

**COLEGIO DE INGENIEROS DEL PERÚ**

# **REACTIVOS DE FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS Y NO METÁLICOS**

**JOSÉ VIDALÓN GÁLVEZ**

**LIMA, MARZO DE 2004**

# MINERALES OXIDADOS

Malaquita.....	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Azurita.....	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Crisocola	$\text{CuO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$
Cuprita .....	$\text{Cu}_2\text{O}$
Tenorita .....	$\text{CuO}$
Cerusita.....	$\text{PbCO}_3$
Anglesita.....	$\text{PbSO}_4$
Smithsonita...	$\text{ZnCO}_3$
Willemita.....	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$
Hemimorfita o Calamina	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

# MINERALES OXIDADOS

Casiterita.....	$\text{SnO}_2$
Cromita.....	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$
Vanadinita .....	$(\text{PbCl})\text{Pb}_4\text{V}_3\text{O}_{12}$

# MINERALES NO METÁLICOS

Baritina.....	$\text{BaSO}_4$
Calcita.....	$\text{CaCO}_3$
Dolomita....	$(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$
Fluorita.....	$\text{CaF}_2$
Scheelita...	$\text{CaWO}_4$
Fosfatos....	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{CO}_3)$

# SALES SOLUBLES

Halita .....	NaCl
Silvita .....	KCl
Carnalita ....	KCl.MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Langbeinita.	2MgSO <sub>4</sub> .K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Kainita .....	MgSO <sub>4</sub> .KCl.3H <sub>2</sub> O
Epsomita	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O

# MECANISMOS DE FLOTACIÓN

- El proceso de flotación depende de fenómenos complejos que ocurren en la superficie de las partículas de mineral y en las burbujas de aire formadas en el agua.
- Las propiedades de flotación de un mineral dependen de su estructura cristalina.
- **Factores** que influyen en la flotación:
  - Presencia de impurezas en el mineral, en solución sólida o adsorbidas en minerales coloidales
  - Grado de liberación
  - Agua dura afecta las interrelaciones entre el mineral y los reactivos, y a veces forma compuestos insolubles con los reactivos.

# CLASIFICACIÓN DE MINERALES SEGÚN SUS PROPIEDADES DE FLOTACION

## 1. **Sulfuros (Cu, Pb, Zn, Ni, Hg, Sb) y metales**

**nativos:** Tienen baja mojabilidad.

Flotan con xantatos.

## 2. **Minerales no metálicos no polares:**

Grafito, azufre, carbón, talco.

Tienen baja mojabilidad. Flotan con colectores muy débiles y a veces con sólo espumantes.

## 3. **Minerales oxidados (Cu, Pb, Zn):**

Flotan con sulfurización y xantatos, o ácidos grasos.

# CLASIFICACIÓN DE MINERALES ...

## 4. **Minerales polares tipo Sales** de Ca, Mg, Ba y Sr:

Scheelita, powelita, apatita, fosforita, fluorita, calcita, baritina, magnesita, dolomita.

Flotan con ácidos grasos.

## 5. **Óxidos, silicatos y alúmino-silicatos:**

Sílice, zircón, rutilo, casiterita, ilmenita, feldespato, berilo, mica.

Muchos flotan con colectores aniónicos y catiónicos, otros dependen de cationes activadores.

## • 6. **Sales solubles:**

Silvita, halita, langbeinita keinita.

Flotan con ácidos grasos o colectores catiónicos en salmueras saturadas.



# REACTIVOS DE FLOTACIÓN

- Constituyen la variable más fuerte y flexible de las interacciones del proceso de flotación.
- Los mayores avances han sido en el desarrollo de reactivos de flotación.
- **Teoría de capas hidratadas:**  
El efecto de los reactivos de flotación, se transfiere, a través de capas hidratadas, determinando una activa sujeción de las partículas de mineral a las burbujas.

# CLASIFICACIÓN DE REACTIVOS

## Según la zona donde se concentran

1. Reactivos que se concentran en la **interfase mineral /agua**, principalmente en la superficie del mineral: colectores y activadores.
2. Reactivos que se concentran en la **interfase aire / agua**: espumantes y electrolitos inorgánicos.
3. Reactivos que afectan la flotación, **permaneciendo en el agua**: Activadores, reguladores de pH y depresores.

# CLASIFICACIÓN DE REACTIVOS

## Según su función

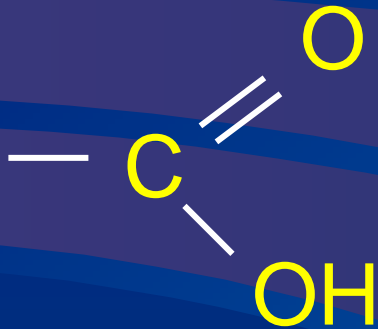
### 1. Colectores

- **Acidos orgánicos:**
  - A. Oleico y oleato Na
  - Alquil sulfato Na
  - Alquil fosfato Na
- **Thio compuestos:** mercaptanos, xantatos, dithio-carbonatos, dithiofosfatos, mercapto-benzothiazol.
- **Derivados de Amoniaco:** Aminas, sales de amonio, sales de piridina, etanol-aminas.
- **Aceites:** kerosene, petróleo

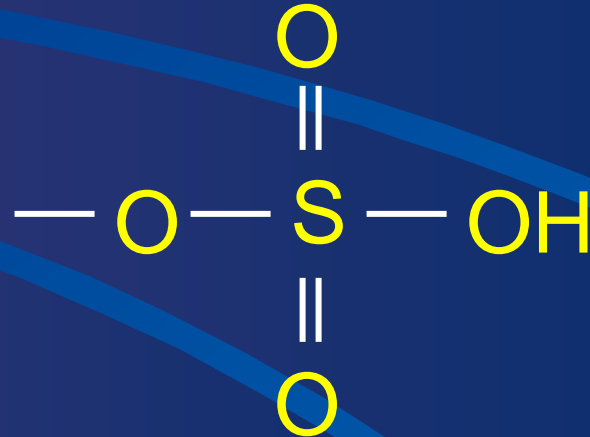
# Ácidos Orgánicos

Los colectores más usados del primer grupo contienen el grupo carboxílico, que es el anión de los ácidos grasos. Mucho menor uso tienen los reactivos que tienen grupos sulfato y sulfonato.

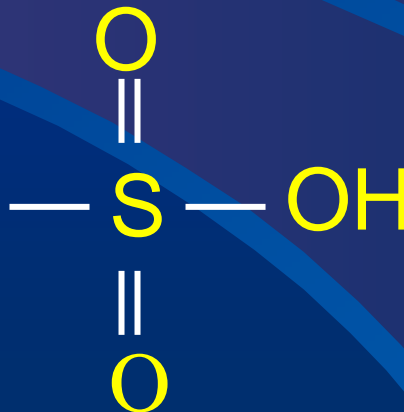
Grupo Carboxílico:



Grupo Sulfato:



Grupo Sulfonato:



# Ácidos Grasos

- Son buenos colectores de uso general para minerales industriales.
- Son usados frecuentemente como co-colectores para flotación de minerales pesados y feldespato, y también en flotación de apatita.
- Pueden ser alimentados como ácidos grasos o en forma de sales de Na en solución o dispersión acuosa.
- También son mezclados con emulsificadores no iónicos. No son selectivos y no son usados en minerales difíciles de flotar, siendo necesario reactivos más específicos.

