



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA

“Correlación de propiedades viscoelásticas de pulpas de mineral con contenido de arcillas y sus efectos negativos en flotación de cobre”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO EN:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MINERALES**

PRESENTA:

Ing. Luisa Estela Fragoza García

ASESORADA POR:

Dr. Roel Cruz Gaona

PROYECTO FINANCIADO POR:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT),
Beca número 1078990

San Luis Potosí, S.L.P.

Mayo 2023





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA

“Correlación de propiedades viscoelásticas de pulpas de mineral con contenido de arcillas y sus efectos negativos en flotación de cobre”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO EN:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MINERALES**

PRESENTA:

Ing. Luisa Estela Fragoza García


SINODALES:


Dr. Roel Cruz Gaona

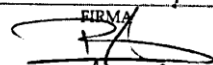
Dr. José Elías Pérez López

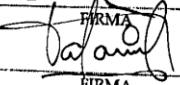
Dr. Roberto Briones Gallardo

Dr. Gilberto Rosales Marín


FIRMA


FIRMA


FIRMA


FIRMA

San Luis Potosí, S.L.P.

Mayo 2023





15 de diciembre de 2022

**ING. LUISA ESTELA FRAGOZA GARCÍA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Roel Cruz Gaona** Asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 15 de diciembre del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Correlación de propiedades viscoelásticas de pulpas de mineral con contenido de arcillas y sus efectos negativos en flotación de cobre"

Resumen

1. Introducción.
2. Antecedentes sobre los minerales arcillosos presentes en menas de sulfuros, sus propiedades y efectos en el proceso de flotación.
3. Sistema experimental y metodología de pruebas.
4. Caracterización química y mineralógica de muestras de estudio y elaboración de mezclas mediante diseño de experimentos.
5. Efecto del contenido y tipo minerales de arcilla en la reología de la pulpa.
6. Efecto del contenido y tipo de arcillas en la flotación de cobre.
7. Conclusiones y recomendaciones.

Referencias

Anexos

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

ATENTAMENTE


DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN

DIRECTOR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN



www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
•etn

"Rumbo al centenario de la autonomía universitaria"

Av. Manuel Gálvez
Zona Universitaria - CP 76700
San Luis Potosí, S.L.P.
Tel: (441) 826 2700 ext.
Fax: (441) 826 2306

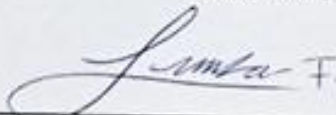


El que suscribe Luisa Estela Fragoza García, con domicilio en Calle Azufre 195C Colonia Morales C.P 78180 Tel. 6391888024 Ciudad San Luis Potosí S.L.P. y en mi carácter de autor y titular de tesis que lleva como nombre: "Correlación de propiedades viscoelásticas de pulpas de mineral con contenido de arcillas y sus efectos negativos en flotación de cobre", en lo sucesivo "LA OBRA" y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 9 de mayo del 2023.

Atentamente,



Firma autor

Dedicatoria

La presente tesis de maestría se la dedico con todo el cariño a:

A mi esposo, porque el amor impulsa a realizar cosas increíbles.

A mis padres los cuales me han enseñado a luchar por mis metas.

A mi hermana, mi persona incondicional.

A mis suegros, por la alegría que me han compartido.

A mi abuelita, tíos, primos y sobrinos que siempre han estado presentes en mi vida como personas vitamina.

A quienes ya no están, pero seguirán presentes en cada uno de mis logros.

A mi asesor de tesis el Dr. Roel por su amabilidad y apoyo en todo el proceso.

A mis amigos y maestros del Instituto de metalurgia

Agradecimientos

Al Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por aceptarme en el posgrado de maestría en ingeniería de minerales.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para realizar el proyecto.

Al director del Instituto de Metalurgia y también mi asesor de tesis el Dr. Roel Cruz Gaona, quien siempre estuvo a la disposición para que este proyecto se llevara a cabo, además del aprendizaje que me llevo de los eventos y conferencias que se dirigieron a su cargo.

A mis maestros de maestría por sus excelentes cátedras, los doctores: Cristóbal Pérez, Gilberto Rosales, Roberto Briones, José Ángel Delgadillo, Iván Reyes, Antonio Aragón, Javier Aguilar y José Luis Hernández.

A mis sinodales, que fueron parte de la culminación de este proyecto.

Al Dr. Elías Pérez quien me abrió sus puertas en el laboratorio de polímeros del Instituto de Física, donde se realizó gran parte del trabajo experimental.

Al M.M.I.M José Manuel Martínez Gutiérrez técnico del laboratorio de procesamiento de minerales, quien me compartió sus conocimientos en temas de interés y colaboró en la caracterización mineralógica por la técnica de Microscopía electrónica de barrido.

A la M.M.I.M Rosa Lina Tovar, por la colaboración en la caracterización de minerales por la técnica de Difracción de Rayos X.

A la L.Q. Izanami López Acosta y a su equipo de trabajo en el laboratorio de análisis químicos, quienes colaboraron en el análisis cuantitativo elemental de las muestras.

A arcillas industriales de Durango SA de CV (AIDSA) que donaron la muestra de bentonita.

A Jenny Zertuche por la orientación al alumnado en temas de expediente y trámites administrativos.

A mis compañeros y amigos del instituto de metalurgia, especialmente a Lucía Francely Flores Carlos, por la convivencia y apoyo.

Resumen

Los minerales de arcilla están presentes como ganga en varios depósitos minerales, y son indeseables en el proceso de flotación. La montmorillonita y la caolinita son los minerales de arcilla más comunes encontrados en depósitos de Cu, y de los que más se tienen antecedentes sobre sus efectos negativos en la flotación de Cu (Jeldres et al., 2019). Los 3 principales efectos reportados son denominados como: efecto reológico, efecto de arrastre mecánico y efecto de recubrimiento.

El objetivo de este trabajo fue obtener correlaciones entre las propiedades viscoelásticas de las pulpas minerales con los efectos negativos asociados a la reología y al arrastre mecánico, producidos por los minerales de montmorillonita y caolinita, así como determinar las concentraciones de estas arcillas a las que se producen estos efectos. Para el caso del efecto por recubrimiento, el cual no está asociado a las propiedades viscoelásticas, se buscó determinar una correlación de este con el contenido de arcillas.

Las propiedades viscoelásticas fueron evaluadas mediante técnicas dinámicas oscilatorias con un reómetro rotacional con cilindros concéntricos para 20 pulpas minerales propuestas por un diseño experimental de mezclas de 3 componentes: 2 arcillas de características diferentes, la montmorillonita y la caolinita a diferentes relaciones de contenido entre 0 al 15% wt. y un mineral de cobre con buena respuesta metalúrgica (recuperación de 91% con ley de 25.2%).

Por otro lado, el análisis del efecto de arrastre mecánico se complementó con el porcentaje de recuperación de agua y porcentaje de recuperación de arcillas en los concentrados. Finalmente el desempeño de la flotación se determinó mediante las pruebas de flotación y balances metalúrgicos bajo las diferentes condiciones que determinan los efectos de las arcillas.

Con las mediciones viscoelásticas se determinó que la montmorillonita tiene la mayor contribución en el efecto reológico, mientras que la caolinita sólo actúa en combinación con la anterior. También se determinó que el parámetro viscoelástico de $\tan\delta$ es el que mejor se correlaciona con el desempeño de la flotación. De tal forma se observó que valores de $\tan\delta > 1$ indicaron un desempeño óptimo de flotación, lo cual se consigue a muy bajas

concentraciones de ambas arcillas. Por otro lado las flotaciones con efectos de arrastre mecánico ocurrieron cuando $1 > \tan\delta > 0.7$ y se presentó a concentraciones bajas de montmorillonita ($< 3\%$) y de intermedias a altas de caolinita (5-15%). La flotaciones con efecto reológico se presentaron en $\tan\delta < 0.2$ y ocurrieron a concentraciones de montmorillonita mayores al 5% y a concentraciones variables de caolinita. En este caso se obtuvieron las más bajas recuperaciones de Cu ($< 80\%$). Finalmente cuando el valor de la montmorillonita es de 3-5% y la caolinita es variable se obtienen flotaciones con efectos combinados de reología y arrastre con valores de $0.7 > \tan\delta > 0.2$

Por otro lado, la caolinita contribuye mayormente al efecto de arrastre mecánico y su recuperación en los concentrados se correlaciona linealmente con la recuperación de agua.

Contenido general

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes sobre los minerales arcillosos presentes en menas de sulfuros, sus propiedades y efectos en el proceso de flotación.	3
2.1 Minerales de arcilla, características y propiedades específicas.	4
2.2 Flotación de minerales.	8
2.3 Efectos reológicos de pulpas arcillosas en la flotación de minerales.	10
2.3.1 Generalidades de reología.....	10
2.3.2 Reología de pulpas arcillosas.....	11
2.3.3 Efecto de reología de la pulpa sobre la hidrodinámica de la celda.....	12
2.3.4 Efecto de reología de la pulpa sobre la recuperación de minerales de cobre.	17
2.4 Reología viscoelástica.....	20
2.4.1 Técnicas dinámicas oscilatorias.....	20
2.5 Equipos de medición de reología.....	28
2.6 Efecto de arrastre mecánico de arcillas en la flotación de minerales.	30
2.6.2 Principales factores que afectan el arrastre de ganga.....	30
2.6.1 Medición del efecto de arrastre.....	32
2.7 Efecto del recubrimiento de arcillas sobre partículas de valor en la flotación de minerales.	34
2.7.1 Principales factores involucrados en los recubrimientos de arcillas.....	35
3. Sistema experimental y metodología de pruebas.	39
3.1 Recepción y preparación de muestras.....	39
3.2 Caracterización de muestras minerales.....	41
3.2.1 Análisis químicos.....	41
3.2.3 Caracterización mineralógica.....	43

3.3	Diseño de experimentos.....	47
3.4	Preparación de muestras para la elaboración de mezclas del diseño de experimentos.	49
3.5	Pruebas de reología.....	51
3.6	Pruebas de flotación.....	54
3.7	Medición del efecto de arrastre.....	55
4.	Caracterización química y mineralógica de muestras de estudio y elaboración de mezclas mediante diseño de experimentos.....	57
4.1	Análisis químicos de muestras de cabeza.....	57
4.2	Difractogramas de muestras de cabeza.....	57
4.3	Análisis de imágenes mediante MEB de muestras de cabeza.....	61
4.4	Análisis mineralógico porcentual de las muestras arcillosas.....	64
4.5	Distribuciones de tamaño de las muestras de estudio.....	70
4.6	Elaboración de mezclas mediante diseño de experimentos.....	74
5.	Efecto del contenido y tipo de minerales de arcilla en la reología de la pulpa.....	78
5.1	Correlaciones de parámetros reológicos en función de la concentración de arcillas para predecir desempeños de flotación.....	88
6.	Efecto del contenido y tipo de arcillas en la flotación de cobre.....	96
6.1	Correlaciones de resultados de flotación en función de la concentración de arcillas.....	96
6.2	Correlación de la reología de la pulpa con la hidrodinámica de flotación.....	105
6.3	Efecto de arrastre de arcillas en concentrados de flotación.....	108
6.4	Efecto de recubrimiento de arcillas sobre partículas de calcopirita.....	114
7.	Conclusiones y recomendaciones.....	118
	Referencias.....	121
	Anexos.....	125

Contenido de figuras

Figura 1. Representación de estructuras de arcillas 1:1 y 2:1, donde T y O se refieren a la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente (Bergaya y Lagaly, 2013).	5
Figura 2. Potencial zeta de caolinita, illita y bentonita en agua desionizada (Arnold y Aplan, 1986).	6
Figura 3. Modos de agregación de partículas de arcilla; (a) dispersas, (b) F-F, (c) E-F y (d) E-E (Luckham y Rossi, 1999).	7
Figura 4. Esquema de celda y proceso de flotación, adaptado de Nguyen y Schulze, 2004.10	
Figura 5. Curvas de flujo típicas para suspensiones minerales, adaptado de Klein y Pawlik, 2005.	11
Figura 6. Distribución de turbulencia en una celda en operación de 3m ³ de capacidad (Meng et al., 2016).	13
Figura 7. Gráfica del tamaño de burbuja (mm) en función de la concentración de sólidos (%) para todas las condiciones evaluadas (Adaptado de Shabalala et al., 2011).	16
Figura 8. Gráfica de la retención de gas εg en función de la concentración de sólidos (%) a diferentes velocidades de agitación (Adaptado de Shabalala et al., 2011).	17
Figura 9. Efecto de minerales de arcilla sobre la recuperación de Cu. Los símbolos huecos representan el porcentaje de recuperación de Cu mientras que los símbolos sólidos representan la viscosidad de la pulpa. Los colores azul, verde y rojo representan a la esnorbita, Q38 y bentonita respectivamente, adaptado de Zhang y Peng (2015).	18
Figura 10.(a) curvas de flujo y (b) recuperación del mineral, mostrando que curvas de flujo similares no necesariamente muestran el mismo comportamiento de flotación. Las pulpas se hicieron con mineral de cobre-oro y con bentonita o caolinita. Adaptado de Shoaib et al. 2022.	19
Figura 11. Ondas sinusoidales de deformación (γ) y esfuerzo (σ) en un sistema viscoelástico. Donde δ se refiere al ángulo de desfase entre las ondas de deformación y esfuerzo (Goodwin y Hughes, 2008).	21
Figura 12. Representación vectorial del esfuerzo σ y la deformación γ	22
Figura 13. Representación vectorial del módulo elástico G' , módulo viscoso G'' y módulo complejo G^* . δ representa al ángulo de desfase (Tadros 2010).	23

Figura 14. Representación esquemática de una prueba de barrido de deformación. En el “eje x” se ubica la deformación γ (%) y en el “eje y” se ubican los módulos complejo G^* , elástico G' y viscoso G'' (Pa). γ_{cr} se refiere a la deformación crítica y el recuadro rojo a la región lineal viscoelástica (LVE) (Adaptado de Tadros 2010).	25
Figura 15. Representación esquemática de una prueba de barrido de deformación. En el eje x se ubica el esfuerzo σ (Pa) y en el eje y los módulos elástico G' y viscoso G'' (Pa). σ_0 se refiere al esfuerzo de fluencia. (Adaptado de Anton Paar, 2010).....	25
Figura 16. Representación esquemática de barridos de frecuencia. (a) comportamiento un sólido viscoelástico de Kelvin y (b) comportamiento de un líquido viscoelástico de Maxwell. En el eje x se ubica la frecuencia ω (Hz) y en el eje y se ubican los módulos complejo, elástico G' y viscoso G'' (Pa) (adaptado de Mondragón et al., 2014).	27
Figura 17. Geometrías básicas de un reómetro rotacional: (a) cilindros concéntricos, (b) placacono y (c) placas paralelas (Wang y Li, 2020).	28
Figura 18. Grado del concentrado de cobre en función de la recuperación de agua. Adaptado de Yianatos y Contreras (2010).	31
Figura 19. Representación de arrastre de partículas hidrofóbicas mediante los bordes de Plateau (Wang y Li, 2020).	31
Figura 20. Determinación de flotación real y de arrastre por el método de Warren (1985). (Adaptado de Wang 2016).	32
Figura 21. Recuperación acumulada de ganga vs recuperación acumulada de agua, variando pH, tipo de agua y espumante, adaptado de Gutiérrez et al., (2020).	33
Figura 22. Recuperación de caolinita Q38 en función de la recuperación de agua, en presencia y ausencia de PEO (óxido de polietileno) usando agua fresca y agua salina. Adaptado de Liu y Peng (2014).	34
Figura 23. Localización del Distrito Minero Santa María de la Paz.	39
Figura 24. Pulverizador de anillos de laboratorio.....	40
Figura 25. Equipo de absorción atómica Varian modelo 220.	42
Figura 26. Difractómetro del laboratorio de DRX Bruker modelo D8-Advance Davinci. ..	44
Figura 27. Microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-6610LV	46
Figura 28. Analizador de tamaños de partículas Malvern Mastersizer3000.	47

Figura 29. Esquema de preparación de muestras para la elaboración de mezclas del diseño de experimentos.....	50
Figura 30. Reómetro Physica MCR 300.....	51
Figura 31. Esquema de la metodología de pruebas reológicas y parámetros establecidos. .	53
Figura 32. Esquema de pruebas de flotación.....	54
Figura 33. Procedimiento para obtener parámetros de medición de recuperación de agua en concentrados (W).....	56
Figura 34. Difractograma de muestra de cabeza “La Paz”.....	58
Figura 35. Difractograma de muestra de cabeza “bentonita sódica”.....	58
Figura 36. Difractograma de muestra de cabeza “caolín”.....	59
Figura 37. Difractograma de la muestra de caolín con análisis semicuantitativo de las especies minerales.....	60
Figura 38. Difractograma de la muestra de Bentonita con análisis semicuantitativo de las especies minerales.	60
Figura 39. Partícula de calcopirita y espectro con EDS en la muestra La Paz.	61
Figura 40. Partícula de bornita y espectro obtenido con EDS en la muestra La Paz.	62
Figura 41. Partícula de pirita y espectro obtenido con EDS en la muestra de La Paz.....	62
Figura 42. Mapeo elemental de la muestra de bentonita. Los puntos de color verde representan al Al, los de color rojo al Si y los de color azul al Mg.....	63
Figura 43. Mapeo elemental de la muestra de caolín. Los puntos de color verde representan al Al, los de color rojo al Si y los de color azul al K.....	64
Figura 44. Distribución granulométrica a distintos tiempos de molienda (Aragón 2018). ..	71
Figura 45. Distribución del tamaño de las partículas medido en el Mastersizer 3000 de la muestra de caolín.....	73
Figura 46. Distribución del tamaño de las partículas medido en el Mastersizer 3000 de la muestra de bentonita.	73
Figura 47. Barridos de deformación de las muestras sin mezclar. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos). El recuadro rojo corresponde a la región lineal viscoelástica LVE.	79

Figura 48. Barridos de deformación de las mezclas 3, 7, 14, y 18. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos). El recuadro corresponde a la región lineal viscoelástica LVE.	80
Figura 49. Barrido de deformación de las mezclas 19 y 20. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos). El recuadro corresponde a la región lineal viscoelástica LVE.	81
Figura 50. Barridos de deformación de las mezclas 8, 9 y 13. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos negros) y viscoso G'' (símbolos rojos).	82
Figura 51. Barridos de frecuencia de las muestras sin mezclar. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos).	84
Figura 52. Barridos de frecuencia de las mezclas 3, 7, 14 y 18. Mezclas con comportamiento aproximado al sólido viscoelástico de Kelvin. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos).	85
Figura 53. Barridos de frecuencias de las mezclas 11, 15, 19 y 20. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos negros) y viscoso G'' (símbolos rojos).	86
Figura 54. Barridos de frecuencia de las mezclas 8, 9 y 13. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos negros) y viscoso G'' (símbolos rojos).	87
Figura 55. Gráfica ternaria de superficie y contornos para la respuesta de $\tan \delta$	92
Figura 56. Efecto de la caolinita en la $\tan \delta$ para bajos contenidos de montmorillonita.	93
Figura 57. Superficie de respuesta para el valor crítico de deformación en función de la concentración de arcillas (% wt.)	94
Figura 58. Comparación de factores de modelos de regresión para las respuestas de efectos de esfuerzo de deformación y $\tan \delta$	95
Figura 59. Superficie de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%) en función de la concentración de arcillas.	98

Figura 60. Gráfica de tendencia de la recuperación acumulada de Cu en función de los componentes B (montmorillonita) y C (caolinita).....	99
Figura 61. Superficie de respuesta: Grado final de Cu (%) en función de la concentración de arcillas.....	102
Figura 62. Curva grado- recuperación obtenida mediante datos experimentales. El recuadro verde indica la flotación óptima, el azul a las flotaciones con arrastre mecánico, el amarillo a las flotaciones con efectos combinados de reología y arrastre y el rojo a las flotaciones con efecto de reología.....	104
Figura 63. Flotación del primario de mezclas que presentaron un desempeño de flotación con efecto de reología. Efecto sobre la dispersión de gas.	107
Figura 64. Flotación del agotativo de mezclas que presentaron un desempeño de flotación con efecto de reología. Efecto sobre la dispersión de gas.	107
Figura 65. Cola de flotación con efecto de reología.....	108
Figura 66. Flotación con efecto de arrastre mecánico: del primario (izquierda) y agotativo (derecha).	109
Figura 67. Correlación de Warren (1985) con datos experimentales de las pruebas de flotación.....	110
Figura 68. Mapeo de la muestra del concentrado primario de la mezcla 8 para comprobar el arrastre de partículas de arcilla y ganga fina, donde los puntos azules indican la presencia de Si y los verdes del Al tratándose de partículas de caolinita y cuarzo y los rojos indican la presencia de S tratándose de partículas de calcopirita y pirita.	111
Figura 69. Imagen con electrones retrodispersados y los espectros correspondientes en el concentrado primario de la mezcla 8.....	112
Figura 70. Imagen con electrones retrodispersados y los espectros correspondientes de la cola de flotación de la mezcla 8.	113
Figura 71. Aglomerados de caolinita y ganga no arcillosa en la cola de flotación de la mezcla 8	113
Figura 72. Imagen con electrones retrodispersados en la cola de flotación de la mezcla 1, donde las partículas más oscuras representan a las arcillas, las grises medio claras a la ganga del mineral de La Paz y las grises brillantes a calcopirita y pirita.....	115

Figura 73. Imagen con electrones retrodispersados de una partícula de calcopirita libre en la cola de flotación de la mezcla 1..... 115

Contenido de tablas

Tabla 1. Elementos analizados con absorción atómica según el tipo de muestra.	42
Tabla 2. Factores gravimétricos (Orozco, 1994).	43
Tabla 3. Componentes para elaborar el diseño experimental de mezclas.	48
Tabla 4. Información del diseño.	48
Tabla 5. Resultados de análisis químicos de muestras de cabeza.	57
Tabla 6. Principales especies minerales de la muestra de bentonita.	65
Tabla 7. Principales especies minerales de la muestra de caolín.....	68
Tabla 8. Resumen de los contenidos de las especies minerales en cada muestra.....	70
Tabla 9. Granulometría de molienda al minuto 15 (Aragón 2018).	71
Tabla 10. Resultados de interés del Mastersizer 3000 para las muestras de caolín y bentonita.	72
Tabla 11. Diseño de experimentos de mezclas generado por el software Design Expert. ...	74
Tabla 12. Masa en gramos de componentes para mezclas de flotación.	76
Tabla 13. Ley calculada de Cu para cada mezcla.....	76
Tabla 14. Datos experimentales de la variable: respuesta tanδ a ingresar al software de Design Expert.	88
Tabla 15. Resumen de ajuste, variable: respuesta tanδ,	89
Tabla 16. ANOVA para modelo cúbico, variable: respuesta tan δ. Valor-p < 0.001 indican efecto significativo del factor.	90
Tabla 17. Ajustes estadísticos, variable: respuesta tan δ.....	90
Tabla 18. Datos experimentales de la variable de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%) a ingresar al software de Design Expert.	96
Tabla 19. ANOVA para modelo cuadrático de variable de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%). Valor-p < 0.001 indican efecto significativo del factor.	97
Tabla 20. Ajuste estadístico de variable de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%).	97

Tabla 21. Datos experimentales de la variable de respuesta: Grado final de Cu (%) a ingresar al software de Design Expert.....	100
Tabla 22. ANOVA para modelo cúbico, variable de respuesta: Grado final de Cu (%). Valor- $p < 0.001$ indican efecto significativo del factor.	101
Tabla 23. Ajuste estadístico de variable de respuesta: Grado final de Cu (%).....	101
Tabla 24. Correlación de $\tan\delta$ y desempeño de flotación.....	104
Tabla 25. Correlación de concentración de arcillas y desempeño de flotación. Mt y Kt son abreviaturas de montmorillonita y caolinita respectivamente.	105

Glosario de términos

Reología

σ = esfuerzo de corte (Pa)

γ = deformación (%)

G^* = módulo complejo

G' = módulo elástico o de almacenamiento (Pa)

G'' = módulo viscoso o de pérdida (Pa)

σ_0 = esfuerzo de fluencia (Pa)

ω = frecuencia (Hz)

δ = ángulo de desfase

$\tan\delta$ = tangente del ángulo de desfase

LVE = región lineal viscoelástica

Hidrodinámica

N = velocidad del impulsor (rpm)

J_g = velocidad superficial de gas (m/s)

Q_g = Flujo volumétrico de gas (m³/s)

A = área transversal de la celda (m)

ε_g = retención de gas (%)

d_{32} = diámetro de burbuja Sauter (mm)

S_b = Flujo de área superficial de burbuja (s^{-1})

Arrastre mecánico

R_A = recuperación de arcillas (%),

e_G = factor de arrastre

R_w = recuperación de agua en los concentrados (%).

ENT = grado de arrastre mecánico

P_{80} = tamaño de abertura de malla en la que pasa el 80% del producto (μm).

D_{50} = tamaño de corte. Es el tamaño al cual el 50% de las partículas son finas o gruesas (μm).

D_{80} = tamaño al cual se encuentran el 80% de las partículas (μm).

1. Introducción

Los minerales de arcilla son filosilicatos hidratados anisotrópicos compuestos principalmente de aluminio y se presentan en tamaños coloidales ($\leq 4\mu\text{m}$) (Deer et al., 2013). Estos pueden considerarse como minerales indeseables en diversos procesos metalúrgicos y de beneficio de minerales, como lo es el caso del proceso de flotación. En la flotación se involucran factores físicos y químicos para la separación de minerales con valor económico de los minerales de ganga (como los indeseables y de bajo interés económico). La presencia de arcillas en la flotación conduce a obtener concentrados de baja calidad y según la literatura se debe a efectos negativos como, la modificación reológica de la pulpa, el arrastre mecánico de las arcillas hacia los concentrados y los recubrimientos de arcillas sobre minerales de valor. El que un efecto se produzca en mayor o menor medida dependerá principalmente del tipo de arcilla y la concentración a la que se encuentre en la suspensión (Chen y Peng, 2018). Jeldres et al. (2019) menciona en su revisión bibliográfica que la montmorillonita y la caolinita son las principales arcillas presentes en depósitos de cobre y de los que más se tienen antecedentes de su relación con los efectos negativos sobre la flotación de sulfuros de cobre.

El efecto reológico de pulpas minerales está siendo relevante en el procesamiento de minerales. Se ha comprobado mediante estudios como los de Zhang y Peng (2015) y Farrokhpay et al. (2016) que la presencia de montmorillonita incrementa la viscosidad y esfuerzos de fluencia de las pulpas lo que se ha asociado con pérdidas en la recuperación de valores. Además, se ha relacionado al efecto reológico con la modificación de parámetros hidrodinámicos de flotación (Bakker et al., 2009; Shabalala et al., 2011; Mesa, 2015; Oscanoa, 2019). Cruz et al., (2019) propusieron las mediciones viscoelásticas de pulpas minerales con altos contenidos de arcillas, ya que mediante estas se pueden obtener los comportamientos de flujo a través de su contribución elástica y viscosa.

Tadros (2010) ha descrito equipos de medición y tipos de técnicas en la reología de dispersiones, resaltando las ventajas de uso del reómetro con geometría de cilindros concéntricos y la aplicación de técnicas dinámicas oscilatorias (pruebas de barridos de deformación y barridos de frecuencia), según lo recomendado por dicho autor.

Por otro lado, Warren (1985), indicó que, en flotación la recuperación total se compone de la recuperación verdadera y la recuperación por arrastre. Esta última puede obtenerse si se miden la recuperación de agua y ganga en los concentrados.

El arrastre es un proceso mecánico de transferencia de masa por la presencia de partículas finas y ultrafinas de ganga, ($<30\mu\text{m}$) principalmente constituidas por arcillas, es un efecto negativo en la flotación ya que al recuperar ganga se diluye el grado del concentrado producido. (Wang et al., 2020).

Por otra parte, se ha reportado que los minerales de arcilla tienen la capacidad, en condiciones específicas, de recubrir minerales de interés repercutiendo en la recuperación de estos (Jorani et al., 2011).

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades viscoelásticas mediante técnicas dinámicas oscilatorias con un reómetro rotacional con cilindros concéntricos para 20 pulpas minerales propuestas por un diseño experimental de mezclas de 3 componentes: 2 arcillas de características diferentes, la montmorillonita y la caolinita a diferentes relaciones de contenido entre 0 al 15% wt. y un mineral de cobre con buena respuesta metalúrgica.

Por otro lado se realizaron pruebas de flotación de las 20 pulpas minerales con el objetivo de determinar el desempeño de flotación (recuperación y grado de Cu). De estas pruebas se evaluó indirectamente el mecanismo de arrastre mecánico midiendo el porcentaje de recuperación de arcillas y de agua en concentrados.

Finalmente, se propone el uso de microscopía electrónica de barrido para la evaluación del efecto de recubrimientos de arcillas sobre partículas de calcopirita en el desempeño de la flotación.

2. Antecedentes sobre los minerales arcillosos presentes en menas de sulfuros, sus propiedades y efectos en el proceso de flotación.

La minería en México es una de las actividades económicas más importantes y sus recursos minerales se han explotado desde el periodo prehispánico hasta la actualidad (Secretaría de Economía, 2022), sin embargo, los minerales valiosos cada día son más difíciles de obtener debido al inevitable agotamiento de los depósitos de alta ley, por lo tanto, la industria minera ha llegado a la necesidad de explotar depósitos complejos y de baja ley los cuales se caracterizan por contener minerales indeseables en los procesos extractivos (Chen y Peng, 2018).

Los minerales arcillosos son un claro ejemplo de minerales indeseables que se pueden encontrar en depósitos complejos de cobre, platino, níquel y oro (Jeldres et al., 2019).

Recientemente se han encontrado dificultades para concentrar minerales de valor cuando estos se encuentran asociados a minerales arcillosos, como la montmorillonita, caolinita, illita y vermiculita por mencionar algunos, siendo los primeros dos los más comunes encontrados en depósitos de cobre, y de los que más se tienen antecedentes sobre sus efectos negativos en la recuperación de sulfuros de cobre por flotación (Jeldres et al., 2019).

Estos efectos son:

1. Efecto reológico: Incremento de la viscosidad y esfuerzos de fluencia en las pulpas minerales. Las pulpas minerales arcillosas tienen un comportamiento de flujo pseudoplástico (Shabalala et al., 2011; Zhang y Peng, 2015; Farrokhpay et al., 2016; Shoaib et al. 2022).
2. Efecto de arrastre: Recuperación de arcillas en los concentrados por transporte mecánico (Liu y Peng, 2014; Wang et al 2020).
3. Efecto de recubrimiento de arcillas: Disminución de la recuperación por modificación de la superficie mineral de valor (Peng y Zhao, 2011; Forbes et al., 2014).

Además, consecuentemente se pueden dar otros efectos como alto consumo de reactivos y modificación en la estabilidad de la espuma, este último ha sido poco estudiado. Sin embargo,

las arcillas no sólo perjudican el proceso de flotación, sino que también a otras operaciones unitarias como la molienda, clasificación, sedimentación, filtración y manejo de residuos.

La predicción del comportamiento metalúrgico de menas arcillosas es muy complicada debido a que se tienen que conocer ampliamente los tipos de arcillas que contienen el depósito, sus características y como influyen en la flotación, por lo que inicialmente es de suma importancia realizar una caracterización mineralógica completa en combinación de varias técnicas y tener un panorama amplio sobre el comportamiento de estos con base en investigaciones anteriores, por lo que iniciaremos por definir conceptos básicos y características de los minerales de arcilla y su contribución en los efectos antes mencionados.

2.1 Minerales de arcilla, características y propiedades específicas.

Los minerales de arcilla son filosilicatos hidratados anisotrópicos compuestos principalmente de aluminio y que se presentan en tamaños coloidales ($\leq 4\mu\text{m}$). Ocurren como resultado de la meteorización o alteración hidrotermal de las rocas madre y debido a su origen pueden estar presentes como minerales accesorios en varios depósitos (Deer et al., 2013). Estos forman estructuras compuestas básicamente por capas de sílice y alúmina unidas y apiladas entre sí. En la mayoría de los minerales arcillosos intervienen dos unidades estructurales conocidas como lámina tetraédrica (T) y lámina octaédrica (O). En la Figura 1, se puede observar la posible combinación de una lámina octaédrica con una lámina tetraédrica también conocida como estructura 1:1 y la combinación de una lámina octaédrica en medio de dos láminas tetraédricas o estructura 2:1 (Bergava y Lagaly, 2013). A continuación, se describen las principales propiedades de los minerales arcillosos que definen el comportamiento característico de los mismos.

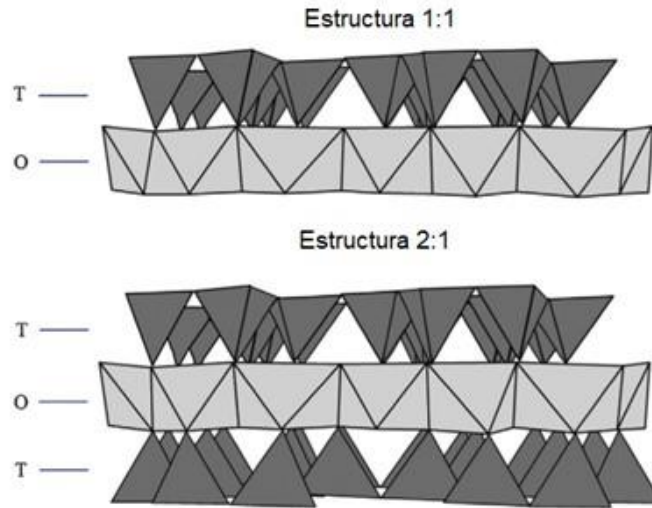


Figura 1. Representación de estructuras de arcillas 1:1 y 2:1, donde T y O se refieren a la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente (Bergaya y Lagaly, 2013).

Propiedad expansiva

La caolinita con estructura 1:1 es un ejemplo de un mineral de arcilla sin propiedad expansiva, mientras que la montmorillonita (principalmente la sódica) con estructura 2:1 es la que mejor describe este comportamiento.

En el primer caso existen dos tipos de fuerzas que mantienen unidas las láminas T y O, estas son las fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno, por lo que el agua no puede penetrar entre sus capas debido a la fuerza de los enlaces de hidrógeno, por lo tanto, la caolinita no puede hincharse en el agua, sin embargo, la halloysita que pertenece al mismo grupo puede llegar a presentar propiedad expansiva, esta única excepción se debe a que la distancia entre capas de este mineral es suficiente para retener moléculas de agua (Deer et al., 2013).

En el caso de la montmorillonita no existe la posibilidad de enlaces de hidrógeno, ya que las láminas exteriores son tetraédricas, lo que significa que no hay grupos hidroxilos expuestos en la superficie. Como resultado, las láminas T y O de la montmorillonita se mantienen unidas sólo por enlaces débiles de Van der Waals y pueden separarse por la penetración de moléculas de agua, lo que provoca hinchamiento (Chen y Peng, 2018).

Sin embargo, la illita, otro mineral de arcilla con estructura 2:1 no absorbe agua, debido a que sus capas están fuertemente unidas por iones potasio, similar a los puentes de hidrógeno de la caolinita. Por lo tanto, no es correcto asumir que la propiedad expansiva la determina la estructura de la arcilla.

Carga superficial

Esta carga surge de sustituciones isomorfas de ciertos átomos en su estructura por átomos de diferente valencia. En la capa T, el Si^{4+} puede ser sustituido por cationes trivalentes (Al^{3+} o Fe^{3+}) o en la capa O, el Al^{3+} puede ser sustituido por cationes divalentes (Mg^{2+} o Fe^{2+}), cuando este es el caso se produce una deficiencia de carga y resulta un potencial negativo en la superficie de la arcilla.

La Figura 2 muestra las mediciones de potencial zeta de 3 muestras arcillosas, donde se observa que los 3 tienen carga negativa a cualquier valor de pH. Sin embargo, estas mediciones indican la carga global de la muestra y los cristales de las arcillas presentan dos tipos de superficies: caras y bordes. Estas superficies pueden presentar carga eléctrica distinta en función del pH condicionando las interacciones electrostáticas en estos minerales.

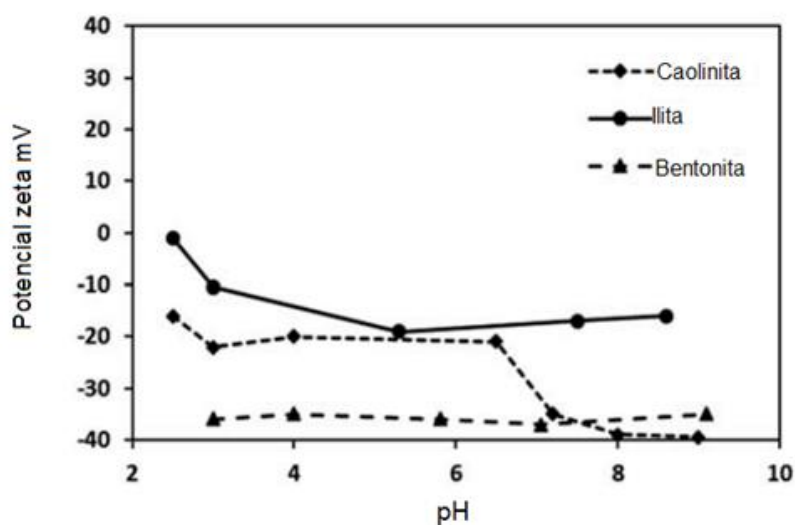


Figura 2. Potencial zeta de caolinita, illita y bentonita en agua desionizada (Arnold y Aplan, 1986).

Capacidad de intercambio catiónico

El potencial negativo del mineral de arcilla tiende a compensarse con la adsorción de cationes sobre la superficie de las caras. La cantidad de cationes adsorbidos en la arcilla también denominada capacidad de intercambio catiónico (CIC), se expresa en miliequivalentes por cada 100 g de arcilla seca (meq/100g). Este valor es alto en la montmorillonita de sodio en comparación con los demás minerales de arcilla (Luckham y Rossi, 1999).

Interacciones entre partículas

La forma alargada de las arcillas y las diferencias de cargas eléctricas en caras y bordes definen la interacción entre partículas. Estas interacciones se rigen por el balance entre fuerzas de atracción de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas. Los distintos modos de asociación de las partículas se ilustran en la Figura 3, donde (a) representa a partículas dispersas, (b) a asociaciones del tipo cara-cara o F-F, (c) asociaciones del tipo borde-cara o E-F y (d) a asociaciones borde-borde o E-E (E y F se refieren a las iniciales de las palabras en inglés *edge* y *face*, que significan borde y cara respectivamente). Se ha reportado que la caolinita puede formar agregados F-F (Rand y Melton 1977), mientras que la montmorillonita forma estructuras complejas con asociaciones E-F también conocidas como castillo de naipes y estas se forman cuando los bordes de la arcilla tienen carga positiva y las caras carga negativa. Las partículas de montmorillonita también pueden asociarse E-E a un pH cercano al punto isoeléctrico (6.5) (Luckham y Rossi, 1999).

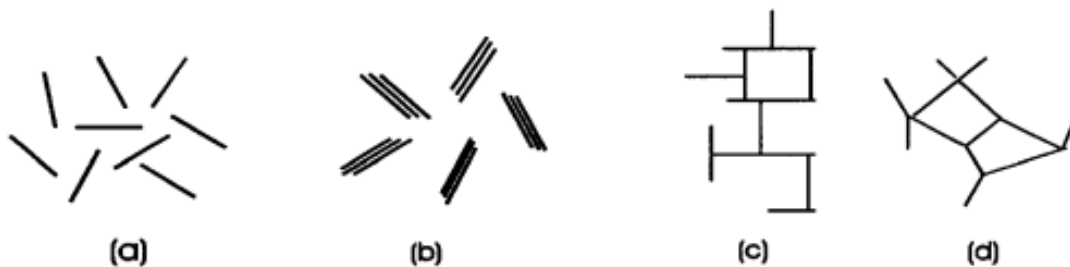


Figura 3. Modos de agregación de partículas de arcilla; (a) dispersas, (b) F-F, (c) E-F y (d) E-E (Luckham y Rossi, 1999).

2.2 Flotación de minerales.

La materia prima que proviene de las operaciones mineras está compuesta por una mezcla heterogénea de minerales (de valor y no valor) que deberán ser liberados y concentrados selectivamente. Para liberar las fases individuales se emplean operaciones de conminución (trititación y/o molienda) para reducir el tamaño de los sólidos hasta el rango adecuado para el proceso de concentración previsto cuya elección dependerá principalmente de la mineralogía del yacimiento, siendo la flotación uno de los más antiguos e importantes en la metalurgia extractiva. El producto de la molienda en húmedo (pulpa) es la alimentación al proceso de flotación, sin embargo, debido a que la molienda tiene cierto grado de ineficiencia es indispensable una etapa de clasificación de gruesos y finos previa a la concentración para controlar la granulometría del mineral.

La flotación es un proceso fisicoquímico de separación y concentración de minerales que se lleva a cabo en máquinas mecánicas o neumáticas. Las neumáticas se basan en el flujo de fluidos para mezclar sólidos, líquidos y aire, como ejemplo están las columnas de flotación, mientras que las mecánicas utilizan el mecanismo de agitación y aireación, siendo estas las más convencionales.

En la figura 4 se observa el esquema de una máquina de flotación mecánica, más comúnmente conocida como celda de flotación, donde el aire se introduce o alimenta en la celda cerca del impulsor para formar burbujas, estas chocan y se adhieren a las partículas hidrofóbicas (naturales o adquirida por surfactantes) que suben a la superficie donde forman espuma, que posteriormente se retira de la celda para obtener el concentrado de minerales de valor económico. Por otro lado, las partículas hidrofílicas que no flotan permanecen en la pulpa y se retiran de la celda en forma de residuos o cola de flotación, de este modo se consigue una separación entre minerales de valor y minerales de ganga (Nguyen y Schulze, 2004).

