



01177
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

21.

FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO AMBIENTAL DEL XANTATO UTILIZADO
EN UN PROCESO DE FLOTACION

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN INGENIERIA
(OPCION AMBIENTAL)

QUE PRESENTA:

Q.F.B. PATRICIA DOMINGUEZ TAYLOR

DIRIGIDA POR: M. EN C. MARGARITA GUTIERREZ RUIZ

CIUDAD UNIVERSITARIA
MEXICO, D. F.

AGOSTO 1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A Ernesto por su amor, apoyo y comprensión en la elaboración de esta tesis

A mis padres y hermanas por su soporte y cariño para que estudiara esta maestría

A Ginny por darme la oportunidad y su confianza para participar en este proyecto.

A Toño con el que pasé largas horas realizando este proyecto, y sin el cual no se hubieran podido realizar las pruebas de flotación.

A la Dra. Martha Sosa y Víctor Ugalde, por su valiosa asesoría y ayuda para realizar este proyecto

Al Ing. Miguel Ramos y al Ing. Humberto Rodríguez por todo su apoyo e interés en este proyecto

Al Dr. Nagel por su asesoría y ayuda

A todo el equipo de LAFQA: Irene, Estela, Silke, Elenita, José, Carlos, Gustavo, Hilda, Ricardo y Gloria por su apoyo y paciencia para conocer todas las versiones y contratiempos de este proyecto.

Índice

Introducción	1
I. Antecedentes	4
1. Descripción del proceso	4
1.1. Mina	5
1.2 Peletizado	11
2. Propiedades de los xantatos	18
2.1 Aplicaciones de los xantatos	19
2.2 Reacciones del xantato y sus derivados en la flotación de la pirita	20
2.3 Mecanismo de adsorción del xantato a la pirita	25
2.4 Descomposición de los xantatos	30
2.5 Control del xantato residual en diferentes plantas estudiadas	32
2.6 Toxicidad	33
2.7 Residuos de la industria minera y tratamiento térmico de xantatos (pirólisis)	36
II. Desarrollo experimental	38
3. Técnicas y métodos	40
3.1 Absorbancias del xantato y derivados	40
3.2 Selección del disolvente	41
3.3 Purificación del xantato	42
3.4 Curvas de calibración a pH 7 y pH 12	42
3.5 Cinéticas de degradación a pH 7 y pH 12	45
3.6 Experimentos de flotación	45
4. Resultados y discusión	47
4.1 Cinéticas de degradación a pH=7	47
4.2 Cinéticas de degradación a pH=12	51
4.3 Concentraciones residuales de xantato y PPG en la simulación del proceso	54
Cinéticas del xantato a pH=7 en la flotación	54
III. Conclusiones	61
IV. Recomendaciones	64
BIBLIOGRAFÍA	66
Apéndice I Explicación de la Flotación	71
Equipos de flotación por espuma	73
Celdas de flotación	73
Columnas de flotación	74
Apéndice II Descripción de la zona de estudio	75
Climatología	75
Temperatura promedio:	76

Vientos dominantes	76
Geomorfología y geología	77
Suelos	77
Aspectos hidrológicos	78
Vegetación	78
Fauna	80
Especies de valor comercial.	80
Población económicamente activa	81
Puerto Marítimo	81
Area de mina	81
Servicios	82
Programa de ordenamiento ecológico	82
<i>Apéndice III. Determinación del error experimental y límite de detección del método</i>	84
<i>Apéndice IV. Balances de materia de xantato residual.</i>	89
Balance de materia en las pruebas de flotación.	92
Balance másico	92
Balance de xantato	93

ÍNDICE DE CUADROS

<i>Cuadro 1. Resultados de la flotación realizada por la empresa</i>	<u>2</u>
<i>Cuadro 2. Descarga del efluente de la presa de jales comparada con las condiciones particulares de la CNA</i>	<u>9</u>
<i>Cuadro 3. Características del efluente de Peletizado respecto a los límites de la norma NOM-CCA-013-ECOL</i>	<u>15</u>
<i>Cuadro 4. Especies solubles que forma el xantato (interfase sólido:solución)</i>	<u>20</u>
<i>Cuadro 5. Longitudes de onda que presentan las especies de xantatos</i>	<u>21</u>
<i>Cuadro 6. Reacciones del xantato en interfase sólido:solución</i>	<u>23</u>
<i>Cuadro 7. Información cronológica sobre los mecanismos de adsorción del xantato</i>	<u>27</u>
<i>Cuadro 8. Variación de las dosis del xantato eflicco después de su entrada en un cuerpo de agua</i>	<u>34</u>
<i>Cuadro 9. Comparación de las dosis letal media entre dos compuestos de xantato</i>	<u>34</u>
<i>Cuadro 10. Dosis letales medias para la trchua arcoiris</i>	<u>34</u>
<i>Cuadro 11. Datos toxicológicos del xantato amillico de potasio en diferentes especies</i>	<u>35</u>
<i>Cuadro 12. Principales longitudes de onda de absorción en el espectro del xantato.</i>	<u>40</u>
<i>Cuadro 13. Grado de solubilización del xantato en diferentes disolventes orgánicos</i>	<u>42</u>
<i>Cuadro 14. Descripción de las condiciones de flotación</i>	<u>46</u>
<i>Cuadro 15. Concentraciones promedio de xantato y PPG residual en espumas y colas obtenidas en la flotación</i>	<u>54</u>
<i>Cuadro 16. Temperatura promedio de la zona en los diferentes meses del año</i>	<u>76</u>
<i>Cuadro 17. Tipo de vegetación en la zona</i>	<u>79</u>
<i>Cuadro 18. Comparación de los ingresos que recibe la población ocupada en los dos Municipios de estudio, con respecto al estado de Colima y al total de la población mexicana</i>	<u>82</u>
<i>Cuadro 19. Desviación estándar de las determinaciones de xantato por U.V. en acetónitrilo-agua ($\lambda=300$ nm)</i>	<u>84</u>
<i>Cuadro 20. Desviación estándar de las determinaciones de xantato por U.V. en etanol-agua ($\lambda=300$ nm)</i>	<u>85</u>
<i>Cuadro 21. Determinación de los errores de operación</i>	<u>88</u>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Diagrama de proceso de mina</i>	10
<i>Figura 2. Diagrama del proceso de Peletizado</i>	16
<i>Figura 3. Diagrama del nuevo proceso de mina</i>	17
<i>Figura 4. Especies del xantato presentes en la solución</i>	21
<i>Figura 5. Diagrama del proceso con los efluentes principales</i>	39
<i>Figura 6. Espectro de U.V. del xantato</i>	41
<i>Figura 7. Curva de calibración del xantato purificado y PG en agua destilada pH=7 y $\lambda=300$ nm</i>	43
<i>Figura 8. Curva de calibración de xantato purificado y PG en agua destilada pH=12 y $\lambda=300$ nm</i>	44
<i>Figura 9. Curva de calibración de xantato bajo las condiciones simuladas de operación (xantato + PPG + agua de proceso, a pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	44
<i>Figura 10. Curva de calibración bajo condiciones simuladas de operación (xantato + PPG+ agua de proceso, a pH=12 y $\lambda=300$ nm)</i>	45
<i>Figura 11. Cinética del xantato purificado con PG en agua destilada (pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	47
<i>Figura 12. Gráfica del logaritmo de la absorbancia vs tiempo para xantato purificado con PG en agua destilada (pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	47
<i>Figura 13. Cinética del xantato purificado con PG en agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	48
<i>Figura 14. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato purificado con PG en agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	48
<i>Figura 15. Cinética del xantato industrial con PPG en agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	49
<i>Figura 16 Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato industrial con PPG agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	50
<i>Figura 17. Cinética del xantato purificado con PG en agua destilada (pH=12 y $\lambda=300$ nm)</i>	51
<i>Figura 18. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato purificado con PG en agua destilada (pH=12 y $\lambda=300$ nm)</i>	52
<i>Figura 19. Cinética del xantato purificado con PG en agua de proceso (pH=12 y $\lambda=300$ nm)</i>	52
<i>Figura 20. Cinética del xantato industrial con PPG en agua de proceso (pH=12 y $\lambda=300$ nm)</i>	53
<i>Figura 21. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato industrial con PPG en agua de proceso (pH=12 y $\lambda=300$ nm)</i>	53
<i>Figura 22. Cinética de degradación de la flotación de las espumas en la Celda Denver (pH=7 y $\lambda=300$ nm)</i>	55

Figura 23. Cinética de degradación de la flotación de las colas en la Celda Denver (pH=7 y $\lambda=300$ nm)	55
Figura 24. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en Celda Denver)	56
Figura 25. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en columna)	56
Figura 26. Cinética de degradación de la flotación de las espumas por columna (pH=7 y $\lambda=300$ nm)	57
Figura 27. Cinética de degradación de la flotación de las colas por columna (pH=7 y $\lambda=300$ nm)	57
Figura 28. Balance de xantato en el agua de proceso de la mina	59
Figura 29. Balance de xantato en el agua de proceso de la planta de Peletizado	60
Figura 30. Valores de absorbancia en U.V. de xantato en solución etanol-agua. (6×10^{-5} M, $\lambda=300$ nm, a 0, 20 y 40 minutos)	86
Figura 31. Valores de absorbancia en U.V. de xantato en solución etanol-agua. (3×10^{-5} M, $\lambda=300$ nm, a 0, 20 y 40 minutos)	86
Figura 32. Valores de absorbancia en U.V. de xantato en solución etanol-agua. (1×10^{-5} M, $\lambda=300$ nm, a 0, 20 y 40 minutos)	87
Figura 33. Determinación del límite de detección del método de análisis de xantatos	87

RESUMEN

El consorcio minero de estudio, concentra mineral de hierro (magnetita) mediante un proceso magnético. Algunas zonas del depósito contienen mineral en que los sulfuros no pueden separarse durante la concentración, por lo que al entrar en el horno de cocción, se producen importantes emisiones de dióxido de azufre (SO₂) a la atmósfera y se agrieta el *pellet*. Para separar los sulfuros, se planea instrumentar un proceso de "flotación inversa" por columna utilizando como agente colector, xantato amilico de potasio y polipropilenglicol como agente espumante, lo cual generaría una disminución del 85% en las emisiones de la empresa.

La unión entre la pirita al xantato no es completamente eficiente. Cuando se mezcla el xantato con la pulpa de flotación, una parte adsorbida por el mineral de pirita pasan a formar parte de la fase sólida; mientras que la otra sección queda en solución formando alguna o varios de las especies del xantato.

Los objetivos del presente estudio son los siguientes:

- coleccionar y analizar la información disponible a nivel internacional sobre el comportamiento del xantato en el ambiente y sus efectos en la biota;
- determina experimentalmente el comportamiento que el xantato amilico de potasio grado industrial tendría en el ambiente a través del estudio de su tiempo de vida media;
- cuantificar las concentraciones del xantato residual, grado industrial presente en los efluentes de la presa de Jales y en el final del proceso, por medio de un proceso de flotación piloto.

La información científica sobre este tema es muy limitada, existen datos sobre los mecanismos de adsorción del xantato con el sulfuro y su cinética de degradación en forma pura; no obstante se encontraron datos acerca de las especies derivadas del xantato.

El estudio del xantato se realizó por medio de la técnica de espectroscopia de U.V. Las cinéticas de degradación del xantato se realizaron durante periodos prolongados de tiempo (800 horas), y a dos pH diferentes: 7 y 12 que representan los ambientes de la presa de Jales y el concentrado que se envía a la planta de peletizado.

Los tiempos de vida media del xantato industrial en agua de proceso con polipropilenglicol industrial fueron de 16.6 días a pH 7 y de 61.5 días a pH 12. Esta última fue más lenta pues a este pH el xantato no reacciona con las especies presentes en la solución.

Se realizaron flotaciones en celda Denver y en columna, obteniéndose en el balance de agua los siguientes resultados.

	Efluente de la presa de Jales	Efluente de peletizado
Agua MCPH	640.00	8013
Xantato residual g/hr	1.250	11.24
Xantato residual ppm	0.002	0.08

Se considera que ésta concentración va a ser menor en el proceso, por la presencia de lamas en las pruebas de flotación y por la eficiencia que va a tener la columna, se propone como medida de prevención el recircular el agua en mina y peletizado y el controlar cuidadosamente la adición de xantato para que no se agregue un exceso.

Falta aún por complementar con un estudio toxicológico a realizarse directamente en la laguna de estabilización (la cual se encuentra antes de la descarga del efluente de peletizado), para determinar las afectaciones que le causaría el xantato. Esta es una laguna natural que funciona como "wetland", cambia el pH que sale del proceso de 11 a 7 y además depura el agua.

INTRODUCCIÓN

Entre las diferentes actividades industriales, la minería es una de las que modifican más profundamente al ambiente. Las operaciones de extracción y beneficio -que incluyen las actividades de transporte y acumulación de desechos estériles-, así como las de fundición alteran el entorno desde el subsuelo hasta la atmósfera. No obstante, el nivel de afectación al ambiente es muy variable, ya que su impacto depende, entre otros, de los siguientes factores: composición del mineral, proceso al cual está sujeto, tipo de infraestructura y entorno en que está ubicada la empresa, y finalmente del manejo y disposición de los desechos.

En este trabajo se estudió un consorcio minero que se encuentra ubicado en una zona de transición intertropical, donde cualquier cambio en el ambiente puede significar una importante alteración para el ecosistema. Esta empresa se encarga de la extracción de hierro trivalente (hematita) a partir de magnetita.

Después de estudios realizados de 1990 a 1994, para evaluar las afectaciones al ambiente y el proceso de la empresa, se encontró que uno de los problemas prioritarios a resolver, era el de la reducción de las emisiones de azufre a la atmósfera de la planta peletizadora (611 kg/h), causadas por la oxidación del azufre presente en el concentrado del mineral (minerales denominados sulfurosos) y el combustible (87 kg/h), lo cual ha causado problemas de la empresa con el gobierno del estado.

Una forma de tratamiento de las emisiones, es lavándolas en una solución de óxido de calcio, lo cual produce sulfito y posteriormente sulfato de calcio. Debido a las grandes cantidades de óxidos de azufre presentes, se producirían grandes cantidades de sulfatos de calcio, cuya disposición en una zona costera representa un riesgo para el ambiente y altos costos para la empresa. Otra alternativa, de aumentar la altura de las chimeneas, tampoco es adecuada.

La empresa consideró que la opción más segura desde el punto ambiental, consiste en la separar los sulfuros presentes en el mineral antes de ser enviados a peletizar, ya que además se logra un aumento en la calidad del comercial del *pellet* para los productores de hierro. Estos minerales "sulfurosos" presentan una concentración de azufre entre el 0.43 al 1.20 %, el cual afecta el producto final disminuyendo su calidad (obteniendo un contenido final de azufre mayor al 0.02%, el cual es lo requerido por los compradores), agrietando al *pellet* durante el proceso de cocción

Para separar los sulfuros estrechamente unidos a los óxidos (no liberables por medios magnéticos), existen básicamente dos alternativas: los procesos de flotación y los procesos microbiológicos. Esta última opción es muy atractiva, pero

el grado de desarrollo tecnológico, la gran cantidad de sulfuros y, en general, la información científica, son insuficientes; por lo tanto, se decidió instrumentar un sistema tradicional de flotación inversa por columna, el cual es económicamente más viable. Este proceso de flotación se basa en la eliminación de los minerales sulfurosos contaminantes mediante su reacción con un colector (xantato) en presencia de un agente espumante (polipropilenglicol PPG). Las espumas formadas, que contienen a los sulfuros contaminantes, se separan y son enviadas a la presa de jales como desecho; mientras que el mineral purificado queda en las colas y continúa el proceso de formación del *pellet* de hierro. El tamaño y cantidad de columnas que piensa utilizar la empresa es el siguiente:

Número de columnas	4
Diámetro	12 pies
Altura	40 pies
Flujo nominal de aire/columna	400 scfm a 100 PSI

Debido a la falta de información a nivel internacional y, especialmente nacional, sobre la interacción de los xantatos con el medio ambiente, el consorcio consideró necesario realizar un estudio sobre el tema, con el fin de proporcionar a los directivos de la empresa y, posteriormente a las autoridades, la información necesaria al respecto.

En un estudio preliminar de flotación de sulfuros realizados por la empresa, se observó una respuesta favorable en la eliminación de azufre del concentrado final (Cuadro 1.): No obstante, la implantación de la flotación por columna implica un cambio en el proceso y un aumento en el uso de reactivos; por lo que la empresa consideró necesario realizar una investigación para determinar el efecto sobre el ambiente del uso de estos reactivos, especialmente del xantato, pues no hay antecedentes en la bibliografía internacional suficientes para medir su impacto sobre la biota.

Cuadro 1. Resultados de la flotación realiza por la empresa

% azufre alimentado en la flotación	% azufre en las colas de flotación	% azufre eliminado	recuperación en peso	recuperación metalúrgica
< 0.4	0.057	80.52	97.19	97.62
> 1.00	1.272	32.75 - 48.44	93.94	94.41

Como parte de este proyecto¹, se llevó a cabo esta tesis cuyos objetivos principales son:

¹ El desarrollo de esta investigación se llevó a cabo dentro del marco de un convenio firmado entre la empresa en estudio y la UNAM.

- **colectar y analizar la información disponible a nivel internacional sobre el comportamiento del xantato en el ambiente y sus efectos en la biota;**
- **determina experimentalmente el comportamiento que el xantato amílico de potasio grado industrial tendría en el ambiente a través del estudio de su tiempo de vida media;**
- **cuantificar las concentraciones del xantato residual, grado industrial presente en los efluentes de la presa de jales y en el final del proceso, por medio de un proceso de flotación piloto.**

Los alcances de este estudio son los siguientes:

- **determinar la vida media y comportamiento del xantato amílico a pH de 7 y de 12 en las condiciones de la empresa;**
- **a través de un balance de materia de la empresa, determinar si la cantidad de xantato en los efluentes finales es considerada como tóxica para los alrededores de la empresa.**

I. ANTECEDENTES

1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El consorcio se fundó en 1967 con objeto de explotar el yacimiento de hierro más grande de México que era conocido desde mediados del siglo pasado. En ese año, la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal le otorgó la titularidad de varias concesiones mineras de explotación, las cuales cubren un territorio de, aproximadamente 4,000 hectáreas, en su mayoría localizadas en el estado de Colima. Adicionalmente, la Comisión de Fomento Minero autorizó explorar una superficie de 86,000 hectáreas.

En 1972, el consorcio inició las obras para la instalación de la mina y de las plantas, de molienda, concentración y Peletizado; y tres años después inició su operación con una capacidad instalada de 1.5 millones de toneladas anuales. Debido al aumento en la demanda se realizaron nuevas obras para duplicar la capacidad, las cuales se concluyeron en 1979 y actualmente opera al 97% de su capacidad.

El yacimiento cuenta con el 30% del total de las existencias del país y se encuentra ubicado en una zona de difícil acceso. El mineral extraído y concentrado (tres millones de toneladas anuales) se transporta por gravedad utilizando dos ferroaductos (de 9 y 11 pulgadas, respectivamente), a la planta peletizadora ubicada en un puerto marítimo, en la cual, el hierro concentrado es procesado a *pellet*. Esta planta industrial cuenta con instalaciones de almacenamiento y embarque adecuadas para transportar su producto por mar o ferrocarril.

El hierro en su estado natural se encuentra en esta mina como dos especies mineralógicas con estados de oxidación diferentes: las hematita, óxido de Fe (III) con fórmula Fe_2O_3 y la magnetita Fe_3O_4 , que es una mezcla de óxido de Fe (II) y Fe (III). En el caso de la magnetita es posible aprovechar sus propiedades magnéticas para concentrar el mineral por medios físicos, sin utilizar reactivos químicos; mientras que para la hematita, el proceso de concentración requiere de la adición de reactivos químicos que reaccionan selectivamente con la superficie del mineral y forman compuestos hidrofóbicos que flotan.

La materia prima con la que se alimenta al proceso, es magnetita y presenta las siguientes características:

Granulometría antes de la trituración	800 - 0 mm
Granulometría antes de la molienda	250 - 0 mm
Granulometría antes del concentrador primario	< 2 mm
Contenido de Fe de la materia prima	48 %
Contenido de SiO_2 de la materia prima	15 %
Contenido de Al_2O_3 de la materia prima	4 - 5 %

1.1. Mina

(Figura 1)

La empresa cuenta con un departamento de exploración que opera continuamente para la búsqueda y caracterización de nuevos bancos de mineral. Según las características del terreno, se seleccionan aquellas zonas en donde se tiene mayor probabilidad de encontrar el mineral de alta ley. Posteriormente, se realizan perforaciones con barrenos de diamante para obtener columnas litológicas del subsuelo que se cuarteán y se envían al laboratorio del área de mina para su análisis. Con base en los resultados positivos en la exploración, se llevan a cabo nuevas barrenaciones en una malla más cerrada y sobre un área menor. Al final del proceso, se logra obtener información confiable respecto a la localización, tamaño y composición del banco de mineral.

Con base en la ubicación y composición del mineral, el departamento de planeación de mina, programa el tiempo y la forma de "ataque" - los cuales se adaptan al desarrollo del perfil del frente de la mina -, así como se definen las necesidades de caminos y equipo. También se conoce de antemano la relación de descapote, el tipo y ley de mineral y si es *normal o amorfo*².

El estudio de descapote sirve para indicar la cantidad de material estéril que es necesario remover y depositar en terreros y, con base en la composición del mineral, se calculan las condiciones del proceso de beneficio, especialmente se dosifican los diferentes tipos de mineral (debido a las diferencias en la composición mineralógica). Para poder cumplir con los estándares de calidad que ha fijado la empresa, se tiene que alimentar al proceso con diferentes tipos de mineral de forma que se amortigüen las variaciones de sus características, se minimice la presencia de impurezas y, en consecuencia, se optimice la calidad de los pellets.

Descapote

En esta etapa del proceso, el mineral se descubre (expone) para que pueda ser transportado y procesado. Esto se hace mediante explosivos; se utiliza principalmente una mezcla denominada "ANFO" que consiste en nitrato de amonio mezclado con diesel al 6%. Como detonador se emplea explosivo de

²El término amorfo no se refiere al orden de los átomos en el cristal, sino que se relaciona con el crecimiento intergranular de la magnetita con la ganga. Esto es, en el mineral *amorfo* la magnetita está íntimamente unida a otros minerales como la clorita, por lo que no es posible liberarla eficientemente mediante molienda (Comisión de Fomento Minero, 1989).

emulsión. Para colocar las cargas, se realiza una perforación con barrenas rotatorias.

Para remover el material que está sobre el banco de mineral (suelo y parte de subsuelo), se colocan cargas de explosivos de forma que se obtengan fragmentos con diámetro máximo de 70 cm. Este material denominado "descapote", se deposita en las laderas aledañas a la zona de extracción, en donde se acumula formando depósitos con ángulo natural de reposo. Estas acumulaciones de material estéril se denominan "terreros", y se encuentran ubicados en áreas muy cercanas a la zona de extracción, ya que el costo y tiempo de acarreo de materiales es uno de los factores críticos en la economía de operación de una mina a cielo abierto.

El descapote se clasifica como "de preparación" cuando corresponde al material que cubre al banco de mineral, y "a costos" cuando se encuentra interestratificado dentro del banco de mineral (dividiéndolo en diferentes secciones de éste). Para el transporte de materiales se cuenta con volteos de mina con capacidades de 50, 120 y 170 Ton. Las barrenadoras rotatorias operan mediante electricidad, lo que hace necesario contar con subestaciones eléctricas en la zona de mina.

Una vez expuesto un banco de mineral, las cargas se colocan de forma que se obtengan fragmentos con un tamaño menor o igual a 70 cm. Mediante el cuarteo del material generado en el proceso de barrenación, se obtiene una muestra que se envía al laboratorio en donde se le practican varios análisis, entre ellos uno que permite determinar el porcentaje de hierro total obtenible mediante el proceso de beneficio instalado. Adicionalmente, se realizan otras determinaciones analíticas en el laboratorio que permiten determinar con mayor exactitud la ley y la calidad del mineral de ese depósito, complementando los datos obtenidos durante la exploración y análisis de hierro total.

El departamento de mina se encarga de la extracción del mineral y su transporte. Puede ser enviado directamente a la trituradora para ser procesado o bien se transporta a los patios para ser almacenado, de acuerdo a sus características, en sitios identificados y clasificados. Mientras que el departamento de proceso determina, con base en los datos del laboratorio, la proporción en que se deben mezclar los minerales para garantizar la calidad del concentrado. Actualmente, se alimenta al proceso de beneficio con mineral compuesto en una relación de 60:40 de mineral normal respecto al amorfo.

Trituración (quebrado) y preconcentración magnética

El mineral fragmentado se introduce a una trituradora giratoria de cono para reducir su tamaño. Esta cuenta con una malla que impide el paso de las partículas mayores a 70 cm, para evitar que el cuerpo de la quebradora reciba impactos

demasiado fuertes. Estos bloques se rompen por golpeteo con un martillo neumático.

El tamaño máximo de los fragmentos generados en este paso es de aproximadamente 20 cm, no obstante, puede variarse cambiando la apertura de la quebradora.

El material proveniente de la quebradora se selecciona mediante una criba, el mayor a 20 cm se envía a molienda y el de menor diámetro, se acumula en una tolva y pasa directamente a la etapa de preconcentración. En este paso, se selecciona el material con un alto contenido de magnetita mediante una polea magnética. En la parte giratoria de la polea, el material que no presenta suficiente susceptibilidad magnética para adherirse a la banda, se expulsa por fuerza centrífuga. A este material se le denomina estéril y se acumula en un terreno que se encuentra cercano a la preconcentradora.

El mineral preconcentrado que aumentó su ley en 4 unidades porcentuales promedio, se acumula clasificadamente, de acuerdo a su calidad, en un depósito denominado almacén de mineral. Esta se mide principalmente por la ley del mineral, por contenido y relación de las impurezas.

Molienda y concentración magnética (en húmedo)

El material del almacén de mineral se alimenta mediante una banda transportadora, a un molino autógeno de mineral, el cual recibe simultáneamente agua y el material de tamaño menor a 20 cm. Las partículas de mayor tamaño, al mismo tiempo que se fracturan, funcionan como sustitutos de bolas de molino.

De este proceso, se generan dos materiales que se diferencian básicamente por su tamaño: la "gravilla" y los materiales finos. La gravilla se somete a una selección magnética mediante una polea para recircular el material que contiene hierro "gravilla magnética", mientras que el resto se envía a un terrero de gravilla contiguo al terrero de material estéril.

