

Depresión de pirita durante la flotación sin colector en presencia de biftalato de potasio Pyrite depression during collectorless flotation in the presence of potassium biphthalate

L. Gonzalez-Martínez ^a, A. Tandi-Padilla ^{a,*}, M. Reyes-Pérez ^a, M. Pérez-Labra ^a, J. C. Juárez-Tapia ^a
I. A. Reyes-Domínguez ^b

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Área Académica de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México.

Resumen

La pirita (FeS_2) es un mineral abundante en los yacimientos de sulfuros de metales base Cu, Pb, Zn; durante la separación, flota indiscriminadamente contaminando el concentrado y provoca problemas económicos o medioambientales. En esta investigación se probó el biftalato de potasio (BFT) como un reactivo depresor de la pirita, alternativo al cianuro usado ampliamente en la industria y que puede resultar tóxico. Los resultados muestran que durante la flotación de pirita a pH 6, 9, 11 y 12 con cantidades de BFT de 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5 g/L, generalmente se deprime la superficie de la FeS_2 , pero a pH 11.0 con 0.25g/L de BFT y un potencial de pulpa de -21 mV se deprime en mayor grado a la pirita, obteniendo en el concentrado solamente el 9.1% w/w de pirita. Esto es debido a que la adsorción superficial del BFT en la superficie de la pirita, cambia las propiedades hidrofóbicas a un estado hidrofílico. Estas características superficiales fueron analizadas y validadas mediante espectroscopia de infrarrojo, donde la absorción del BFT se comprueba con las bandas de enlace en 583 cm^{-1} y 843 cm^{-1} . Además, se presentan las bandas de formación de oxihidróxidos de hierro como la lepidocrocita, akaganeita y goethita, identificadas con las señales en 482 , 562 y 627 cm^{-1} , respectivamente. Así como la presencia de una fuerte banda de enlace en 1131 cm^{-1} asignada a la presencia de sulfato libre en la superficie.

Palabras Clave: pirita, sin colector, flotación, biftalato, depresión.

Abstract

Pyrite (FeS_2) is an abundant mineral in Cu, Pb, Zn base metal sulfide deposits during separation, it floats indiscriminately contaminating the concentrate and causing economic or environmental problems. In this research, potassium biphthalate (BFT) was tested as a pyrite depressant reagent, an alternative to cyanide, which is widely used in the industry and can be toxic. The results show that during pyrite flotation at pH 6, 9, 11 and 12 with BFT amounts of 0.25, 0.5, 1.0 and 1.5 g/L, the FeS_2 surface is generally depressed, but at pH 11.0 with 0.25g/L BFT and a pulp potential of -21 mV the pyrite is depressed to a greater degree, obtaining only 9.1% w/w of pyrite in the concentrate. This is because the surface adsorption of BFT on the pyrite surface changes the hydrophobic properties to a hydrophilic state. These surface characteristics were analyzed and validated by infrared spectroscopy, where the absorption of BFT is verified by the binding bands at 583 cm^{-1} and 843 cm^{-1} . In addition, the formation bands of iron oxyhydroxides such as lepidocrocite, akaganeite and goethite, identified with the signals at 482 , 562 and 627 cm^{-1} , respectively, are presented. As well as the presence of a strong binding band at 1131 cm^{-1} assigned to the presence of free sulfate on the surface.

Keywords: pyrite, collectorless, flotation, biphthalate, depression.

1. Introducción

La pirita es un disulfuro de hierro de fórmula química FeS_2 constituida por enlaces iónicos Fe-S y covalentes S-S (Schmokel *et al.*, 2014), es un mineral que se encuentra presente

de manera abundante junto con los sulfuros de metales base (Cu, Pb, Zn) (Babedi *et al.*, 2014). Es también la impureza metálica más común en los yacimientos minerales tipo sulfuro (Jefferson *et al.*, 2023).

*Autor para la correspondencia: ta421758@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: go360983@uaeh.edu.mx (Lizbeth Gonzalez-Martínez), ta421758@uaeh.edu.mx (Adalberto Tandi-Padilla), mreyes@uaeh.edu.mx (Martin Reyes-Pérez), miguel_perez5851@uaeh.edu.mx (Miguel Pérez-Labra), jcuarez@uaeh.edu.mx (Julio Cesar Juárez-Tapia), alejandro.reyes@uaslp.mx (Iván Alejandro Reyes-Domínguez).

Historial del manuscrito: recibido el 11/04/2024, última versión-revisada recibida el 12/06/2024, aceptado el 25/06/2024, en línea (postprint) desde el 10/07/2024, publicado el DD/MM/AAAA. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v12i24.12729>



Por lo que es separada de los minerales de valor generalmente por el proceso de flotación por espuma, una técnica fisicoquímica muy empleada (Neisiani *et al.*, 2023). Esta técnica aprovecha las diferencias en mojabilidad que presentan los minerales en la pulpa, en función del pH y del estado superficial, mediante la adición de reactivos activadores o depresores de superficie (Rahman *et al.*, 2020), (Li *et al.*, 2022).