Según Cytec Industries (2002) los factores físicos y químicos que gobiernan el proceso son:

Factores químicos

- La química interfacial del sistema trifásico (sólido, líquido y gas) que es gobernado por los reactivos de flotación: colectores, depresores, espumantes, activadores, dispersantes y modificadores de pH.
- La química del agua usada en el proceso.
- La química de los minerales: sulfuros, óxidos, carbonatos, silicatos, etc.

Factores físicos

Aunque actualmente se recomienda considerarlos como físicos-mecánicos

- Los involucrados con los equipos de flotación: diseño de celdas, hidrodinámica, configuración y control de los bancos.
- Factores operativos: flujo de alimentación, tamaño de partículas y densidad de la pulpa.

Cabe destacar que anteriormente no se consideraba a la reología como un factor físico en la flotación, sin embargo, sería conveniente incluirlo ya que impacta directamente en la recuperación de valores y es un parámetro medible relacionado a los factores físicos antes mencionados.

Por lo tanto, la flotación es un proceso complejo que implica muchos fenómenos científicos e ingenieriles. Sin embargo, cuando todos los factores físicos están optimizados, una modificación en un factor químico (o viceversa) debería registrar un cambio medible en la eficiencia de la flotación, ya sea recuperación, grado, o ambos.

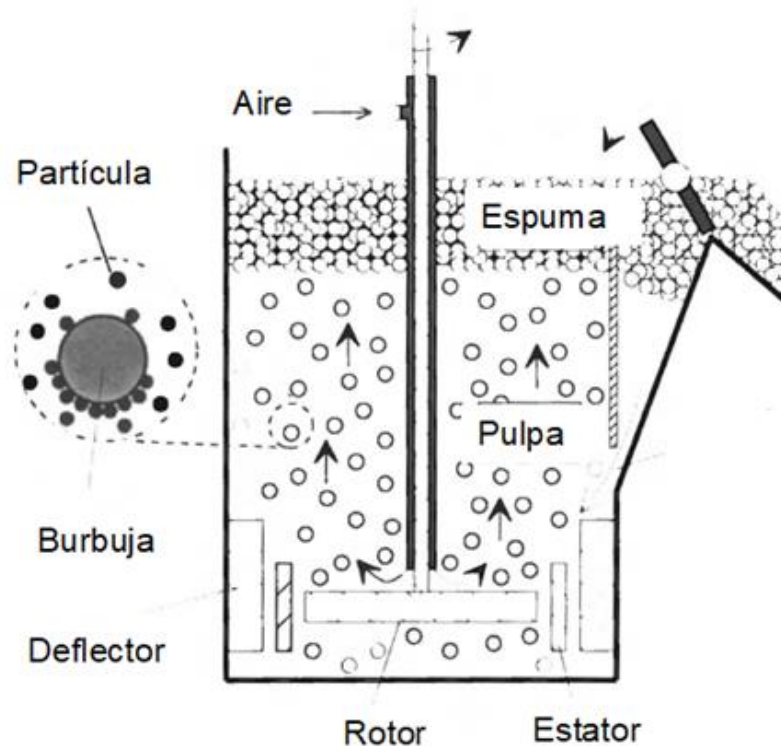


Figura 4. Esquema de celda y proceso de flotación, adaptado de Nguyen y Schulze, 2004.

2.3 Efectos reológicos de pulpas arcillosas en la flotación de minerales.

2.3.1 Generalidades de reología.

Tradicionalmente la reología se define como “el estudio de las deformaciones y el flujo de la materia bajo la aplicación de un esfuerzo” (Malkin y Isavey, 2017). El comportamiento reológico de un material se representa mediante curvas de flujo o reogramas que se obtienen al graficar el esfuerzo cortante y la velocidad de corte (Klein y Pawlik, 2005) como se muestra en la Figura 5. Las suspensiones newtonianas se caracterizan por tener una viscosidad constante y en el procesamiento de minerales solo se observan en pulpas de mineral que no requieran una molienda fina o ultrafina y que no contengan minerales de arcilla. Por otro lado, en las suspensiones con comportamientos no-newtonianos (pseudoplásticos, dilatantes y plásticos de Bingham) se introduce el término de viscosidad aparente debido a que la relación es no-lineal y el valor de la viscosidad varía cuando se

aplica un esfuerzo. La viscosidad aparente se define como la pendiente de una línea que pasa por el origen y que intersecta a la curva de flujo a una determinada velocidad de corte mientras que el esfuerzo de fluencia representa el esfuerzo cortante al que un material comienza a fluir, o en terminología reológica se refiere al esfuerzo de transición entre el comportamiento del tipo sólido-elástico y el líquido-viscoso (Cruz et al., 2019). Esto puede ser identificado como la ordenada al origen en las curvas de flujo.

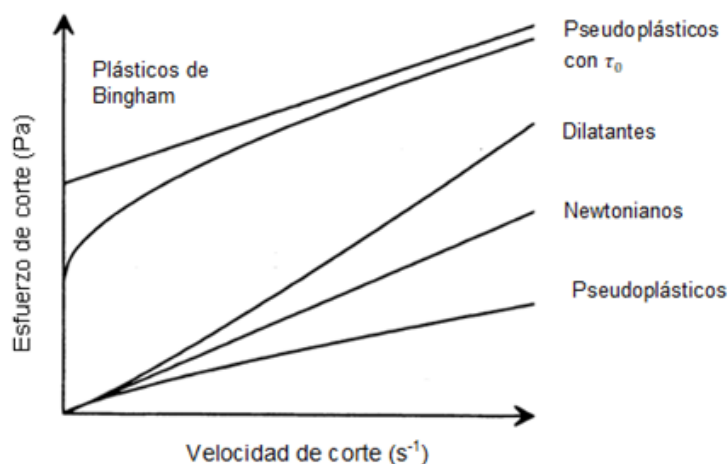


Figura 5. Curvas de flujo típicas para suspensiones minerales, adaptado de Klein y Pawlik, 2005.

La mayoría de las pulpas de flotación con altos contenidos de minerales arcillosos exhiben un comportamiento pseudoplástico con esfuerzo de fluencia (Cruz et al., 2019). Como se observa en la Figura 5, en las suspensiones pseudoplásticas, la viscosidad aparente es mayor a bajas velocidades de corte y viceversa (Klein y Pawlik, 2005).

2.3.2 Reología de pulpas arcillosas.

Debido a que una pulpa mineral se compone de partículas suspendidas en agua (un líquido newtoniano), el dominio de la reología dependerá principalmente de la concentración de sólidos y las interacciones entre partículas. Además, si consideramos una pulpa con alto

contenido de minerales arcillosos la reología también dependerá del tamaño y forma de las partículas (Malkin y Isayev, 2017).

Las partículas no esféricas o anisométricas se caracterizan por una relación de aspecto $rp=la/lb$ donde l_a es la longitud de la partícula y l_b es el diámetro (Brennero (1974). La relación de aspecto de las partículas en una suspensión tiene una fuerte influencia sobre la viscosidad del sistema debido a que hay una mayor interacción entre partículas.

Cuando se forman agregados por cambios en las condiciones del medio o bien por que el contenido de sólidos aumenta de forma que las partículas están tan próximas unas de otras que no se puede despreciar la influencia de las interacciones, la reología está gobernada por las fuerzas entre partículas y la suspensión se comporta virtualmente como un sólido presentando elasticidad y esfuerzo de fluencia (Mondragón et al., 2014).

El efecto de engrosamiento se observa por encima del valor de la concentración crítica y la interpretación de este efecto está relacionada con la formación de agregados, por su parte el engrosamiento por esfuerzo cortante (shear thickening) se atribuye a una mayor interacción entre partículas (Malkin & Isayev, 2017).

2.3.3 Efecto de reología de la pulpa sobre la hidrodinámica de la celda.

La hidrodinámica de la celda es la responsable de la suspensión de sólidos y del transporte de agregados, lo que afecta al rendimiento de la flotación (Wang y Liu, 2021).

En la mayoría de las máquinas de flotación convencionales, un impulsor gira e imparte energía al fluido generando patrones de flujo, que se caracterizan por velocidades de flujo promedios en el tiempo, que varían en magnitud y dirección a través del volumen de la celda. En las proximidades del impulsor, la intensidad de la turbulencia es alta mientras que en las regiones superiores de la celda (zona de reposo), la turbulencia tiende a ser menor, como se observa en la Figura 6 (Meng et al., 2016).

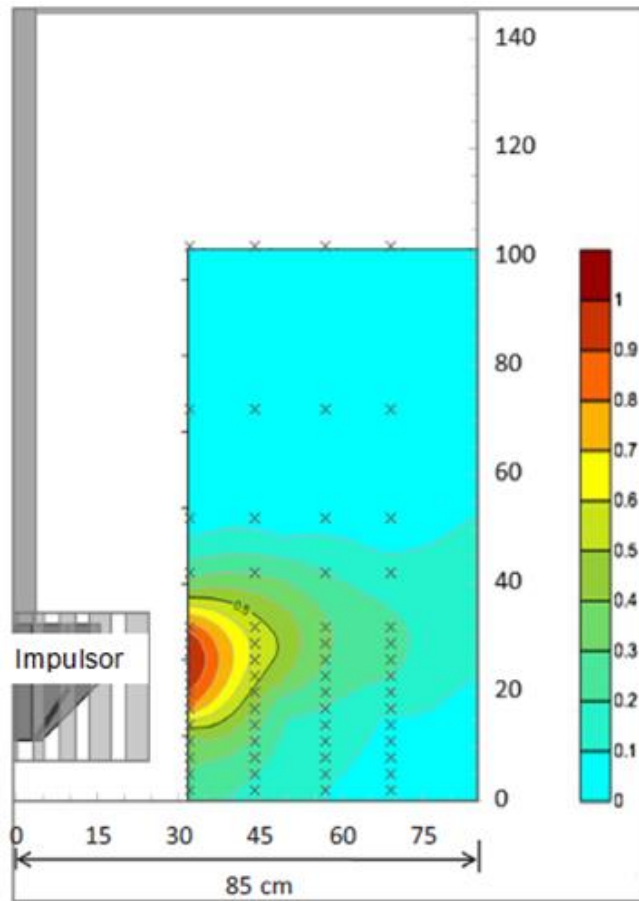


Figura 6. Distribución de turbulencia en una celda en operación de 3m³ de capacidad (Meng et al., 2016).

Las bajas velocidades de corte en la zona de reposo de la celda de flotación puede favorecer a la formación de agregados de partículas coloidales muy estables y el transporte de burbujas y partículas a la fase de la espuma puede verse muy afectada en esta región, también se sospecha que, al no ser transportadas hacia la espuma, partículas gruesas de valor pueden sedimentar perjudicando la recuperación de estas (Cruz et al., 2019).

A continuación, se describen los parámetros que afectan la hidrodinámica de la flotación

Agitación / Velocidad del impulsor (N): La agitación se utiliza para crear las condiciones hidrodinámicas adecuadas para la suspensión de sólidos, circulación de la pulpa y transporte de agregados. Una agitación demasiado suave puede no proporcionar suficiente energía cinética para la colisión y fijación de burbujas y partículas, por el contrario una agitación demasiado alta puede causar inestabilidad en las regiones inferiores de la interfaz pulpa-espuma, lo que lleva a la pérdida de recuperación dentro de la fase de espuma (Wang y Liu, 2021).

Dispersión de gas: La inyección de aire y su dispersión en burbujas a través de la pulpa son consideraciones esenciales que influyen en las condiciones hidrodinámicas. Evaluar la dispersión de gas en una celda de flotación requiere de la medición de parámetros específicos, los cuales se describen a continuación (Wang y Liu, 2021):

Velocidad superficial de gas (J_g): Es una velocidad lineal del flujo de gas (m/s) determinado por la ec. 1, que representa el flujo volumétrico de gas en m^3/s (Q_g) que atraviesa la sección transversal de la celda (A) y es un factor importante en el proceso de flotación que refleja la capacidad de aireación en la celda (Schwarz and Alexander, 2006; Weber et al.,1999).

$$J_g = \frac{Q_g}{A} \quad \text{ec.1}$$

El flujo volumétrico de gas es una importante variable de control y optimización en el proceso de flotación.

Retención de gas (ϵ_g): Representa la fracción volumétrica de gas en la pulpa de flotación expresada en porcentaje, y se obtiene de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\epsilon_g = \frac{\text{volumen de burbujas}}{\text{volumen de la celda}} * 100 \quad \text{ec.2}$$

Tamaño de burbuja: Es un indicador de la dispersión de gas y afecta directamente al desempeño de la flotación, depende de las condiciones hidrodinámicas y químicas, principalmente el tipo y concentración del espumante. El tamaño medio de burbuja Sauter en mm (d_{32}) es un tipo de tamaño promedio frecuentemente utilizado y se calcula a partir de los diámetros de burbujas (d_i) de acuerdo la expresión siguiente (Barigou and Greaves, 1992).

$$d_{32} = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2} \quad \text{ec.3}$$

Flujo de área superficial de burbujas (S_b): Representa el área superficial de la burbuja por unidad de tiempo en una unidad de sección transversal, se propone como indicador de la dispersión de gas al incorporar tanto el tamaño de las burbujas como la velocidad superficial de gas.

$$S_b \text{ (s}^{-1}\text{)} = \frac{6J_g}{d_{32}} \quad \text{ec. 4}$$

Shabalala et al. (2011) investigaron el efecto de la reología de la pulpa sobre los parámetros que afectan la hidrodinámica de la flotación mencionados anteriormente.

Para este estudio se utilizaron 3 minerales con diferentes contenidos de especies mineralógicas, las cuales exhibieron un comportamiento de flujo no newtoniano con esfuerzo de fluencia. Así mismo, determinaron que el incremento del porcentaje de sólidos en la pulpa disminuye el tamaño de burbuja (Figura 7).

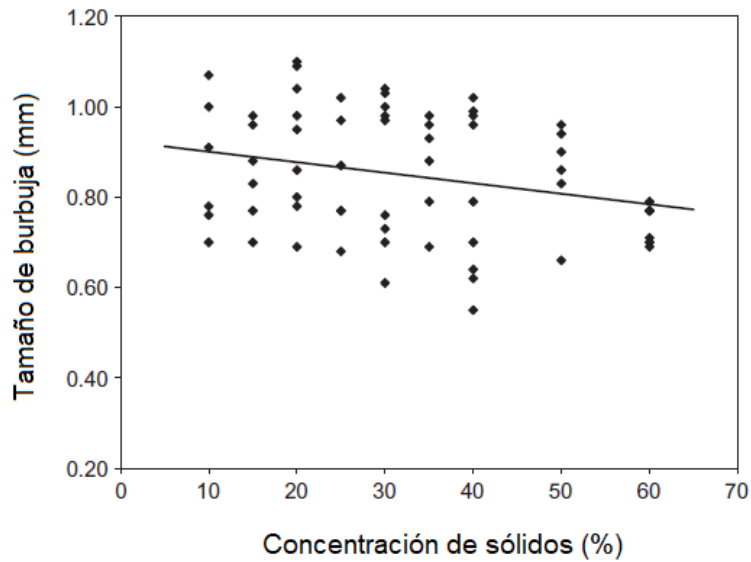


Figura 7. Gráfica del tamaño de burbuja (mm) en función de la concentración de sólidos (%) para todas las condiciones evaluadas (Adaptado de Shabalala et al., 2011).

Finalmente, mediciones de retención de gas (ε_g) señalan que a bajos y moderados porcentajes de sólidos, el ε_g aumenta con el incremento de la velocidad del impulsor (N), efecto que no se presenta a altas concentraciones de sólidos, donde además disminuye la ε_g (Figura 8). Estos resultados señalaron que conforme incrementa la viscosidad de la pulpa con el incremento del porcentaje de sólidos, disminuye la amortiguación de la turbulencia en la celda, lo que da lugar a la disminución del tamaño de burbujas con impacto importante en la disminución de ε_g .

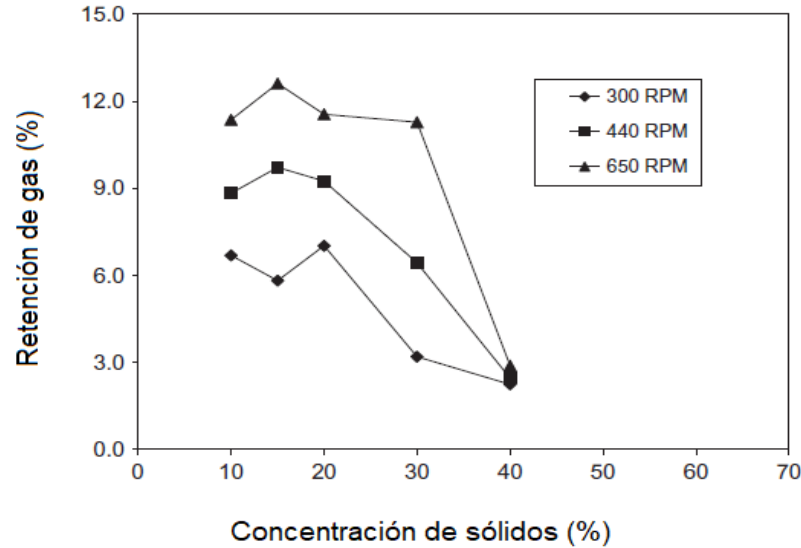


Figura 8. Gráfica de la retención de gas ϵ_g en función de la concentración de sólidos (%) a diferentes velocidades de agitación (Adaptado de Shabalala et al., 2011).

2.3.4 Efecto de reología de la pulpa sobre la recuperación de minerales de cobre.

Estudios recientes como el de Zhang y Peng (2015), Jeldres et al., (2019) y Shoaib et al., (2022) han demostrado que los minerales de arcilla, principalmente la montmorillonita, perjudican considerablemente la recuperación de valores debido a la complejidad reológica de las pulpas que la contienen, y que los valores de viscosidad aparente y esfuerzo de fluencia tienden a incrementar en función de la concentración de arcillas y del porcentaje de sólidos.

Zhang y Peng (2015) produjeron reogramas de mezclas sintéticas de mineral natural de Cu-Au con bajo contenido de arcillas con 3 diferentes muestras arcillosas a 3 diferentes contenidos en porcentaje en peso, 5, 10 y 15 para cada muestra arcillosa. Para realizar las mezclas se molió 1 kg del mineral natural de cobre para obtener un P_{80} de $212\mu\text{m}$ y se transfirió la pulpa a una celda de flotación para obtener un contenido de sólidos del 30%. Durante la agitación se extrajo una cantidad calculada de pulpa y se reemplazó por la misma cantidad de la suspensión arcillosa para cumplir la concentración de arcilla propuesta.

Las muestras arcillosas estudiadas tuvieron la siguiente proporción:

- Q38, cuya composición fue de 85% caolinita, 4% cuarzo y 11% muscovita
- Esnorbita, con 91% caolinita, 7% cuarzo y 2% muscovita

- Bentonita, con 63% montmorillonita, 25% albita y 12% cuarzo

Los resultados de las pruebas reológicas y de flotación para los 3 minerales de arcilla evaluados se muestran en la gráfica de la Figura 9 donde se observa que hubo un incremento en la viscosidad aparente de la pulpa a medida que aumentaba el contenido de arcilla siendo este efecto mayor para la bentonita, a su vez este mineral provoca una caída en la recuperación de Cu.

Jeldres et al., (2019) indicaron que los minerales arcillosos principalmente los del grupo de las esmectitas generan problemas reológicos significativos que repercuten en la hidrodinámica de la pulpa y consecuentemente en todos los subprocessos físicos involucrados en la celda de flotación, por lo cual puede verse afectada la recuperación de valores.

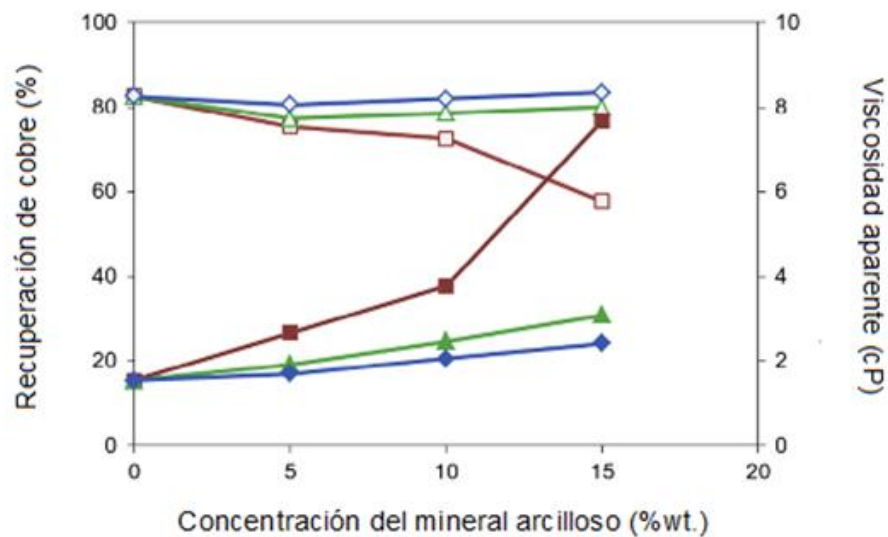


Figura 9. Efecto de minerales de arcilla sobre la recuperación de Cu. Los símbolos huecos representan el porcentaje de recuperación de Cu mientras que los símbolos sólidos representan la viscosidad de la pulpa. Los colores azul, verde y rojo representan a la esnorbita, Q38 y bentonita respectivamente, adaptado de Zhang y Peng (2015).

Shoab et al. (2022) reportaron que los valores de viscosidad aparente y esfuerzos de fluencia pueden ser útiles si comparamos pulpas con un solo tipo de mineral de arcilla a diferentes porcentajes de sólidos, pero si comparamos el efecto de diferentes minerales de arcillas con distintas características (montmorillonita y caolinita), estos valores pueden ser engañosos

debido a que notaron que se pueden obtener valores similares de viscosidad aparente y esfuerzos de fluencia de dos suspensiones diferentes en donde la respuesta en la flotación fue distinta (Figura 10).

Las diferencias en el rendimiento de la flotación, también podría deberse a otros factores ya que los minerales arcillosos interactúan con iones de agua, con reactivos de flotación y con otros minerales.

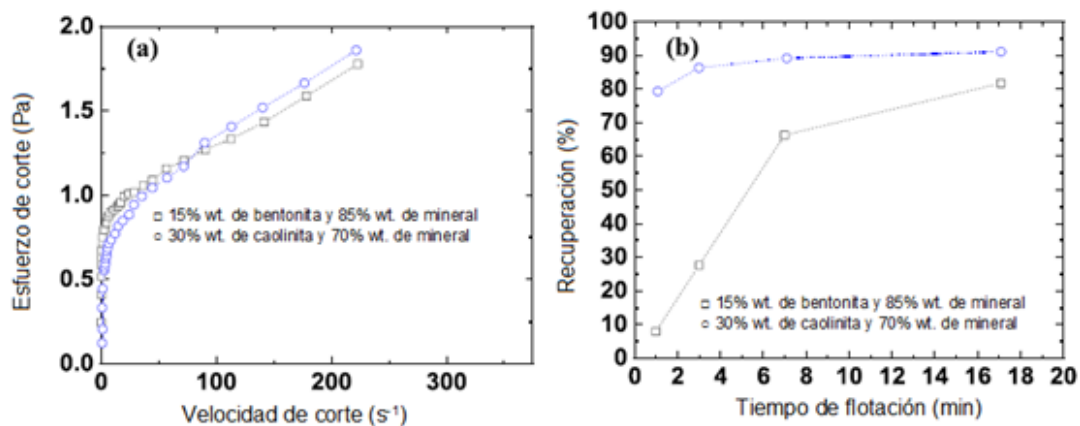


Figura 10.(a) curvas de flujo y (b) recuperación del mineral, mostrando que curvas de flujo similares no necesariamente muestran el mismo comportamiento de flotación. Las pulpas se hicieron con mineral de cobre-oro y con bentonita o caolinita. Adaptado de Shoib et al. 2022.

Cruz et al., (2019) indicaron que los valores de viscosidad aparente y esfuerzos de fluencia pueden ser muy útiles y suficientes en el diseño de operaciones unitarias de bombeo y manejo de relaves, sin embargo, no son completamente adecuados para tomar decisiones en la flotación, especialmente si están presentes varios minerales arcillosos, ya que observaron que valores muy similares de estos parámetros reológicos no mostraban el mismo comportamiento en la flotación. Estos autores proponen las mediciones viscoelásticas para llenar el vacío existente en la evaluación reológica de las operaciones unitarias de filtración, sedimentación y flotación, ya que en estas etapas la dispersión, floculación y modos de agregación de las partículas es importante y los valores de esfuerzo de fluencia y viscosidad aparente no proporcionan esta información, mientras que los parámetros de viscoelasticidad

como el módulo elástico y el ángulo de desfase sí, indicando además que son más adecuadas para predecir problemas de recuperación en flotación.

2.4 Reología viscoelástica.

Los materiales viscoelásticos combinan las propiedades de los sólidos elásticos y los líquidos viscosos y las mediciones se pueden realizar mediante técnicas dinámicas oscilatorias con un reómetro rotacional. La contribución viscosa está representada por la ley de Newton de la viscosidad mientras que la contribución elástica por la ley de Hooke (Tadros 2010).

Ley de Newton de la viscosidad: Establece que la fuerza de cizalla o corte por unidad de área σ_{xy} (Pa) es proporcional al gradiente negativo de la velocidad con pendiente conocida como viscosidad μ (cP) y los fluidos que la cumplen se denominan fluidos Newtonianos (Bird, Stewart y Lightfoot 1965)

$$\sigma_{xy} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad \text{ec.12}$$

Ley de elasticidad de Hooke: Establece que el esfuerzo de cizalla o corte σ (Pa) es proporcional a la deformación γ con pendiente conocida como módulo elástico G' (Pa). Al material que cumple esta relación se le conoce como sólido Hookeano (Tadros 2010).

$$\sigma = \gamma G' \quad \text{ec.13}$$

2.4.1 Técnicas dinámicas oscilatorias

Se trata de la respuesta de un material a un esfuerzo o deformación oscilante. Cuando una muestra se limita en la geometría, (ej. cono y plato, cilindros concéntricos) una deformación oscilante a una frecuencia dada (ω) puede aplicarse a la muestra. Después de un periodo

inicial de arranque, se desarrolla un esfuerzo de respuesta a la deformación aplicada (oscilando con la misma frecuencia). El cambio de las ondas sinusoidales de deformación (γ) y esfuerzo (σ) con respecto al tiempo (t) de la Figura 11 puede analizarse para distinguir entre respuestas elásticas, viscosas y viscoelásticas (Tadros 2010).

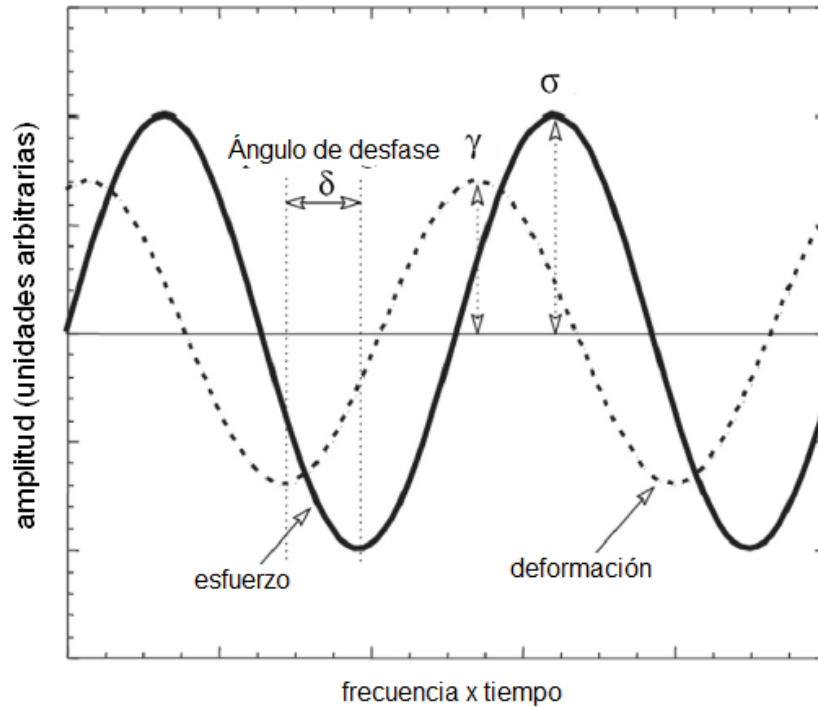


Figura 11. Ondas sinusoidales de deformación (γ) y esfuerzo (σ) en un sistema viscoelástico. Donde δ se refiere al ángulo de desfase entre las ondas de deformación y esfuerzo (Goodwin y Hughes, 2008).

Respuesta elástica: Se produce cuando el valor máximo de esfuerzo (σ) se encuentra en la misma posición que el valor máximo de la deformación (γ) por lo que no hay una disipación de energía y, por lo tanto, no hay un desplazamiento temporal entre las ondas sinusoidales.

Respuesta viscosa: Ocurre cuando el valor máximo del esfuerzo σ se encuentra en el punto de máxima velocidad de cizallamiento, que es donde ocurre una mayor disipación de energía. En este caso las ondas sinusoidales de deformación γ y esfuerzo σ se desplazan $\pi/2$. A este desplazamiento se le conoce como ángulo de desfase δ .

Respuesta viscoelástica: Cuando un material es puramente elástico $\delta=0^\circ$ mientras que cuando el material es puramente viscoso $\delta=90^\circ$, por lo tanto, cuando las ondas de deformación y esfuerzo presentan un ángulo de desfase $0^\circ < \delta < 90^\circ$ la respuesta será viscoelástica.

Debido a que los materiales viscoelásticos presentan un ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación a cualquier tiempo (t), las relaciones entre ambos parámetros se escriben:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \quad \text{ec.14}$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t - \delta) \quad \text{ec.15}$$

También se pueden escribir:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega \cdot t + \delta) \quad \text{ec.16}$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \quad \text{ec.17}$$

Si se desglosa la ec.16 se obtiene la siguiente expresión trigonométrica

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \cdot \cos(\delta) + \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \cdot \text{sen}(\delta) \quad \text{ec.18}$$

Vectorialmente el esfuerzo y la deformación se representa de la siguiente manera:

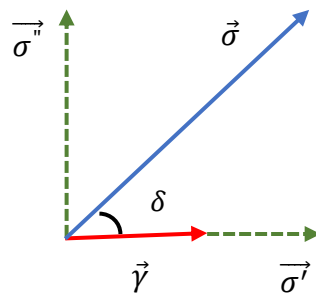


Figura 12. Representación vectorial del esfuerzo σ y la deformación γ .

$\vec{\sigma}$ representa al módulo complejo el cuál se denota como G^* y se conforma por 2 componentes: (1) módulo de almacenamiento o elástico G' (Pa) como el componente real representado por el vector de $\vec{\sigma}'$ y (2) módulo de pérdida o viscoso G'' (Pa) como el componente imaginario $\vec{\sigma}''$

Del teorema de Pitágoras la relación de los módulos se escribe mediante la ec.19 y 20

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{ec. 19}$$

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{ec.20}$$

Donde i es la raíz cuadrada de -1

Utilizando análisis vectorial se pueden asumir las ecuaciones mostradas en el recuadro naranja.

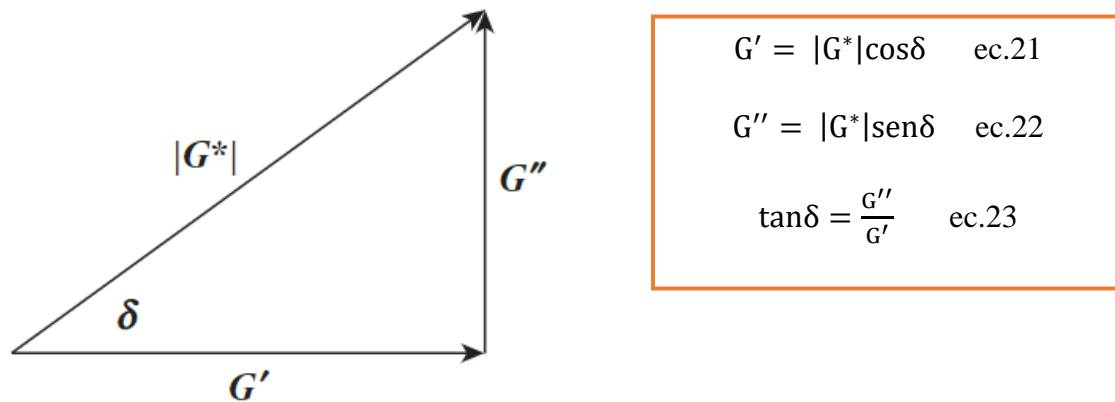


Figura 13. Representación vectorial del módulo elástico G' , módulo viscoso G'' y módulo complejo G^* . δ representa al ángulo de desfase (Tadros 2010).

Módulo elástico o de almacenamiento G' : Describe la componente elástica del comportamiento de la suspensión. El valor del módulo elástico indica la fuerza de las interacciones entre las partículas. Cuando las partículas están altamente aglomeradas la suspensión se comporta como un sólido (Mondragón et al., 2014).

Módulo viscoso o de pérdida G'' : Cuantifica la componente viscosa de la suspensión y está relacionado con la velocidad de disipación de energía y el grado de dispersión de la suspensión. Cuando las partículas están altamente dispersas la suspensión se comporta como un líquido (Mondragón et al., 2014).

Tangente del ángulo de desfase $\tan\delta$ (ec.23): Indica la relación entre el módulo viscoso G'' y el módulo elástico G' por lo que si la suspensión está altamente aglomerada los valores de G' serán mayores a G'' y el resultado de $\tan\delta < 1$, por el contrario en suspensiones altamente dispersas los valores de $\tan\delta > 1$ (Tadros 2010).

Para obtener los parámetros viscoelásticos mediante técnicas oscilatorias es necesario realizar 2 tipos de pruebas que se describen a continuación.

Barridos de deformación

En este caso la frecuencia ω se mantiene constante y los módulos complejo G^* , elástico G' y viscoso G'' (Pa) se miden en función de un intervalo de deformación. De esta prueba se obtiene una gráfica en escala logarítmica como la de la Figura 14, la cual muestra una región lineal viscoelástica (LVE) donde los módulos son constantes independientemente de la deformación aplicada, hasta que se obtiene el valor crítico de deformación γ_{cr} , por encima del cual la estructura comienza a romperse. Esto se puede comprobar gráficamente cuando la curva de G' comienza a bajar, mientras la de G'' comienza a subir. Esta prueba será la primera en realizarse ya que de aquí se obtiene el valor de deformación propuesta para las siguientes pruebas y que deberá encontrarse en medio de la región lineal viscoelástica (Tadros 2010).

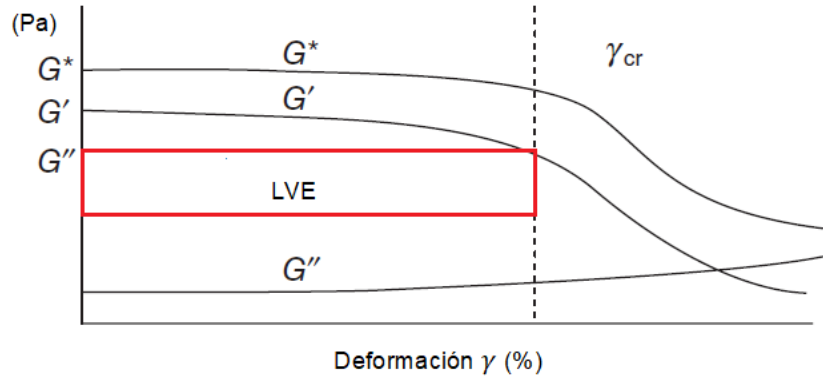


Figura 14. Representación esquemática de una prueba de barrido de deformación. En el “eje x” se ubica la deformación γ (%) y en el “eje y” se ubican los módulos complejo G^* , elástico G' y viscoso G'' (Pa). γ_{cr} se refiere a la deformación crítica y el recuadro rojo a la región lineal viscoelástica (LVE) (Adaptado de Tadros 2010).

De las pruebas de barrido de deformación se puede obtener también el valor del esfuerzo de fluencia σ_0 de la suspensión, graficando en escala logarítmica los módulos elástico G' y viscoso G'' en función del esfuerzo de corte σ . El punto de fluencia puede evaluarse como el valor del esfuerzo cortante en el límite de la región viscoelástica lineal como se muestra en la Figura 15.

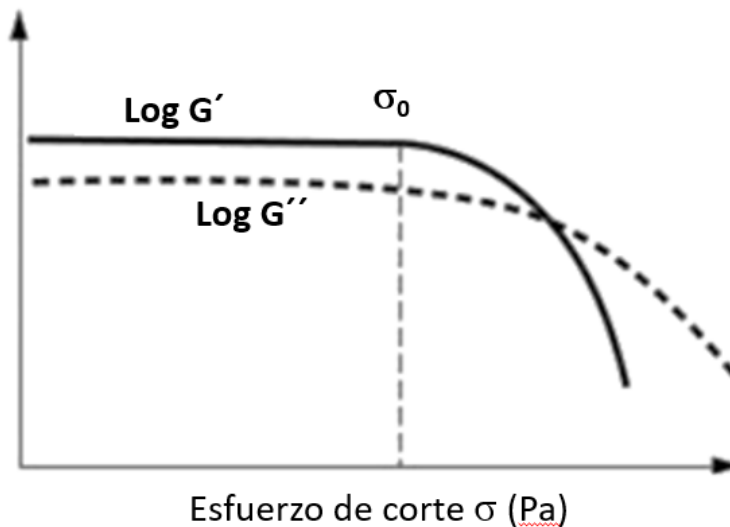


Figura 15. Representación esquemática de una prueba de barrido de deformación. En el eje x se ubica el esfuerzo σ (Pa) y en el eje y los módulos elástico G' y viscoso G'' (Pa). σ_0 se refiere al esfuerzo de fluencia. (Adaptado de Anton Paar, 2010).

Barridos de frecuencia

En esta prueba se mantiene constante el valor de deformación propuesto por el análisis LVE de la prueba anterior y se establece el intervalo de medición de frecuencias ω (Hz). Estas pruebas son muy útiles para evaluar la estabilidad de la suspensión mediante los valores de $\tan \delta$ (ángulo de desfase). Los efectos a largo plazo se simulan con frecuencias bajas, si $G' > G''$ el material investigado muestra una característica gelatinosa y, por lo tanto, se puede esperar una estabilidad de la suspensión en reposo por el contrario si $G'' > G'$, tiene un carácter líquido y, por lo tanto, no hay estabilidad, y se debe tener en cuenta la sedimentación.

Mondragón et al. (2014) consideran que el comportamiento viscoelástico de suspensiones es siempre intermedio entre dos situaciones, ideales y extremas: el sólido viscoelástico de Kelvin y el líquido viscoelástico de Maxwell. En la Figura 16 se muestra la representación esquemática de estos comportamientos los cuales se describen a continuación.

Sólido Viscoelástico de Kelvin: Para estos materiales, el módulo elástico G' es independiente de la frecuencia, mientras que el módulo viscoso G'' es proporcional. Las suspensiones floculadas y/o concentradas presentan este tipo de comportamiento y muestran valores de $G' > G''$.

Líquido Viscoelástico de Maxwell: Para estos materiales, a bajas frecuencias de oscilación ω , el módulo elástico G' es proporcional al cuadrado de la frecuencia ω^2 y el módulo viscoso G'' es proporcional a la frecuencia ω . Las suspensiones dispersas tienen un comportamiento reológico que se aproxima al del líquido viscoso de Maxwell, y presentan valores de $G'' > G'$.

En forma similar a los descrito por Tadros en 2010, a partir de estas pruebas se pueden obtener los valores de $\tan \delta$ a una determinada frecuencia para evaluar el grado de aglomeración o dispersión de las partículas. Así, nuevamente tenemos que valores de $\tan \delta$

>1 indicarían un alto grado de dispersión, mientras que valores de $\tan\delta < 1$ indican un alto grado de aglomeración de las partículas.

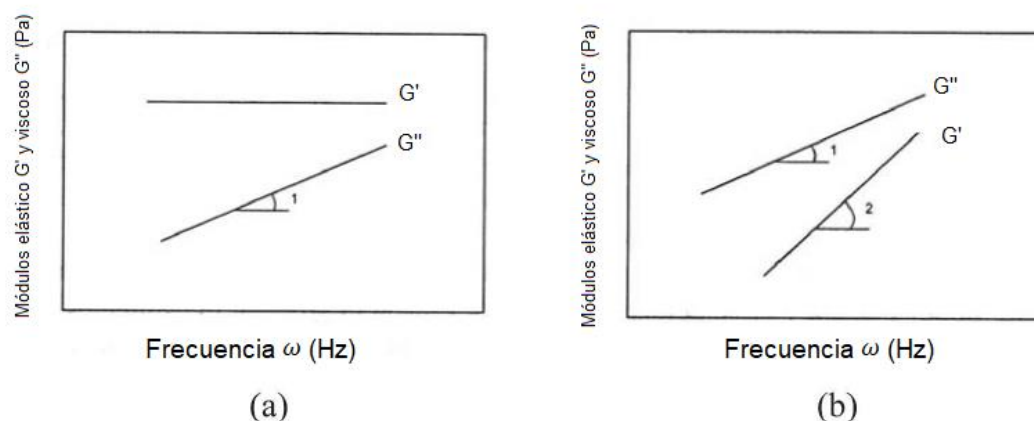


Figura 16. Representación esquemática de barridos de frecuencia. (a) comportamiento un sólido viscoelástico de Kelvin y (b) comportamiento de un líquido viscoelástico de Maxwell. En el eje x se ubica la frecuencia ω (Hz) y en el eje y se ubican los módulos complejo, elástico G' y viscoso G'' (Pa) (adaptado de Mondragón et al., 2014).