La suspensión de partículas finas (pulpa de mineral) se somete a una separación magnética primaria sucesiva en dos tambores magnéticos rotatorios. Las partículas seleccionadas se clasifican y separan por tamaños mediante hidrociclones. El resto de la suspensión se envía a un tanque sedimentador primario de colas.

La separación en los hidrociclones se realiza en dos pasos en serie: la salida del primer hidrociclón alimenta a un segundo equipo similar, del cual el material fino se envía a una etapa de concentración magnética secundaria. Mientras que la

descarga de los materiales gruesos de ambos hidrociclones de la serie se recircula al molino de bolas.

El uso de hidrociclones en serie, mejora el paso de la separación magnética secundaria, pues las partículas son más finas permitiendo un mejor control de la granulometría del concentrado enviado a las plantas peletizadoras (95% con diámetro < 0.043 mm). No obstante, aumenta la carga del material que reciben los molinos de bolas ya que se recircula mayor cantidad de material.

En el molino de bolas se logra una reducción de tamaño mayor a la lograda en el molino autógeno pues se utilizan bolas de acero de cromo (alta dureza y resistencia a la abrasión), alimentadas a razón de 600 g/tonelada molida (base seca). El material que sale de este molino pasa de nuevo por la batería de hidrociclones de donde las partículas gruesas se regresan y las finas, como ya se indicó, se pasan a la etapa de separación magnética secundaria.

Esta separación consiste en tres pasos por tambores rotatorios magnéticos. Las partículas seleccionadas se envían a los tanques espesadores de pulpa y las partículas descartadas al sedimentador primario de colas.

En los tanques espesadores de pulpa se sedimentan las partículas suspendidas, hasta que se alcanzan las características requeridas para el envío por ferroaducto (67% de sólidos y densidad de 2.08). Posteriormente, se pasa a un tanque con agitación mecánica en donde se agregan lechada de cal (solución de hidróxido de calcio) y sulfito de sodio con lo que se evita la sedimentación y la corrosión del ferroaducto.

En el tanque sedimentador primario de colas se obtienen dos efluentes. El primero se encuentra en el fondo y está formado por las arenas sedimentadas que se envían directamente a la presa de jales y el segundo se trata de una suspensión de partículas finas que pasa al tanque sedimentador secundario, en donde se le agrega un floculante aniónico (poliacrilamida) que permite la sedimentación de partículas más finas y la separación de agua clarificada. Estas se envían también a la presa de jales y el agua, que se separa por rebose, se recircula al proceso.

En la presa de jales concluyen los procesos de sedimentación y depósito de las colas, el agua clarificada ingresa al río Minatitlán. La pulpa (suspensión concentrada de hierro magnético) se envía mediante los dos ferroaductos a la unidad de Peletizado en el puerto de Manzanillo. Recorre por gravedad varios kilómetros en, aproximadamente, 8 horas, con un flujo laminar.

Uso del agua en la unidad de mina y planta de concentración

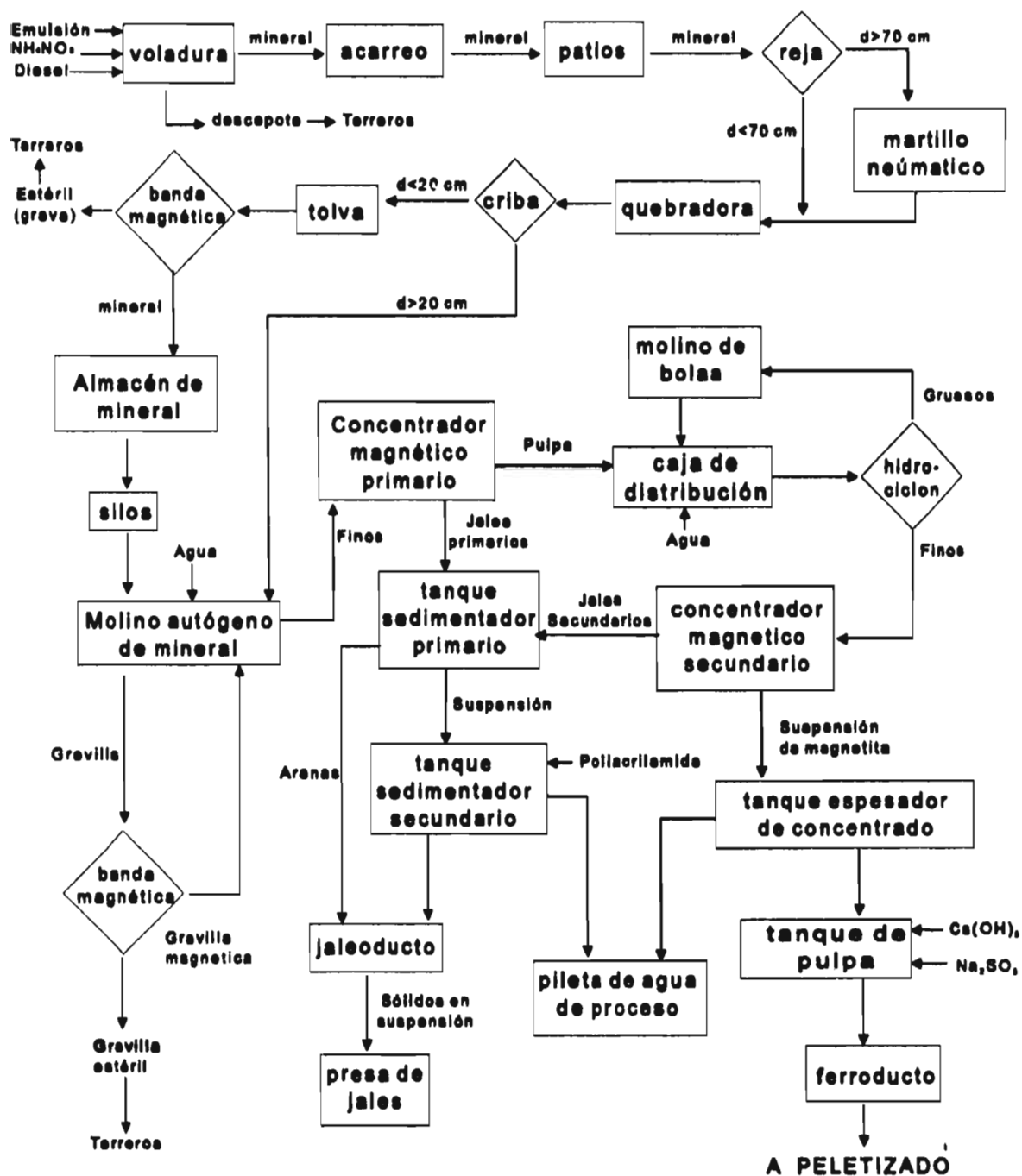
En los módulos de molienda se cuenta con una pileta en donde confluye toda el agua de proceso, y a partir de la cual se redistribuye. El agua que se tira durante el proceso de molienda y concentración magnética, así como la empleada en el lavado de equipo, se envía a otra pileta o balsa colectora situada en la parte más baja de la planta. El agua que se derrama de esta pileta por rebose se une a la del jaleducto que va a dar a la presa de jales. En cada uno de las unidades de molienda se consumen aproximadamente en la operación 13 m³/h de agua sin contar la que se envía a Peletizado junto con la pulpa, ni aquella que se manda a presa de jales. Esta agua también se recircula al proceso mediante un distribuidor de flujo que alimenta la batería por hidrociclones. Así mismo, se introduce agua fresca procedente de pozos por medio de estaciones de bombeo, con el fin de reponer la que se utiliza en el ferroduto, la que se envía a presa de jales y la que se pierde en las unidades de molienda (aproximadamente 13 m³/h).

El efluente del agua residual procedente de la presa de jales, se caracteriza cada dos meses para verificar que cumplen con lo establecido por la Comisión Nacional del Agua. Este efluente tiene condiciones particulares de descarga, las cuales se describen en el Cuadro 2:

Cuadro 2. Descarga del efluente de la presa de jales comparada con las condiciones particulares de la CNA

Parámetro	Contenido	Condiciones particulares de descarga
Grasas y aceites	2.07 mg/L	15 mg/L
Sólidos suspendidos totales	8.25 mg/L	12 mg/L
pH	7.86	6 - 9
Sólidos sedimentable	0.048 mg/L	1.00 mg/L
Temperatura	24.5° C	35° C
Materia flotante	ausente	ausente
Demanda bioquímica de oxígeno	0.98 mg/L	6 mg/L
Demanda química de oxígeno	2.075 mg/L	12 mg/L
Hierro	0.14 mg/L	2.5 mg/L
Cobre	0.003 mg/L	0.20 mg/L
Plomo	0.0045 mg/L	1.50 mg/L
Manganeso	0.0056 mg/L	3.00 mg/L
Coliformes fecales	241.6 NMP/100 ml	< 2400 NMP/100 ml.

Figura 1. Diagrama del proceso de mina



1.2 Peletizado

(Figura 2)

La pulpa se recibe en la caja distribuidora o bien, pasa directamente a un tanque espesador en donde se elimina parte del agua por rebose.

En la caja distribuidora se puede ajustar continuamente la densidad de la pulpa, regulando la distribución de gastos de los flujos que entran a esta caja. Posteriormente, la pulpa se envía a los tanques agitadores donde se mantiene en constante agitación y pasa a una caja alimentadora que la distribuye a los trenes de filtros rotatorios de vacío.

En el sistema de filtrado de vacío, se elimina la mayor parte del líquido de la pulpa. Por otro lado se obtiene una torta húmeda de magnetita con 9.5 - 10% en peso de humedad.

El polvo húmedo de magnetita se maneja por medio de bandas transportadoras. Se le agrega cal hidra [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] a través de un dosificador automático conectado a una tolva, que a su vez está conectada a los silos de almacenamiento. Pasa por un "partidor" que rompe los agregados grandes donde se junta con los pellets verdes (sin cocer) que fueron rechazados por su tamaño ($\rho > 1.5$ y $\rho < 0.9$ cm). Esta mezcla pasa a un homogeneizador y sale a una banda que puede enviar el material a una segunda banda, la cual a su vez, se puede utilizar para transportar el concentrado a las siguientes etapas del proceso o para enviar el concentrado final fuera de la planta, ya que una pequeña fracción de éste se vende a granel para utilizarse en el lavado de carbón.

La humedad del material que transporta esta última banda se controla mediante un sensor. En caso de que no se encuentre dentro del intervalo adecuado se regresa a los tanques de lodos. En caso contrario, pasa a una serie de bandas que distribuyen el concentrado en tres silos cónicos que alimentan a los discos Peletizadores. El material pasa antes por un desmenuzador y cada silo alimenta a un disco Peletizador.

Los discos Peletizadores operan por el principio de bola de nieve, consisten en discos giratorios inclinados en los cuales el concentrado cae a la vez que se aglomera en forma esférica. Hay un balance de fuerzas entre el peso de la bola que se va formando (pellet) y la adhesión al disco. El peso está directamente relacionado al volumen, y la adhesión al área superficial. Conforme el pellet crece, disminuye la relación área/volumen hasta que gana el peso sobre la adhesión y el pellet es expulsado del disco por fuerza centrífuga e ingresa a una banda transportadora.

Para que se formen los pellets se requiere controlar estrictamente ciertas condiciones, especialmente la humedad del concentrado y su distribución

granulométrica. Únicamente se puede corregir en esta etapa la humedad mediante la adición de pequeñas cantidades de agua por espreas; mientras que el tamaño depende del proceso de molienda y de la concentración magnética (unidad de mina).

A los pellets que salen de los discos se les denomina pellets "verdes" y también son manejados a través de bandas transportadoras. Cuando éstos están demasiado secos, se regresan del proceso a la banda transportadora de concentrado que sale del homogeneizador. Se hace una selección por tamaños de los pellets mediante dos camas de rodillos superpuestas. La cama superior impide el paso de los pellets con diámetro mayor a 1.5 cm y la cama inferior sólo deja pasar aquellos con diámetros menor a 0.9 cm. Todos estos pellets que están fuera de especificación (grandes y chicos) se recirculan al proceso de Peletizado.

Cocción

Para esta operación el horno emplea una mezcla de aire y combustóleo. Una fracción de los pellets ya cocidos se recircula para formar con ellos una cama protectora que impide, que el calor de la reacción de oxidación de la magnetita afecte al equipo (bastidores, barrotos, etc.). El horno está dividido en 6 zonas que son:

- Secado ascendente (máximo 300°C)
- Secado descendente (máximo 320°C)
- Zona de precalentamiento (máximo 900°C)
- Zona de alta temperatura (máximo 1200°C)
- Enfriamiento primario (máximo 900°C)
- Enfriamiento secundario (máximo 450°C)

Los quemadores se distribuyen de la siguiente manera: siete pares en la zona de alta temperatura y un par al final de la zona de precalentamiento. El aire en este sistema se recircula con el fin de optimizar el gasto energético. Así, con el aire de salida de la zona de enfriamiento secundario se hace el secado ascendente con una fracción de aire de la zona de alta temperatura se hace el secado descendente, el precalentamiento se realiza en otra fracción de aire procedente de la zona de alta temperatura y el aire que sale de la zona de enfriamiento primario pasa directamente a la zona de alta temperatura.

La única entrada de aire es en la de la zona de enfriamiento primario. Como salidas se tienen dos chimeneas, por una de ellas salen los gases de secado ascendente ($T_s = 71^\circ\text{C}$), por la otra (mayor), los gases colectados de las zonas de: secado descendente, precalentamiento y una fracción de la alta temperatura ($T_s = 200^\circ\text{C}$). Para esto, se cuenta con todo un sistema de circulación de aire que incluye cajas de viento, trampas de polvos, multiciclones, ventiladores, ductos,

etc. En algunos casos, se hacen mezclas con el aire atmosférico fresco con el fin de regular la temperatura de entrada de los gases a cada una de las zonas del horno. El polvo atrapado en las cajas de viento se colecta en una banda que lo transporta a la zona de lavado de pellets.

El soporte de las sillas laterales de la parrilla móvil es enfriado con agua del proceso por medio de chaquetas de enfriamiento instaladas en las zonas de altas temperaturas del horno. Esta agua se envía a las torres de enfriamiento en donde se une con otro flujo de agua caliente que viene del sistema de enfriamiento de motores. En las torres de enfriamiento se pierde algo de agua como vapor (7m³/h), la cual se repone con agua fresca (de proceso).

Existe un sistema de captura de polvos conectado a algunos puntos de la zona de cocción de pellets. Consiste en torres de lavado de aire, la cual se colecta y envía por un sistema de ventiladores. El lavado se realiza con agua de proceso y se obtiene una pulpa que se envía al tanque espesador.

Almacenaje y embarque

Los pellets cocidos se transportan mediante una banda a un sistema de clasificación de tamaño. Esta clasificación se hace por medio de una criba. En este equipo se efectúa también, un lavado de los pellets con agua de proceso con el fin de enfriarlos y, además, evitar el desprendimiento de polvo. De esta agua de lavado se obtiene una pulpa que se envía al tanque espesador.

Se obtienen tres fracciones de diámetro de partícula: $25 > \varnothing \geq 10$, $10 > \varnothing \geq 6$ y $\varnothing < 6$ (\varnothing en cm). Una parte de la fracción de mayor tamaño es la que se recircula al horno para formar la cama protectora, la otra parte de esta fracción y la fracción intermedia se mandan al almacén de pellets. La fracción de menor tamaño se transporta, en parte a una molino de bolas para remolienda, del cual se obtiene una pulpa que se recircula al principio de la zona de Peletizado. Finalmente, otra parte se vende a granel como hematita a fabricantes de cemento y la porción restante se envía a un depósito de material denominado almacén de finos, donde se a tratar al mineral para que vuelva a entrar al proceso. Cabe señalar que con este tratamiento ya no tienen pérdidas en la materia prima.

Los pellets son transportados por ferrocarril o por barco, de acuerdo a la ubicación de las empresas que los adquieren. Mediante una banda, los pellets se envían a un silo desde el cual se descargan directamente a las góndolas de ferrocarril, o bien a trailers que los transportan al puerto de Manzanillo para su embarque.

Características del agua residual del proceso.

El agua de filtrado se envía a la caja distribidora para ajuste de densidad, o bien, se manda al espesador donde se une con el agua de rebose para ir a dar a una pileta de agua de proceso. De ahí el agua sigue uno de los siguientes pasos:

- se envía por un canal a la presa de estabilización
- se envía a una planta de tratamiento de agua del proceso

El agua que se envía al canal, llega a una laguna de estabilización en donde se une con un efluente de aguas negras domésticas -de oficinas y áreas de servicio-, previamente tratadas en lagunas de aereación. La laguna cuenta con tules y gran actividad microbiológica; el agua que sale pasa a la laguna que constituye el único efluente de la industria. Cabe destacar que parte de esta agua se desvía antes de llegar a la laguna por los campesinos que la utilizan para regar pequeñas parcelas en donde se cultivan mango y plátano.

El agua de la planta de tratamiento primero llega a una cisterna de 400 m³ de agua, la cual descarga a la planta que tiene una capacidad de 125 m³/h. En la planta se disminuye el pH de 10.7-11 a 9 y se eliminan las sales por medio de coagulación-floculación con cal hidratada.

De la planta de tratamiento, el agua se manda a una cisterna de 1,500 m³ de capacidad, donde se le une con agua fresca de pozo, y de ahí se envía a diferentes servicios, como: bombas de vacío, a los compresores, a enfriamiento del horno, a las torres de enfriamiento, al enfriamiento del pellet verde, a molinos, colectores de polvo, riego de jardines y bombas de contraincendio.

Existe una pileta de captura de agua en la parte más baja de las unidades de Peletizado. En ésta se recibe el agua que se tira a nivel de piso y la que es utilizada en el lavado de las instalaciones. Como generalmente el agua que se llega a perder contiene magnetita, al recuperarse en esta pileta se envía al tanque espesador (recirculación). Existe también la posibilidad de enviarla a la laguna de estabilización utilizando el mismo canal de agua de proceso. El volumen manejado en esta pileta representa el 5% del volumen de agua de proceso.

Una fracción del agua de proceso se carga en pipas con las cuales se riegan constantemente los caminos vehiculares de la zona de Peletizado para evitar que se levante polvo al circular los vehículos. También se emplea esta agua para regar jardines y canchas deportivas.

El agua residual de la descarga de la planta de Peletizado, es analizada de forma bimestral para determinar si cumple con la normatividad mexicana. La norma en que basan esta descarga, corresponde a la Norma NOM-CCA-013-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes de las descargas

de agua residual a cuerpos receptores provenientes de la industria de hierro y el acero, siendo los resultados los siguientes (Cuadro 3³):

Cuadro 3. Características del efluente de Peletizado respecto a los límites de la norma NOM-CCA-013-ECOL

Parámetro	Contenido	Norma
temperatura	28°C	+
grasas y aceites	8.7	6 - 9
materia flotante	7 mg/L	60 mg/L
sólidos sedimentables	3mg/L	+
sólidos suspendidos totales	0.06 mg/L	30 mg/L
Demanda bioquímica de oxígeno	1.00 mg/L	+
Nitrógeno total Kjeldhal	1.20 mg/L	40 mg/L
fósforo total	0.01 mg/L	0.75 mg/L
arsénico	0.38 mg/L	+
cadmio	0.10 mg/L	+
cianuro	0.01 mg/L	0.5 mg/L
cobre	0.05 mg/L	1.2 mg/L
cromo	No detectado	0.7 mg/L
mercurio	0.26 mg/L	+
níquel	No detectado	1.2 mg/L
plomo	No detectado	2.4 mg/L
zinc		
coliformes totales NMP	menor a 30 org/100 ml	1,000 NMP

+ Estos parámetros no los solicita la Norma, se realizan por la empresa para garantizar la calidad.

Cambio en el proceso

Se va a implementar un proceso de flotación inversa por columna (Apéndice I), el cual se clasifica como fisicoquímico ya que la reacción se realiza entre la solución y la superficie de la partícula sólida. Para cumplir con los requerimientos de la industria de calidad del producto, la columna de flotación tendrá un diámetro de 4 m y se va a colocar después del equipo de concentración magnética secundaria.

En este punto, antes de la columna, se va a contar con un tanque de acondicionamiento en donde se mezclará el mineral con el xantato y el espumante. Después se va a introducir esta pulpa a la torre de flotación, quedando el mineral flotado, en las colas, para enviarse al tanque espesador y de ahí al ferroduto. Las espumas que se obtienen del proceso de flotación, corresponden a los sulfuros que causan la contaminación en el mineral y se envían a confinar a la presa de jales. La descripción de la zona de estudio, se encuentra en el Apéndice II.

³ La descarga en un futuro se va a analizar según la norma NOM-001-Ecol-1996.

Figura 2. Diagrama del proceso de Peletizado

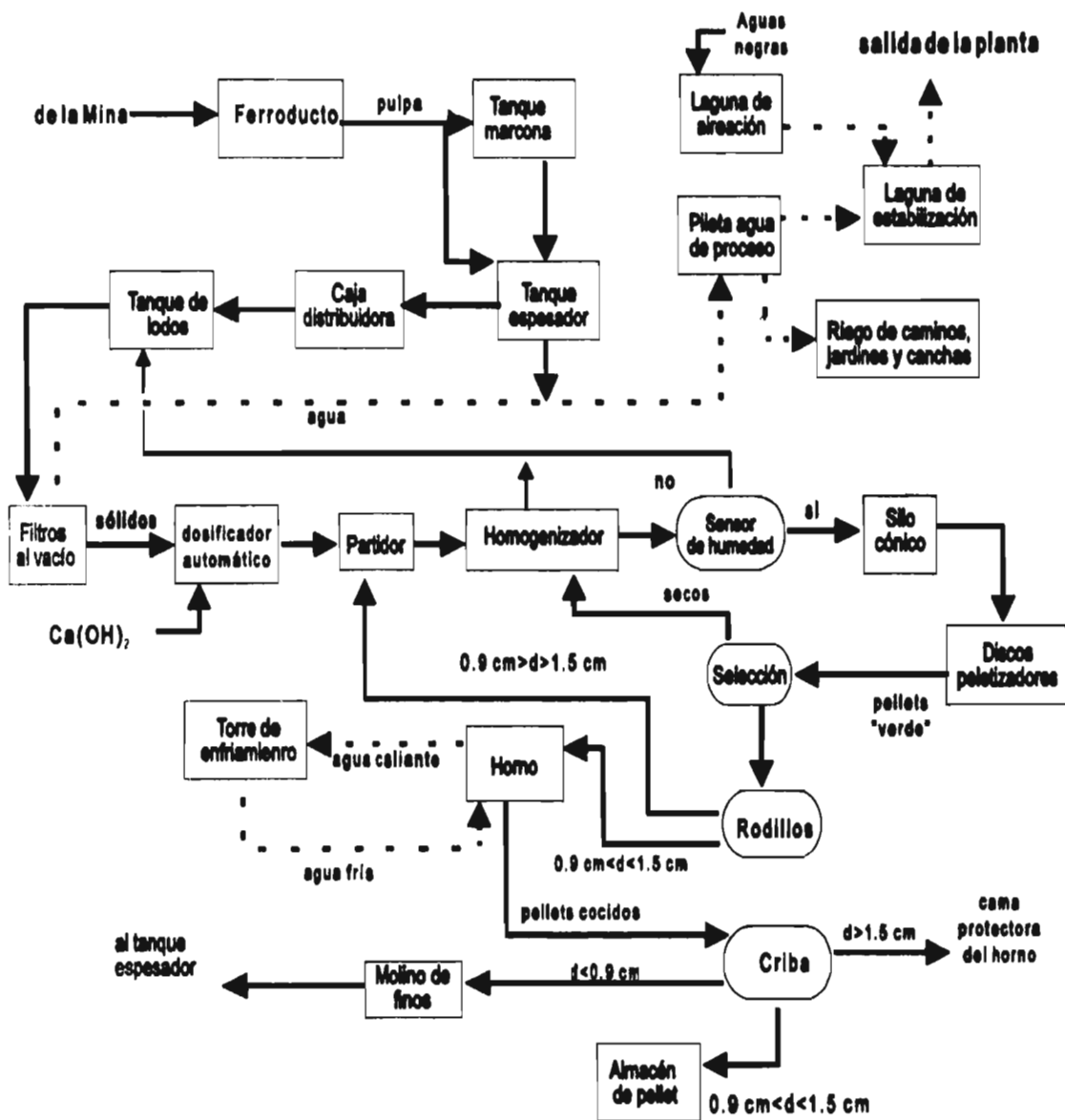
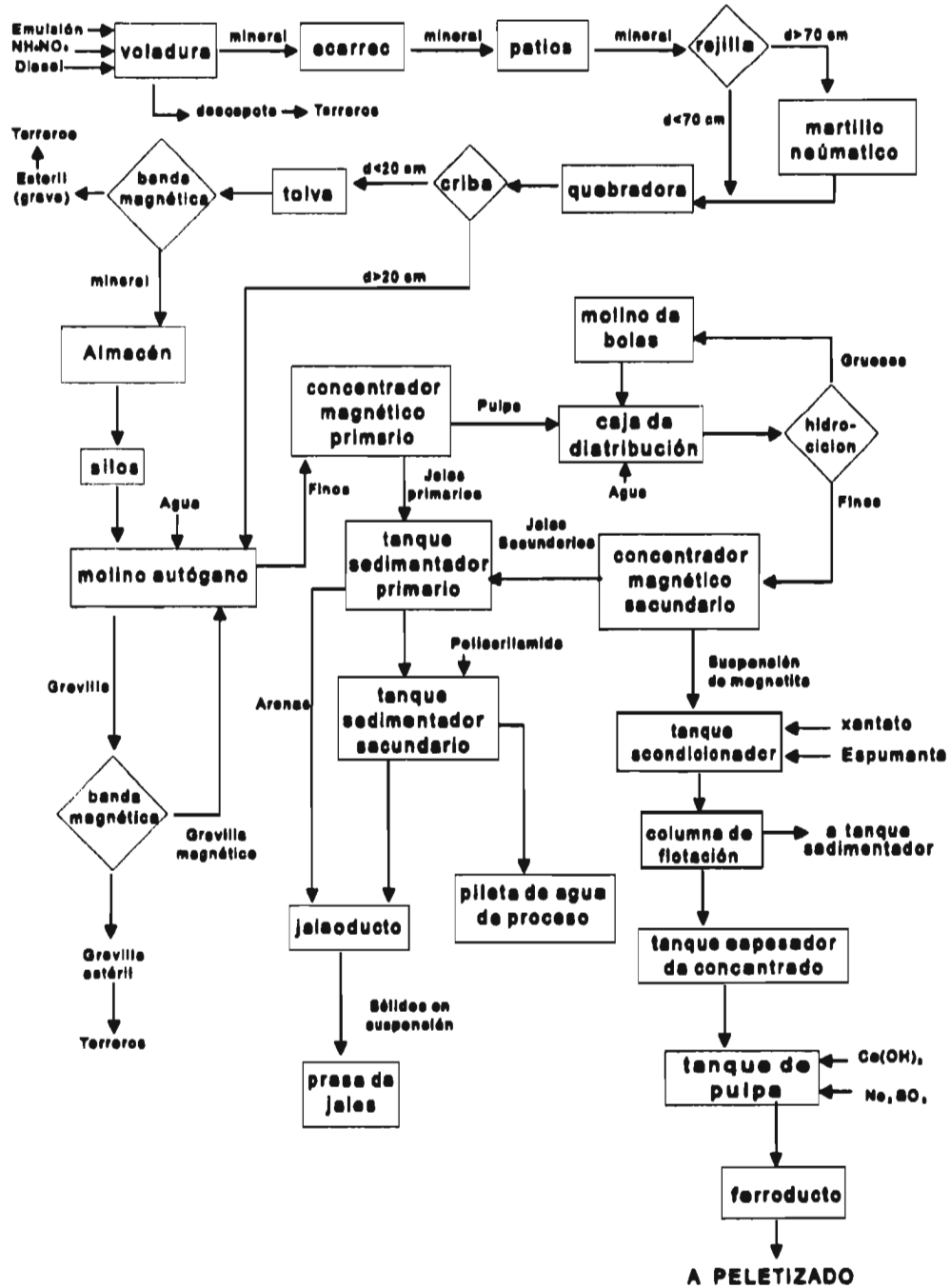
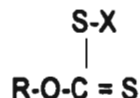


Figura 3. Diagrama del nuevo proceso de mina



2. PROPIEDADES DE LOS XANTATOS

El nombre de los xantatos proviene de la palabra griega "xanthos" que significa amarillo, ya que algunos de estos compuestos presentan este color. Los xantatos son sales de metales alcalinos de monoalquil ésteres de los ácidos ditiocarbónicos. Su fórmula estructural es la siguiente:



de donde:

R = es una cadena alquílica formada por carbono e hidrógeno

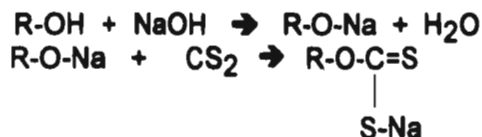
X = es un contraion, principalmente sodio o potasio

Los xantatos son sustancias cristalinas duras con un olor característico, el cual se debe a la presencia de una ínfima cantidad de mercaptanos. Sus colores van desde blanco hasta amarillo. Cuando los xantatos se calientan, se descomponen en: sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos, y sulfuros y disulfuros orgánicos. Según su estructura presentan una parte hidrofóbica y una hidrofílica, por lo que son solubles en agua, acetona, alcoholes, cetonas de bajo peso molecular y acetonitrilo; e insolubles en hidrocarburos, éter y otros disolventes no polares (Dundlenhov, 1980).