# ALQUIL SULFATO DE SODIO

## Flotador S-72

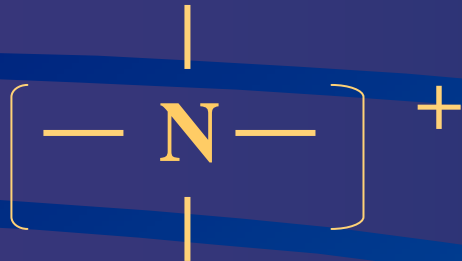
- Aplicación: es especialmente recomendado para la flotación de baritina cuando ocurre junto con fluorita y calcita.
- También puede ser utilizado en la flotación de celestita, yeso, kainita, anhidrita y anglesita. Si fuera necesario, puede usarse un espumante.

# ESTERES DE ÁCIDO MONO/DIFOSFORICO

- Flotador SM-15 se usa en la flotación de minerales pesados con hierro y titanio y de biotita de arenas para vidrio. Puede usarse en combinación con un ácido graso.
- Otros usos: flotación de carbonatos como calcita, dolomita y magnesita cuando la ganga es un silicato. También en flotación inversa de fosfato en combinación con un colector de silicato como alquil eterpropilen diaminas grasas .
- Puede usarse otros ésteres de ácido fosfónico de varias longitudes de cadena y constitución o mezclas de estos con otros como ácidos grasos, Ester del Ácido Alquenil succínico; 1 Alquil sulfo succinamato y sulfo Succinatos.

# Colectores Catiónicos

- Se derivan de un ion complejo de amonio.

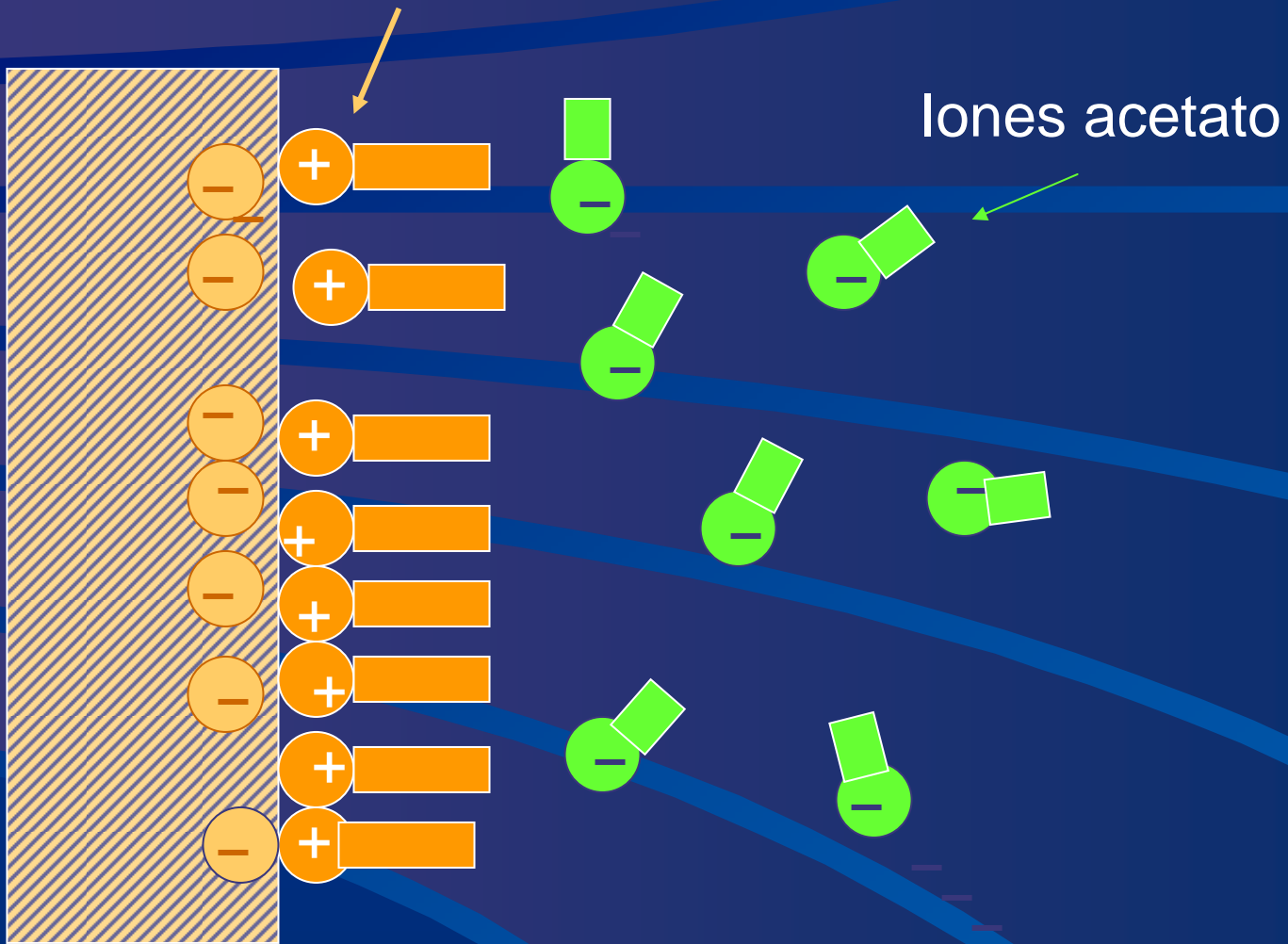


El grupo polar que se adsorbe en los minerales tiene carga positiva.

