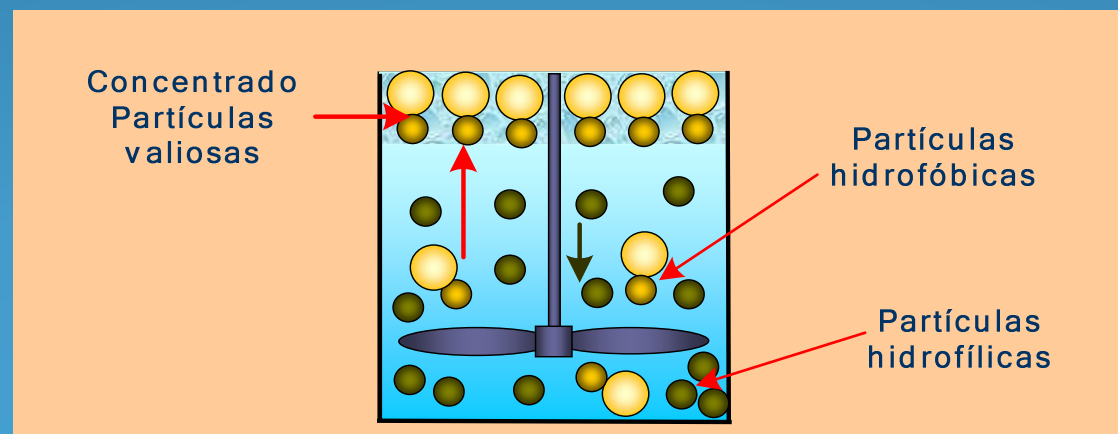
DEFINICIÓN DE FLOTACIÓN DE ESPUMAS

- Se puede definir a la **flotación de espumas** como un proceso **mineralúrgico-químico-cinético**, o también, la flotación de minerales en espumas es **un proceso físico-químico**, cuyo objeto es la separación de especies minerales valiosas de las no valiosas, a través del uso de la adhesión selectiva de burbujas de aire a las partículas minerales valiosas.
- En un proceso de concentración de minerales ideal, la mena mineral se divide en un concentrado enriquecido con el componente útil o valioso y una cola o relave con los minerales que componen la ganga. Por su parte, la estabilidad de la burbuja dependerá del espumante agregado al proceso de flotación. El proceso de flotación de espumas se lleva a cabo en una máquina denominada **Celda de Flotación**.

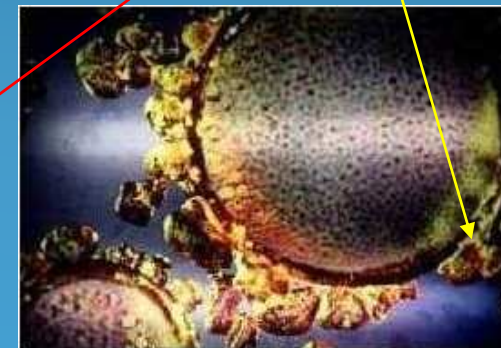
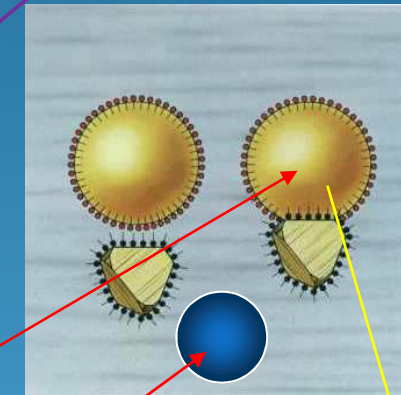
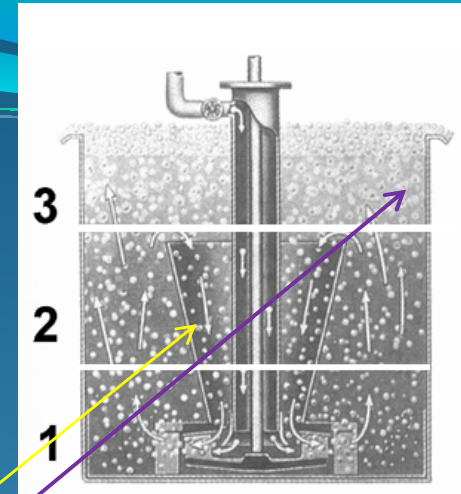
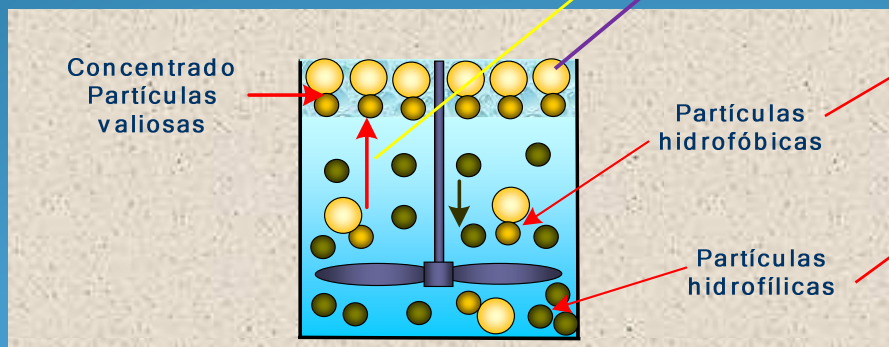


MECANISMOS DE LA FLOTACIÓN DE ESPUMAS

- El proceso de flotación está basado sobre las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de los sólidos a separar. Se trata fundamentalmente de un fenómeno de comportamiento de los sólidos frente al agua, o sea, de mojabilidad de los sólidos.
- Los metales nativos, sulfuros de metales o especies tales como grafito, carbón bituminoso, talco y otros, son poco mojables por el agua y se llaman minerales **hidrofóbicos naturales**.
- Los minerales que son óxidos, sulfatos, silicatos, carbonatos y otros son **hidrofílicos**, o sea, mojables por el agua.
- Además los minerales **hidrofóbicos** son **aerofílicos**, es decir, tienen gran afinidad por las burbujas de aire, mientras que los minerales **hidrofílicos** son **aerofóbicos**, o sea, no se adhieren normalmente a ellas.



- **MINERALES HIDROFÍLICOS.**- Son mojables por el agua, constituidos por: óxidos, sulfatos, silicatos, carbonatos y otros, que generalmente representan la mayoría de los minerales estériles o ganga. Haciendo que se mojen, permanezcan en suspensión en la pulpa para finalmente hundirse.
- **MINERALES HIDROFÓBICOS.**- Son aquellos que no son mojables o son poco mojables por el agua, dentro de ellos tenemos: Los metales nativos, sulfuros de metales o especies tales como: Grafito, carbón bituminoso, talco y otros, haciendo de que evite el mojado de las partículas minerales, que pueden adherirse a las burbujas de aire y ascender



TIPOS DE FLOTACIÓN

Los tipos de flotación pueden ser:

Flotación de espumas.

Flotación por películas.

Flotación por aceites.

Siendo de mayor aplicación en la actualidad, en nuestro País, **la flotación de espumas**, que a su vez puede ser clasificada en:

Flotación directa, cuando en la espuma se tiene al mineral valioso concentrado y en la pulpa el mineral de ganga como relave.

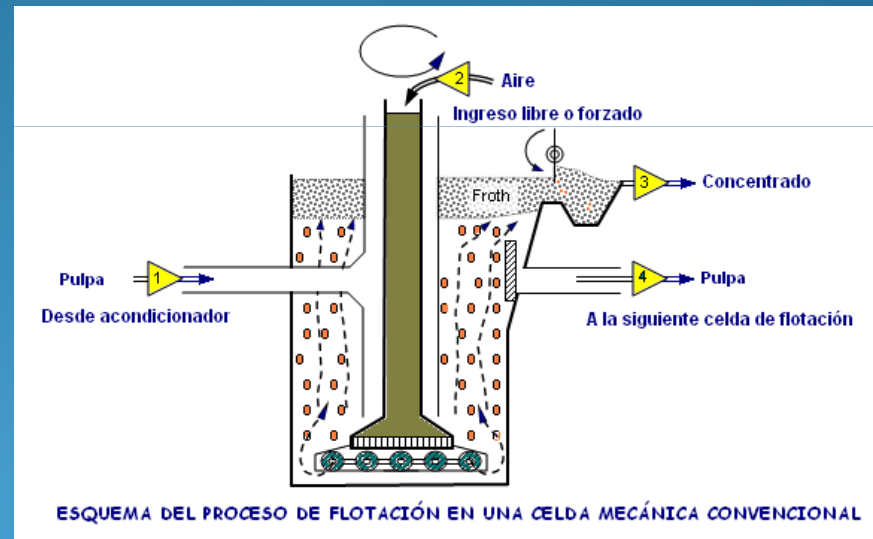
Flotación reversa o inversa, cuando en las espumas se capta a la ganga y en la pulpa queda el mineral considerado de valor como relave que es recuperado posteriormente.

También puede clasificarse en:

Flotación bulk o colectiva, en la cual se obtiene en un concentrado todos los minerales valiosos contenidos en la mena y un relave con el material sin valor o ganga.

Flotación selectiva o diferencial, la cual por la acción selectiva de los reactivos permite obtener en un concentrado un sólo mineral valioso, es decir, en mayor concentración.

Entiéndase por **selectividad** a la fijación preferencial del colector o reactivo heteropolar en la superficie de un determinado mineral valioso.



IMPORTANCIA DE LA FLOTACIÓN DE ESPUMAS

La introducción del proceso de flotación de espumas en los albores del siglo XX revolucionó la industria de los minerales que por su versatilidad se usa y aplica para procesar tonelajes cada vez más grandes y de más baja ley; de ahí que, su importancia radica en que desde su invención está permitiendo el tratamiento de menas complejas de muy baja ley, que de otro modo se habrían considerado menas no económicas.

En cuanto al aspecto tecnológico-científico del proceso Actualmente el proceso de flotación de espumas es utilizado para concentrar minerales sulfuros complejos de Cu-Mo, Cu-Pb-Zn, Pb-Zn, Pb-Zn-Fe, etc.; minerales oxidados de Cu, Pb, Zn, Fe, W, Sn, etc.; minerales sulfuros que contienen Oro; minerales de Plata; minerales industriales no metálicos, azufre, talco, y carbón mineral.

En cuanto al aspecto económico, permite al Estado obtener grandes divisas con las cuales puede desarrollar otros sectores de carácter social, como el sector educación, salud, de defensa, etc., en suma, el desarrollo del País.

En cuanto al aspecto social, genera puestos de trabajo a nivel profesional, técnico y operarios, mejorando la calidad de vida y el desarrollo de los pueblos aledaños a los centros mineros.

