

## 1 INTRODUCCIÓN

La flotación es un proceso selectivo que se emplea para llevar a cabo separaciones específicas de minerales complejos, basándose en las diferentes propiedades superficiales de cada uno de ellos.

Es el método de procesamiento de minerales más eficaz y con mayores aplicaciones de todos los existentes, aunque en muchos aspectos, es el más complejo de ellos.

De las tres alternativas iniciales: flotación con aceite, por película o con espuma, ésta última es la que se ha impuesto y ha alcanzado un notable desarrollo.

Esta técnica se fundamenta en la adhesión selectiva de los minerales en el seno de una pulpa acuosa a unas burbujas de aire que se introducen en ella. Los minerales adheridos a las burbujas se separan en forma de espuma mineralizada constituyendo el concentrado, mientras que los demás se quedan en la pulpa y constituyen el estéril.

Los antecedentes históricos del proceso se remontan a los inicios de la historia.

En este método de separación los reactivos son el componente y la variable más importante, ya que el número de especies de flotabilidad natural es tan reducido: talco, azufre, grafito, molibdenita y pocos más, y su importancia comercial tan reducida que se puede afirmar que la flotación industrial moderna no se podría efectuar si reactivos.

La flotabilidad natural depende de la polaridad

Un elemento tan importante del proceso influye con gran

sensibilidad, ya que no solo tiene repercusión el tipo de reactivo, sino también su combinación, dosis, forma y orden de adición.

Se ha comprobado que los efectos favorables o desfavorables debidos a otras variables: grado de molienda, aireación, densidad de pulpa, etc. Nunca superan en importancia a los efectos positivos o negativos de una fórmula de flotación apropiada, por tanto, no debe extrañarnos que al estudio de la fórmula de flotación apropiada se haya dedicado el mayor tiempo y esfuerzo investigador.

El problema es complejo ya que la acción de los reactivos está basada en equilibrios iónicos, y este equilibrio es difícil de controlar, ya que aparte de los reactivos que introducimos en la pulpa, hay una considerable cantidad de iones en ella, procedentes de las impurezas que aporta el mineral así como el agua de tratamiento.

## **2 TIPOS DE REACTIVOS**

La clasificación moderna divide a los reactivos en función del papel que desarrollan en el proceso:

**COLECTORES: Proporcionan características hidrofóbicas a los minerales.**

**MODIFICADORES: Regulan las condiciones de funcionamiento de los colectores.**

**ESPUMANTES: Permiten la formación de una espuma estable.**

## **3 REACTIVOS COLECTORES**

Es un grupo grande de reactivos orgánicos de composiciones diversas.

Su misión es la **hidrofobización selectiva** de las superficies minerales, creando condiciones favorables a su adherencia a las burbujas de aire, **disminuyendo la humectación, aumentando el ángulo de contacto** con las burbujas.

Por su capacidad de disociación en la pulpa, los colectores se dividen en dos grupos:

**IONIZABLES -IONOGENOS:** Se disocian en iones

**NO IONIZABLES -NO IONOGENOS:** Actúan de forma molecular

*Además, dependiendo de si la parte activa es anión o catión, los colectores ionógenos se subdividen en:*

**ANIONICOS**

**CATIONICOS**

*Los anionicos en función de su estructura química se dividen en:*

**TIPO OXIDRILO :** Ácidos grasos, Jabones, Alquilsulfatos

**TIPO SULFHIDRILO :** Xantatos, Ditiolfosfatos, otros

Los catiónicos están representados por las aminas y los derivados amínicos.

Los no ionógenos son hidrocarburos y aceites hidrocarbonados.

a ANIONICOS

a 3.1 TIPO SULFHIDRILO

### **XANTATOS**

Los xantatos son sales sódicas o potásicas del ácido xántico o xantogénico.

Este grupo de reactivos tiene una gran difusión debido a su bajo coste, sus fuertes propiedades colectoras y su alta selectividad.

Son apropiados para la colección de sulfuros, minerales nativos y minerales oxidados previamente sulfurados.

Se deben emplear en circuitos neutros o alcalinos ya que en medio ácido sufren hidrólisis.

Se ha comprobado que las propiedades hidrofobizantes de los xantatos aumentan con la longitud de la cadena hidrocarbonada y con la ramificación.

En la práctica se emplean en dosis que van desde los 5 a los 100 g/t.

### **DITIOFOSFATOS**

Son **ésteres secundarios del ácido ditiofosfórico** y se obtienen al hacer reaccionar pentasulfuro de fósforo con alcoholes.

Estos compuestos fueron desarrollados inicialmente por *American Cyanamid* que les dio el nombre comercial de **Aerofloats** , que es como habitualmente se les conoce.