Durante la separación por flotación, la impureza de FeS₂ flota indiscriminadamente junto con los minerales de valor contaminando el concentrado, lo que genera problemas tanto medioambientales como económicos (Zhang *et al.*, 2024). Esto debido a la generación de SO₂ gaseoso durante la etapa del proceso pirometalúrgico, que promueve la formación de lluvia ácida (Hung *et al.*, 2020).

Por lo tanto, se debe evitar la flotación de pirita industrialmente mediante la adición de reactivos depresores como el cianuro de sodio (NaCN) (Chen *et al.*, 2013), óxido de calcio (Ca, CaO) (Li *et al.*, 2022) y permanganato de potasio (KMnO₄), los cuales son compuestos tóxicos y peligrosos para la salud humana.

Por otra parte, se ha estudiado el uso de ácidos orgánicos biodegradables como reactivos depresores de pirita tales como ácido láctico (Guo *et al.*, 2023), poliglutámico, pirogálico, salicílico, tioglicólico y húmico (Li, S., Yuan *et al.*, 2023) Mostrando que pueden deprimir eficientemente a la pirita logrando concentrados con menos del 30% de FeS₂ (Boduen *et al.*, 2023).

Además, se ha estudiado la química superficial del mineral de pirita obtenido en la flotación y en presencia de depresores a base de poliácidos como la dextrina y goma de guar “guaran” mediante FTIR indicando la adsorción del depresor a través de las interacciones con los oxihidróxidos férricos que resultan de la oxidación superficial de pirita (Saim *et al.*, 2023). Cabe recalcar que este mineral debido a la naturaleza de sus enlaces posee flotabilidad natural (Zhang *et al.*, 2023).

Como se ha descrito previamente se han empleado tanto reactivos inorgánicos como orgánicos para deprimir a la pirita, sin embargo, estos enfrentan una serie de problemas prácticos que pueden reducir su uso tales como; el manejo de los reactivos, su alto costo, toxicidad, siendo reactivos peligrosos para el ser humano y el ecosistema (Han *et al.*, 2021).

Por lo que este trabajo investiga la acción depresora del biftalato de potasio (BFT) durante la flotación sin colector de pirita, este es un reactivo comúnmente usado como patrón primario en la valoración ácido-base, en este trabajo se evaluó la concentración del BFT, el pH y el potencial de pulpa expresado en referencia al electrodo estándar de hidrógeno, en la separación de un mineral constituido de una sola fase mayoritaria, además, los sólidos flotados se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR.

2. Metodología experimental

2.1 Materiales y Equipo

Para las pruebas del estudio de la depresión de pirita durante la flotación sin colector se usó un mineral natural constituido de una sola fase mayoritaria de FeS₂. Proveniente de Zimapán, Hidalgo, México.

Las secciones recolectadas de pirita de alrededor de 1.27 cm se molieron en un molino, usando seis kilogramos de medios de molienda esféricos, ambos fabricados de acero 4 kg de 1.27 cm y 2 kg de 2.54 cm de diámetro. El tiempo empleado de molienda fue de 25 minutos, con una velocidad de giro del molino de 75 revoluciones por minuto (RPM), usando 2 litros de agua destilada.

Las partículas obtenidas se tamizaron vía húmeda con una serie de tamices de la serie Tyler 400, 325, 270 y 200 mallas con un tamaño de partícula de 37, 45, 53 y 75 micras (μm) respectivamente. Las pruebas de flotación se realizaron empleando los tamaños de partícula $>37\mu\text{m}$ y $<45\mu\text{m}$. Para emplear mineral de pirita con superficie limpia se utilizó una solución a 0.01 M de etilendiamina tetra ácido (EDTA), con el propósito de eliminar los hidróxidos de hierro precipitados durante la molienda, la pirita lavada se enjuaga posteriormente con abundante agua del grifo y al final con agua destilada.

En cada prueba de flotación se emplearon: ocho (8) gramos de mineral lavado, un litro de agua desionizada, diferentes cantidades de biftalato de potasio (BFT) o hidrogenoftalato de potasio (C₈H₅KO₄; 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5 g/ton) individualmente para evaluar la influencia del BFT en la depresión de pirita.

Además, se analizó el efecto del pH de flotación (6, 9, 11 y 12), regulando el pH alcalino con hidróxido de sodio 0.1 M y en algunos casos solución concentrada. Para la disminución de la tensión superficial y del tamaño de burbuja, se emplearon 60 mg/L de espumante Metil isobutil carbinol (MIBC).