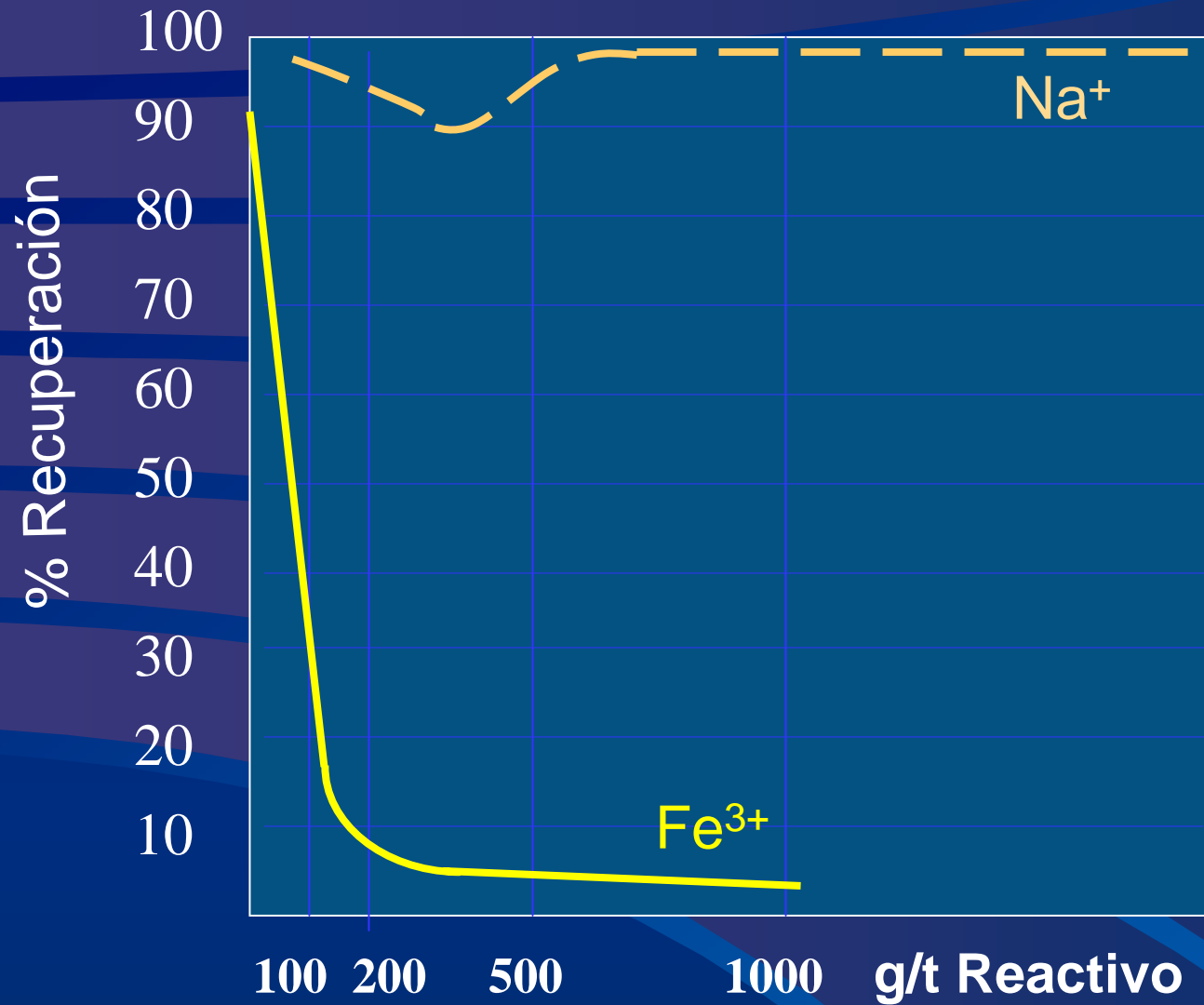
- Son usados para flotar óxidos, silicatos y alúmino-silicatos.
- Son menos selectivos que los reactivos aniónicos.  
Amina primaria:  $\text{R-NH}_2$     Amina secundaria:  $\text{R}_2\text{-NH}$   
Amina terciaria:  $\text{R}_3\text{-N}$     Amina cuaternaria:  $\text{R}_4\text{-N-Cl}$



iones de dodecil amonio



Hemimicelas de iones de dodecil amonio sobre cuarzo



Efecto de Na<sup>+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en la flotación de cuarzo con lauril amina

# CLASIFICACIÓN DE REACTIVOS

## 2. Reguladores:

- **Electrolitos:** Cal, NaOH, A. Sulfúrico, Bicarbonato Na, Sales de Cu, Fe, Al, Pb, Zn; Na<sub>2</sub>S, NaCN, Silicato Na
- **No electrolitos:** Dextrina, almidón, taninos.

## 3. Espumantes:

Terpineol, fenol, cresol, piridina, ortotoluidina

# FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

# A. Minerales con Oxidación Superficial

Primero se flota los sulfuros y luego los óxidos

- **Flotación con ácidos grasos:**

Ac. Oleico no es muy selectivo.

Sólo puede aplicarse a pocos minerales que sean relativamente insolubles, ya que los iones Ca y Mg activarían la ganga, además de pirita y pirrotita.

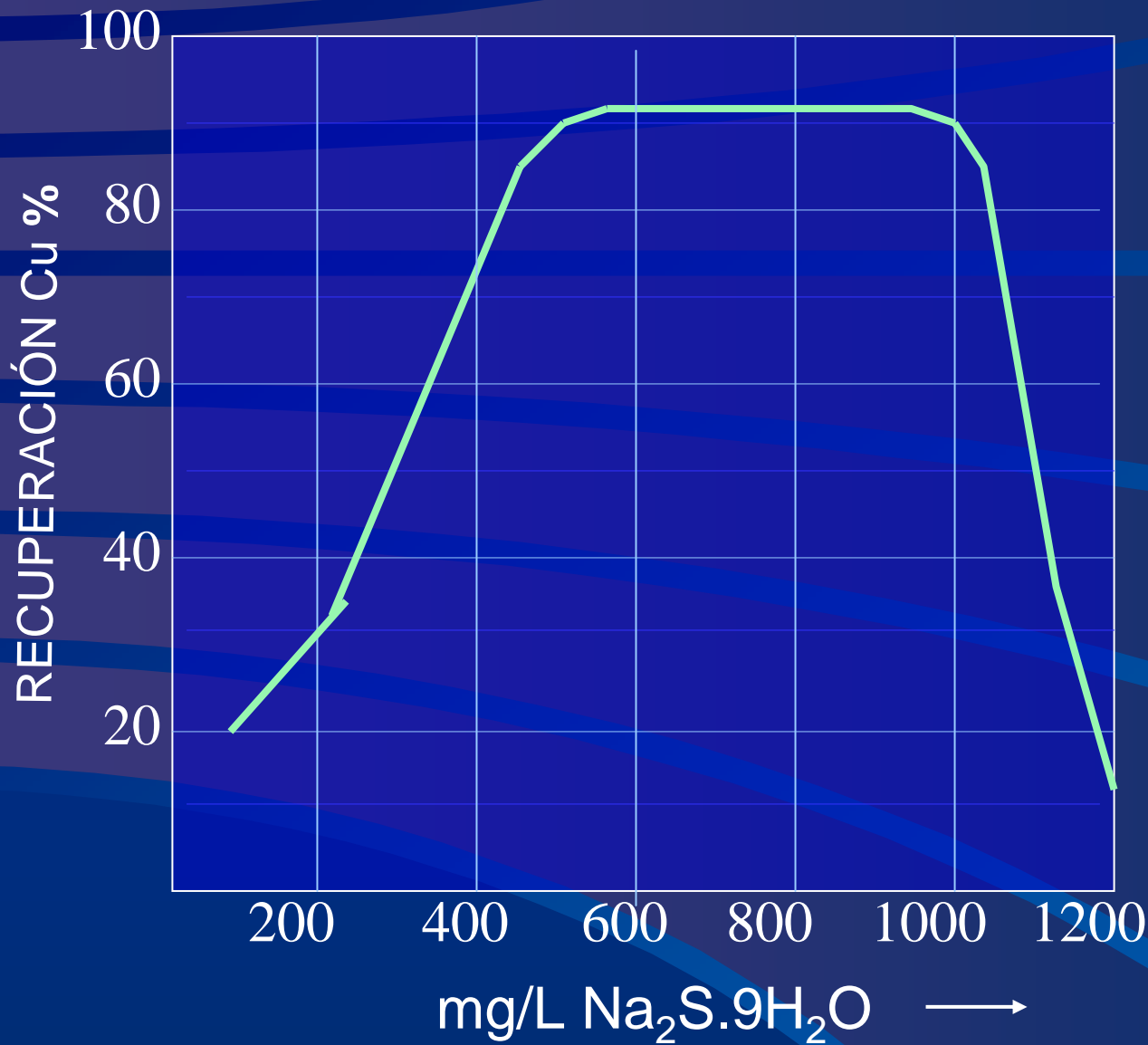
- Más selectivo es aceite de palma hidrolizado (A. Palmítico con oleico y linoleico).
- Carbonato Na y silicato Na ablandan el agua y dispersan lamas.  
Conviene reciclar agua del relave.