Los xantatos son ácidos relativamente fuertes ($\text{pK}_a = 9$), por lo que en medios neutros y básicos se encuentra en su forma iónica. Cuando los xantatos solubles se encuentran en un ambiente rico en especies oxidantes como iones metálicos (por ejemplo, Fe III o Cu II), u oxígeno, el xantato pierde electrones y pasa a dixantogenato (E_0 xantato/dixantogenato = 0.13V) (Weiss, 1985):



A nivel industrial los xantatos son preparados utilizando el alcohol correspondiente, disulfuro de carbono e hidróxido del metal alcalino según las siguientes reacciones:



Existen diversas presentaciones comerciales de los xantatos, ya que se pueden adquirir como polvo, *pellet* o en solución. La pureza del producto sólido varía del 60 al 90%, ya que dependiendo del estándar del fabricante, y de las condiciones de empaque y almacenaje, contienen diferentes concentraciones de impurezas. Los residuos contaminantes proceden de las sustancias que no reaccionaron durante la preparación del xantato, de su oxidación por el aire o dióxido de carbono y de su hidrólisis con la humedad del ambiente. Cuando se almacenan durante periodos prolongados, los xantatos se oxidan y producen alguno o varios de los siguientes compuestos: sulfuros, sulfitos, sulfatos de sodio, y dixantogenatos (Harris, 1987).

2.1 Aplicaciones de los xantatos

Desde el inicio de su descubrimiento en 1822 hasta principios de siglo, a los xantatos se les consideraban simplemente como una "curiosidad de laboratorio", ya que en esas épocas no tenían ninguna aplicación práctica. No obstante, en los inicios de este siglo se empiezan a encontrar aplicaciones importantes, como su uso para la cura y vulcanización del hule, y como fungicida en la agricultura; por lo que, consecuentemente, se inicia su producción a escala industrial.

Actualmente, sus usos son muy diversos ya que se utiliza para preparar el xantato de celulosa que es un intermediario en la preparación de rayón, como agente colector en minería y como agente coordinante para eliminar metales pesados en las aguas residuales, aunque debido al riesgo que presenta este método ya que se vuelven más fácilmente asimilables por los peces, relacionado con su toxicidad, por que se vuelven más fácilmente asimilables por los peces se está dejando de utilizar (Block, 1986, 1991 y 1992).

De acuerdo a Harris (1987), en 1980 se consumieron en todo el mundo 52 000 tn. de xantato. Mientras que Xu et al. (1991) indica que en la flotación se utilizaron más de 11,000 ton. métricas, de las cuales el 40% correspondió a xantato isopropílico de sodio, 15% al secbutílico, 35% al etílico de sodio y el 10% al amílico de potasio. El amplio uso de los xantatos en la minería se debe a que funcionan como agentes colectores de sulfuros de metales pesados, en los procesos de flotación (entre otros, cobre, níquel, plomo, hierro, plata, oro y arsénico);⁴ y son solubles en agua (Harris, 1987).

En México, en 1995 se importaron 20 972 ton. de xantato amílico de potasio (Secofi 1996) y se produjeron en el país 3 500 toneladas.

⁴ El descubrimiento en 1923 de la aplicación del xantato en la minería se debe a Cornelius Keller.

2.2 Reacciones del xantato y sus derivados en la flotación de la pirita

Cuando se mezcla el xantato con la pulpa de flotación, su parte hidrofílica reacciona a través del azufre con el hierro siendo adsorbida por el mineral pirita, pasando a formar parte de la fase sólida; mientras que la otra sección de la cadena queda en solución. En ésta, de acuerdo a las condiciones del medio (especialmente el pH), se forma alguno o varios de los compuestos indicados en el Cuadro 4 y en la Figura 4:

**Cuadro 4. Especies solubles que forma el xantato
(interfase sólido:solución)**

Especie	Fórmula
Ion Xantato	(ROCSS ⁻)
Dixantogenato	(ROCSS) ₂
Ion Perxantato	(ROCSSO ⁻)
Ácido Perxántico	(ROCSSH)
Xantil Tiosulfato	(ROCSS·S ₂ O ₃ ⁻)
Monotiocarbonato	(ROCSO ⁻)

El porcentaje de recuperación en la flotación aumenta conforme aumenta el peso molecular de la cadena alquílica del xantato, pero en la misma forma disminuye la selectividad del compuesto que flota (Harris, 1987). La densidad de adsorción es menor para xantatos de mayor peso molecular (Wang, 1990).

En la adsorción del xantato a la pirita interfiere el tamaño de la cadena, si la cadena contiene pocos átomos de carbono la flotación se produce a pH por debajo de 8, pero en xantatos con cadena de doce carbonos la adsorción puede ocurrir a pH por arriba de 12 (Fuerstenau, 1989 y 1990). La formación y permanencia de estas sustancias dependen de factores cinéticos y termodinámicos. La mejor técnica de análisis para identificar y cuantificar los xantatos es por espectrofotometría de U.V. Los valores de las longitudes de onda a las cuales absorben los grupos típicos de cada compuesto se presentan en el Cuadro 5:

Cuadro 5. Longitudes de onda que presentan las especies de xantatos (*)

Especie	Fórmula	Longitud de onda (nm)
Ion Xantato	(ROCSS ⁻)	301 y 226
Dixantogenato	(ROCSS) ₂	238, 283
Ion Perxantato	(ROCSSO ⁻)	216 y 348
Ácido Perxántico	(ROCSSH)	270 y 298
Xantil Tiosulfato	(ROCSS-S ₂ O ₃ ⁻)	289
Monotiocarbonato	(ROCSO ⁻)	222

(*) Los valores escritos en letras "negritas" indican las principales líneas de absorción

Se ha observado que a 226 nm se genera una señal muy grande que corresponde a una o varias de las siguientes especies: xantato, monotiocarbonato, perxantato y dixantogenato residual.

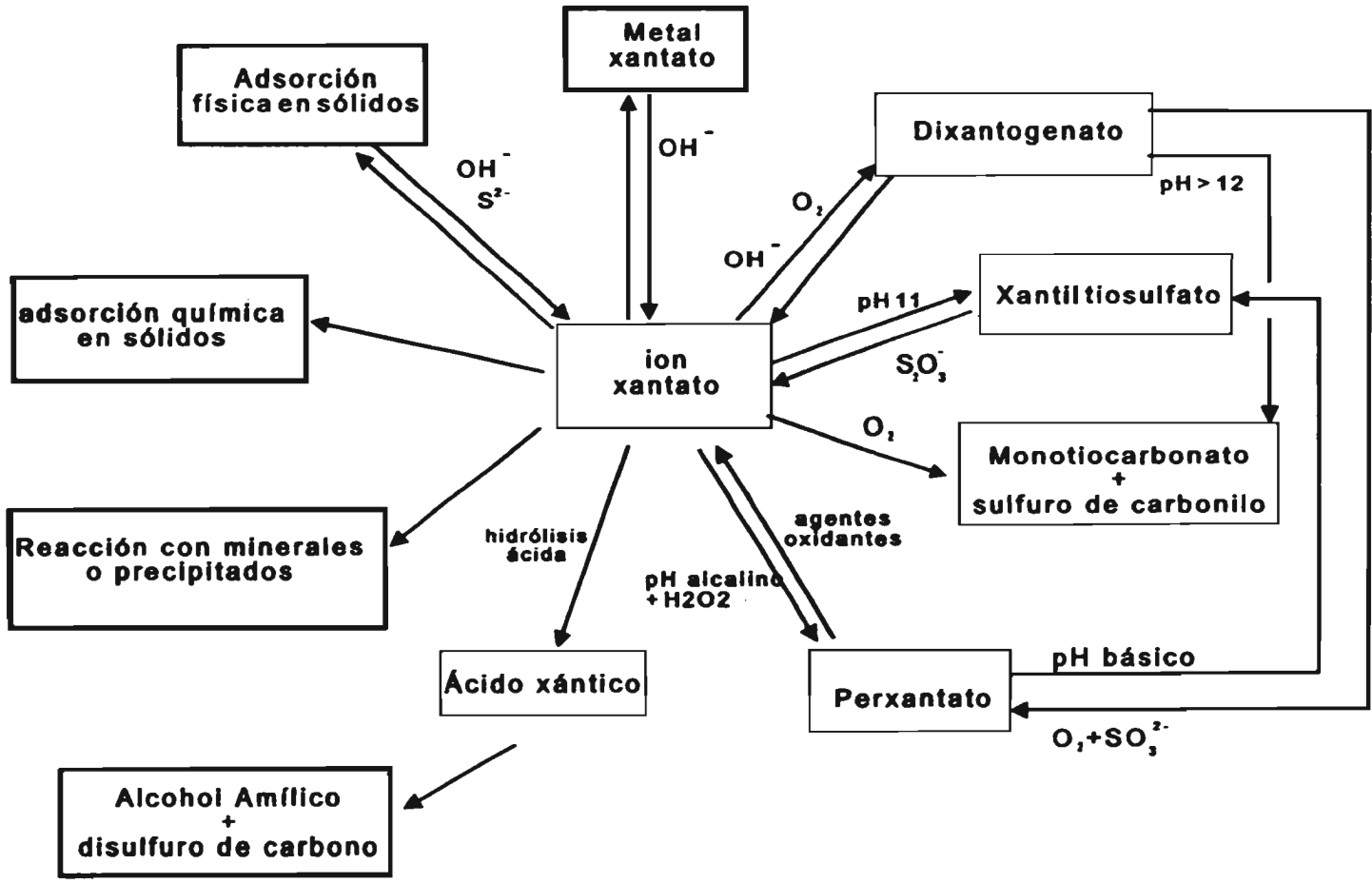
Los tiosulfatos, que pudieran encontrarse en la solución, no reaccionan con los xantatos, pero su presencia interfiere en la determinación de éstos últimos, ya que absorben en frecuencias muy similares. Cuando están presentes los tiosulfatos se recomienda cambiar el valor de la lectura de la absorción de 301 nm a 313 nm (Jones, 1978 y 1984).

A continuación se presentan las reacciones de formación y de reacción de las distintas especies, la mayoría de las cuales se han estudiado en la pulpa de flotación.

Reacciones del ion xantato (X⁻)

Los xantatos reaccionan en la interfase y en solución. En el Cuadro 6 aparecen las principales reacciones reportadas y que son favorables en los intervalos de pH, de los circuitos sulfurados.

Figura 4. Especies del xantato presentes en la solución



Cuadro 6. Reacciones del xantato en interfase sólido:solución

<i>tipo de reacción</i>		
en solución	insolubilización	solubilización
reacción con iones metálicos	adsorción física en precipitados adsorción química en sólidos y minerales con subsecuentes cambios a otras especies químicas. Reacción con precipitados (carbonatos de plata, sulfatos, tiosulfatos, hidróxidos, etc.).	desorción física de xantatos en los minerales por sustitución de OH ⁻ y S ²⁻ descomposición del dixantogenato por nucleófilos descomposición de xantiltiosulfato a pH 11 descomposición de los xantatos metálicos con OH ⁻ o S ²⁻

Reacciones del dixantogenato (X₂)

El dixantogenato es un producto de la oxidación del xantato. En la pulpa de flotación de acuerdo con Jones y Woodcock (1983 y 1984) se produce, al menos, por alguno de los tres mecanismos que a continuación se describen:

- oxidación electroquímica
- reducción por compuestos de iones de metales transicionales (Cu²⁺, Fe³⁺)
- reducción con agentes oxidantes iónicos no metálicos (S₄O₆)²⁻

La formación de dixantogenato es importante en la flotación de la galena y la pirita. Sin embargo, la cuantificación de los dixantogenatos en condiciones de planta es muy complicado, principalmente por las siguientes razones:

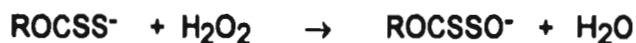
- su solubilidad es baja (aumenta en presencia de alcoholes) y forma varios compuestos en el agua.
- cuando se usa para la flotación una mezcla de xantatos, es probable que se formen compuestos de dixantogenato asimétricos (las cadenas alquílicas son diferentes). Las propiedades físicas dependen del compuesto que se forma, por ejemplo, el dixantogenato etílico e isopropílico son sólidos, pero a partir de cuatro carbonos ya es líquido (Jones, 1983).

Dada la gran dificultad que presenta su identificación y cuantificación no se han obtenido muchos valores del dixantogenato en forma residual; no obstante, entre los pocas mediciones se encuentran las informadas por Jones y Woodcock (1984), las cuales indican que bajo condiciones normales de operación las concentraciones son mayores de 1 mg/L (ppm). Además, han determinado que

este compuesto no es estable en las condiciones que existen en la pulpa de flotación, por ejemplo el alquil dixantogenato se descompone en solución acuosa por la acción de los agentes nucleofílicos presentes (Jones, 1991).

Reacciones de los perxantatos (ROCSSO⁻)

Los perxantatos, generalmente, se forman, -ya sea en el laboratorio o en planta-, mediante la oxidación de una solución alcalina de xantato con peróxido de hidrógeno:



En el laboratorio los agentes iónicos oxidantes lo transforman a alcohol y tiosulfato (Jones, 1984).

Dos grupos de investigadores (Jones, 1978 y Kirbitova, 1981) han demostrado que durante la flotación, a pH 6.5, se producen perxantato y ácido perxántico. Los perxantatos son razonablemente estables en el intervalo de pH de 2 a 11.

Además de la oxidación de los xantatos, los perxantatos pueden producirse por:

- la descomposición del dixantogenato (el perxantato es un producto secundario). Se piensa que el peróxido de oxígeno formado por la reacción del dixantogenato reacciona con el xantato como se indica en la anterior reacción.
- La descomposición del xantil-tiosulfato a pH altos (se forma 10% de perxantato y 90% de xantato).
- La reacción del ion xantato en soluciones que contiene sulfitos y oxígeno.

Reacciones del xantil tiosulfato (ROCSS.S₂O₃⁻)

Esta especie se forma cuando un agente oxidante de tipo iónico, principalmente cuando el cobre divalente (Cu²⁺) reacciona con soluciones diluidas a un pH ligeramente ácido o básico, que contienen iones xantato y tiosulfato.

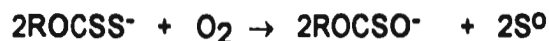
La reacción es la siguiente:



Como ya se comentó, los tiosulfatos interfieren en la determinación de xantatos, pues absorben en frecuencias muy similares; por lo que se recomienda cambiar la frecuencia de absorción de los xantatos de 301 nm a 313 nm.

Reacciones del monotiocarbonato (ROCSO⁻)

El monotiocarbonato se produce por la degradación de dixantogenato a pH elevado y por la oxidación del xantato con oxígeno según la siguiente reacción:



En soluciones homogéneas esta reacción es muy lenta, no obstante en sistemas heterogéneos que contienen galena o pirita, se ha encontrado que se forma monotiocarbonato en la superficie del mineral.

Los estudios realizados en planta han demostrado que esta especie es inestable y además, debido a las dificultades analíticas para su identificación, hasta el momento ningún investigador ha determinado este compuesto en la pulpa de flotación (Jones, 1984).

Otros compuestos

Se han reportado la formación de otros compuestos que se forman a partir del ión xantato, siendo compuestos de coordinación de metales solubles (CuX⁺) y complejos aniónicos (NiX³⁻) (Jones, 1984).

En el proceso de flotación del xantato con la pirita, se produce grandes concentraciones de un compuesto que se forma entre el hierro de la pirita y el xantato, el cual es un hierro (III) trialquil xantato. Este compuesto tiene tres iones alquixantato unidos en forma coordinada al ion hierro (III), presenta una estructura cristalina octaédrica que es poco soluble en agua, pero muy soluble en disolventes orgánicos; se descompone lentamente a ion xantato, dixantogenato y disulfuro de carbono, y puede adsorberse químicamente a la pirita. Otro compuesto que se forma a partir del hierro, es el xantato-dihidroxi-alquil-férrico (Valli, 1991, Crozier 1991).

2.3 Mecanismo de adsorción del xantato a la pirita

El mecanismo de adsorción del xantato a la pirita no se encuentra todavía bien definido, entre los autores existen ciertas contradicciones respecto a la formación y degradación del dixantogenato. A pesar de las diferencias encontradas en la bibliografía sobre el mecanismo de flotación de pirita con xantatos, la mayoría de los autores están de acuerdo en los siguientes puntos:

- el potencial zeta es el mismo para la pirita en presencia y ausencia de xantato (adsorción física de especies neutras). Cuando no hay oxígeno, parece que se adsorben químicamente los alquixantatos.

- los dialquildixantogenatos son las especies responsable de la flotación, ya que en la superficie de la pirita adquiere un carácter hidrofóbico (cadenas alquílicas cortas).
- la reacción requiere de que intervenga la superficie de pirita en la adsorción (reacción heterogénea), ya que la especie responsable de la oxidación está unida a la superficie de la pirita.
- la superficie de la pirita debe estar previamente oxidada, los nucleófilos afectan la flotación.
- diferentes autores proponen que el agente oxidante para formar el dixantogenato es el oxígeno (reducción del oxígeno adsorbido). En los últimos años se ha propuesto que son oxidantes más poderosos que el oxígeno los que forman el dialquildixantogenato, demostrando que el sulfuro asociado al hierro se oxida a peroxosulfuros en presencia de aire y agua al actuar como intermediario el agua oxigenada (Cotton, 1973).
- existen investigadores que consideran al responsable de la oxidación al hierro (por Fe^{II}/Fe^{III}) o al menos que actúa como catalizador de la oxidación.
- el mecanismo de formación de dixantogenatos en la superficie de la pirita es el mismo a través del intervalo de pH de 4.6 a 10.2; lo que elimina que sea el agente oxidante el hierro pues se afectaría con el pH. A partir de estos hechos se propone como alternativa a las anteriores hipótesis que el agente oxidante son peroxosulfuros.
- en 1985, Weiss indica que la pirita flota hasta pH 11 y los picos de flotación se obtienen en pH 3. En 1991, Valli et al. informan que la máxima recuperación de pirita es a pH 4 y 10 con un mínimo a 7 (potencial $Z=0$).

Los diferentes mecanismos de adsorción del xantato a la pirita de los diferentes trabajos de investigación a nivel mundial se encuentran explicados en el cuadro 7.

Cuadro 7. Información cronológica sobre los mecanismos de flotación del xantato

Autor	Año	pH	pE	Especie	Comentarios
Taggart, et al.	1934	no menciona	No menciona	xantato	Proponen que la flotación de la pirita ocurre por un mecanismo que está relacionado con la oxidación del hierro II a hierro III y la subsecuente precipitación de alquibantato de hierro III. Propone un mecanismo de intercambio iónico, donde el hierro se oxida en la superficie de la pirita a hierro (III). El xantato se adsorbe a la pirita por medio de iones ya adsorbidos como carbonatos, oxhidrilos y oxiones sulfuro.
Cook y Nixon Cook	1950 1961	no comenta	no comenta	ácido xántico	Teoría molecular neutra El xantato en solución pasa a ácido xántico y éste se une a la superficie del mineral a través del enlace de su protón con un oxhidrilo de la superficie del mineral. El fenómeno está gobernado por las condiciones que controlan la existencia de ácido xántico.
Sutherland y Wark	1955	no menciona	no menciona	xantato	El mineral o un producto de su oxidación en la superficie de la partícula es el causante de la unión del xantato
Rao y Patal	1960	no menciona	presencia de oxígeno	dicantogenato	Las sales de hierro (III) favorecen la oxidación de xantato a dicantogenato, pero no favorece su hidrólisis.
Pomianowski y Leja	1963	no menciona	presencia de oxígeno	dicantogenato	El oxígeno oxida a alquibantatos a dicantogenatos por mecanismos electroquímicos.
Allison, Gold y Nicol	1972	no comenta	presencia de oxígeno	dicantogenato	Modelo electroquímico Adsorción se produce por el potencial de descanso, cuando este es mayor que el potencial reversible de oxidación de xantato a dicantogenato, entonces se forma electroquímicamente dicantogenato y el oxígeno pasa a oxhidrilo, esto es catalizada por el hierro (III).
Tipman y Leja	1975	no menciona	presencia de oxígeno	dicantogenato	Se necesita de un agente oxidante más fuerte que el oxígeno para transformar al xantato a dicantogenato, pero su velocidad de descomposición no depende del oxígeno disuelto.

Cuadro 7. (continuación). Información cronológica sobre los mecanismos de flotación del xantato

Autor	Año	pH	pE	Especie	Comentarios
Dundenhov	1980				Menciona seis posibles mecanismos de adsorción: 1) El xantato en la superficie de la pirita reacciona formando un complejo de xantato-metal pesado que es el responsable de la flotación (Kalkovskii A.). 2) En la superficie del mineral se oxida el xantato a disantogenato en presencia de oxígeno, sirviendo la superficie como catalizador (Popov). 3) Interacción química de los átomos de oxígeno adsorbidos por los sulfuros y las moléculas del agua con los iones disantogenato, produciendo una monocapa (Cook y Konev). 4) La flotación está determinada por la acción oxidante del xantato y la capacidad del catión de la pirita de formar un enlace químico estable con el colector: atracción electrostática, adsorción química o recubrimiento molecular (Lednov). 5) El oxígeno se reduce mediante los electrones de la superficie del mineral, creando posiciones cargadas además de las neutras, lo que permite al xantato unirse (Plaksin). 6) Se forman complejos entre los átomos donadores del colector y el metal de la red cristalina. El complejo superficial formado es el que hidrofobiza al mineral (Giambotaid).
Weiss	1985	independiente	presencia de oxígeno	disantogenato	Se produce disantogenato que se adsorbe a la superficie de la pirita. La flotación con disantogenatos de cadena corta se deprime arriba de un pH=11. Arriba de pH 11, el xantato es estable y la superficie de la pirita puede contener hidróxido férrico que impide la flotación. El calcio es depresor de la oxidación.
Fuerstenu	1990	dependiente	presencia de oxígeno	disantogenato oxidación electroquímica en la superficie de la pirita	La adsorción es función de la concentración de oxígeno disuelto y del pH. La adsorción del xantato es mayor a mayor concentración de oxígeno y menor pH. En xantatos con cadenas alquílicas de 2-6 carbonos, el potencial Z no varía; mientras que a partir de siete carbonos, el potencial Z se vuelve negativo.
Fuerstenu	1990	independiente	ausencia de oxígeno	ion xantato	se adsorbe por interacción química específica por arriba del punto cero de carga, formando xantato ferroso que desplaza a los oxidrilos. Queda una monocapa de ion xantato, la densidad de adsorción es independiente del pH y del potencial Z, a mayor tamaño de la cadena el xantato presenta menor densidad de adsorción.