Shoaib et al. (2022) evaluaron diferentes modificadores de pH sobre el comportamiento reológico de las pulpas arcillosas de bentonita y caolín mediante técnicas dinámicas oscilatorias y observaron que en el caso de la bentonita se obtuvieron mayores valores del módulo elástico G' a un pH de 4.0 ajustado con HCl, mientras que los valores más bajos se obtuvieron a pH natural (9.6). Para el caso del caolín los valores de módulo elástico G' más elevados se obtuvieron a un pH de 10.5 ajustado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mientras que los valores más bajos se obtuvieron a un pH de 10.5 ajustado con Na_2CO_3 . En el caso de la bentonita el efecto viscoelástico se debe a que a pH ácido se potencializa la formación de estructuras de red, de la bentonita mientras que en el caso del caolín el efecto viscoelástico del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se debe a la adsorción de CaOH^+ sobre la superficie del caolín que favorece las interacciones entre partículas.

2.5 Equipos de medición de reología.

Reómetros

Un reómetro es un instrumento de laboratorio que se usa para medir la forma en que fluye un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas. Se emplea para fluidos que no pueden definirse con un único valor de viscosidad y por tanto requieren más parámetros que los que puede proporcionar un viscosímetro (Gutiérrez, 2016). En la actualidad existe una amplia gama de reómetros, sin embargo en este estudio nos enfocaremos únicamente en los rotacionales como el de la Figura 17.

Los reómetros rotacionales se basan en la resistencia a torsión que ejerce un fluido al giro de la parte móvil. Al poder utilizar diferentes formas geométricas con diferentes tamaños y a diversas velocidades, proporcionan una alta capacidad de medida de la viscosidad. Para todos los fluidos de una viscosidad propia, la resistencia a fluir aumenta proporcionalmente con la velocidad de rotación del eje o del tamaño de este (González, 2009): Cuando se llevan a cabo ensayos de oscilación en reómetros rotacionales, la placa o cono utilizado como sensor de medición, no gira continuamente en una dirección, sino que el giro es alternado en uno y otro sentido, esto genera la curva de rotación sinusoidal dependiente del tiempo.

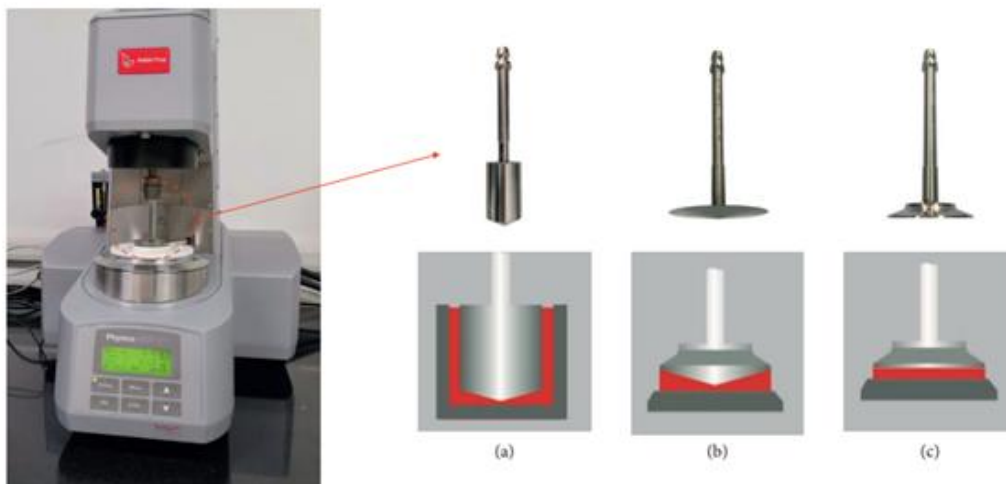


Figura 17. Geometrías básicas de un reómetro rotacional: (a) cilindros concéntricos, (b) placa-cono y (c) placas paralelas (Wang y Li, 2020).

En el presente estudio se utilizó el reómetro rotacional con geometría de cilindros concéntricos

A continuación, se describen las características y aplicaciones de las geometrías.

Cilindros concéntricos: Lo desarrolló Couette en 1888. Constan de un cilindro macizo interior como parte móvil (o bob) y un cilindro hueco exterior fijo donde se coloca la muestra a analizar (o cup). Los reómetros de cilindros concéntricos se utilizan para fluidos de bajas o medias viscosidades (< 10 mPas), para dispersiones inestables o lodos, para disminuir la evaporación en muestras con estructuras débiles, y por último para altas tasas de cizallamiento. La ventaja de este equipo es que hay una menor exposición al aire, por lo que puede controlarse la evaporación de la muestra, y que se requiere poca muestra para los ensayos. Como desventaja se encuentra que son más difíciles de limpiar y es más tardado cambiar de muestra.

Placa-cono: En esta geometría la muestra se coloca en la placa ya que es la parte fija, mientras que el cono gira a una velocidad angular dada. Se utiliza en fluidos de viscosidad alta (> 10 mPas) y para pruebas isotérmicas. Las mayores ventajas que se encuentran son la facilidad de limpieza y cambio de muestra, el tamaño de la muestra puede ser muy pequeño, y se consiguen valores de viscosidades reales. En cambio, no son apropiados para la realización de ensayos con rampa de temperatura.

Placas paralelas: En esta geometría, el fluido se encuentra entre dos placas. La placa superior es móvil, mientras que la placa inferior permanece fija. En los fluidos que sean ensayados mediante esta geometría se puede fijar el valor de h (o gap), siendo la altura del fluido ensayado. Se utiliza para fluidos con una viscosidad baja, media o alta y para sólidos o geles blandos. Por otro lado, se utilizan para ensayar materiales que sean termoendurecibles, muestras con partículas grandes y muestras con un tiempo de relajación largos. Como ventajas se encuentran que son fáciles de limpiar y se pueden ensayar muestras

pequeñas obteniendo resultados altamente confiables y como desventajas se encuentra el gradiente de corte que se produce en la muestra.

2.6 Efecto de arrastre mecánico de arcillas en la flotación de minerales.

El arrastre es un proceso mecánico de transferencia de masa, en el que las partículas suspendidas en agua entran a la fase de la espuma de flotación desde la parte superior de la región de la pulpa y se transfieren hacia el concentrado. El arrastre ocurre simultáneamente con la flotación verdadera y es un mecanismo primario de recuperación de partículas finas y ultrafinas de ganga ($<30\ \mu\text{m}$) (Wang et al., 2020). Un incremento en la recuperación de ganga podría causar una disminución en el grado del concentrado, por lo que dicho efecto es indeseable en el proceso de flotación.

2.6.2 Principales factores que afectan el arrastre de ganga.

Recuperación de agua

El arrastre depende en gran medida de la recuperación de agua, que se considera el medio de transporte para llevar las partículas minerales hacia el concentrado en el proceso de flotación. Yianatos y Contreras (2010) investigaron el efecto de la recuperación de agua sobre el grado del concentrado de cobre y mostraron que a mayor recuperación de agua disminuye el grado de cobre (Figura 18).

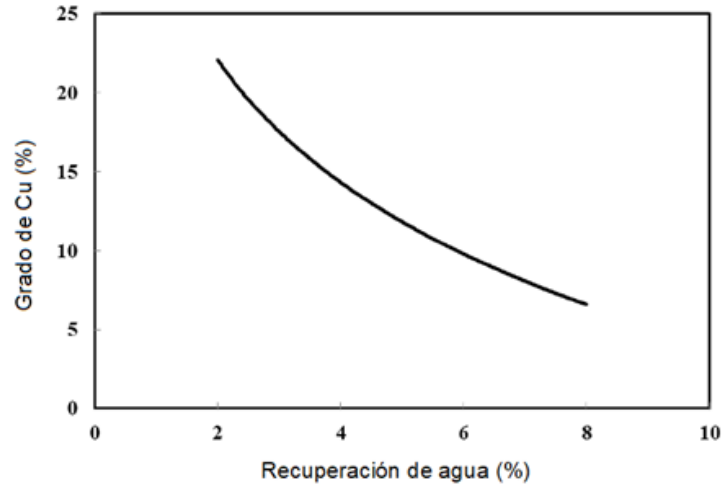


Figura 18. Grado del concentrado de cobre en función de la recuperación de agua. Adaptado de Yianatos y Contreras (2010).

Tamaño de partícula

Algunos autores como Smith y Warren (1989) y Nguyen y Schulze (2004) afirmaron que la recuperación de partículas hidrofílicas aumenta cuando son partículas muy finas. En la fase de la pulpa, las partículas finas se suspenden fácilmente en el agua o en las películas de agua que rodean a las burbujas en la región por debajo de la interfase pulpa-espuma (Figura 19), y por lo tanto tienen más posibilidades de subir a través de la espuma hacia el concentrado.

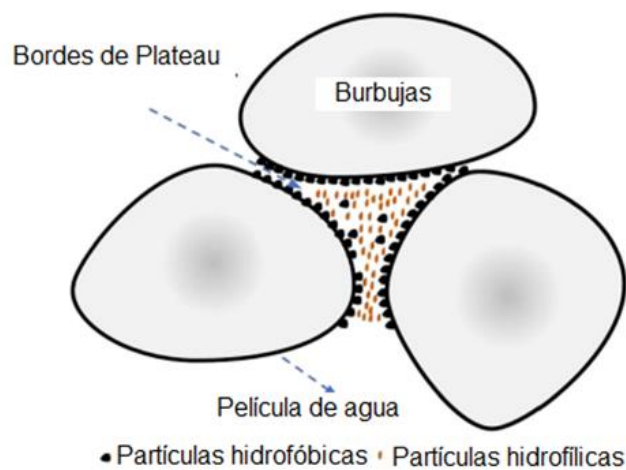


Figura 19. Representación de arrastre de partículas hidrofóbicas mediante los bordes de Plateau (Wang y Li, 2020).

2.6.1 Medición del efecto de arrastre

Método de Warren (1985)

Consiste en realizar una serie de pruebas de flotación manteniendo constante el tiempo de flotación y las condiciones químicas, pero en las que se pueda variar la altura de espuma y la remoción de esta. Warren (1985) aplicó esta técnica a la fracción ultrafina de casiterita y ganga y obtuvo una relación lineal entre la recuperación de estos minerales y la masa de agua recuperada en el concentrado como se muestra en la Figura 20.

La recuperación por flotación verdadera y arrastre se puede calcular con las siguientes ecuaciones:

$$R_M = F_M + e_M * R_w \quad \text{ec. 24}$$

$$R_G = e_G * R_w \quad \text{ec. 25}$$

Donde: R_G se refiere a la recuperación acumulada de ganga e_G es el factor de arrastre para minerales de valor y ganga y R_w se refiere a la recuperación acumulada de agua (g).

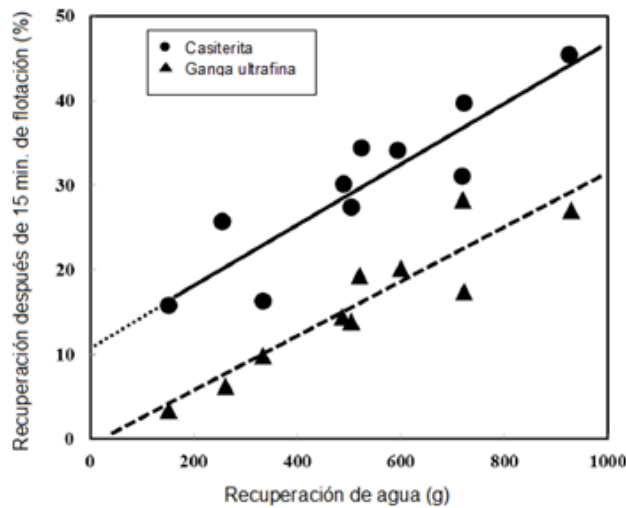


Figura 20. Determinación de flotación real y de arrastre por el método de Warren (1985). (Adaptado de Wang 2016).

Gutiérrez et., al (2020), evaluaron el efecto de arrastre en mezclas sintéticas de calcopirita y cuarzo (0.8% de Cu) mediante el método de Warren (1985) en pruebas de flotación manteniendo constante la agitación a 1200 rpm y el tiempo de flotación de 12 min. y variando el espumante, tipo de agua y pH de las cuales se obtuvieron las gráficas de la Figura 21, donde se aprecia que se puede disminuir el arrastre de cuarzo usando agua de mar y espumante MIBC. Sin embargo, se aprecia que la recuperación por arrastre de cuarzo es menor al 5% lo cual no representa un problema real en el procesamiento del mineral.

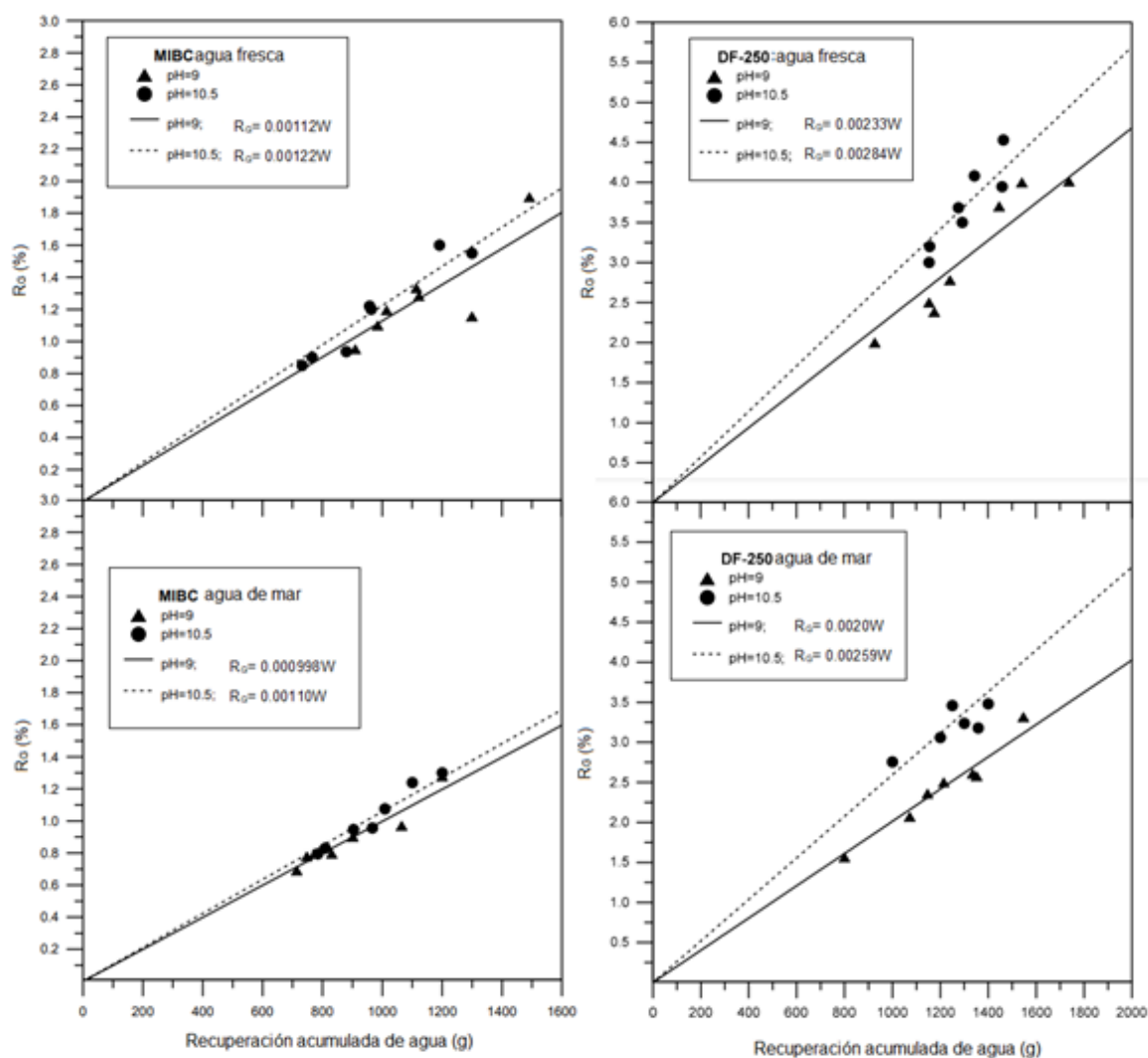


Figura 21. Recuperación acumulada de ganga vs recuperación acumulada de agua, variando pH, tipo de agua y espumante, adaptado de Gutiérrez et al., (2020).

La caolinita a pesar de ser un mineral hidrofílico tiende a ser recuperado en los concentrados por arrastre y diluir el grado. Liu y Peng (2014) evaluaron el grado de arrastre de una suspensión de caolinita Q38 variando el tipo de agua y dosificación de óxido de polietileno (PEO). Los resultados de la Figura 22 muestran que una cantidad considerable de caolinita flota tanto en agua fresca, como en agua salina y una dosificación cercana a 50g/t de óxido de polietileno en agua fresca puede disminuir el grado de arrastre debido a que este promueve la agregación de las partículas de caolinita aumentando la probabilidad de drenaje de los agregados hacía la fase de la pulpa.

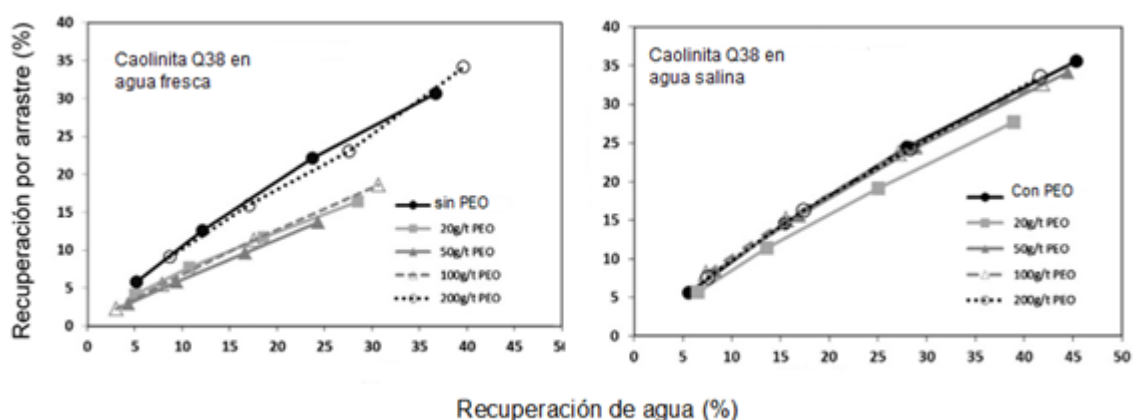


Figura 22. Recuperación de caolinita Q38 en función de la recuperación de agua, en presencia y ausencia de PEO (óxido de polietileno) usando agua fresca y agua salina. Adaptado de Liu y Peng (2014).

2.7 Efecto del recubrimiento de arcillas sobre partículas de valor en la flotación de minerales.

Los minerales de arcilla pueden recubrir las superficies de los minerales de interés, formando una capa hidrofílica que impida la correcta adsorción de los reactivos de flotación disminuyendo la recuperación de valores (Jorjani et al., 2011). El mecanismo de recubrimiento se atribuye a la teoría clásica DLVO, la cual involucra interacciones de Van der Waals y electrostáticas para explicar la agregación y dispersión de partículas coloidales. Algunos investigadores han notado que este efecto se potencializa en la etapa de molienda debido a que las partículas coloidales pueden experimentar una atracción más fuerte hacía la

superficie del mineral, debido a la compactación o impacto causado por el medio de molienda (Yu et al., 2017).

Peng y Zhao (2011) evaluaron el efecto de interacción de la bentonita sobre calcopirita y calcocita después de la etapa de molienda. En este estudio se realizaron moliendas de mezclas de calcopirita o calcocita pura y 5% en peso de bentonita, al finalizar la molienda se ajustó el pH a 9.0 con cal y se tomaron muestras de la pulpa para análisis de microscopía electrónica de barrido con análisis elemental con espectroscopía de energía dispersada (MEB con EDS), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y estudios electrocinéticos. Los resultados indicaron que las partículas de montmorillonita pueden recubrir preferentemente la superficie de la calcocita a la de la calcopirita durante la molienda, esto debido a que este mineral de arcilla se mantiene cargado negativamente en condiciones alcalinas, mientras que la calcocita comienza a tener una carga positiva a un pH de 9.0 por la fuerte oxidación que sufre durante la molienda.

2.7.1 Principales factores involucrados en los recubrimientos de arcillas.

pH de la pulpa

Las cargas superficiales de los minerales pueden modificarse ajustando el pH de la pulpa. Cuando el pH de la solución es inferior al punto isoeléctrico (IEP), los minerales se cargan positivamente, por el contrario, cuando el pH está por encima del punto isoeléctrico, los minerales se cargan negativamente. Si el potencial zeta de los minerales de valor y de las arcillas son opuestas al mismo pH se pueden dar atracciones electrostáticas y de manera complementaria fuerzas de atracción de van der Waals.

Forbes et al. (2014) evaluaron el efecto de recubrimiento de caolinita sobre la flotabilidad natural de la calcopirita a pH de flotación de 4, 6, 8 y 10 y observaron que la recuperación de cobre se ve fuertemente afectada a altos contenidos de caolinita (> 30 %) y a pH ácido debido a que en estas condiciones los bordes y las caras octaédricas de la caolinita pueden tener carga positiva mientras que las partículas de calcopirita tienen carga negativa en todos los valores de pH evaluados. Para comprobar que existen recubrimientos en el sistema estos autores emplearon la técnica de distribución media del potencial zeta, sin embargo, los

resultados fueron muy similares para ambos minerales como para afirmar que existen interacciones.

Adición de electrolitos

En general, la adición de iones a la solución puede cambiar la magnitud e incluso el signo del potencial zeta, cambiando las interacciones electrostáticas entre los minerales.

Energía mecánica

La energía mecánica como la agitación ejerce energía cinética sobre las partículas y, por lo tanto, puede mejorar la colisión y adhesión de las partículas finas (Schubert, 1999).

Oxidación superficial

Los sulfuros tienden a oxidarse en presencia de aire y algunos son más propensos que otros. Por ejemplo, la calcocita se oxida más rápido que la calcopirita (Peng y Zhao, 2011). A su vez esta oxidación repercute en la flotabilidad del mineral, además de alterar las interacciones electrostáticas de los minerales.

Justificación

El incremento de minerales complejos ha exigido una mayor comprensión de las fases minerales que traen consecuencias perjudiciales en el procesamiento industrial como son los minerales arcillosos.

Los minerales de arcilla tienen el potencial de comprometer la eficiencia de la etapa de flotación debido a que para reducir los efectos perjudiciales se ha optado por disminuir el contenido de sólidos en la pulpa sacrificando la capacidad de producción deseable. Esta práctica está lejos de ser una solución a largo plazo por lo que el estudio detallado del comportamiento de los minerales de arcilla sobre la flotación está en auge. En algunas operaciones se han abordado los problemas de procesamiento mediante soluciones químicas empleando reactivos selectivos hacia los minerales de arcilla como dispersantes y aglomerantes. Como soluciones ingenieriles han agregado hidrociclones previos a la etapa de flotación, sin embargo, estas prácticas a menudo son insostenibles y no eliminan del todo las dificultades encontradas. Por lo tanto, se ha considerado necesario incrementar el entendimiento del comportamiento de los minerales de arcillas, principalmente los asociados con la reología de la pulpa y el arrastre mecánico para poder abordar mejor los problemas de procesamiento (Ndlovu et al., 2013).

Los antecedentes sobre los efectos perjudiciales de minerales arcillosos sobre la flotación se atribuyen los principales problemas de procesamiento a la viscosidad de la pulpa, sin embargo, se recomienda una mayor comprensión del tema debido a que se han obtenido pulpas minerales con viscosidades aparentes y esfuerzos de fluencia muy similares, pero con respuestas de flotación diferente. Para explicar mejor el efecto de reología en la flotación de minerales se proponen realizar mediciones viscoelásticas para entender si la viscosidad de la pulpa se debe no sólo a la concentración de arcillas sino también a las interacciones que éstas podrían tener con otros minerales produciendo aglomeraciones o estructuras de red que influyan en el desempeño de la flotación.

Hipótesis

La medición de propiedades viscoelásticas en combinación con la medición de arrastre mecánico, recubrimiento de arcillas sobre partículas de calcopirita y eficiencia de la flotación (grado y recuperación) proporcionarán información relevante sobre el impacto de los minerales de arcilla en la flotación de cobre.

Objetivos

El objetivo de este trabajo fue obtener correlaciones entre las propiedades viscoelásticas de las pulpas minerales con diferentes contenidos de arcillas tipo montmorillonita y caolinita y sus efectos negativos en flotación de cobre.

Objetivos específicos

- Identificar, cuantificar y definir los minerales de arcilla necesarios para la construcción de mezclas de arcillas con minerales de cobre a diferentes contenidos y composiciones.
- Obtener e interpretar los parámetros viscoelásticos de módulo elástico (G'), módulo viscoso (G''), la tangente del ángulo de desfase ($\tan\delta$) y esfuerzo de fluencia (σ_0) mediante un reómetro rotatorio para describir el comportamiento reológico de la suspensión.
- Obtener indirectamente el arrastre mecánico mediante pruebas de flotación midiendo el porcentaje de recuperación de agua y el porcentaje de recuperación de arcillas en los concentrados producidos.
- Evaluar recubrimientos de arcillas sobre partículas de calcopirita utilizando SEM-EDS
- Correlacionar los resultados para definir el grado de arcillas-efectos en la flotación de cobre a partir de mezclas con contenido y composición conocida.

3. Sistema experimental y metodología de pruebas.

3.1 Recepción y preparación de muestras

Para el presente trabajo se recibieron 3 diferentes muestras, un mineral con alta ley de cobre (4.11%) identificado como “La Paz”, proveniente del distrito minero Santa María de la Paz, San Luis Potosí (Figura 23), una bentonita sódica (como fuente de la montmorillonita) donada por la empresa de Arcillas Industriales de Durango (AIDSA) y un mineral de caolín (como fuente de la caolinita) sin identificación de origen.

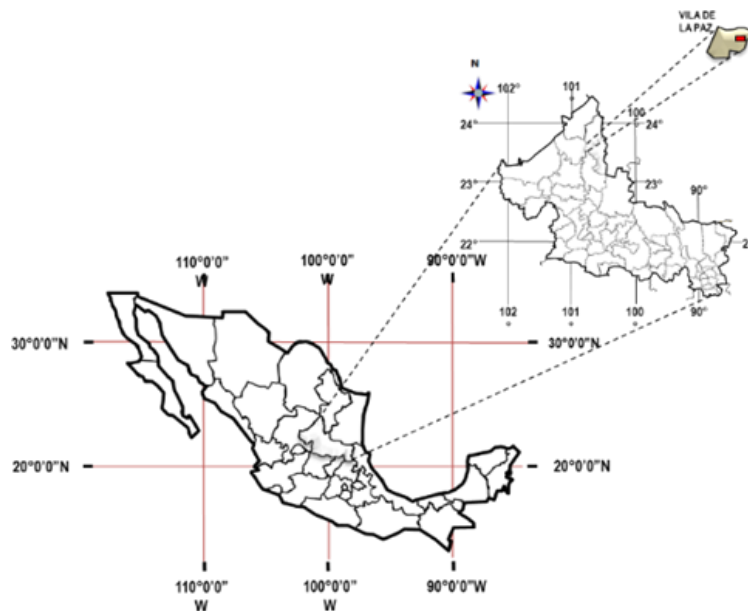


Figura 23. Localización del Distrito Minero Santa María de la Paz.

Las muestras arcillosas se recibieron pulverizadas por lo que no requirieron ninguna preparación de reducción de tamaño, homogenización ni cuarteo. Sin embargo, la muestra de La Paz se recibió como producto de trituradora de cono de laboratorio con una granulometría de 100% a -10 mallas por lo que esta si tuvo que homogenizarse y cuartearse para obtener aproximadamente una muestra de 50 g para análisis químicos y difracción de rayos X, 50 g

para microscopía electrónica de barrido y 50 g como testigo. Además, se pesaron lotes de 1kg para disponer fácilmente de muestra para las pruebas de flotación.

Las muestras de La Paz para análisis químicos, DRX y MEB se pulverizaron mediante un pulverizador de anillos de laboratorio como el de la Figura 24, este proceso consiste en colocar la muestra entre los anillos de la parte más externa para que mediante vibración la muestra llegue al centro junto con el bloque de impacto que genera un producto con una granulometría adecuada para el análisis de las técnicas antes mencionadas. Al pulverizar la muestra sin el bloque de impacto y con un tiempo corto de pulverización se puede obtener un producto más grueso que es deseable para el análisis de partículas mediante MEB.

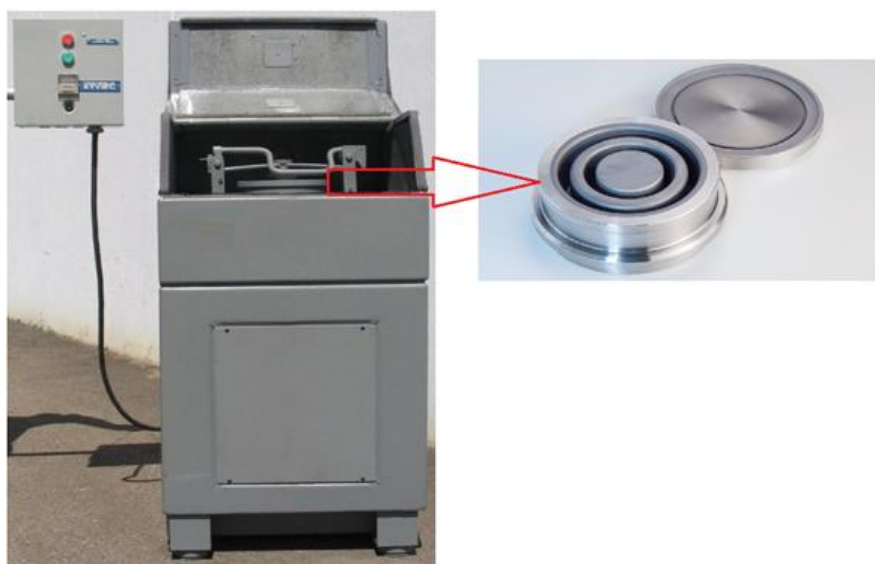


Figura 24. Pulverizador de anillos de laboratorio.

3.2 Caracterización de muestras minerales

3.2.1 Análisis químicos

Para determinar la concentración de elementos de interés en las muestras sólidas se empleó la espectroscopía de absorción atómica, la cual es una técnica analítica cuantitativa que se basa en la capacidad de un átomo para absorber luz a longitudes de onda específicas. El parámetro que se utiliza para caracterizar la absorción de energía es la *absorbancia*. Este parámetro sigue una relación lineal con la concentración, siguiendo la ley de Lambert-Beer (Martínez, 2020).

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{ec. 26}$$

Donde: A es la absorbancia, I es la intensidad de la luz una vez ha atravesado el medio, e I_0 es la intensidad de la luz incidente.

Para determinar las concentraciones de interés en las muestras utilizando el equipo de absorción atómica, primero se determinaron las absorbancias de disoluciones estándar de concentración conocida para generar una curva de calibración del equipo. Posteriormente las muestras a analizar pasaron por el procedimiento de digestión, filtración y aforo.

Las muestras de minerales fueron digeridas en parilla a 200° C con agua regia para asegurarse de la digestión de metales que es lo que regularmente se busca analizar y con ácido fluorhídrico para atacar minerales más difíciles de digerir como los silicatos.

Los instrumentos de absorción atómica utilizados fueron, un Perkin Elmer modelo 3110 y un Varian modelo 220 (Figura 25).



Figura 25. Equipo de absorción atómica Varian modelo 220.

Estos equipos emplean lámparas específicas dependiendo el elemento que se busca analizar, ya que son capaces de emitir la longitud de onda característica del elemento. Además para producir la llama se utiliza como combustible la mezcla de los gases óxido de nitrógeno/acetileno o aire/acetileno en función de la temperatura necesaria.

Los elementos de interés que se analizaron para las diferentes muestras durante el estudio se indican en la Tabla 1. Nótese que en todas las muestras los elementos de principal interés fueron el Al y el Cu, ya que con el primero se evaluó la concentración de arcillas en las muestras y con el segundo se obtuvo la eficiencia del proceso de flotación.

Tabla 1. Elementos analizados con absorción atómica según el tipo de muestra.

	Cabezas	Concentrados	Colas
Si	✓	x	x
Al	✓	✓	✓
Mg	✓	x	x
Na	✓	x	x
Ca	✓	x	x
K	✓	x	x
Cu	✓	✓	✓

Los demás elementos analizados en cabeza son los que comúnmente se reportan en análisis químicos de muestras arcillosas, los cuales es conveniente reportarlos como óxidos por lo que se emplearon factores gravimétricos para la conversión. Estos factores se consultaron en el apéndice del libro Análisis Químico Cuantitativo de Orozco (1994) los cuales se muestran en la Tabla 2.

Cabe resaltar que no fue necesario obtener el factor para el Si ya que la técnica analítica empleada obtiene directamente la cantidad de sílice en la muestra.

Tabla 2. Factores gravimétricos (Orozco, 1994).

Buscado	Encontrado	Factor
Al₂O₃	Al	1.8894
MgO	Mg	1.6579
Na₂O	Na	1.3479
CaO	Ca	1.3992
K₂O	K	1.2046

3.2.3 Caracterización mineralógica

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta útil que permite la identificación de especies minerales cristalinas que debido a su complejidad es difícil de identificar por otras técnicas, como son: minerales del grupo de las arcillas, carbonatos, sulfatos, etc. L. Bragg determinó la ecuación que permite establecer la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales (Rivas et al., 1991).

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

ec. 27

Donde: n es el número de la orden de la reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar del cristal y θ es el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia.

El ángulo θ es variado continuamente durante el análisis pero es un valor medible registrado por el instrumento de medición, mientras que d es calculado en función de los otros valores.

El resultado del análisis mediante difracción de rayos X será el difractograma el cual consiste en una gráfica donde se encuentran una serie de picos representando cada uno de ellos la distancia interplanar de un cristal, que a su vez corresponden a una determinada especie mineral.

Las muestras fueron preparadas a una granulometría de -325 mallas y montadas en un portamuestras, el cual está diseñado de manera que no interfiera entre el haz de rayos X y el material a analizar.

Para la caracterización de las muestras por esta técnica se empleó un difractómetro de Rayos X-Bruker modelo D8-Advance Davinci con barrido 4 a 90° con un paso de 0.02 cada 0.3 segundos (Figura 26) con la intención de identificar las especies de los minerales de arcilla y los sulfuros de cobre de las muestras de cabeza. Los difractogramas fueron analizados por medio de la identificación de los picos obtenidos utilizando el software Diffrac.Eva y la distribución porcentual de las fases presentes se determinó utilizando el método semicuantitativo RitRIR.



Figura 26. Difractómetro del laboratorio de DRX Bruker modelo D8-Advance Davinci.

Microscopía electrónica de barrido

El principio de esta técnica de caracterización se basa en una fuente de electrones que es enfocada por una lente de luz con haz puntual, que es movido sobre el objeto en los tres planos del espacio (x, y, z). Una vez que el haz incide sobre un punto del objeto se produce una respuesta, la cual da lugar a una imagen.

Como este haz de electrones al incidir sobre la muestra produce otro tipo de señales como son: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X, etc., se puede adaptar a este tipo de microscopio, ciertos accesorios que proporcionan una mayor información, como lo son un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X y un espectrómetro de longitud de onda de rayos X (Rozsival, 1977).

Esta técnica fue empleada para confirmar las especies minerales obtenidas mediante la difracción de rayos X, y observar los tamaños de partícula de las muestras de cabeza, además fue útil para evaluar el efecto de arrastre de arcillas en los concentrados de flotación y el efecto de recubrimiento de arcillas sobre las especies de cobre.

Las muestras para analizar se montaron en resina epóxica y se pulieron para obtener una superficie plana y evitar variaciones en la emisión del haz de electrones, además se recubrieron mediante grafito para hacer más conductora la muestra y facilitar la información producida por las radiaciones.

Cabe destacar que la muestra seleccionada para este análisis no debe ser la misma que la de análisis químicos o difracción de rayos X, esta debe ser menos manipulada para observar correctamente los tamaños de partículas y las asociaciones de estas.

En este estudio se usó un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-6610LV con espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) el cual cuenta con el software Feachure para hacer el análisis químico, de tamaño y fotografías en forma automática (Figura 27).



Figura 27. Microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-6610LV.

Análisis de tamaños de partículas

Se obtuvieron los tamaños de partícula de las 2 muestras arcillosas (bentonita y caolín) con un equipo Malvern Mastersizer3000 (Figura 28) el cual utiliza la técnica de difracción laser para medir el tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partículas, midiendo la intensidad de luz que se dispersa cuando el haz de láser pasa a través de la muestra de partículas dispersadas.

Únicamente se realizó este análisis para las muestras arcillosas de cabeza, que también serán las muestras de alimentación a flotación para obtener el D_{80} o diámetro al que se encuentran el 80% de las partículas, debido a que una de las principales características de los minerales de arcilla que impactan negativamente en la flotación de minerales es que son de tamaño muy fino y esto se considera indeseable en el proceso. Además el tamaño de partícula se ha visto fuertemente relacionado al efecto de arrastre de arcillas en los concentrados de flotación, y al evaluar este efecto fue necesario realizar dicho análisis. Por otro lado el P_{80} , ($121\mu\text{m}$) tamaño correspondiente al 80% del acumulado pasante de la muestra de La Paz se obtuvo mediante granulométrico de molienda en húmedo, cuyo dato se obtuvo de la tesis de Aragón (2018). El procedimiento del granulométrico en húmedo consistió en realizar varias moliendas con 1 kg de muestra y 660 ml de agua (60% de sólidos) a distintos tiempos (10,

15 y 20 minutos) en un molino de bolas usando un collar de bolas estándar de laboratorio. Después de cada molienda, el mineral fue cribado en húmedo las mallas 20, 40, 60, 80, 100, 140, 200, 270 y 325 marca Tyler.



Figura 28. Analizador de tamaños de partículas Malvern Mastersizer3000.

3.3 Diseño de experimentos.

Las herramientas estadísticas más frecuentemente empleadas en los estudios de investigación son las técnicas de diseño de experimentos factoriales a dos niveles. Estos métodos implican realizar todas las combinaciones de cada factor a nivel alto y bajo, sin embargo, cuando la respuesta depende de la proporción de los ingredientes estas técnicas no son las más adecuadas. En la optimización de las características de una mezcla, las propiedades de esta depende de proporciones de los componentes y no de la cantidad final de la mezcla.

Un diseño de experimentos con mezclas que tienen q componentes, consiste en un conjunto de experimentos en los que se prueban combinaciones particulares o mezclas de dichos ingredientes, además la suma de componentes que integran la mezcla debe ser 100 %, esto significa que los componentes no pueden ser manipulados independientemente unos de otros y que sus proporciones deben variar entre 0 y 1. Sin embargo hay situaciones en donde se

requiere incluir restricciones poniendo límites inferiores o superiores que restringen a los componentes de forma individual.

En este tipo de diseños la etapa inicial o de planificación es la más crítica, pues conocer los límites, las restricciones, la forma y el tamaño de la región experimental facilita la creación del diseño. En caso de contar con varias variables de respuesta deberá usarse la optimización simultánea.

En este estudio se realizó un diseño experimental de mezclas mediante el software Design Expert para la elaboración de las pulpas de mineral abarcando un amplio rango de concentraciones de arcillas y utilizando el mineral de La Paz para completar el 100% de la mezcla. Las características principales del diseño se muestran en las Tablas 3 y 4. Es muy importante que una vez que se haya realizado el diseño sobre el cuál vamos a trabajar, ese se guarde como respaldo y se trabaje sobre copias, debido a que nunca se podrá obtener un diseño igual al anterior.

Tabla 3. Componentes para elaborar el diseño experimental de mezclas.

Componente	Nombre	Mínimo	Máximo	Unidades
A	La Paz	70	100	%wt.
B	Montmorillonita	0	15	%wt.
C	Caolinita	0	15	%wt.

Tabla 4. Información del diseño.

Tipo de estudio	Mezclas
Tipo de diseño	Óptimo
Modelo del Diseño	Cúbico
Subtipo	Aleatorio
Pruebas	20
Bloques	Sin bloques

3.4 Preparación de muestras para la elaboración de mezclas del diseño de experimentos.

Debido a que el porcentaje de sólidos es un factor relevante en estudios reológicos, así como en variables de control de la flotación de minerales, se decidió realizar las mezclas en seco para asegurarnos de mantener siempre constante este parámetro (33%). Por lo tanto el mineral A “La Paz” que se encontraba en lotes de 1kg se molió, filtró y secó para cumplir con la granulometría requerida para las pruebas de flotación. Posteriormente estos productos de molienda secos se mezclaron para formar una sola muestra (alimentación a flotación) la cual se homogenizó, cuarteo y muestreo para obtener las cantidades indicadas por el diseño de experimentos para realizar las mezclas, de aquí se obtuvo también la muestra para las pruebas de reología y finalmente la muestra para análisis químicos, esta última con la intención de poder calcular el porcentaje de Cu de alimentación a flotación para cada mezcla. El esquema de la elaboración de mezclas se muestra en la Figura 29.

Cada mezcla deberá cumplir con las siguientes relaciones

Para pruebas de flotación

$$A_i + B_i + C_i = 1000g \quad \text{ec. 28}$$

La suma de los pesos de los 3 componentes en la mezcla deben de dar un total de 1000g ya que es la cantidad de muestra que se requiere para realizar una prueba de flotación en la celda con la que se contaba en este trabajo. La mezcla en seco elaborada se transfirió a la celda de flotación adecuada para manejar un 33% de sólidos, parámetro que se mantuvo constante en todas las pruebas y que para obtener dicho porcentaje fue necesario agregar 2L de agua en la celda de flotación.