En cuanto a lo industrial (fabril) permite el desarrollo de todo tipo de industria desde la metal-mecánica, hasta la textil y alimentaria, empresas financieras, de seguros, de servicios, etc.

La flotación de minerales difícilmente será reemplazada en el tiempo, debido a su relevancia en el procesamiento de minerales y que aún no ha sido medida en su real magnitud, sobre todo cuando influye enormemente en la metalurgia extractiva, lo cual implica que sin la existencia de este proceso, no hubieran podido desarrollarse procesos ulteriores, tales como la tostación, la conversión, la fusión y la refinación. Hoy cada vez permite hacer una reingeniería en la flotación de sulfuros haciendo aplicable la biohidrometalurgia para la extracción más limpia de los metales.

Beneficio (adecuación) de materias primas (pigmentos, caolín, arcillas para cerámica); Medio Ambiente (separación sólido/líquido o líquido/líquido). Tratamiento de compuestos orgánicos (plantas de extracción por solvente), aceites, grasas y colorantes (ágatas). Tratamiento de efluentes que contienen metales pesados (ver abajo), aniones (CN^- , $\text{CrO}_4^{=}$, $\text{AsO}_4^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$, $\text{PO}_4^{=}$, $\text{MoO}_4^{=}$, F^+), complejos y quelatos (galvanoplastia, siderúrgicas, industria minero- metal- mecánica).

Metales pesados "removibles" (recuperables) por flotación: Ag^{+1} , Sn^{+2} , As^{+3} , $\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}$, $\text{Au}^{+2}/\text{Au}^{+4}$, Be^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Ga^{+2} , Ge^{+4} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Sb^{+3} , Se^{+2} .

ASPECTOS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE ESPUMAS

- Algunos Metalurgistas han señalado en sus estudios que en el proceso de flotación de espumas hay más de 32 variables. Southerland y Wark las han clasificado meridianamente en tres grupos importantes de variables y son:
- **Grupo 1.- Variables que dependen de los componentes químicos tales como:**
 - Dosificación y potencia de los reactivos.
 - Colectores.
 - Espumantes.
 - Modificadores:
 - Activadores
 - Depresores
 - Modificadores de pH. (Eh)
 - pH (Eh) de mejor selectividad.
 - Es decir, todo lo que concierne al comportamiento físico-químico para lograr la hidrofobización del mineral valioso dentro del ambiente de la celda.

- **Grupo 2.- Variables que dependen de los componentes de equipamiento:**

- Diseño de la celda convencional.
- Diseño de la celda columna.
- Agitación de la pulpa (RPM).
- Configuración del banco de celdas.
- Remoción de la espuma.

Es decir, todo lo que concierne al comportamiento hidrodinámico que involucra el movimiento partícula-burbuja-fluido dentro del ambiente de la celda de flotación de espumas.

- **Grupo 3.- Variables que dependen de los componentes de operación:**

- Velocidad de alimentación (m^3/h) o GPM).
- Tiempo de retención
- Mineralogía y ley de la mena.
- Tamaño de partículas (densidad y forma).
- Grado de liberación (grado de diseminación).
- Grado de oxidación (degradación).
- pH natural del mineral.
- Densidad de pulpa (% de sólidos).
- Temperatura.
- Flujo de aire (psi, Pa).
- Remoción de la espuma (natural o mecánica)

De todas las variables antes mencionadas, el proceso de flotación depende de dos variables o parámetros principales, a saber:

Tiempo de retención necesario para que ocurra el proceso de separación, con el cual se determina el volumen de pulpa y el número de celdas requeridas.

Agitación y aireación necesarias para las condiciones óptimas de flotación, con las cuales se determina el mecanismo del tipo de flotación (en celdas mecánicas o en celdas columna) y la energía requerida.

La flotación está basada en el tiempo de retención, por tanto hay dos alternativas a seguir para seleccionar el tamaño de celdas y la longitud de los bancos. Estas son:

Celdas pequeñas y bancos grandes.

Celdas grandes (gran volumen) y bancos cortos.

La primera alternativa es una aproximación más conservadora y es aplicable a operaciones de pequeño y mediano tonelaje. La utilización de celdas pequeñas conduce a:

Reducir el cortocircuitamiento de las partículas valiosas.

Buen control metalúrgico.

Recuperación más alta del mineral valioso.

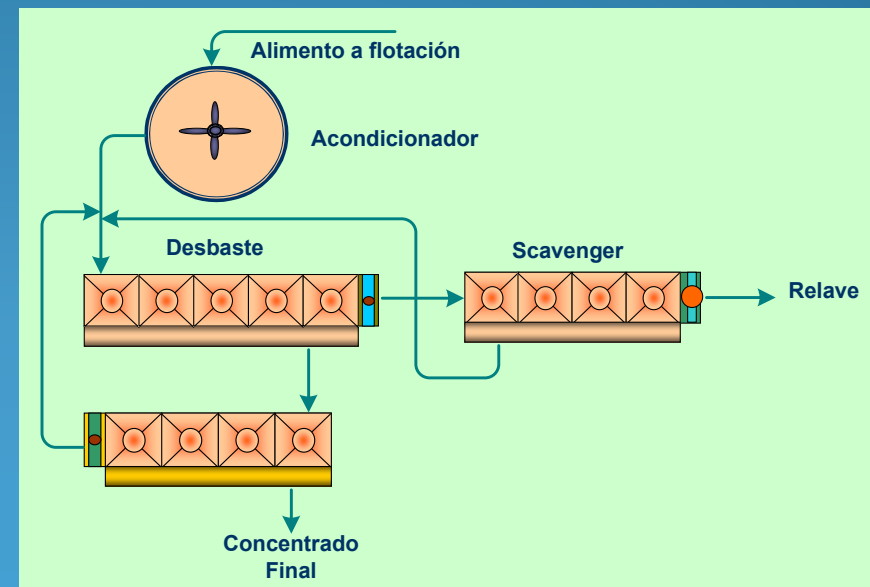
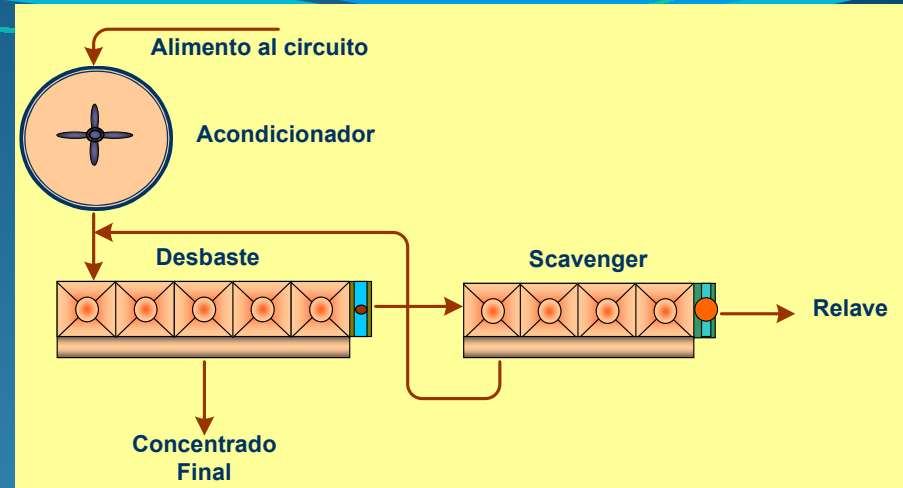
La segunda alternativa es más aceptada para operaciones de alto tonelaje empleando máquinas de flotación de gran volumen. El equipo de flotación moderno da la oportunidad de usar celdas más grandes y circuitos más cortos que permite:

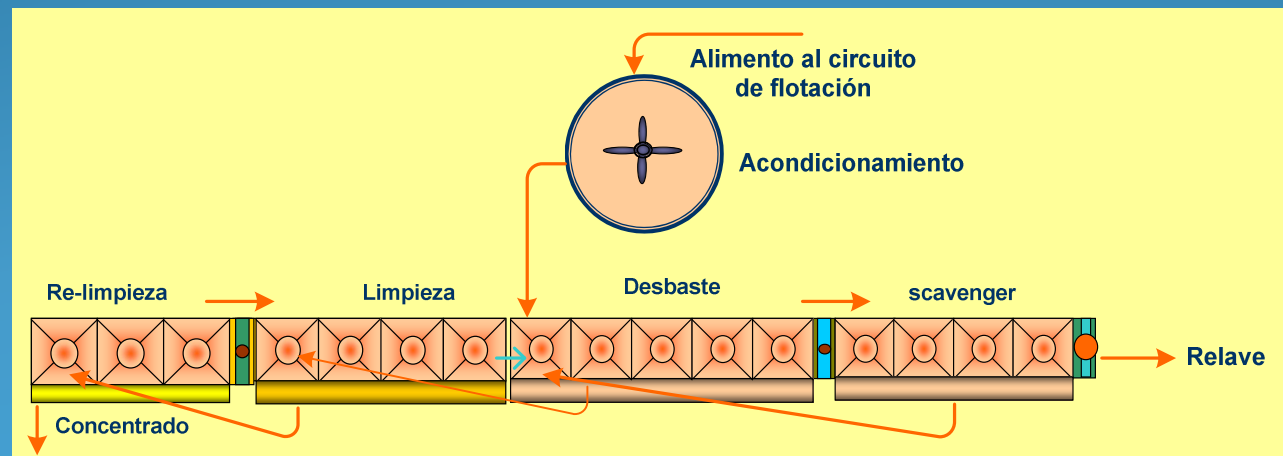
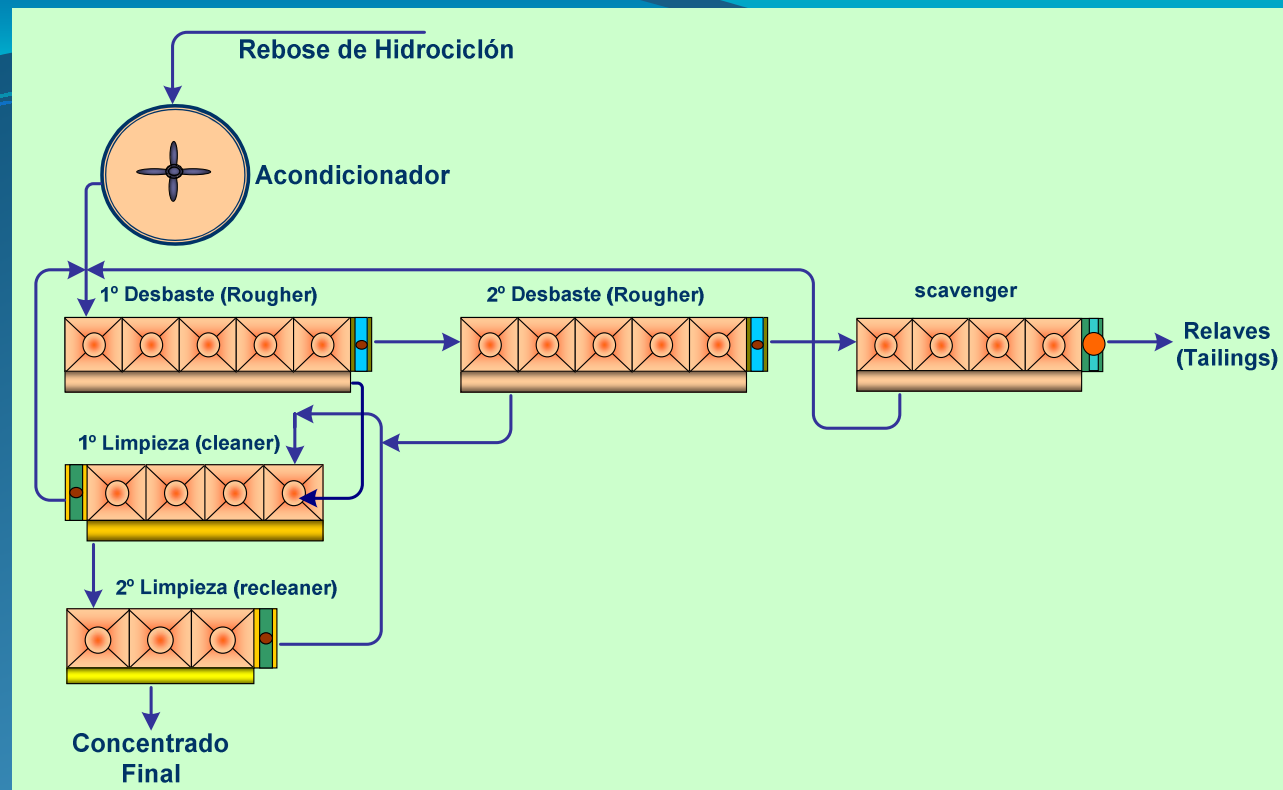
El modelo de flujo efectivo minimiza el cortocircuitamiento de las partículas.