# Minerales con Oxidación Superficial

- **Flotación con sulfurización y thio colectores:**  
Es más selectiva y eficiente.  
Hay dificultades cuando el mineral tiene arcillas y/o piritas alteradas.
- **Reactivos:**  
Na<sub>2</sub>S o NaHS, XmAK, Aceite de palma y petróleo.

## B. FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

- **Vanadinita:** flota sin sulfurizar con alta dosis de xantatos u otro thio-colector (1 - 2 kg/t)
- **Malaquita y azurita:** Sulfurización con  $\text{Na}_2\text{S}$  o  $\text{NaHS}$  y xantatos, en minerales con ganga dolomítica sin Fe. La adición de sulfato de amonio junto con el sulfurizante mejora la recuperación y selectividad
- **Crisocola y otros silicatos de cobre** son soluciones sólidas de ion Cu en silicatos en proporción variable, y el  $\text{Na}_2\text{S}$  lixivía el Cu
- **Tenorita y Cuprita:** No se sulfurizan en medio alcalino. La cuprita flota con xantatos.



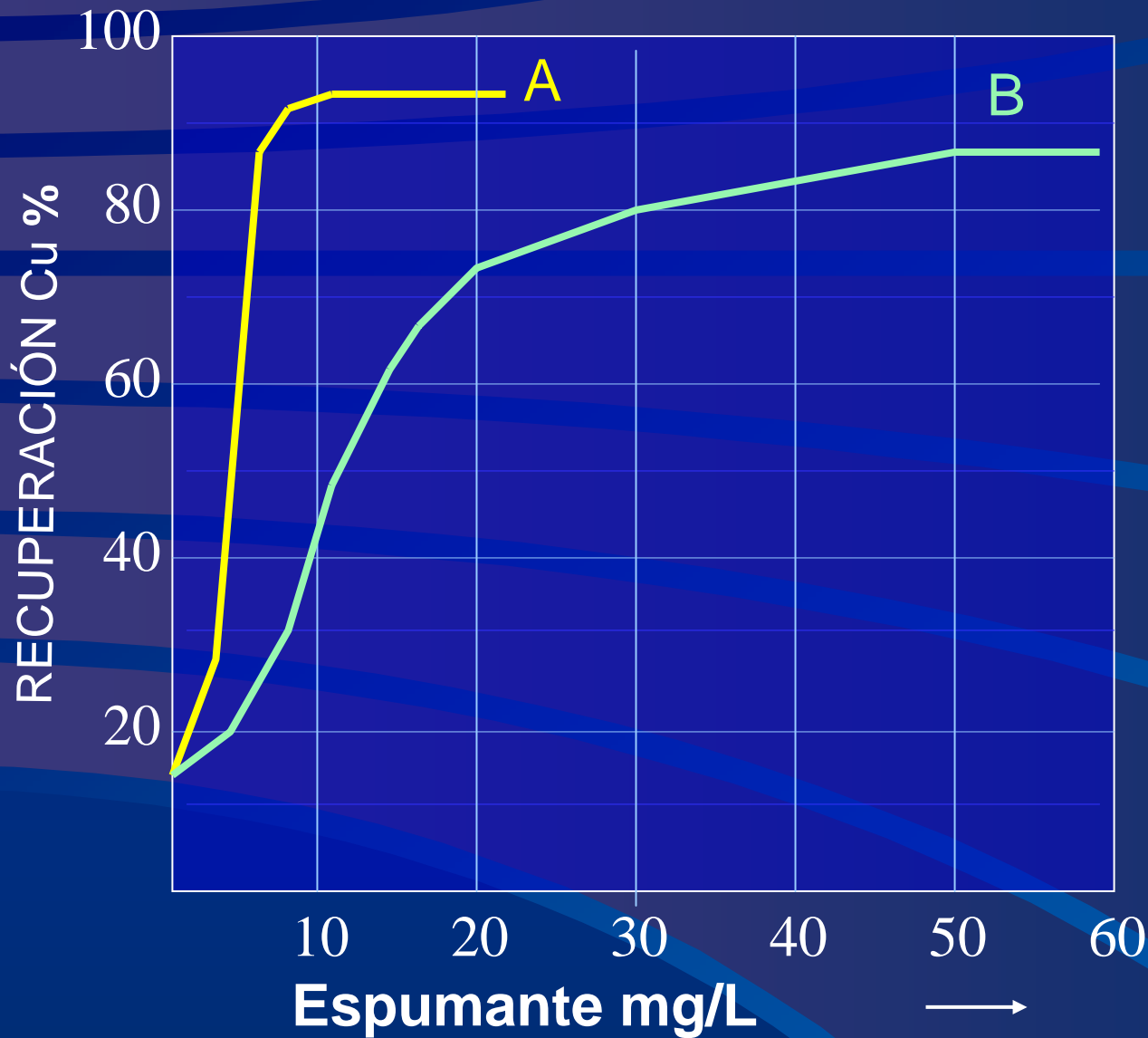
pH : 11

Alcohol amílico:  
97 mg/L

Amil xantato:  
20 mg/L

**Efecto del  $\text{Na}_2\text{S}$  en la flotación de Malaquita**





pH : 11

Na<sub>2</sub>S : 432 mg/L

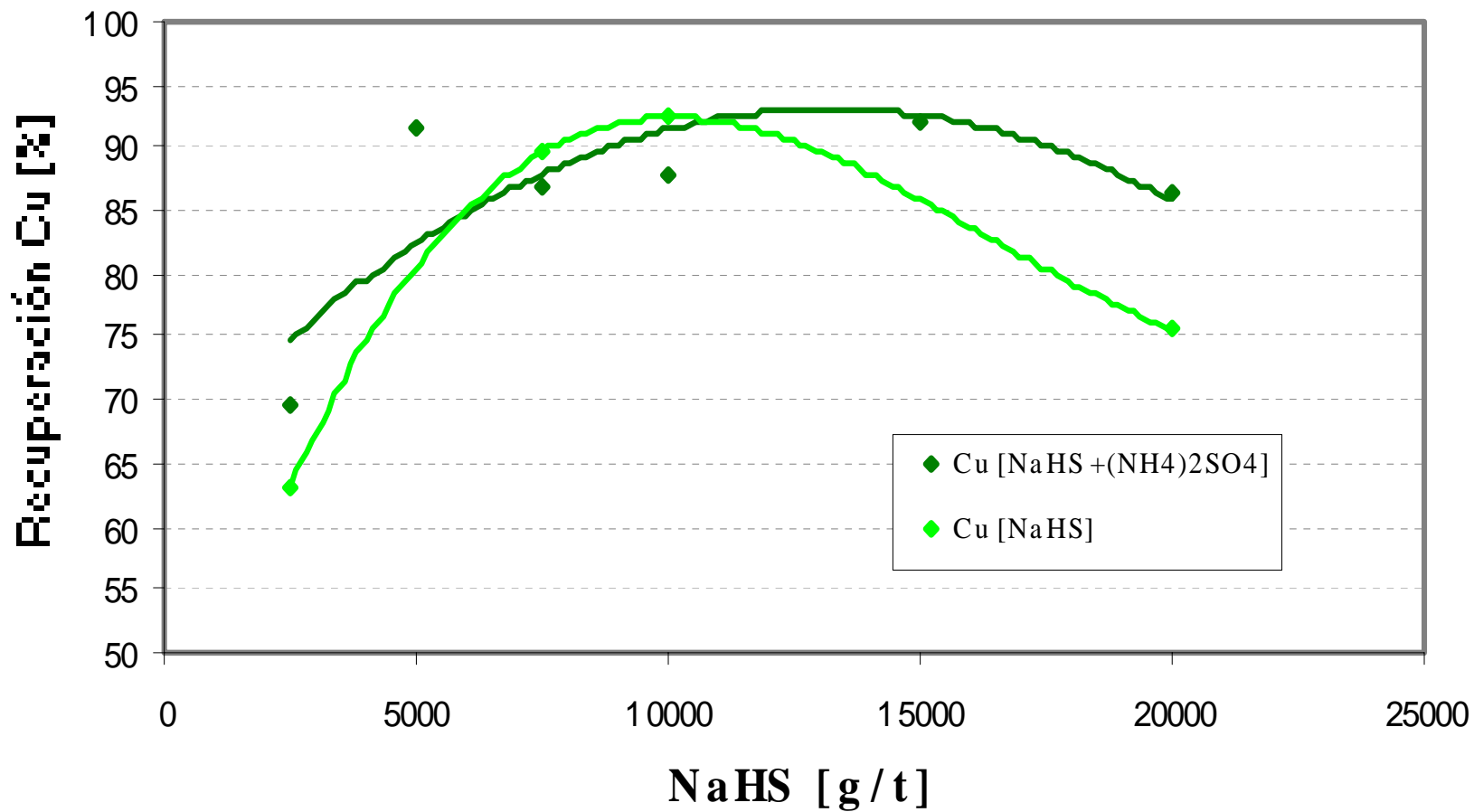
Amil xantato: 40 mg/L

A:  $\alpha$ -terpineol

B: Alcohol amílico

Efecto de los espumantes en la flotación de Malaquita

# EFECTO DEL SULFATO DE AMONIO



# FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

- **Cerusita y Anglesita:**

