

Correlación de propiedades viscoelásticas de pulpas de mineral con efectos reológicos, de arrastre y recubrimiento por minerales de arcilla sobre la flotación de un mineral de cobre

L. Fragoza García¹, E. Pérez López², R. Cruz^{1*}

¹Instituto de metalurgia UASLP. Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, 78210 San Luis, S.L.P.

²Instituto de física UASL. Av. Parque Chapultepec 1570, Privadas del Pedregal, 78295 San Luis, S.L.P.

*rcruz@uaslp.mx

RESUMEN

Los minerales de arcilla están presentes como ganga en varios depósitos minerales y son indeseables en el proceso de flotación ya que afectan la calidad de los concentrados producidos.

En este trabajo se realizó un diseño experimental de mezclas de minerales para evaluar los efectos de la montmorillonita y caolinita en concentraciones de 0 al 15 %wt. sobre la flotación de un mineral de alta ley de cobre con buena respuesta metalúrgica. Así mismo se determinaron las propiedades reológicas de la pulpa para predecir el desempeño del proceso. Dichas propiedades se midieron con un reómetro rotacional mediante pruebas oscilatorias de barridos de amplitud y barridos de frecuencia. El efecto de arrastre mecánico pudo obtenerse indirectamente con el % de recuperación de agua y % de recuperación de arcillas en los concentrados. Experimentalmente se observó que la presencia de montmorillonita incluso a concentraciones bajas (>3.66%wt.), aumenta considerablemente las características viscoelásticas de la pulpa generando problemas en la recuperación de Cu por flotación, mientras que la caolinita se relaciona fuertemente al efecto de arrastre mecánico el cual provoca una dilución en el grado del concentrado de Cu. También se observó que al estar presentes ambas arcillas se combinan los efectos de reología y arrastre obteniendo una calidad muy baja de los concentrados.

PALABRAS CLAVE: *flotación; reología; viscoelasticidad, arcillas*

ANTECEDENTES

Los minerales de arcilla son filosilicatos hidratados anisotrópicos compuestos principalmente de aluminio y que se presentan en tamaños coloidales ($\leq 4 \mu\text{m}$) (Deer et al., 2013). La presencia de arcillas conduce a bajas recuperaciones en el proceso de flotación de minerales de cobre, lo que también bajo ciertas circunstancias, se refleja en una disminución en el grado del concentrado. Según la literatura, los principales efectos negativos en la flotación debido a los minerales de arcilla son la modificación reológica de la pulpa, el arrastre mecánico y recubrimientos de arcilla 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 suspensión (Chen y Peng, 2018).

Cruz et al. (2016) 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 % 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. Para explicar mejor el efecto reológico en la pulpa estos autores proponen un método viscoelástico para determinar asociaciones entre partículas como estructuras de red entre minerales arcillosos las cuales se ha demostrado que tienen un impacto mayor sobre la viscosidad de la pulpa. Dicho método consiste en caracterizar reológicamente suspensiones con alto contenido de arcillas (especialmente montmorillonita) con técnicas oscilatorias, mediante 2 tipos de pruebas; barridos de amplitud y barridos de frecuencia (Tadros 2010).

Por otro lado, para evaluar el efecto de arrastre mecánico Warren (1985) indicó que la recuperación total está compuesta por 2 partes: Recuperación verdadera y recuperación por arrastre, y un método sencillo para obtener la recuperación por arrastre es midiendo la cantidad de agua en el concentrado.

Finalmente, 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). Algunos investigadores han notado que este efecto se potencializa en la etapa de molienda.

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 (Ndlovu, Farrokhpay y Bradshaw, 2013).

El objetivo del presente trabajo es evaluar los efectos de la montmorillonita y caolinita en concentraciones de 0 al 15 wt% sobre la flotación de un mineral de alta ley de cobre con buena respuesta metalúrgica y en

las propiedades reológicas de la pulpa con el fin de correlacionar dichos efectos y definir unos modelos que permita predecir el desempeño del proceso.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Recepción y caracterización de muestras

Para el presente trabajo se recibieron 3 diferentes muestras, un mineral con alta ley de cobre identificado como “la paz”, proveniente del distrito minero Santa María de la Paz, San Luis Potosí, una bentonita sódica (como fuente de la montmorillonita) donada por la empresa de Arcillas Industriales de Durango (AIDSA) y finalmente, un mineral de caolín (como fuente de la caolinita) sin identificación de origen. Cada muestra se caracterizó mediante análisis químicos por absorción atómica con un equipo de la marca Perkin Emer Analyst, modelo 3110 y con la técnica de difracción de rayos X mediante un difractómetro de Rayos X- Bruker, modelo D8- Advance Davinci

Preparación de mezclas

Para evaluar un amplio rango de concentraciones de los minerales arcillosos se realizó un diseño experimental cúbico de mezclas en el software Design Expert el cual arrojó un total de 20 mezclas. Las muestras de bentonita y caolín se usaron como se recibieron mientras que la muestra de la paz pasó por etapa de molienda, filtración y secado para cumplir con la granulometría adecuada para las pruebas de flotación. Una vez secos los productos de molienda se juntaron para hacer una sola muestra, posteriormente se homogenizó, cuarteo y pesó las cantidades indicadas para cada mezcla, 500 g para las pruebas de reología y 50 g para análisis químicos.