Para prueba de reología

$$\frac{A_i}{100} + \frac{B_i}{100} + \frac{C_i}{100} = 10g \quad \text{ec. 29}$$

Donde A, B y C indican la masa (g) para cada componente y el subíndice i representa a cada una de las mezclas indicadas en el diseño de experimentos.

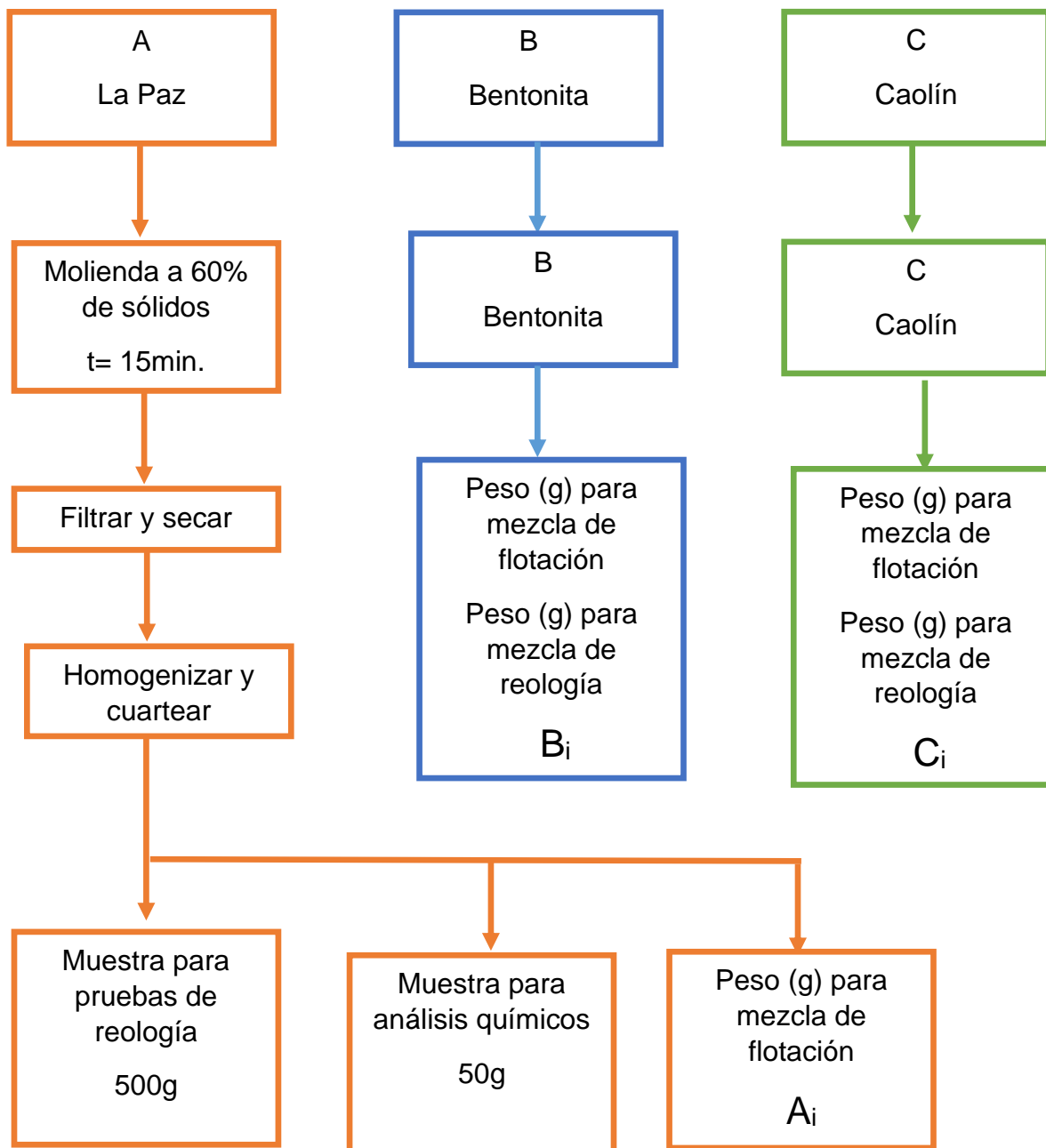


Figura 29. Esquema de preparación de muestras para la elaboración de mezclas del diseño de experimentos.

3.5 Pruebas de reología.

Las pruebas de reología se realizaron en un reómetro physica MCR300 como el de la Figura 30 facilitado por el laboratorio de polímeros del Instituto de Física de la Universidad autónoma de San Luis Potosí.

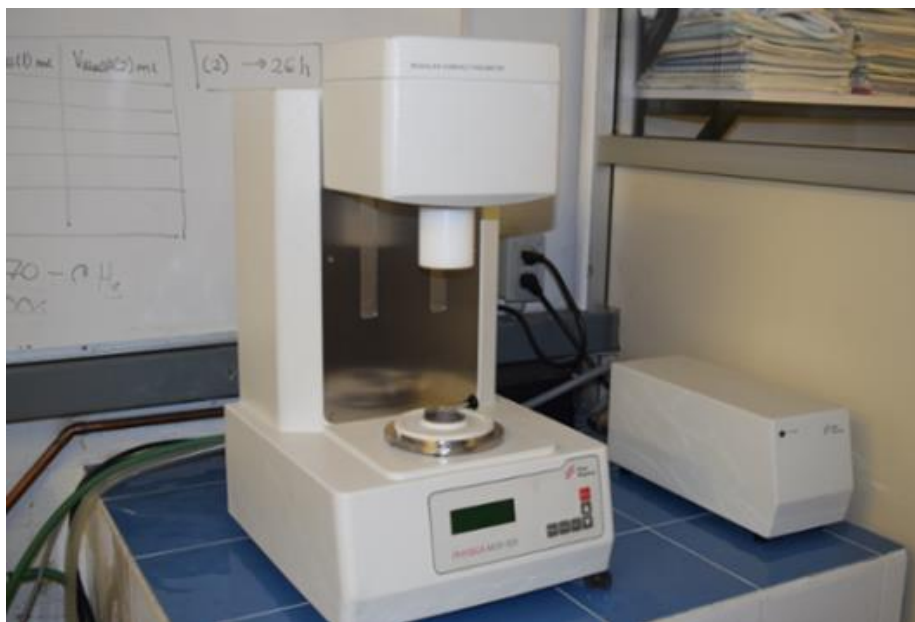


Figura 30. Reómetro Physica MCR 300.

A continuación, se describe detalladamente la metodología de las pruebas reológicas según el manual de uso del laboratorio.

1. Encender el CPU para acceder al software US200.
2. Encender la fuente de poder del equipo.
3. Encender el reómetro.
4. Abrir válvula de aire.
5. Encender el anticongelante.
6. Colocar la geometría a utilizar, para el caso de suspensiones se recomienda la geometría CC10 y para sólidos, pastas y geles la CP25 o la CP50.
7. Una vez listo el equipo se realiza la suspensión de estudio.

8. Ya encendido el equipo y lista la suspensión, se abre el software del reómetro y se da click en inicialización, posteriormente se ajustan los parámetros según la geometría que se valla a utilizar, en este caso seleccionamos la opción CC10 y TEZ 150 P-C, además se establece la posición de medición a 14mm (valor recomendado de pruebas anteriores de ese tipo por el laboratorio) y finalmente en la opción de manejo de temperatura seleccionamos que el Peltier controle esta variable.
9. Posteriormente se coloca la muestra en la geometría de medición y se indica en el software la opción de posición de medición. En este momento la cabeza de medición comienza a bajar hasta la posición indicada.
10. Para comenzar la prueba se debe crear un nuevo archivo y seleccionar el tipo de prueba de a realizar.
11. Posteriormente se introducen los parámetros ajustables del equipo como: deformación, frecuencia, temperatura y puntos de medición, este último es a consideración del operador.
12. Arranque de prueba.

En las pruebas de barridos de frecuencia aparecen los mismos parámetros ajustables, la diferencia radica en que la deformación se mantiene constante mientras que se establece una rampa logarítmica para la frecuencia.

En el esquema de la Figura 31 se describe el resumen de la metodología de las pruebas reológicas de este trabajo y los parámetros establecidos.

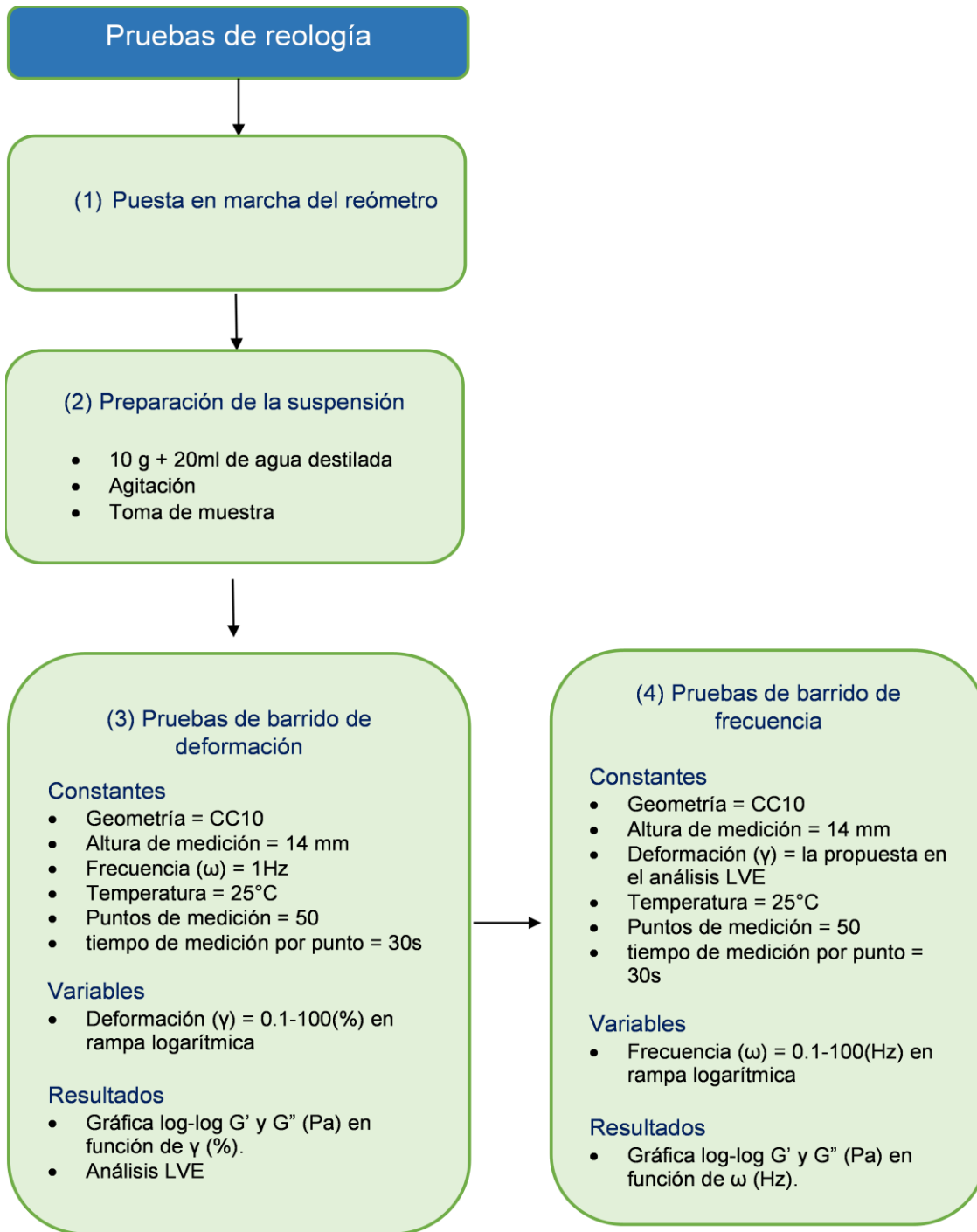


Figura 31. Esquema de la metodología de pruebas reológicas y parámetros establecidos.

3.6 Pruebas de flotación.

Se realizaron pruebas de flotación para las 20 mezclas definidas por el diseño de experimentos manteniendo constante el esquema de reactivos, porcentaje de sólidos, tiempos de flotación, agitación y pH, para evaluar la recuperación y grado de Cu en función de la concentración de arcillas en la pulpa. El esquema de flotación (de la Figura 32) y el tiempo de molienda para obtener el 60% a -200 mallas se obtuvieron del trabajo de tesis de Aragón (2018) quien trabajó con el mismo mineral de estudio.

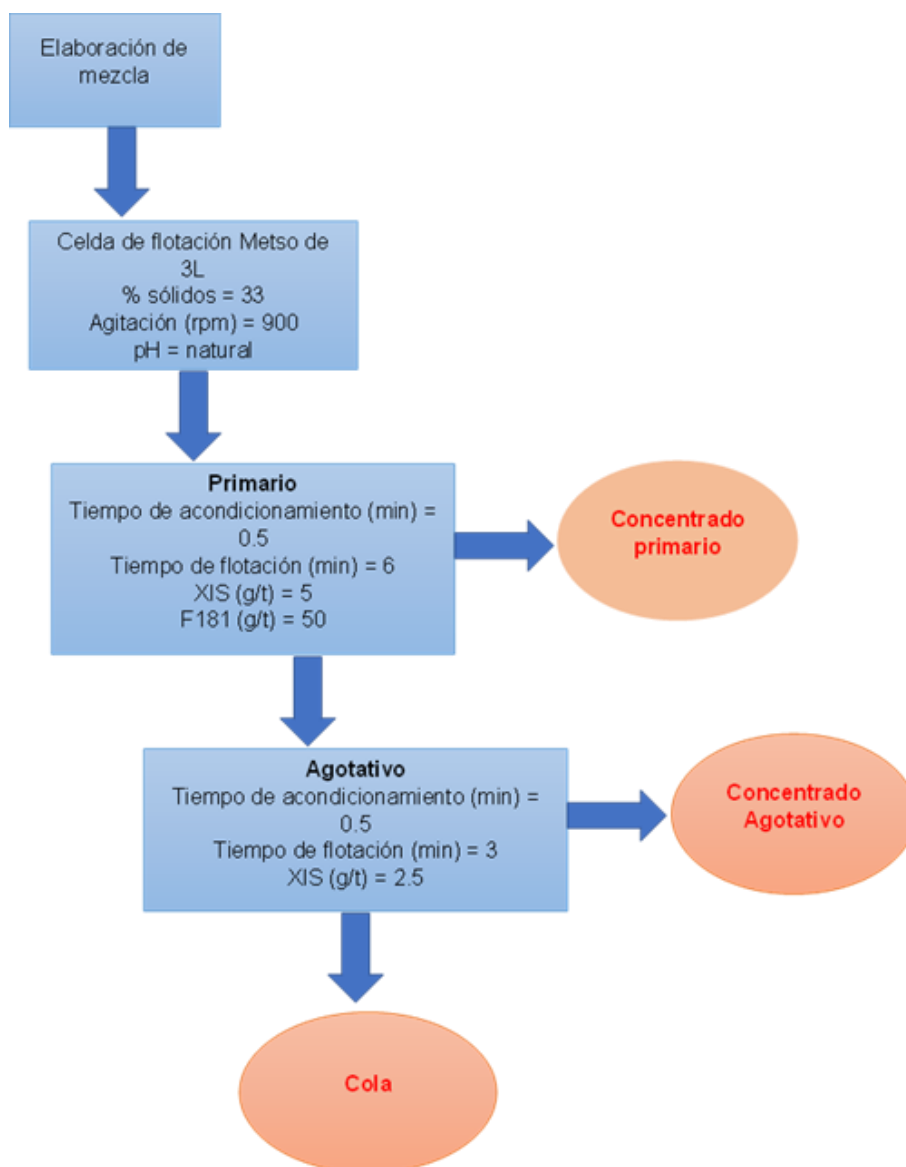


Figura 32. Esquema de pruebas de flotación.

3.7 Medición del efecto de arrastre.

Para evaluar el efecto de arrastre se adaptó la ecuación de Warren (1985)

$$R_A = e_G * R_W \quad \text{ec. 30}$$

Siendo:

R_A la recuperación de arcillas (%), e_G el factor de arrastre y R_W la recuperación de agua en los concentrados (%).

Para obtener R_A se emplea la ecuación 31, donde se asume que el contenido de Al recuperado en los concentrados pertenece a los minerales de arcilla, ya que en teoría la única razón para que estos floten es por arrastre y los otros minerales de ganga que también contienen Al como los feldespatos se quedan en las colas.

$$R_A = \frac{\text{Contenido de Al en el primario} + \text{Contenido de Al en el agotativo}}{\text{Contenido de Al total}} * 100 \quad \text{ec. 31}$$

A su vez W se obtiene de la realización de un balance de agua de los resultados de flotación y se calcula mediante la ecuación 32. Donde: w_R y w_S se refieren al agua recuperada en el concentrado primario y agotativo respectivamente. Los subíndices R y S representan a las palabras en inglés Rougher (primario) y Scavenger (agotativo) mientras que w_o es el agua inicial de la prueba (que se mantuvo constante en 2L) y finalmente w_a es el agua añadida durante la prueba, que fue medida con pisetas y probetas graduadas. Nótese que el numerador de la ecuación es la recuperación acumulada de agua en los concentrados el cual se puede escribir como $\sum w_c$ y el denominador es el agua total de la prueba w_t , por lo tanto, W también se puede escribir mediante la ec.

$$W(\%) = \frac{w_R + w_S}{w_o + w_a} * 100 \quad W(\%) = \frac{\sum w_c}{w_t} * 100 \quad \text{ec. 32}$$

Todas las mediciones de agua se presentan en masa de agua en gramos (g) por lo que obtenerlas es muy sencillo y el procedimiento para obtener dichos parámetros se muestra en el esquema de la Figura 33, por lo tanto, la ecuación para calcular w_R y w_S es:

$$w_{R,S} = (\text{g de charola + pulpa}) - (\text{g de charola}) - (\text{g del producto seco}) \quad \text{ec. 33}$$

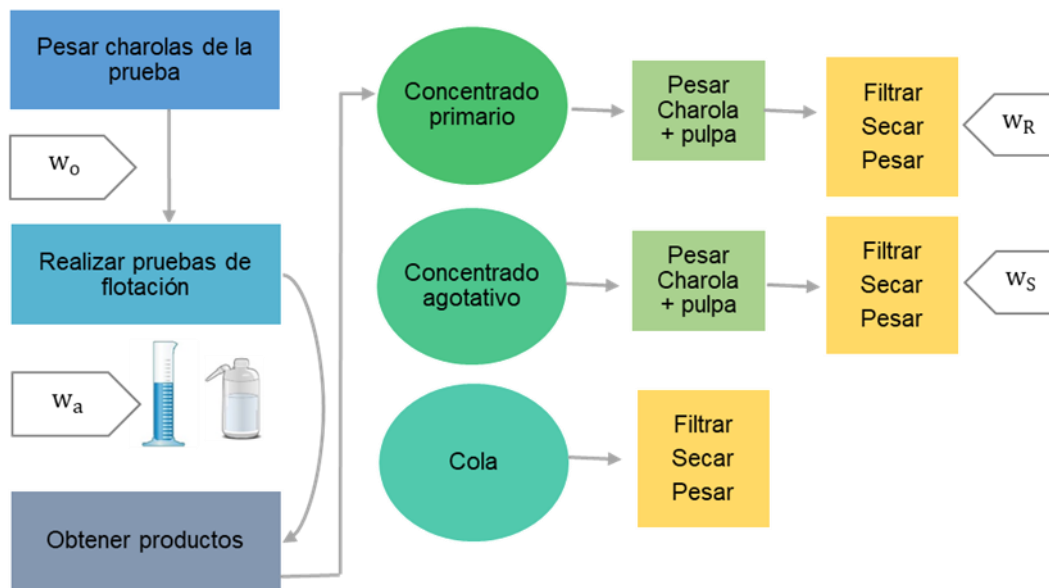


Figura 33. Procedimiento para obtener parámetros de medición de recuperación de agua en concentrados (W).

4. Caracterización química y mineralógica de muestras de estudio y elaboración de mezclas mediante diseño de experimentos.

4.1 Análisis químicos de muestras de cabeza

En la Tabla 5 se muestran los resultados de los análisis químicos de cabeza, indicando que el mineral de La Paz tiene alta ley de Cu de cabeza y por el bajo contenido de Al_2O_3 se espera una baja concentración de minerales arcillosos en esta muestra. Según Deer et al. (2013), una muestra de bentonita debe contener alrededor de 51% de SiO_2 y 24% de Al_2O_3 mientras que una de caolín deben contener alrededor de 46% de SiO_2 y 40% de Al_2O_3 . Por lo tanto en la muestra de bentonita se espera una alta concentración de montmorillonita, mientras que en la muestra de caolín, la concentración de caolinita puede no ser tan elevada.

Tabla 5. Resultados de análisis químicos de muestras de cabeza.

	La Paz	Bentonita sódica	Caolín
(%)			
Cu	4.38	0	0
SiO₂	33.8	64.0	75.26
Al₂O₃	2.8	20.5	17.78
Fe₂O₃	20.27	1.5	0.19
MgO	1.17	2.0	ND
CaO	17.32	0.5	0.32
Na₂O	0.2	1.5	0.13
K₂O	0.24	0.2	0.17

4.2 Difractogramas de muestras de cabeza.

Los resultados de los difractogramas se muestran en las Figuras 34, 35 y 36. Obteniéndose que la calcopirita es la única especie de Cu y como especies de Al en la muestra de La Paz se encontraron a la microclina, albita y muscovita.

En la muestra de bentonita se observó a la montmorillonita con Na, Ca y agua de cristalización, además la muestra contiene albita, ortoclasa, cuarzo, yeso y una especie poco conocida de Mg y Fe.

Finalmente en la muestra del caolín aparece la caolinita, cuarzo y polimorfos de cuarzo como especies de mayor concentración, lo cual fue identificado mediante análisis químicos, dolomita como portador de Ca y egirina (un piroxeno poco común) como única especie de Fe en la muestra.

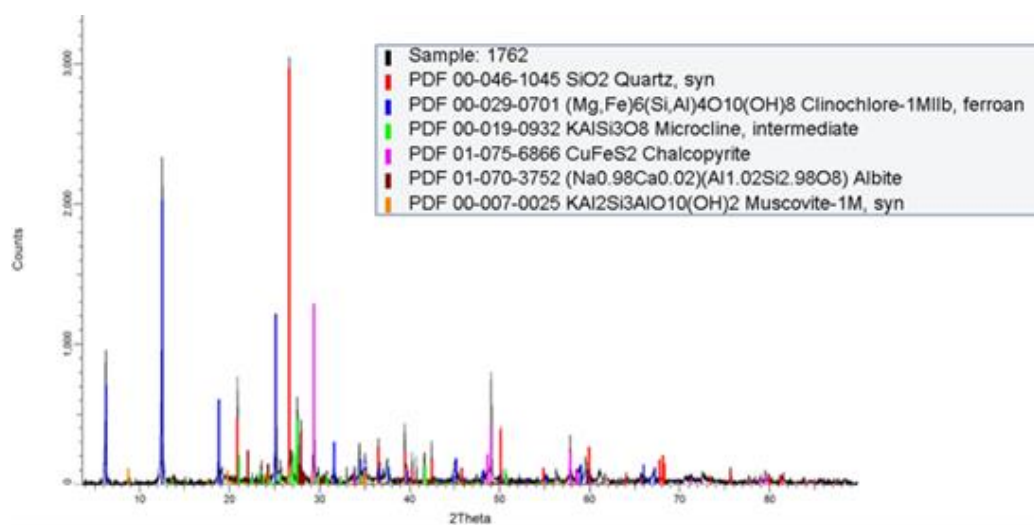


Figura 34. Difractograma de muestra de cabeza “La Paz”.

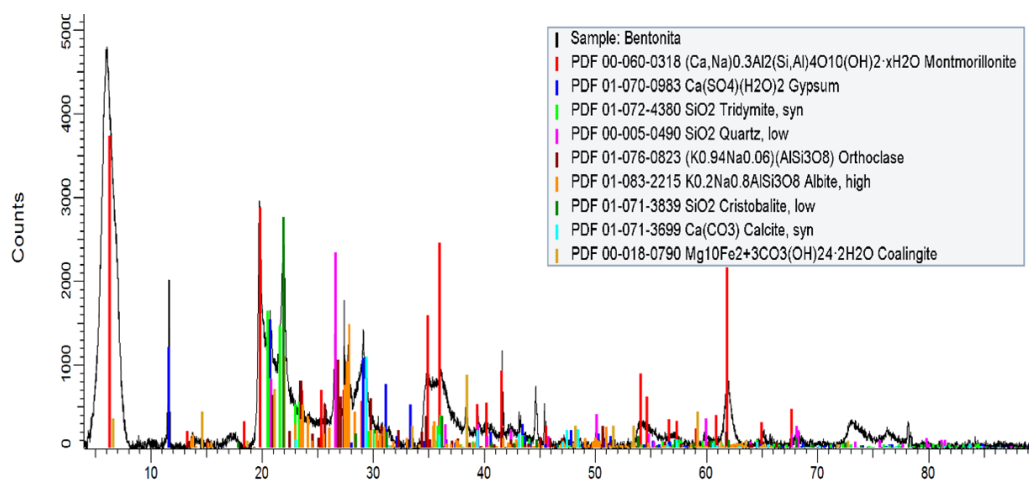


Figura 35. Difractograma de muestra de cabeza “bentonita sódica”.

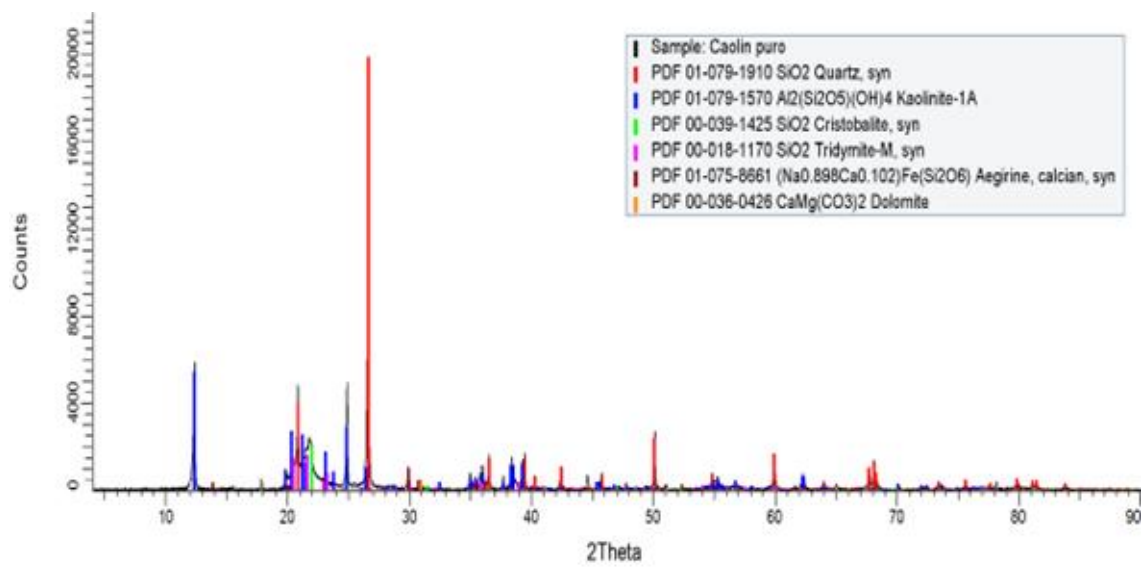


Figura 36. Difractograma de muestra de cabeza “caolín”.

En las figuras 37 y 38 se muestran los difractogramas con los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo de especies minerales contenidas en las muestras de caolín y bentonita, respectivamente, indicando que la muestra de caolín contiene un 34.4% en peso de caolinita y la muestra de bentonita contiene un 39.4% de montmorillonita. En la muestra de caolín la otra especie que predomina es el cuarzo con un 40.1% mientras que en la muestra de bentonita predominan especies como la ortoclasa, albita y yeso entre otras.

Cabe mencionar que los resultados semicuantitativos son útiles para obtener la proporción aproximada de las especies minerales en las muestras, sin embargo, en este estudio fue crucial determinar la concentración de arcillas real en cada muestra para la elaboración de las mezclas de estudio. Por lo que dichos resultados solo fueron tomados como referencia de la proporción de las especies presentes, para un posterior análisis de reconstrucción mineralógica de las especies de interés. Ver sección 4.4 análisis mineralógico porcentual de las muestras arcillosas.

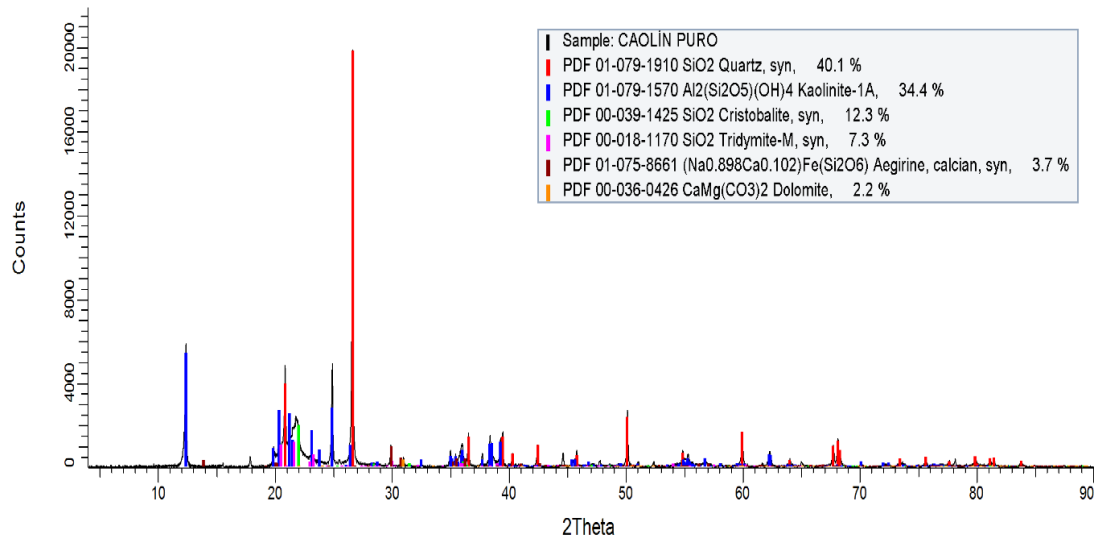


Figura 37. Difractograma de la muestra de caolín con análisis semicuantitativo de las especies minerales.

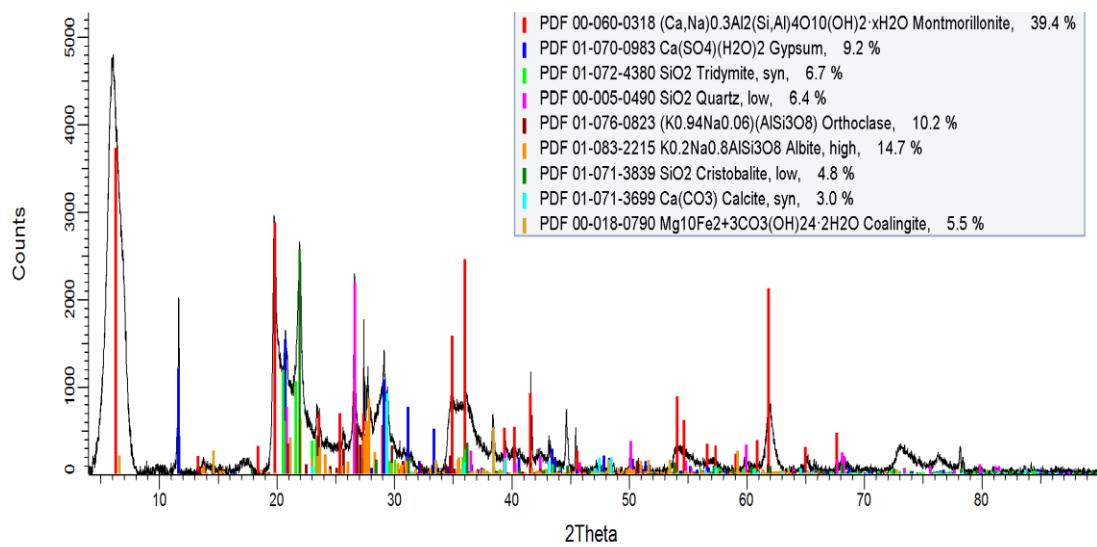


Figura 38. Difractograma de la muestra de Bentonita con análisis semicuantitativo de las especies minerales.

4.3 Análisis de imágenes mediante MEB de muestras de cabeza.

El objetivo de la caracterización mineralógica mediante análisis de imágenes con MEB fue la de observar aquellas especies minerales de interés que pudieron no haber sido detectadas por DRX debido a su baja concentración. Las especies minerales de interés en La Paz a observar por esta técnica fueron los sulfuros debido a que tienen diferentes comportamientos de flotación, mientras que las especies minerales de interés en las muestras arcillosas fueron principalmente la montmorillonita y caolinita u otros minerales de arcilla que intervengan en el estudio.

En la Figura 39 se observa la vista de una partícula de calcopirita y el espectro típico de este mineral con EDS. Sin embargo, a pesar de que por difracción de rayos X sólo se detectó calcopirita en la muestra, por MEB-EDS también se encontraron partículas de bornita, (Figura 40) las cuales fueron diferenciadas por el espectro característico de este mineral (Aragón 2021). Sin embargo, se observó poca abundancia de partículas de bornita en comparación con partículas de calcopirita, por lo que para simplicidad del estudio se considera que la especie de cobre de interés en la flotación es la calcopirita.

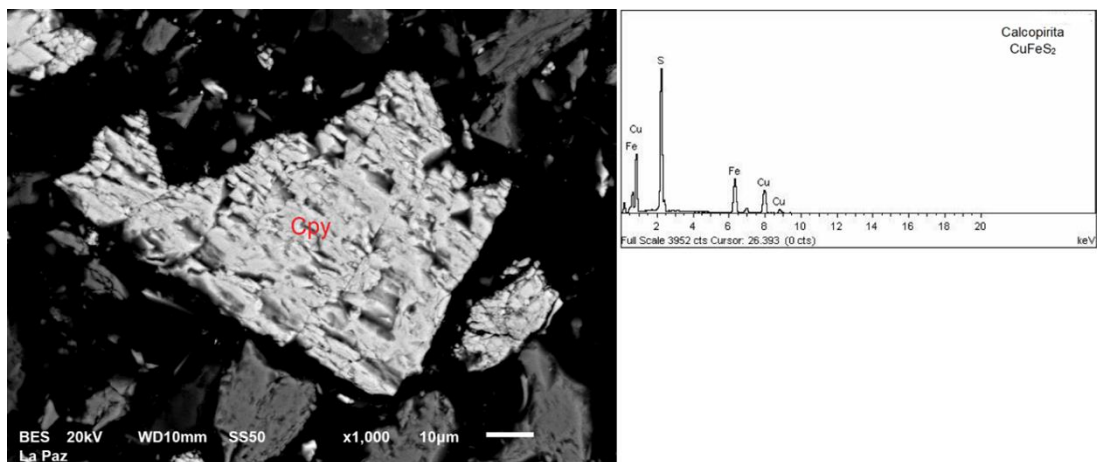


Figura 39. Partícula de calcopirita y espectro con EDS en la muestra La Paz.

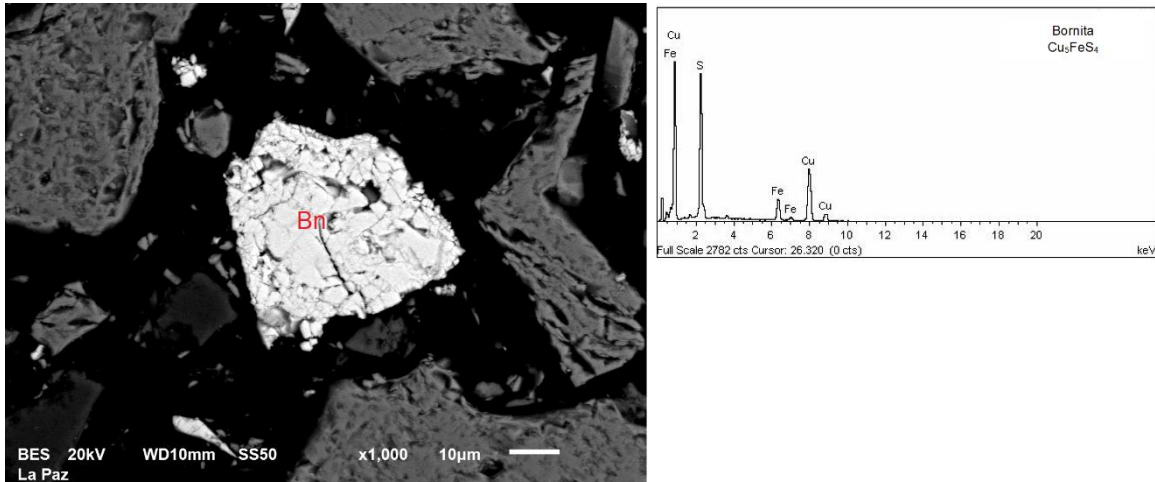


Figura 40. Partícula de bornita y espectro obtenido con EDS en la muestra La Paz.

Como ganga sulfurosa se observó la presencia de pirita (Figura 41) y como ganga no sulfurosa se encontró calcita, cuarzo, un filossilicato pudiéndose tratar de muscovita y finalmente se identificaron especies ricas en bismuto y arsénico los cuales son elementos indeseables en el procesamiento de minerales por quitarle valor a los concentrados producidos.

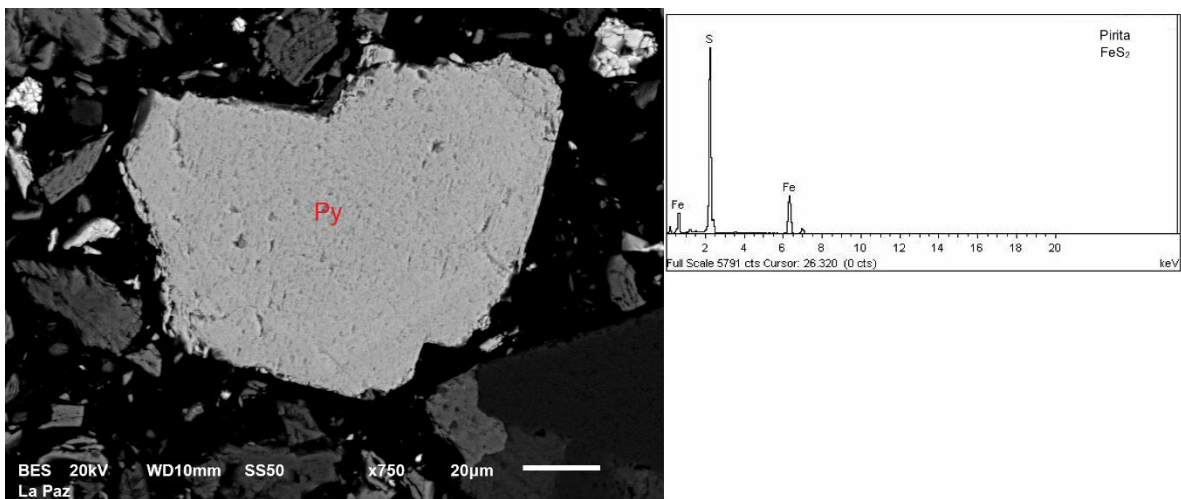


Figura 41. Partícula de pirita y espectro obtenido con EDS en la muestra de La Paz.

En el caso de las muestras arcillosas de, bentonita y caolín se realizaron mapeos para identificar los elementos en mayor proporción y con base en su contenido definir en que especies minerales estaban presentes (Figuras 42 y 43). En ambas figuras el color verde representa al Al y el color rojo al Si. Mediante EDS se demostró que las partículas rojas en su totalidad eran de cuarzo, mientras que las partículas verdes de tamaño inferior representaban a los minerales de arcilla. También se pudo definir por EDS a las partículas que representan a la albita y ortoclasa en estas muestras, ello con base en su similitud al cuarzo pero con contenido de Al. Por otro, el mapeo en azul en la muestra de bentonita representa al Mg y en el caolín al K. Además no se encontraron otros minerales de arcilla que pudieran intervenir en el propósito de estudio.