- Sulfurización con  $\text{Na}_2\text{S}$  o  $\text{NaHS}$  y xantatos. Debe molerse con cuidado, son frágiles y fácilmente producen lamas. La cerusita es más flotable. La sulfurización convierte la capa superficial en sulfuro flotable con xantatos:  $\text{PbCO}_3 + \text{Na}_2\text{S} = \text{PbS} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- $\text{NaHS}$  es más activo que el  $\text{Na}_2\text{S}$ .
- El consumo de reactivos se reduce con corto acondicionamiento y fuerte aireación en la celda y añadiendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

# FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

- La sulfurización y flotación de cerusita y anglesita se explica por la presencia de cationes Pb sin compensación de carga en la superficie de clivaje.

- **Anglesita**

Se sulfuriza con dificultad y puede ser flotada con xantatos.

También se puede usar ácidos grasos o alquil sulfonatos cuando la ganga es ácida y en ausencia de óxidos de Fe y otros sulfatos insolubles.

# FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

## Smithsonita, Willemita y Hemimorfita (Calamina)

Flotan con acetato de estearil amina y aceite de pino, y/o 8-hidroxiquinolina (oxina), utilizando como dispersantes de lamas:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , silicato Na.

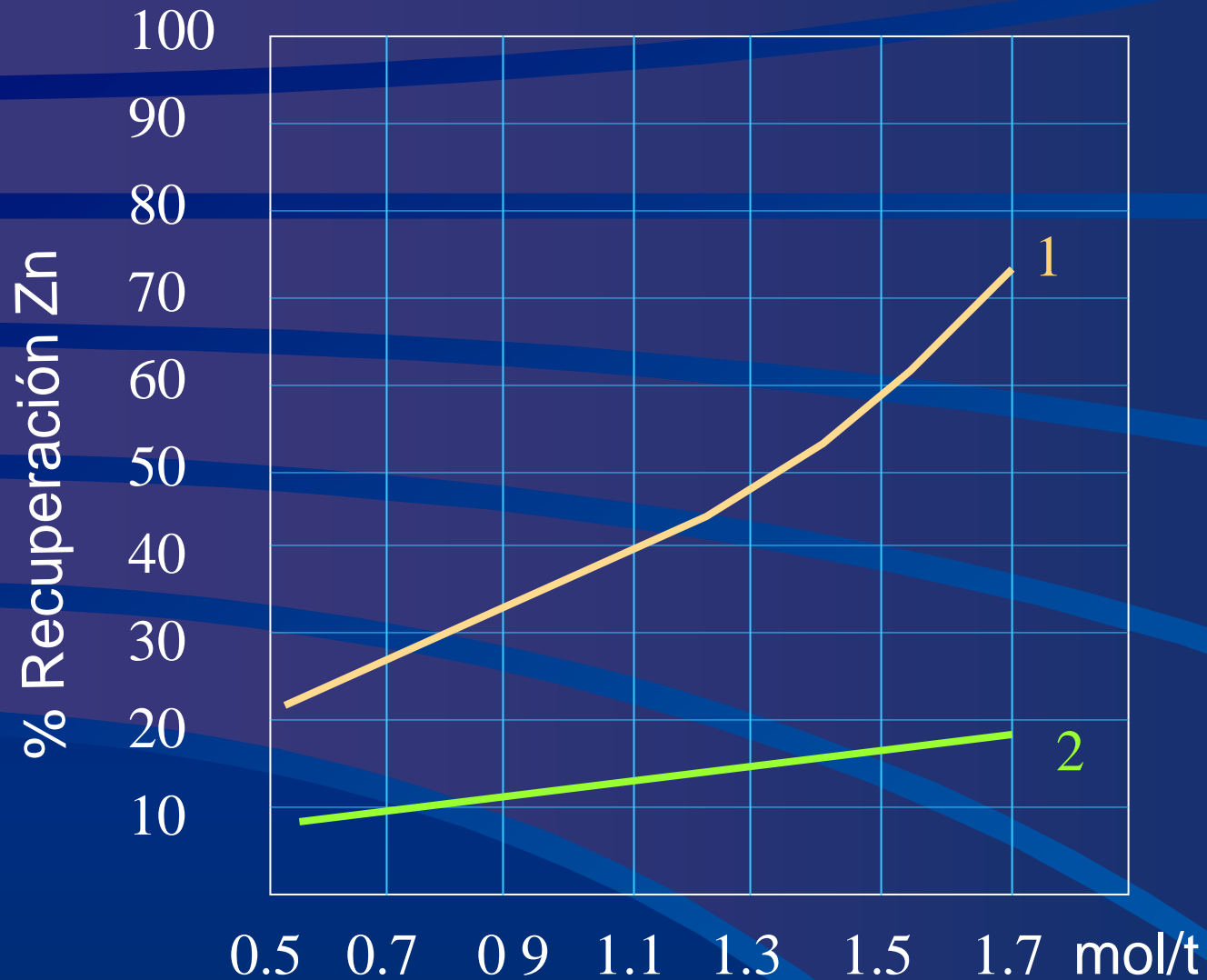
Muchas veces es necesario un deslame previo a 5 o 10 micras, debido a que arcillas y óxidos de Fe y partículas muy finas consumen gran cantidad de colector.

- $\text{Na}_2\text{S}$  es indispensable, pues bloquea la solubilización de Zn en la superficie del mineral.
- El concentrado tiene 30-40 % Zn, pero su calcinación (de carbonatos) a  $> 1000^\circ\text{C}$  da 65-70 % Zn.

# FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

## Reactivos en la flotación de Zn Oxidado (g/t)

<b>REACTIVOS</b>	<b>S. Giovanni</b>	<b>Marruecos</b>
Amina (sal)	110	--
Amina emulsión	--	500
Na <sub>2</sub> S	2830	2500
Petróleo	--	700
Espumante	30	40
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	700	--



**Flotación de Smithsonita: 1: Octadecil amina;**  
**2: Metil octadecil amina**

# FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

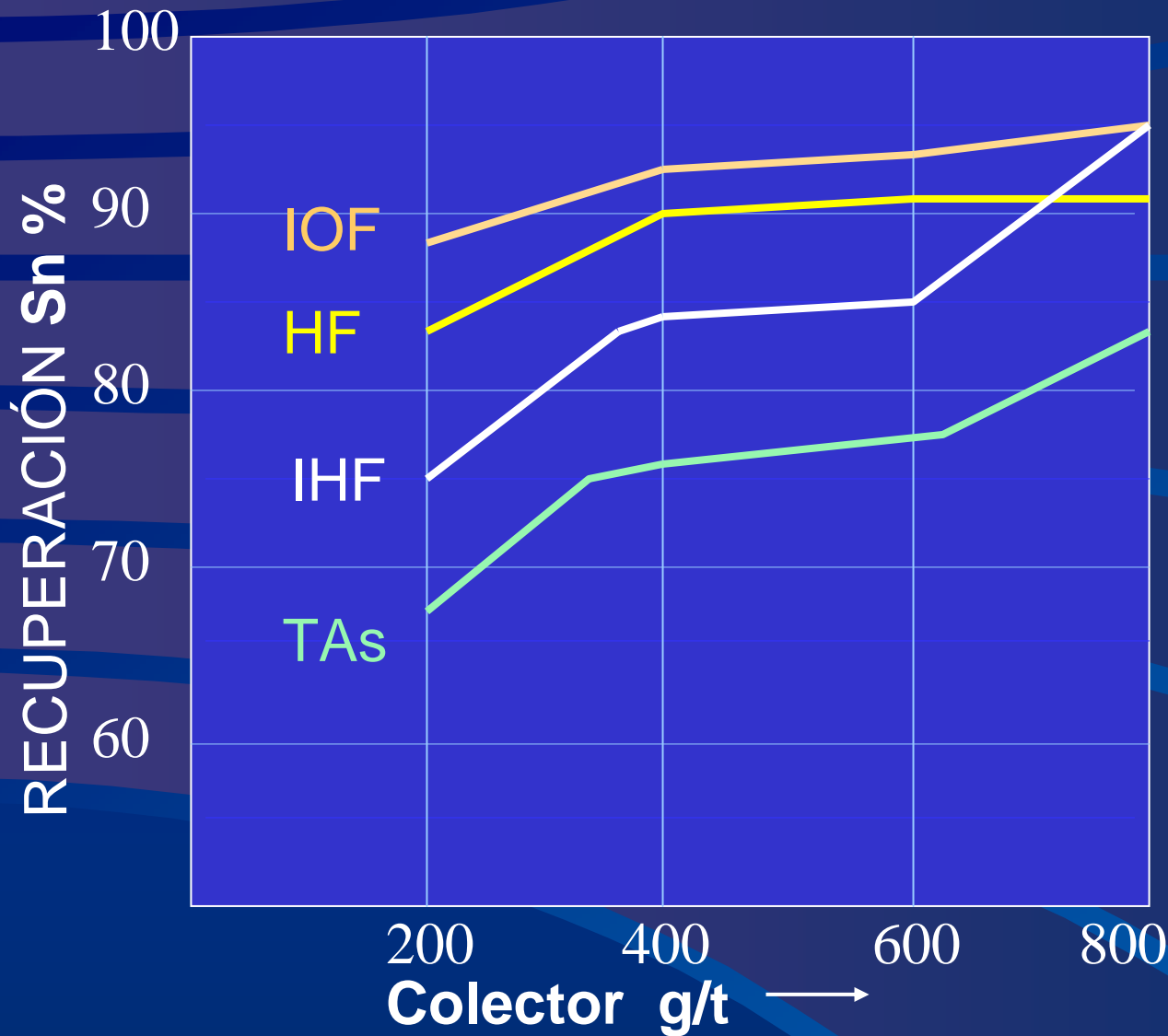
- **Óxidos de Al, Sn, Mn y Fe**

Son concentrados por procesos gravimétricos, magnéticos y /o electrostáticos.

Para minerales de grano fino, la flotación.

- **Cromita:** Para separarla de olivino y serpentina se ha usado métodos gravimétricos.
- **Casiterita:** Colectores estudiados: Alquil carboxilatos, alquil sulfatos (hexadecil sulfato de sodio), sulfosuccinamato, ácido p-tolil arsónico, ácidos fosfónicos, salicil aldehido, y sulfurización y activación con plomo para flotar con xantato





**IOF** = Acido iso octil fosfónico

**HF** = Acido n-heptil fosfónico

**IHF** = Acido iso hexil fosfónico

**TAs** = Acido p-Tolil arsónico

**Flotación de casiterita con diferentes colectores**

# FLOTACIÓN DE MINERALES OXIDADOS

- **Oxidos de Fe:**

- **Magnetita** se concentra por separación magnética.
- **Los finos no magnéticos** son tratados por flotación de cuarzo y silicatos; o flotando la hematita especular.
- Principales colectores: Ácido carboxílico y sulfonatos de petróleo, y ocasionalmente, sales de amina en circuito ácido.
- Para la remoción de silicatos se usa reactivos catiónicos en circuito alcalino.
- Los concentrados de finos son pelletizados y sinterizados.