Se nombraron a los componentes de cada mezcla como “A” para la muestra de la paz, “B” a la de bentonita y “C” a la de caolín, por lo que se debe cumplir la siguiente relación para cada mezcla

Para pruebas de flotación:

$$A + B + C = 1000g$$

Para pruebas de reología:

$$\frac{A}{100} + \frac{B}{100} + \frac{C}{100} = 10g$$

Para cumplir con el % de sólidos a los 10g de la mezcla se añadió 20 ml de agua destilada y se agitó con vidrio de reloj hasta obtener la suspensión.

Pruebas de flotación

Una vez de realizadas las mezclas de los 3 minerales en seco se realizaron las pruebas de flotación en una celda Metso de 3.0 L de capacidad bajo el esquema estándar de la Figura 1. De cada mezcla se obtienen las recuperaciones y leyes de los productos mediante los balances metalúrgicos una vez que se obtengan los análisis químicos para determinar la eficiencia de la flotación y buscar posibles correlaciones en función de la concentración de arcillas.

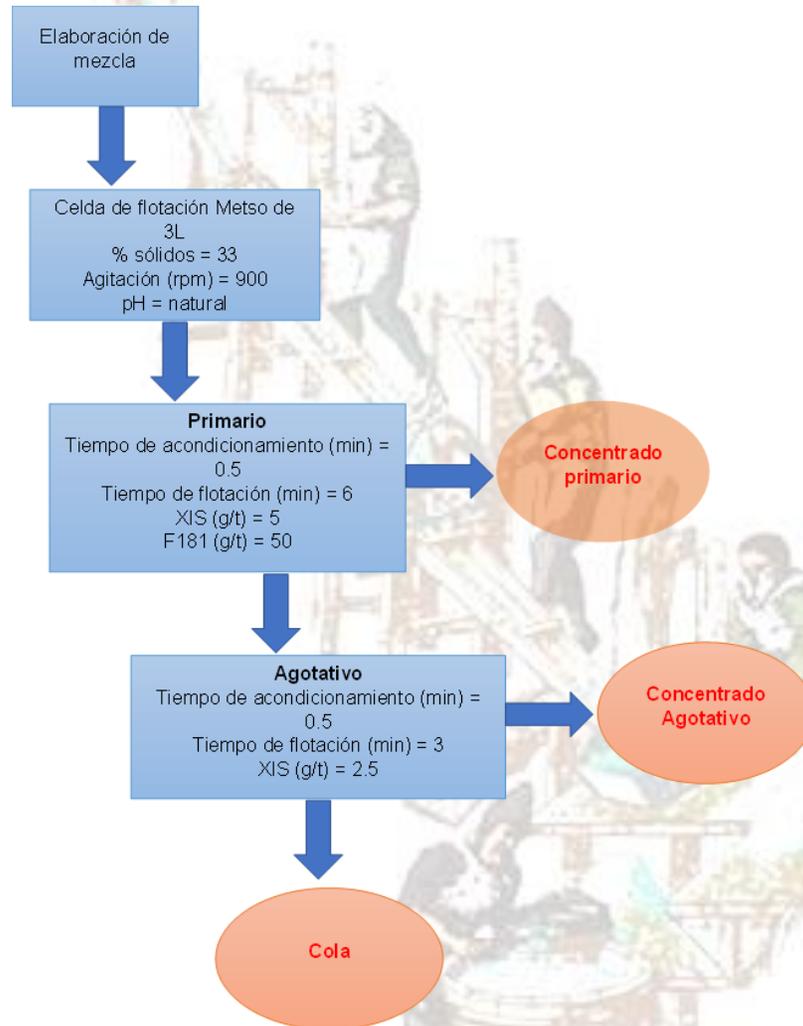


Figura 1. Esquema estándar para las pruebas de flotación.