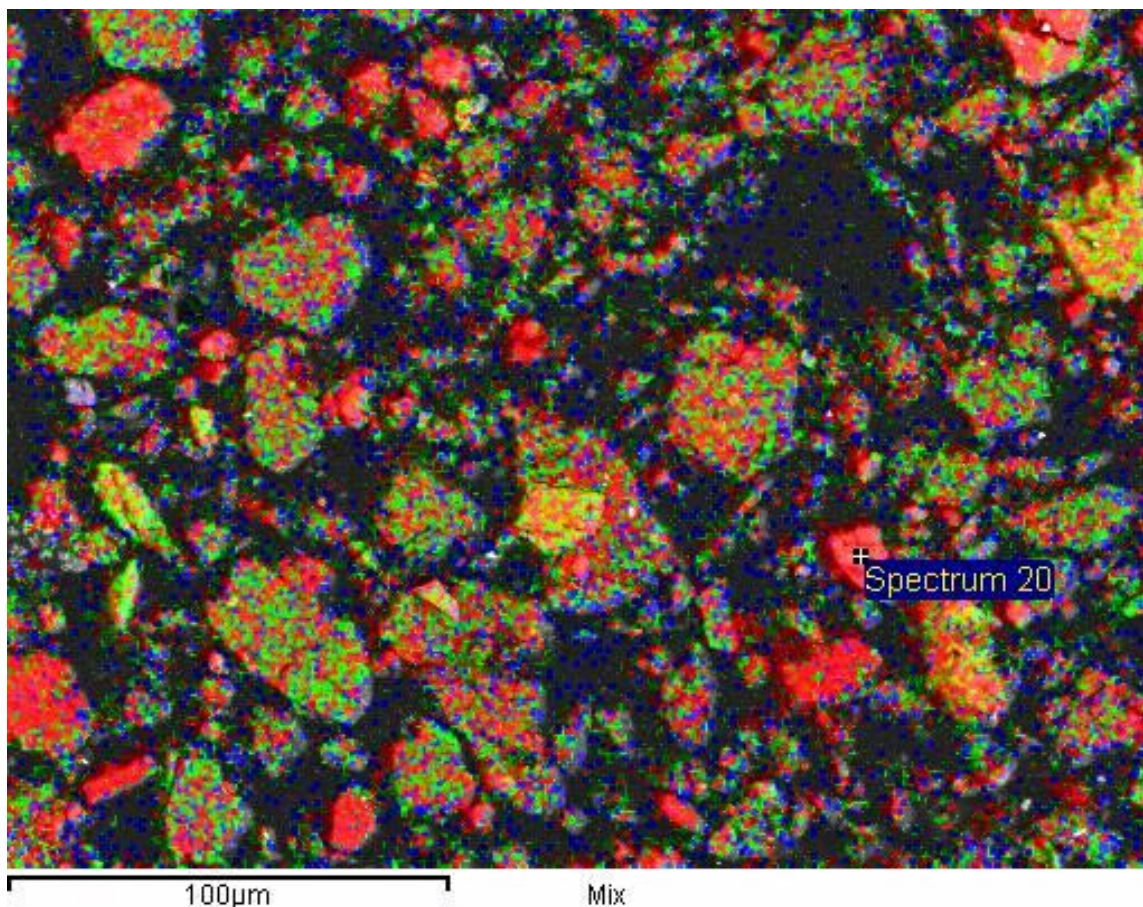


Figura 42. Mapeo elemental de la muestra de bentonita. Los puntos de color verde representan al Al, los de color rojo al Si y los de color azul al Mg.

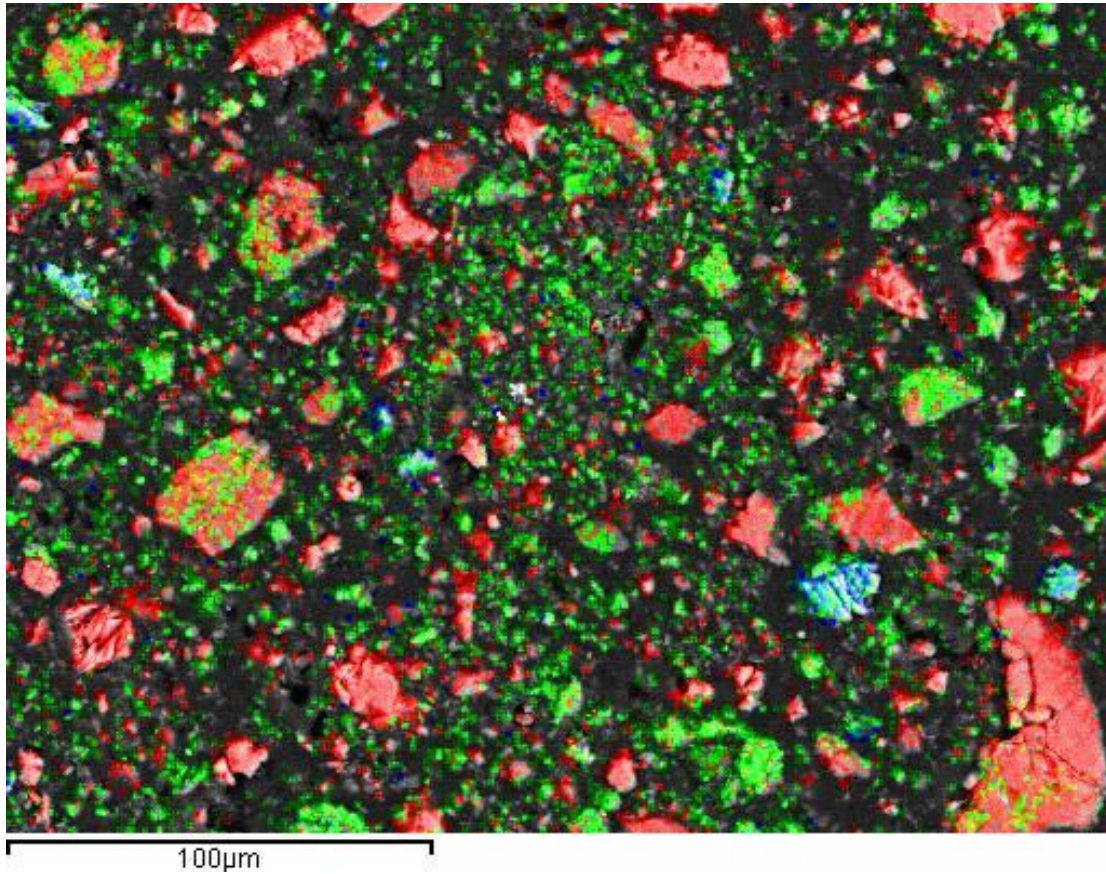


Figura 43. Mapeo elemental de la muestra de caolín. Los puntos de color verde representan al Al, los de color rojo al Si y los de color azul al K.

La caracterización mineralógica por MEB de muestras arcillosas es compleja y según Aragón (2021) no se recomienda la reconstrucción mineralógica en este tipo de muestras por lo cual no fue posible identificar cuantitativamente la concentración de montmorillonita y caolinita mediante microscopía electrónica de barrido.

4.4 Análisis mineralógico porcentual de las muestras arcillosas

Debido a que no se cuenta con minerales puros de montmorillonita y caolinita sino de muestras que contienen a estos minerales, es muy importante conocer la concentración real de dicho mineral para la correcta realización de las mezclas que serán empleadas en los estudios de flotación y reología.

Según DRX y MEB-EDS los principales minerales que contiene la muestra de bentonita se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Principales especies minerales de la muestra de bentonita.

Minerales Considerados	Fórmula	PM (g/mol)
Montmorillonita	1. $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2. $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0.7}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	>360 (Se usa la fórmula 1 para fines prácticos) pero puede contener cationes entre sus capas y sustituciones iónicas y aumentar este peso)
Cuarzo	SiO_2	60.1
Ortoclasa	$6\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{K}_2\text{O}$	556.6
Albita	$6\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$	524.4

La concentración en porcentaje en peso de la ortoclasa (or) y albita (ab) pueden cuantificarse directamente mediante los resultados de análisis químicos de la Tabla 5. Nótese que la montmorillonita también puede contener Na entre sus capas y no es tan correcto calcularse directamente, sin embargo, si será un buen aproximado ya que no es el elemento distintivo de la montmorillonita, pero sí de la albita.

$$\% \text{ or} = (\% \text{ K}_2\text{O en la muestra}) \left(\frac{\text{PM de or}}{\text{PM de K}_2\text{O}} \right)$$

$$\% \text{ or} = (0.2) \left(\frac{556.6}{94.0} \right) = 1.2\%$$

$$\% ab = (\% Na_2O \text{ en la muestra}) \left(\frac{PM \text{ de } ab}{PM \text{ de } Na_2O} \right)$$

$$\% ab = (1.5) \left(\frac{524.4}{62.0} \right) = \mathbf{12.7\%}$$

Posteriormente se deberá distribuir el contenido de Al_2O_3 entre los minerales que lo comparten para obtener la concentración de montmorillonita (mt) en la muestra.

$$\% Al_2O_3 \text{ en or} = (\% \text{ de or en la muestra}) \left(\frac{1 * PM \text{ de } Al_2O_3}{PM \text{ de la or}} \right)$$

$$\% Al_2O_3 \text{ en or} = (1.18) \left(\frac{101.9}{556.6} \right) = 0.22\%$$

$$\% Al_2O_3 \text{ en ab} = (\% \text{ de ab en la muestra}) \left(\frac{1 * PM \text{ de } Al_2O_3}{PM \text{ de ab}} \right)$$

$$\% Al_2O_3 \text{ en la albita} = (12.68) \left(\frac{101.9}{525.4} \right) = 2.46\%$$

$$\% Al_2O_3 \text{ en mt} = Al_2O_3 \text{ total} - Al_2O_3 \text{ en or} - Al_2O_3 \text{ en ab}$$

$$\% Al_2O_3 \text{ en mt} = 20.5 - 0.22 - 2.46 = 17.82\%$$

$$\% mt = (\% Al_2O_3 \text{ en mt}) \left(\frac{PM \text{ de } mt}{PM \text{ de } Al_2O_3} \right)$$

$$\% mt = (17.82) \left(\frac{360}{101.9} \right) = \mathbf{63\%}$$

Nuevamente debemos distribuir la cantidad de SiO₂ entre las 4 especies que lo contienen para obtener la concentración de cuarzo en la muestra.

$$\%SiO_2 \text{ en or} = (\% \text{ de or en la muestra}) \left(\frac{6 * PM \text{ del } SiO_2}{PM \text{ de la or}} \right)$$

$$\%SiO_2 \text{ en ortoclasa} = (1.18) \left(\frac{6 * 60.1}{556.6} \right) = 0.76\%$$

$$\%SiO_2 \text{ en la ab} = (\% \text{ de ab en la muestra}) \left(\frac{6 * PM \text{ del } SiO_2}{PM \text{ de la ab}} \right)$$

$$\%SiO_2 \text{ en la albita} = (12.68) \left(\frac{6 * 60.1}{524.4} \right) = 8.72\%$$

$$\%SiO_2 \text{ en mt} = (\% \text{ de mt en la muestra}) \left(\frac{4 * PM \text{ del } SiO_2}{PM \text{ de la mt}} \right)$$

$$\%SiO_2 \text{ en mt} = (63.0) \left(\frac{4 * 60.1}{360} \right) = 42.07\%$$

$$\%Cuarzo = 64.0 - 42.07 - 8.72 - 0.76 = \mathbf{12.5\%}$$

Otras especies que aparecen en DRX son el yeso y la calcita, sin embargo, mediante análisis químicos de SO₄ y CaO se demuestra que están en baja concentración.

$$\% \text{ yeso} = (\% SO_4 \text{ en la muestra}) \left(\frac{PM \text{ del yeso}}{PM \text{ del } SO_4} \right)$$

$$\% \text{ yeso} = (\%0.86) \left(\frac{172.1}{96} \right) = 1.54$$

$$\% \text{ Calcita} = (\% \text{CaO en la muestra}) \left(\frac{\text{PM de la calcita}}{\text{PM del CaO}} \right)$$

$$\% \text{ Calcita} = (0.5) \left(\frac{100.1}{56.1} \right) = 0.89$$

Nótese que se realizó el análisis mineralógico sólo para las especies que se confirmaron mediante las 3 técnicas de caracterización, sin embargo, la concentración de 63% de montmorillonita sólo es aproximada, ya que este mineral también puede contener, Fe, Mg, Ca y Na, además del contenido variable de moléculas de agua. Todo esto puede incrementar el contenido en %wt de la arcilla, sin embargo, para fines prácticos se asume que la bentonita tiene al menos un 63 % de montmorillonita, con un límite superior desconocido.

Para la muestra de caolín, se identificaron principalmente 3 especies en las técnicas de caracterización (Tabla 7).

Tabla 7. Principales especies minerales de la muestra de caolín.

Minerales Considerados	Fórmula	PM (g/mol)
Caolinita	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	258.1
Cuarzo	SiO_2	60.1

Debido a que esta muestra es en su mayoría caolinita (kt) y cuarzo (Qz) se puede calcular directamente la concentración de caolinita mediante el análisis químico del Al

$$\% \text{kt} = (\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ en la muestra}) \left(\frac{\text{PM de la kt}}{\text{PM de Al}_2\text{O}_3} \right)$$

$$\%kt = (17.78) \left(\frac{258.1}{101.9} \right) = 45\%$$

La caolinita y el cuarzo tienen en común al SiO₂ por lo que hay que obtener cuanto SiO₂ le corresponde a cada especie.

$$\%SiO_2 \text{ en } kt = (\% \text{ de } kt \text{ en la muestra}) \left(\frac{2 * PM \text{ del } SiO_2}{PM \text{ de la } kt} \right)$$

$$\%SiO_2 \text{ en } kt = (45) \left(\frac{2 * (60.1)}{258.1} \right) = 21\%$$

Para calcular el % de cuarzo, restamos el SiO₂ total al % de SiO₂ en caolinita

$$\% Qz = \%SiO_2 \text{ Total} - \%SiO_2 \text{ en } kt$$

$$\% Qz = 75.26 - 21 = 54.3\%$$

Por la detección de Na, Ca y Fe mediante análisis químicos, existen otros minerales, sin embargo, en conjunto equivalen solamente al 0.7% restante de los ya calculados. Por lo tanto, esta muestra contiene 45% de caolinita, y 54.3% de cuarzo.

En la Tabla 8 se muestra el resumen de las especies minerales y las concentraciones en las que se encuentran en los materiales de estudio.

Tabla 8. Resumen de los contenidos de las especies minerales en cada muestra.

	La Paz		Bentonita sódica		Caolín	
	Especie mineral	(%wt.)	Especie mineral	(%wt.)	Especie mineral	(%wt.)
especies de cobre	calcopirita	12	montmorillonita	63	Cuarzo	54.3
			albita	12.7	Caolinita	45.0
ganga sulfurosa	pirita	22	cuarzo	12.5	Otras	0.7
ganga no sulfurosa	cuarzo	66	yeso	1.5		
	calcita		ortoclasa	1.2		
	Muscovita		calcita	0.9		
	Otros silicatos		Otras	8.2		
	Total	100	Total	100	Total	100

4.5 Distribuciones de tamaño de las muestras de estudio

La distribución de tamaños de molienda la cual corresponde a la alimentación al circuito de flotación del mineral La Paz se muestra en la Figura 44 la cual se obtuvo del trabajo de tesis de Aragón (2018) quien determinó que dicho mineral requería un tiempo de molienda de 15 minutos para obtener un 60% a -200 mallas.

Los resultados obtenidos del granulométrico de molienda a 15 minutos se muestran en la Tabla 9 que indican que el 80% del acumulado (-) o P_{80} se encuentra entre la malla 100 y 140 es decir entre 150 y 106 μm por lo que el tamaño de partícula correspondiente al P_{80} se obtuvo mediante interpolación lineal, siendo este valor de 121 μm .

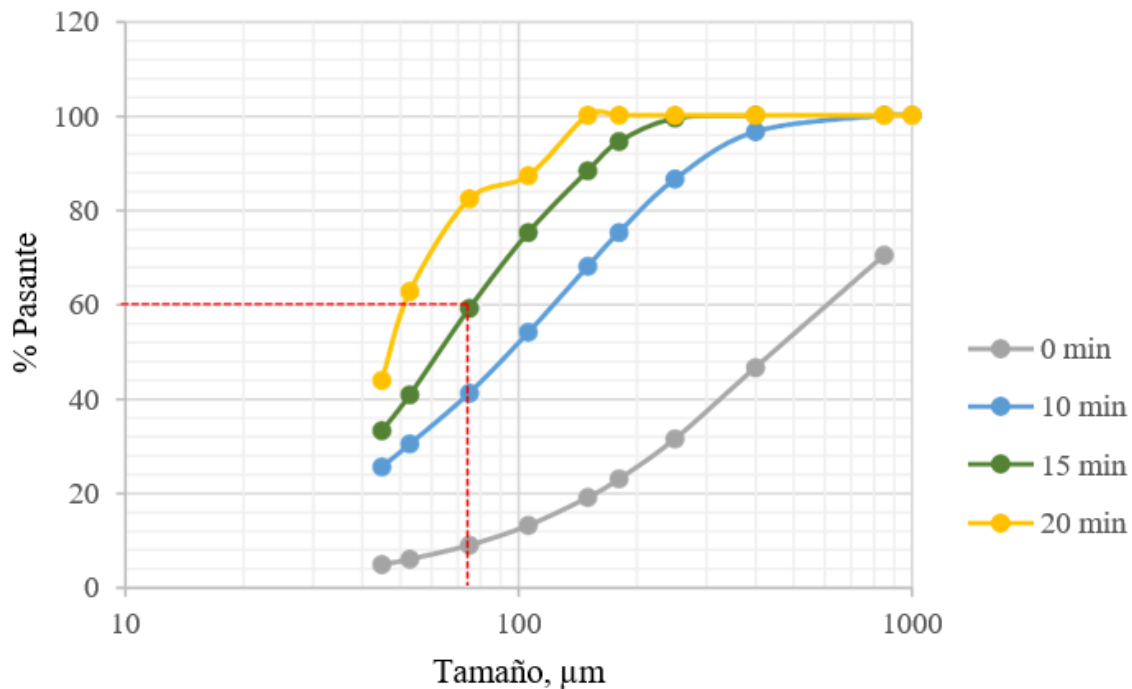


Figura 44. Distribución granulométrica a distintos tiempos de molienda (Aragón 2018).

Tabla 9. Granulometría de molienda al minuto 15 (Aragón 2018).

Fracción	Tamaño (µm)	Peso (g)	Peso (%)	Acumulado (-), (%)
+20	850	0	0	100.0
+40	400	0	0	100.0
+60	250	6.5	0.7	99.35
+80	180	49.7	5.0	94.38
+100	150	61.9	6.2	88.18
+140	106	130.3	13.0	75.5
+200	75	161.3	16.1	59.02
+270	53	182.7	18.3	40.75
+325	45	76.1	7.6	33.14
-325	-45	331.4	33.1	0

Por otro lado, las distribuciones de tamaño de las muestras arcillosas de caolín y bentonita se obtuvieron mediante el equipo Mastersizer 3000 y los resultados de dichos granulométricos

se presentan en las Figuras 45 y 46 respectivamente. Ambas muestras, presentan una distribución de tamaño similar entre 1 y 100 μm , tamaños inferiores a los obtenidos en el mineral de La Paz. Sin embargo, la curva granulométrica del caolín (Figura 45) muestra una mayor distribución de tamaños finos en comparación a la curva granulométrica de la bentonita (Figura 46), ya que el máximo en la curva del caolín se encuentra desplazada hacia la derecha en comparación a la curva de la bentonita. El tamaño fino de las partículas de arcilla sería similar al que se presenta naturalmente en asociación con los minerales de sulfuro, sin importar el P_{80} definido para estos, ya que por su origen sedimentario, las arcillas presentan naturalmente los tamaños finos aquí determinados.

En la Tabla 10 se presentan los resultados de análisis de tamaños de partículas obtenidos mediante el Mastersizer, los cuales indicaron que ambas muestras arcillosas tienen grandes áreas superficiales (siendo mayor en la muestra de caolín) debido a los tamaños pequeños de partículas que contienen las muestras.

Además se obtuvo un valor de D_{50} igual para ambas muestras de 9.43 μm el cual indica que el 50% del volumen total de las partículas se encuentra por debajo o por encima de ese tamaño, y al ser un tamaño tan pequeño se puede asumir que casi en su totalidad estas partículas les corresponden a los minerales de arcilla, caolinita en la muestra de caolín y montmorillonita en la muestra de bentonita. De manera análoga el D_{80} también representa el tamaño por debajo el cual se encuentran el 80% del volumen de las partículas, indicando que casi el total de la muestra de caolín tiene partículas inferiores a 23.6 μm y casi el total de la muestra de bentonita tiene partículas inferiores a 24.4 μm .

Tabla 10. Resultados de interés del Mastersizer 3000 para las muestras de caolín y bentonita.

	Caolín	Bentonita
Área superficial específica (m^2/kg)	1413	1013
D_{50} (μm)	9.43	9.43
D_{80} (μm)	23.6	24.4

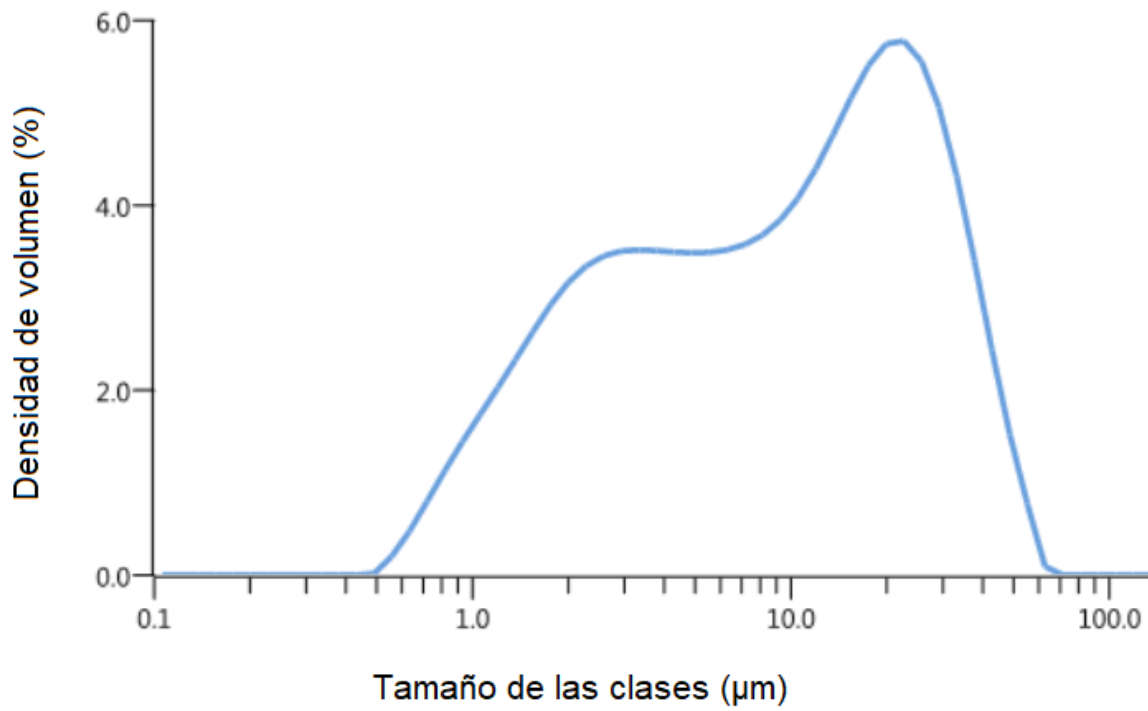


Figura 45. Distribución del tamaño de las partículas medido en el Mastersizer 3000 de la muestra de caolín.

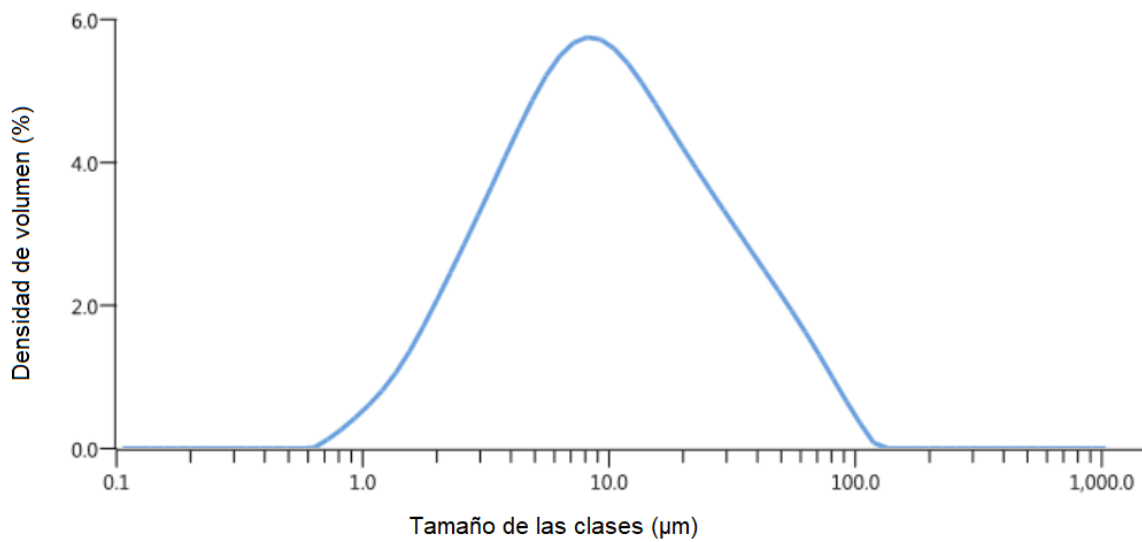


Figura 46. Distribución del tamaño de las partículas medido en el Mastersizer 3000 de la muestra de bentonita.

4.6 Elaboración de mezclas mediante diseño de experimentos

En la Tabla 11 se presentan los experimentos a realizar con base en el diseño de experimentos de mezclas generado a través del software Design Expert, indicando el contenido porcentual (% wt.) de cada componente en cada mezcla.

Tabla 11. Diseño de experimentos de mezclas generado por el software Design Expert.

Mezcla	% wt. de componentes		
	A	B	C
	La Paz	montmorillonita	caolinita
1	84.76	10.08	5.16
2	84.76	10.08	5.16
3	70	15	15
4	79.65	5.35	15
5	75.56	9.44	15
6	90.87	9.13	0
7	77.55	15	7.45
8	85	0	15
9	96.52	0	3.48
10	100	0	0
11	84.01	4.09	11.90
12	79.88	9.81	10.31
13	92.15	0	7.85
14	77.55	15	7.45
15	84.01	4.09	11.90
16	79.88	9.81	10.31
17	87.86	4.93	7.21
18	85	15	0
19	93	3.72	3.28
20	93	3.72	3.28

Sin embargo, como se especificó en la sección anterior, la bentonita contiene 63% de montmorillonita, mientras el caolín contiene 45% de caolinita. Por lo tanto, deberán calcularse los gramos equivalentes por componente para realizar las mezclas, con base en un

total de 1000g necesarios para cada una de las pruebas de flotación. Los resultados de los gramos por componente para las mezclas de flotación se muestran en la tabla 12 y se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones:

$$g_{B,i} = \frac{\%wt_i * 1000g}{63\%} \quad , \quad g_{C,i} = \frac{\%wt_i * 1000g}{45\%} \quad , \quad g_{A,i} = 1000g - g_{B,i} - g_{C,i}$$

El subíndice i se refiere a cada una de las mezclas y los denominadores de las primeras ecuaciones son la ley de cabeza de la montmorillonita y la caolinita respectivamente, mientras que la última ecuación mantiene la igualdad para que todas las mezclas den un total de 1000g. Es importante mencionar que las repeticiones se dan por que el modelo cúbico considera de manera determinante que estas pruebas pueden arrojar la mayor cantidad de resultados.

Finalmente, con base en los resultados de análisis químicos del porcentaje de Cu en la muestra de alimentación a flotación se puede obtener la ley de Cu calculada para cada muestra mediante:

$$\%Cu_i = \frac{g_{A,i} * 4.11\%}{1000g}$$

El valor de 4.11 es la ley de Cu de la muestra de alimentación a flotación, $g_{A,i}$ son los gramos de la muestra la paz para cada mezcla i y 1000g se refiere al total de la mezcla. Los resultados de las leyes calculadas de Cu se muestran en la Tabla 13.

Tabla 12. Masa en gramos de componentes para mezclas de flotación.

Mezcla	A	B	C	Suma
	La paz	Mt	Kt	g
1	724.35	159.97	115.68	1000
2	724.35	159.97	115.68	1000
3	425.58	238.10	336.32	1000
4	578.75	84.92	336.32	1000
5	513.79	149.89	336.32	1000
6	855.03	144.97	0.00	1000
7	594.76	238.10	167.14	1000
8	663.68	0	336.32	1000
9	921.89	0	78.11	1000
10	1000	0	0	1000
11	668.34	64.85	266.81	1000
12	613.04	155.69	231.27	1000
13	823.93	0	176.07	1000
14	594.76	238.10	167.14	1000
15	668.34	64.85	266.81	1000
16	613.04	155.69	231.27	1000
17	760.09	78.24	161.67	1000
18	761.90	238.10	0	1000
19	867	59.15	73.50	1000
20	867	59.15	73.50	1000

Tabla 13. Ley calculada de Cu para cada mezcla.

Mezcla	A	%Cu
	La paz	
1	724.35	2.98
2	724.35	2.98
3	425.58	1.75
4	578.75	2.38
5	513.79	2.11
6	855.03	3.51
7	594.76	2.44
8	663.68	2.73
9	921.89	3.79
10	1000	4.11

11	668.34	2.75
12	613.04	2.52
13	823.93	3.39
14	594.76	2.44
15	668.34	2.75
16	613.04	2.52
17	760.09	3.12
18	761.90	3.13
19	867.35	3.56
20	867.35	3.56

5. Efecto del contenido y tipo de minerales de arcilla en la reología de la pulpa.

El comportamiento reológico de las suspensiones analizado mediante los barridos de deformación de cada una de las muestras sin mezclar (La Paz, bentonita y caolín) se muestra en la Figura 47.

La suspensión de La Paz presentó un nulo comportamiento viscoelástico y por ende no presenta un esfuerzo de fluencia, por lo que el comportamiento de flujo de esta suspensión es newtoniano, es decir fluye fácilmente. En la gráfica (Figura 47) que corresponde a esta suspensión se observa que el módulo viscoso G'' se mantiene constante durante toda la rampa de deformación, mientras que para el módulo elástico G' se obtienen valores muy pequeños por debajo del 1% de deformación ($1E^{-6}$) y después de este punto se mantiene constante a una magnitud similar a G'' , esto quiere decir que al iniciar la prueba el reómetro detecta las partículas sólidas en suspensión pero conforme estas sedimentan por tener un tamaño de partícula grande (P_{80} de 121 μm) ambos módulos tienden a mantenerse constantes por el análisis del claro del agua.

Por otro lado, la suspensión de bentonita representa un comportamiento puramente viscoelástico ya que se obtuvo la región lineal viscoelástica (hasta 1% de deformación) y un esfuerzo de fluencia elevado. Esto se asume, ya que la forma de las curvas en color naranja (Figura 47) indica que durante la región lineal viscoelástica el valor del módulo elástico G' es mayor al módulo viscoso G'' , indicando resistencia a la fluidez de la suspensión. Posteriormente, se llega al límite de esta zona lineal donde se dice que ocurre el esfuerzo de fluencia y G' comienza a disminuir gradualmente, mientras G'' comienza a aumentar hasta que ambas curvas se cruzan y la suspensión se empieza a comportar como un líquido viscoso.

Por lo tanto, la muestra de bentonita presentará la mayor contribución elástica en las mezclas y esto se debe al contenido de montmorillonita, especie mineral de arcilla hinchable.

Finalmente, en la suspensión de caolín no se muestra un claro comportamiento viscoelástico, pero tampoco newtoniano. En la gráfica que corresponde a esta suspensión (Figura 47) se observa que por debajo de 2% de deformación, los valores de los módulos elástico G' y viscoso G'' se traslapan y por encima de esa deformación $G'' > G'$, lo que indica que las

partículas de la muestra de caolín no sedimentaron durante la prueba (D_{80} de $23.6 \mu\text{m}$) pero la contribución elástica de las partículas fue insignificante para generar un esfuerzo de fluencia elevado. Debido a que el mineral de arcilla presente en esta muestra es la caolinita, una arcilla no hinchable, tiene sentido que esta suspensión no presente un comportamiento viscoelástico, dependiendo su comportamiento reológico principalmente de las asociaciones entre partículas en la suspensión. Los efectos por asociaciones serán analizados mediante las pruebas de barridos de frecuencia.

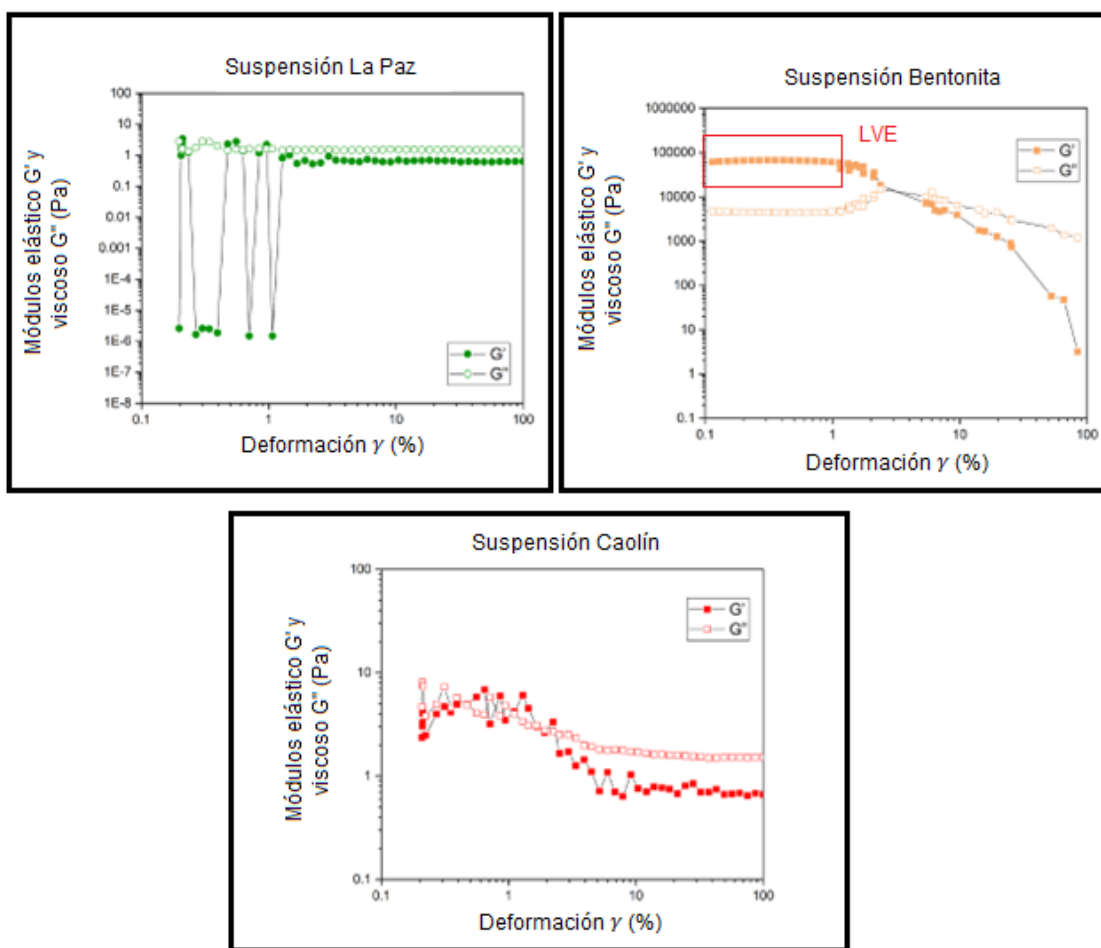


Figura 47. Barridos de deformación de las muestras sin mezclar. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos). El recuadro rojo corresponde a la región lineal viscoelástica LVE.

Los resultados de las pruebas reológicas de barridos de amplitud de las mezclas de estudio mostraron que todas las suspensiones que contienen montmorillonita presentan un comportamiento viscoelástico y esfuerzos de fluencia resaltando la importancia en la contribución viscoelástica de esta arcilla en cualquier suspensión mineral (las gráficas de las mezclas que presentaron comportamiento viscoelástico se muestran en el anexo).

En la Figura 48 se observan los barridos de deformación de las mezclas con la mayor concentración analizada de montmorillonita (15 % wt.) siendo estas la mezclas 3, 7, 14, y 18. En esta figura se observa que las suspensiones exhiben un claro comportamiento viscoelástico (altos valores del módulo elástico G') en la zona lineal viscoelástica LVE, donde además $G' > G''$ indica la resistencia a la fluidez de la suspensión. Cabe señalar que la extensión lineal de ambos módulos, siguen la misma tendencia que el punto de fluencia, la mínima fuerza que se necesita aplicar para que la pulpa empiece a fluir debido a la aplicación de la fuerza. Por debajo de este punto, la pulpa o suspensión permanece en reposo y no fluye.

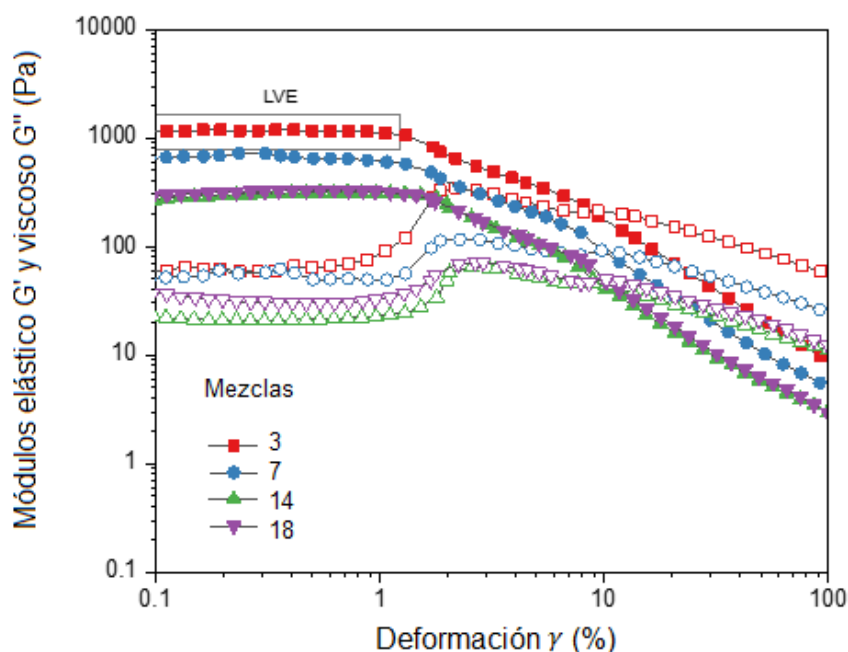


Figura 48. Barridos de deformación de las mezclas 3, 7, 14, y 18. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos). El recuadro corresponde a la región lineal viscoelástica LVE.

En la Figura 49 se presentan los resultados de los barridos de deformación de las mezclas 19 y 20 con la concentración de montmorillonita más baja analizada de 3.72 % wt, donde se observa que, a pesar de tener una baja concentración de arcillas, se exhibe un comportamiento viscoelástico. No obstante, el valor de G' en la región lineal viscoelástica para este contenido de arcillas es apenas de aprox. 10 Pa, a comparación de las mezclas con 15 % wt de montmorillonita (mezcla 18), donde los valores de G' son mucho mayores (aprox. 300 Pa), lo anterior sugiere una relación entre la concentración de montmorillonita y el módulo elástico G' . De hecho, este efecto no es exclusivo para la presencia de montmorillonita, ya que aún bajo una condición en la que se presentan ambas arcillas, el incremento del valor de G' es más importante, alcanzando valores de hasta aprox. 1000 Pa, cuando la mezcla contiene 15% de montmorillonita y 15% de caolinita (mezcla 3).

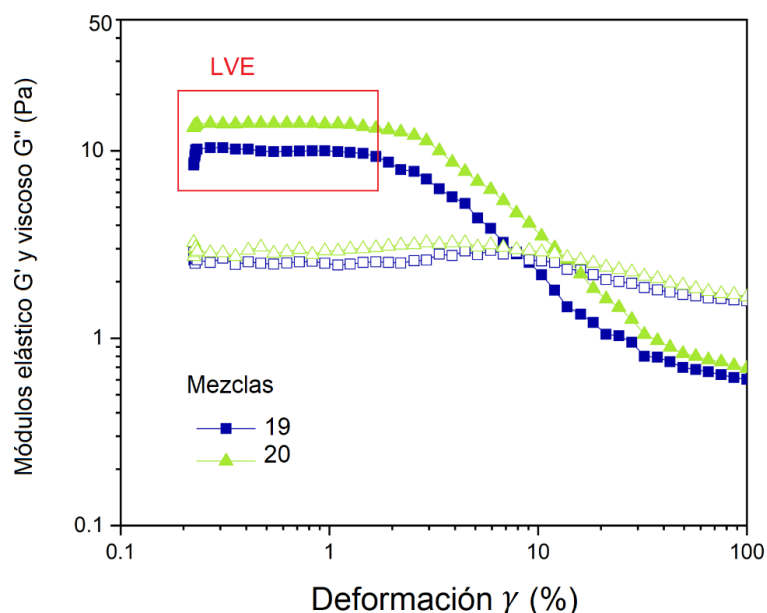


Figura 49. Barrido de deformación de las mezclas 19 y 20. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos). El recuadro corresponde a la región lineal viscoelástica LVE.

Como se describió anteriormente, la contribución elástica de la caolinita en las mezclas que contienen ambas arcillas también es importante. Sin embargo, en las mezclas en donde el

único mineral de arcilla presente es la caolinita (mezclas 8, 9 y 13) no se presenta un comportamiento de flujo viscoelástico.

En la Figura 50 se observan los barridos de deformación de las mezclas 8, 9 y 13 que contienen 15, 3.48 y 7.85 % wt de caolinita, respectivamente. En esta figura se observa que para estas concentraciones de caolinita no se obtiene un comportamiento de flujo viscoelástico, sino más bien la suspensión se comporta como un fluido newtoniano. Por lo tanto, la contribución elástica de la caolinita parece que sólo se presenta en combinación con la presencia de montmorillonita, posiblemente debido a que al combinar ambas arcillas aumenta la fracción volumétrica de partículas coloidales en la suspensión y el comportamiento de flujo tiende a ser más complejo.