La flotación se realizó en una celda Denver de laboratorio de acero inoxidable de capacidad de 1L, un impulsor y un difusor ubicados en el fondo del equipo, con el movimiento rotatorio del primero y por medio de una válvula se alimenta aire al dispositivo. Las mediciones del pH y el potencial óxido reducción (POR) referido al electrodo estándar de hidrógeno mediante la adición de +242 mV al valor leído, se realizaron con un potenciómetro Thermo Scientific Orion Tri start con electrodo de filamento de platino.

2.2. Procedimiento experimental

La primera parte de las pruebas experimentales fue el acondicionamiento de la pulpa de flotación, adicionando agua destilada, espumante y el mineral. A continuación, se regula el pH de flotación planteado, por lo que, en cada modificación de la química, se midió el pH y el potencial de pulpa (POR mV).

Una vez logrado el pH se adiciona la cantidad de BFT (0.25, 0.5, 1.0 o 1.5 g), este reactivo genera un pH ácido; es reconocido que el biftalato de potasio se disocia en agua formando anión ftalato de hidrógeno, este a su vez reacciona y forma ion ftalato el cual oxida el azufre de la pirita y la siguiente formación de ion sulfato y protones disminuyendo el pH (Huang *et al.*, 2023). Posteriormente se ajustó nuevamente el pH de la pulpa y se inicia la prueba obteniendo los concentrados en tiempos de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos de flotación.

El mineral flotado se recibió en recipiente previamente pesado, para que posteriormente por diferencia de peso se obtiene la cantidad en gramos del mineral en el concentrado.

La Ecuación (1) se usó para obtener el porcentaje en peso %w/w de pirita flotada en cada tiempo.

$$\% \frac{w}{w} F = \frac{Mc - Mv}{g} * 100 \quad (1)$$

Donde Mc es la masa del recipiente conteniendo el mineral flotado, Mv el peso del recipiente vacío, g , es la masa de mineral usado y 100 para expresar el valor en porcentaje. Todos los pesos se obtuvieron de una balanza analítica de precisión.

Algunas de las muestras obtenidas, se caracterizaron vía espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR para analizar el estado superficial del mineral flotado e identificar las especies covalentes presentes en la superficie del mineral responsables de la depresión de pirita.

3. Resultados y discusión

El mineral de pirita empleado se caracterizó por DRX, MEB- microanálisis por dispersión de energías y FTIR. Se identificó al sulfuro de hierro (FeS_2) como la única fase mayoritaria cristalina presente usando el patrón de difracción PDF 96-900-0595 de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data). La Figura 1 muestra el espectro de DRX del mineral, el ángulo 2θ , de los principales picos, el plano cristalino y su respectiva distancia interplanar.

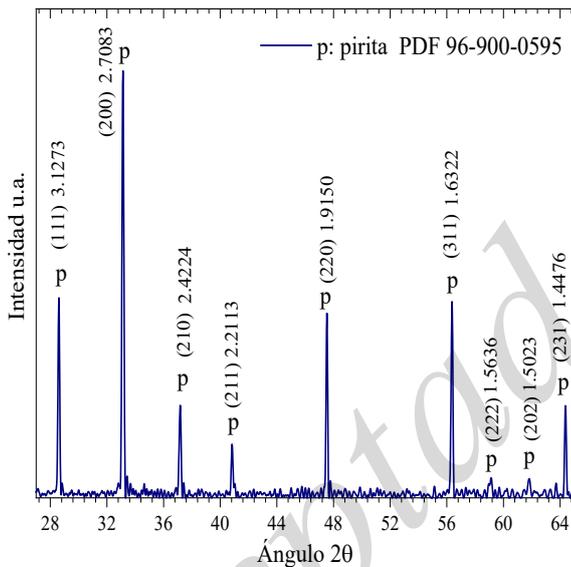


Figura 1: Espectro de difracción de rayos X del mineral de pirita, los picos característicos incluyen el plano cristalino y la distancia interplanar.

La Figura 2-a) muestra una imagen general de MEB de las partículas de pirita se observan de morfología irregular de bordes angulares y lisos en algunas se aprecia la fractura tipo concoidea, la sección 2-b, muestra una imagen a detalle de una sola partícula en la cual se seleccionan dos zonas para hacer microanálisis por dispersión de energías.

El punto 1 es una superficie libre de micropartículas el análisis químico semicuantitativo se expresa en la tabla 1, se tiene que el contenido de oxígeno es del 22.01 % w/w, hierro 38.89 % w/w y azufre 39.10 % w/w es decir es una superficie rica en azufre. El punto 2 es una superficie con mayor contenido de hierro 40.83 % w/w de azufre 32.21 % w/w y mayor cantidad de oxígeno 26.96% w/w.

La Figura 3 muestra el análisis de FTIR de las partículas de pirita usadas para esta investigación antes de la caracterización y de las pruebas de flotación. El mineral en su totalidad fueron

partículas menores a 45 micras (μm) y mayor a 37(μm), que fueron tratadas con solución 0.01M de EDTA, durante 24 horas posteriormente se lavó con abundante agua desionizada. En el análisis se observan múltiples bandas de absorción que muestran las principales especies identificadas.