Pruebas de reología

Para las mediciones reológicas se utilizó un reómetro Anton-Paar Physica MCR300 usando la geometría de cilindros concéntricos CC10 con una altura de medición de 14mm. En primer lugar, se realizaron pruebas

de barridos de amplitud para determinar la región viscoelástica lineal (LVE) manteniendo la frecuencia $\omega = 1\text{Hz}$ y la deformación $\gamma = 0.1-100$ (%) en rampa logarítmica. Posteriormente se realizaron las pruebas de barrido de frecuencia a una deformación constante ($\gamma =$ la propuesta en el análisis LVE) y frecuencia $\omega = 0.1-100$ (Hz) en rampa logarítmica. En ambos casos se mantuvo una temperatura constante $T=25^\circ\text{C}$.

Medición de arrastre de agua

Para evaluar el efecto de arrastre mecánico se tuvo que realizar un balance de agua de cada prueba de flotación, para obtener el agua inicial (2L para cumplir con el 33% de sólidos), el agua añadida durante la prueba, que se midió con probetas graduadas y el agua en los concentrados que se midió pesando y secando los productos. Posteriormente para comprobar que los minerales arrastrados hacia el concentrado eran arcillas, se analizó Al_2O_3 de los productos y se determinó el % de recuperación de arcillas mediante el balance metalúrgico de la prueba.

La relación del agua recuperada y la recuperación de minerales de ganga en los concentrados por arrastre la propuso Warren en 1985.

$$R_A = eA * R_{agua}$$

Siendo

R_A = Recuperación de ganga por arrastre (%) (se adaptó a recuperación de arcillas, ya que es la parte de la ganga que interesa); eA = Factor de arrastre; R_{agua} = Recuperación de agua (%)

Elaboración de mezclas

El diseño experimental cúbico de mezclas propuesto por el software de Design Expert se muestra en la tabla 1. En el cual se propusieron límites inferiores de 0 y superiores de 15 (%wt.) para los minerales de arcilla y el mineral de la paz para completar el 100% de la mezcla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de muestras

Con base en los resultados de análisis químico de las muestras de cabeza que se indican en la tabla 2, y a los difractogramas obtenidos (datos no mostrados), se concluye que la especie de Cu de la muestra de la paz es calcopirita, además mediante un análisis mineralógico porcentual (no mostrado) se obtuvo que la bentonita contiene 64% de montmorillonita y el caolín 45% de caolinita.

Tabla 1. Diseño experimental cúbico de mezclas

Mezcla	A	B	C
	La Paz (%wt.)	Montmorillonita (%wt.)	Caolinita (%wt.)
1	84.8	10.1	5.2
2	84.8	10.1	5.2
3	70.0	15.0	15.0
4	79.6	5.4	15.0
5	75.6	9.4	15.0
6	90.9	9.1	0.0
7	77.5	15.0	7.5
8	85.0	0.0	15.0
9	96.5	0.0	3.5
10	100.0	0.0	0.0
11	84.0	4.1	11.9
12	79.9	9.8	10.3
13	92.1	0.0	7.9
14	77.5	15.0	7.5
15	84.0	4.1	11.9
16	79.9	9.8	10.3
17	87.9	4.9	7.2
18	85.0	15.0	0.0
19	93.0	3.7	3.3
20	93.0	3.7	3.3

Tabla 2. Análisis químicos de las muestras de cabeza (%)

	La Paz	Bentonita	Caolín
Cu	4.38	0	0
SiO₂	33.8	60.5	75.26
Al₂O₃	2.8	19.5	17.78
Fe₂O₃	20.27	2.15	0.19
MgO	1.17	2.6	0
CaO	17.32	0.55	0.32
Na₂O	0.2	2.25	0.13
K₂O	0.24	0.6	0.17

Resultados reológicos

Los resultados de las pruebas reológicas de barridos de amplitud mostraron que la mayoría de las suspensiones cumplen con un comportamiento viscoelástico a excepción de las mezclas 8, 9 y 10, debido a que estas no contienen montmorillonita. Por otro lado, las mezclas 3,7,14 y 18 que tienen 15%wt en peso de montmorillonita exhiben un claro comportamiento viscoelástico con altos valores de G' .

En la Figura 2. Se pueden observar las curvas de G' y G'' (Pa) en función de la deformación γ (%) para las mezclas M3, M7, M14 y M18 las cuales representan claramente el comportamiento viscoelástico, mostrando una zona lineal viscoelástica donde la magnitud del módulo G' es mayor a 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.