Cuadro 7. (continuación). Información cronológica sobre los mecanismos de flotación del xantato

Autor	Año	pH	pE	Especie	Comentarios
Wang	1991	6-8	potencial de oxidación moderado	xantato dihidroxalquil férrico	<p>Se forman varias especies de xantatos de hierro (III) dependiendo del pH de la solución. A pH 2 a 5 la especie predominante es el alquilxantato férrico, al aumentar el pH, los alquilxantatos son sustituidos por iones oxhidrilo.</p> <p>De pH 5 a 6 la especie estable es el xantato monohidroxalquil férrico. A pH 6 a 8 se forma el xantato dihidroxalquil férrico como especie estable en un potencial de oxidación moderado. Esta especie se une a la pirita formando una monocapa que permite la unión del disantogenato en varias capas, es ligeramente hidrofóbica y no altera la hidrofobicidad de la molécula.</p> <p>La flotación comienza a un potencial más negativo que el de oxidación del xantato a disantogenato, por lo que se concluye que también interfiere el ion xantato.</p>
Valli	1991	no menciona	presencia de oxígeno	disantogenato	<p>La formación del disantogenato depende un agente oxidante muy fuerte en la superficie de la pirita, que proponen son peroxodisulfato y peroxodisulfilo.</p> <p>El mecanismo que propone, se puede resumir como sigue:</p> <ul style="list-style-type: none"> los iones disulfuros de la superficie de la pirita se oxidan a aniones oxosulfuros de altos potenciales de oxidación: el producto de esta oxidación probablemente no se disuelve de la superficie antes de que ocurra la reacción con los alquilxantatos; los alquilxantatos son oxidados a dialquildisantogenato por los oxosulfuros presentes en la superficie de la pirita; el dialquildisantogenato es muy hidrofóbico es adsorbido físicamente sobre la superficie de la pirita. Si hay iones bario se precipita sulfato de bario sobre la pirita y los iones calcio modifican la superficie de la pirita, pero no hay pruebas de la formación de yeso. <p>La formación del disantogenato es independiente del pH en el intervalo de 4.6 a 10.2. Se une a la pirita por medio de procesos físicos. El porcentaje de recuperación de la pirita es favorable en el intervalo de pH 4 y 10, con un mínimo a pH 7. A este pH el potencial Z es de cero.</p> <p>La concentración de disantogenato es proporcional a la cantidad de xantato adicionado en la solución. Durante la flotación se producen grandes cantidades de xantato férrico en la solución.</p>

2.4 Descomposición de los xantatos

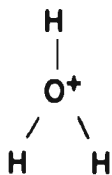
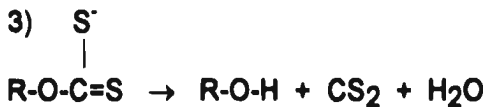
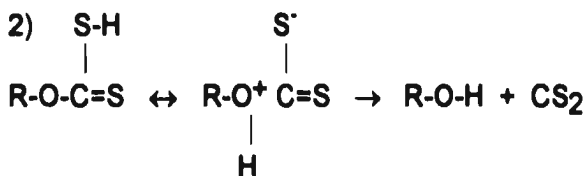
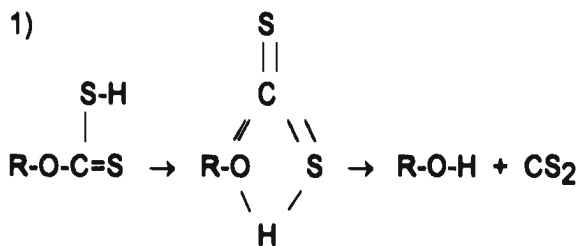
La descomposición del xantato se lleva a cabo por transformación de descomposición del xantato a alcohol, y disulfuro de carbono y con la formación de dixantogenato (Pomianowski, 1963).

En medio ácido

En pH ácido el xantato se encuentra en equilibrio con el ácido xántico. En la descomposición el ion xantato pasa a ácido xántico protonado y, posteriormente, se descompone en disulfuro de carbono y al alcohol correspondiente. A pH mayores de 2 la cinética de descomposición de los alquil xantatos sigue una cinética de primer orden, y la constante es proporcional a la concentración del ácido xántico presente (Millican, 1979; Bunton, 1973 e Iwasaki, 1958 y 1964).

$$k = k_{HA}[HA] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}$$

La descomposición del xantato se lleva a cabo por medio de alguno de los tres diferentes mecanismos siguientes (Millican, 1983):



La reacción de degradación no es reversible aún cambiando el pH (Iwasaki, 1958). La constante de acidez del ácido etil xántico es de 1.60 a 25°C (Millican 1979 y 1983).

La constante de la velocidad de degradación del ácido etil xántico es de 2.85 M⁻¹ s⁻¹ mientras que la constante de absorción molar que se obtiene de las curvas de calibración de los xantatos en medio ácido, es dependiente de la temperatura (Iwasaki 1964).

Por su parte el dixantogenato formado en la solución se descompone en medio ácido a ion xantato y disulfuro de carbono (hasta a un 97% el disulfuro como el producto final). Esta descomposición es mas rápida que la que se produce del xantato al alcohol y al disulfuro de carbono.

En medio básico

El xantato de la solución en medio básico se estabiliza, por lo que la degradación es más lenta. En pruebas realizadas se ha observado que el xantato en solución a un pH de 6.5 después de ocho días se degrada un 75 %, mientras que a un pH de 10.8 se degrada un 25% (Iwasaki 1957).

El dixantogenato formado en medio básico es mucho mayor que el formado en medio ácido o neutro (Pomianowski, 1963, Dautzenberg, 1969).

En medio alcalino los dos principales caminos de descomposición del etil dixantogenato son:

- el ataque simultáneo de un nucleófilo al enlace S-S, que produce ion xantato y peróxido de hidrógeno.



- el ataque al enlace C-S para dar los iones monotiocarbonato, sulfuro y azufre elemental



En medio básico los dixantogenatos reaccionan formando perxantato y monotiocarbonato. A pH 13 el dixantogenato se descompone en pocos minutos a monotiocarbonato (59%), xantato (37%) y perxantato (4%). A pH de 12.4 se descompone produciendo los mismos productos, pero a diferentes proporciones: 42% como monotiocarbonato, 54% como xantato y un 4% como perxantato, presentando una mayor cantidad de compuestos de la que se partió. En pH de 9.2 se descompone en mayor cantidad en xantato que en monotiocarbonato y casi no se forma perxantato. A pH menores el dixantogenato se descompone lentamente y el producto principal es xantato (Dautzenberg, 1969). Cuando están presentes

otros nucleófilos además del oxhidrilo, ayudan a que a pH 9.2 el dixantogenato se descomponga con mayor rapidez. En ausencia de nucleófilos y a pH 8-9, los dixantogenatos pueden permanecer en solución por varias horas.

En solución alcalina algunos de los xantatos y peróxidos formados reaccionan para dar ion perxantato (ROCSSO⁻). Al descomponerse el ion xantato produce CS₂ y el monotiocarbonato forma OCS y entre ambos pueden llegar a formar H₂S.

Si se encuentra presente en la solución tiosulfatos, el dixantogenato reacciona y produce alta concentración del ion xantato y pequeñas cantidades de xantil tiosulfato y monotiocarbonato, pero no perxantatos. Con cianuro y/o sulfito los productos de la reacción en ausencia de oxígeno incluyen xantato y monotiocarbonato, pero en presencia de oxígeno se también se forma perxantato (Jones 1983)

El xantil tiosulfato se descompone a pH básicos, por arriba de pH 11 produciendo, principalmente, iones xantato y tiosulfato, y en menor cantidad parte de los xantatos son oxidados produciendo bajas concentraciones de perxantatos (Jones, 1984):



2.5 Control del xantato residual en diferentes plantas estudiadas

Se ha detectado que las concentraciones del xantato residual en el agua de la flotación se encuentra por arriba de los 10 mg/L. Para el control del xantato residual se utiliza un espectrofotómetro de U.V. leyendo en la banda de 301 nm.

La concentración de los xantatos en solución depende de diversos factores, principalmente influyen (Jones, 1984):

- la eficiencia de la planta
- la naturaleza química de la pulpa de flotación.
- los cambios graduales del mineral.
- los cambios en las condiciones de operación.
- la concentración del xantato residual en el agua de recirculación.

El perxantato es la principal especie que se puede encontrar como producto final en los licores de la flotación, ya que se puede formar por varias reacciones. Puede encontrarse concentraciones de hasta 5 mg/L, aunque este valor varía con el tipo de mineral que se utilice pudiendo no existir. Este compuesto no presenta propiedades colectoras. Se puede detectar por espectroscopia de U.V. a 348 nm

en soluciones alcalinas, ya que su análisis es dependiente del pH, pero también se puede detectar por cromatografía iónica (Jones 1990).

Actualmente, se está utilizando en algunas minas del mundo la cromatografía iónica que permite leer hasta 8 especies de xantato por muestra (Barnes, 1988), la cromatografía iónica con detector de U.V. o amperométrico es muy útil (Palsson 1989). Otro método usado es el del electrodo de ion selectivo (de xantato) fabricado con PVC, no obstante este método, en ocasiones, puede no ser selectivo.

Las mediciones del xantato en un flujo continuo han demostrado que se presenta una gran variación en las lecturas, tanto de lugar de toma de muestra como de materia prima utilizada. Estas variaciones se deben a que cada mineral requiere diferente cantidad de xantato y a la cantidad de xantato residual útil que pueda encontrarse en el agua de recirculación. Por lo anterior, es recomendable monitorear el xantato residual en el agua de recirculación antes de volverla a utilizar en el proceso. Para el control y adición de xantato (sitio) se deben de considerar los siguientes parámetros de la flotación: la concentración de xantato residual, el pH y el potencial de oxidación-reducción de la pulpa.

En estudios realizados por Jones y Woodcock (1991), se determinó que para cuantificar la concentración del xantato residual, se requiere del análisis del agua de recirculación y del agua de jales.

2.6 Toxicidad

Conceptos generales

Aunque el xantato es un compuesto conocido, no se encuentre reglamentado su uso, toxicidad y descargada en ninguna parte del mundo. Se buscó si se encontraba en los listados de la normatividad mexicana de suelos y de agua, como la Norma CE-CCA-001-89 *Criterios de calidad del agua de acuerdo a su uso* y la Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-93, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Aún dentro de la legislación norteamericana de los Estados Unidos de la Environmental Protection Agency de Estados Unidos (CFR 40 parte 261).

En los sistemas acuáticos, los estudios realizados por investigadores alemanes y chinos, demostraron que no es fatal para peces una exposición corta de una concentración de 10 mg/L de xantatos, pero con tiempos de exposición prolongados la concentración de 0.1mg/L es letal.

Una vez que ha entrado el xantato etílico de potasio a un cuerpo de agua, su toxicidad varía conforme pasa el tiempo, según lo demuestran estudios realizados en la *Daphnia magna* (Solski, 1988) (Cuadro 8):

Cuadro 8. Variación de las dosis del xantato etílico después de su entrada en un cuerpo de agua

DOSIS/DIA	0	1	5	8
Límite*	1.2	0.9	1.6	2.1
Umbral**	1.6	1.2	2.1	2.7
Letal media***	3.6	4.2	5.0	7.0

*Dosis límite: dosis máxima a la cual no se presentan efectos tóxicos

**Dosis umbral: dosis a la que se empiezan a presentar efectos tóxicos

***Dosis letal media: dosis a la cual se muere el 50% de la población

Los efectos de los xantatos de potasio han sido estudiados en medios acuáticos. Se encontró que el concentración umbral (a la cual no se empiezan a notar los efectos tóxicos) es de 0.1 mg/L para el xantato isoamílico. Los efectos que produce por intoxicación crónica en los pescados son alteraciones en los tejidos ya que ocurren reacciones de oxidación-reducción, y por cambios patológicos en hígado, riñón, estómago y sistema nervioso central.

En un tiempo de exposición de 96 horas los resultados indican que la dosis letal media (DL₅₀) para los peces es la siguiente (Cuadro 9):

Cuadro 9. Comparación de la dosis letal media entre dos compuestos de xantato

Compuesto	DL ₅₀ mg/L
Xantato etílico de sodio	14 - 16
Xantato amílico de potasio	70 - 75

En el cuadro 10 se indican las dosis letales medias para las truchas arcoiris.

Cuadro 10. Dosis letales medias para la trucha arcoiris

Compuesto	DL ₅₀ mg/L
Xantato etílico de sodio	0.17 mg/L
Xantato amílico de potasio	1.0 mg/L

(Fuerstenau, 1980).

En la actualidad, en algunas plantas de tratamiento y en cuerpos de agua contaminados por metales pesados, se ha utilizado al xantato como agente complejante para metales pesados como el cadmio, plomo y cromo. El xantato forma con estos metales complejos no polares, hidrofóbicos que penetran rápidamente a través de las branquias de los pescados y facilita el movimiento de los metales a través de las membranas biológicas. Es decir, aumenta la

biodisponibilidad de estos metales pesados en los medios acuáticos, siendo los valores umbrales proporcionales a la constante de estabilidad del compuesto (Block 1986 y 1991, Tare 1992).

Xantato Amilico de Potasio

Toxicidad en animales de sangre caliente:

El xantato amilico de potasio en intoxicaciones agudas se considera poco tóxico para los animales de sangre caliente (DL₅₀ oral rata 400 - 700 mg/Kg peso) (Sax, 1992).

El xantato amilico de potasio al ingerirse es atacado por el ácido del estómago produciendo alcohol amilico y disulfuro de carbono, los cuales son tóxicos y pueden causar envenenamiento. No obstante, de acuerdo a VCH (1991) no se ha estudiado el efecto del alcohol isoamilico y del disulfuro de carbono que se forman al degradarse el xantato amilico.

Por inhalación de aerosoles de xantato amilico a concentraciones de 23 mg/m³ no se observaron afectaciones en ratones, conejos y cobayos. En perros se observó que el xantato inhalado produce daño en el hígado.

Datos toxicológicos en otras especies:

Se ha observado que el xantato es una sustancia muy tóxica en los peces, en el cuadro 11 se indican las dosis letales:

Cuadro 11. Datos toxicológicos del xantato amilico de potasio en diferentes especies

Animal	Tiempo de exposición	Dosis letal mg/L
Trucha	28 días	DL ₁₀₀ 1
Salmón	4 días	DL ₅₀ 11
Dafnia	96 horas	DL ₅₀ 0.1 - 1
Alga (<i>Monoraphidium griffithii</i>)	72 horas	DL ₅₀ 0.1
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>		DL ₂₅ 250

DL₅₀ = dosis letal del 50% de la población estudiada

DL₁₀₀ = dosis letal del 100% de la población estudiada

El tiempo de vida media del xantato es menor mientras mas larga es la cadena alquílica. En los medios acuáticos se encontró que el xantato al descomponerse

aumenta la concentración de bióxido de carbono disuelto en el agua, tardando su descomposición varios días (Xu, 1991).

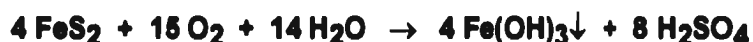
Los xantatos también afectan a las plantas acuáticas disminuyendo la cantidad de hojas y la longitud de la raíz. A la *Daphnia magna* (pulga de agua utilizada en el análisis biológico de los residuos peligrosos) le causa inmovilización a una DL₅₀ de 0.1 a 1 mg/kg.

Los análisis de los efectos de los xantatos en los medios acuáticos han demostrado que causan una considerable reducción en el contenido de clorofila de las algas del plancton, de la concentración de oxígeno del agua y de las poblaciones del fitoplancton, siendo clasificados como contaminantes dañinos para los microorganismos (Xu, 1991).

Importantes intoxicaciones pueden ocurrir por accidentes de derrames de los efluentes de las industrias mineras, por lo que se recomienda un tratamiento previo a las aguas residuales (Fuerstenau, 1990). Por lo tanto, en una recomendación rusa de 1976, se consideró que la concentración máxima permisible en cuerpos de agua del xantato isoamílico de potasio debe ser de 0.005 mg/L (Trofimovich 1976)

2.7 Residuos de la industria minera y tratamiento térmico de xantatos (pirólisis)

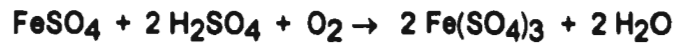
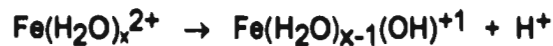
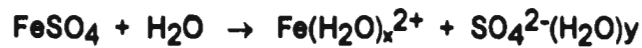
Los residuos de las industrias mineras se encuentran formados por los constituyentes naturales del mineral, como pirita, metales pesados y reactivos del proceso entre otros. La peligrosidad que presentan los residuos depende de la toxicidad de los metales pesados y reactivos, y de las condiciones del medio. Por ejemplo, se ha observado que los residuos de pirita y otros metales puede ocasionar una reacción química con el aire y con el agua que produce ácido sulfúrico (Freeman, 1989, EPA, 1986):



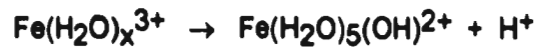
La oxidación de una tonelada de residuo de pirita contiene un porcentaje de sulfuro que podría producir 15 kg de ácido sulfúrico. La cadena de reacciones que ocurre por efecto de los tiobacilos, son las siguientes:



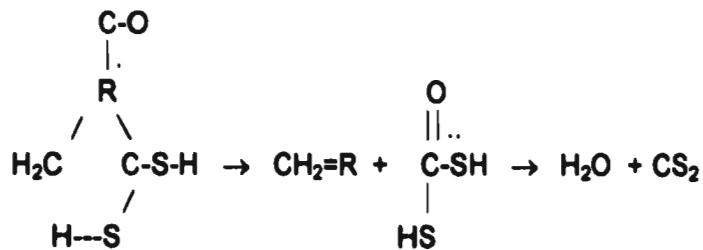
Se forma sulfato ferroso que se hidroliza formando una solución ácida o puede continuar oxidándose hasta formar sulfato de hierro III:



El sulfato férrico también es una sal que se hidroliza y forma ácido sulfúrico:



Los xantatos al ser quemados por medio de pirólisis (descomposición física y química de materiales orgánicos mediante calor en una atmósfera deficiente o libre de oxígeno la descomposición térmica que empieza a producirse entre 500 y 650 °C, con una temperatura aproximada de 350°C aproximadamente) producen olefinas (alquenos: compuestos que contienen solamente carbono e hidrógeno y presentan una doble ligadura) y ditiolcarbonato. Esto por medio de una reacción de eliminación cíclica (Bunton, 1974 y Rutherford, 1972):



II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta parte constó de varios experimentos, la primera parte constó de la estandarización de la técnica para identificar a los xantatos, la segunda de los análisis del tiempo de vida media, y la tercera del proceso de flotación piloto y cálculo de las concentraciones del xantato residual en los efluentes.

Para facilidad las tres partes se encuentran de forma continua divididas en las técnicas utilizadas (Capítulo 2) y en los resultados obtenidos (Capítulo 3).

La primera parte se encuentra formada por los siguientes experimentos:

- selección de las absorbancias de estudio
- selección del disolvente adecuado
- purificación del xantato
- determinación del error experimental y del límite de detección del método (Apéndice III)

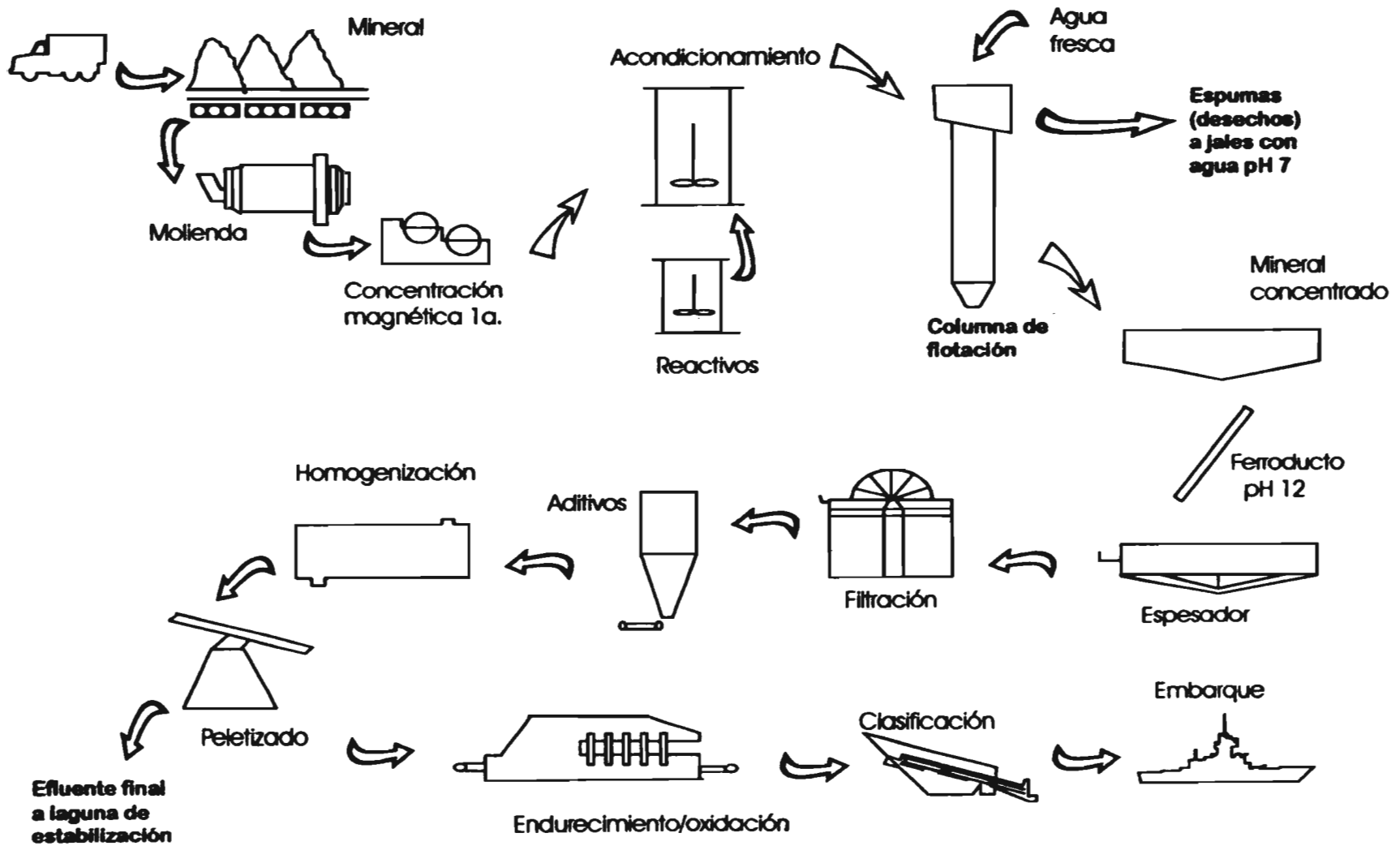
La segunda parte se encuentra formada por:

- las curvas de calibración a pH 7 y pH 12
- cuantificación de la vida media del xantato a pH 7 y pH 12 en condiciones de pureza y las industriales

La tercera parte, en la cual se cuantifica las concentraciones de xantato residual en los efluentes (figura 5), se encuentra formada por:

- proceso de flotación piloto
- cuantificación del xantato residual en los productos de la flotación
- cinéticas del xantato residual en el agua de los productos de la flotación
- cálculo de los balances de xantato residual a nivel industrial (Apéndice IV)

Figura 5. Diagrama del proceso con los efluentes principales



3. TÉCNICAS Y MÉTODOS

3.1 Absorbancias del xantato y derivados

Para el análisis del xantato amílico de potasio, se seleccionó la espectrofotometría de ultravioleta (U.V.) ya que, de acuerdo con Millican (1979 y 1983), Fuerstanau (1976, 1980, 1989 y 1990) e Iwasaki (1958 y 1964), entre otros, es la técnica más usada, pues es muy sensible y su manejo es sencillo. Se utilizó un espectrofotómetro de luz ultravioleta, marca Hewlett Packard HP 8452A de arreglo de diodos del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM.

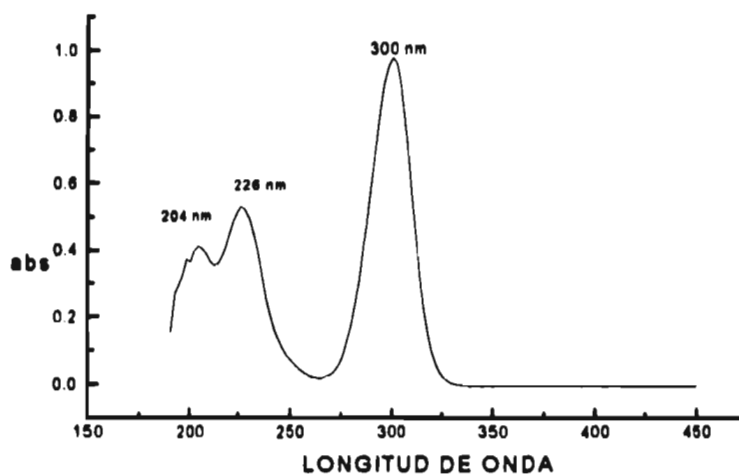
Se preparó una solución de 4 ppm de xantato industrial en agua destilada para establecer su velocidad de degradación, esta solución presentó un pH de 7. Se leyó la absorbancia que presentaba la solución tipo desde 190 hasta 400 nm, ya que este intervalo de longitudes de onda abarca todos los valores de absorción del xantato y sus derivados, incluyendo al disulfuro de carbono, que constituye su principal compuesto de degradación. Solamente se presentaron lecturas a tres longitudes de onda (204, 226 y 300 nm), como lo demuestra el Cuadro 12.

Cuadro 12. Principales longitudes de onda de absorción en el espectro del xantato

Longitud de onda	compuesto
204 nm	disulfuro de carbono CS ₂
226 nm	mezcla de especies de xantato (incluyendo productos de descomposición)
300 nm	ion xantato ROCSS ⁻

Las máximas absorbancias se determinaron a 226 y 300 nm, como se puede observar en la Figura 6:

Figura 6. Espectro de U.V. del xantato



Al repetir este experimento se observaron variaciones en las lecturas de absorción correspondientes a las longitudes de onda de 300, 226 y 204 nm. Al dejar la solución en la celda durante 15 minutos, el pico correspondiente a 300 nm disminuía y las intensidades de las señales de 226 y 204 nm aumentaban en forma visible. Este cambio se debe a la hidrólisis del ion xantato en el agua y la formación de productos de descomposición (disulfuro de carbono).

3.2 Selección del disolvente

Para evitar la hidrólisis del xantato, se buscó un disolvente con el cual no reaccionara, de manera de poder establecer un "tiempo cero" para iniciar la cinética. En un principio se consideró que el acetonitrilo podía funcionar como tal, ya que es prácticamente inerte y ha dado buen resultado para el estudio de las cinéticas de diversas sustancias orgánicas e inorgánicas. No obstante, este disolvente con el xantato producía una solución turbia y con precipitado, por lo que se decidió primero evaluar cualitativamente el funcionamiento de otros disolventes y el límite de detección del método (Apéndice III).

El xantato industrial se disolvió en cuatro disolventes diferentes, utilizando la misma concentración (2.5×10^{-3} M). Se dejaron las soluciones en reposo 24 horas y se observó si había formación de precipitados (Cuadro 13).