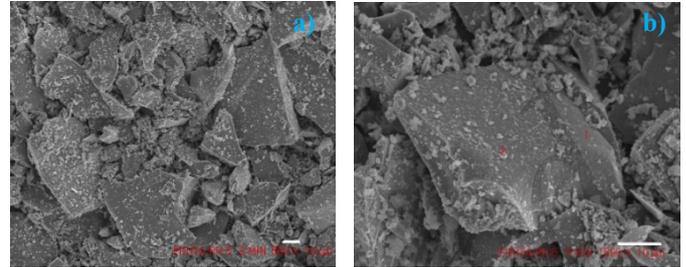


Figura 2: Micrografías de MEB zona general a), a detalle b), microanálisis punto 1 y 2.

Elemento	Punto 1	Punto 2
	% (w/w)	
Hierro	38.89	40.83
Azufre	39.10	32.21
Oxígeno	22.01	26.96

Tabla 1: Análisis químico semicuantitativo de la pirita obtenida por microanálisis por dispersión de energías.

En la zona de los sulfatos de 1000 a 1200 cm^{-1} se presenta la división asimétrica del modo de vibración ν_3 de la banda principal del sulfato, formando tres señales ubicadas en 1078 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} y el modo de vibración ν_1 en 992 cm^{-1} . La presencia de las tres bandas indica la formación de un compuesto coordinado con el hierro de manera monodentada, mientras con cuatro se coordina de modo bidentado situaciones similares se han reportado previamente (Hug, 1977) (Reyes *et al.*, 2022).

En la zona de los hidróxidos se tienen múltiples bandas de absorción, las correspondientes en 472 cm^{-1} y 491 cm^{-1} que indica la presencia de lepidocrocita γ - $FeOOH$, en 529 cm^{-1} y 605 cm^{-1} se presentan las bandas de enlace de akaganeita β - $FeOOH$, en 625 cm^{-1} , 771 cm^{-1} y 868 cm^{-1} se encuentran las señales de la goethita α - $FeOOH$ que están en la superficie de la pirita, especies anteriormente ya reportadas (Hug, 1977) (Reyes *et al.*, 2022).

En 1371 cm^{-1} se tiene una banda correspondiente al doble enlace entre el azufre y el oxígeno $S=O$. en 1407 cm^{-1} y 1487 cm^{-1} , se encuentra presente el ion carbonato (CO_3^{2-}) formando compuestos con el hierro de la pirita de la forma de carbonatos de hierro. La banda en 1526 cm^{-1} y 1698 cm^{-1} muestra la presencia de enlaces del COO^- y $C=O$ del ácido carboxilato, estos están relacionados a residuos presentes del tratamiento con EDTA (Hug, 1977) (Reyes *et al.*, 2022).

El grupo OH^- asociado a la superficie de la pirita se representa con la banda en 1698 cm^{-1} . En 419 cm^{-1} , se representa una intensa señal asignada a los enlaces de las mancuernas S - S (Chandra *et al.*, 2010), responsables de la hidrofobicidad natural del mineral de pirita.

La Figura 4 muestra el efecto depresor del biftalato de potasio (BFT) en la flotación sin colector de pirita a pH inicial de 6.0 y en presencia de concentraciones de BFT de 0.25, 0.5,

1.0 y 1.5 g/L. En ausencia de depresor (BFT), la máxima flotación acumulativa en 10 min de proceso fue de 57.9% w/w, mientras que la mayor acción depresiva se consigue con 1.0 g/L a pH 6. Es decir, se obtiene solamente en el concentrado el 19.47% w/w de partículas de pirita que flota.

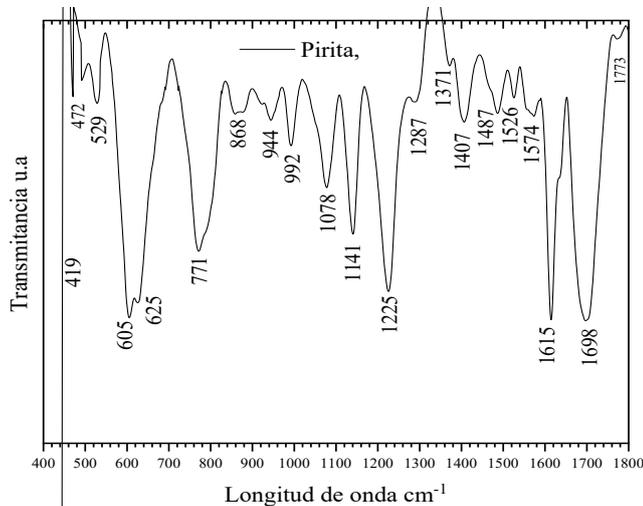


Figura 3: Espectro de FTIR del mineral de pirita empleado en las pruebas de flotación.