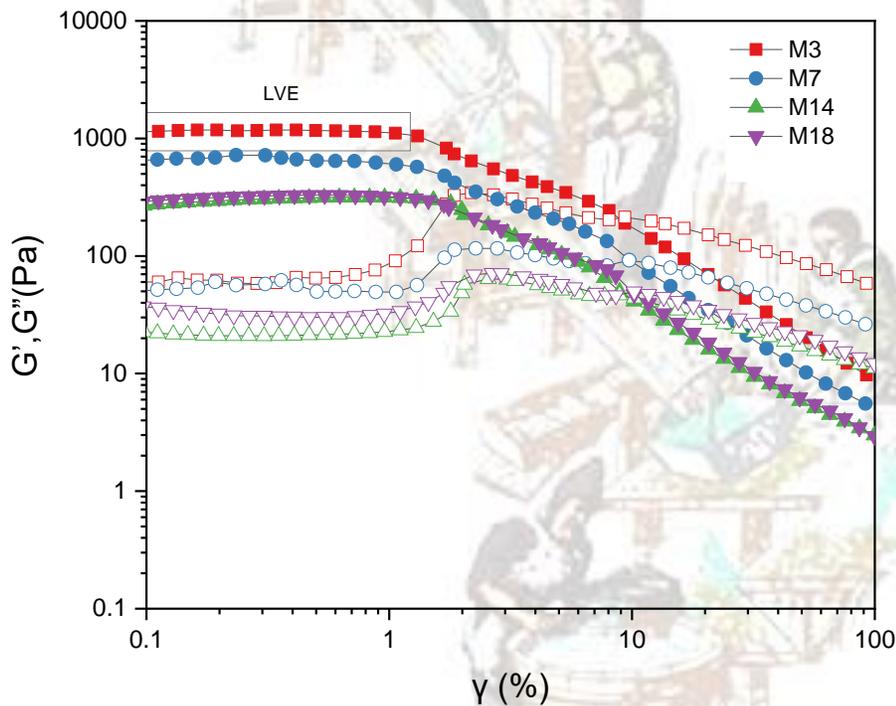


Figura 2. Barridos de amplitud de las mezclas 3,7,14 y 18 donde los símbolos sólidos representan a G' y los símbolos huecos a G'' . LVE se refiere a la zona lineal viscoelástica.

Por el contrario, la mezcla 10 (que no contiene minerales arcillosos) es la que mejor representa una suspensión con nulo comportamiento viscoelástico. En la Figura 3. se muestra el resultado del barrido de amplitud de la mezcla 10 donde G'' es mayor a G' independientemente de la deformación.

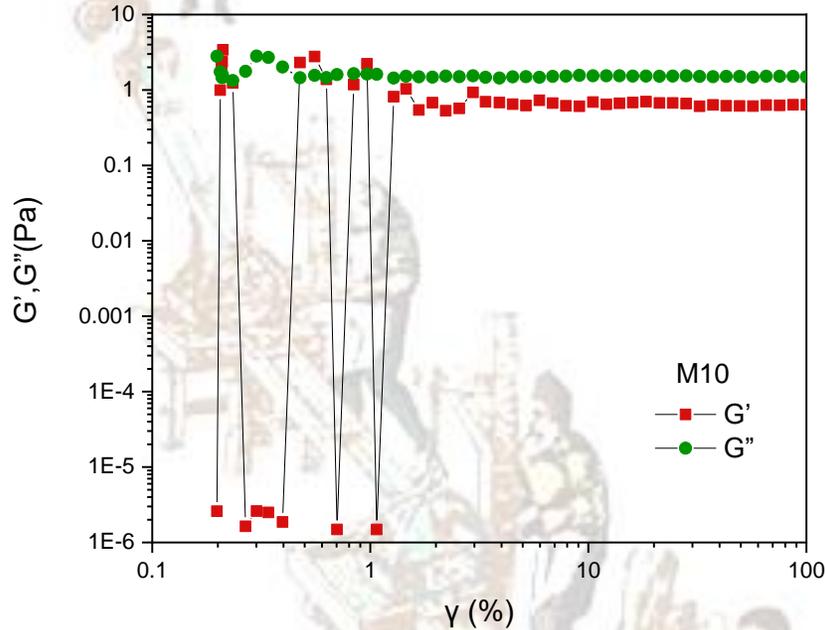


Figura 3. Barrido de amplitud de la mezcla 10.

Los barridos de frecuencia de las mezclas que mejor describen una suspensión altamente aglomerada incluso pudiéndose tratar de estructuras de red se muestran en la Figura 4, donde representa que a mayor elasticidad se genera una menor dependencia a la frecuencia, por lo tanto las suspensiones con alta concentración de bentonita y altos porcentajes de sólidos mostraran curvas con ligera pendiente. Caso contrario ocurre en las suspensiones dispersadas, donde G'' es mayor a G' como en la mezcla 10 o con pendientes más inclinadas como en mezcla 20 de la Figura 5.

Los resultados también indicaron que la montmorillonita es la arcilla de la cual depende mayormente la reología de la suspensión por lo que se puede obtener la concentración de montmorillonita a la que la pulpa cambia de viscosa a elástica mediante la gráfica de $\tan\delta$ vs %wt. cuando $\gamma=1$. Para hacer la comparación se tomaron los valores de $\tan\delta$ de cada mezcla a una determinada frecuencia (1Hz).