Los analizadores en línea mejorados mantienen un buen control metalúrgico.

Menos mantenimiento mecánico de las celdas.

Más bajo costo total.





MARCO HISTÓRICO DE LA FLOTACIÓN DE ESPUMAS

La flotación de espumas se puede decir que es relativamente reciente y por tanto, considerarlo como un proceso moderno, cuyos fundamentos teóricos y tecnológicos fueron desarrollados sólo en el siglo XIX. Sin embargo, como todos los grandes descubrimientos, este proceso tiene antecedentes históricos que se pueden remontar hasta varios siglos atrás. Así tenemos:

1. Herodotus 500 años A.C. relata la separación de granos de oro de las arenas utilizando plumas de ganso engrasadas.
 2. En 1491, los árabes separaban la azurita con resinas fundidas que impregnaban al mineral.
 3. En 1731 se conoce la adhesión de un sólido de aire, a partir de una pulpa.
 4. En 1860, Haynes descubre las diferencias en la humectabilidad de los minerales por el agua y el aceite. No se usó por el gran consumo de aceite en relación de 1:9 a 1:5 aceite/agua.
 5. En 1885-86 el americano Everson usó agua acidificada para producir las burbujas (ácido sulfúrico- carbonato de calcio). Este hecho marcó el comienzo de la flotación industrial.
 6. En 1901-02 Potter en Australia y Fromet en Italia utilizaron un gas como medio flotante.
 7. En 1905-06 se logra un importante avance cuando Ballot y Sulman y Picard reducen el consumo de aceite al introducir aire a la pulpa para producir las burbujas por agitación.
 8. En 1912 se estableció que el bicromato deprime a la galena (PbS) y que el SO_2 deprime a la blenda o esfalerita (ZnS).
 9. En 1913, Bradfor descubre que el $CuSO_4$ activa a la esfalerita, lo que permitió la separación selectiva del PbS y ZnS . También se aplicó el principio de sub-aireación y el concepto de flotación reversa o inversa.
 10. En 1917 se patentó el primer colector no basado en aceites, - La x-naftilamina- por Coliss. También Sheridan y Griswold utilizaron el cianuro como depresor de esfalerita y pirita, del mismo modo el sulfato de zinc como depresor de la esfalerita.
 11. En 1924 Sulman y Edser patentaron los jabones del ácido graso.
 12. En 1925, Keller patentó a los xantogenatos alcalinos - Xantatos- como colectores. También este año se propuso el uso de colectores catiónicos para la flotación de silicatos, siendo en ellos el catión una amina primaria como grupo activo.
 13. En 1926, Whitworth patentó como colector al ácido ditionofosfórico -Aerofloats-.
 14. En 1952, Tveter descubre al espumante soluble en agua -Dow froth.
 15. En 1954, Harris y Fischback descubrió al dialkil-tionocarbamato bajo como colectores.
 16. En 1978, R. Klimpel Introduce los modelos matemáticos de la cinética de flotación
 17. En 1979, Hansen y Meyer han desarrollado un colector para mejorar la recuperación de carbón oxidado.
- A la fecha, los avances en flotación, se han enmarcado en el desarrollo de nuevos reactivos cada vez más selectivos y de usos más específicos, de uso para un determinado mineral, proveniente de un yacimiento también específico.

LA MINERALIZACIÓN Y SU RELACIÓN CON LA MINERALURGIA

- En nuestro País, la mayoría de los yacimientos están situados en las cordilleras de los Andes (occidental, central y oriental), los cuales contienen minerales sulfuros, sulfosales y óxidos de los metales de Cu, Pb, Zn, Ag, Fe, Au(asociado), silicatos, carbonatos, feldespatos, etc. de intercrecimiento cristalino y amarre complejo y fino, lo cual hace un proceso mineralúrgico peruano muy complejo, para lograr la separación selectiva de cada uno de ellos como concentrados individuales.
- Esta complicada mineralización llevada a cabo en cada uno de los yacimientos peruanos desde su génesis ha permitido un elevado desarrollo de conocimiento de la mineralurgia para poder tratar menas complejas de Cu-Pb-Zn, Pb-Zn, Cu-Mo, Pb-Zn-Arsenopiritas auríferas, piritas auríferas-argentíferas, etc...En consecuencia, a través del desarrollo del curso, se estudiará las diferentes tecnologías desarrolladas y adaptadas en nuestro País para el procesamiento de nuestros minerales complejos.



APLICACIÓN DE LA FLOTACIÓN

La flotación desde sus inicios hasta nuestros días, en una forma amplia se aplica para la separación y recuperación de sustancias orgánicas e inorgánicas.

Las sustancias inorgánicas son generalmente los minerales metálicos y no metálicos, tales como los sulfuros, óxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, etc.; metales nativos, sales, carbones, azufre, talco, etc.

Las sustancias orgánicas las cuales son tan variadas, tales como resinas y semillas, fibras y aceites, papeles y pinturas, productos sintéticos orgánicos y desechos, materias biológicas tales como micro-organismos o bacterias, etc..

Es un proceso universal que tiene múltiples facetas, aplicaciones y posibilidades.

El objetivo principal del proceso de flotación es aplicarlo para la separación de minerales metálicos y no metálicos de interés económico y por ello en nuestro País constituye una tecnología de gran aplicación en la extracción principalmente de los sulfuros complejos de Cu-Pb-Zn-Fe, Cu-Pb, Pb-Zn, Pb-Ag, etc..



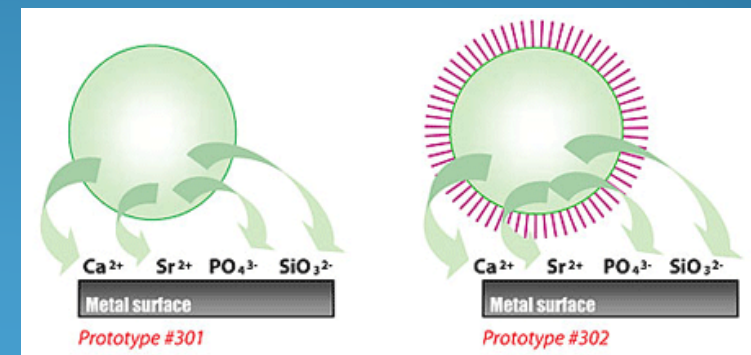
PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS DE LA FLOTACIÓN

- En **Procesamiento de Minerales**, el método de concentración por **flotación de espumas** es, indiscutiblemente, la técnica de separación de minerales valiosos de los no valiosos más importante y representa una de las aplicaciones más desafiantes de la química de superficies.
- **El proceso de flotación está controlado por la termodinámica, la cinética y la hidrodinámica del sistema.** En consecuencia, incluye aspectos fundamentales, tales como:
 - La creación de una superficie hidrofóbica en una especie mineral en particular (condición termodinámica).
 - Previsión de tiempo suficiente para la adhesión de la partícula hidrofóbica con la burbuja de aire (condición cinética).
 - La estabilización de los agregados partícula-burbuja bajo el flujo de pulpa prevaleciente (condición hidrodinámica).