Cuadro 13. Grado de solubilización del xantato en diferentes disolventes orgánicos

Disolvente	Formación de precipitado
etanol	turbidez
acetona	poco precipitado blanco
acetonitrilo	precipitado blanco
cloroformo	insoluble

El etanol resultó el mejor disolvente, pero la solución formada era turbia y afectaba la estabilidad de las lecturas. La acetona interfirió la determinación, pues presenta bandas de absorción en el intervalo de trabajo (190 a 400 nm) y el acetonitrilo no disolvió en su totalidad al xantato, ya que se observaba claramente la presencia de precipitados que posiblemente eran producto de la degradación de esta última sustancia.

Por lo anterior, se decidió observar el comportamiento del xantato con los diferentes disolventes, cuando este se encuentra purificado.

3.3 Purificación del xantato

El xantato se purificó por la técnica de par de disolventes, mezclando el xantato con acetona caliente en baño María y luego precipitándolo con éter. La recristalización fue lenta, por lo que se tuvo que acelerar enfriando la solución con hielo. El rendimiento de la recristalización fue del 8.4%. Se obtuvieron cristales de color amarillo claro, con los cuales se prepararon soluciones 2.5×10^{-4} M de xantato en cada uno de los siguientes disolventes: acetona, acetonitrilo y etanol. En ninguna de ellas se observó la formación de precipitado después de cuatro días.

3.4 Curvas de calibración a pH 7 y pH 12

Al igual que en el caso anterior, para obtener las curvas de calibración se utilizaron soluciones preparadas con reactivos puros y con grado industrial. El experimento factorial se realizó seleccionando dos valores de pH (7 y 12), con tres tipos de solución que a continuación se describen y 2 repeticiones.

- xantato purificado y propilenglicol (PG) en agua destilada
- xantato purificado y propilenglicol (PG) en agua de proceso
- xantato grado industrial y polipropilenglicol (PPG) industrial en agua de proceso

El valor seleccionado de pH =7 representa las condiciones de la presa de Jales, el cual también corresponde al de xantato en solución; y el segundo (pH=12) representa el valor de extrema basicidad que prevalece en el concentrado cuando se envía a la planta de Peletizado

En total se obtuvieron 12 combinaciones :

2 pH x 3 tipos de solución x 2 repeticiones =12 combinaciones

Los cálculos del error experimental y del límite de detección del método se describen en el Apéndice II.

Las concentraciones de xantato que se prepararon para determinar la curva de calibración fueron: 1×10^{-5} , 2×10^{-5} , 4×10^{-5} , 5×10^{-5} , 6×10^{-5} , 8×10^{-5} y 1×10^{-4} M. Estas concentraciones se prepararon en el momento que se iban a leer a partir de una solución de xantato de 1×10^{-2} M con el propilenglicol puro (PG) o polipropilenglicol (PPG) disuelto. La concentración de PG o PPG se determinó a partir de la relación entre el xantato y el PPG según las condiciones de operación en la industria ($35_{\text{xantato}}:60_{\text{PPG}}$). Esta relación corresponde en el laboratorio a 0.01637 g o 0.0158 mL de PPG y a una concentración inicial de 2.15×10^{-4} M.

Las curvas de calibración a los valores de pH seleccionados se describen en las figuras 7 y 8.

Figura 7. Curva de calibración de xantato purificado y PG en agua destilada pH=7 y $\lambda=300$ nm

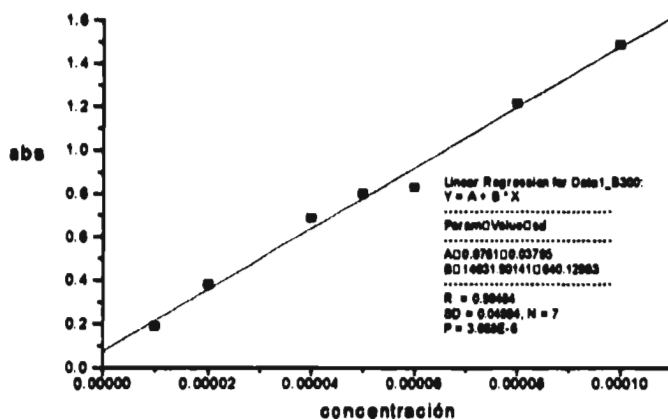
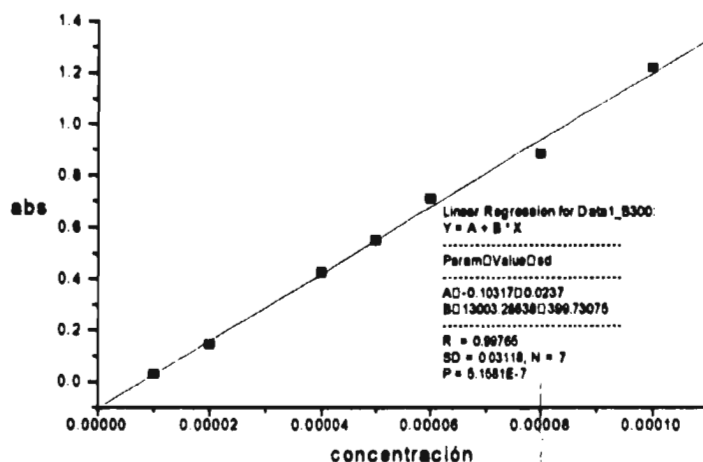


Figura 8. Curva de calibración de xantato purificado y PG en agua destilada a pH=12 y $\lambda=300$ nm



Los valores de la regresión para las curvas de xantato, PG y PPG en agua destilada y de proceso fueron en todos los casos, mayores a 0.99. Lo cual demuestra que el xantato en solución a diferentes concentraciones presenta una linealidad que permite que se le puedan realizar diferentes estudios (Figura 9 y 10).

Figura 9. Curva de calibración de xantato bajo condiciones simuladas de operación (xantato + PPG + agua de proceso, a pH=7 y $\lambda=300$ nm)

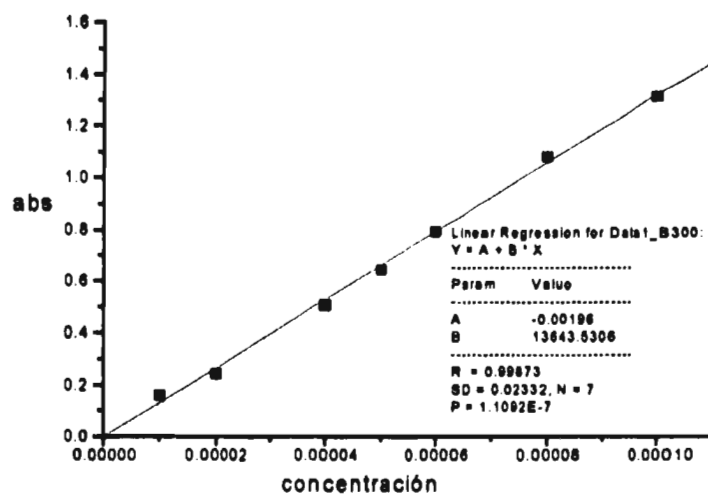
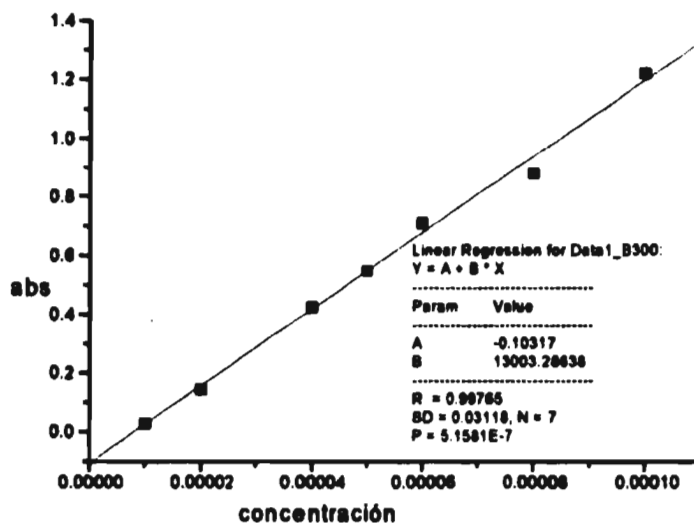


Figura 10. Curva de calibración de xantato bajo condiciones simuladas de operación (xantato + PPG + agua de proceso, a pH=12 y $\lambda=300$ nm)



3.5 Cinéticas de degradación a pH 7 y pH 12

Para estudiar el comportamiento del xantato en presencia del espumante, se prepararon soluciones de ambos con una concentración de xantato de 3×10^{-5} M (ver Apéndice II) y bajo las mismas condiciones de los experimentos anteriores .

combinaciones estudiadas = 2 valores de pH x 3 soluciones X 2 repeticiones

Estos experimentos se desarrollaron durante dos a cuatro semanas, durante las cuales se tomaron lecturas en forma periódica. Utilizando los valores obtenidos se elaboraron las gráficas de las cuales se calcularon los tiempos de vida media.

3.6 Experimentos de flotación

El proceso de flotación se realizó en el laboratorio de minerales de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Se llevaron a cabo dos tipos de experimento: uno en el que se simuló el proceso de flotación en una celda tipo "Denver" y otro, en que se utilizó una columna de flotación. En ambos experimentos se simularon las condiciones de operación para aplicarse a nivel industrial.

En el primer experimento se mezcló mecánicamente el mineral con el agua de proceso (preparación de la pulpa con 40% de sólidos, según lo requerido por la industria) durante 10 minutos. Se agregó el xantato a la agitación, se dejó durante 3 minutos y, posteriormente, se agregó el espumante (PPG). Después de dos minutos se inició la introducción de aire a la mezcla y se siguió agitando todavía durante 15 minutos más. Durante este lapso de 15 minutos se recolectaron las espumas (desecho) en un frasco de polietileno de 250 mL. Al terminar se dejó que se sedimentaran las colas (concentrado) y se tomó una muestra del licor de flotación del mismo volumen que las espumas.

En el segundo experimento, de la misma manera que en el caso anterior, aunque sin adicionar aire en la celda "Denver", se mezcló el mineral con agua de proceso (preparación de la pulpa), el xantato y el PPG. Al cabo de 15 minutos de acondicionamiento se bombeó a la columna de flotación de una capacidad de 33 L; en donde se inyectó aire desde la parte inferior de la columna. El flujo de aire es de 7l/min y se suministró a dos secciones de dispersores de aire, los cuales se encontraban en un plano horizontal a 10 cm de separación entre sí. Las burbujas generadas por estos dispersores varió entre 0.10 y 2.0 mm de diámetro y siguieron un flujo ascendente.

Las muestras de espuma y colas se colectaron durante 15 minutos de flotación. Durante este tiempo se observaron fluctuaciones ligeras en la cama de espuma, - donde se encontraba el xantato adsorbido a la pirita-, así como en la interfase formada por la espuma en contacto con el líquido.

Las muestras de espuma y colas se dejaron en reposo con el fin de que las partículas de sólidos se decantaran. Posteriormente, se filtraron en papel Millipore (poros de 0.22 μm) para eliminar las lamas presentes⁵. Una vez obtenida la solución se prepararon muestras para la lectura del xantato en el espectrofotómetro de U.V., bajo condiciones de neutralidad y a una longitud de onda de 300 nm (Cuadro 14).

Cuadro 14. Descripción de las condiciones de flotación

Reactivo	Condiciones de flotación del proceso	Condiciones de flotación Celda Denver FI-UNAM	Condiciones de flotación columna FI-UNAM
Agua	620 T/h	4.4 L	33.00 L
Xantato	35 g/T	0.10 g	0.32 g
polipropilenglicol	60 g/T	0.19 mL	0.59 mL
mineral	387 T/h	2.9 kg.	9 kg.

⁵ El término "lamas" se utiliza para designar el mineral muy fino que queda flotando después de entrar en contacto el agua con el mineral. Este mineral queda en forma de nata

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN A PH=7

La primera de las cinéticas realizada fue la del xantato purificado mezclado con propilenglicol químicamente puro (PG) en agua destilada, con el fin de determinar las condiciones "ideales" y así poder analizar los cambios que suceden cuando se simulan las condiciones de operación. Esta cinética resultó de primer orden, análogamente a lo informado en la Millican (1979 y 1983) e Iwasaki (1958 y 1964), cuando se gráfica el logaritmo de absorbancia contra tiempo, se obtiene una línea cuya pendiente es positiva y el coeficiente de correlación es mayor a 0.98 (Figura 11 y 12).

Figura 11. Cinética del xantato purificado con PG en agua destilada (pH=7 y $\lambda=300$ nm)

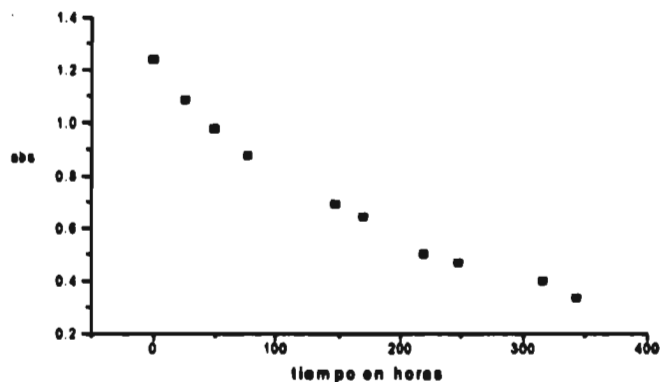
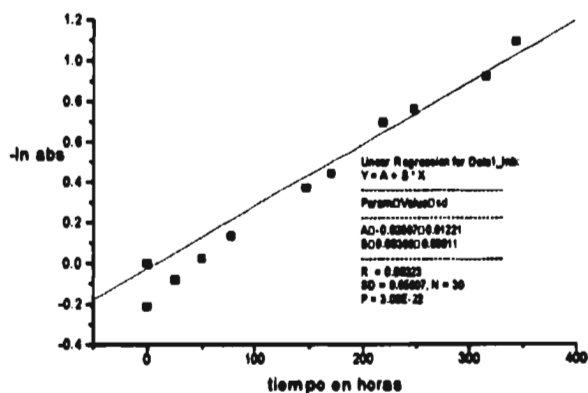


Figura 12. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato purificado con PG en agua destilada (pH=7 y $\lambda=300$ nm)



Se obtuvo un tiempo de vida media de 9.44 días y un porcentaje de degradación igual a 5.3 por día. Cuando se cambió el agua destilada por agua de proceso, manteniendo el xantato puro, la gráfica presentó un comportamiento lineal (factor de correlación de 0.99) y la velocidad de degradación fue muy parecida a la obtenida con el agua bidestilada. No obstante, se produjeron reacciones secundarias de las impurezas que afectaron la linealidad de la gráfica como puede observarse en las figuras 13 y 14 (Castellan, 1987):

Figura 13. Cinética del xantato purificado con PG en agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300$ nm)

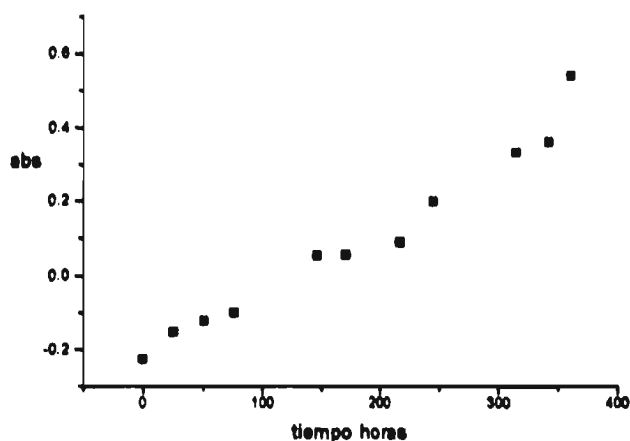
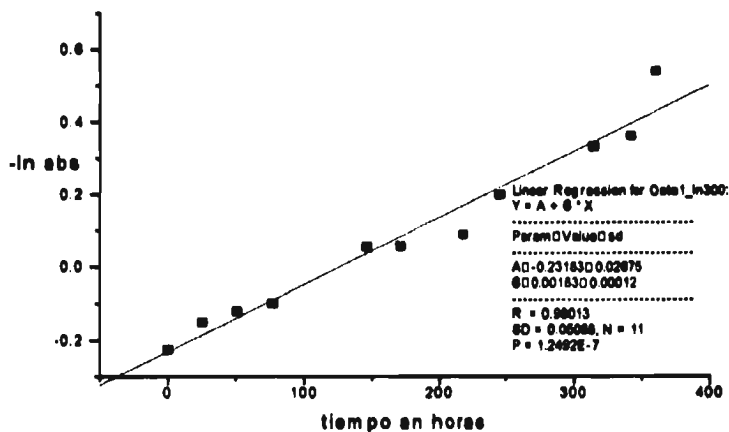


Figura 14. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato purificado con PG en agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300$ nm)



El tiempo de vida media de la degradación de xantato obtenida bajo estas condiciones fue de 15.8 días y el porcentaje de degradación diaria de 3.2.

Cuando se utiliza xantato grado industrial, agua de proceso y se añade PPG, para simular las condiciones reales de operación, las gráficas obtenidas son más complejas por que aumenta el número de reacciones que pueden suceder en forma simultánea, especialmente en la superficie activa de los coloides (Figuras 15 y 16). Las distribuciones de los valores son similares a las reportadas para reacciones de autocatálisis (Torrens, 1994).

Figura 15. Cinética del xantato Industrial con PPG en agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300\text{ nm}$)

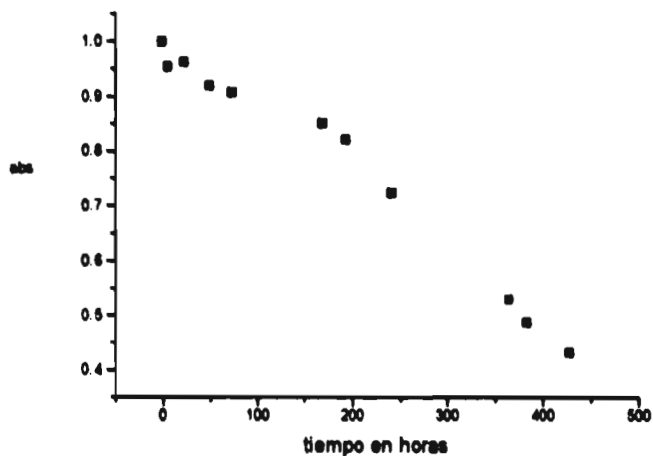
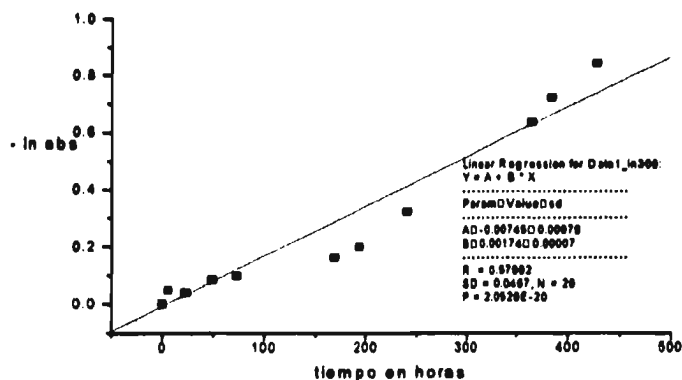


Figura 16. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato industrial con PPG en agua de proceso (pH=7 y $\lambda=300$ nm)



A las 333 horas (aproximadamente 16 días) apareció una señal a 344 nm que posiblemente corresponde a los perxantatos, pero desapareció en un término de 24 horas (en las dos ocasiones en que se repitió el experimento). De acuerdo con Fuerstenau (1976), se consideró que esta especie se iba a degradar rápidamente formando xantatos o dixantogenatos, pero no se observó aumento en ninguno de los picos de absorción que les corresponden (301 y 238 nm, respectivamente).

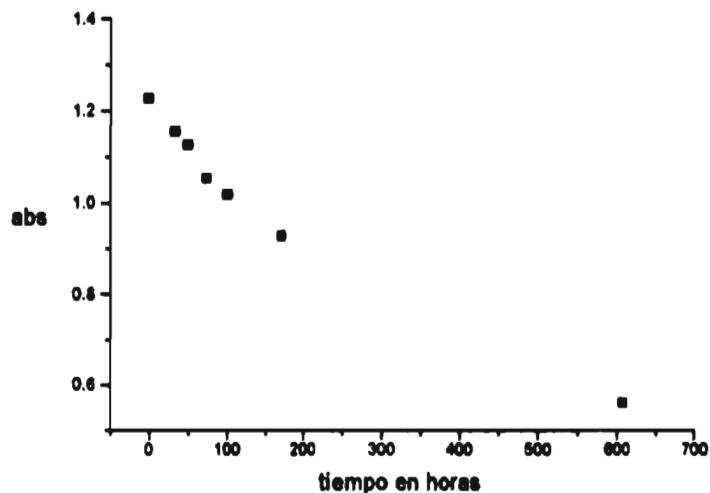
Considerando las limitaciones que presentan las cinéticas de soluciones complejas, pues cada compuesto presenta una reacción de descomposición, siendo una más rápida que la otra; los resultados obtenidos (Figura 13 y 15) concuerdan en forma aceptable con las del xantato bajo condiciones "ideales" (reactivo puro en agua bidestilada). Para fines prácticos, se puede considerar como una cinética de primer orden siendo la degradación del xantato dependiente del tiempo. En la figura 16 la pendiente presenta un valor de 0.00174 h^{-1} , lo que implica un tiempo de vida media de 16.6 días y un porcentaje de degradación del 3 % al día, el cual es el mismo reportado para xantato industrial por Harris, 1987. Esta cinética de degradación es más lenta que las informadas, pues los datos publicados corresponden a experimento en que se utilizó únicamente xantato purificado disuelto en agua bidestilada. En nuestros experimentos, posiblemente, las sustancias presentes en la matriz reaccionaron con el xantato y lo estabilizaron.

4.2 CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN A PH=12

Como en el caso anterior, se partió de la cinética en condiciones "ideales" (reactivos puros y agua destilada) y se fueron cambiando las condiciones para aumentar la similitud con lo que sucede en una operación real. Se preparó una solución de hidróxido de sodio de concentración 0.001 M con un pH=12, con agua destilada, y una solución de concentración 0.001 M con un pH=12.4 en agua de proceso. En este último caso, se formó un precipitado blanco, que se trata, probablemente de hidróxido de magnesio y de otros cationes alcalinotérreos presentes.

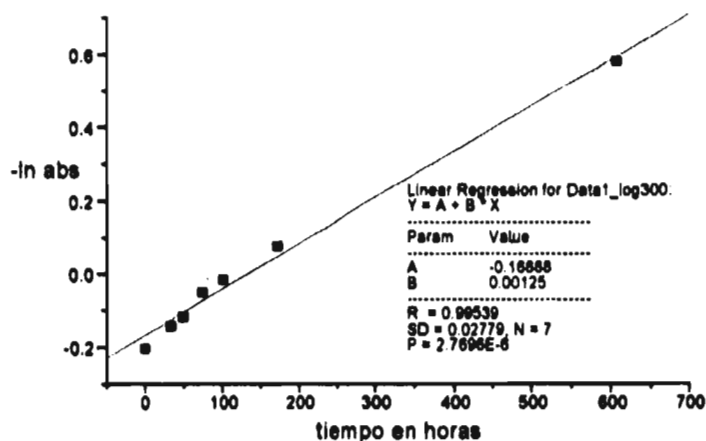
Los resultados de las curvas realizadas con estas soluciones fueron los siguientes (Figura 17):

Figura 17. Cinética de xantato purificado con PG en agua destilada (pH=12 y $\lambda = 300$ nm)



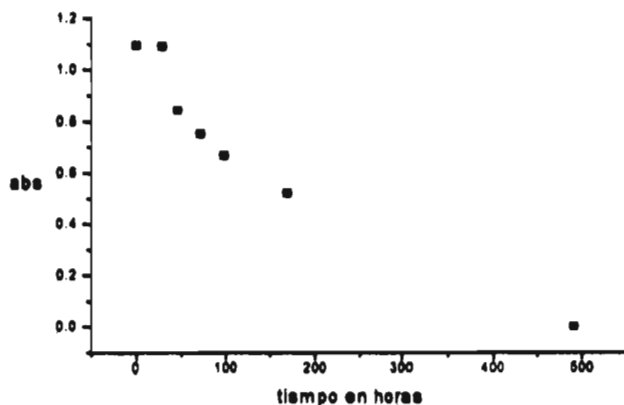
La cinética presenta una degradación que se aproxima al primer orden, lo que se confirma cuando se grafica el logaritmo de la absorbancia contra el tiempo (Figura 18):

Figura 18. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato purificado con PG en agua destilada (pH=12 y $\lambda=300$ nm)



El tiempo de vida media para este caso fue de 23 días, lo cual es mucho mayor a la vida media del pH 7 (9.44 días), en las mismas condiciones. Las gráficas del compuesto purificado en agua de proceso aparece la figura 19:

Figura 19. Cinética de xantato purificado con PG en agua de proceso (pH=12 y $\lambda=300$ nm)



En este caso no se pudo obtener el tiempo de vida media, ya que el último punto de lectura corresponde a cero en absorbancia y al momento de graficar el logaritmo natural, este valor es indeterminado.

La cinética con agua de proceso y reactivos grado industrial, a pH de 12 es similar a la observada con agua destilada (de primer orden) (Figura 20 y 21).