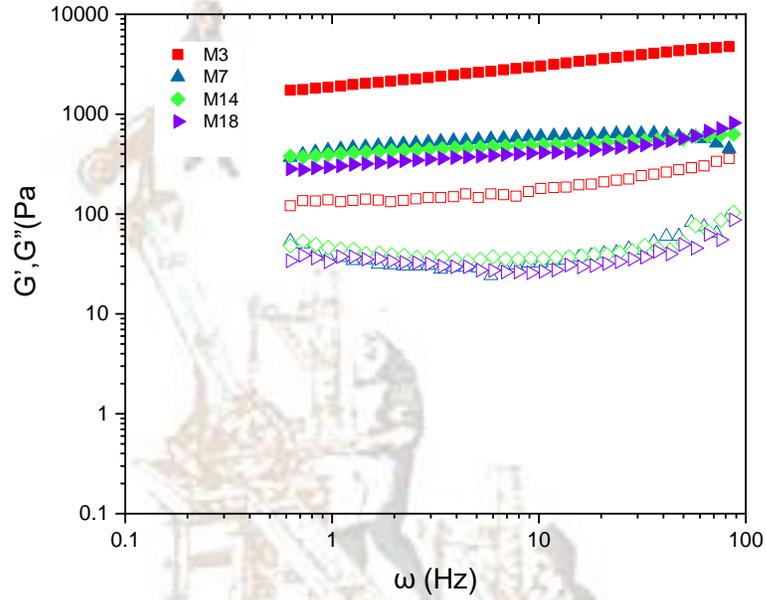


Figura 4. Barridos de frecuencia de las mezclas 3, 7, 14 y 18 que representan suspensiones con alta aglomeración como estructuras de red. Los símbolos sólidos representan a G' y los símbolos huecos a G'' .

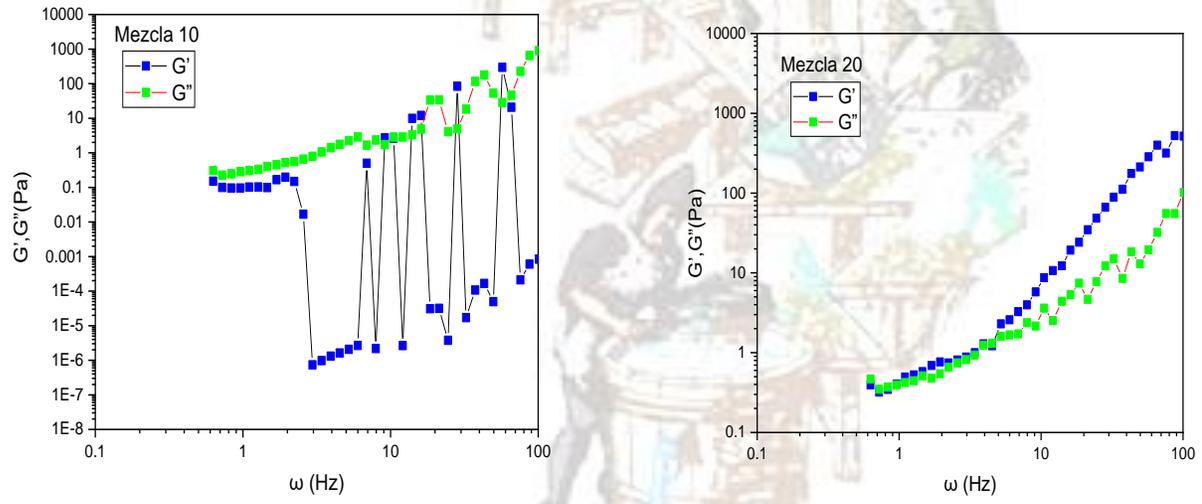


Figura 5. Barridos de frecuencia de las mezclas 10 y 20, que representan suspensiones con partículas dispersas

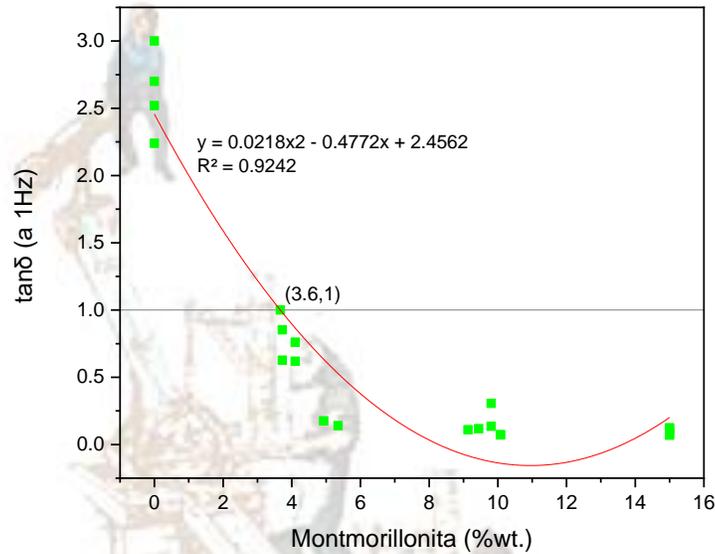


Figura 6. Correlación de la concentración de montmorillonita en peso (%wt.) vs tanδ a 1Hz.