# FLOTACIÓN DE NO METÁLICOS

# FLOTACIÓN DE NO METÁLICOS

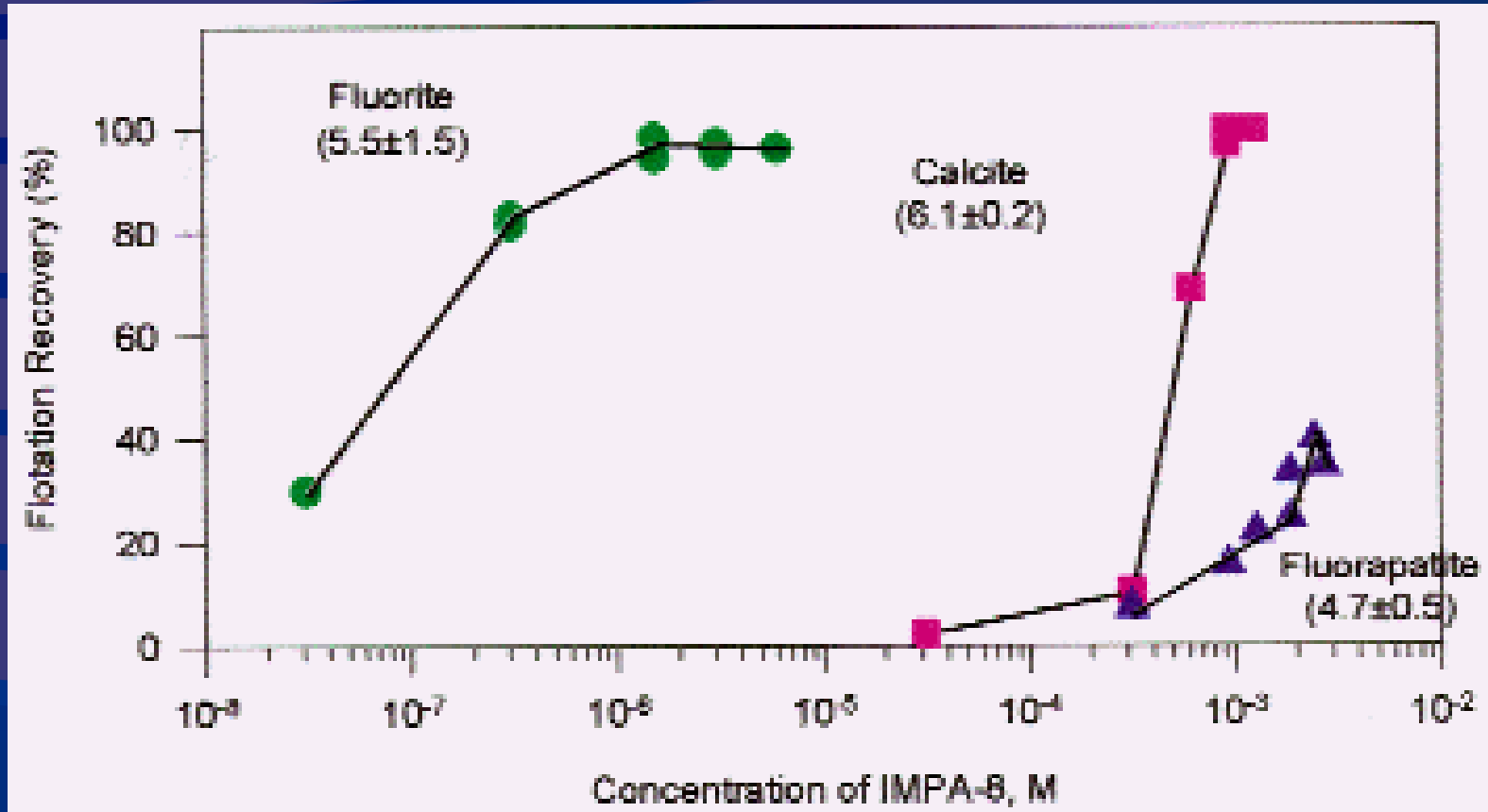
- **Minerales No Metálicos:**

Son usados para fines industriales y no para extraer el metal que contienen.

- **Fluorita y Baritina:**

- Flotan con ácidos grasos (A. Oleico y linoleico) con depresores de calcita:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Silicato Na, Ácido tánico, quebracho. El tanino de quebracho deprime la calcita (50 a 1000g/t).
- En flotación de fluorita a 75 - 85 °C para deprimir sílice y calcita.

# Fluorita



El ácido fosfónico 8 (IMPA-8): colector ideal para separar fluorita de otros minerales:  
Fluorita >> calcita > fluorapatita

# FLOTACIÓN DE NO METÁLICOS

- **Scheelita:**

Flota con ácidos grasos (colector) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (regula pH), y varios dispersantes y depresores de lamas. Se combina con separación gravimétrica.

- **Fosfatos:**

El objetivo es flotar calcita y dolomita (consumidores de ácido) mediante ácido Oleico, deprimiendo en el concentrado rougher los fosfatos mediante iones ortofosfato o fluorosilicato.

Otros depresores de apatita: Sulfato Cu y alumbre  
NaOH activa carbonatos.

Espumante : Alcohol etílico.

# Flotación de fosfatos con bacterias

- En muestras de apatita pura y fosfatos con ganga de dolomita de Florida se realizó investigaciones de flotación, utilizando las bacterias *Mycobacteria phlei* y *Bacillus licheniformis* JF-2, tanto como colector como depresores en flotación con colectores aniónicos .
- Las muestras tenían buena liberación pero una muy grande área superficial por lo que el consumo de reactivos era grande, y baja la selectividad.
- Las paredes de las células de ambas bacterias contienen surfactantes muy activos, lo que reduce notablemente la tensión superficial de las suspensiones e incrementa el ángulo de contacto de los minerales en los que se adsorben en la solución acuosa.

# Flotación de fosfatos con bacterias...

- Los resultados de los experimentos muestran que *M.phlei* se adsorbe marcadamente en las superficies de la dolomita y la apatita, y muestra más afinidad por la dolomita que por la apatita, y el *Bacillus licheniformis* JF-2 tiene aun más afinidad que *M. phlei* para adherirse a la dolomita.
- Ambas bacterias actúan como depresores de dolomita en la flotación del fosfato, obteniéndose concentrado con menos de 1 % MgO en la flotación de fosfato de la Florida.



# FLOTACIÓN DE SILICATOS

- Minerales de berilio, litio, titanio, zirconio y niobio existen en forma de silicatos o asociados a silicatos.
- Se utiliza reactivos aniónicos y catiónicos, y como modificador el ion fluoruro.

# FLOTACIÓN DE SALES SOLUBLES

# FLOTACIÓN DE SALES SOLUBLES

- **Yacimientos de potasa** contienen mezclas de cloruros: Halita, silvita y carnalita, y/o sulfatos: Langbeinbita, kainita.
- La recuperación se hace por cristalización fraccionada.
- En **salmuera saturada** primero se separa por cicloneo las arcillas (ocasionan alto consumo de reactivos y aumentan viscosidad de la solución), se flota Silvita con n-alquil amina o sulfonato, o Halita con n-alquil carboxilato de metales pesados y un aceite no polar.
- Separación de sulfatos Mg y K de sulfatos de sodio es menos eficiente.

# TOXICIDAD

# TOXICIDAD DE REACTIVOS

**Toxicidad** es la propiedad de una sustancia de causar efectos adversos en un organismo.

Está relacionada a la dosis o exposición, y varía de un organismo a otro.

La toxicidad de los reactivos y iones de flotación es variada:

- **Muy tóxicos:** Colectores thiólicos, sulfonatos y aminas, cianuro
- **Moderados:** Espumantes alcohólicos
- **No tóxicos:** Polipropilén glicol.

La toxicidad de metales en solución acuosa se atribuye a la concentración de sus iones.

Cada metal tiene muchos compuestos, c/u de los cuales se comporta de modo diferente.



# DISEÑO DE REACTIVOS

- Recientes investigaciones básicas sobre las interacciones mineral-reactivo para identificar los mecanismos de reconocimiento molecular y predecir la adecuada estructura molecular para la separación de un mineral de otro. Herramientas utilizadas:
  - Síntesis y caracterización de minerales
  - Pruebas de microflotación
  - Estudios de adsorción
  - Técnicas de reflexión externa infrarroja para determinar la composición y estructura de las capas de reactivos adsorbidas en la interfase mineral/agua
  - Modelamiento molecular de las interacciones mineral-reactivo