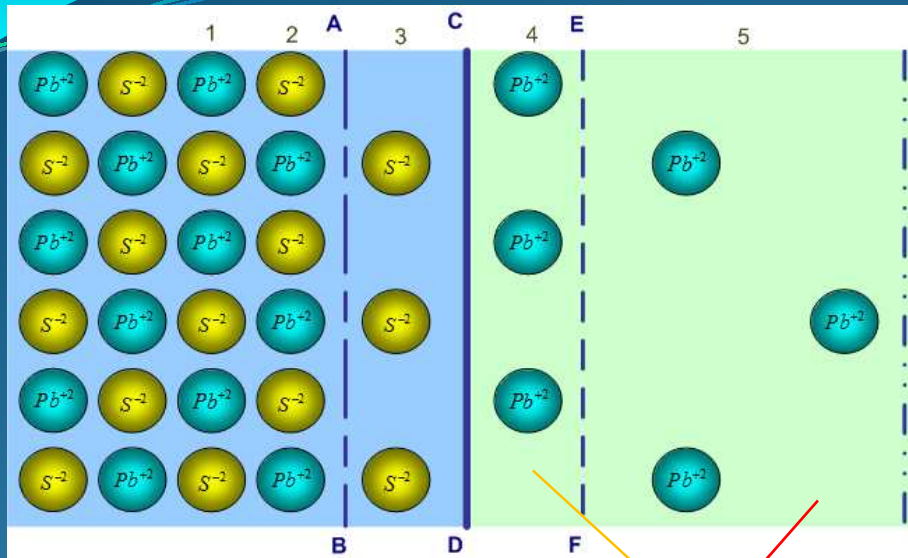
- La acción conjunta de estos principios hacen a la flotación de espumas, un proceso selectivo que se usa para llevar a cabo separaciones específicas de minerales de menas complejas tales como: Cu-Pb-Zn, Pb-Zn, Cu-Zn, menas menos complejas de Cu, Cu-Mo, Pb(Ag), Fe(Au), etc., menas de minerales óxidos y los no metálicos, incluyendo al carbón fino, al azufre y talco.
- Para tener un conocimiento ampliamente claro que nos conlleve a comprender, interpretar y evaluar los procesos metalúrgicos que intervienen en la concentración de minerales es necesario **estudiar las principales propiedades físicas y químicas de las superficies de los minerales** (sulfuros, óxidos, carbonatos, silicatos, sales solubles, etc.), es decir, **la química de superficies, fases e interfases**, etc. puesto que es necesario también entender las relaciones que existen entre las fases masivas o condensadas sólida, líquida y gaseosa y las interfases que ocurren entre ellas.
- La teoría de flotación de espumas es bastante compleja y aún no está estudiada en forma completa. Sin embargo, existen grandes avances en el estudio de este importante proceso de flotación de minerales. En nuestro estudio, trataremos dos aspectos que creemos son los más importantes. Ellos son:
 - **Química de superficies relacionada a la interfase mineral-agua (capa eléctrica doble).**
 - **Termodinámica de superficies, relacionada con el ángulo de contacto (mojabilidad de superficies minerales).**

FENÓMENOS ELÉCTRICOS EN LA INTERFASE MINERAL-AGUA

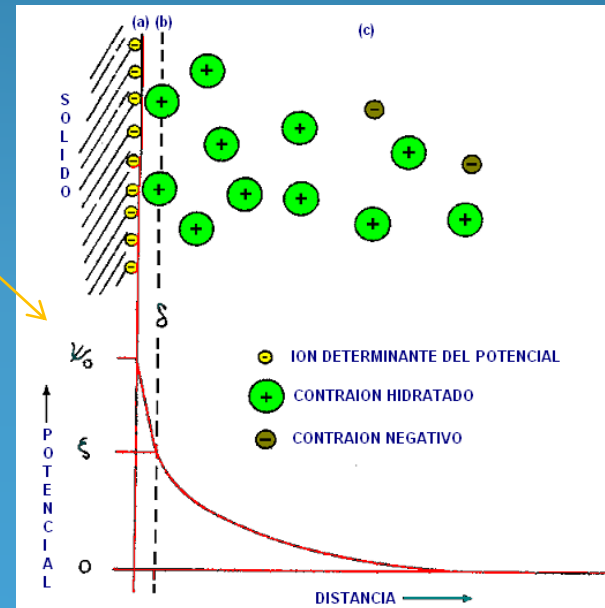
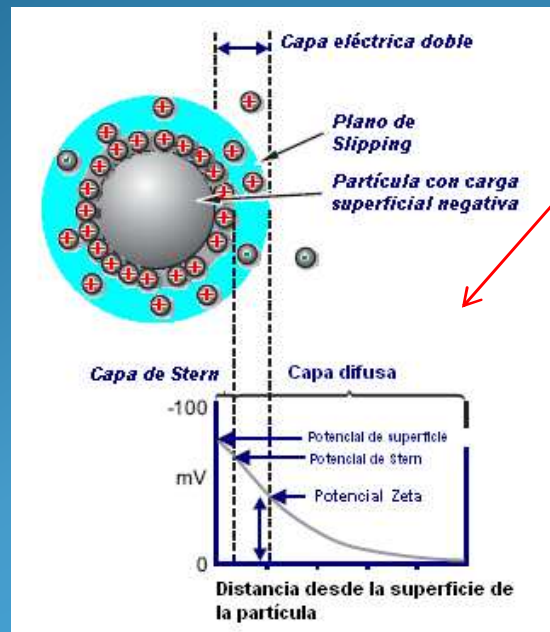
- Cuando se pone en contacto un mineral finamente molido en un líquido polar como el agua, las **regiones interfaciales** de las dos fases cambian para ajustarse al nuevo ambiente y a partir de este momento, las propiedades que determinan su comportamiento son las propiedades superficiales determinadas por cada una de las **fases presentes: sólida, líquida y gaseosa y las interfases o intercaras generadas entre estas fases.**
- Entre estas propiedades superficiales están **la carga superficial y el potencial eléctrico** generado en la interfase, es decir, se establece **una doble capa eléctrica** en la interfase mineral-agua (más claramente, mineral-pulpa) la cual balancea la carga eléctrica global en el sistema.
- Esta afecta al comportamiento de la superficie mineral y su interacción con los reactivos químicos, **un factor que es crucial en procesos de separación químico-superficial.**



ESQUEMA IDEALIZADO DE LA CAPA ELECTRICA DOBLE

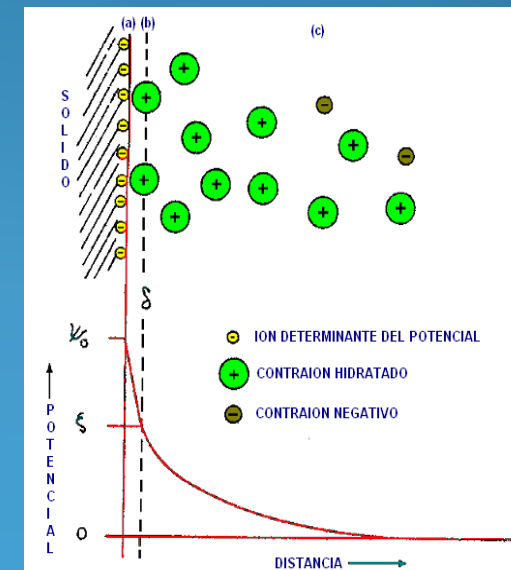
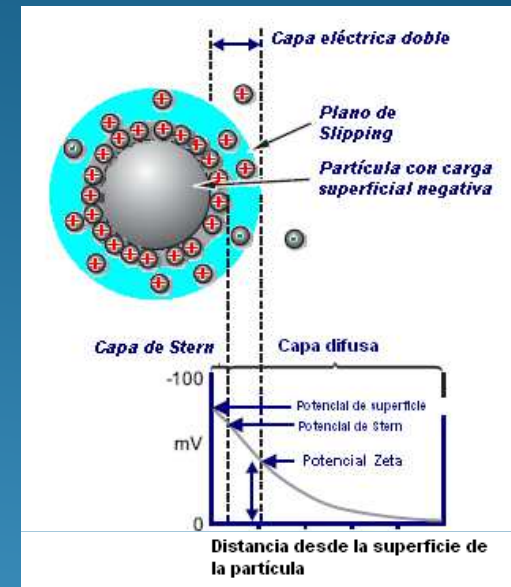


- Fila 1 y 2 : iones no disturbados en el mineral.
- AB : representa la celda no disturbada del mineral
- Fila 3 : la parte de la celda de donde se extrajeron los cationes de plomo; un exceso de aniones azufre da una carga negativa a la superficie.
- CD : representa el límite físico del sulfuro de Pb.
- Fila 4 : representa la capa exterior ordenada de cationes Pb en el líquido.
- EF : representa el límite del líquido está fuertemente enlazado a y se mueve con la partícula.
- Fila 5 : la capa de iones difusos.



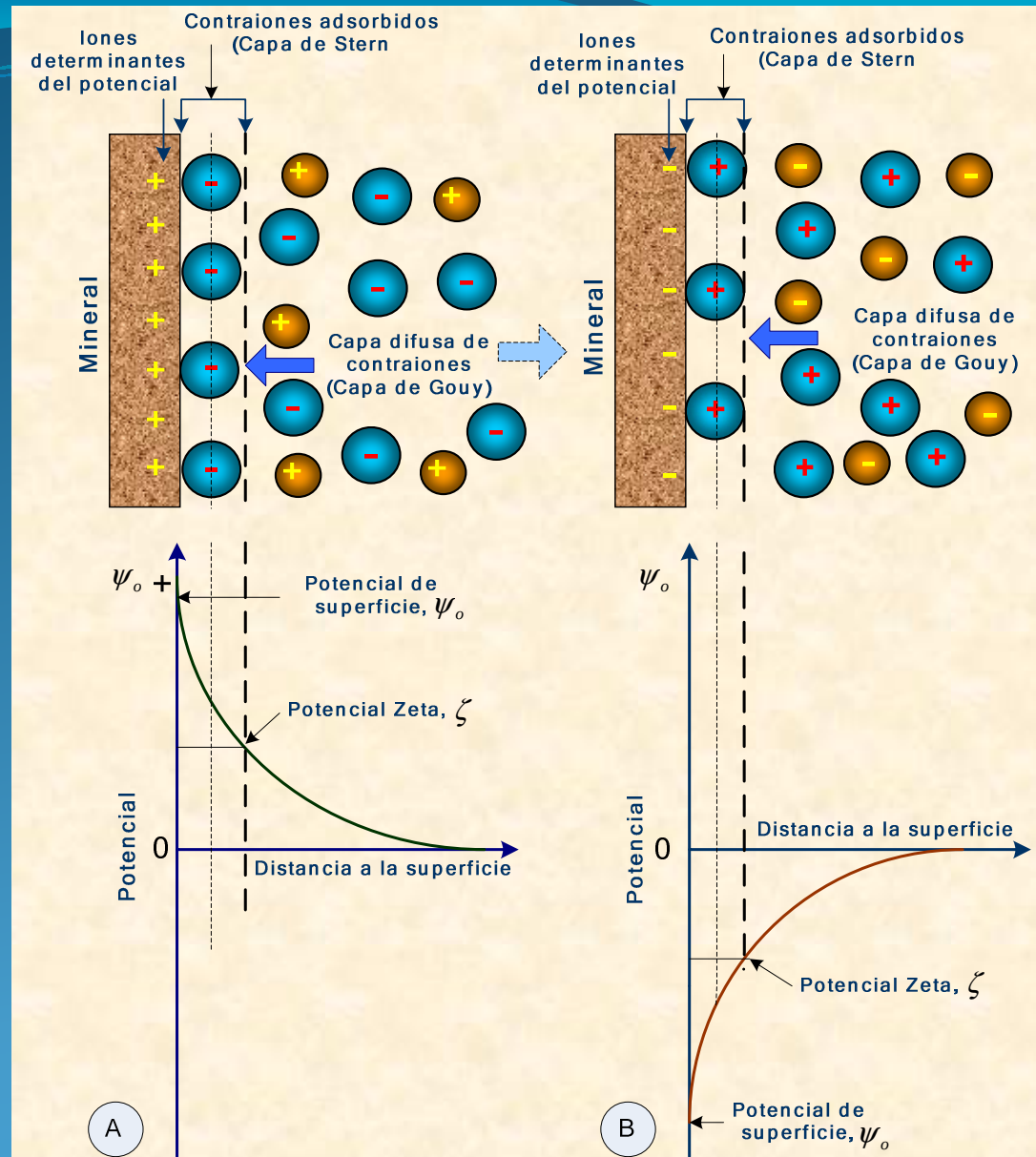
DOBLE CAPA ELÉCTRICA

- **DEFINICIÓN**
- La carga eléctrica de los sólidos presentes en una pulpa acuosa atrae una “atmósfera” de iones de carga contraria, parte de la atmósfera es difusa.
- La carga de superficie, en conjunto con la capa difusa, constituye la **doble capa eléctrica**