Mediante el software de Design Expert se puede realizar un análisis más amplio sobre la variable de respuesta tanδ a 1Hz en función de la concentración de las arcillas, obteniendo el diagrama ternario de la Figura 7. Donde se aprecia como a mayor concentración de montmorillonita la tanδ tiende a 0, mientras que a mayor concentración del mineral de la paz tanδ es mayor así como valores intermedios para las mezclas de ambas arcillas. En la segunda gráfica se puede comprobar la tendencia de la Figura 6, por lo que de no tener acceso al software, es válida la interpretación anterior, aunque al considerar la contribución de ambas arcillas el análisis de datos es más preciso.

Flotación de mezclas

Las Figuras 8 y 9 presentan el efecto de las arcillas en la recuperación y grado de cobre en las flotaciones. En la Figura 8 las muestras que contienen 15% wt. de montmorillonita presentan una recuperación=0 debido a que no fue posible evaluar la flotación bajo estas condiciones ya que la pulpa no se agitaba a 900rpm, también 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 que la caolinita puede aumentar ligeramente la recuperación por el efecto de arrastre, sin embargo, en esta misma mezcla el grado se diluye de 25.2% a 14.8% (Figura 9). 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 sospechado con las pruebas de reología ya que estas suspensiones no

demonstraron comportamientos viscoelásticos y los resultados de la Figura 6 indican que $\tan\delta > 1$ conforme disminuye el contenido de la mortmorillonita.

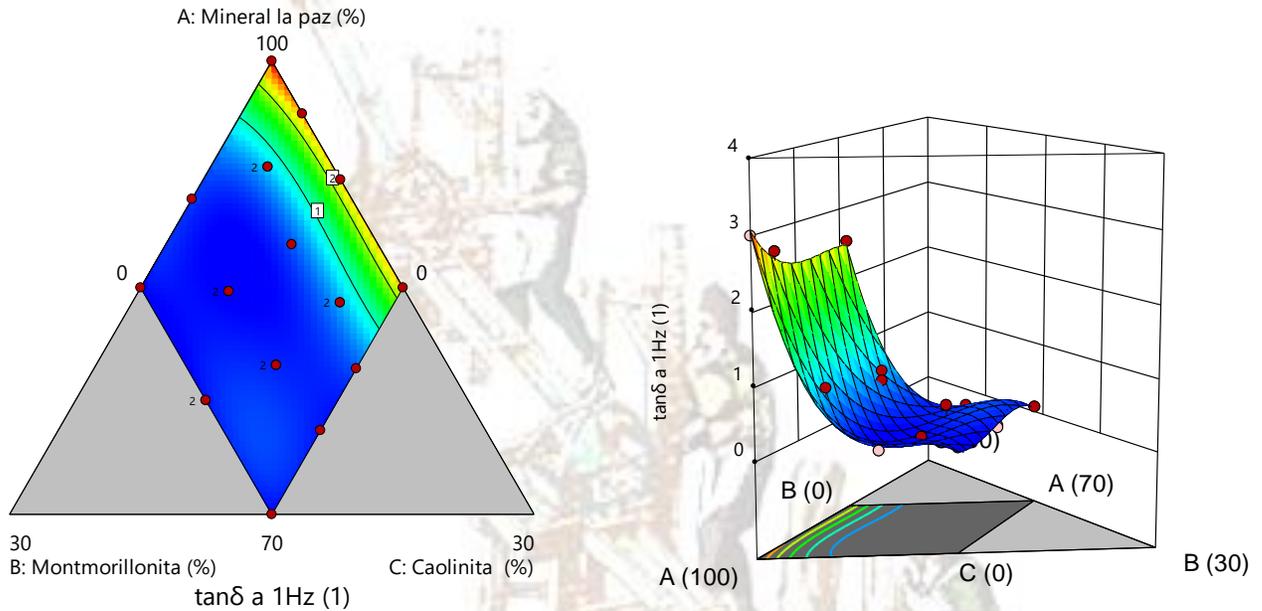


Figura 7. Resultado de variable de respuesta $\tan\delta$ a 1Hz en función de la concentración de arcillas (%wt.)