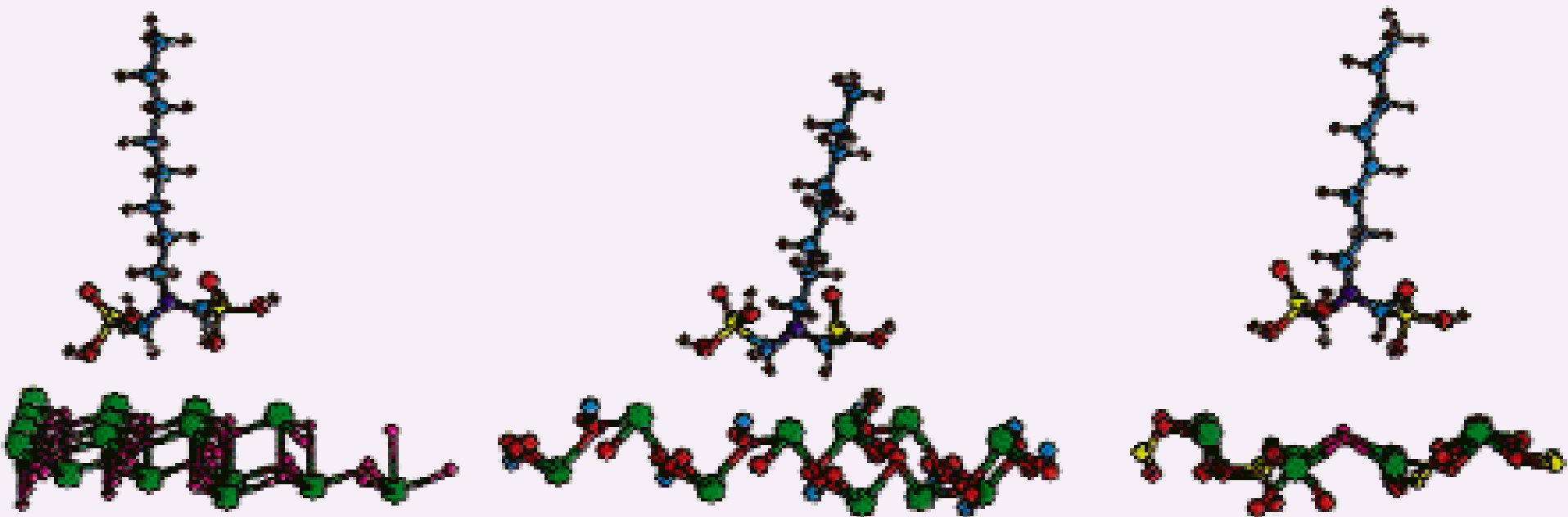
# DISEÑO DE REACTIVOS...

- Para cuantificar la afinidad relativa de un reactivo en particular, a diferentes minerales, puede utilizarse con éxito computaciones del modelamiento molecular sobre las interacciones específicas mineral-reactivo.
- La correlación entre el orden de la respuesta a la flotación de minerales a un reactivo en base a cálculos teóricos es muy buena con relación a la observada en los experimentos.
- Es necesario conocer que los cálculos teóricos de la energía de la interacción mineral-reactivo debe basarse en el conocimiento de la estructura del cristal de los minerales y de las moléculas de reactivo.

# DISEÑO DE REACTIVOS...

- Fue comprobado el efecto de reconocimiento molecular con un mineral de fluorita, calcita y fluorapatita.
- Se demostró el decisivo rol que cumple la estructura cristalina de la superficie en determinar la selectividad de un reactivo dado.
- El diseño de moléculas de reactivo de modo que su arquitectura molecular sea compatible con la superficie del mineral de interés y confirmando la relativa afinidad/ resistencia de su interacción con la superficie mineral usando técnicas de modelamiento molecular.





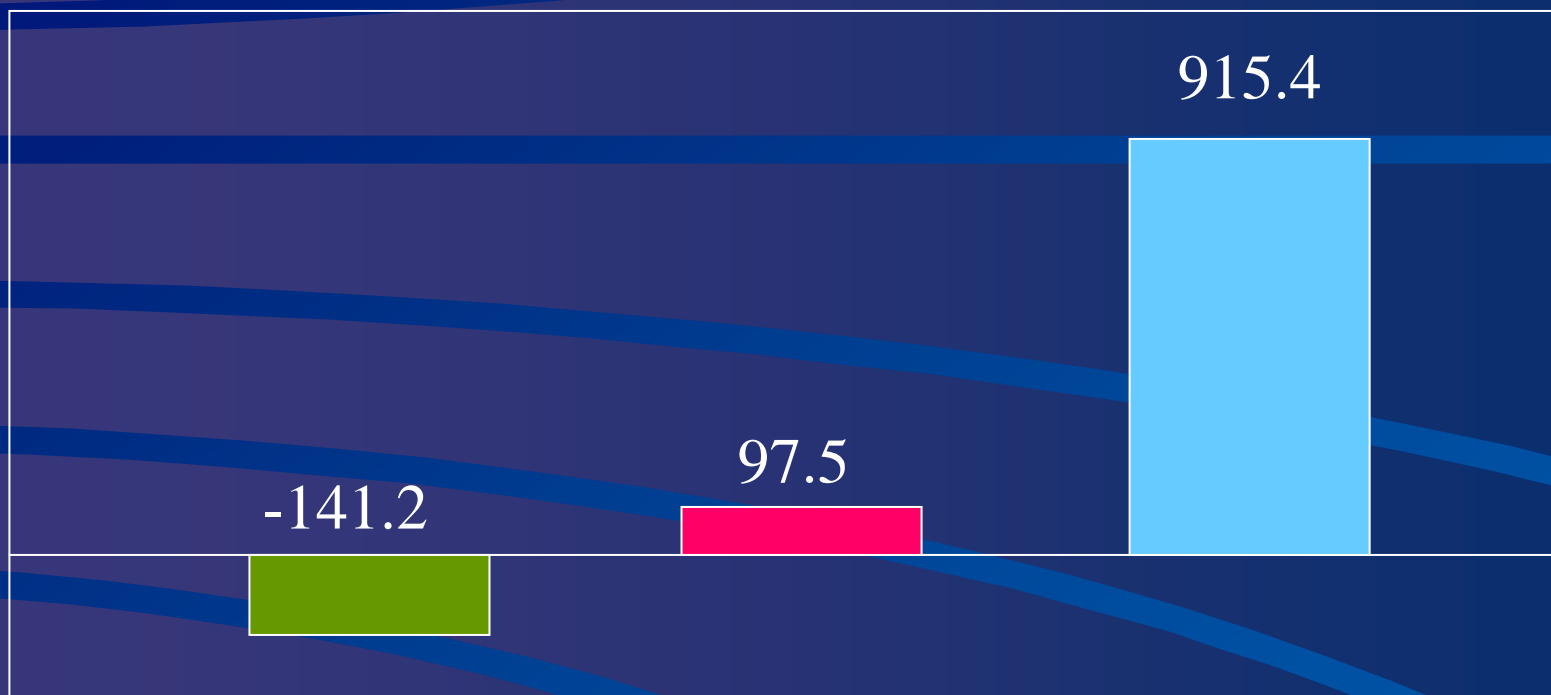
(a)

(b)

©

Complejos optimizados de IMPA-8 sobre (a) Fluorita [111],  
(b) Calcita [110], y © Fluorapatita [100],

Energía de Interacción  
(kcal/Mol)



Fluorita

Calcita

Fluorapatita

**Cálculos química Quantum con IMPA-8**

IMPA = Ácido fosfónico iminno-bis metileno

# BIBLIOGRAFÍA

- Dr. Pradip, Tata Research Development and Design Centre, Pune, India; Prof.J.M.Cases, Laboratoire Environment et Minéralurgie, INPL/ENSG Vandoeuvre-les-Nancy, France.-"Scientific Design of Flotation Separation Reagents based on Molecular Recognition at Mineral Surfaces". Dic 1998
- J.Leja "Surface Chemistry of Froth Flotation", University of British Columbia, Plenum Press, 1983.
- V.I. Klassen / V.A. Mokrousov, "An Introduction to the Theory of Flotation" , Butterworths, 1963.
- Roberto Quiroz López, "Flotación de Atacamita" Proceedings del I Congreso Latinoamericano de Flotación.
- Research & Development Clariant GmbH Division.- Mining Chemicals



**Muchas  
Gracias**