Los ditiofosfatos son colectores de **menor poder** que los xantatos por lo que se deben emplear dosis mayores que en el caso de los xantatos.

Son **más solubles en agua** que los xantatos por lo que los depresores les afectan en mayor grado que a aquellos, lo que explica su difusión en la flotación global.

Son **menos susceptibles a la hidrólisis** que los xantatos, lo que permite su actuación en medio ligeramente ácido.

### ***TIOLES***

Son útiles para la flotación de **sulfuros de cobre y de cinc**, así como para **especies oxidadas**.

Su utilización está restringida por su **desagradable olor**.

### ***DITIOCARBAMATOS***

Compiten con los xantatos en cuanto a sus propiedades colectoras pero su precio más elevado les hace perder competitividad con aquellos.

### ***DIFENIL TIOUREA o TIOCARBANILIDA***

Su propiedad más destacable es la de ser un excelente colector para la galena y no hidrofobizar la superficie de la pirita.

## **a 3.2 TIPO OXIDRILO**

### ***CARBOXILICOS***

En este grupo se encuentran los ácidos grasos y sus sales, los

jabones.

Históricamente han jugado un papel importante en flotación debido a sus fuertes propiedades colectaras, pero su poca selectividad impide una eficaz separación, lo que ha ocasionado un gradual y casi absoluto reemplazo por los colectores sulfhidricos, quedando su utilización reducida para el caso de minerales oxidados y no metálicos.

### ***SULFATOS y SULFONATOS***

Este grupo de reactivos se obtiene por sulfonación o sulfatación de alcoholes.

Se emplean para la flotación selectiva de oxidas y sales.

Conviene destacar que estos reactivos tienen propiedades espumantes, lo que supone una ventaja por una parte y un inconveniente por otra.

#### **b CATIONICOS**

Este grupo de reactivos está constituido por aminas y derivados amínicos.

Estos colectores se caracterizan por su fácil adsorción y desorción, como consecuencia de una actuación debida a un mecanismo de atracción electrostático.

En general son menos selectivos que los aniónicos, aunque en ciertas flotaciones específicas como la flotación de cuarzo, silicatos y algunos minerales oxidados son mucho más efectivos que los aniónicos.

Presentan además la ventaja de no ser muy sensibles a la

presencia de iones extraños en la pulpa, por lo que son válidos en tratamientos con agua excesivamente dura. Por otra parte tampoco son muy sensibles a las variaciones de pH.

### **c NO IONIZABLES**

En la flotación de minerales hidrofóbicos como el carbón, grafito, azufre o molibdenita tienen importancia los colectores no ionizables como el keroseno, hidrocarburos o aceites hidrocarbonados que no posean grupos polares.

Estos reactivos son fuertemente hidrofóbicos y debido a la ausencia de grupos polares no tienen medios propios para adsorberse sobre las superficies minerales por lo que deben ser adicionados en combinación con otros compuestos orgánicos de carácter heteropolar. Utilizan por tanto un mecanismo que podemos definir como de coadsorción.

Debido a su insolubilidad en agua, la distribución de estos colectores ofrece dificultades, por lo que precisan medios mecánicos para su mejor distribución.

Por último, conviene resaltar que debido a su efecto negativo sobre la espuma hay que tener especial cuidado con la presencia incontrolada de los mismos ya que pueden ocasionar trastornos graves en la espumación.

### **MECANISMO DE LA COLECCION**

Un estudio sobre los colectores no quedaría completo sin referirse a su modo de fijación sobre las superficies de los minerales.

Sobre este punto han surgido una serie de dudas centradas en las siguientes cuestiones:

**¿ Cual es la orientación del colector en la superficie del mineral ?**

**¿ Cual es el mecanismo de la fijación?**

**¿ Cual es la densidad de la película colectora ?**

El punto menos discutido y más evidente es el de la orientación. Parece obvio que el colector se orientará con toda seguridad de modo que su parte apolar o su grupo hidrófobo se oriente hacia el agua.

Con respecto al mecanismo de la fijación, no existe una opinión uniforme al respecto y se admiten dos teorías como probables: una química, que atribuye la fijación del colector a una reacción de intercambio iónico, y otra física, de adsorción, que explica la fijación en base a un mecanismo molecular.

Como defensores de la primera teoría podemos citar a Taggart y sus colaboradores, que afirman que los colectores, al disolverse en agua, reaccionan químicamente con las superficies de los minerales formando compuestos insolubles que se depositan sobre ellas hidrofobizándolas y haciéndolas susceptibles a la flotación. Taggart afirma que, los colectores reaccionan en la pulpa del mismo modo como lo haría cualquier reactivo químico disociado en agua y puesto en contacto con otro reactivo soluble.