La correlación obtenida de el grado de Cu en el concentrado final en función de la concentración de las arcillas se muestra en el diagrama ternario de la Figura 9. el cual indica que el el máximo grado se obtiene en ausencia de arcillas siendo de 25.22% e incluso a bajas concentraciones de caolinita se obtienen grados cercanos a este valor, sin embargo a 15% de caolinita el grado ya se vé afectado considerablemente. Además, el grado cae hasta valores $<5\%$ cuando la mezcla contiene altas concentraciones de ambas arcillas como el caso de las mezclas 5,12 y 16, los cuales se encuentran en la zona azul intenso. Como se puede observar, esta correlación es más compleja a la anteriores, sin embargo, se puede comparar nuevamente con los resultados de reología demostrando que las mezclas que presentan propiedades viscoelásticas, es decir cuando $\tan\delta < 1$ se obtienen concentrados de muy baja calidad.

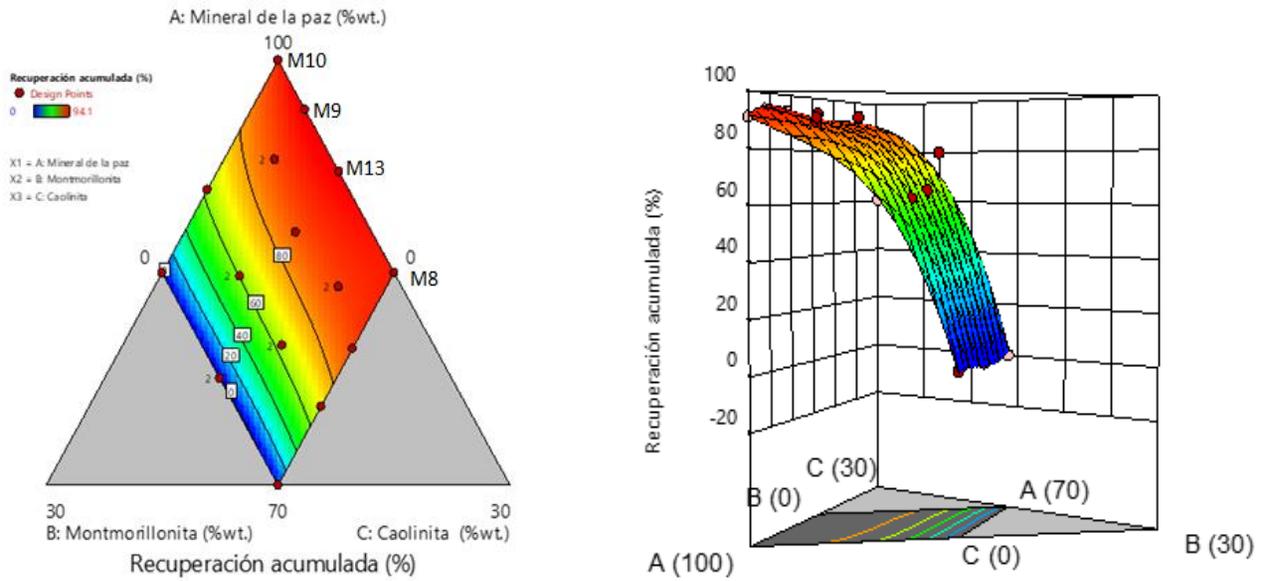


Figura 8. Resultado de variable de recuperación acumulada (%)