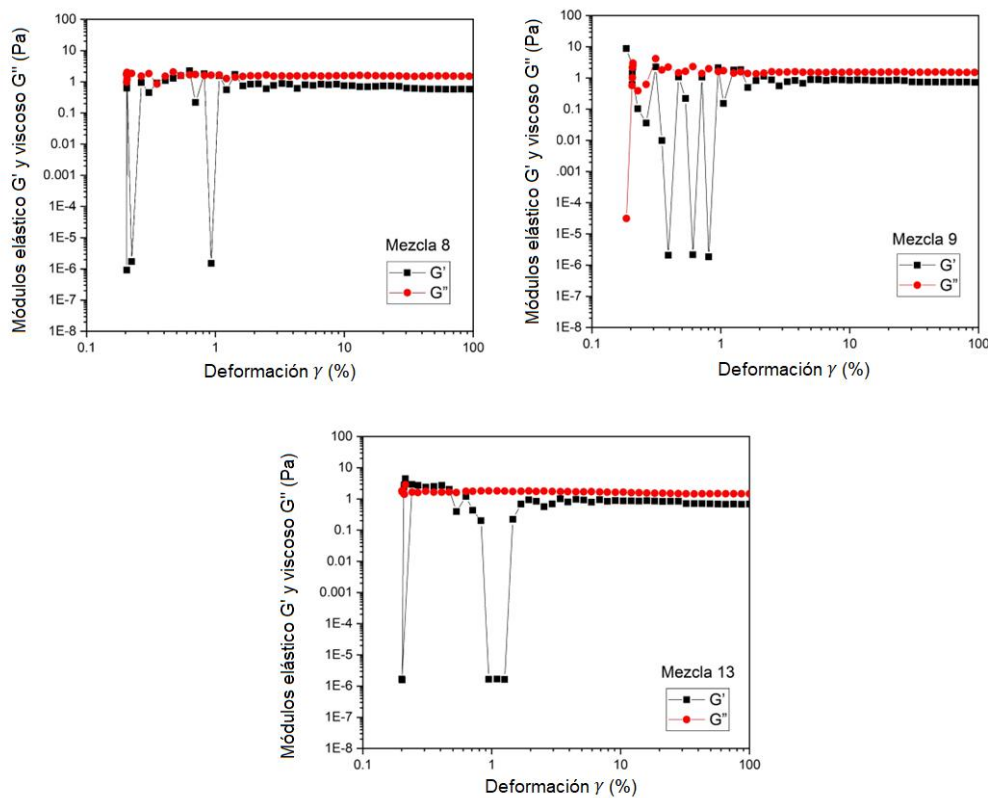


Figura 50. Barridos de deformación de las mezclas 8, 9 y 13. En el eje x se presenta la rampa de deformación γ (%) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos negros) y viscoso G'' (símbolos rojos).

Mientras que los barridos de deformación arrojan información reológica sobre la región lineal viscoelástica y esfuerzos de fluencia, a partir de los datos obtenidos con los barridos de frecuencia, se puede obtener el grado de dispersión o aglomeración de las partículas lo cual es de suma relevancia para evaluar el comportamiento reológico de las mezclas de estudio.

El comportamiento reológico de las suspensiones analizado mediante los barridos de frecuencia de cada una de las muestras sin mezclar (La Paz, bentonita y caolín) se muestra en la Figura 51. Los resultados indican que la suspensión La Paz es la que muestra la mayor dispersión de partículas, como lo señala la irregularidad de las curvas en color verde.

Caso contrario ocurre en la suspensión de bentonita, cuyos datos indican en todo momento que los valores del módulo elástico G' son mayores al módulo viscoso G'' (Pa), por lo que el comportamiento reológico de esta suspensión es la de un sólido viscoelástico. Además, la baja dependencia de ambos módulos con la frecuencia indica una elevada aglomeración de las partículas o que la pulpa con un comportamiento gelatinosa (Tadros 2010), por lo que es de esperarse una estabilidad de la suspensión en reposo.

Un comportamiento intermedio ocurre en la suspensión de caolín, indicando la presencia de interacciones entre partículas, pero con base en la pendiente de la curva se puede establecer que se trata de una suspensión más dispersa que la de montmorillonita. No obstante, a tiempos largos este sistema tiende a comportarse como un sistema newtoniano, como lo indica el valor de $G'' > G'$ a bajas frecuencias.

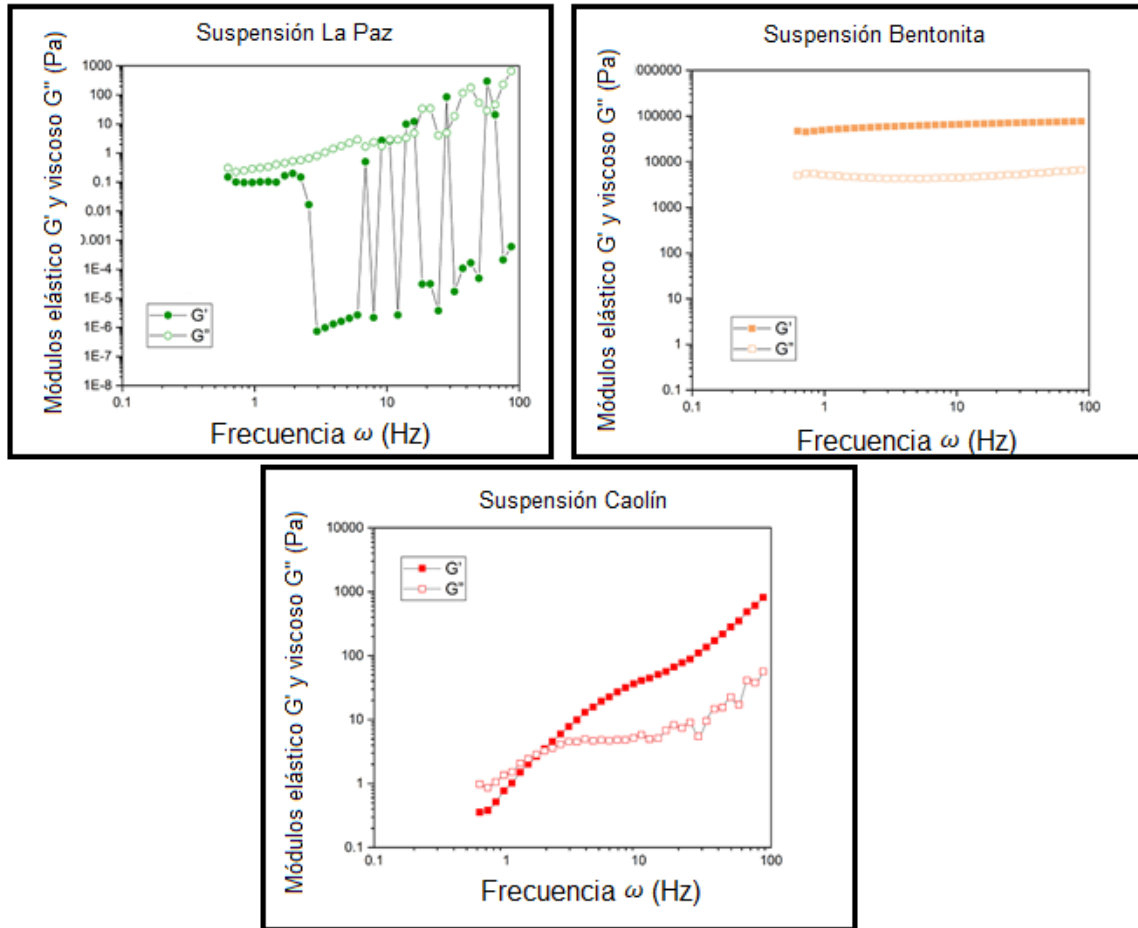


Figura 51. Barridos de frecuencia de las muestras sin mezclar. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos).

En la Figura 52 se muestran los barridos de deformación de las mezclas 3, 7, 14 y 18, las cuales corresponden al mayor contenido de montmorillonita (15% wt), y fueron las que más se acercaron a un comportamiento de sólido viscoelástico de Kelvin, es decir el módulo elástico G' muestra poca dependencia con la frecuencia y sus valores son mayores en todo momento a los del módulo viscoso G'' . Nuevamente la mezcla 3 que contiene 15% de montmorillonita y 15% de caolinita es la que exhibe mayores valores del módulo elástico G' , indicando una alta aglomeración de partículas. Recordemos que el estado de aglomeración de las partículas puede modificarse mediante el control de las variables de la suspensión como pH, presencia de electrolitos y el contenido de sólidos de la suspensión. Sin embargo, ninguna de estas variables estuvo siendo modificada durante este estudio. No obstante, el pH de la pulpa presentó variaciones (entre 6 a 8.5) en función de la composición del contenido

de ambas arcillas. Cabe señalar que este intervalo de pH esta más cercano a la neutralidad, que a los valores de 4 o 10.5, para los cuales Shoaib et al. (2022) describen efectos sobre las interacciones entre las arcillas presentes en las mezclas. Por lo que la variación del comportamiento viscoelástico de las pulpas se puede asociar principalmente a interacciones entre partículas basadas a la fracción coloidal de cada mezcla, como se describió anteriormente. Por lo tanto, se comprueba que el comportamiento reológico gobernado por las partículas en suspensión no sólo se debe a la concentración de sólidos sino también a las interacciones, ya que se pueden tener pulpas minerales con 33% de sólidos y comportamientos reológicos distintos.

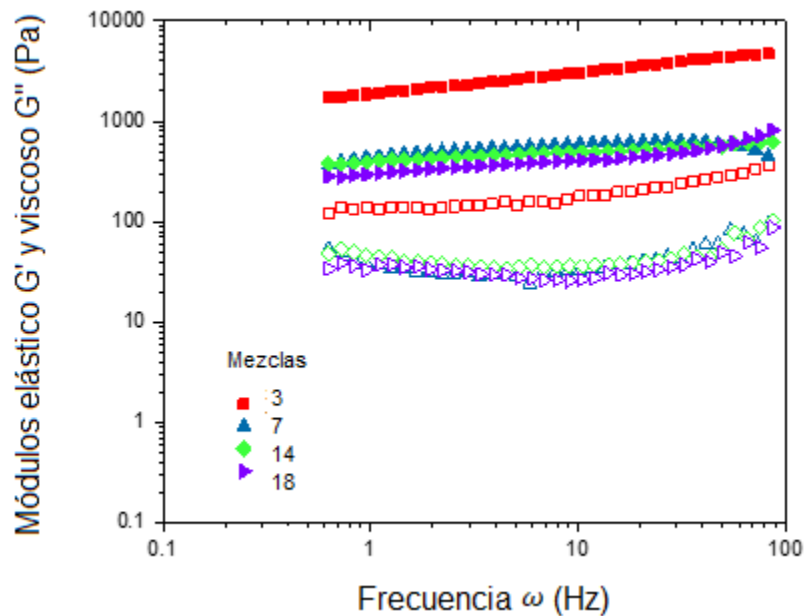


Figura 52. Barridos de frecuencia de las mezclas 3, 7, 14 y 18. Mezclas con comportamiento aproximado al sólido viscoelástico de Kelvin. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos sólidos) y viscoso G'' (símbolos huecos).

Cabe señalar que ninguna de las mezclas presentó un comportamiento líquido viscoelástico de Maxwell, sin embargo, a bajo contenido de arcillas (mezclas 11, 15, 19 y 20, Figura 53) se observa que a tiempos prolongados (bajas frecuencias) la suspensión tendrá un comportamiento líquido, ya que se observa la tendencia de que el módulo viscoso G'' tiende

a aumentar y el módulo elástico G' a disminuir. Además, por la pendiente de las curvas se puede asumir que estas mezclas tienen un menor grado de aglomeración a las de la Figura 52.

Los barridos de frecuencia de las mezclas con comportamientos viscoelásticos se muestran en los anexos.

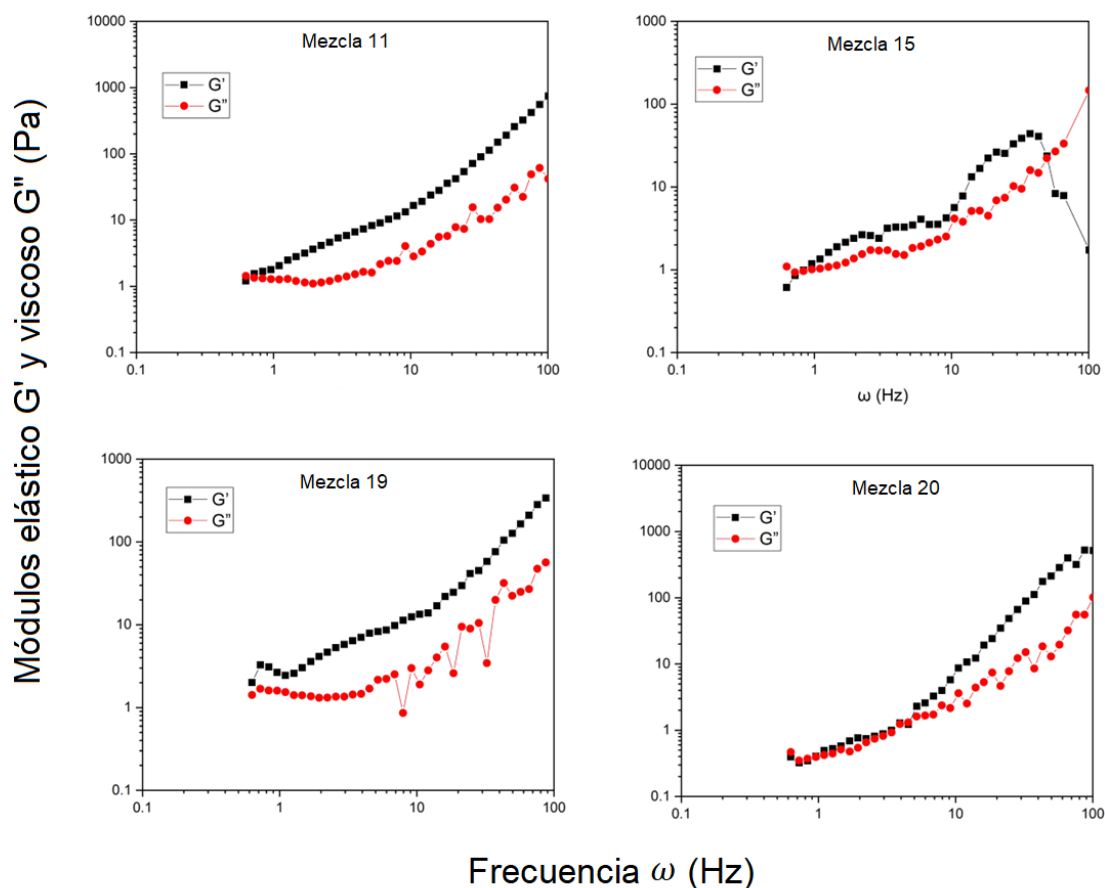


Figura 53. Barridos de frecuencias de las mezclas 11, 15, 19 y 20. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos negros) y viscoso G'' (símbolos rojos).

Finalmente, en la Figura 54 se muestran los barridos de frecuencia de las mezclas 8, 9 y 13 que sólo contienen caolinita como mineral de arcilla, no observándose un comportamiento viscoelástico, por lo que se asume que las partículas están dispersas y la pulpa fluye fácilmente, lo que indica que no habrá problemas en la flotación para estas mezclas.

Lo anterior confirma que la montmorillonita es el mineral de arcilla con mayor contribución elástica en las pulpas, no sólo por las interacciones E-F y E-E entre sus partículas, sino también porque al ser un mineral hinchable afecta el módulo elástico. Por otro lado, aunque la caolinita tiende a aglomerarse por interacciones F-F, al no ser un mineral hinchable disminuye su efecto sobre el módulo elástico.

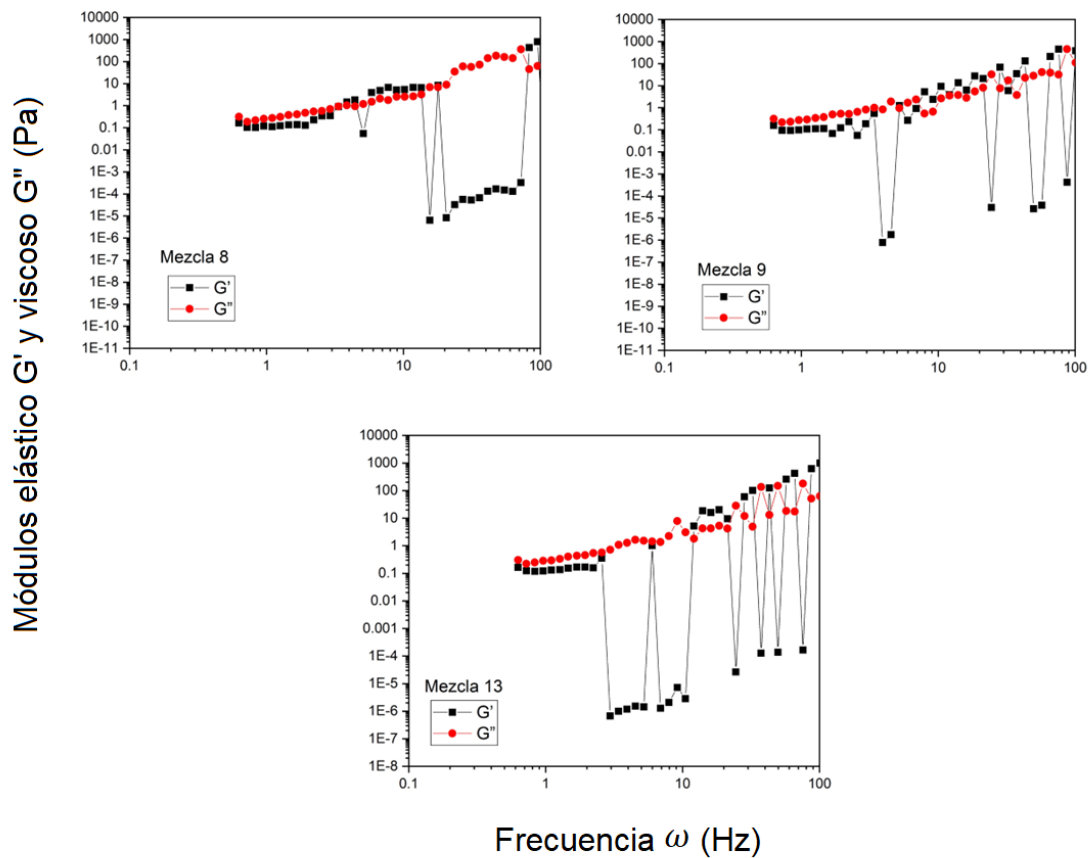


Figura 54. Barridos de frecuencia de las mezclas 8, 9 y 13. En el eje x se presenta la rampa de frecuencia ω (Hz) y en el eje y los módulos elástico G' (símbolos negros) y viscoso G'' (símbolos rojos).

5.1 Correlaciones de parámetros reológicos en función de la concentración de arcillas para predecir desempeños de flotación.

Mediante el software de Design Expert se analizó la variable de respuesta $\tan\delta$ en función de la concentración de las arcillas. (Tabla 14). Se tomó el valor de $\tan\delta$ a una frecuencia de 1 Hz para hacer la comparación entre mezclas. Una vez que indicamos los resultados experimentales en el software se puede realizar el análisis estadístico y gráfico, además de poder realizar la optimización de variables y predicción de datos.

Tabla 14. Datos experimentales de la variable: respuesta $\tan\delta$ a ingresar al software de Design Expert.

Mezcla	Componente A: La Paz (%)	Componente B: Montmorillonita (%)	Componente C: Caolinita (%)	Variable de respuesta $\tan\delta$
1	84.76	10.08	5.16	0.07
2	84.76	10.08	5.16	0.07
3	70	15	15	0.07
4	79.65	5.35	15	0.14
5	75.56	9.44	15	0.12
6	90.87	9.13	0	0.11
7	77.55	15	7.45	0.08
8	85	0	15	2.52
9	96.52	0	3.48	2.70
10	100.00	0	0	3.00
11	84.01	4.09	11.90	0.62
12	79.88	9.81	10.31	0.13
13	92.15	0	7.85	2.24
14	77.55	15	7.45	0.11
15	84.01	4.09	11.90	0.76
16	79.88	9.81	10.31	0.14
17	87.86	4.93	7.21	0.18
18	85	15	0	0.12
19	93	3.72	3.28	0.63
20	93	3.72	3.28	0.85

Una vez que alimentamos los resultados experimentales de las respuestas evaluadas en el software se puede realizar el análisis. En la Tabla 15 se indica el resumen del ajuste, en esta parte nos daremos cuenta si el modelo del diseño que seleccionamos es adecuado, en este caso se seleccionó inicialmente un modelo cúbico y en el análisis si se sugiere este diseño.

Si inicialmente se hubiera seleccionado un modelo lineal o cuadrático, en esta parte del análisis, se indicaría que hay falta de ajuste y se tendría que realizar otro diseño de un orden mayor.

Tabla 15. Resumen de ajuste, variable: respuesta tan δ ,

Modelo	Secuencial Valor-p	Falta de ajuste Valor-p	R ² Ajuste	R ² Predicción	
Lineal	0.0001	0.0002	0.6076	0.4754	
Cuadrático	< 0.0001	0.0056	0.9109	0.8407	
Cúbico especial	0.1679	0.0063	0.9176	0.8579	
Cúbico	0.0007	0.1203	0.9793	0.9072	Sugerido
Sp cuartico vs cuadrático	0.1319	0.0081	0.9306	0.4124	
Cuartico vs cúbico	0.1203		0.9899		Sugerido
Cuartico vs sp cuartico	0.0081		0.9899		

Posteriormente indicamos nuevamente el orden del diseño y el tipo de modelo para el análisis de los datos, siendo el de Scheffe el más común y el seleccionado en este caso.

Después de seleccionar el tipo de modelo, el software podrá realizar el análisis de varianza o (ANOVA), cuyo análisis estadístico es de suma importancia para tomar como válidos los datos experimentales obtenidos. Para poder continuar con el diagnóstico de datos, en este análisis debe indicar que el modelo es significativo con un valor p de al menos 0.001 como se muestra en la Tabla 16, además de obtener la desviación estándar y la R² (cuyo valor debe ser cercano a la unidad) del sistema (Tabla 17).

Previo a las gráficas de resultados se puede observar el diagnóstico de los datos, esta parte es muy importante ya que aquí podremos saber si el resultado de la variable de respuesta de alguna repetición no es coherente con el resto y podremos tomar la decisión de descartar esos datos o repetir la prueba.

Tabla 16. ANOVA para modelo cúbico, variable: respuesta tan δ . Valor-p < 0.001 indican efecto significativo del factor.

	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-P	
Modelo	18.77	9	2.09	100.83	< 0.0001	Significativo
Mezcla lineal	12.31	2	6.16	297.69	< 0.0001	
AB	0.2074	1	0.2074	10.03	0.0100	
AC	0.0136	1	0.0136	0.6584	0.4360	
BC	0.1590	1	0.1590	7.69	0.0197	
ABC	0.3418	1	0.3418	16.52	0.0023	
AB(A-B)	0.7560	1	0.7560	36.55	0.0001	
AC(A-C)	0.0448	1	0.0448	2.16	0.1720	
BC(B-C)	0.2241	1	0.2241	10.83	0.0081	
Residual	0.2068	10	0.0207			
Falta de ajuste	0.1563	5	0.0313	3.09	0.1203	No significativo
Error puro	0.0505	5	0.0101			
Cor Total	18.98	19				

Tabla 17. Ajustes estadísticos, variable: respuesta tan δ .

Desviación estándar	0.1438	R²	0.9891
Mean	0.7417	R² Ajuste	0.9793
C.V. %	19.39	R² Predicción	0.9072
		Precisión Adeq.	29.4073

A partir del valor-p del ANOVA (Tabla 14) podemos decir que el modelo de $\tan\delta$ es altamente significativo y la mezcla de los efectos lineales de cada componente de la mezcla también lo es. Adicionalmente, se indica que las interacciones La Paz-Montmorillonita (AB), La Paz-Caolinita (AC) y Montmorillonita-Caolinita (BC) son significativos, así como lo son diversas combinaciones.

En la Figura 55 se presenta la gráfica ternaria de superficies y contornos para la repuesta de $\tan\delta$. En la zona azul intensa se encuentran los valores mínimos obtenidos para $\tan\delta$, siendo estos menores de 1 para un valor aproximado de 3% de montmorillonita, siendo la caolinita sin efecto para este valor de $\tan\delta$.

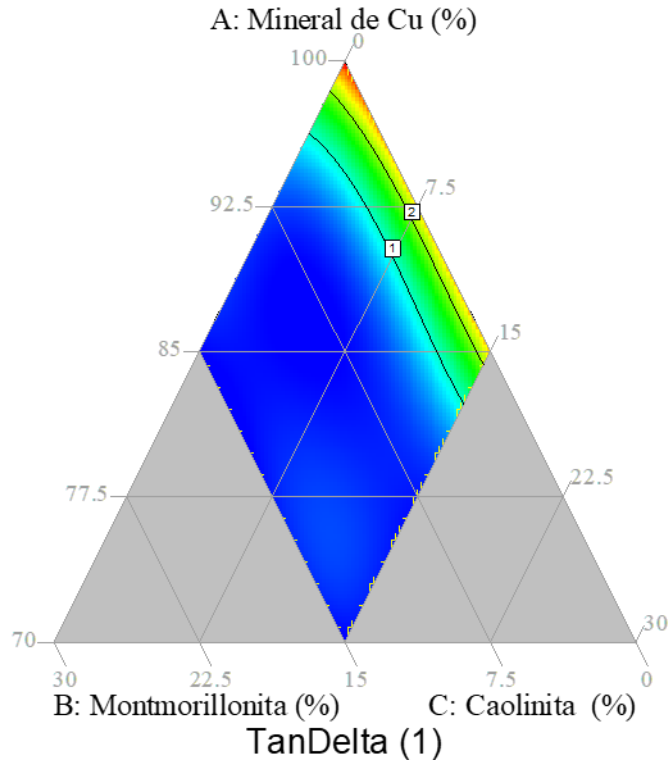
La línea definida como el contorno 1 es de gran relevancia ya que indica la concentración para que ocurra el cambio de sólido elástico a líquido viscoso de la pulpa, por lo que se esperan mejores recuperaciones de Cu en las mezclas que estén constituidas por las fracciones de esta región.

En la Figura 56 se observa la tendencia de $\tan\delta$ para mezclas complementarias entre montmorillonita y el mineral de cobre, pero comparandose a diferente contenido de caolinita. Se puede observar con las líneas de referencia (azules) que el valor de $\tan\delta > 1$ se logra para contenidos montmorillonita menores conforme incrementa el contenido de caolinita, siendo variado desde 3.75 en ausencia de caolinita hasta 2.81 cuando el contenido de esta es de 15%.

Design-Expert® Software
Component Coding: Actual
TanDelta (1)



X1 = A: Mineral de Cu
X2 = B: Montmorillonita
X3 = C: Caolinita



Design-Expert® Software
Component Coding: Actual
TanDelta (1)



X1 = A: Mineral de Cu
X2 = B: Montmorillonita
X3 = C: Caolinita

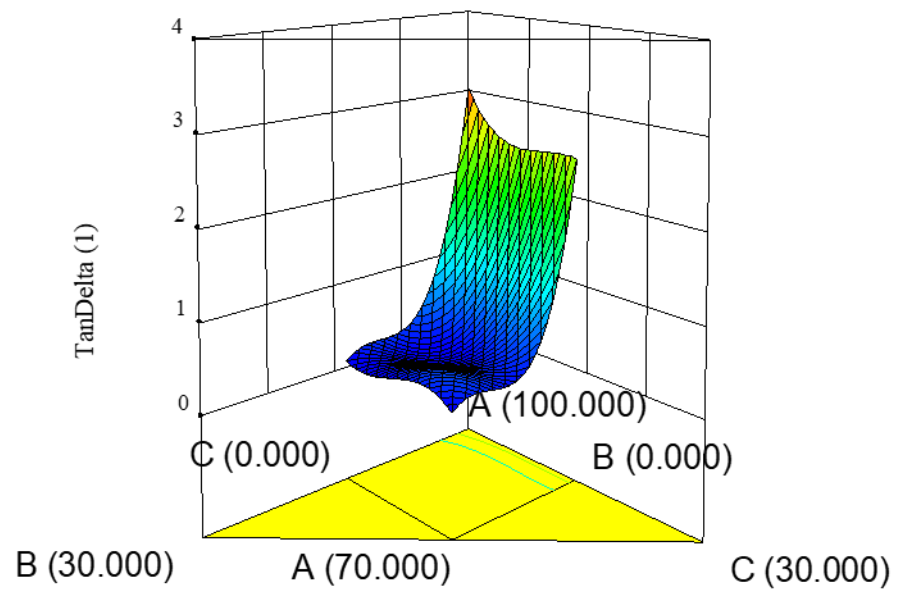
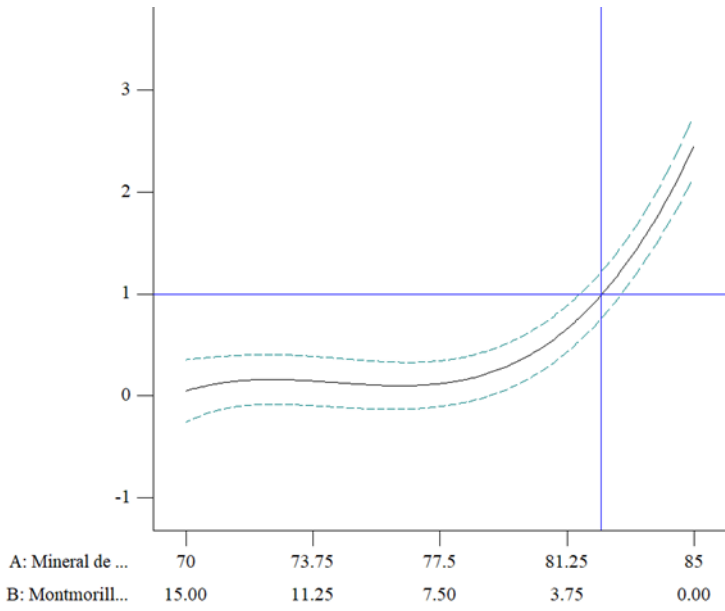


Figura 55. Gráfica ternaria de superficie y contornos para la respuesta de $\tan \delta$.

X1 = A: Mineral de Cu
X2 = B: Montmorillonita

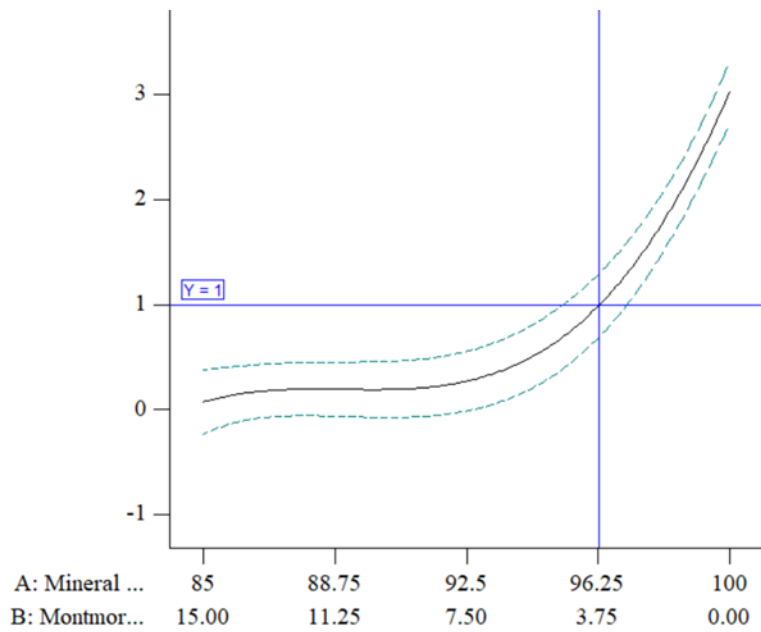
Actual Component
C: Caolinita = 15.00



X2: TanDelta (1)

X1 = A: Mineral de Cu
X2 = B: Montmorillonita

Actual Component
C: Caolinita = 0.00



X2: TanDelta (1)

Figura 56. Efecto de la caolinita en la $\tan\delta$ para bajos contenidos de montmorillonita.

Como se mencionó anteriormente, a partir de las gráficas de barrido de deformación se puede obtener el valor crítico de deformación γ_{cr} , por encima del cual la estructura elástica del fluido comienza a romperse o cede ante la deformación y es de la misma magnitud que el esfuerzo de fluencia. Como se mencionó también este valor no es constante para el material y depende de sus propiedades. De las pruebas de barrido de deformación se obtuvo también el valor del esfuerzo de fluencia σ_0 de la suspensión, graficando en escala logarítmica los módulos elástico G' y viscoso G'' en función del esfuerzo de corte σ . El punto de fluencia puede evaluarse como el valor del esfuerzo cortante en el límite de la región viscoelástica lineal. Los datos del esfuerzo de fluencia obtenidos gráficamente se evaluaron mediante el diseño de experimentos y la superficie de respuesta se muestra en la Figura 57. Como era de esperarse, debido a la relación entre estos parámetros los resultados obtenidos muestran una tendencia complementaria, es decir, mayor esfuerzo de fluencia, mayores valores del módulo elástico G' y menores valores de $\tan \delta$.

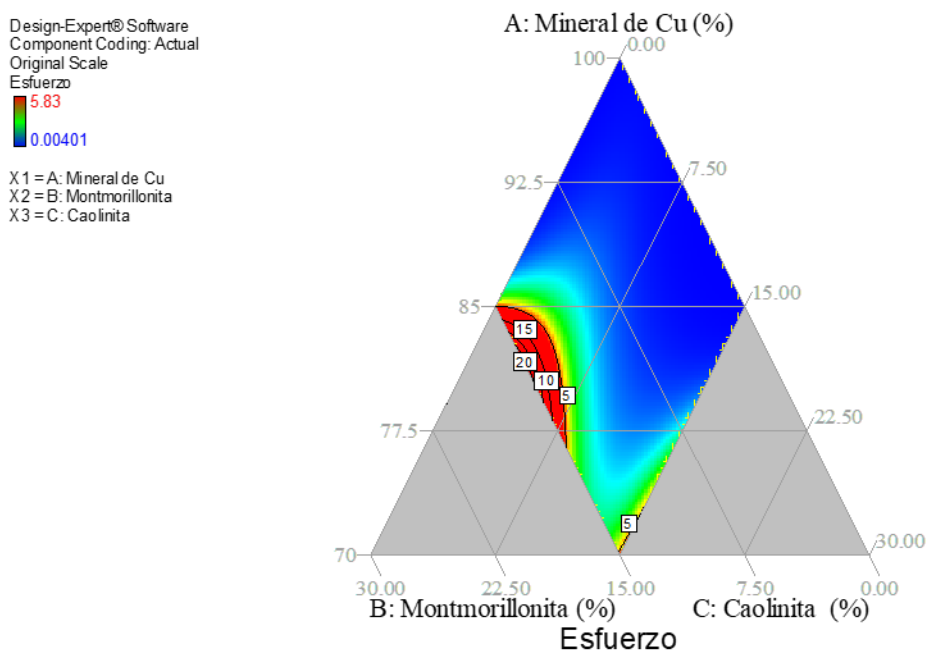


Figura 57. Superficie de respuesta para el valor crítico de deformación en función de la concentración de arcillas (%wt.)

Por otra parte, se analizaron los modelos de regresión lineal generados por el ANOVA para cada una de las respuestas de parámetros viscoelásticos del sistema. A partir de la comparación de los coeficientes de los factores significativos de los modelos obtenidos, se puede confirmar la relación existente entre el valor del esfuerzo de fluencia y el parámetro de $\tan \delta$ (Figura 58). El signo del coeficiente representa el efecto positivo o negativo respecto al valor del coeficiente constante del modelo, al ser el valor de coeficiente relativo a su efecto en el parámetro de estudio, es de observarse que la mayoría de los factores de relación de los coeficientes de la $\tan \delta$ entre los del esfuerzo, presentan valores entre -0.6 y -2.7, a excepción de la caolinita que para el caso de su coeficiente lineal o individual presenta un valor casi 20 veces mayor para el esfuerzo que para la $\tan \delta$. Es muy importante observar que los efectos individuales tienen un efecto contrario a los efectos en mezcla binaria, pero no así para la mezcla ternaria o completa (La Paz-Montmorillonita-Caolinita) lo que indica un efecto particular de cada tipo de arcilla, el cual requiere mayor profundidad de estudios mas no en forma individual como lo han sido la mayoría de los estudios hasta ahora publicados.



Figura 58. Comparación de factores de modelos de regresión para las respuestas de efectos de esfuerzo de deformación y $\tan \delta$.

6. Efecto del contenido y tipo de arcillas en la flotación de cobre.

6.1 Correlaciones de resultados de flotación en función de la concentración de arcillas

Otra variable de respuesta analizada por el diseño de experimentos es la recuperación acumulada de Cu en función de la concentración de arcillas. La Tabla 18 muestra la secuencia de experimentos generada por software el para la evaluación de los factores de composición, asimismo se presenta la variable de respuesta obtenida experimentalmente. En este caso, se recomienda usar un modelo cuadrático en lugar de uno cúbico. El análisis de variancia se muestra en la Tabla 19 y el ajuste estadístico en la Tabla 20. Las mezclas 3,7, 14 y 18 indican un valor de 0 en la recuperación acumulada debido a que no fue posibles agitarlas a 900 rpm, variable operativa que se mantuvo constante en todas las pruebas.

Tabla 18. Datos experimentales de la variable de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%) a ingresar al software de Design Expert.

Mezcla	Componente A: La Paz (%)	Componente B: Montmorillonita (%)	Componente C: Caolinita (%)	Variable de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%)
1	84.76	10.08	5.16	55.40
2	84.76	10.08	5.16	62.20
3	70	15	15	0
4	79.65	5.35	15	73.10
5	75.56	9.44	15	65.00
6	90.87	9.13	0	61.30
7	77.55	15	7.45	0
8	85	0	15	94.00
9	96.52	0	3.48	93.70
10	100.00	0	0	91.00
11	84.01	4.09	11.90	92.60
12	79.88	9.81	10.31	65.40
13	92.15	0	7.85	92.70
14	77.55	15	7.45	0

15	84.01	4.09	11.90	86.50
16	79.88	9.81	10.31	64.80
17	87.86	4.93	7.21	92.75
18	85	15	0	0
19	93	3.72	3.28	89.80
20	93	3.72	3.28	91.20

Tabla 19. ANOVA para modelo cuadrático de variable de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%).
Valor-p < 0.001 indican efecto significativo del factor.

	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor-P	
Modelo	23147.61	5	4629.52	219.95	< 0.0001	Significativo
Mezcla lineal	19902.48	2	9951.24	472.79	< 0.0001	
AB	2984.09	1	2984.09	141.78	< 0.0001	
AC	59.19	1	59.19	2.81	0.1157	
BC	1622.31	1	1622.31	77.08	< 0.0001	
Residual	294.67	14	21.05			
Falta de ajuste	251.78	9	27.98	3.26	0.1030	No significativo
Error puro	42.89	5	8.58			
Cor Total	23442.28	19				

Tabla 20. Ajuste estadístico de variable de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%).

Desviación estándar	4.59	R²	0.9874
Mean	63.57	R² Ajuste	0.9829
C.V. %	7.22	R² Predicción	0.9717
		Precisión Adeq.	38.1056

Con base en los resultados de la superficie de respuesta mostrada en la Figura 59, se puede apreciar que las mezclas que no contienen montmorillonita se mantienen en recuperaciones

altas, pero a medida que aumenta dicha arcilla, la recuperación disminuye hasta un 60%. Cabe destacar que la recuperación acumulada de la mezcla sin arcillas fue de 91%, y la recuperación máxima de 94.1 se obtiene en la mezcla 8 que contiene 15% de caolinita y no contiene montmorillonita, por lo que se comprueba el efecto reológico de la montmorillonita. Por lo tanto, con base en esta correlación se puede observar que las mezclas 8,9,10 y 13 no presentaron problemas de recuperación como se había inferido a partir de los resultados de las pruebas de reología, ya que estas suspensiones no demostraron comportamientos viscoelásticos, siendo su comportamiento puramente newtoniano.

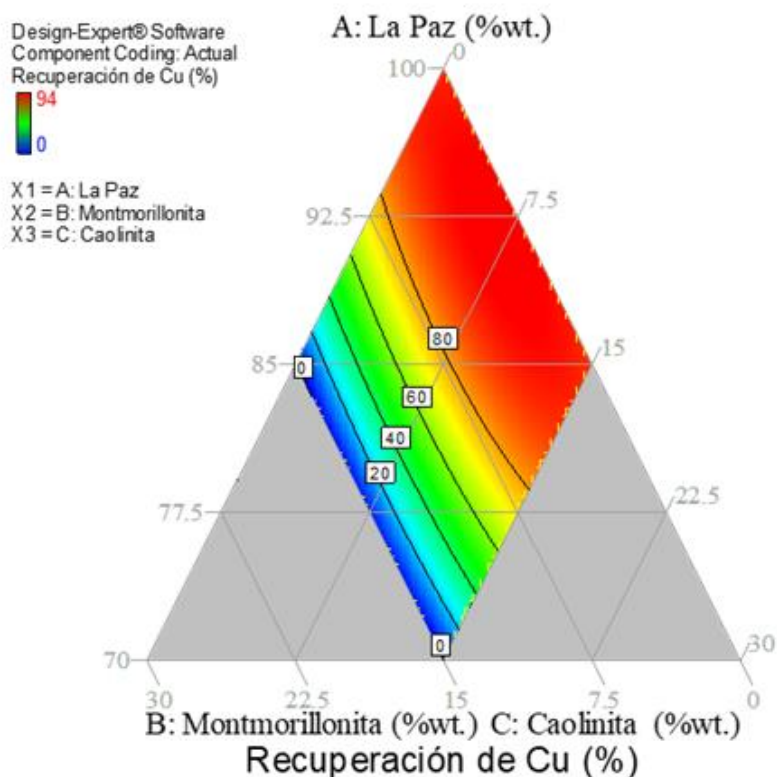


Figura 59. Superficie de respuesta: Recuperación acumulada de Cu (%) en función de la concentración de arcillas.

Por lo tanto se puede asumir que la montmorillonita contribuye mayormente a la caída en la recuperación de Cu, ya que como se observa en la gráfica de la Figura 60, cuando el componente B es menor que C, se obtienen buenas recuperaciones y viceversa. Cabe

destacar que con base en los resultados de reología, se estableció una concentración crítica de montmorillonita de 3.75 en ausencia de caolinita, y de 2.81 cuando el contenido de caolinita es del 15%. Por lo tanto, por encima de ese valor se esperaba la caída en la recuperación, sin embargo, los resultados de flotación indican que cuando la concentración de montmorillonita es menor al 5% wt. aún se obtienen recuperaciones de alrededor del 90%, indicando el efecto combinado de la reología la pulpa y el arrastre por parte de ambas arcillas.