- La **doble capa eléctrica** establecida en la interfase mineral-agua puede ser considerada como análoga a un condensador eléctrico o impedancia, la cual puede ser investigada experimentalmente para caracterizar superficies o reacciones superficiales.
- La **carga superficial en el mineral (Ψ)** en un sistema mineral puro-agua puede establecerse mediante varios mecanismos. Entre ellos tenemos los siguientes:
 - Polarización de un conductor o semiconductor por una fuente externa, por ejemplo, un electrodo cargado.
 - Disolución de iones a partir de y/o adsorción de iones sobre el mineral (por ejemplo, un sólido iónico como el Ag_2S) el cual termina en una carga neta desigual.
 - Reordenamiento de la superficie cristalina del mineral para presentar iones de diferente valencia a la interfase sólido-líquido, por ejemplo, silicatos complejos.

- Esta carga superficial se debe a alguno de los siguientes factores:
 - Distribución desigual de los iones constituyentes.
 - Ionización de las superficies minerales.
 - Adsorción específica de los iones de la solución.
 - Sustitución isomorfa.
 - Orientación dipolar



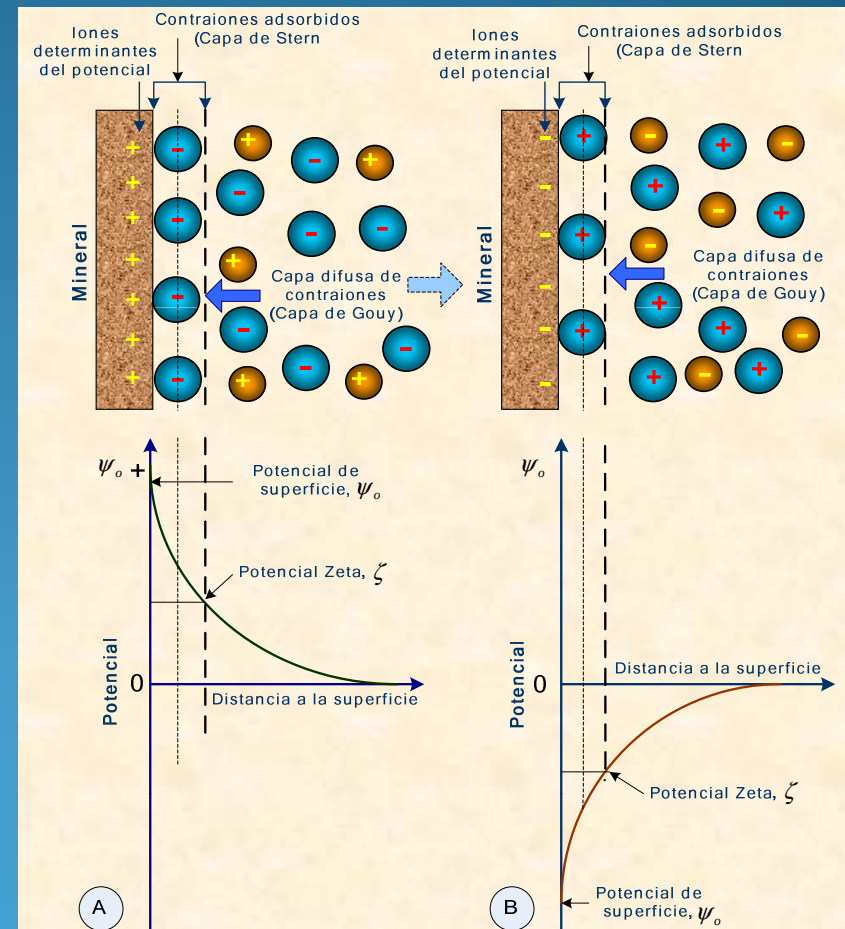
(a y b). La doble capa eléctrica en una superficie mineral en agua.

- Hay una **caída del potencial eléctrico a través de la doble capa**, desde su valor en la superficie o potencial superficial, Ψ_o , hasta cero en el seno de la solución o pulpa. En esta capa eléctrica doble, según la distancia, δ , a la superficie mineral, está formada por:

- Una **primera capa** de potencial eléctrico Ψ_o , que corresponde a la propia superficie cargada.
- Una **segunda capa** de potencial eléctrico Ψ_δ , en contacto directo con la primera capa de iones específicos adsorbidos, se le denomina potencial de Stern.
- Una **tercera capa** de potencial Ψ_δ , que corresponde al límite entre la solución que se adhiere a la superficie y la solución que puede moverse con respecto a la partícula y corresponde al **potencial electrocinético, ξ , o potencial zeta**.

ZONAS DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

- En la doble capa eléctrica se distinguen las siguientes zonas :
 - la **carga superficial**,
 - la **capa de Stern** (constituida por los iones en la fase acuosa próxima a la superficie) y
 - la **fase líquida**.



ADSORCIÓN

- Se denomina **adsorción** al fenómeno de acumulación de materia en una interfase, en modo tal que su concentración sea mayor o menor que aquellas de las fases que forman la interfase. **Cuando la concentración es mayor en la interfase se dice que la adsorción es positiva y es negativa en el caso contrario.**
- El fenómeno de adsorción se produce en las interfases.
 - Líquido - gas.
 - sólido - gas.
 - sólido - líquido.
- Está descrita por la ecuación de adsorción de Gibbs. Esta ecuación se encuentra en diversas formas, pero la más útil para los fines de la mineralurgia es:

$$d\gamma = -SdT - \sum_{i=1}^i \Gamma_i d\mu_i$$

- Donde:
 - γ = Energía libre interfacial o tensión superficial.
 - S = Entropía superficial.
 - T = Temperatura absoluta.
 - μ_i = Potencial químico de la especie i en el sistema.
 - Γ_i = Densidad de adsorción de la especie i .

- O también en la siguiente forma:

$$\Gamma_i = -\frac{C}{RT} \times \frac{d\gamma}{dC}$$

- Que indica que si una sustancia (ion o molécula) está presente en concentración más alta en la superficie de un líquido o fase sólida, con respecto a su concentración en la masa o seno en esa fase particular, se ha adsorbido sobre la superficie de la fase. Para que esto suceda, es decir, para que una sustancia sea adsorbida en una interfase, ésta debe originar una reducción en la energía superficial, esto es $d\gamma/dC$ debe ser negativo

CLASIFICACION

- La **adsorción**, en base a la naturaleza de la interacción adsorbido/adsorbente, se clasifica en:
 - **Adsorción física** (fisisorción) y
 - **Adsorción química** (quimisorción).

ADSORCIÓN FÍSICA

- La **adsorción física** es resultante de interacciones químicas secundarias o residuales (tipo Van der Waals), caracterizándose por un bajo calor de interacción, ninguna o casi ninguna acción de selección entre el adsorbente y el adsorbido, siendo posible la formación de multicapas.

ADSORCIÓN QUÍMICA

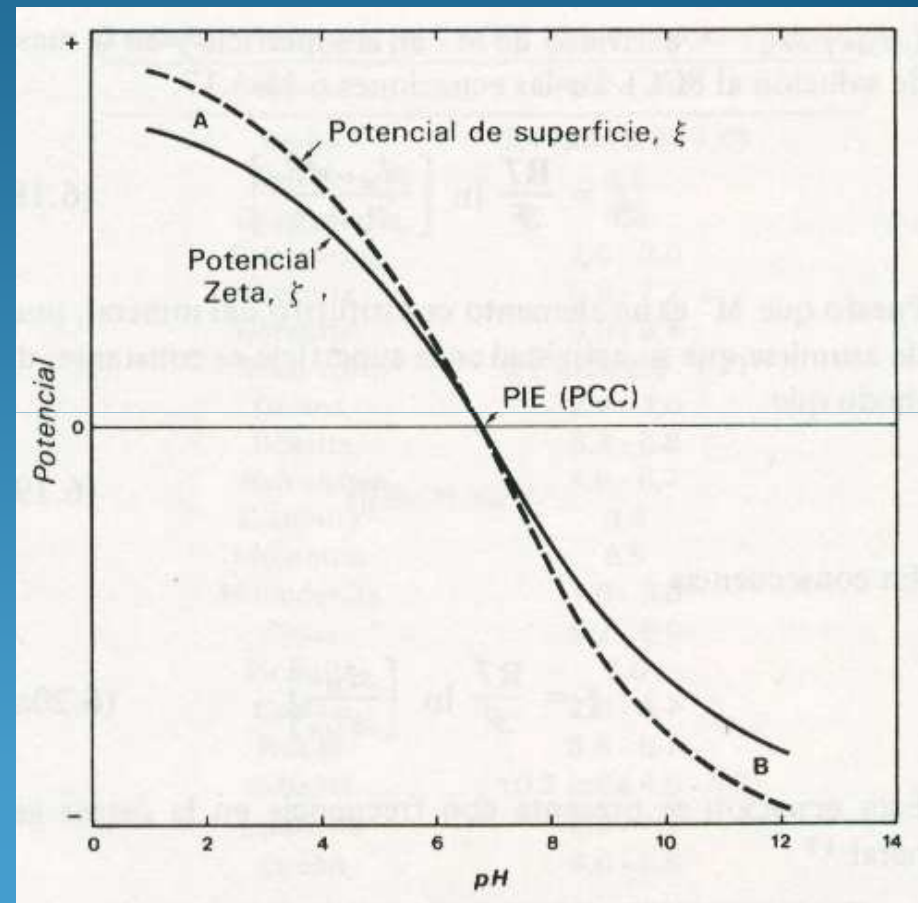
- La **adsorción química** se debe a interacciones químicas primarias (por ejemplo, covalentes) entre el adsorbente y el adsorbido. Existe selectividad, formándose compuestos de superficie. Apenas una monocapa puede ser adsorbida.