Figura 20. Cinética de xantato industrial con PPG en agua de proceso (pH=12 y $\lambda=300$ nm)

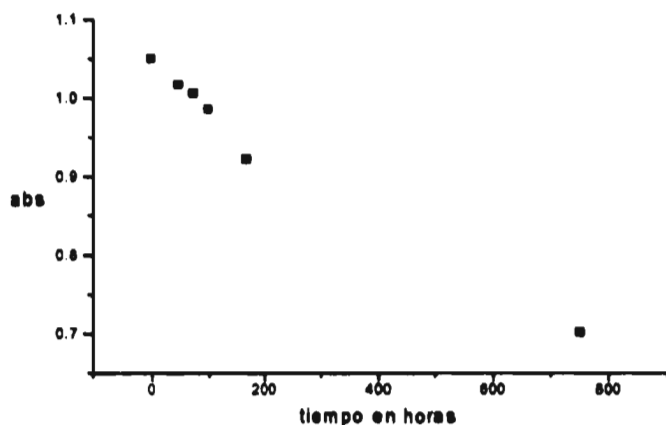
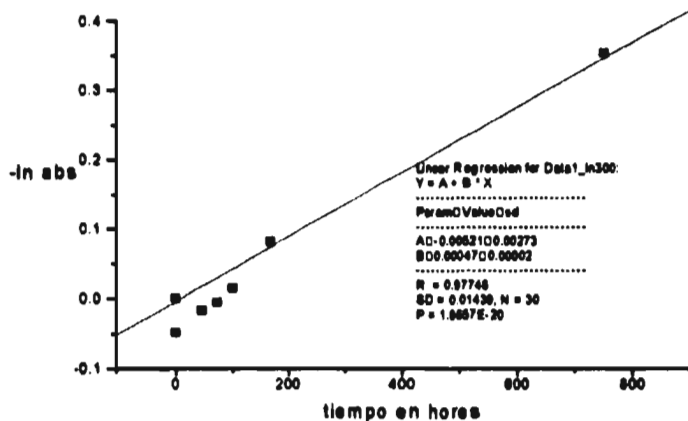


Figura 21. Gráfica del logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo para xantato industrial con PPG en agua de proceso (pH=12 y $\lambda=300$ nm)



El tiempo de vida media para el xantato a pH=12 es de 61.45 días, que es mucho mayor que a pH=7 (16.6 días), lo cual como en el caso anterior corresponde a lo reportado por Dautzenberg en 1969.

En todas las figuras a pH=12 (17 a 21), incluyendo la realizada con xantato industrial se siguen observando cinéticas de primer orden. No se presentan interacciones, como en el caso de las reacciones a pH=7, ya que en condiciones extremadamente básicas no se presentan reacciones de adsorción, ni formación de complejos con metales, ya que están precipitados, pero la degradación es más lenta por la formación de derivados del xantato que son muy estables.

4.3 CONCENTRACIONES RESIDUALES DE XANTATO Y PPG EN LA SIMULACIÓN DEL PROCESO

Las concentraciones de xantato y PPG residual en espumas y colas se presentan en el Cuadro 15. Se observa que la adsorción del xantato en el mineral fue más eficiente en la columna que en la celda⁶.

Cuadro 15. Concentraciones promedio de xantato y PPG residual en espumas y colas obtenidas en la flotación

Reactivo	Celda Denver mg/L	Columna mg/L
xantato en espumas	0.22 ppm	0.27 ppm
xantato en colas	0.19 ppm	0.16 ppm
polipropilenglicol en espumas	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm
polipropilenglicol en colas	< 0.1 ppm	< 0.1 ppm
eficiencia	97 %	98.3 %

Con estos datos se realizó un balance de materia y se determinó la distribución del xantato en los diferentes efluentes del proceso (Figuras 26 y 27). Los valores en gramos del balance para la primera corrida aparecen en el Apéndice IV.

Cinéticas del xantato a pH=7 en la flotación

Se analizó la degradación del xantato en las muestras de espumas y colas procedentes de la celda "Denver" y de la columna de flotación. Las determinaciones del xantato se realizaron inmediatamente después de terminado el experimento de flotación y se continuaron durante 500 horas, manteniendo las muestras en contacto con el aire a temperatura ambiente.

⁶ En un estudio complementarios se determinó que las concentraciones de PPG fueron menores a 0.1 mg/L (ppm) en colas y espumas.

Las Figuras 22 y 23 muestran las cinéticas de degradación del xantato en espumas y colas realizadas en celda tipo "Denver".

Figura 22. Cinética de degradación de la flotación de las espumas en la Celda Denver ($\text{pH}=7$ y $\lambda=300$ nm)

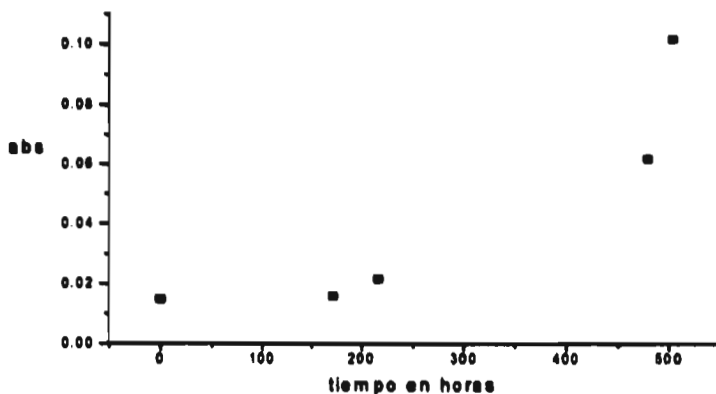
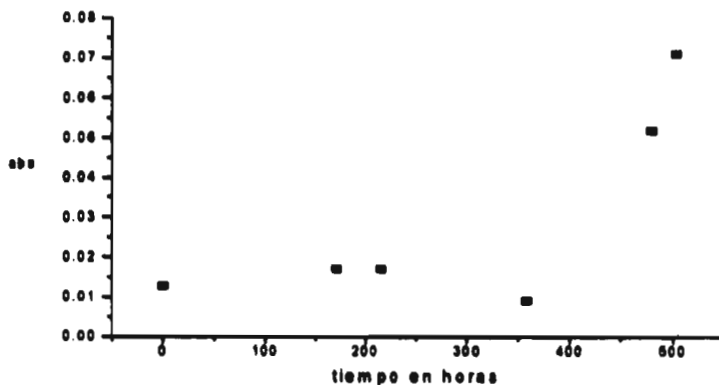
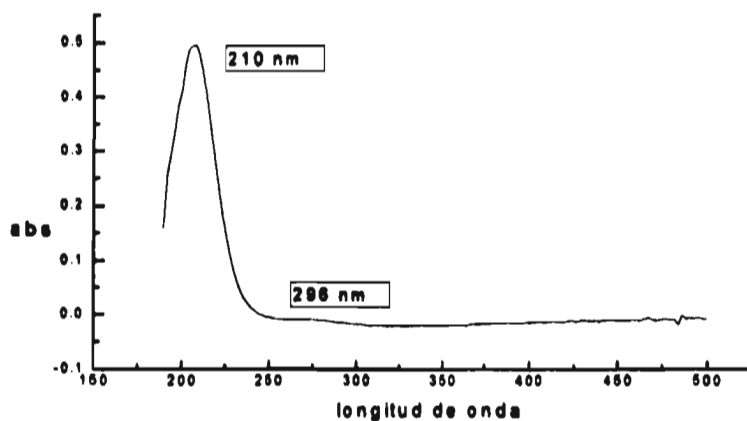


Figura 23. Cinética de degradación de la flotación de las colas en la Celda Denver ($\text{pH}=7$ y $\lambda=300$ nm)



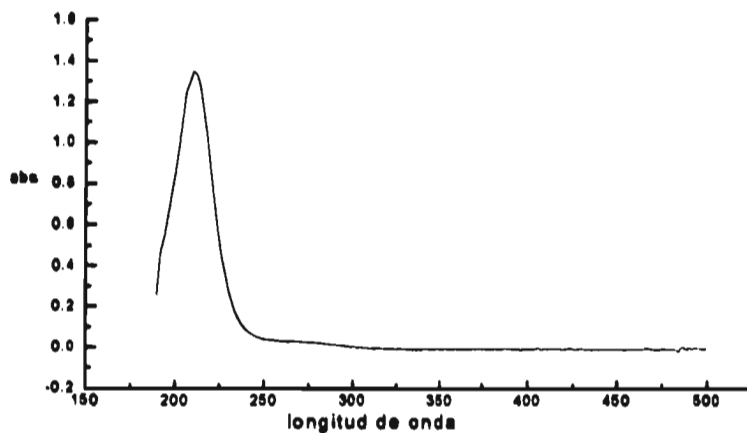
En ambos casos, se observa el aumento de la señal, lo que indica la formación de uno o varios compuestos derivados que absorben en el mismo intervalo que los xantatos. El espectro obtenido (Figura 24) fue diferente al de la cinética de xantato en agua destilada (Figura 6). En este espectro se puede ver que un máximo en 208 - 210 nm y un pico incipiente a 296 nm.

Figura 24. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en Celda Denver)



Las flotaciones realizadas por columna presentaron el mismo espectro (Figura 25):

Figura 25. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en columna)



Los espectros de los licores de colas y espumas de la columna en ambos experimentos fueron muy parecidas (Figuras 26 y 27). En ambos casos conforme pasaba el tiempo aumentaba la absorbancia de la lectura de la solución

Figura 26. Cinética de degradación de la flotación de las espumas por columna (pH=7 y $\lambda=300$ nm)

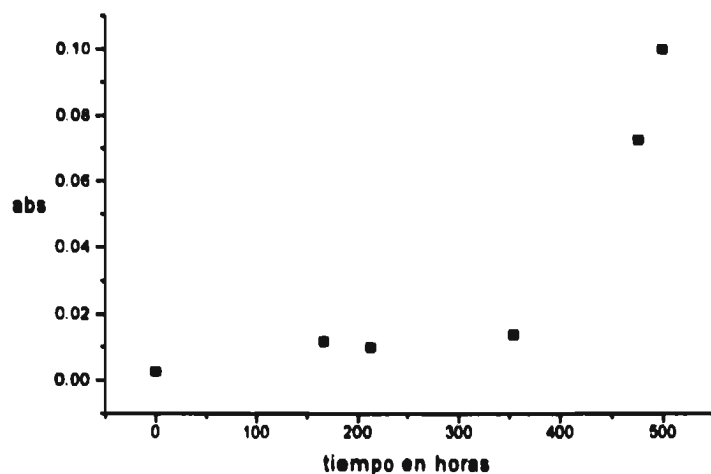
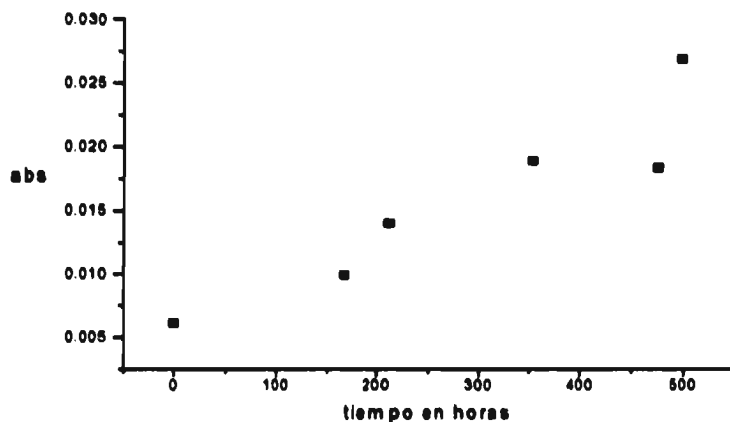


Figura 27. Cinética de degradación de la flotación de las colas por columna (pH=7 y $\lambda=300$ nm)



Los análisis de xantato residual se realizaron en el total de muestras colectadas. Sin embargo, los mejores resultados de la prueba de simulación de flotación por columna se obtuvieron en la primera corrida, ya que la interfase y la cama de

espuma se mantuvieron casi constante, al igual que los flujos de salida de espumas y colas, por lo que el balance de materia (Figuras 28 y 29) expresado en unidades de masa (gramos) se calculó con base en los datos obtenidos en este experimento (referirse al Apéndice III).

En todas las pruebas de flotación realizadas, los valores de absorbancia del xantato tienden a incrementarse con el tiempo, lo que conforma una robusta evidencia de que se forman nuevos compuestos.

Se realizaron estudios con el xantato en presencia de cloruro férrico, encontrándose que se forma un espectro similar al de la figura 24 y 25.

Figura 28. Balance de xantato en el agua de proceso de la mina

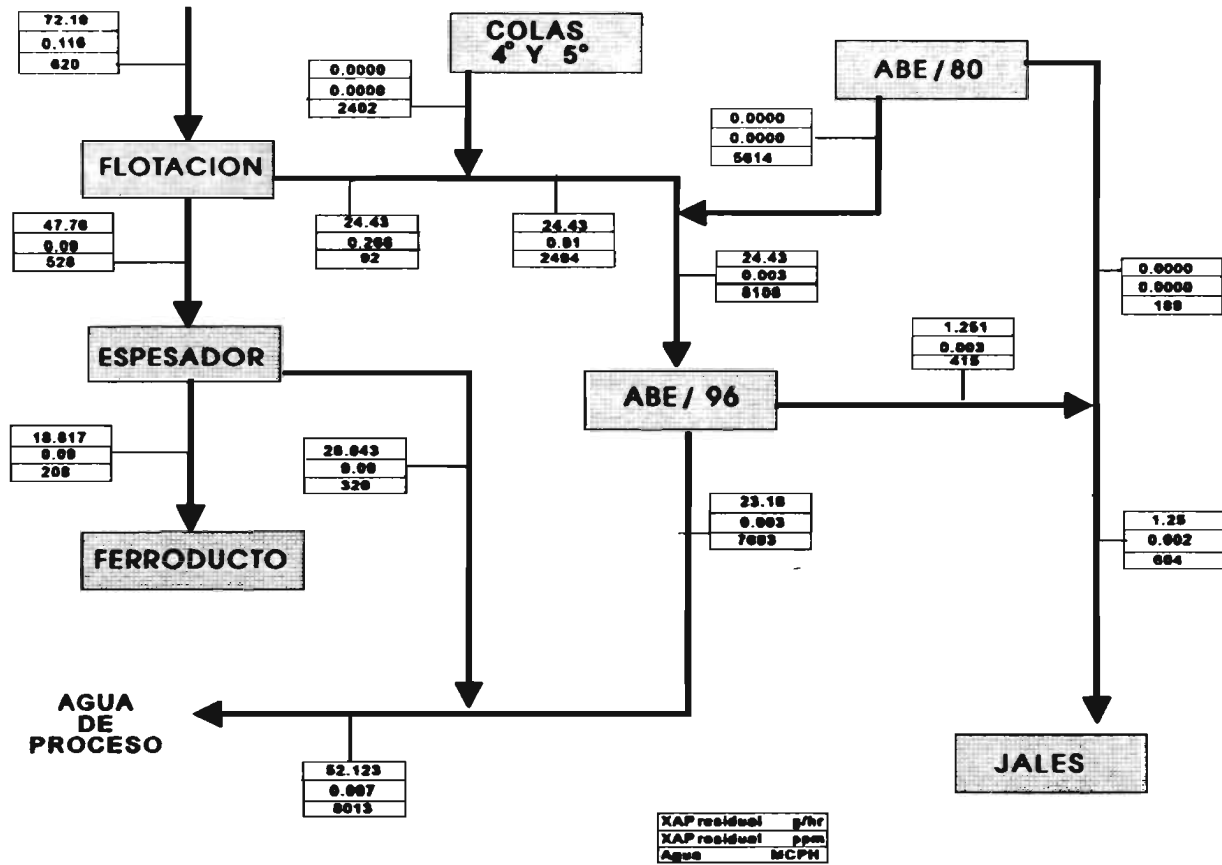
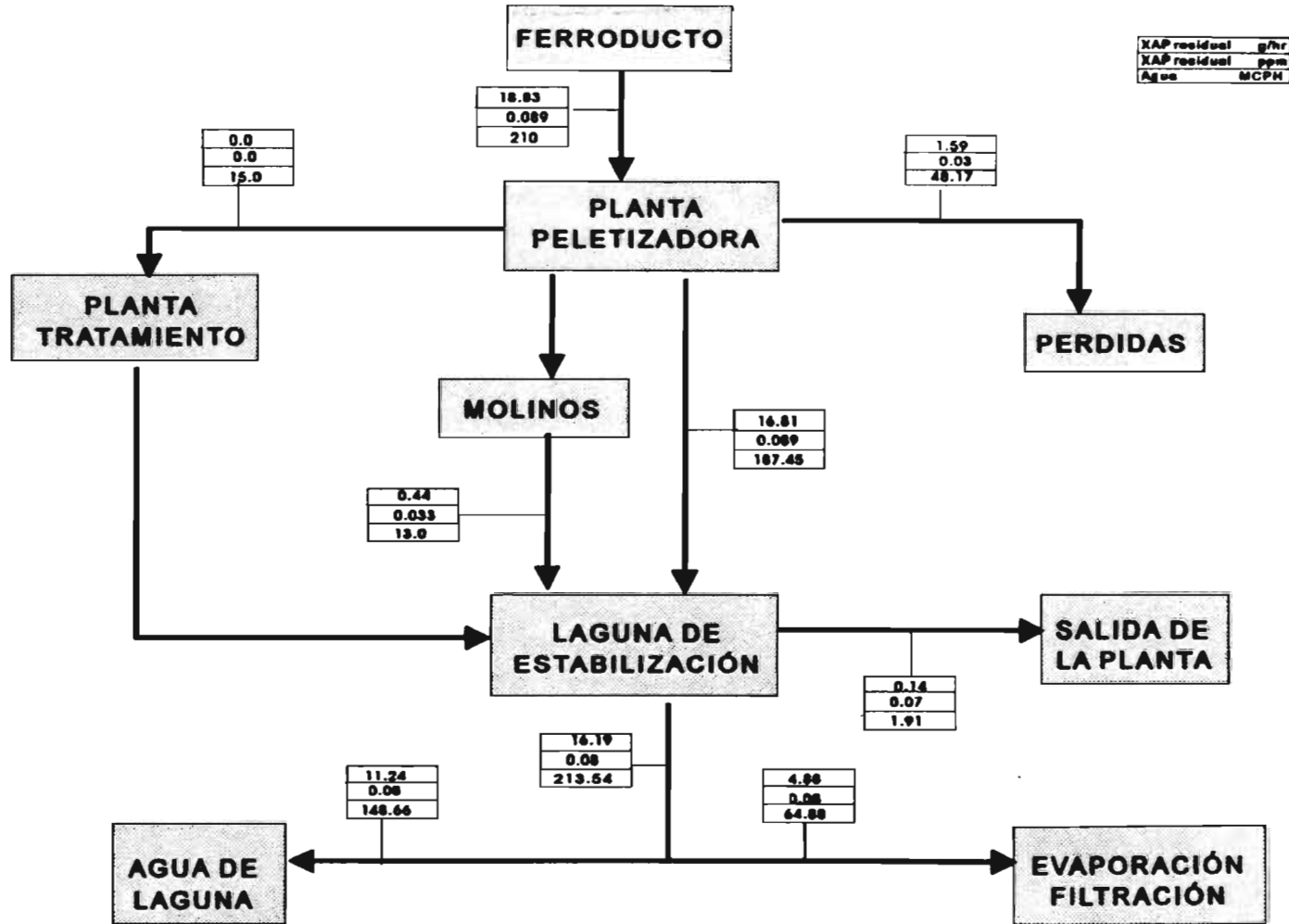


Figura 29. Balance de xantato xantato en el agua de proceso de la planta de Peletizado



III. CONCLUSIONES

- La cinética del xantato purificado, adicionado con propilenglicol grado Q.P. en agua destilada a pH=7, es de primer orden. La constante de degradación es 0.00806 y la vida media es de 9.44 días, mientras que a pH=12 la constante es de 0.00125 y la vida media de 23.10 días.
- De los experimentos de medición de la cinética de xantato industrial en presencia de polipropilenglicol industrial (XPI) en agua de proceso se obtuvieron gráficas muy complejas y órdenes de reacción superiores (reacciones múltiples), correspondientes a una descomposición de autocatálisis que se relacionan con la interferencia de los iones presentes en la solución, los cuales probablemente se unen al xantato impidiendo su degradación.
- Se considera la reacción de degradación del XPI en agua de proceso como una cinética de degradación de primer orden. Bajo este supuesto, en condiciones de neutralidad, el tiempo de vida media es de 16.6 días, mientras que a pH de 12 aumenta hasta 61.5 días.
- En todos los experimentos realizados, la degradación en medio básico resultó más lenta que a pH menores (ácidos); lo que concuerda con los datos reportados por Dautzenberg (1969) y Kirbitova (1981). Por lo tanto, se concluye que el xantato residual que se mezcla con el concentrado puede descomponerse más rápidamente a pH 7 que a pH 12.
- Los oxhidrilos del pH básico, compiten por los protones, que son necesarios para la reacción de descomposición (hidrólisis ácida) y por las posiciones de adsorción, formándose compuestos muy estables en la degradación del xantato como son: dixantogenato, perxantato y monotiocarbonato.
- El efecto de la basicidad sobre la cinética de descomposición del xantato es más notorio en soluciones complejas que contienen muchas especies, como es el caso del agua de proceso. Esto puede deberse a que el xantato interacciona con las especies presentes, estabilizándolo y, por lo tanto, aumentando el tiempo necesario para su descomposición.
- En medio básico disminuye la posibilidad de que el xantato sea adsorbido por la competencia de los oxhidrilos con los iones metálicos de coordinación, pues éstos están precipitados.
- Durante los experimentos se confirmó que el xantato interacciona con el hierro, probablemente forma un complejo Fe-xantato. No fue posible identificarlo, pues

su banda de absorción (210 nm) se encuentra en la misma región que el intervalo de valores de absorción del resto de las sustancias presentes (200-310 nm).

- Durante la flotación, el xantato preferentemente se adsorbe a los sulfuros sólidos (98.34%) y solamente queda en solución ≈1.66%.
- El xantato adsorbido a las partículas sólidas de sulfuros se envían en su mayor parte a la presa de Jales. En el caso de que disminuya la eficiencia de la flotación, parte del xantato adsorbido podría ser enviado a la planta de Peletizado, contaminando el pellet en una magnitud inversamente proporcional a la disminución de la eficiencia del proceso de separación.
- El xantato residual 24.43 g/h (concentración 0.27 mg/L) presente en la solución de la espuma flotada, se envía a la presa de jales. Durante el trayecto se diluye con los efluentes de las colas de la concentración magnética y con agua del espesador, hasta una concentración vestigial de 2 µg/L⁷ (1.25 g/h). Además, parte del xantato presente en la solución puede ser adsorbido por los sulfuros que contienen las colas de concentración magnética, disminuyendo aún más la cantidad de xantato residual final, por lo que en la presa de jales no se presentarán problemas de contaminación del agua con xantato residual.
- Las bajas concentraciones de xantato que se esperan en la presa de jales, se deben a que la flotación solamente se aplica a los concentrados magnéticos y la cantidad de xantato utilizada por tonelada de mineral total procesado es muy baja (35 g/ton). Por lo tanto, el efecto de dilución va a evitar también cualquier problema de toxicidad de xantato en sólidos de la presa de jales.
- Los datos sobre el partición del xantato (adsorbido/residual) 59.8, pueden extrapolarse para las condiciones que prevalecerán durante la operación de flotación, siempre que la relación del mineral respecto a la adición de xantato sea la misma que la utilizada durante estos experimentos y la afinidad de la superficie del mineral sea comparable.
- El aumento de concentración de azufre en la presa jales puede producir el desarrollo de microorganismos que forman ácido sulfúrico, por lo que se recomienda controlar que no disminuya el valor de potencial hidrógeno por abajo del valor de neutralidad (pH=7) .
- A la planta de Peletizado se va a enviar únicamente el xantato residual que está presente en el concentrado (suspensión). La concentración promedio obtenida en los experimentos fue de 0.155 mg/L.

⁷ 2 ppb

- El xantato residual enviado a la planta de Peletizado (18.83 g/h que equivalen a 0.089 mg/L) se mantiene en solución sin degradarse, ya que la adsorción al mineral no es probable pues el pH es básico (pH \approx 12) y la afinidad del xantato por los óxidos es mucho menor que por los sulfuros.
- Aproximadamente, dependiendo el gasto, el 47% del efluente final de Peletizado se recicla. Para su tratamiento se utiliza cal y poliacrilamida, y acondicionantes de pH, para que se forme un precipitado amorfo que elimina la mayor parte de los iones y partículas presentes en el agua. Los vestigios de xantato contenido en los lodos residuales del tratamiento de agua durante la cocción del mineral va a ser oxidado a CO₂ y SO₂.
- El resto del efluente final que no se envía a tratamiento y reciclado, contiene 0.09 mg/L (ppm) de xantato (16.8 g/h), y es transportado directamente a una laguna de estabilización, donde el pH de entrada es \approx de 11, pero el de salida es de pH 7. En esta laguna hay gran cantidad de tules (*Typha*) además de otras plantas que depuran el agua. Según el balance realizado, la cantidad de xantato que sale de esta laguna es de 0.15 g/h, que equivale a una concentración 0.08 mg/L (ppm). Sin embargo, considerando el tiempo de vida media y su el tiempo que permanece en la laguna (de 72 horas), por la degradación que sufre, la concentración debe reducirse a 0.077 mg/L a pH 12 o a .07 a pH 7.
- **Con base en los resultados de este estudio, la instrumentación del proceso de flotación resulta altamente benéfico, pues disminuirá las emisiones de SO₂ de la planta de Peletizado de 698.32 Kg/H a 117.3 Kg/H. Sin embargo, es necesario un estricto control del proceso de flotación, así como de la calidad de los efluentes finales.**

IV. RECOMENDACIONES

- **Es conveniente recircular el agua del proceso y establecer un sistema de control de la concentración de xantato en los efluentes, especialmente en el área de Peletizado (laguna de estabilización), pues en la presa de Jales el factor de dilución es muy grande y las concentraciones esperadas son muy bajas.**
- **Resulta importante realizar a futuro, otros experimentos que estudien la degradación del xantato bajo las condiciones lagunares en zonas intertropicales, pues no existe información a nivel internacional al respecto. Básicamente, se ha estudiado su degradación en condiciones de laboratorio y su concentración en los sistemas de flotación. No hay datos sobre el comportamiento de esta sustancia en el ambiente.**
- **Se considera que la presencia de minerales amorfos ya existentes en la laguna al final del proceso de peletizado, pueden disminuir la concentración de xantato soluble, amortiguando sus efectos sobre la vida acuática, pero se necesitaría un estudio complementario para asegurarlo.**
- **Este estudio sobre la laguna de estabilización debe comprender la mineralogía de los sedimentos, la presencia de grietas, capacidad hidráulica, el tiempo de retención y el factor de dilución por lluvias y el relacionado con el manto freático (el cual se encuentra a una profundidad de un metro) y otros aportes (si los hubiera). Conjuntamente es necesario realizar algunas pruebas preliminares de los efectos del xantato en concentraciones menores de 0.2 ppm y mayores a 0.1 ppm en los organismos acuáticos para determinar sus posibles daños.**
- **En caso de que el nivel de xantato sea mayor a los valores esperados con base en los resultados de este estudio, será necesario establecer una planta de tratamiento de las aguas, preferentemente utilizando compuestos amorfos de hierro o poliacrilamidas que adsorban el xantato, ya que estos compuestos pueden ser enviados a calcinar junto con el mineral al horno de peletizado o en un incinerador. Debe considerarse que la instrumentación de un sistema de tratamiento requiere de pruebas preliminares a su instalación.**
- **Es importante recalcar que a pesar de que la industria minera mundial consume enormes cantidades de xantatos, solamente en México se consumen anualmente aproximadamente 23 000 toneladas ; esta sustancia está muy poco estudiada, especialmente en lo referente a sus efectos en el ambiente. Por lo tanto es urgente que se establezcan programas de investigación al respecto.**

Dentro de los estudios, realizarlos de tipo toxicológico en el medio ambiente, con el fin de regular su uso y descarga en los efluentes. También conviene estudiar la estabilidad del enlace entre la pirita y el xantato, con el fin de determinar si en las condiciones que prevalecen en la presa de Jales, no puede ocurrir un proceso de desorción que libere al xantato y le permita llegar a los cuerpos de agua cercanos.