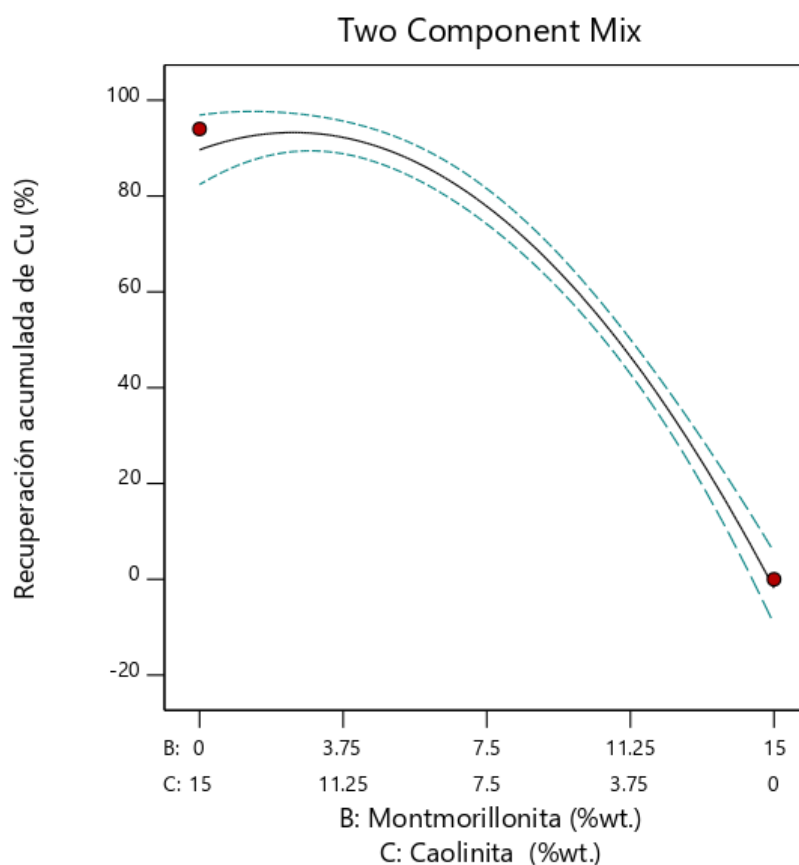


Figura 60. Gráfica de tendencia de la recuperación acumulada de Cu en función de los componentes B (montmorillonita) y C (caolinita).

Los valores de grado acumulado de Cu (%) obtenidos como variable de respuesta se muestra en Tabla 21. Para el valor del grado de las mezclas 3,7, 14 y 18 que no fue posible realizar la prueba de flotación, se tomó como referencia el grado de cobre de alimentación

En las Tablas 22 y 23 se muestran las tablas del ANOVA y ajuste estadístico para esta variable de respuesta.

Tabla 21. Datos experimentales de la variable de respuesta: Grado final de Cu (%) a ingresar al software de Design Expert.

Mezcla	Componente A: La Paz (%)	Componente B: Montmorillonita (%)	Componente C: Caolinita (%)	Grado final de Cu (%)
1	84.76	10.08	5.16	4.00
2	84.76	10.08	5.16	4.60
3	70	15	15	1.75
4	79.65	5.35	15	6.50
5	75.56	9.44	15	3.10
6	90.87	9.13	0	8.00
7	77.55	15	7.45	2.44
8	85	0	15	14.80
9	96.52	0	3.48	23.10
10	100.00	0	0	25.20
11	84.01	4.09	11.90	5.30
12	79.88	9.81	10.31	3.50
13	92.15	0	7.85	22.00
14	77.55	15	7.45	2.44
15	84.01	4.09	11.90	5.60
16	79.88	9.81	10.31	3.50
17	87.86	4.93	7.21	4.60
18	85	15	0	3.13
19	93	3.72	3.28	7.30
20	93	3.72	3.28	6.90

En los resultados obtenidos se observa que tanto la recuperación como el grado presentan un comportamiento similar por efecto del contenido de arcillas, lo cual sería asociado a un efecto reológico, principalmente atribuido al contenido de monmorillonita. Sin embargo, para el caso del grado de cobre en el concentrado, se observa que para regiones de bajo contenido de caolinita, como lo es el lado superior izquierdo del rombo de la superficie de respuesta

(Figura 61) se observa un incremento del grado, lo cual podría estar asociado a la disminución del material arrastrado mecánicamente, constituido principalmente por caolinita.

Tabla 22. ANOVA para modelo cúbico, variable de respuesta: Grado final de Cu (%). Valor-p < 0.001 indican efecto significativo del factor.

	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor-F	Valor- P	
Modelo	1007.97	11	91.63	235.84	< 0.0001	Significativo
Mezcla lineal	692.29	2	346.15	890.89	< 0.0001	
AB	0.027	1	0.027	0.069	0.7994	
AC	2.03	1	2.03	5.22	0.0517	
BC	1.768E-003	1	1.768E-003	4.550E-003	0.9479	
ABC	0.095	1	0.095	0.25	0.6334	
AB(A-B)	4.937E-004	1	4.937E-004	1.271E-003	0.9724	
AC(A-C)	4.51	1	4.51	11.62	0.0092	
BC(B-C)	0.084	1	0.084	0.22	0.6550	
Residual	2.19	1	2.19	5.64	0.0449	
Falta de ajuste	1.18	1	1.18	3.05	0.1190	
Error puro	3.11	8	0.39			
Cor Total	2.80	3	0.93	15.32	0.0059	No significativo
Modelo	0.305	5	0.061	Pure Error	0.305	5
Mezcla lineal	1011.07572	19		Cor Total	1011.07572	19

Tabla 23. Ajuste estadístico de variable de respuesta: Grado final de Cu (%).

Desviación estándar	0.2718		R²	0.9995
Mean	7.85		R² Ajuste	0.9989
C.V. %	3.46		R² Predicción	0.9889
			Precisión Adeq.	121.1797

Los resultados de estas pruebas parecieran indicar entonces que el efecto de la montmorillonita en el comportamiento del sistema de flotación se atribuye principalmente a efectos reológicos e hidrodinámicos, mientras que para la caolinita se infiere más un efecto en el grado del producto de flotación debido al arrastre. Aunque este último mineral parece también afectar la reología, al desestabilizar las suspensiones de montmorillonita.

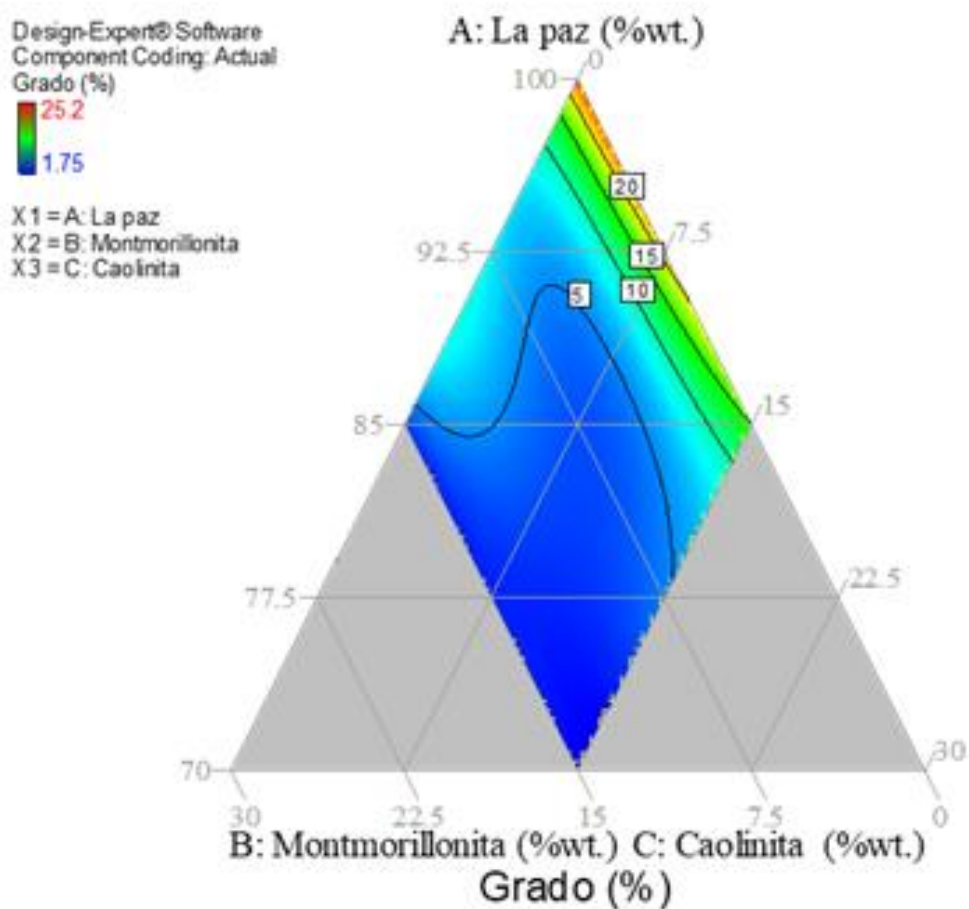


Figura 61. Superficie de respuesta: Grado final de Cu (%) en función de la concentración de arcillas.

Al construir la gráfica de grado- recuperación (Figura 62), no se observa el comportamiento típico que muestra que al aumentar el grado la recuperación tiende a disminuir, lo cual es debido a que no se trata de una comparación de la cinética de flotación, sino más bien de una comparación de efectos a un mismo tiempo de flotación. Sin embargo, en esta figura se

presenta los datos claramente agrupados en 4 desempeños distintos en la flotación de cobre (Figura 62).

El símbolo de color rojo (x) representa a la flotación sin presencia de minerales de arcilla en la que se obtuvo el mejor desempeño de flotación con una recuperación y grado de cobre de 91% y 25.2% respectivamente. Por lo tanto, los resultados conjuntados por el recuadro verde, incluye las mezclas con desempeños de flotación muy similares a los considerados como el desempeño óptimo.

El recuadro azul incluye a las mezclas donde se mantuvo la recuperación por encima a la recuperación obtenida en la flotación sin arcillas, pero en las cuales el grado de cobre disminuyó drásticamente. Por lo tanto, en estas mezclas predominó el desempeño de flotación con arrastre mecánico.

El recuadro amarillo incluye a las mezclas donde disminuyó ligeramente la recuperación en comparación a la recuperación obtenida en la flotación sin arcillas, pero donde además se vio drásticamente afectado el grado de cobre. Para estas mezclas los resultados de $\tan \delta$ indican un efecto viscoelástico importante, por lo que se puede sugerir que el desempeño de flotación observado es resultado de efectos combinados de arrastre y reología.

Finalmente, el recuadro rojo incluye a las mezclas donde tanto la recuperación como el grado de cobre se vieron drásticamente afectados por la presencia de los minerales de arcilla. En estas mezclas se observó un desempeño de flotación con efecto de reología.

Con el fin de mostrar la correlación entre el efecto de las propiedades viscoelásticas de las pulpas con el desempeño de la flotación, en la Tabla 24 se presenta los valores de recuperación y grado de cobre, así como los de $\tan \delta$ obtenidos para los experimentos de flotación. Por otra parte en la Tabla 25 se muestran las concentraciones de arcillas a las que ocurre cada desempeño de flotación. Los intervalos de desempeño se definieron a partir del análisis de la figura 62, mientras que los intervalos de $\tan \delta$ y concentración de arcillas se obtuvieron a partir de la opción de optimización simultánea del Software Design Expert. Dicha optimización se planteó maximizando la concentración de arcillas y del mineral de cobre. En los anexos se muestra la optimización para cada uno de los desempeños.

Curva grado-recuperación

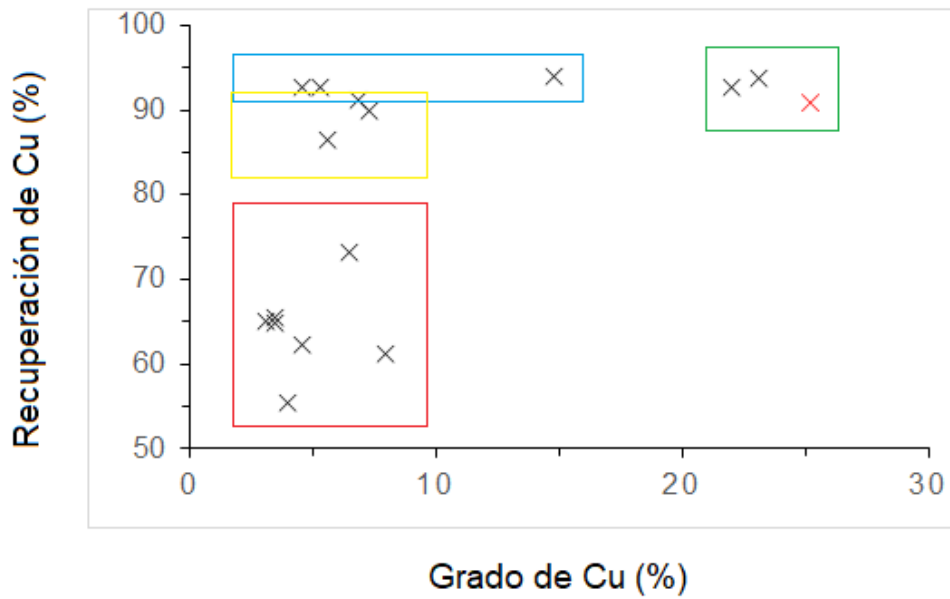


Figura 62. Curva grado- recuperación obtenida mediante datos experimentales. El recuadro verde indica la flotación óptima, el azul a las flotaciones con arrastre mecánico, el amarillo a las flotaciones con efectos combinados de reología y arrastre y el rojo a las flotaciones con efecto de reología.

Tabla 24. Correlación de $\tan\delta$ y desempeño de flotación.

Desempeño	Recuperación de cobre (%)	Grado de cobre (%)	Tan δ
Óptimo	90-94	20-25	mayor a 1
Flotación con arrastre mecánico	92-95	2.5-15	0.7 - 1
Flotación con efectos combinados de arrastre y reología	80-90	2.5-10	0.2 – 0.7
Flotación con efecto de reología	55-80	2.5-10	menor a 0.2

Tabla 25. Correlación de concentración de arcillas y desempeño de flotación. Mt y Kt son abreviaturas de montmorillonita y caolinita respectivamente.

Desempeño	Recuperación de cobre (%)	Grado de cobre (%)	Concentración de arcillas
Óptimo	90-94	20-25	Mt = 0 Kt de 0-10
Flotación con arrastre mecánico	92-95	2.5-15	Mt de 0-3 Kt de 5-15
Flotación con efectos combinados de arrastre y reología	80-90	2.5-10	Mt de 3-5 Kt de 0-15
Flotación con efecto de reología	55-80	2.5-10	Mt de 5-10 Kt de 0-15

6.2 Correlación de la reología de la pulpa con la hidrodinámica de flotación.

De acuerdo con lo que se presenta en la sección anterior, existe un efecto importante de la reología de la pulpa y el arrastre mecánico en el desempeño de la flotación. Estos factores están principalmente asociados a las propiedades del transporte o hidrodinámica del sistema, tal como ha sido descrito por diversos autores (Sección. 2.3.3). Adicional a las correlaciones observadas entre las propiedades viscoelásticas de la pulpa y el desempeño de la flotación, en esta sección se busca complementar el estudio a través del análisis del comportamiento del sistema experimental, principalmente en lo que se refiere al efecto de los factores hidrodinámicos reportados en la literatura (Wang y Liu, 2021) sobre los resultados obtenidos en la flotación.

Como ya se mencionó anteriormente la montmorillonita fue el mineral de arcilla con mayor contribución reológica en la pulpa, por lo tanto, de igual forma es de esperarse su mayor impacto sobre los factores hidrodinámicos de la flotación.

El primer factor hidrodinámico que se vio afectado por la presencia de montmorillonita en este estudio fue la velocidad de agitación, ya que las mezclas que contenían un 15% de esta arcilla no fueron posibles de agitar a 900 rpm indicando que se requiere una agitación más intensa para mantener en suspensión a pulpas con altos contenidos de montmorillonita.

Mientras que a concentraciones de esta arcilla entre 5 y 10%, donde se evidenció un desempeño de flotación con efecto de reología, se observó una pobre formación de burbujas en la cama de espuma y según Shabalala et al. (2011), la reología de la pulpa afecta fuertemente a la dispersión de gas en las celdas mecánicas de flotación y consecuentemente la retención de gas y el tamaño de burbuja.

En las Figuras 63 y 64 se muestran el efecto en la flotación primaria y agotativa de la concentración creciente (5 a 10%) de montmorillonita (de izquierda a derecha), para las cuales se observó un comportamiento viscoelástico. En estos casos la flotación del primario fue escasa y poco selectiva teniendo muy poco desborde de concentrado. Además, se observa que la dispersión de gas no es uniforme, generando un flujo escaso en algunas zonas de la celda, principalmente en las esquinas, donde según Cruz et al. (2019) se favorece la formación de agregados de partículas de arcillas. Dichos agregados arcillosos obstruyen el transporte de burbujas con partículas de valor hacía la fase de la espuma, afectando en la recuperación de éstas. Sin embargo, al añadir agua para la flotación del agotativo la espuma mejora considerablemente, lo cual indica que la dilución de la pulpa disminuye el efecto reológico y por lo tanto mejora la dispersión de gas.

Un efecto que se observa principalmente en la flotación primaria (Figura 63) en presencia de montmorillonita, es la modificación del tamaño de burbuja en la cama de espuma, parámetro indicador de la dispersión de gas. Por lo que, al no haber una distribución de gas uniforme en la celda, la amplia distribución de tamaños de burbujas resultante modifica la capacidad de colección de mineral por la irregular interacción burbuja-partícula. Por otra parte, en el agotativo se observa que al mejorar la dispersión de gas también mejora la distribución de tamaños de burbujas (Figura 64).

El flujo de área superficial de burbujas (S_b) es el mejor indicador de la dispersión de gas ya que incorpora a los factores de la velocidad superficial de gas (J_g) y al tamaño medio de burbuja Sauter (d_{32}). A su vez J_g depende, de forma directamente proporcional, del flujo volumétrico de gas (Q_g) variable de control y optimización en el proceso de flotación. Por lo tanto, al disminuir el tamaño de burbuja en el proceso de flotación es recomendable incrementar el flujo de aire en la celda para mantener el nivel óptimo de S_b . Sin embargo, al ser el flujo de aire una constante en el sistema de pruebas ($Q_g = 9 \text{ l/min}$), los cambios tan

abruptos sobre el tamaño de burbuja parecen ser resultantes principalmente del efecto de las arcillas en la reología, y de esta en la dispersión de gas.

Finalmente, las colas de flotación de este tipo de mezclas muestran por observación directa la presencia clara de partículas de calcopirita sin flotar, lo que explica las bajas recuperaciones obtenidas, esta observación fue corroborada a través de tentaduras. En la Figura 65 se muestra una cola de flotación con efecto de reología, donde se observan zonas en gris claro que representan a los minerales de arcilla y zonas en gris oscuro que representan a minerales de sulfuros que no flotaron.



Figura 63. Flotación del primario de mezclas que presentaron un desempeño de flotación con efecto de reología. Efecto sobre la dispersión de gas.



Figura 64. Flotación del agotativo de mezclas que presentaron un desempeño de flotación con efecto de reología. Efecto sobre la dispersión de gas.



Figura 65. Cola de flotación con efecto de reología.

6.3 Efecto de arrastre de arcillas en concentrados de flotación.

En la Figura 66 se muestra la flotación del primario y agotativo de una mezcla que contiene un 15% de caolinita como único mineral de arcilla, la cual es parte de las mezclas que presentaron una alta recuperación y bajo grado, asociado a un desempeño de flotación con efecto de arrastre mecánico. Dicho efecto fue sencillo de observar en el sistema experimental, ya que a diferencia del efecto de reología, en este se obtienen altas camas de espuma cargadas con desborde continuo y abundante durante el primario. Mientras que en el agotativo se presentó pobre formación de espuma inestable, lo cual se atribuye a que al haber un gran desborde de concentrado durante el primario el nivel de pulpa disminuye, por lo que es necesario de agregar agua durante la prueba para mantener el nivel de pulpa óptimo, por lo tanto, al añadir agua los reactivos se diluyen lo que afecta a la formación de espuma.

Oscanoa (2019) estudió la influencia del tamaño de partículas en la formación de espumas y en la recuperación de sulfuros de cobre y observó que a granulometrías muy finas las burbujas explotan rápidamente manteniendo espumas inestables. Anteriormente se evaluaba la estabilidad de la espuma únicamente en función del tipo y concentración del espumante, pero este estudio demostró que el tamaño de las partículas, así como la concentración de arcillas también influyen.



Figura 66. Flotación con efecto de arrastre mecánico: del primario (izquierda) y agotativo (derecha).

La ecuación de Warren (1985) correlaciona el porcentaje de recuperación de agua con el porcentaje de recuperación de arcillas. Suponiendo que únicamente los minerales de arcilla flotan por arrastre, y aquellos que representan la ganga no sulfurosa del mineral de La Paz, se quedan en las colas, se puede obtener la recuperación de arcillas en los concentrados analizando mediante absorción atómica la cantidad de Al en las muestras de los productos de flotación. En la Figura 67 se muestra la correlación de Warren, observándose que la recuperación de arcillas por arrastre puede ser hasta de un 50% sobre la recuperación total, explicando la dilución de los concentrados. La R^2 es baja debido a que sólo consideramos como ganga a los minerales de arcilla con fines comparativos, sin embargo, el mecanismo de arrastre no sólo aplica para estos minerales, sino también para otras partículas finas.

De los productos del primario y de colas de flotación para las muestras de bajo contenido de montmorillonita y hasta 15%wt. de caolinita, se observó mediante microscopía electrónica de barrido aquel en la que se obtuvo la recuperación más alta (94%) y con efecto importante en el grado (15% de Cu) para comprobar los resultados descritos en el análisis anterior, en el que se concluye que sólo las partículas de caolinita flotan mediante arrastre.

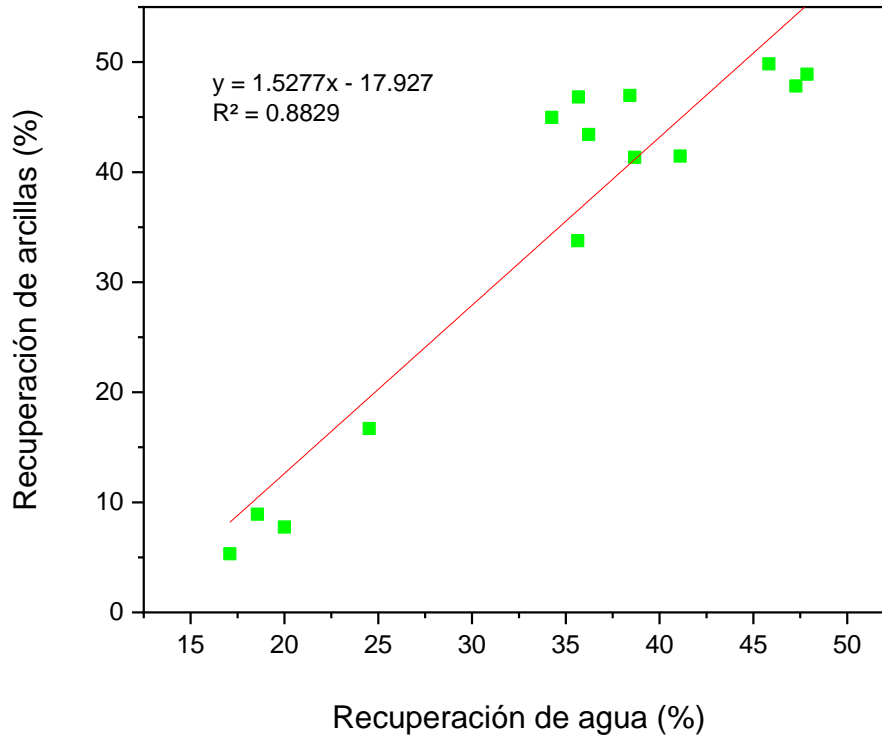


Figura 67. Correlación de Warren (1985) con datos experimentales de las pruebas de flotación.

En la Figura 68 se realizó un mapeo elemental donde los puntos rojos indican el contenido de azufre en la muestra, refiriéndose a las partículas de calcopirita y pirita, mientras que los puntos verdes representan al aluminio, asumiendo que es caolinita y los puntos azules indican el contenido de Si.

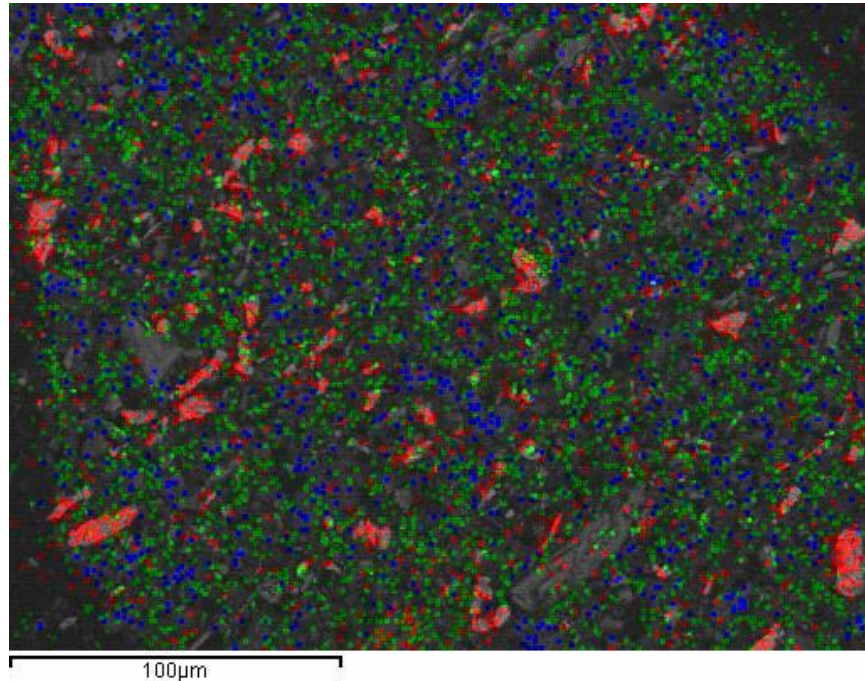


Figura 68. Mapeo de la muestra del concentrado primario de la mezcla 8 para comprobar el arrastre de partículas de arcilla y ganga fina, donde los puntos azules indican la presencia de Si y los verdes del Al tratándose de partículas de caolinita y cuarzo y los rojos indican la presencia de S tratándose de partículas de calcopirita y pirita.

Para comprobar que el contenido de Al pertenece a la caolinita se utilizó MEB-EDS, y en la Figura 69 se observan claramente las partículas ultrafinas de caolinita (de color gris oscuro) y las partículas de calcopirita libres casi en su totalidad (de color gris claro). Debido a que la técnica MEB-EDS no es de fácil acceso en las operaciones metalúrgicas, mediante los resultados aquí presentados se puede considerar que el arrastre de partículas finas hacía el concentrado, se relaciona fuertemente a la recuperación de agua. Sin duda alguna, el no estar presente de forma importante la caolinita, podría ayudar si se busca incrementar la recuperación de valores, tal como se observa en las mezclas sin arcillas, en las que los grados se mantuvieron en entre 22 y 23%. Sin embargo, cuando la concentración de caolinita llega a 15% y en ausencia de montmorillonita, se obtiene una recuperación de 94% pero el grado disminuye hasta 14.8%

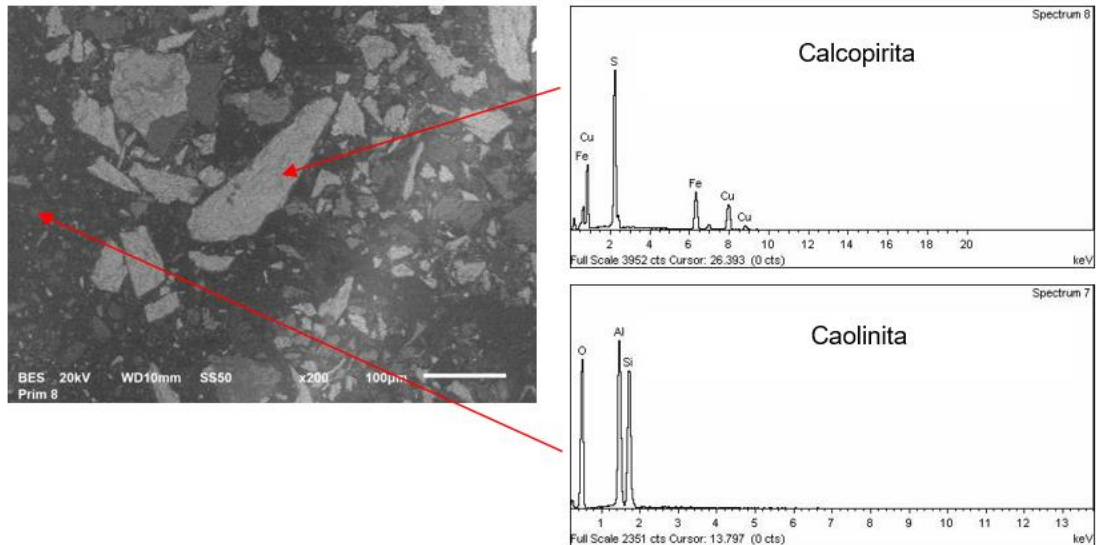


Figura 69. Imagen con electrones retrodispersados y los espectros correspondientes en el concentrado primario de la mezcla 8.

El análisis de la cola de flotación para los sistemas con caolinita muestra partículas brillantes de ganga sulfurosa y partículas de calcopirita que no flotaron, así como partículas gris claro de diferentes minerales de ganga no sulfurosa provenientes del mineral de La Paz (Figura 70). Por su parte la caolinita se observa como partículas finas de color gris oscuro, las cuales por una parte presenta dispersión, pero resalta la formación de aglomerados, que indican interacciones entre las partículas de arcilla. Así es posible decir que la flotación por arrastre tiene como condición el que no se formen aglomerados que alcancen cierto tamaño no flotarían por arrastre mecánico. En la Figura 71 se observa el acercamiento a un conjunto de aglomerados formado por caolinita y ganga fina no arcillosa, cuyos tamaños, según la escala, deben de ser alrededor de $50\mu\text{m}$, indicando que el aglomerado supera el tamaño para el cual Wang (2020) el arrastre se favorece (partículas menores a $30\mu\text{m}$).

Por lo tanto, una medida de mitigación al efecto de arrastre ocasionado por arcillas podría ser favoreciendo la aglomeración selectiva de estos minerales de ganga para que por su tamaño regresen a la fase de la pulpa.

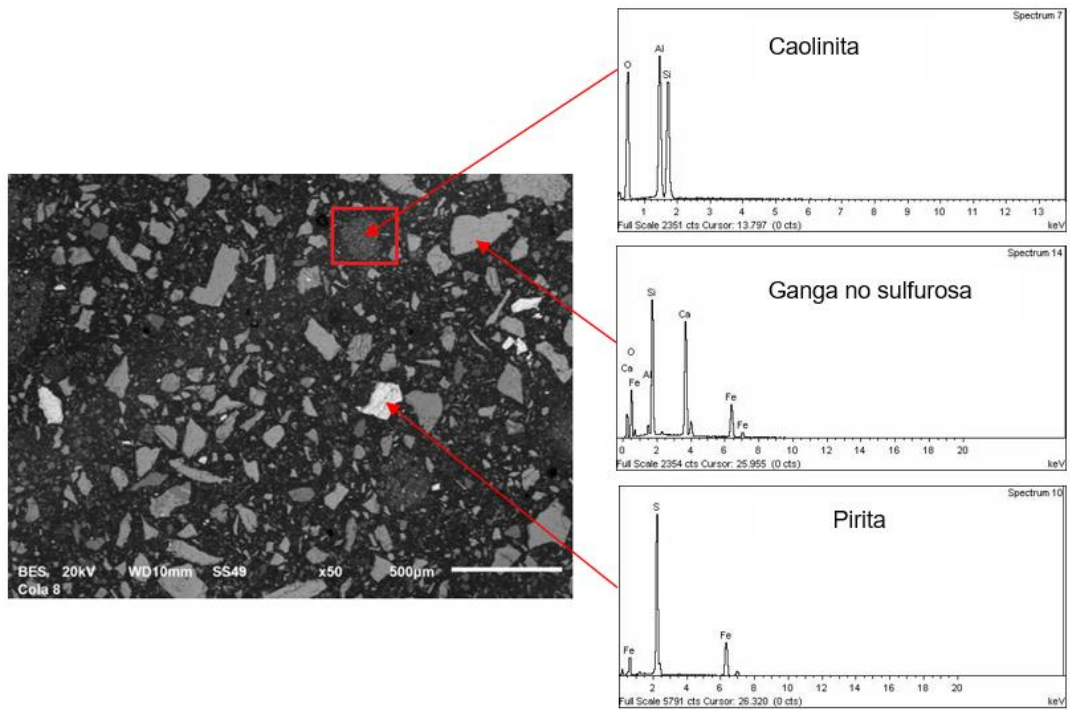


Figura 70. Imagen con electrones retrodispersados y los espectros correspondientes de la cola de flotación de la mezcla 8.

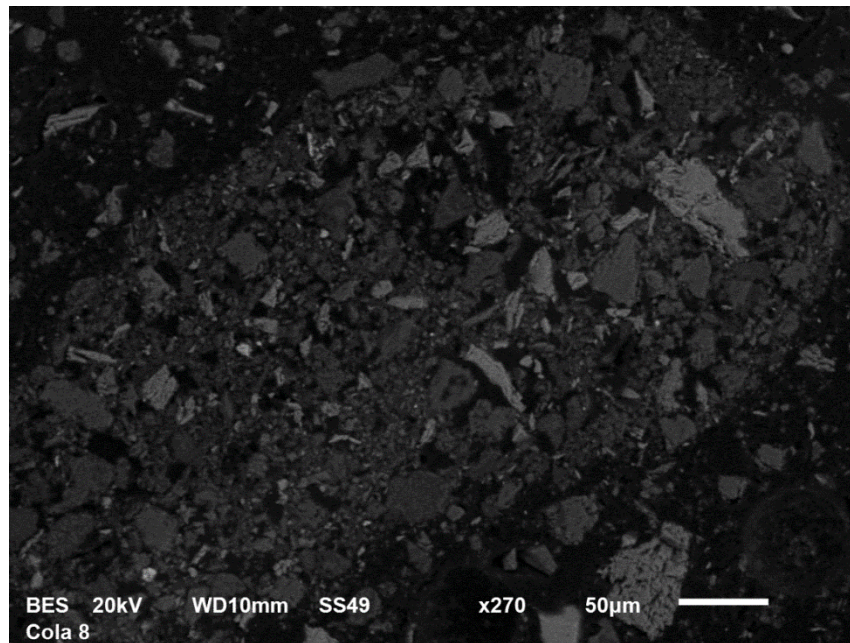


Figura 71. Aglomerados de caolinita y ganga no arcillosa en la cola de flotación de la mezcla 8

6.4 Efecto de recubrimiento de arcillas sobre partículas de calcopirita.

Como se indicó en el procedimiento metodológico para la evaluación del efecto de las arcillas por recubrimiento en la flotación, se analizó por MEB las colas de la flotación de la mezcla para la que se obtuvo la menor recuperación (55.4%). A través de las observación al MEB se buscó determinar si esta deficiencia en el desempeño de la flotación correspondía al efecto por recubrimiento de arcillas sobre las partículas de calcopirita que inhibieran la correcta adsorción del colector.

En la Figura 72 se observa una imagen con electrones retrodispersados, donde las partículas más brillantes representan a la calcopirita, las partículas grises claras y de tamaño grueso representan a silicatos provenientes del mineral de La Paz, mientras que las partículas grises oscuras y de menor tamaño son los minerales de arcilla, montmorillonita y caolinita ya que esta mezcla contiene ambas arcillas de estudio. Se puede comprobar mediante esta técnica que evidentemente hay partículas de calcopirita libres que no lograron flotar, sin embargo, no se aprecia que se deba a recubrimientos de arcillas ya que las únicas interacciones entre partículas que se identifican son las de aglomeración entre las arcillas.

Según Forbes et al. (2014) y Shoaib et al. (2022) el efecto de recubrimiento de la montmorillonita y caolinita sobre las partículas de calcopirita ocurre a un pH ácido debido a que las caras o bordes de las arcillas pueden estar cargadas positivamente mientras que la calcopirita se mantiene cargada negativamente en un amplio rango de pH con punto de carga cero a un pH de 2.5 (Fullston et al., 1999). Por lo tanto, era poco probable encontrar interacciones entre las partículas arcillosas y las de calcopirita en esta mezcla ya que el pH de la pulpa fue de 8.41. Sin embargo, si fue posible la interacción entre minerales de arcilla, lo cual puede atribuirse a las fuerzas de atracción debido a la cercanía de las partículas por la alta fracción volumétrica de sólidos coloidales en la pulpa.

En la imagen de la Figura 73 se comprueba que la partícula de calcopirita está totalmente liberada y sin ningún recubrimiento por parte de partículas de arcilla, lo cual puede concluir en que no se presentaron recubrimientos. No obstante, queda la duda si la metodología utilizada fue la más adecuada para analizar el potencial recubrimiento, ya que los

procedimientos físicos de preparación de la muestra para las observaciones al MEB pudieron alterar la interacción entre las arcillas y la calcopirita.

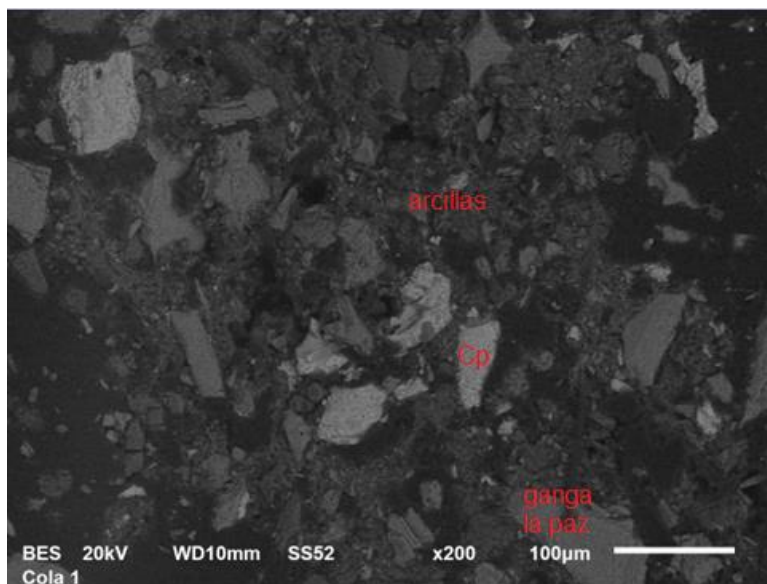


Figura 72. Imagen con electrones retrodispersados en la cola de flotación de la mezcla 1, donde las partículas más oscuras representan a las arcillas, las grises medio claras a la ganga del mineral de La Paz y las grises brillantes a calcopirita y pirita.

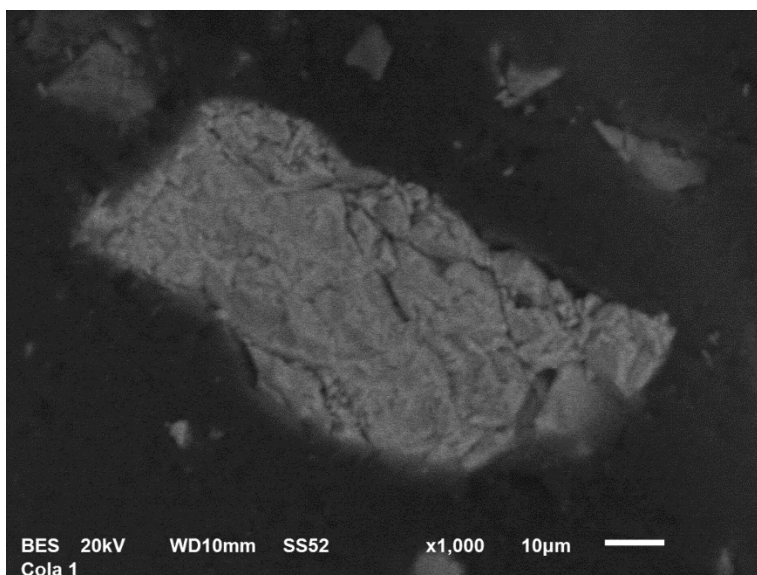


Figura 73. Imagen con electrones retrodispersados de una partícula de calcopirita libre en la cola de flotación de la mezcla 1.

6.5 Síntesis y discusión

En el presente estudio se observó la importancia de la identificación y cuantificación de minerales de arcilla presentes en menas de flotación mediante técnicas de caracterización de minerales, siendo la difracción de Rayos X y los análisis químicos los más relevantes. Se recomienda en futuros estudios analizar y monitorear cuantitativamente la concentración de elementos como el Al en las muestras que contengan minerales de arcilla, así como algún otro elemento característico de cada mineral de arcilla para lograr la identificación y estimación la concentración los mismos.