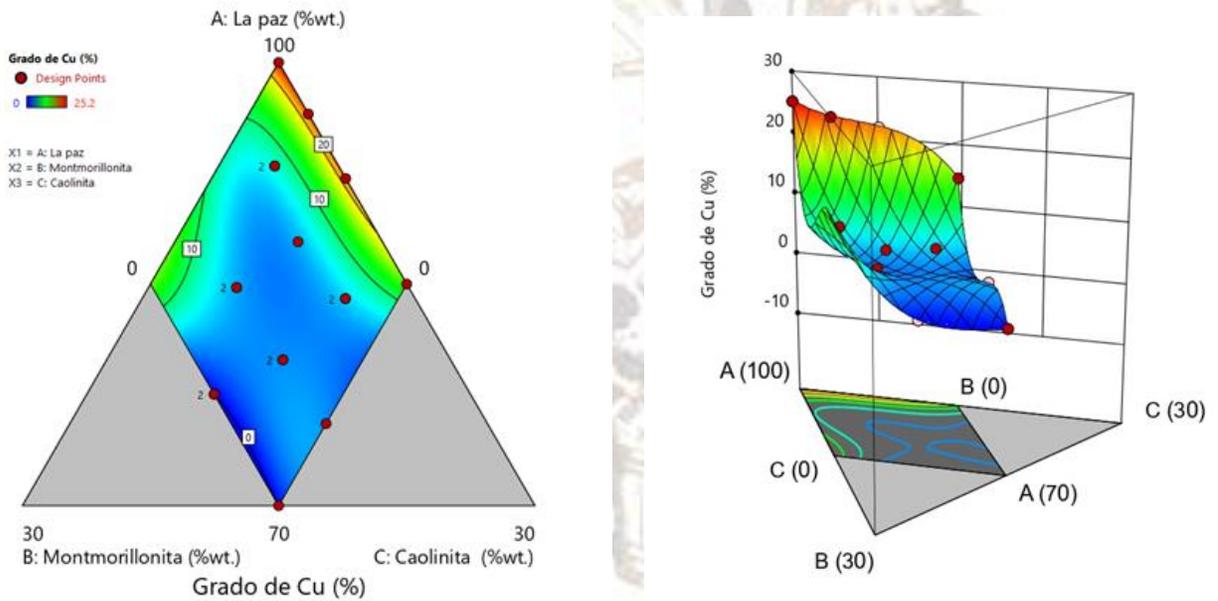


Figura 9. Resultado de variable de Grado de Cu en el concentrado final (%)

Arrastre mecánico

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. 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.

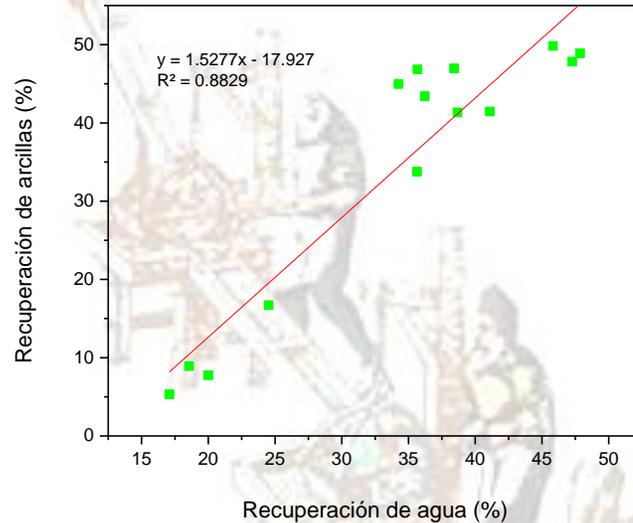


Figura 10. Correlación de recuperación de agua (%) vs recuperación de arcillas (%)

CONCLUSIONES

En base a los resultados de reología obtenidos, se observó que la montmorillonita es la arcilla que mayor contribución elástica aporta a la suspensión y por encima del 3.6% wt. de esta arcilla, la suspensión pasa de tener un comportamiento de viscoso a elástico obteniendo valores de $\tan\delta < 1$ y una ligera dependencia a la frecuencia, mediante el cual se puede afirmar que existe aglomeración de las partículas de arcilla y formación de estructuras de red. Los resultados de flotación indican que se obtienen las máximas recuperaciones en las mezclas que no contienen montmorillonita, además se pueden obtener concentrados de buena calidad en mezclas con hasta un 8%wt. de caolinita, sin embargo a una concentración de 15%wt. de esta arcilla se mantiene la recuperación pero el grado de Cu se diluye de 25.2 a 14.8%. También se observó que en las mezclas que contienen ambas arcillas, se obtienen concentrados de muy baja calidad. Finalmente en los resultados de arrastre, se determinó que la recuperación de agua en los concentrados se relaciona con la cantidad de arcillas recuperadas por arrastre, lo cual puede ser un análisis práctico para predecir concentrados de bajo grado.

REFERENCIAS

- 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.
- Deer, Howie, & Zussman. (2013). An introduction to the rock forming minerals (pp. 224-242).
- Jorjani, E., Barkhordari, H., Tayebi Khorami, M., & Fazeli, A. (2011). Effects of aluminosilicate minerals on copper–molybdenum flotation from Sarcheshmeh porphyry ores.
- Ndlovu, B., Farrokhpay, S., & Bradshaw, D. (2013). The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry.
- Shabalala, N., Harris, M., Leal Filho, L., & Deglon, D. (2011). Effect of slurry rheology on gas dispersion in a pilot-scale mechanical flotation cell.
- Tadros, T. (2010). *Rheology of Dispersions*. Somerset: Wiley.
- Wang, L., Peng, Y., & Runge, K. (2015). Entrainment in froth flotation: The degree of entrainment and its contributing factors. *Powder Technology*, 288, 202-211.
- Warren, L. (1985). Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests. *International Journal Of Mineral Processing*, 14(1), 33-44.