BIBLIOGRAFÍA

- Allison, S., Gold, L., Nicol, M., Granvill, A., 1972. "A determination of the products of the reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution and a correlation of the products with electrode rest potential". *Metal. Trans.* 3:2613 - 2618
- Barnes, D., Pohlandt-Watson, C., 1988. "Separation of xanthates by ion-interaction chromatography". *S. Afr. J. Chem.* 41 (4): 161 - 163.
- Block, M., Pärt, P., 1986. "Increased availability of cadmium to perfused rainbow trout (*Salmo gairdneri*, rich) gills in the presence of the complexing agents diethyl dithiocarbamate, ethyl xanthate and isopropyl xanthate". *Aq. Tox.* 8: 295 - 302.
- Block, M., 1991. "Distribution of cadmium in an octanol/water system in the presence of xanthate and diethyldithiocarbamate". *Env. Tox. Chem.* 10: 1267 - 1272.
- Block, M., 1992. "Influence of xanthates on the uptake of ^{109}Cd by Eurasian dace (*Phoxinus phoxinus*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)". *Envir. Tox. Chem.* 11: 873 - 879.
- Bunton, C., Ng, P., Sepulveda, L., 1974. "Acid catalyzed hydrolysis of monoalkyl xanthates". *J. Org. Chem.* 39 (8): 1130 - 1134.
- Castellan, G., 1987. *Fisicoquímica*. 2a De. Adisson Wesley Interamericana, EUA.
- Code of Federal Regulations 40. Protection of Environment. Parts 261. National Achieves and Record Administration. U.S. Government Printing Office. U.S.A. 1994.
- Cook, M., Nixon, J., 1950. *J. Phys. Chem.* 54: 455
- Cotton, A., Wilkinson G., 1973. *Química inorgánica avanzada*. Limusa. México. pp.391-394.
- Crozier, R., 1991. *Flotation theory, reagents and ore testing*. Perg. Press. USA. pp. 94 - 95.
- Dautzenberg, H., Philipp, B., 1969. "Untersuchungen zu kinetik und mechanismus der zersetzung von xanthogenaten in wäßrig- alkalischer". Lösung. Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Fasestoff-Forschung, Teltow-Seehof 364 - 379.

- Dundlenhov, S., Glasunov, L., Shubor L., 1980. Fundamentos de la teoría y práctica por empleo de reactivos de flotación. Ed. MIR.
- EPA. 1986. "Quantities of cyanide-bearing and acid-generating wastes generated by the mining and beneficiating industries and the potential for contaminant release". EPA office of solid waste. Washington D.C.
- Freeman, H., 1989. "Standard handbook of hazardous wastes treatment and disposal". McGraw- Hill Book Company. U.S.A. 4.47 - 4.51.
- Fuerstenau, D. Misha, R., 1980. "On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collector". In M. Jones (Editor), Complex sulfide Ores. The Institution of Mines and Metallurgy, London. pp: 271 - 278
- Fuerstenau, M. 1976. "Flotation". Society of Mining Engineering. 1312 - 1329
- Fuerstenau, M., Natalie, C., Rowe, R., 1990. "Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1". Int. J. Miner. Process. 29: 89 - 98
- Fuerstenau, M., Misra, M., Palmer, B., 1990. "Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 2". Int. J. Miner. Process. 29: 111 - 119
- Harris, G., 1987. "Surfactant science series". Ed. Somasundaran P. & Moudgil. Vol. 27: 371 - 383.
- Iwasaki, I., Cooke, S., 1958. "The decomposition of xanthate in acid solution". J. Am. Chem. Soc. 80: 285 - 288.
- Iwasaki, I., Cooke, S., 1964. "Decomposition mechanism of xanthate in acid solutions as determined by a spectrophotometric method". J. Phys. Chem.. 68 (7): 2031 - 2033.
- Jones, M., Woodcock, J., 1978. "Perxanthates - a new factor in the theory and practice of flotation". Int. J. Miner. Process. 5: 285 - 296.
- Jones, M., 1991. "Some recent development in the measurement and control of xanthate, perxanthate, sulfide, and redox potential in flotation". Int. J. Miner. Process. 33:193 - 205
- Jones, M., Woodcock, J., 1983. "Decomposition of alkyl dixanthogens in aqueous solutions". Int. J. Miner. Process. 10: 1 - 24

- Jones, M., Woodcock, J., 1984. "Principles of mineral flotation". The Work Symposium 159 - 291.
- Kirbitova, N., Eliseev, N., Sharapova, N. 1981 "Change in the forms of xanthate during flotation in the presence of hydroxyl ions". Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Gorn. Zh. 12: 114 - 118.
- Kirk-Othmer. 1994. "Encyclopedia of chemical technology". 4th edition. John Wiley and Son. U.S.A. Vol. 11. pp 881 - 106.
- Millican, R., Sauers, C., 1979. "General Acid Catalyzed Decomposition of Alkyl Xanthates". J. Org. Chem. 44 (10): 1664 - 1669
- Millican, R., Angelopoulos, M., Bose, A., Riegel, B., Robinson, D., Wagner, C., 1983. "Uncatalyzed and general acid catalyzed decomposition of alkyl xanthates and monothiocarbonates in aqueous solutions". J. Am. Chem. Soc. 105 (11): 3622 - 3632.
- Norma de Criterios Ecológicos CE-CCA-001-89, Criterios de calidad del agua de acuerdo a su uso. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Gaceta Ecológica. Número 6. 22 de octubre de 1993.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-93, Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- Pålsson, B., 1989. "Analysis of xanthate and its degradation products by ion chromatography". Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C. Miner. Process. Extr. Metall.). 98: C132 - C140.
- Pomianowski, A., Leja, J., 1963. "Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions". Can. J. Chem. 41: 2219 - 2230
- Ramírez P.J., López W.R., Müdspacher C., Lira I. (1982) "Catálogo de los mamíferos terrestres nativos de México". Trillas. México.
- Rao, S., Patel, C. 1960. J. Mines, Metals and Fuels. 8: 9
- Rutherford, K., Tang, B., Lam, K., Fung, D., 1972. "The pyrolysis of some neopentyl xanthates: a competitive formation of olefins and dithiolcarbonates". Can. J. Chem.. 50: 3288 - 3297.

- Sax, I., 1992. "Dangerous properties of industrial materials". Van Nostrand Reinhold. 8th edition. Vol III. 2872 y 1873.
- SECOFI. 1996. Banco de datos de importaciones y exportaciones de de fracción arancelaria 29301001 y 29010, correspondiente al xantato amílico de potasio. Banco de México. Enero - diciembre 1995.
- Solski, A., Zach-Przybysz, B., Multan, B., 1988. "Der toxische e influss kristalliner und wasserlöslicher äthylxanthogenate auf ausgewählte wasserorganismen". Wasser und Abwasser. 32: 133 - 155.
- Sutherland, K., Wark, I., 1955. "Principles of flotation". Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne. pp: 489.
- Taggar, A., del Guidice, G., Ziehl, O., 1934. Trans. A.I.M.E. 112: 382.
- Tare, V., Chaudhari, S., Jawed, M., 1992. "Comparative evaluation of soluble and insoluble xanthate process for heavy metal removal from wastewater". Water. Sc. Tech.. 26 (1): 237 - 246.
- Tipman, R., Leja, J., 1975. "Reactive of xanthate and dixanthogen in aqueous solution of different pH". Colloid Polym. Sci. 253: 4 - 10.
- Torrens, A. 1994. Apuntes de Clase. Documento interno. College Park. Universidad de Maryland.
- Trofimovich, E., Rykova, S., Maolchanova, M., Aleksandrovskaya, L., 1976. "Data of the hygienic standardization of two carbon to five carbon potassium xanthates in bodies water. Gigiena i Sanitarya.. 6: 95 - 97.
- Valli, M., Persson, P., Persson, I., 1991. "Interactions between sulfide minerals and alkylxanthate ions. 6. A vibration spectroscopic and atomic absorption spectrophotometric study of the interaction between pyrite and ethylxanthate ions in aqueous solution". Colloids and surfaces. 59: 293 - 306.
- VCH (1991). *Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker*. Deuchland.
- Wang, X., Forssberg, E., 1991. "Mechanisms of pyrite flotation with xanthates". Inter. J. Miner. Process. 33: 275 - 289.
- Weiss, N. 1985. Handbook of mineral processing. AIMES

Xu, Y., Lay, J., Korte, F., 1991. Fate and effect of xanthates in laboratory freshwater systems. Gesellschaft für Strahlen - und Umweltforschung mbH München Institut für Ökologische Chemie. Institute of Hydrology, China.

APÉNDICE I EXPLICACIÓN DE LA FLOTACIÓN

La flotación es un proceso de separación que se basa en las propiedades fisicoquímicas de la superficie de las sustancias. Este proceso consiste en la preparación selectiva de las condiciones superficiales de la partícula, que tiene por objeto el provocar la adhesión de la fase gaseosa a la fase sólida deseada y producir aglomerados sólido-gas; en tanto que la fase sólida no deseada, forma especies químicas que se asocian con la fase acuosa, que dan lugar a la parte precipitada o deprimida del material.

Existen diferentes procesos de flotación, entre los cuales se presentan los siguientes:

- *Flotación por película.*- consiste en la distribución del mineral finamente dividido sobre una superficie de agua, en donde las partículas de carácter hidrofóbico permanecen en la superficie del agua y se colectan como producto de la flotación, mientras que, las películas hidrofílicas permanecen suspendidas en la fase acuosa.
- *Flotación por aceite.*- este método se parece a la flotación por película, pero es más eficiente. Consiste en esparcir las películas minerales, en un medio acuoso que contenga aceite disperso, de tal manera que las partículas que floten, sean aquellas que tienen afinidad por el aceite.
- *Flotación por espuma.*- este es el método mas usado, consiste en modificar las propiedades superficiales de las partículas minerales mediante el uso de colectores, activadores y espumantes, con el objeto de hacer que algunas partículas se adhieran a las burbujas de aire, en tanto que otras permanezcan en el medio acuoso, dando como resultado la levitación de los agregados sólido-aire a la superficie, para conseguir de esta forma, la concentración y separación de los sólidos deseados (Fuerstenau, 1991)

El proceso de flotación por espuma es ampliamente usado en los procesos mineros de beneficio para la concentración del mineral. Se aplica a partículas con un diámetro de 500 μm hasta 2 a 10 μm , sin embargo los tamaños de partículas más utilizados son de malla 65 a malla 270.

El proceso de flotación va acompañado con el de preparación de la pulpa, que consiste en preparar una solución sólido líquido con una concentración de 40% de sólidos, a la cual se le agregan los agentes químicos conocidos como colectores.

La flotación por espuma puede realizarse de manera directa o inversa según las características de los compuestos que se quieren separar y los reactivos empleados, siendo la diferencia entre cada una de ellas la siguiente:

- **Flotación directa.**- es el proceso mediante el cual, el material de interés (mineral) se obtiene en las espumas.
- **Flotación inversa.**- es el proceso que se utiliza cuando el material no deseado se obtiene en las espumas o concentrados y en las colas el material de interés.

Las características de cada compuesto que interviene son las siguientes:

- **Colectores.**-son compuestos de tipo orgánico, que presentan en su molécula una parte polar y otra no polar. La parte polar, reacciona químicamente (por adsorción química) con una especie definida sobre la superficie de la partícula, mientras que la parte no polar, se orienta hacia el medio acuoso, dando como resultado, que la partícula adquiera propiedades hidrofóbicas por lo que se adhiere a la burbuja que se forma y emigre a la fase acuosa proporcionada por el agente espumante. Estos colectores pueden ser de tipo aniónico o catiónico, su uso se encuentra regido por la carga eléctrica de las partículas minerales. Algunos de estos agentes son: los xantatos, las aminas, los carbinoles y los aceites. La unión entre el sólido (mineral) y el colector se puede llevar a cabo por varios mecanismos de adsorción: por interacciones electrostáticas (si se presentan cargas eléctricas opuestas), por formación de puentes de hidrógeno (se produce cuando el mineral o el colector contienen algún elemento altamente electronegativo como S, O, N y/o F además de hidrógeno), formación de enlaces químicos (produce enlaces fuertes entre el colector y la superficie del mineral), formación de enlaces hidrofóbicos o por adsorción en campos magnéticos (por la formación de micelas, o por procesos electroquímicos en minerales sulfurosos produciendo compuestos de oxidación, como en el caso de la pirita).
- **Espumantes.**- son agentes tensoactivos que tienen la capacidad de aumentar la superficie de contacto del aire en el suministro de burbujas, además de proporcionar estabilidad a la espuma formada.
- **Activadores.**- se les conoce también como reguladores, se utilizan en casi todos los procesos de flotación. Son agentes químicos que modifican las características de la superficie de la partícula y tienen por objeto el precipitar (deprimir), mantener en suspensión o flotar alguna especie en particular.

La flotación por espuma depende de numerosos fenómenos en la región de interfase sólido-líquido-aire. Una de las variables principales es el ángulo de

contacto. Si el ángulo de contacto es igual a 0° , el líquido solamente moja al sólido quedando este con carácter hidrofílico, y por lo tanto las burbujas de aire no se adhieren al sólido. Pero si el ángulo de contacto es mayor a 0° , entonces los sólidos no son mojados por el agua, quedando con carácter hidrofóbico, lo cual permite que las burbujas de aire se unan a él.

EQUIPOS DE FLOTACIÓN POR ESPUMA

Los equipos de flotación neumática iniciaron su desarrollo desde el inicio de las celdas mecánicas. En los primeros equipos la aereación a la pulpa se realizó por medio de aire a presión, el cual fluía a través de medios porosos o directamente. Uno de los mayores problemas fue el transporte de la pulpa, lo cual ocasionaba asentamientos y bloqueos en los conductos de aire. A pesar de esto, en las últimas décadas se ha intensificado con éxito el desarrollo de nuevos equipos neumáticos, debido a su sencillez en la construcción, a su bajo consumo de energía y al menor desgaste que presentan. El acondicionamiento se realiza en un tanque agitando mecánicamente al mineral y la dosificación de los reactivos se realiza por canales o conductos. El gran inconveniente de estos equipos es la turbulencia formada, la cual no es suficiente (Hueso, 1992).

Celdas de flotación

Las celdas para realizar la flotación existen de diferentes formas y diseños, difiriendo únicamente en la forma de la agitación, el método en que se introduce el gas y la forma de la dispersión. Los diseños de las celdas de flotación son empíricos en la mayoría de los casos, a pesar de que una vez diseñados, las especificaciones y la obtención de datos puede ser expresado en relaciones matemáticas.

Los procesos que ocurren en una celda de flotación consisten en:

- la agitación de la pulpa,
- las colisiones y las uniones que se producen entre las partículas y las burbujas,
- la flotación de agregados de partícula-burbuja,
- la recolección de los agregados en la cama de espuma,
- la remoción de la cama de espuma
- la recuperación de la pulpa que no reaccionó con el colector y por lo tanto que no flotó (Kirk, 1992)

Columnas de flotación

Las columnas de flotación son equipos muy utilizados actualmente en la industria minera. Se caracterizan por sus grandes alturas, pueden ser de sección circulas, cuadrada o rectangular. Los diámetros de burbuja utilizado son pequeños.

En este proceso, las variables más importantes a controlar son:

- nivel de interfase entre la pulpa y la espuma
- punto de relación de flujo (flujo de lavado de agua descendente a través de la interfase)
- diámetro de burbuja de aire (a menor diámetro mayor superficie de contacto)
- gas de soporte (cantidad de aire atrapado en la columan en un momento particular)
- flujo de aire (el aire es alimentado a los generadores o dispersores de microburbujas)
- densidad de pulpa de la alimentación y de la descarga
- relación del flujo volumétrico de la adición del agua de lavado

Estas variables son esenciales para la medición y el monitoreo de un proceso efectivo de control esquemático; las variables del proceso más difíciles de medir son la relación de flujo y el tamaño de burbuja de aire. El control del nivel de la interfase se lleva a cabo por medio de un sensor de nivel (tubo-emisión-transductor de presión) y se mantiene en un punto deseado por la manipulación de la relación en el flujo de las colas.

Las estrategias de control con que se maneja este proceso son: el control manual y el automático. La forma manual se utiliza cuando comienza la operación de la columna, cerrando completamente la válvula de colas y abriendo por completo la válvula del agua de lavado. Una vez que se alcanza el nivel de interfase deseado, entonces se cambian los controles a forma automática. El control de forma automática puede realizarse por dos formas distintas:

- por medio de dos controles independientes, uno de ellos en la interfase por ajuste de la relación de flujo de agua de lavado y el otro regula la relación de flujo volumétrico de las colas en relación al flujo de alimentación.
- el nivel de la interfase se controla al regular la velocidad de flujo de las colas, en esta estrategia la velocidad de suministro de agua de lavado se controla automáticamente basado en un valor determinado por la experiencia.

APÉNDICE II DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

CLIMATOLOGÍA

Los tipos de climas que se localizan en esta área, se obtuvieron a partir del estudio de seis estaciones meteorológicas.

Clima AwO(w). De las seis estaciones consideradas, cuatro de ellas corresponden a este tipo de clima, la amplitud de su distribución va desde la porción costera hasta los 800 msnm.

Este clima pertenece al grupo denominado de los **Cálidos**, y también se clasifica como del subgrupo de los **Cálidos**, es **Subhúmedo con lluvias de verano**, con **porcentaje de lluvia invernal menor al 5%**, y es **menos subhúmedo de los Cálidos Subhúmedos**.

Clima AW₂ (w) de las estaciones consideradas sólo dos registran este tipo de clima. Este tipo de clima pertenece al grupo de los **Cálidos**, subgrupo de los **cálidos**. Es **Subhúmedo con lluvias en el verano**, con **porcentaje de lluvia invernal menor al 5%**, es el **más húmedo de los Cálidos Subhúmedos**.

Se observó que los meses de junio a octubre, principalmente de julio a septiembre se presenta mayor cantidad de lluvia (64 al 71%), la cual es proporcional a la altitud del lugar. Las precipitaciones medias anuales para las dos estaciones van de los 978 hasta los 1012 mm. La información obtenida en la estación de la población más cercana a la mina, indica que las mayores concentraciones de lluvia se presentan los meses de julio, agosto y septiembre (384.8, 387.3 y 384.4 mm respectivamente). Sin embargo, los niveles de lluvia difieren por la influencia de ciclones.

El patrón de lluvia se encuentra influenciado por dos elementos principales:

- a) los vientos alisios
- b) la presencia de ciclones

En el área de estudio existe posibilidad de presentarse tormentas, encontrándose dos zonas donde las probabilidades son más altas. En esta región, los estudios indican que una vez cada dos años se presentan tormentas que duran más de 24 horas, con 150 mm de lluvia como máximo. Una vez cada cinco años se presentan tormentas que duran 24 horas, con lluvias de hasta 240 mm. Una vez cada diez años y una vez cada veinte se presentan tormentas con precipitaciones de hasta 360 mm.

Todas estas tormentas se asocian con inundaciones, crecidas, etc. que tienen efectos directos como la erosión y la remoción de masas aceleradas.

TEMPERATURA PROMEDIO:

En el siguiente cuadro se presentan las temperaturas que se encuentran en la zona en los diferentes meses del año (Cuadro 16):

Cuadro 16. Temperatura promedio de la zona en los diferentes meses del año

Mes	Temperatura
Enero	20.8
Febrero	21.3
Marzo	22.7
Abril	24.4
Mayo	25.5
Junio	25.7
Julio	24.8
Agosto	24.7
Septiembre	23.9
Octubre	24.3
Noviembre	22.9
Diciembre	21.9
ANUAL	23.6

En la zona la temperatura promedio es de 24°C

VIENTOS DOMINANTES

Los vientos locales dominantes están regidos por la brisa del mar en el día y la brisa nocturna desde el continente, estas obedecen a diferencias térmicas entre el océano y el continente. La influencia de los sistemas tropicales tales como huracanes, tormentas tropicales, depresiones o perturbaciones tropicales, tienen una influencia regional y ocasionan vientos más violentos, que llegan a alcanzar velocidades de 180 km./h.

Los vientos dominantes son los que tienen dirección Oeste-Noroeste (46.6% de las horas de viento), los vientos del Este y Sur-Sureste (9.4%), los del Noreste (7%), Sureste (6.8%) y del Sur (1.8%)

Los vientos más violentos vienen del Oeste-Noreste en la estación de secas (noviembre a mayo) y del Este, Sureste y Sur-Sureste en la época de lluvias (julio a septiembre).

GEOMORFOLOGÍA Y GEOLOGÍA

Las características geomorfológicas, en síntesis son:

La Sierra en la que se encuentra el yacimiento es un sistema de montañas marginales al Océano Pacífico, constituida por estructuras diversas de acuerdo a su edad y su origen. El área de influencia de la empresa se caracteriza por una disección intensa del relieve, predominando los procesos erosivos en las laderas de montañas escarpadas en climas subhúmedos.

De acuerdo su geología, la mina y el proyecto se localizan en una provincia geológica que abarca desde la porción sur de Jalisco hasta Oaxaca. En ella, se forma el parteaguas que divide las vertientes del Golfo y del Pacífico y predominan rocas volcánicas y metamórficas, y en menor grado, las sedimentarias.

La zona sur de la mina está constituida por bancos de calizas masivas con un espesor de más de 500 m. Estas rocas presentan recristalización con ventilleo de calcita y un reemplazamiento por epidota, en el contacto con los cuerpos mineralizados. La existencia de magnetita está reportada, de manera general, en una gran región aunque no cesariamente en condiciones explotable.

La región se encuentra en la zona de alta sismicidad de la República Mexicana, originada por el movimiento de las placas americanas y cocos. La actividad volcánica de la región es alta, un volcán se localiza a 50 km. en línea recta al Oriente del área de estudio. De acuerdo a los trabajos publicados sobre las áreas de riesgo en caso de erupción violenta, la zona del proyecto queda fuera de ésta y solamente podrían llegar cenizas transportadas por el viento.

SUELOS

Los tipos de suelos que se encuentran en el área de mina, según la clasificación FAO-UNESCO son litosoles, regosoles, cambisoles y fluvisoles (suelo con aporte de cuerpos de agua), principalmente. Los primeros comprenden la mayor superficie de la zona de estudio, sobre todo en las laderas más abruptas, donde se realiza la explotación del mineral del hierro. Los regosoles se localizan hacia el norte y sur del área de la mina, en las partes bajas de las montañas y en los piedemontes. Los cambisoles están en los piedemontes adyacentes al río que atraviesa la mina y en ésta últimas se localizan los fluvisoles. La presa de jales se asienta sobre feozem hápico (suelo convencional) de textura media. Los alrededores inmediatos al área de la ampliación es de cambisol crómico (suelo

bien constituido de color pardo) mezclado con litosol (roca intemperizada), con textura media. También hay regosoles eútricos (suelo sobre estrato rocoso) asociados con litosoles también con textura media.

ASPECTOS HIDROLÓGICOS

La región de influencia (radio ojo*) se encuentra constituido por cauces de trayectorias longitudinales cortas debido a la cercanía de las porciones costeras con respecto a las áreas montañosas constituidas por rocas graníticas. A esta región pertenece la cuenca del río que recibe las aguas de un afluente en donde se depositan los sedimentos procedentes de los terreros de la mina y se arroja el agua de descarga de la presa.

El régimen de las corrientes superficiales de estas regiones es variable, debido principalmente, a la influencia de frecuentes ciclones en los meses de agosto a octubre. Las avenidas más importantes se presentan, generalmente, desde julio hasta octubre, con volúmenes y frecuencias máximas en el mes de septiembre. El período de estiraje comúnmente comprende de noviembre hasta mayo. El principal río de la cuenca en la región y los arroyos cuentan con corrientes permanentes.

La zona de las bahías presenta un régimen de olas altas y largas. Las corrientes litorales importantes provienen del oeste, siguen hacia el noreste-este y en la costa se desvían, en dos direcciones diferentes: una hacia el norte siguiendo una trayectoria circular y la otra sigue una trayectoria noreste, rodeando las playas de la zona.

VEGETACIÓN

Los tipos de vegetación que existen en el área de la mina son selva baja caducifolia y bosque de encinos, las cuales se encuentran en las crestas y partes altas de las laderas. En las partes medias de laderas y piedemontes, existen algunas porciones de agricultura de temporal (cultivos anuales) y pastizales inducidos.

El uso de suelo en la mina, se clasifica de la siguiente manera:

- uso para terreros, descapote, grava y gravilla
- uso para infraestructura empleada en la presa de jales, camino de acceso, líneas de ductos, etc.
- uso para infraestructura de las instalaciones.
- uso urbano en el poblado, con áreas de vivienda, de esparcimiento, servicios de salud y educación.

- uso agropecuario, en algunas laderas.

En el área cercana a la planta peletizadora existe un uso de suelo dominante con cultivos temporales anuales, algunas porciones con pastizales inducidos y hacia el noreste y este de la planta, en las laderas, existe selva baja caducifolia (Cuadro 17).