Como confirmación experimental de esta teoría podemos citar el hecho de que al tratar sulfuros metálicos con xantatos alcalinos, y tras analizar concentrado y estéril se comprueba que en el primero se



encuentra mas del 95 % de la forma aniónica del colector, mientras que en el estéril aparece el 95 % del catión alcalino.

Igualmente se ha comprobado que la fijación del xantato va acompañada con la producción estequiométrica de iones sulfito o sulfato.

Ello puede indicar que el reemplazo del anión en la red cristalina, no se efectúa por la acción directa del xantato sino que primeramente ocurre una oxidación parcial de la superficie transformándose el sulfuro en sulfito o sulfato y serían éstos los aniones reemplazados por el xantato.

Como confirmación de lo anteriormente expuesto podemos decir, por ejemplo, que la galena pura, inoxidable no flota, lo que se explica ya que el sulfuro de plomo no es soluble en agua y por lo tanto no puede reaccionar con el xantato.

Los partidarios de la teoría física admiten la posibilidad de que parte del mineral disuelto pueda reaccionar en el agua con el colector y que el producto de la reacción se fije posteriormente a la superficie del mineral de forma distinta a un intercambio iónico, por ejemplo por adsorción.

Esta hipótesis tiene mayor significado en el caso de los colectores catiónicos, donde se ha visto la posibilidad de reacciones reversibles, más propias de procesos de adsorción física.

En general, se considera que los minerales con cristales de estructura atómica favorecen la colección por adsorción física, mientras que los minerales con estructura iónica favorecen la fijación por

intercambio iónico.

Con respecto al tercer punto, consistente en conocer la cantidad de colector necesaria para conseguir una flotación satisfactoria, históricamente ha sido uno de los más importantes del proceso.

Recordemos, por ejemplo, que en el proceso *bulk-oil* la cantidad de aceite utilizado era de una tonelada por tonelada de mineral, mientras que en la actualidad con los reactivos sintéticos hemos llegado a utilizar dosis inferiores a los 20 g/t.

Esta impresionante trayectoria sugiere alguna pregunta como:

¿ Es posible disminuir más la dosis de colector ?

y en general

¿ Cual es el criterio científico en la dosificación de colectores?

El mayor obstáculo para responder a estas preguntas ha sido el limitado conocimiento del mecanismo de la flotación, ya que este desconocimiento origina otras dudas:

¿ Es necesario que las moléculas de colector recubran totalmente la superficie del mineral ?

¿ Es útil que se formen dos o tres películas simultáneamente ?

Se ha comprobado experimentalmente que la práctica totalidad del colector aparece en el concentrado, lo que evidencia que los minerales de la ganga no participan en el consumo del mismo, por lo que la cantidad necesaria es función exclusivamente de la concentración de especies útiles.

Por otra parte, el recubrimiento que requiere cada mineral para flotar es una peculiaridad en cada caso, ya que varía en función de consideraciones de tipo estructural, estado de la superficie, oxidación, etc.

En definitiva, como regla general se puede afirmar que se produce un aumento del ángulo de contacto y por consiguiente de recuperación, con el aumento de la concentración de colector hasta que se produce el recubrimiento completo con una película monomolecular en torno al mineral, a partir de ese punto, un aumento en la dosificación ocasiona, normalmente, efectos negativos, explicándose al considerar que la segunda capa de colector se dirige con su parte apolar hacia la anterior y con su parte polar hacia el agua, con lo que el mineral se vuelve más mojable.

#### **4 MODIFICADORES**

La función específica de los reactivos modificadores es preparar las superficies minerales para la adsorción o desorción de un determinado reactivo sobre ellas y crear en la pulpa las condiciones propicias para realizar una buena flotación.

Tradicionalmente los modificadores se clasifican en:

**a Modificadores del medio o de pH**, que controlan la concentración iónica de las pulpas y sus reacciones a través de la acidez o basicidad.

**b Activantes**, que fomentan las propiedades hidrofóbicas de los minerales y aumentan su flotabilidad.

**c Depresores**, que hidrofilizan las superficies minerales e impiden su flotación.

#### **a Modificadores del medio o de pH**

El pH de una pulpa tiene gran importancia en la flotación, ya que los iones  $H^+$  y  $OH^-$  compiten con otros iones en alcanzar las superficies de los minerales, y además, su concentración influye en la disociación de las sales y en los intercambios iónicos.

Es importante además tener en cuenta los efectos de hidrólisis que pueden sufrir algunos reactivos en función de la acidez del medio, por ejemplo los xantatos pierden afectividad en circuitos ácidos.