Mayores cantidades de BFT no contribuyen a aumentar la depresión de la pirita, de hecho 1.5 g/L anula la acción depresora de este reactivo. Cabe resaltar que estas pruebas de flotación se llevaron a cabo a pH 6. Durante la experimentación la adición del mineral al medio acuoso causa el descenso del pH quedando en alrededor de 3.0 debido a su naturaleza superficial, la cual libera azufre formando en el medio acuoso el ion sulfato, así como la solubilización del ácido carboxílico residual del tratamiento con EDTA. De este valor 3.0 se lleva a pH 6 nuevamente con NaOH y enseguida se adiciona la cantidad de BFT estudiada. Entonces el pH desciende a valores de 4.0, pero se ajusta nuevamente a pH de 6.0 y se inicia la prueba.

Es de esperar que con cada cambio de la química en la superficie del mineral que interacciona con la pulpa, se modifique el potencial óxido-reducción (mV) donde el electrodo estándar de referencia fue de platino. Para estas pruebas a pH 6 el potencial de pulpa se estableció en alrededor de +350 mV, el cual al final de la prueba decrece ligeramente, mientras que el pH tiende a incrementar a 6.46.

El comportamiento superficial de las partículas de pirita deprimidas en la etapa de flotación a pH 6 y en presencia de 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5 g/L de BFT se analizó mediante la técnica de FTIR. Esto con la finalidad de identificar las especies superficiales que impiden que se adhieran las partículas de pirita a las burbujas y floten. Se analiza también por FTIR el biftalato sólido usado como depresor de la pirita.

El espectro IR del BFT sólido usado para las pruebas presenta numerosas bandas de absorción resultado de los múltiples enlaces covalentes en la estructura de este compuesto [KC6H4COOH-COO], relacionando estas con las detectadas en la superficie de la pirita deprimida.

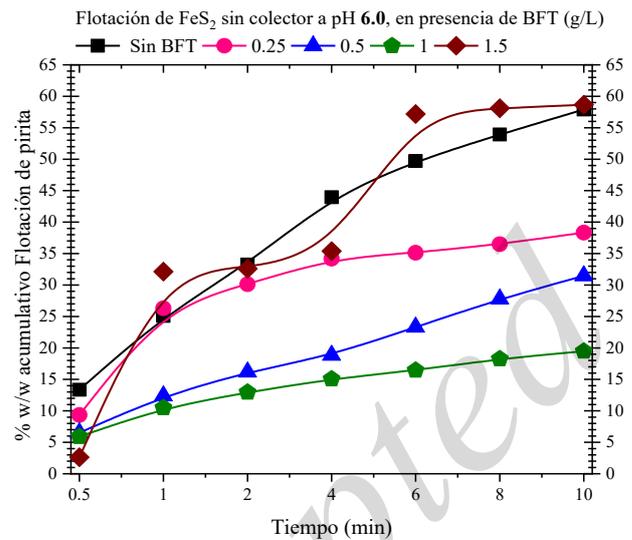


Figura 4: % w/w de flotación de pirita en función del tiempo, sin y con biftalato a pH 6.0.

La Figura 5 muestra los espectros de IR de la pirita no flotada en las pruebas realizadas a pH 6.0 y con diferentes cantidades de BFT, se grafica el % de transmitancia en u.a. en función de la longitud de onda cm^{-1} .

El espectro correspondiente a la pirita en presencia de 0.25 g/L de BFT muestra una variedad de bandas de absorción, en donde se aprecia que el BFT causa la disminución de la intensidad de las señales correspondientes a los oxihidróxidos de hierro de la lepidocrocita γ -FeOOH en $467 cm^{-1}$, goethita α -FeOOH en $481 cm^{-1}$ $681 cm^{-1}$ y de akaganeita β -FeOOH en $548 cm^{-1}$.

Es decir, el BFT disuelve los oxihidróxidos de hierro disminuyendo su intensidad, situación similar sucede con las bandas asignadas al sulfato coordinado con el hierro, pasando de cuatro bandas mostradas en la pirita fresca a una sola e intensa banda en $1112 cm^{-1}$ indicando la presencia del ion sulfato libre en la superficie de la pirita.

La absorción del BFT a la superficie de la pirita se representa con las bandas de enlace en $649, 693, 720, 763, 811, 852, 1275, 1442, 1485$ y $1567 cm^{-1}$. Cabe mencionar que con el uso de 0.25g/L de BFT a pH 6 la flotación de pirita fue de 38.3% w/w en 10 min. A pesar de la intensa absorción del BFT a la superficie de pirita esta flota de manera considerable debido a los enlaces S - S indicados con la señal en $419 cm^{-1}$ (Reves *et al.*, 2023) (Reyes *et al.*, 2022), los cuales le proveen hidrofobicidad al mineral y por tal razón la pirita continúa flotando (Chandra *et al.*, 2010).