IONES DETERMINANTES DE POTENCIAL

- Generalmente, un conjunto de iones pueden ser identificados como determinantes de potencial, los primeros responsables por la carga superficial. Estos iones se denominan iones determinantes de potencial.
 - Existe una concentración particular de estos iones para la cual la carga de superficie es nula.
1. Son considerados como iones determinantes de potencial, tal como el caso del AgI, donde los iones determinantes de potencial son Ag^+ e I^- .
 2. En el caso de los minerales tipo óxidos, los iones determinantes de potencial son H^+ y OH^- .
 3. Para sólidos, del tipo “salt type”, tales como, calcita, CaCO_3 , los iones determinantes de potencial son Ca^{2+} y CO_3^{2-} , y también H^+ , OH^- y HCO_3^- . En el caso de sólidos iónicos, tales como, BaSO_4 , CaF_2 , AgI y Ag_2S , los iones de la red cristalina.
 4. En el caso de los minerales tipo silicatos, tales como arcillas y las micas, los cuales tienen estructuras de capas, son cargados negativamente en la mayoría de las condiciones naturales, debido a la substitución de Al^{3+} por Si^{4+} en la sílica tetraédrica, o, Mg^{2+} por Al^{3+} en la capa octohedral de la red del cristal.

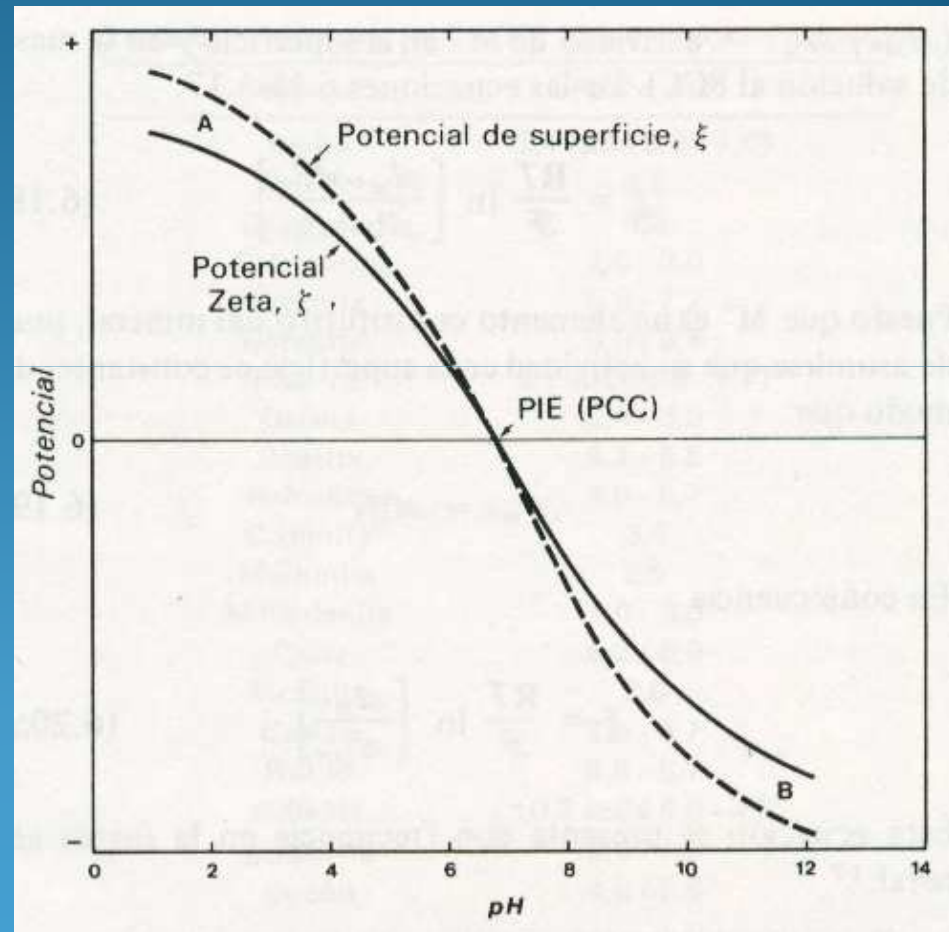
PUNTO DE CARGA CERO

- La actividad de los iones determinantes del potencial al que la carga de superficie es igual a cero, se llama **el punto de carga cero** (PCC) del mineral, que influye directamente en la adsorción de los reactivos sobre la superficie de los minerales. Cuando los iones H^+ y OH^- son determinantes del potencial, el punto de carga cero se expresa en función del pH



POTENCIAL ZETA Y PUNTO ISOELÉCTRICO

- Cuando las partículas de una pulpa se desplazan en relación al fluido, surge un plano en el cual la doble capa eléctrica se parte, el plano de cizallamiento. Este desplazamiento diferencial de las partes de la doble capa eléctrica origina un potencial eléctrico llamado potencial zeta o potencial electrocinético, el cual puede ser medido por diferentes métodos.
- El punto donde el potencial zeta se anula se denomina punto isoeléctrico, PIE.



PROPIEDADES DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

- las propiedades de la **doble capa eléctrica** de un mineral puede afectar el rendimiento del proceso de separación de partículas por flotación, del siguiente modo:

1. El signo y magnitud de la carga superficial controla la adsorción de los reactivos de flotación físicamente adsorbidos.
2. Una alta carga superficial puede inhibir la quimisorción de los colectores químicamente adsorbidos.
3. La extensión de la floculación y dispersión de los minerales en suspensión está controlada por la doble capa eléctrica.
4. La ocurrencia y magnitud del revestimiento de lama están determinados por la interacción de la doble capa eléctrica.
5. La cinética de flotación depende de la doble capa eléctrica, de la velocidad de adelgazamiento del film de agua, el cual también afecta la unión partícula-burbuja.

ÓXIDO	PZC (pH)
SiO ₂ , sílice gel	1-2
SiO ₂ , cuarzo-alfa	2-3
SnO ₂ , casiterita	4,5
ZrO ₂ , zircón	4
TiO ₂ , rutilo	5,8-6,7
Fe ₂ O ₃ , hematita natural	4,8-6,7
Fe ₂ O ₃ , hematita sintética	8,6
FeOOH, goetita	6,8
Al ₂ O ₃ , corindón	9,1
MgO, magnesita	12

EFFECTOS DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN

- La doble capa eléctrica puede afectar al proceso de flotación de diferentes formas:
 1. El signo y la magnitud de la carga superficial controla la adsorción de los agentes de flotación adsorbidos físicamente.
 2. Una alta carga superficial puede inhibir la quimisorción de colectores que se adsorben químicamente.
 3. El efecto de la lamas (“slime coating”) es determinado por la interacción de la doble capa eléctrica.
 4. La floculación, coagulación y dispersión de suspensiones minerales es controlada por la doble capa eléctrica.



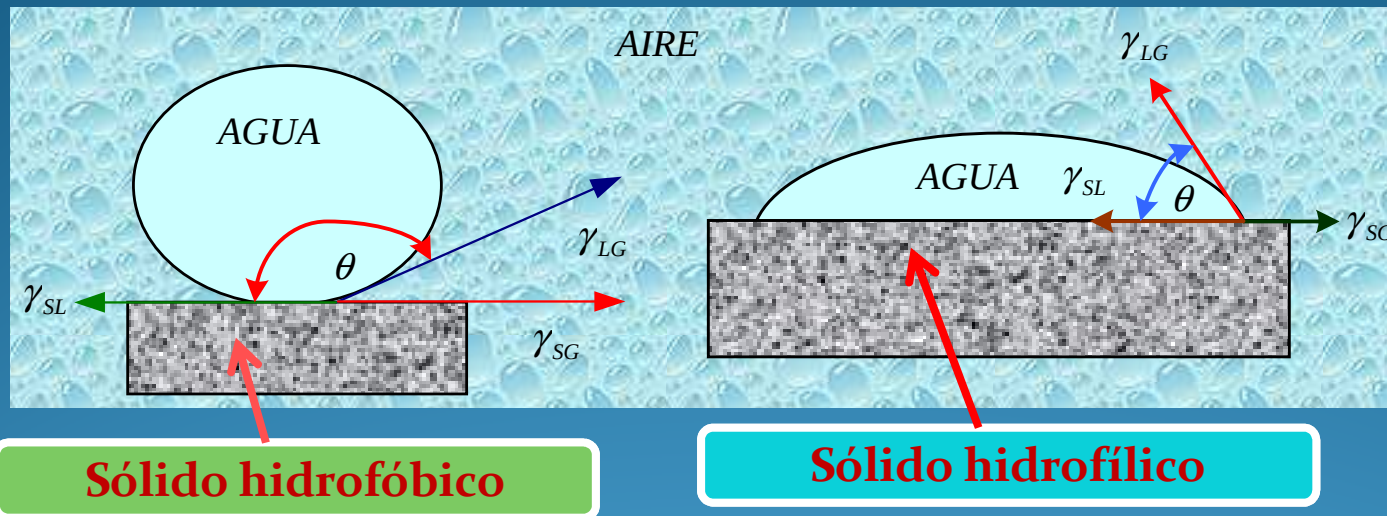
MODELO DE ZETA METER

TERMODINÁMICA DEL MOJAMIENTO O DE INTERFASES

- La superficie de un mineral desde el punto de vista físico-químico se puede caracterizar como:
 - Superficies escasamente energizadas, y
 - Superficies altamente energizadas.
- Esto se debe a que la superficie de un cuerpo cristalino se forma por la ruptura de los cristales de este compuesto, destruyendo cierta cantidad de uniones entre los átomos que lo constituyen. Entendiéndose entonces que cuanto mayores sean las fuerzas que actúan entre los átomos y iones del cristal, tanto más energía se necesita para romperlo y mejor será la insaturación de la superficie recién creada, por ende, tanto más energizada.