Cuadro 17. Tipo de vegetación de la zona

Tipo de vegetación	Características	Clima y suelos	Localización de la vegetación	Especies predominantes
Selva baja caducifolia	Dominancia de árboles no espinosos, con altura inferior a 15 m, que pierden sus hojas en las época de sequía	Climas cálidos o semisecos, con suelos arcillosos, ácidos a neutros	En altitudes de 0 a 1,600 m	Copal Huizache Tepemezquite
Selva mediana subcaducifolia	Formada por árboles que pierden sus hojas durante los periodos secos, sin embargo, hay árboles que no se defolían totalmente	clima cálido	Distribución irregular en el país	
Selva mediana subperenifolia	vegetación xerófila	Clima sin heladas, con suelos someros o profundos de textura variable	Áreas poco elevadas, 1,200 m y no demasiado alejadas del mar	Rosa morada Ramón Calabacillo
Matorral espinoso	matorral más o menos denso, formado por estrato arbóreo de 4 a 7 m. de alto	suelo drenado y sin nivel freático	costa del Pacífico, con precipitación media anual inferior a 800 mm.	Huizache Casalote
Bosque de encino	matorrales de 3 a 5 m. de alto, densos o espaciados	clima húmedo	vegetación característica de la zona montañosa de México	

Vegetación en terreros y jales. Tanto en las áreas de terreros inactivos al menos durante dos años, como en los caminos de acceso, se encontró una asociación de vegetación secundaria, denominada especie arbustiva. Este tipo de vegetación es resultado de la destrucción del bosque original. En el talud de los terreros, se desarrollan otros elementos oportunistas como el helecho *Cheilantes* (varias especies) y la ortiga real *Wigandia urens*. Asimismo, se encuentran zonas de pastizales, sobre todo en los terreros, donde algunos pastos se establecen como especies pioneras.

En las áreas interiores de acumulación de la presa de jales, donde el material se ha consolidado, se presentan manchones de vegetación, cuya instalación se ha favorecido por la presencia de depósitos de estiércol de bovinos. En las orillas de la presa se está estableciendo la especie acuática "tule"

La Rosa morada (*Tabebuia rosea*) y la parota (*Enterolobium cyclocarpum*), son especies que tradicionalmente han sido utilizadas por los lugareños, ambas usadas en la elaboración de muebles y/o construcción de casas habitación.

FAUNA

El área de estudio es rica en especies por tratarse de una zona de transición intertropical. En cuanto a anfibios, en la zona del proyecto se registraron 20 especies, mientras que en la República Mexicana se han registrado un total de 290 especies, las cuales representan un 6.89 % del total de las registradas en el país. Entre estas especies se encuentran sapos, ranita y rana.

En el caso de los reptiles, se han registrado un total de 705 especies para la República Mexicana, mientras que en la zona del proyecto, son 58 y representan un 8.22 % de las registradas para el país. Entre estas se encuentran: tortuga, lagartija, escorpión, culebra, boa, iguana, camaleón, coralillo y víbora de cascabel.

Para las aves se han registrado en la República Mexicana 961 especies, y para la zona del proyecto se registraron 152 lo cual representa un 15.81 % del total de especies registradas en el país. Siendo algunas de las aves presentes la garza azul, blanca, el pato, el gavilán, la garcilla, el zopilote, la paloma, la codorniz, la tórtola, el periquillo, la lechuza, el tecolote, el colibrí, el pájaro carpintero, el martín, la golondrina, etc.

El número de especies de mamíferos reportados para la República Mexicana es de 435, y las relacionadas con la zona del proyecto son 65, lo cual representa el 14.94 % del total de las registradas para el país. Entre los mamíferos presentes en la zona se encuentran: el zorro, el ratón, el zorrillo, la ardilla, , el ocelote, el venado, el mapache, etc.

Varias de las especies registradas en la zona del proyecto no son habitantes residentes de la zona, sino que debido a hábitos migratorios amplían su distribución de manera considerable por lo cual es muy fácil localizarlas en su época migratoria.

Especies de valor comercial.

En la zona del proyecto, se encuentran varias especies de fauna silvestre que son susceptibles de ser aprovechadas o bien que soportan una explotación local con

la finalidad de autoconsumo, como sería el caso de la iguana verde (*Iguana iguana*), el garrobo (*Ctenosaura pectinata*), el jabalí de collar (*Dicotyles tajacu*).

Asimismo, con base al listado de las aves presentes en la zona del proyecto y a su área de influencia se presentan diversas especies susceptibles de ser aprovechadas comercialmente como aves canoras y de ornato entre ellas se pueden citar por ejemplo el caso de los pericos (*Aratinga canicularis*, *Forpus cyanopygius*, y *Amazona albifrons*), calandria (*Icterus pustullatus*, *Icterus pectoralis* y *Cacicus melanicterus*), gorriones (*Passerina versicolor*, *Passerina leclancherii* y *Passerina ciris*) y cardenales (*Cardinalis cardinalis*).

POBLACIÓN ECONÓMICAMENTE ACTIVA

Puerto Marítimo

De acuerdo con el XI Censo General de Población y Vivienda de 1990, contaba con una población de 92,863 habitantes, es decir el 21.7% de la población del estado, con una tasa de crecimiento anual del 2.4%.

El nivel de analfabetismo es del 91.7%, comparado con el promedio del estado de 90.7%; asimismo, el porcentaje de la población de 5 a 14 años que asiste a la escuela es del 86.6%.

Area de mina

La población económicamente activa es de 2,180 personas, los ocupados¹ son de 2,147. La principal actividad es la agrícola, actividad a la que un 37 % de la población se ocupa, le sigue la minería con un 29 %. El 54.7 % de la población recibe entre uno y tres salarios mínimos (Cuadro 18)

Cuadro 18. Comparación de los ingresos que recibe la población ocupada en los dos Municipios de estudio, con respecto al estado de Colima y al total de la población mexicana.

Grupo de ingreso	Municipio del puerto marítimo	Municipio del área de mina	Estado de Colima ²	Estados Unidos Mexicanos ³
no recibe ingresos	2.7 %	15.6 %	3.7 %	7.2 %
menos de un S.M. ⁴	7.6 %	7.6 %	10.6 %	19.3 %
De 1 a 2 S.M.	26.3 %	31.1 %	36.1 %	36.7 %
Más de y menos de 3 S.M.	27.8 %	23.7 %	22.9 %	15.1 %
De 3 a 5 S.M.	19.7 %	10.9 %	14.3 %	9.8 %
Más de 5 S.M.	12.4 %	6.3 %	9.1 %	7.6 %
No especificado	3.5 %	4.8 %	3.3 %	4.3 %

1 Ocupado- persona de 12 años o mayor, que en la semana en que se llevó a cabo el censo, estaba realizando alguna actividad económica

2 INEGI 1991. XI Censo Nacional de Población y Vivienda. Colima.

3 INEGI 1991. XI Censo Nacional de Población y Vivienda. Estados Unidos Mexicanos

4 S.M. Salario Mínimo.

SERVICIOS

El puerto marítimo se trata de un lugar turístico y un puerto de importancia, cuenta con todos los servicios; mientras que por su parte, en el municipio de la mina, en el poblado de los trabajadores y en las rancherías aledañas, se cuentan con todas las instalaciones necesarias, como telégrafo, correo, servicio médico, centros educativos de enseñanza básica, media y media superior, electricidad,

PROGRAMA DE ORDENAMIENTO ECOLÓGICO

Según los estudios técnicos realizados, el área de estudio ha sido regionalizada de acuerdo a las características geográficas y ecológicas, que por su similitud identifican áreas bien diferenciadas y que se denominan unidades ambientales. El Programa de Ordenamiento Ecológico del territorio del Estado de Colima fue publicado en el Diario Oficial el 28 de Agosto de 1993.

La regionalización ecológica, establecida en concordancia con el Plan de Ordenamiento Ecológico General del país, contempla cuatro niveles de unidad ambiental, en base a lo cual la zona del proyecto se ubica en:

- I. Zona climático-geográfica: Zona Trópico Seco.
- II. Provincia ecológica: Sierra de la Costa de Jalisco y Colima.
- III. Sistema terrestre: Sierra compleja (6516).

IV. Paisaje terrestre: Minatitlán (651610).

Según las actividades productivas susceptibles de llevarse a cabo en el área del consorcio, éste se ubica en el sector Secundario y en el subsector Minería.

En el Programa de Ordenamiento Ecológico se establecen las políticas de manejo y vocacionamiento del uso del territorio basado en el principio de desarrollo sustentable, de este principio emanan cuatro políticas: de protección, de restauración, de conservación y de aprovechamiento, mismas que habrá de observarse en la toma de decisiones respecto a la planeación, ejecución y operación de actividades que pretendan llevarse a cabo.

En relación a estas políticas, el consorcio tiene asignada una política de restauración, esto es, que se permitirán actividades productivas compatibles con restricciones moderadas. Esta política se asigna cuando las alteraciones al equilibrio ecológico que se observan en una unidad son tan severas que hacen necesaria la ejecución de acciones para propiciar las condiciones óptimas de la unidad.

APÉNDICE III. DETERMINACIÓN DEL ERROR EXPERIMENTAL Y LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO

Se prepararon soluciones patrón de xantato en acetonitrilo de las siguientes concentraciones: 2.5×10^{-4} , 7.5×10^{-4} , 1.5×10^{-3} , 2×10^{-3} y 2.5×10^{-3} M. De cada solución patrón se tomó 100 μ L. y se adicionó 2.5 mL. de agua destilada (capacidad de la celda = 3 mL), para obtener concentraciones finales de: 1×10^{-5} , 3×10^{-5} , 6×10^{-5} , 8×10^{-5} y 1×10^{-4} M, respectivamente.

Cada solución se leyó por quintuplicado y el experimento se realizó por duplicado, calculando las desviaciones estándar de los valores obtenidos (Cuadro 19) y el error experimental.

Cuadro 19. Desviación estándar de las determinaciones de xantato por U.V. en acetonitrilo-agua ($\lambda=300$ nm)

Concentración de xantato [M]	Desviación estándar (experimento 1)	Desviación estándar (experimento 2)
1×10^{-5}	0.01072	0.024080
3×10^{-5}	0.08269	0.026376
6×10^{-5}	0.04826	0.007690
8×10^{-5}	0.12240	0.014090
1×10^{-4}	0.03983	0.003968

Aunque en la segunda repetición la variación observada es menor, en general las desviaciones estándar son altas, por lo que se tuvieron que buscar cuáles eran los errores durante el procedimiento y la realización de la técnica, que aumentaban el error en forma considerable.

Primero se analizó el error que proporcionaba el material de laboratorio con que se trabajó, encontrando que: las micropipetas presentaban un error del 1% en la de un volumen de 10 mL y del 5% en la de 2.5 mL. El error de reproducibilidad del aparato era de ± 0.005 nm para la longitud de onda, de ± 1 nm para la absorbancia y el error fotométrico de ± 0.005 U.A.

Se calculó el error experimental utilizando etanol en lugar de acetonitrilo como disolvente. Se prepararon tres soluciones patrón de las siguientes concentraciones: 2.4×10^{-4} , 7.5×10^{-4} y 1.5×10^{-3} M. Se diluyeron 100 mL de cada

solución patrón con 2.5 mL de agua destilada y se obtuvieron soluciones finales de xantato de las siguientes concentraciones: 1×10^{-5} , 3×10^{-5} y 6×10^{-5} M.

Cada solución se preparó por triplicado y se leyó la absorbancia once veces. En el Cuadro 20 se presentan los valores de la desviación estándar de cada muestra y sus promedios para cada concentración.

Cuadro 20. Desviación estándar de las determinaciones de xantato por U.V. en etanol-agua ($\lambda=300$ nm)

Número de muestra (repeticiones)	Concentración de xantato [M]	Desviaciones estándar	Desviación estándar (promedio)
1.1	6×10^{-5}	0.00394	
1.2	6×10^{-5}	0.00042	0.001727
1.3	6×10^{-5}	0.00079	
2.1	3×10^{-5}	0.00077	
2.2	3×10^{-5}	0.00099	0.0007458
2.3	3×10^{-5}	0.00047	
3.1	1×10^{-5}	0.00053	
3.2	1×10^{-5}	0.00070	0.0006884
3.3	1×10^{-5}	0.00083	

Como se puede observar en el Cuadro 20, los valores de las desviaciones estándar son menores que cuando se utiliza acetonitrilo, pero durante la toma de las lecturas, la absorbancia disminuyó por la descomposición del xantato en la solución de etanol-agua, como se puede ver en las Figuras 30, 31 y 32:

Figura 30. Valores de absorbancia en U.V. de xantato en solución etanol-agua: ($6 \times 10^{-5} M$, $\lambda=300 nm$, a 0, 20 y 40 minutos)

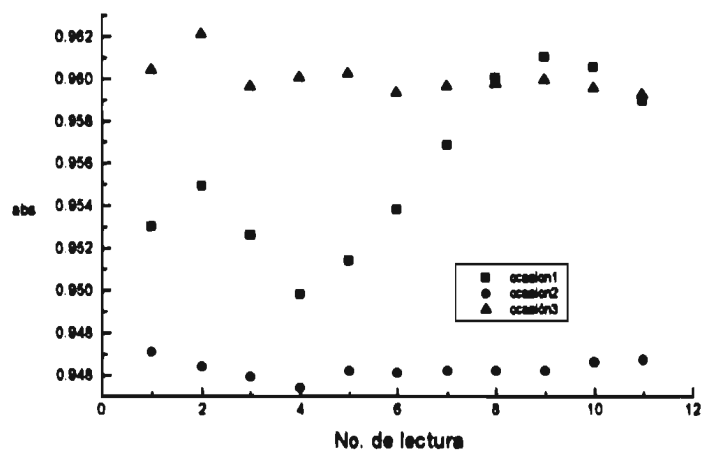


Figura 31. Valores de absorbancia en U.V. de xantato en solución etanol-agua: ($3 \times 10^{-5} M$, $\lambda=300 nm$, a 0, 20 y 40 minutos)

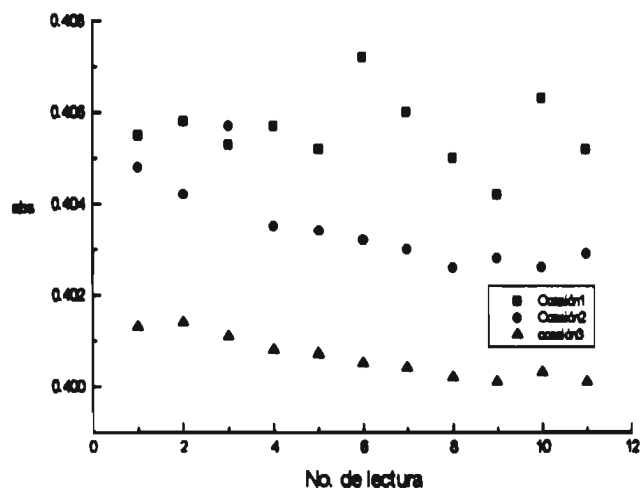
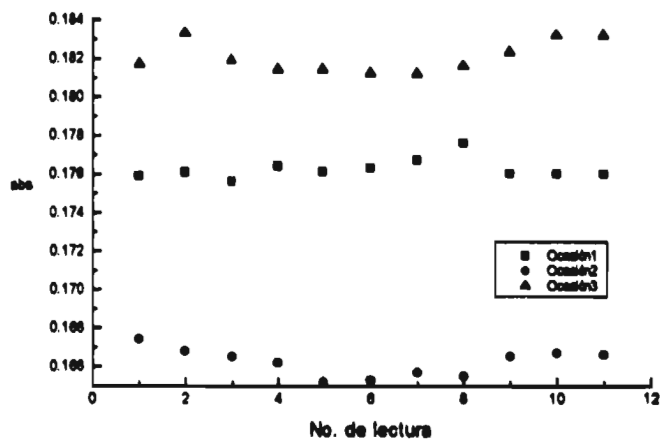


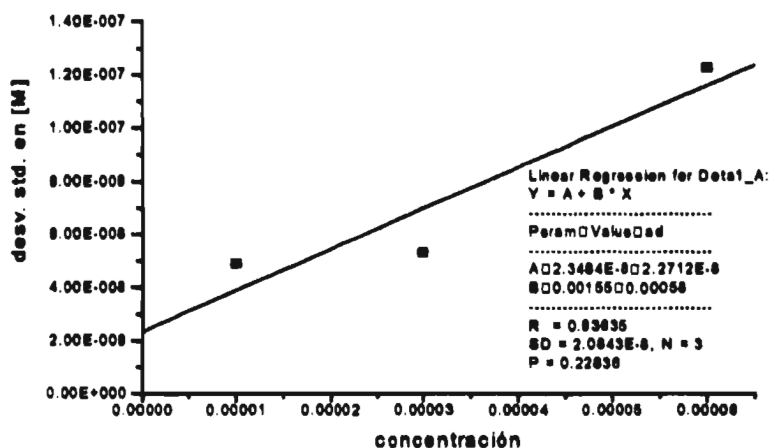
Figura 32. Valores de absorbancia en U.V. de xantato en solución etanol-agua (1×10^{-6} M, $\lambda=300$ nm, a 0, 20 y 40 minutos)



En todas las figuras se puede observar que las lecturas de absorbancia son relativamente constantes a través del tiempo (durante las once lecturas), pero de una muestra a otras los valores de la absorción cambian considerablemente por la degradación del xantato en la solución.

El límite de detección del método de análisis de xantato, se obtuvo de graficar las concentraciones anteriores contra las desviaciones estándar de la concentración (Figura 33)

Figura 33. Determinación del límite de detección del método de análisis de xantatos



El límite de detección para este método fue de 2.34×10^{-6} M, siendo entonces el mínimo valor que se puede leer de 5.02×10^{-6} M y el límite de cuantificación del método de 2.34×10^{-7} M.

También se calculó el error por tiempo, el cual fue del 7.2%. al observar la evaporación de la solución después 65 horas (1.8 mL del volumen original). Por su parte, el error de dilución, de concentración y de precisión del aparato, se presentan en el Cuadro 21.

Cuadro 21. Determinación de los errores de operación

Concentración [M]	Error de dilución %	Error de concentración %	Error de precisión del aparato %	Error total de precisión %
6×10^{-5}	0.1727	2.485	0.5	1.33
3×10^{-5}	0.07458	2.2813	0.5	1.178
1×10^{-5}	0.06884	2.28	0.5	1.175

Las concentraciones que presentan un menor error de precisión son la de 1×10^{-5} y la de 3×10^{-5} M siendo mínima la diferencia entre ellas. Se seleccionó la concentración de 3×10^{-5} M para realizar los siguientes experimentos ya que presenta la menor diferencia entre las lecturas de los valores de absorbancia que se pueden observar en la Figura 31.

APÉNDICE IV. BALANCES DE MATERIA DE XANTATO RESIDUAL.

Para determinar el peso del mineral para las pruebas de flotación se considero el por ciento en sólidos que se requiere nivel industrial. (40 %). Con la siguiente ecuación que relaciona, el % en sólidos, masa del mineral y la masa de la pulpa.

$$\% \text{ sólidos} = \text{Masa}_{\text{mineral}} / \text{Masa}_{\text{pulpa}}$$

$$\text{Masa}_{\text{pulpa}} = \text{Densidad}_{\text{pulpa}} * \text{Volumen}_{\text{pulpa}}$$

Par determinar la concentración de xantato residual en espumas y en colas, se utilizo la ecuación de Lamber - Beer ($A=a * \epsilon * c$)

A = Absorbancia

a = longitud del paso de luz. (1 cm)

c = Concentración (mol/L)

ϵ = Absortividad Molar. (13643.53)

El agua de cada uno de los productos se analizó por espectrofotometría de U.V. para determinar las concentraciones de xantato residual, siendo este es el xantato que no reacciona, ya que el resto del reactivo queda adherido a la superficie de los sulfuros.

El calculo del xantato adicionado a la columna de flotación involucra la cantidad posible a dosificar en la planta que es de 35 g/T y la cantidad de mineral (kg.)

$$\text{xantato(g)} = (35\text{g xantato}/T_{\text{mineral}}) (1T_{\text{mineral}}/1000 \text{kg}_{\text{mineral}}) (9 \text{kg}_{\text{mineral}}) = 0.315 \text{ g.}$$

La lectura en el espectrofotómetro de U.V. después de la flotación por columna para las espumas fue de 0.0116 y para las colas de 0.0099.

Para pasar estas lecturas a concentración de g/L:

$$\text{ESPUMAS} \quad C = \left(\frac{0.0116}{13643.5305} \right) * 204.29 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 1.7369E - 4 \frac{\text{gr}}{\text{L}}$$

$$\text{COLAS} \quad C = \left(\frac{0.0099}{13643.5305} \right) * 204.29 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 1.4823E - 4 \frac{\text{gr}}{\text{L}}$$

El valor de 13643.5306 corresponde al coeficiente de extinción molar del xantato el cual, corresponde a la pendiente de la gráfica en la figura 14, este valor se utiliza para todos los cálculos siguientes.

Considerando el volumen de agua en las pruebas :

$$\text{Espumas xantato}_{\text{residual}} (\text{gr}) = 1.7369E - 4 \frac{\text{gr}}{\text{L}} * 3.273L = 5.68E - 4 \text{gr}$$

$$\text{Colas xantato}_{\text{residual}} (\text{gr}) = 1.482E - 4 \frac{\text{gr}}{\text{L}} * 7.5L = 1.1117E - 3 \text{gr}$$

El xantato residual total son 1.68E-3 gr, el cual corresponde al 0.533% del xantato inicial. El xantato residual se distribuye de la siguiente manera el 33.8% se distribuye en agua de espumas y el 66.2% en agua de colas

La cantidad de xantato que se encuentra adherido a la superficie del sulfuro:

$$\text{xantato adherido a los sulfuro} = 0.315 \text{gr} - 5.6859E - 4 \text{gr} - 1.1117E - 3 \text{gr} = 0.313 \text{gr}$$

Para los cálculos a nivel industrial se realizan las siguientes consideraciones:

- El proceso de flotación por columna se realizó de manera continua.
- El xantato residual es aquel que queda en solución y no intervino en la flotación.
- El xantato residual se distribuye uniformemente en el agua de la pulpa, de tal forma que cuando se divide un flujo la concentración su concentración es proporcional a este flujo.
- El xantato que se encuentra adherido a la superficie de los sulfuros no pasa a la solución siempre y cuando no se altere el pH.
- A temperatura ambiente, el xantato en solución acuosa tarda en degradarse el 50 % de la concentración en 16.6 días.
- En los balances realizados no se considera la degradación del xantato

CÁLCULOS.

Base de calculo	=3.0 MTPA
TPH mineral alimentado a flotación	=387
% de xantato residual	=0.533%
% de xantato residual en espumas	=33.8%
% de xantato residual en colas	=66.2%
g / T de xantato adicionado en flotación	=35gr

FLOTACIÓN.

g / h de xantato = 35 g / T mineral * 387 T mineral	= 13545
g / h de xantato residual total = 13545g / h * 0.00533	= 72.19
g / h de xantato residual en espumas = 72.25g / h * 0.338	= 24.43
g / h de xantato residual en colas = 72.25g / h * 0.662	= 47.76

ESPESADOR.

% de agua recuperada para proceso = (320 / 528) * 100	= 60.6
g / h de xantato residual en agua de proceso = 0.60 * 47.764 g / h	= 28.943
% de agua recuperada en sedimentos (208 / 528) * (100)	= 39.4
g / h de xantato residual en sedimentos = 0.394 * 47.84 g / h	= 18.817

ESPESADOR (ABE/ 96).

% de agua recuperada para proceso = (7693 / 8108) * (100)	= 94.9
-----------------------------------------------------------	--------

$$\text{g / h de xantato residual en agua de proceso} = 0.949 * 24.45 \text{ g / h} = 23.18$$

$$\% \text{ de agua recuperada en sedimentos} = (415 / 8108) * (100) = 5.1$$

$$\text{g / h de xantato residual a presa de jales} = 0.051 * 24.45 = 1.25$$

BALANCE DE MATERIA EN LAS PRUEBAS DE FLOTACIÓN.

Se concidero que el flujo alimentado a la columna de flotación fue de $340 \frac{ml}{min}$, el tiempo de duración de la flotación fue de 36 minutos.

$$340 \frac{ml}{min} * 1.46 \frac{gr}{ml} = 496 \frac{gr}{min} \text{ de pulpa}$$

$$\text{agua que entra a la columna de flotación. } 469.4 \frac{gr}{min} - 496.4(0.4) = 297.84 \frac{gr}{min}$$

$$\text{agua que sale en las espumas} = \frac{3.27L}{36min} * \frac{1000gr}{1L} = 90.833 \frac{gr}{min}$$

$$\text{agua que sale en las colas} = \frac{7.5L}{36min} * \frac{1000gr}{1L} = 208.333 \frac{gr}{min}$$

$$\text{agua de espumas} + \text{agua de colas} = 90.833 \frac{gr}{min} + 208.33 \frac{gr}{min} = 299.166 \frac{gr}{min}$$

agua que entra a la columna \cong agua de espumas + agua de colas

$$297.84 \frac{gr}{min} \cong 299.166 \frac{gr}{min}$$

la diferencia de $1.326 \frac{gr}{min} * 36min = 47.748gr = 47.748ml$ se elimino del agua inicial la cual corresponde a 19.25L.

BALANCE MÁSCO

espumas = (agua en espumas+ (sólidos en espuma / peso especifico)) / tiempo

$$= \frac{3.27L + \left(0.88kg + 4.5 \frac{kg}{L}\right)}{36min} = 0.096 \frac{L}{min}$$

colas = (agua en colas + (sólidos en colas/ peso específico)) / tiempo

$$= \frac{7.5L + \left(5.16kg + 4.9 \frac{kg}{L}\right)}{36min} = 0.238 \frac{L}{min}$$

$$\text{espumas} + \text{colas} = 0.096 \frac{L}{min} + 0.238 \frac{L}{min} = 0.334 \frac{L}{min}$$

$$\text{entran a la columna de flotación } 340 \frac{ml}{min} * \frac{1L}{1000ml} = 0.340 \frac{L}{min}$$

entrada = salidas

$$0.340 \frac{L}{min} \cong 0.334 \frac{L}{min}$$

BALANCE DE XANTATO

Para determinar la cantidad de xantato residual a la entrada de la flotación como, se realizo similar a la flotación en la celda denver solo eliminando el aire, se toma el promedio de la concentración de xantato en colas y en espumas obtenida en esta prueba.

$$\text{concentración promedio en espumas celda Denver} = 2.22 \times 10^{-4} \frac{gr}{L}$$

$$\text{concentración promedio en colas celda Denver} = 1.879 \times 10^{-4} \frac{gr}{L}$$

$$\text{promedio de las concentraciones de colas y espumas} = 2.049 \times 10^{-4} \frac{gr}{L}$$

flujo de entrada

$$*xap \text{ entrada} \cong (\text{flujo espumas} * xap \text{ espumas}) + (\text{flujo en colas} * xap \text{ colas})$$

$$0.34 \frac{L}{min} * 2.0495E - 4 \frac{gr}{L} = \left(0.096 \frac{L}{min} * 1.7369E - 4 \frac{gr}{L}\right) + \left(0.238 \frac{L}{min} * 1.4823E - 4 \frac{gr}{L}\right)$$

$$6.968E - 5 \frac{gr}{L} \cong 5.159E - 5 \frac{gr}{L}$$