El aumento de la cantidad de BFT en proporciones de 1.0 g/L conduce a la mayor depresión de pirita a pH 6 logrando el 19.47 % w/w de pirita en el concentrado. Esto representa tres veces menos respecto a la prueba sin BFT. Como característica principal se aprecia que la banda asignada a los enlaces S - S no se detecta, es decir el BFT oxida al azufre. se absorbe y afecta las propiedades hidrofóbicas del mineral.

Similarmente las bandas de enlace que representan a la lepidocrocita, akaganeita, goethita y la del sulfato prácticamente se disuelven, estas se presentan tenuemente en $461 cm^{-1}$ y $482 cm^{-1}$, en $533 cm^{-1}$ y $564 cm^{-1}$, en $594 cm^{-1}$

y finalmente en 1128 cm^{-1} respectivamente (Huang *et al.*, 2023) (Reyes *et al.*, 2023).

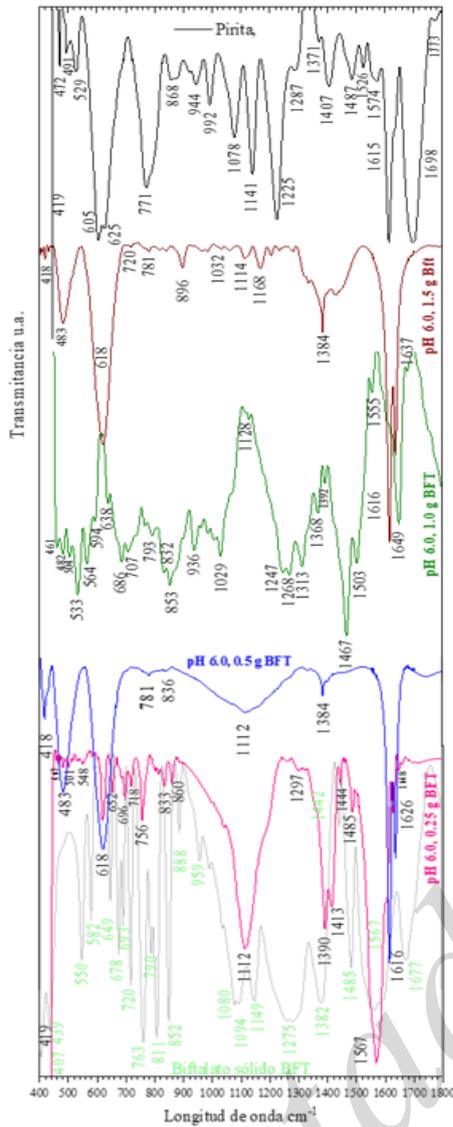


Figura 5: Espectros de infrarrojo de la pirita no flotada a pH 6.0 en presencia de BFT.

El BFT absorbido a la pirita se representa por los enlaces en 638 , 686 , 707 , 793 , 936 , 1268 , 1503 y 1555 cm^{-1} . En 1649 cm^{-1} esto para el espectro de la pirita con 1.0 g/l de BFT se observa que se presenta el modo de vibración de estiramiento de los iones hidróxido OH^- los cuales pueden actuar favorablemente en la flotación de pirita (Wills *et al.*, 2016).

La Figura 6 muestra el efecto depresor del bifalato de potasio (BFT) en la flotación sin colector de pirita a pH inicial de 11 y en presencia de concentraciones de BFT de 0.25 , 0.5 , 1.0 y 1.5 g/L . Se observa que cuando la flotación se efectúa a un pH inicial de 11.0 y con 0.25 g/L de BFT la depresión de pirita alcanza los valores más bajos de flotación de apenas 9.1% w/w.

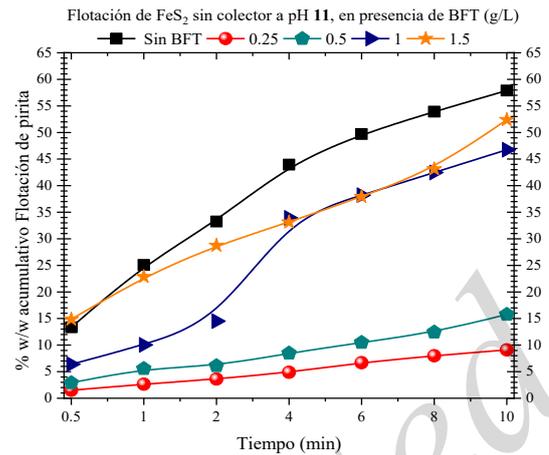


Figura 6: % w/w de flotación de pirita en función del tiempo, sin y con bifalato a pH 11.0.