ANGULO DE CONTACTO Y ECUACIÓN DE YOUNG

- Thomas Young (1805) propuso tratar el ángulo de contacto de una gota de líquido colocada sobre una superficie sólida plana, como un equilibrio mecánico de las tensiones interfaciales sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor



Donde:

$$\cos \theta \gamma_{lg} - \gamma_{sl} + \gamma_{sg} = 0$$

→ En equilibrio.

$$\cos \theta \gamma_{lg} = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$$

que representa la ecuación Young; donde el producto $\cos \theta \gamma_{lv}$ se denomina **Tensión de adhesión** la cual puede ser considerada como una medida de la fuerza requerida para la hidrofobización del sólido. En consecuencia, la **Ecuación de Young** establece la condición termodinámica de equilibrio entre las tres fases e introduce el concepto hidrofobicidad que es uno de los factores intervinientes importantes en el proceso de flotación de un mineral

ANGULO DE CONTACTO Y ECUACIÓN DE YOUNG

- El **ángulo de contacto** θ puede definirse como el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido-gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas, que nos da una noción de mojabilidad e indica los parámetros superficiales que se necesitan medir; de modo que, cuando un líquido moja completamente a un sólido, el **ángulo de contacto** θ será igual a cero y un valor de $\theta > 0^\circ$ indica mojabilidad parcial y mientras mayor sea el ángulo de contacto, menor será la mojabilidad, en consecuencia, mayor el grado de hidrofobicidad. Sin embargo, en

$$\cos \theta \gamma_{lg} = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$$

- sólo se puede medir experimentalmente la **tensión superficial del líquido**, mas no así γ_{sg} y γ_{sl} . Pero es posible hacer un análisis cualitativo de su influencia sobre el ángulo de contacto. **La ecuación de Young** también se puede escribir como:

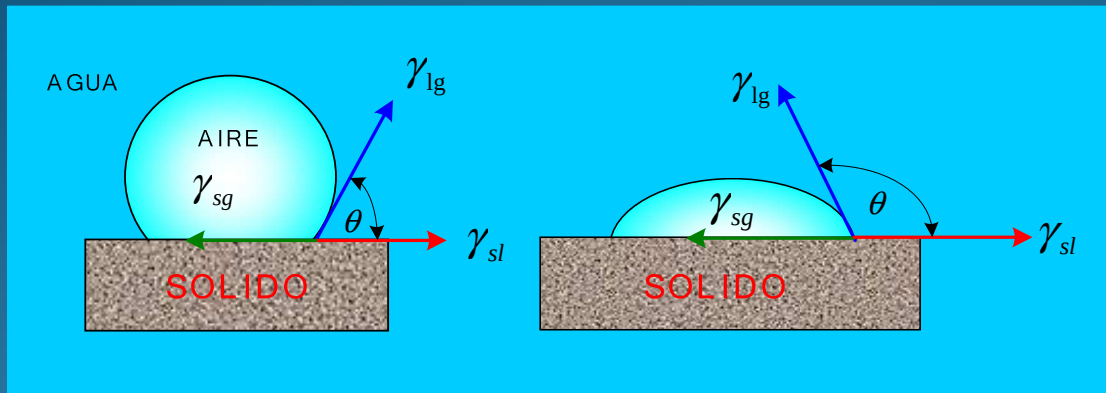
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$$

- Aquí podemos notar que, si:
- $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$ → El ángulo θ de contacto será $<$ que 90° .
- $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$ → El ángulo θ de contacto será $>$ que 90° .
- Entonces, para que exista un contacto estable debe cumplirse que:
- $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} < \gamma_{lg}$
- Si el líquido moja completamente al sólido se tendrá que:
- $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} > \gamma_{lg}$

- La misma ecuación puede aplicarse para una burbuja de gas en contacto con la superficie plana de un sólido dentro de un medio acuoso; o bien, para una gota de aceite bajo las mismas condiciones. Pero como podemos ver, la medición del ángulo de contacto, es sólo posible en un estado de equilibrio de fases, mientras que la flotación es realmente un sistema en el cual las partículas minerales y las burbujas de aire dentro de la pulpa contenida en la celda, conforman esencialmente un sistema dinámico que no está en equilibrio.
- El **Dr. D. Crozzier** expreso que ***el ángulo de contacto es un indicador, mas no una medida del carácter hidrofílico de una mena o más directo, del mineral valioso.***
- La termodinámica es importante en los estudios de flotación, porque nos permite definir la condición que proporcionarán superficies estables de comportamiento adecuado a una flotación.
- Predice de sí y o no ocurrirá el cambio, pero nada nos dice de cuando ocurrirá, entonces, si las condiciones de un proceso de flotación son dinámicas, no será posible hacer una predicción termodinámica de los resultados expresados en ley y recuperación del mineral en el concentrado, bajo ciertas condiciones operativas.
- A lo más podríamos termodinámicamente predecir algunos resultados de flotación cambiando variables como la Temperatura, pH, Concentración del colector.

Las modificaciones posibles y de interés son:

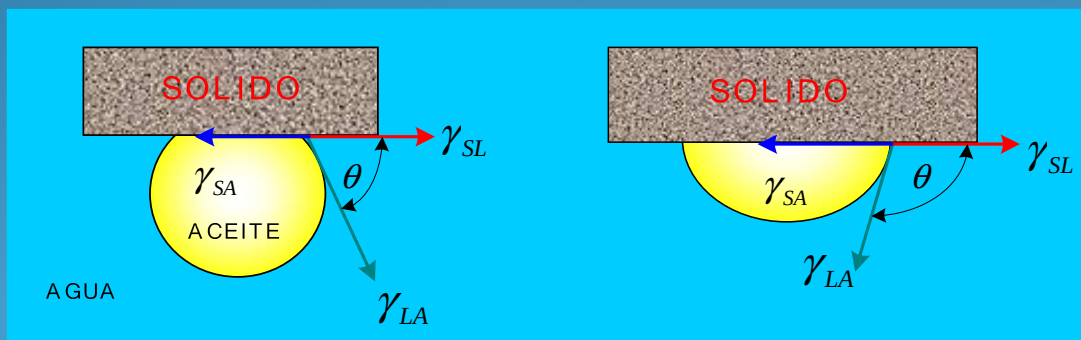
- Sistema sólido-líquido-gas



$\theta \rightarrow 0^\circ$
Sólido hidrofílico

$\theta \rightarrow 180^\circ$
Sólido hidrofóbico

b) Sistema sólido-aceite-agua



$\theta \rightarrow 0^\circ$
Sólido hidrofílico

$\theta \rightarrow 180^\circ$
Sólido hidrofóbico

TERMODINAMICA DE LA MINERALIZACIÓN DE LAS BURBUJAS

- El **trabajo de adhesión** se define como el trabajo necesario para separar 1 cm² de interfase 1,2 en 2 superficies 1 y 2
- Termodinámicamente, podemos expresar que las ecuaciones que describen la variación de energía libre y el trabajo de adhesión y cohesión son las siguientes:

(Fig. a) $\Delta G = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1-2}$

- por lo tanto

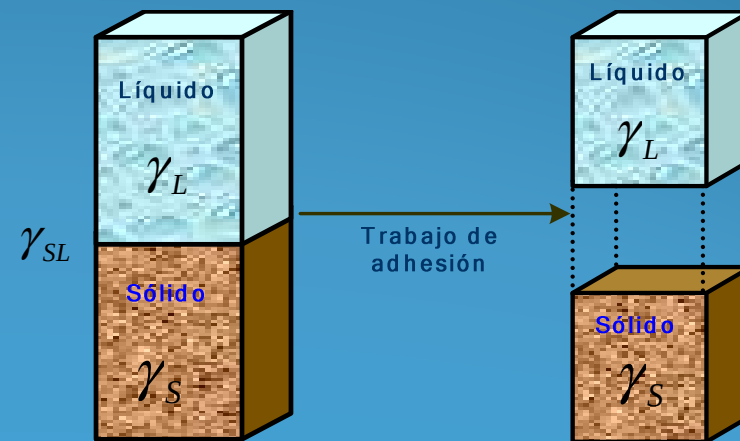
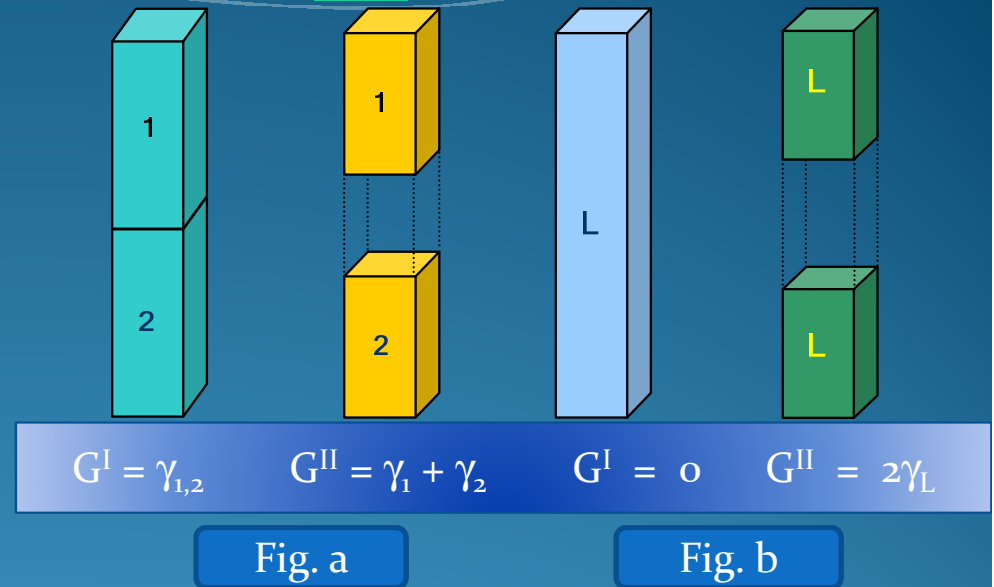
$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1-2}$$

- Y **trabajo de cohesión** (W_C) (mJ/m²): energía necesaria para separar 2 superficies idénticas desde el contacto hasta una separación infinita (Fig. b).