Las aminas dan los mejores resultados en circuitos medianamente alcalinos y en circuitos de alta alcalinidad su poder colector disminuye notablemente.

En el caso de los ácidos grasos, su actividad se favorece en pulpas alcalinas ya que de este modo se favorece la formación de jabones en la superficie mineral.

De forma general debemos reconocer que el circuito alcalino es más empleado que el ácido, entre otros motivos porque los reactivos suelen ser más estables y las sales de los iones pesados precipitan eliminándose de la pulpa.

Para producir el pH necesario en los circuitos industriales se recurre a ácidos y bases de bajo coste, por lo que habitualmente se utilizan:

**Cal, Hidróxido de sodio, carbonato de sodio y Acido sulfúrico**

## **b Activantes**

Los reactivos de este tipo sirven para aumentar la adsorción de los colectores o para fortalecer el enlace entre el colector y la superficie mineral. Hay distintas maneras de actuar sobre una superficie: 1 Renovando o limpiando la superficie del mineral afectada por un proceso secundario como es la oxidación o la adhesión de lamas. 2 Formando en la superficie una capa particularmente favorable para la adsorción del colector. 3 Reemplazando en la red cristalina algunos iones metálicos por otros que forman uniones más firmes con los colectores.

Ejemplos:

- 1 Limpieza de las superficies de sulfuros de Fe, Cu y Zn con Ac. Sulfúrico.
- 2 Sulfidización de las superficies de los óxidos.
- 3 Activación de la superficie de la esfalerita por ion Cu.

## **c Depresores**

La función específica de los depresores es la de disminuir la flotabilidad de un mineral haciendo su superficie más hidrófila o impidiendo la adsorción de colectores que puedan hidrofilarla.

Hay varias formas de conseguirlo:

- 1 Introduciendo en la pulpa un ion que compita con el colector por alcanzar la superficie del mineral.
- 2 Neutralización química y eliminación del colector

3 Añadiendo sustancias que generan grupos hidrofílicos que una vez que alcanzan la superficie mineral orientan la parte polar hacia el agua.

Ejemplos:

- 1 Depresión de los sulfuros de metales pesados con CN-o SH- Depresión de galena con *Dicromato*.
- 2 *Actuación* de cationes alcalinos y alcalinoterreos que forman precipitados con los *ácidos grasos* y los xantatos.
- 3 Sustancias orgánicas de tipo almidón, quebracho, *tanino* se hidrolizan y se generan múltiples grupos hidrofílicos dirigidos hacia el exterior de las partículas. Sería como un efecto colector a la *inversa*.

## **5 Reactivos espumantes**

La producción de una espuma estable requiere la *introducción* de agentes orgánicos conocidos como espumantes, que suelen ser sustancias tensoactivas heteropolares que pueden adsorberse en la interfase agua-aire.

En los líquidos puros y en el agua, en particular, al hacer pasar aire a través de ellos no se produce espumación.

Al agregar pequeñas cantidades de algunos compuestos orgánicos, como por ejemplo alcoholes, la inyección de aire irá acompañada por la formación de burbujas de *aire* en forma de esferas, que al ascender a la superficie del líquido, antes de entregar su contenido de aire a la atmósfera, tratarán de detenerse en forma de espuma.

El tamaño de las burbujas y su estabilidad dependerán del tipo de espumante empleado, ya que con un aumento de espumante disminuirá el diámetro de las burbujas para producir con la misma cantidad de aire la mayor superficie de contacto y la estabilidad de la espuma aumentará debido al mayor grosor de la película.

Esto sucede hasta un punto, a partir del cual, los efectos se estabilizan, y si se sigue aumentando la dosis de espumante comienzan a aparecer efectos negativos.

Los espumantes que se usan en flotación son *reactivos* orgánicos de carácter heteropolar, por lo tanto de estructura similar a los colectores, pero *mientras* estos últimos tienen afinidad por la interfase líquido-sólido, los espumantes la tienen por la líquido-gas.

Los agentes más apropiados para realizar la espumación son:

Alcoholes alquílicos y arílicos

Ácidos carboxílicos

Aldehídos, Cetonas

Aminas y Nitrilos

Clásicamente los más utilizados han *sido* el *aceite* de pino, el *ácido* cresílico y el *aceite* de eucalipto.

Actualmente se comercializan gran cantidad de productos de base glicol conocidos con el nombre de Aerofroth y Dowfroth.

Conviene destacar que los Dwfroth no tienen propiedades colectoras, por lo que las funciones colectoras y espumantes se pueden regular de manera independiente.