Se observa también que mayores proporciones de BFT (0.5 , 1.0 y 1.5 g/L) no contribuyen a una mayor depresión de pirita y por lo tanto hay mayor flotación. No obstante, con 0.5 g/L de BFT y pH 11.0 , la flotación acumulativa en 10 minutos es solamente el 15.7% w/w.

Estos resultados se consiguen con un potencial de pulpa de -21 mV , indicando un potencial ligeramente reductor. Esto demuestra que el BFT puede actuar como agente depresor tanto a pH ácido como alcalino, así como en potenciales oxidantes y reductores; es decir, tiene un rango de acción amplio de pH y potencial de pulpa, aunque su mayor efectividad es a un pH alcalino de 11.

Los espectros de infrarrojo de la pirita no flotada a pH de 11 y con diferentes cantidades de BFT se muestran en la figura 7. Cuando se emplea 0.25 g/L se presenta una amplia e intensa banda de enlace en 843 cm^{-1} indicando el BFT absorbido a la superficie de pirita, así como en 583 cm^{-1} , y estas son responsables de la depresión superficial de la pirita.

Junto a esto se presentan las bandas de enlace de la lepidocrocita en 482 cm^{-1} , de la akaganeita en 519 cm^{-1} y 562 cm^{-1} y de la goethita en 627 cm^{-1} (Caldeira *et al.*, 2003) (Reyes *et al.*, 2022).

Además, se detectó una intensa banda de absorción en 1131 cm^{-1} correspondiente al sulfato libre en la superficie y tanto el BFT como esta especie son las responsables de la depresión de pirita, es decir el azufre de los enlaces Fe-S y S-S en la superficie de la pirita se oxidan y se forma el sulfato libre.

La banda en 1385 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de los enlaces $\text{S}=\text{O}$ y la señal en 1638 cm^{-1} representa la absorción de moléculas de agua a la superficie de la pirita.

El espectro de IR de la pirita no flotada y en presencia de 0.5 g/L de BFT a pH 11.0 muestra las principales bandas de la absorción del BFT en alrededor de 411 , 426 , 1250 , 1270 y 1616 cm^{-1} . La banda S - S para esta concentración de BFT desaparece. La banda de la lepidocrocita en 480 cm^{-1} , la de la goetita en 618 cm^{-1} y del carbonato de hierro de la siderita en 731 cm^{-1} , 877 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} y 1464 cm^{-1} [20 - 22], aumentan su intensidad significativamente y participan decididamente en la depresión de la pirita para esta prueba la flotación acumulativa fue del 15.7% w/w.

Similarmente a las pruebas anteriormente descritas, mayores cantidades de BFT no aumentan la depresión de la pirita, permitiendo su flotación como muestra la Figura 6.

Como se mencionó anteriormente, su flotación se atribuye principalmente a que permanecen los enlaces S - S en la superficie de la pirita en 419 cm^{-1} , los cuales no se ven afectados por altas concentraciones del BFT. Es importante señalar que con altas concentraciones del BFT solo se detectaron dos bandas de absorción del BFT en la superficie de la pirita ubicadas en 1270 cm^{-1} y 1616 cm^{-1} .

En tanto las señales correspondientes a los oxihidróxidos de hierro hidrofílicos en 484 cm^{-1} de la lepidocrocita. Las bandas de absorción en 731 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} y 1464 cm^{-1} representan la formación de compuestos de hierro asociados al carbonato, el pico en 617 cm^{-1} se asigna a la goethita el cual mantienen una fuerte intensidad, así como la absorción de agua representada por la banda en 1637 cm^{-1} del OH^- (Caldeira et al., 2003) (Reyes et al., 2022).

Estas especies en la superficie causan la nula absorción del BFT cuando el pH es 11 y concentración es de 1.0 y 1.5 g/L, lo cual conduce a la flotación de pirita dando valores del 46% w/w y 52.4% w/w respectivamente.

La flotación de pirita sin colector se ve alterada por la presencia del BFT, es decir deprime la superficie del sulfuro de hierro durante la flotación, tanto en medio ácido como alcalino y es en mayor grado la depresión en pH básico. Esto fue verificado mediante las curvas de flotación de pirita mostradas en las Figuras 4 y 6 para las pruebas de flotación realizadas a pH 6 y 11, respectivamente.

La depresión de la pirita se verifica también mediante la especiación superficial vía la técnica de infrarrojo (FTIR), mostrando la absorción del reactivo usado como depresor (BFT), tal como se observó en la Figura 7.

Por otro lado, con la finalidad de encontrar el pH óptimo para la mayor depresión de pirita se probaron los valores de pH 9 y 12 en la flotación. Las Figuras 8 y 9 muestran la influencia del BFT en la flotación empleando 0.25, 0.5, 1.0 y 1.5 g/L.