Por otro lado, en las pruebas experimentales de reología se encontraron útiles los parámetros viscoelásticos de módulo elástico G' , módulo viscoso G'' y su relación a través de la tangente del ángulo de desfase para describir el comportamiento de flujo de las pulpas de flotación, siendo la $\tan\delta$ con el que se encontró una mayor correlación para predecir problemas de recuperación de valores en la etapa de flotación. La explicación a esta correlación deriva de que este parámetro es la relación entre G'' y G' que ocurre cuando el módulo elástico G' es mayor al módulo viscoso G'' , lo cual indica que las partículas en la suspensión están altamente aglomeradas y la resistencia al flujo o esfuerzo de fluencia es significativo. El valor de $\tan\delta$ es de interés en el procesamiento de minerales ya que en la etapa de flotación y en otras operaciones unitarias como la molienda y sedimentación, el grado de dispersión, floculación o modos de agregación de las partículas es importante y dicho parámetro es indicativo de estos mecanismos de interacción.

Los resultados aquí presentados indican que los parámetros reológicos son afectados tanto por la montmorillonita como por la caolinita, a diferente proporción, pero además indica que el efecto de la mezcla y por lo tanto, una interacción entre los componentes afecta las propiedades viscoelásticas y por consiguiente la flotación de los minerales de interés. A este respecto la caolinita afecta en mucha menor proporción la reología de las muestras, pero tiene efecto en el grado por su arrastre mecánico, mientras que con la montmorillonita su efecto parece ser puramente reológico. Estos efectos mixtos sugieren que los estudios individuales difícilmente podrán definir los efectos de las especies de arcillas en la flotación, además, una simple determinación de viscosidad no se suficiente para determinarlos.

La interpretación de los datos viscoelásticos es de utilidad para tomar como referencia futuros estudios de su efecto en la reología, y a su vez en los factores hidrodinámicos de la flotación. Estos estudios complementarían aquí lo obtenido y ayudarían principalmente en la toma de decisiones para mejorar y optimizar la flotación. Por ejemplo si se busca disminuir el comportamiento elástico de una pulpa y aumentar el comportamiento viscoso, lo ideal sería agregar reactivos dispersantes y evaluar el $\tan\delta$ en función de la concentración del reactivo. Así, al buscar una dispersión de partículas los valores de $\tan\delta$ tendrían que ir aumentando en comparación a la pulpa que no contiene el reactivo. Estos reactivos se utilizarían además de para favorecer la dispersión y mitigar el efecto negativo de la reología sobre la recuperación de minerales de valor en el proceso de flotación. De manera análoga se pueden evaluar reactivos aglomerantes buscando incrementar el comportamiento elástico y disminuir el comportamiento viscoso y evaluar $\tan\delta$ en función de la concentración del reactivo, al buscar lograr aglomeraciones los valores de $\tan\delta$ tendrían que ir disminuyendo en comparación a la pulpa que no contiene el reactivo. Estos se usan para mitigar el efecto de arrastre mecánico en el proceso de flotación.

En este estudio se comprobó la correlación de recuperación de agua en los concentrados con la recuperación de arcillas como un método práctico para evaluar el efecto de arrastre mecánico. Esta relación empírica surge debido a que se ha observado que cuando la suspensión o pulpa contienen una alta fracción de partículas coloidales las burbujas de flotación tienden a ser muy pequeñas y a su vez los canales de agua que se forman entre las burbujas tienden a ser más grandes y visualmente al obtener los concentrados es evidente que la masa de agua que se recupera en los concentrados es mayor en comparación a pulpas que no contienen minerales arcillosos o ultrafinos.

Finalmente, se determinó que la metodología utilizada para evaluar efectos de recubrimientos de arcillas sobre partículas de interés, presentó algunas limitaciones principalmente asociadas al efecto del procesamiento físico para la observación de la muestra por MEB.

7. Conclusiones y recomendaciones.

De acuerdo con los resultados obtenidos y su aplicación en el análisis del efecto del contenido de arcillas en el desempeño de la flotación indican que el uso de mezclas sintéticas de montmorillonita, caolinita y mineral de cobre preparadas a partir de la aplicación de un diseño de experimentos de mezclas fue adecuado para determinar los intervalos de composición que delimitan el efecto reológico y de arrastre en el desempeño de la flotación de mineral de cobre.

El parámetro viscoelástico de mayor utilidad para comparar comportamientos reológicos entre las mezclas fue el $\tan\delta$, el cual relaciona proporcionalmente el módulo viscoso sobre el módulo elástico de la pulpa mineral. A partir de este fue posible determinar los intervalos de composición en los que se presentan baja recuperación de valores en el proceso de flotación, por efecto reológico. Fue así que se pudo definir que la montmorillonita fue el componente de mayor contribución elástica en las mezclas de estudio (a 33% de sólidos un pH entre 6.8 y 8.5) debido a que se obtuvieron altos valores del módulo elástico G' y esfuerzo de fluencia σ_0 mediante los barridos de deformación para las mezclas que la contenían, además en estas mezclas se obtuvieron los valores más bajos de $\tan\delta$ mediante los barridos de frecuencia indicando la característica gelatinosa de las suspensiones.

Por otro lado, en las mezclas que sólo contienen caolinita no se apreció un comportamiento viscoelástico y la contribución elástica de este mineral sólo actuó en combinación con la presencia de montmorillonita. Esto fue observado debido a que la concentración de montmorillonita a la que $\tan\delta > 1$ (concentración para que ocurra el cambio de sólido elástico a líquido viscoso de la pulpa) fue de 3.75% en ausencia de caolinita y de 2.81% cuando el contenido de esta fue del 15%. Esto pudo ocurrir debido a que al tener una mayor fracción volumétrica de partículas coloidales en el segundo caso, la proximidad de estas pudo favorecer a las interacciones entre partículas debido a las fuerzas de atracción, y no por la química de la pulpa, ya que según Luckham y Rossi (1999) y Shoaib et al. (2022) las interacciones entre partículas en suspensiones de bentonita y caolín se favorecen en pH ácido y en este estudio se trabajó a pH de neutro a alcalino.

Por otro lado los resultados de esfuerzo de fluencia mostraron una tendencia complementaria a los otros parámetros viscoelásticos, donde a mayores esfuerzos de fluencia, mayores valores del módulo elástico G' y menores valores de $\tan\delta$ en las suspensiones.

El efecto del tipo y contenido de arcillas en el comportamiento reológico y de arrastre del sistema en estudio, por una parte, se analizó desde el punto de vista del efecto de la reología de la pulpa en la hidrodinámica de esta, y en se corroboró a partir de observaciones del comportamiento de la pulpa y espuma en la celda de flotación.

El efecto de reología generó una pobre formación de burbujas y dispersión de gas en las pruebas de flotación lo que afectó en la recuperación de cobre. Cabe mencionar que no fue posible agitar las pulpas con un 15% de montmorillonita a 900 rpm, lo que indica que se requiere una agitación más intensa para mantener en suspensión a pulpas con altos contenidos de esta arcilla. Por lo tanto, se comprueba que la reología de la pulpa tiene una correlación indirecta con los parámetros hidrodinámicos de dispersión de gas como ya lo han mencionado en sus estudios Shabalala et al. (2011), Oscanoa (2019) y Li et al. (2020). Se recomienda entonces realizar más estudios para proponer correlaciones entre la reología de la pulpa y parámetros hidrodinámicos de flotación para predecir recuperaciones en flotación.

El efecto de arrastre fue también sencillo de percibir a partir de observaciones en las pruebas de flotación, detectándose la formación de una alta cama de espuma que al agotarse disminuía considerablemente el nivel de pulpa en la celda, por lo que en estas pruebas fue necesario añadir gran cantidad de agua al proceso para mantener los niveles de pulpa.

En un esquema recuperación-grado, que no necesariamente corresponde al comportamiento cinético del sistema, se pudieron definir 4 desempeños de flotación y con la herramienta de optimización simultánea del software Design Expert se pudieron establecer los intervalos de $\tan\delta$ y concentración de arcillas correspondientes a cada desempeño. Esta clasificación representa una de las principales contribuciones del presente trabajo y se detalla a continuación.

El primer desempeño fue el óptimo donde se obtuvieron recuperaciones de Cu del 90-94% y grados de Cu de 20-25%, es decir muy similares al desempeño de la flotación sin arcillas.

Este desempeño sólo se observó en mezclas que no contenían a la montmorillonita y en este caso se obtiene un $\tan\delta > 1$.

El segundo desempeño fueron las flotaciones con efecto de arrastre mecánico en donde se obtuvieron recuperaciones de 92-95% y grados de 2.5-15%, es decir recuperaciones similares a la flotación sin arcillas pero en las que disminuye el grado drásticamente, se presentó en concentraciones bajas de montmorillonita ($< 3\%$) y de intermedias a altas de caolinita (5-15%). Ocurre cuando $1 > \tan\delta > 0.7$.

El tercer desempeño fue la flotación con efectos combinados de arrastre y reología en donde se obtuvieron recuperaciones del 80-90% y grados de 2.5 a 10%. Se presentó en concentraciones de montmorillonita de 3-5% y a concentraciones variables de caolinita. Ocurre cuando $0.7 > \tan\delta > 0.2$.

Finalmente, el cuarto desempeño fue la flotación con efecto de reología en donde se obtuvieron recuperaciones de 55-80% y grados de 2.5-10%. Se presentó en concentraciones mayores al 5% de montmorillonita y a concentraciones variables de caolinita. Ocurren cuando $\tan\delta < 0.2$.

En este trabajo se pudo demostrar que la recuperación de agua en concentrados se relaciona directamente a la recuperación de arcillas y al ser estos minerales hidrofílicos se asume que se recuperan por arrastre mecánico. También se observó que la recuperación de arcillas por arrastre puede ser hasta de un 50% sobre la recuperación total, explicando la dilución de los concentrados.

Con base en lo obtenido, el mineral de caolinita se relaciona más al efecto de arrastre, mientras que la montmorillonita al efecto de reología. Aunque estos efectos ya habían sido sugeridos por otros autores, en el presente trabajo se buscó corroborar tales efectos y definir la existencia de efectos combinados entre estos.

Finalmente, a través de la metodología propuesta en este trabajo no fue posible evaluar el efecto de recubrimiento de arcillas sobre partículas de valor.

Referencias

- Anton Paar - PCI Mag. (2010). https://www.pcimag.com/ext/resources/PCI/Home/Files/PDFs/Virtual_Supplier_Brochures/Anton_Paar.pdf
- Aragón, C. (2018). “Correlación empírica del grado/recuperación en función del tamaño y textura mineral de las partículas de cobre” (thesis). San Luis Potosí.
- Arnold, B. J., & Aplan, F. F. (1986). The effect of clay slimes on coal flotation, part II: The role of water quality. *International Journal of Mineral Processing*, 17(3-4), 243–260.
- Bakker, C. W., Meyer, C. J., & Deglon, D. A. (2009). Numerical modelling of non-Newtonian slurry in a mechanical flotation cell. *Minerals Engineering*, 22(11), 944–950.
- Bergaya Faïza, & Lagaly, G. (2013). *Handbook of Clay Science*. Elsevier.
- Chen, X., & Peng, Y. (2018). Managing clay minerals in froth flotation—A critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(5), 289–307.
- Cruz, N., & Peng, Y. (2016). Rheology measurements for flotation slurries with high clay contents – A critical review. *Minerals Engineering*, 98, 137–150.
- Cruz, N., Forster, J., & Bobicki, E. R. (2019). Slurry rheology in Mineral Processing Unit Operations: A critical review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(7),
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). *An introduction to the rock-forming minerals* (3rd ed.). The Mineralogical Society.
- Farrokhpay, S., Ndlovu, B., & Bradshaw, D. (2016). Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation. *Minerals Engineering*, 96-97, 59–66.
- Forbes, E., Davey, K. J., & Smith, L. (2014). Decoupling rheology and slime coatings effect on the natural flotability of chalcopyrite in a clay-rich flotation pulp. *Minerals Engineering*, 56, 136–144.
- González. S. (2009). *Diseño mecánico de un equipo para medida de la viscosidad en fluidos no newtonianos*.
- Gutierrez, L., Betancourt, F., Uribe, L., & Maldonado, M. (2020). Influence of seawater on the degree of entrainment in the flotation of a synthetic copper ore. *Minerals*, 10(7),

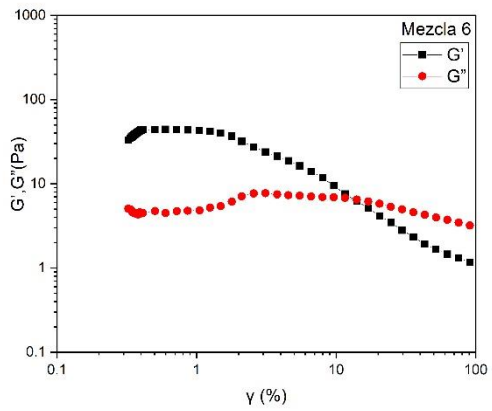
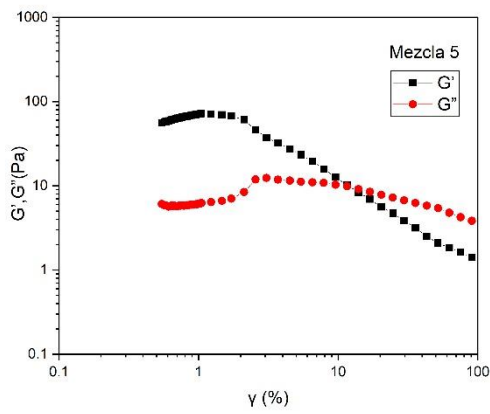
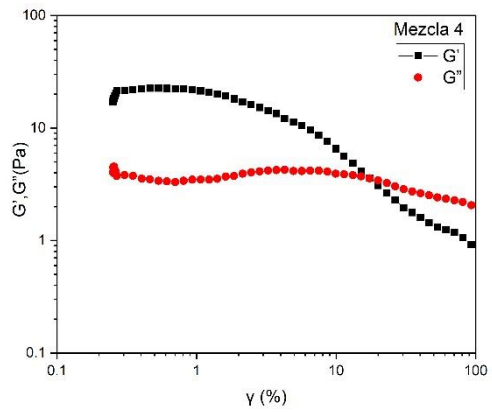
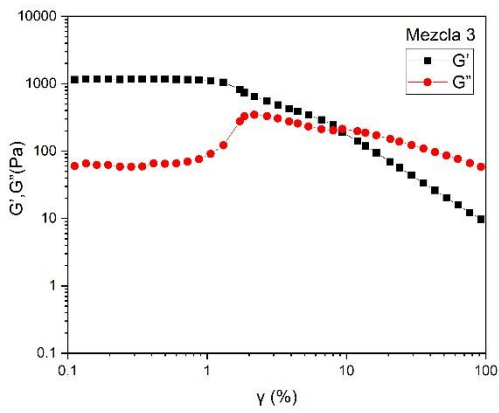
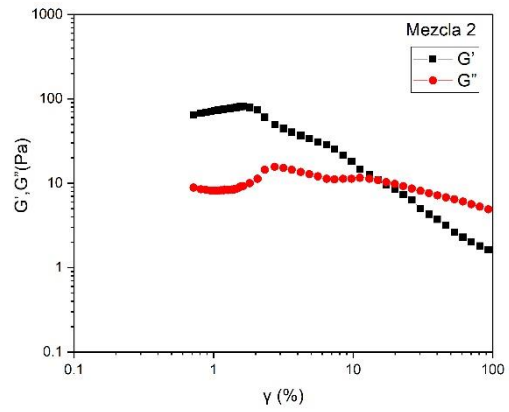
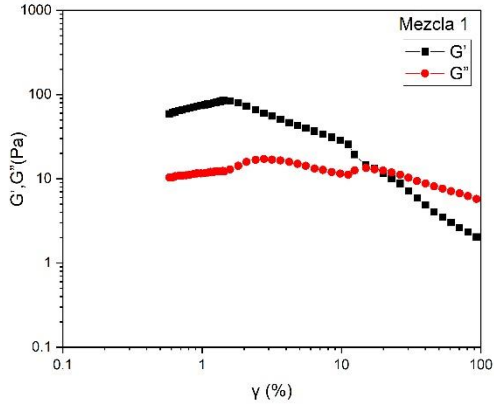
- Gutiérrez, P.E. Estudio del comportamiento reológico de un fluido reo-espesante.
- Jeldres, R. I., Uribe, L., Cisternas, L. A., Gutierrez, L., Leiva, W. H., & Valenzuela, J. (2019). The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - A critical review. *Applied Clay Science*, 170, 57–69.
- Jorjani, E., Barkhordari, H. R., Tayebi Khorami, M., & Fazeli, A. (2011). Effects of aluminosilicate minerals on copper–molybdenum flotation from Sarcheshmeh Porphyry Ores. *Minerals Engineering*, 24(8), 754–759.
- Klein, B., & Pawlik, M. (2005). Rheology modifiers for mineral suspensions. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 22(2), 83–88.
- Liu, D., & Peng, Y. (2014). Reducing the entrainment of clay minerals in flotation using tap and Saline Water. *Powder Technology*, 253, 216–222.
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1-3), 43–92.
- Malkin, A. J., & Isayev, A. I. (2017). *Rheology: Concepts, methods, and applications*. ChemTec Publishing.
- Meng, J., Tabosa, E., Xie, W., Runge, K., Bradshaw, D., & Manlapig, E. (2016). A review of turbulence measurement techniques for flotation. *Minerals Engineering*, 95, 79–95.
- Mesa, D. (2015). Estudio del efecto del tipo y concentración de espumante sobre espumas generadas en presencia de arcillas. Santiago de Chile.
- Mondragón, R., Juliá, J. E., Barba, A., & Jarque, J. C. (2014). Preparación y Caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, Estado de Aglomeración y Propiedades Físicas. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio*, 53(3), 101–110.
- Morés, M., Silva, J. (2010). Implementación de una metodología para la determinación de propiedades reológicas.
- Ndlovu, B., Farrokhpay, S., & Bradshaw, D. (2013). The effect of phyllosilicate minerals on Mineral Processing Industry. *International Journal of Mineral Processing*, 125, 149–156.
- Nguyen, A. V., & Schulze, H. J. (2004). *Colloidal science of flotation*. Marcel Dekker.

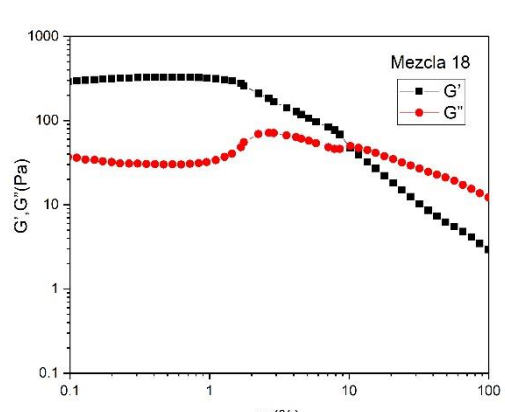
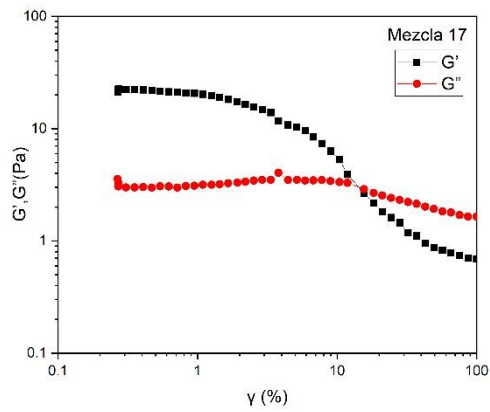
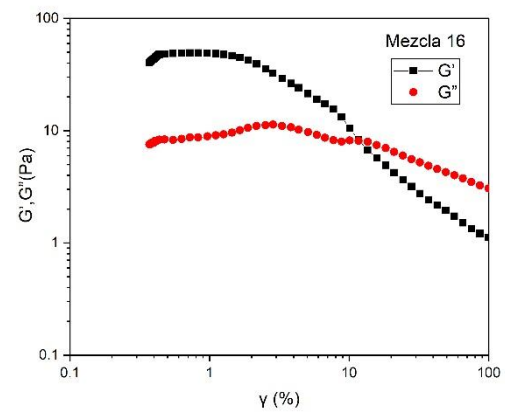
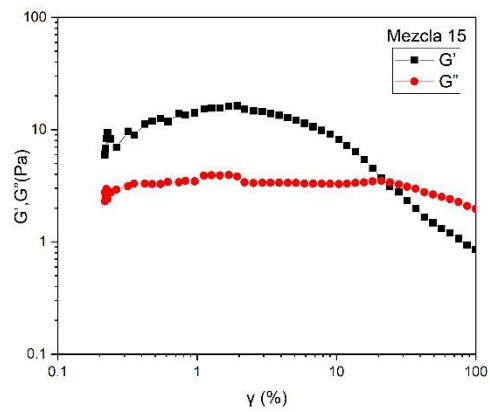
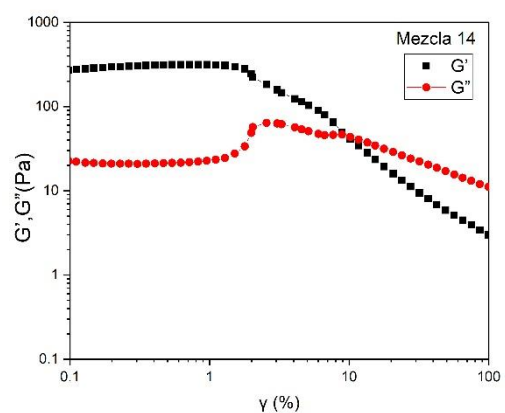
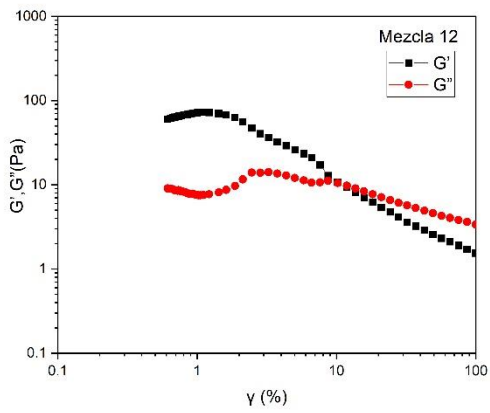
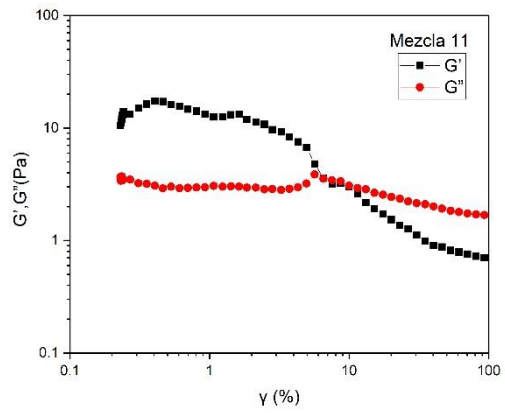
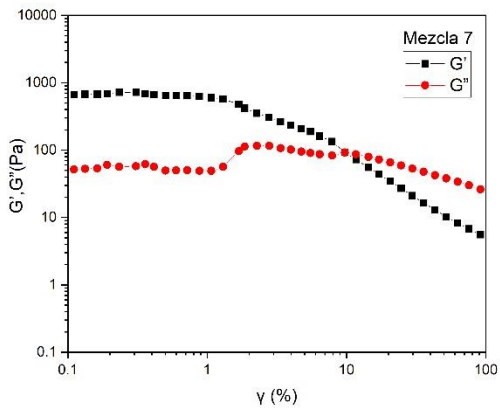
- Oscanoa, R. (2019). Influencia del tamaño de partículas y la formación de espumas en la recuperación de minerales sulfurados de cobre por flotación. Huancayo Perú.
- Palafox, C., De la fuente, D., Castillo, J., Reyes. Rediseño del circuito de flotación de zinc usando modelación matemática (2010). San Luis Potosí, San Luis Potosí; XV Encuentro Sobre Procesamiento de Minerales.
- Peng, Y., & Zhao, S. (2011). The effect of surface oxidation of copper sulfide minerals on clay slime coating in flotation. *Minerals Engineering*, 24(15), 1687–1693.
- Rivas, M. de la L., & Aguilera, E. (1991). Difracción de rayos X. In R. Rios (Ed.), *Caracterización de minerales* (pp. 53–57). essay, Comisión de fomento minero.
- Rozsival, M. (1977). electron microscopy in the study of materials by P. J. Grundy and G. A. Jones. *Journal of Applied Crystallography*, 10(6), 509–510.
- Secretaría de Economía | Gobierno | gob.mx. (2022, September 7). https://www.economia.gob.mx/files/gobmx/mineria/portafolio_de_proyectos.pdf
- Schubert, H. (1999). On the turbulence-controlled microprocesses in flotation machines. *International Journal of Mineral Processing*, 56(1-4), 257–276.
- Shabalala, N. Z. P., Harris, M., Leal Filho, L. S., & Deglon, D. A. (2011). Effect of slurry rheology on gas dispersion in a pilot-scale mechanical flotation cell. *Minerals Engineering*, 24(13), 1448–1453.
- Shoaib, M., Cruz, N., & Bobicki, E. R. (2022). Effect of ph-modifiers on the rheological behaviour of clay slurries: Difference between a swelling and non-swelling clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 643, 128699.
- Tadros, T. F. (2010). *Rheology of dispersions*.
- Wang, C., Sun, C., & Liu, Q. (2020). Entrainment of gangue minerals in froth flotation: Mechanisms, models, controlling factors, and abatement techniques—a review. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 38(2), 673–692.
- Wang, L., & Li, C. (2020). A brief review of Pulp and Froth Rheology in mineral flotation. *Journal of Chemistry*, 2020, 1–16.
- Wang, D., & Liu, Q. (2021). Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: A literature review. *Minerals Engineering*, 173, 107220.

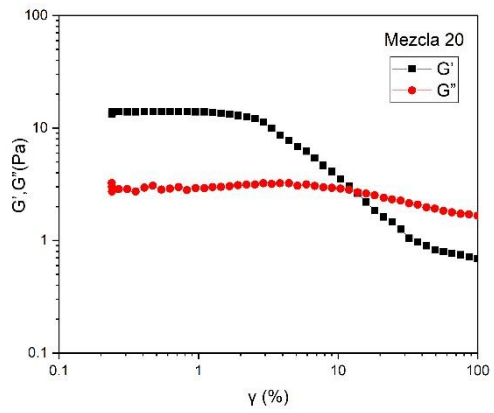
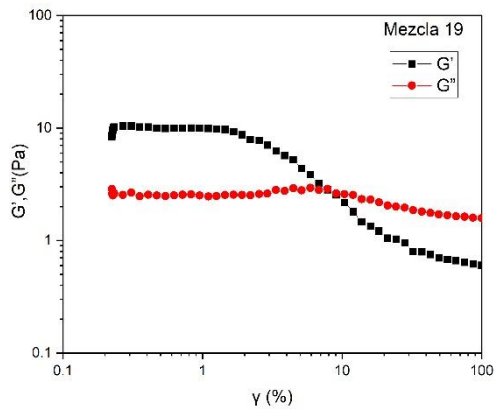
- Warren, L. J. (1985). Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests. *International Journal of Mineral Processing*, 14(1), 33–44.
- Yu, Y., Ma, L., Cao, M., & Liu, Q. (2017). Slime coatings in froth flotation: A Review. *Minerals Engineering*, 114, 26–36.
- Yianatos, J., & Contreras, F. (2010). Particle entrainment model for industrial flotation cells. *Powder Technology*, 197(3), 260–267.
- Zhang, M., & Peng, Y. (2015). Effect of clay minerals on pulp rheology and the flotation of copper and Gold Minerals. *Minerals Engineering*, 70, 8–13.

Anexos

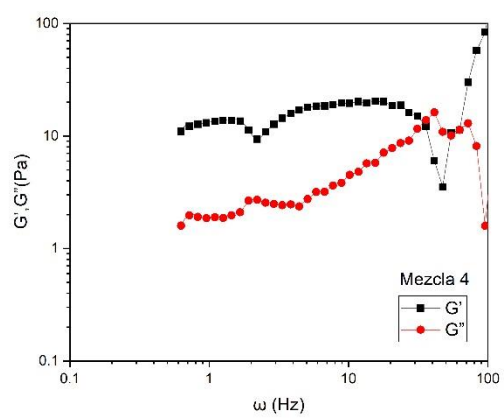
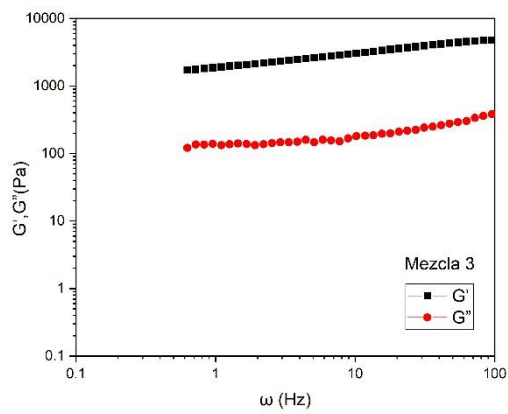
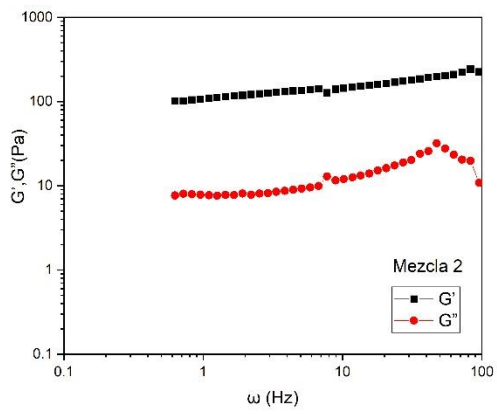
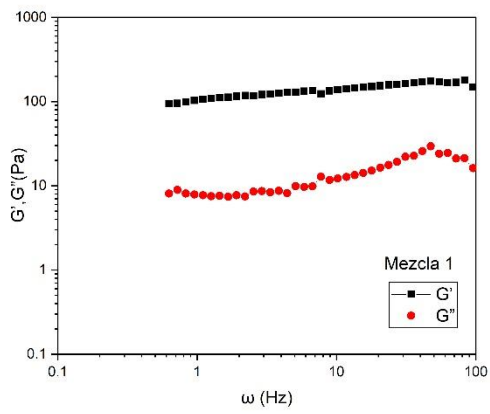
Barridos de deformación de mezclas que mostraron un comportamiento viscoelástico

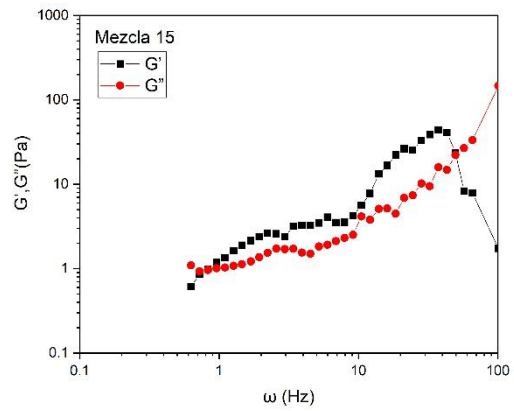
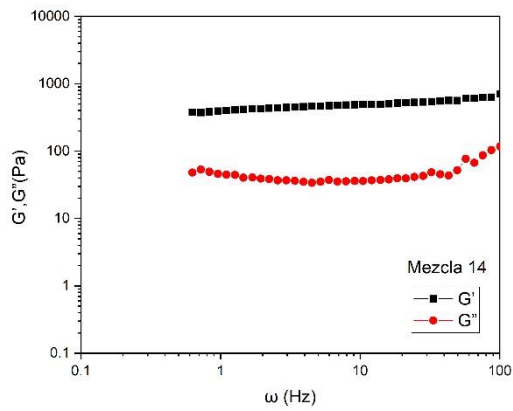
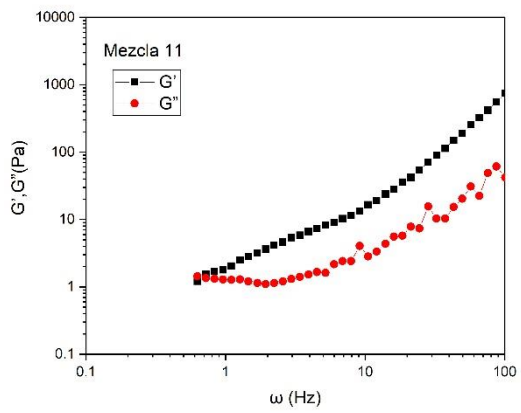
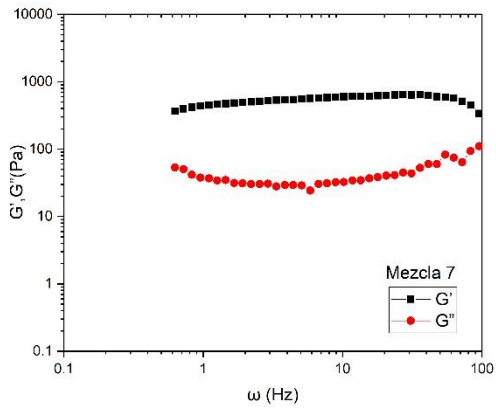
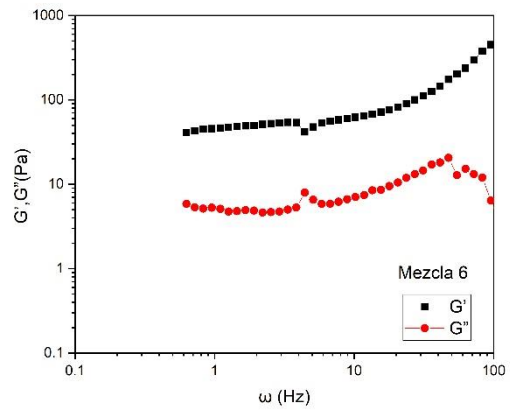
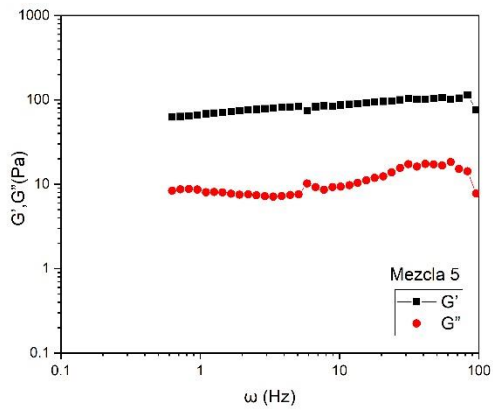


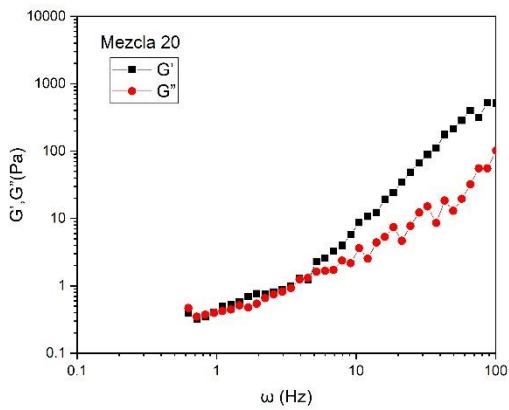
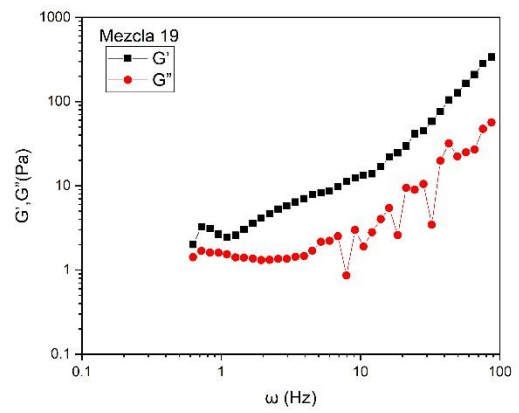
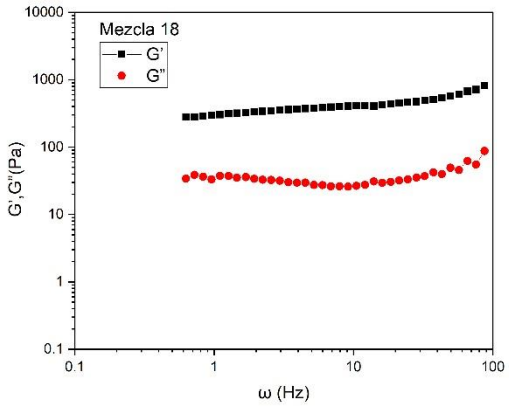
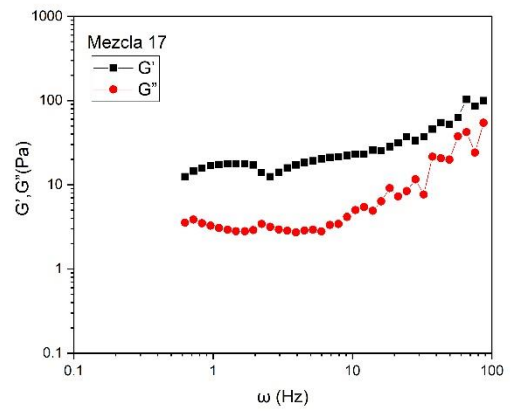
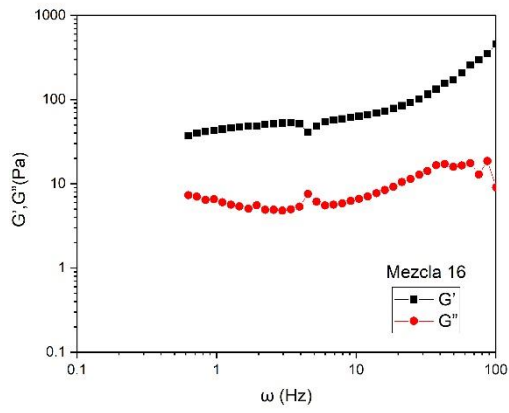




Barridos de frecuencia de mezclas con comportamiento viscoelástico



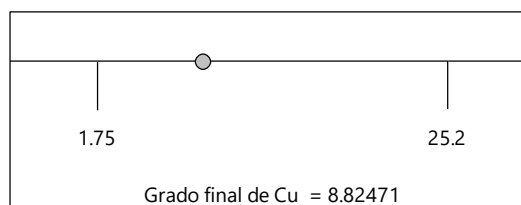
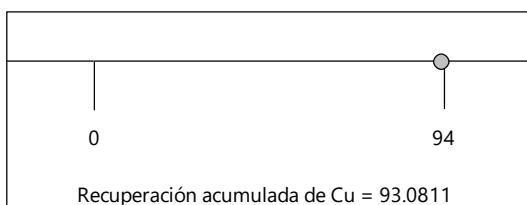
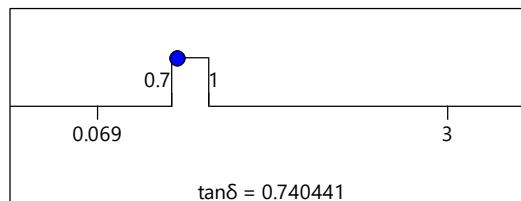
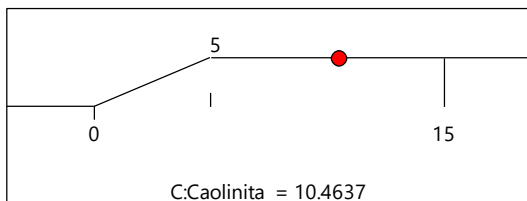
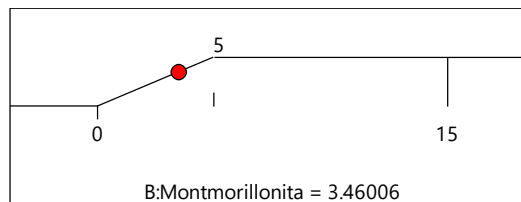
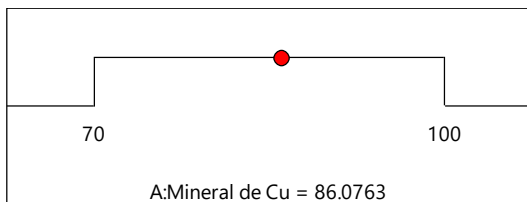




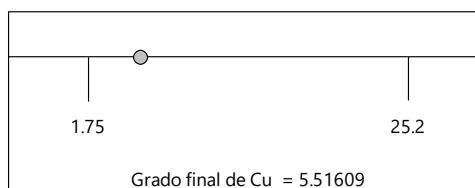
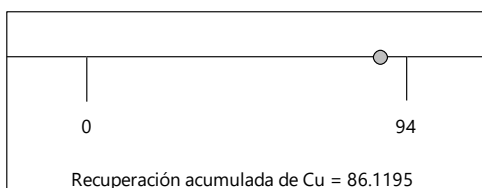
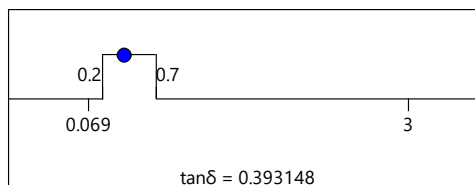
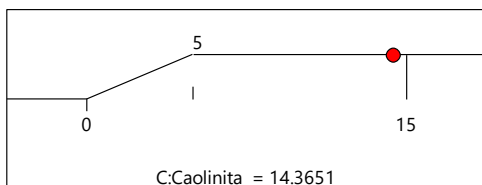
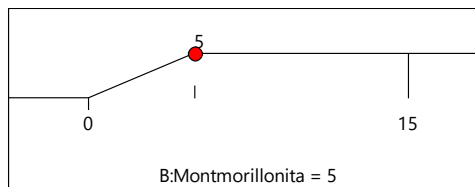
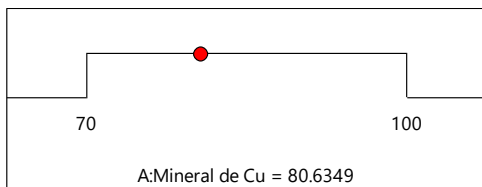
Optimización simultánea software Design Expert

No fue posible predecir desempeños óptimos de flotación, sin embargo, se otorga un valor de $\tan\delta > 1$ en este caso.

Flotación con efecto de arrastre



Flotación con efectos combinados de reología y arrastre



Flotación con efecto de reología