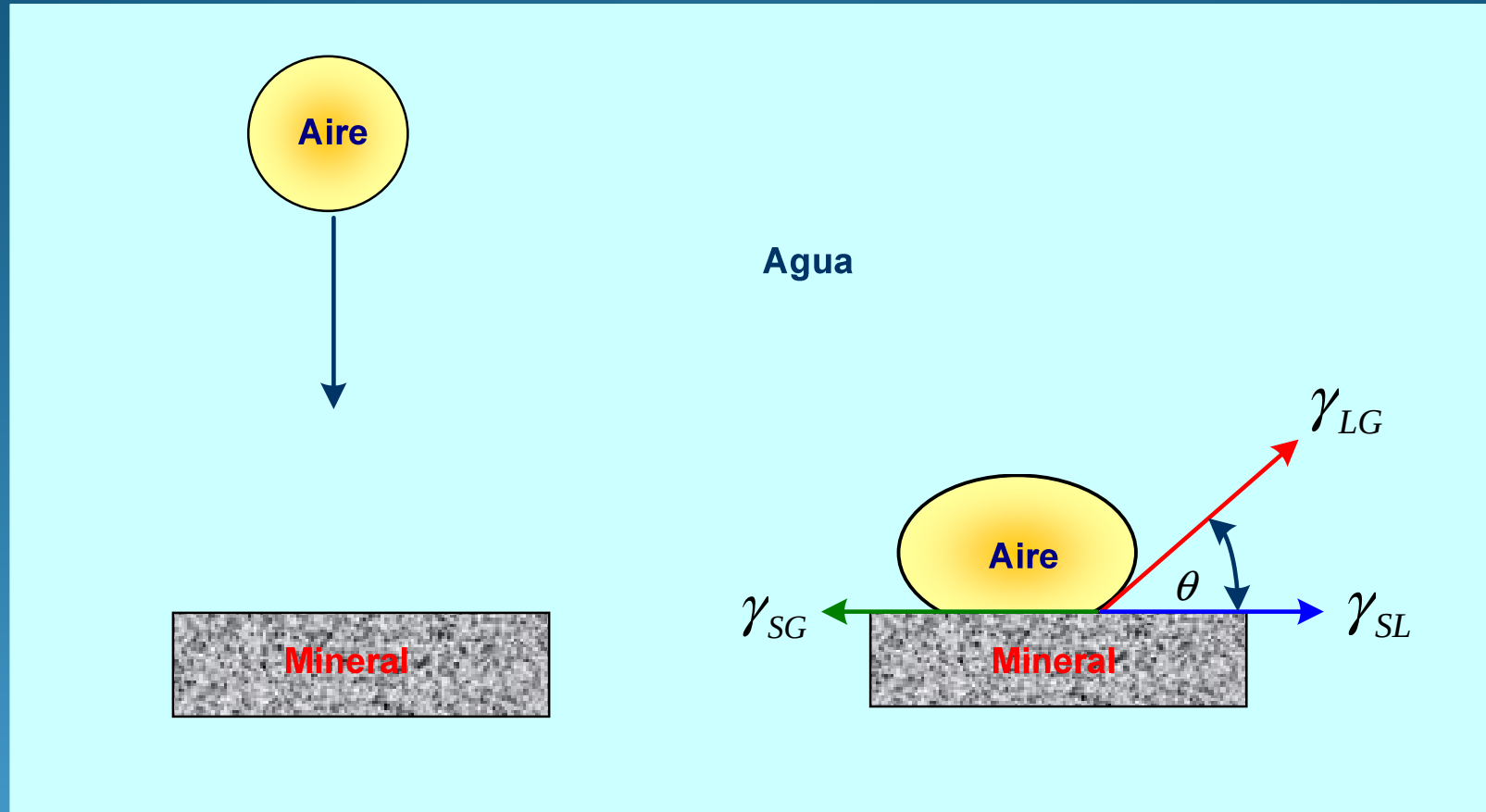
$$\Delta G = 2\gamma_L$$

- Trabajo de adhesión** (W_A) sólido-líquido (mJ/m²): energía necesaria para separar 2 superficies diferentes desde el contacto hasta una separación infinita. Esto es:

$$W_A = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS}$$

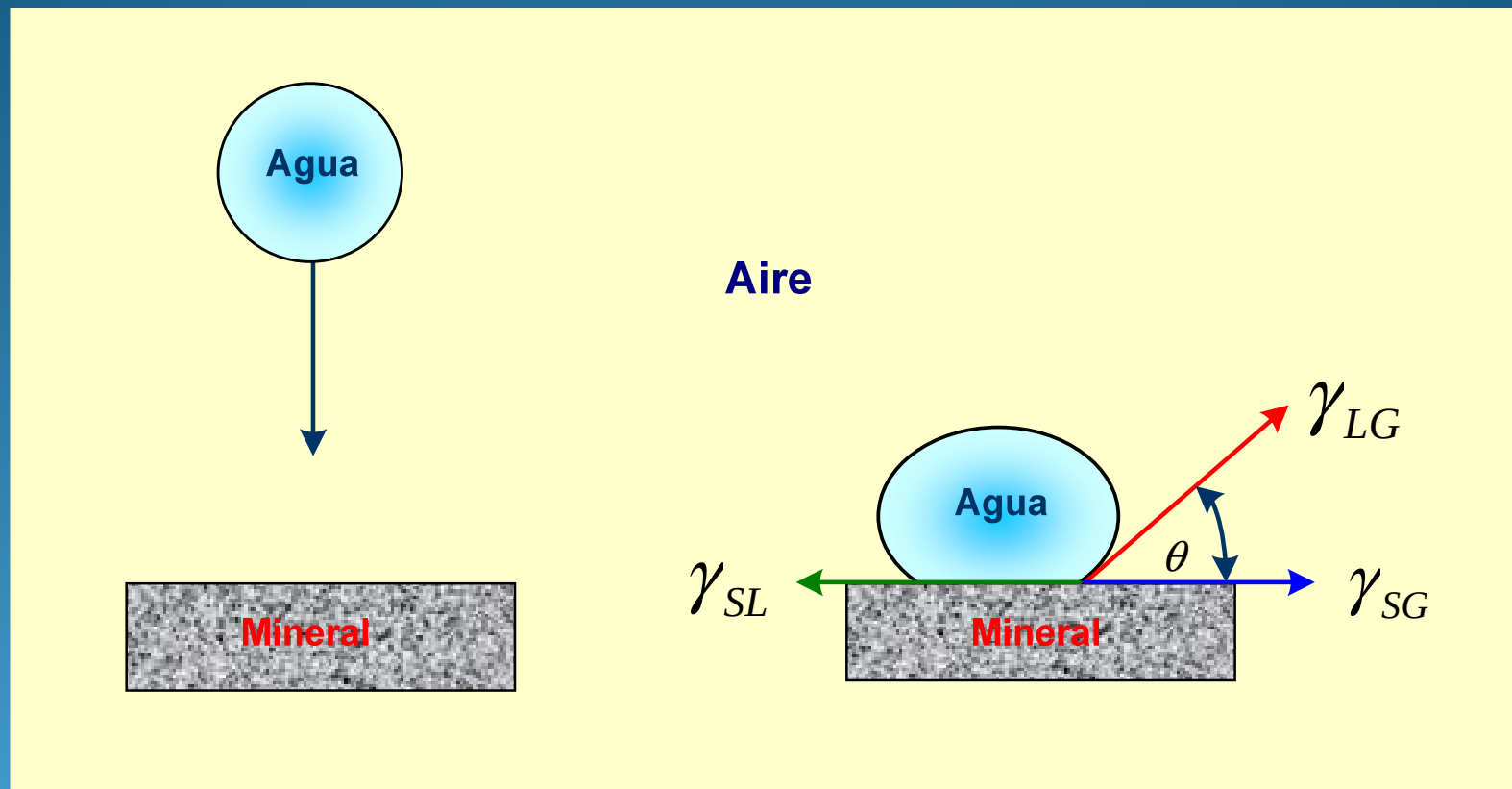


- Del mismo modo, consideremos una burbuja de aire aproximándose a una partícula de mineral.



- a) Antes del contacto
- b) Después del contacto
- Energía libre en el contacto de una burbuja de aire con el mineral dentro del agua.

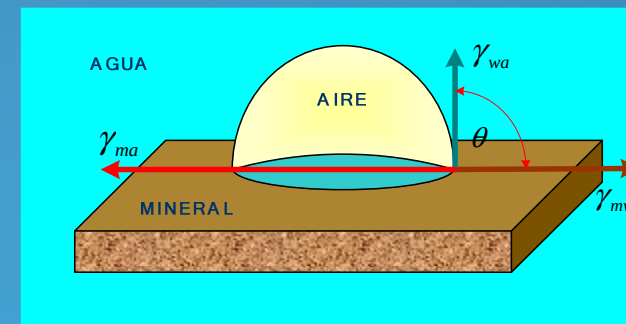
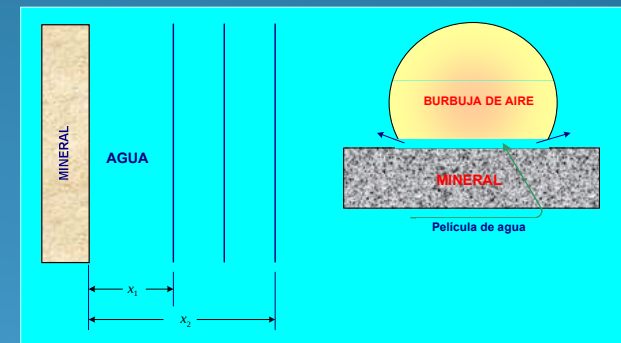
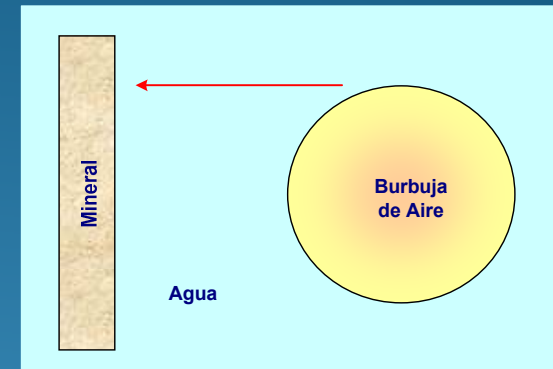
Del mismo modo ocurre cuando una gota de agua se adhiere sobre la superficie de un mineral



a b
Energía libre en el contacto de una gota de agua con el mineral.

MECANISMO DE LA MINERALIZACIÓN DE LAS BURBUJAS DE AIRE

- La adherencia de las partículas minerales a las burbujas de aire es la base del proceso de flotación de espumas. Esta adhesión se produce mediante dos actos:
- **Primero**, las partículas se ponen en contacto con las burbujas de aire que ya se encuentran formadas en la pulpa, que dicho sea de paso, la función de esta burbuja será:
 - Recolectar las partículas de mineral en la pulpa, y
 - Transportarles hacia la superficie, valiéndose de las fuerzas de empuje (Ley de Arquímedes).
- **Segundo**, las burbujas de aire se precipitan de la pulpa sobre la superficie de las partículas de mineral, siempre y cuando hayan condiciones favorables para hacerlo, entre ellas las fuerzas dinámicas relacionadas con su tamaño y las condiciones eléctricas relacionadas por su mojabilidad.



MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN



En primer plano (izq.) molinos para re-molienda. Al fondo, planta de flotación de piritas y arseno-piritas

- **PLANTA CONCENTRADORA TAMBORAQUE**