Tal como se observó anteriormente, el BFT deprime la superficie pirita, pero la mayor depresión para estos valores de pH (9.0 y 12.0) fue de 23.44 % w/w 14.79 % w/w, respectivamente empleando 0.5 g/L de BFT. El incremento del BFT no contribuye a disminuir aún más la flotación de pirita. El análisis mediante FTIR de la superficie del mineral no flotado, no mostradas en este manuscrito, presenta bandas de absorción similares a las mostradas en las Figuras 5 y 7.

4. Conclusiones

En este estudio se determinó que el BFT es un excelente depresor de pirita tanto a pH ácido de 6, como pH alcalino (9, 11, 12). La mayor depresión se logra pH 11.0 con 0.25 g/L de BFT y un potencial de pulpa de -21 mV, obteniendo un 9.1 % w/w de flotación. Es decir, la pirita que es la impureza más abundante e indeseada en los yacimientos minerales, y que se desea deprimir para evitar su flotación, el BFT logra una alta eficiencia. Esto debido al estado superficial de la pirita que absorbe al BFT, identificando en las bandas de absorción en 583 cm^{-1} y 843 cm^{-1} . Aunado a esto, los oxihidróxidos de

hierro hidrofílicos detectados con las bandas de vibración en 482 cm^{-1} asignada a la lepidocrocita, en 562 cm^{-1} indicando la presencia de akaganeita y en 627 cm^{-1} correspondiente a la goethita, contribuyen a la depresión de la pirita. Así mismo, la formación de sulfato libre en la superficie del mineral, identificado con la banda de enlace en 1131 cm^{-1} , y la absorción de agua banda de enlace en 1632 cm^{-1} .

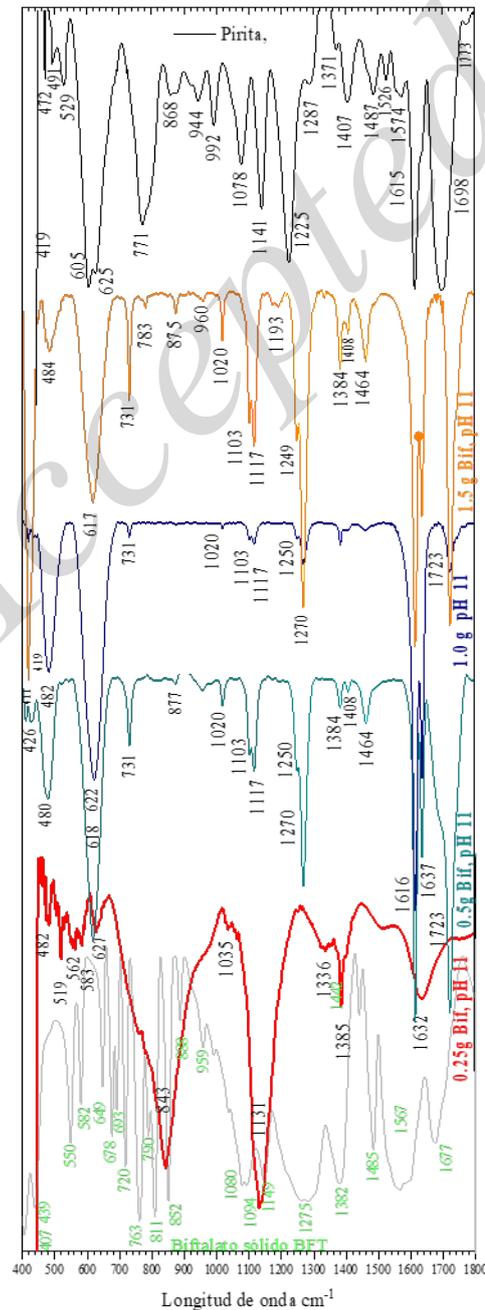


Figura 7: Espectros de infrarrojo de la pirita no flotadas a pH 11.0 en presencia de BFT.

Agradecimientos

Los autores expresan agradecimientos a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales y al Programa para el Desarrollo Docente por todo el apoyo recibido.

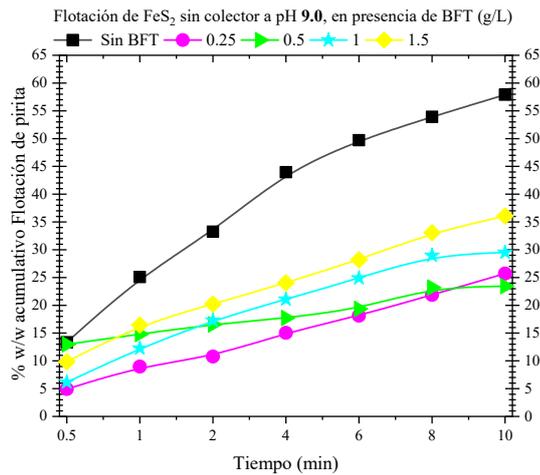


Figura 8: % w/w de flotación de pirita en función del tiempo, sin y con bifitalato a pH 9.0.

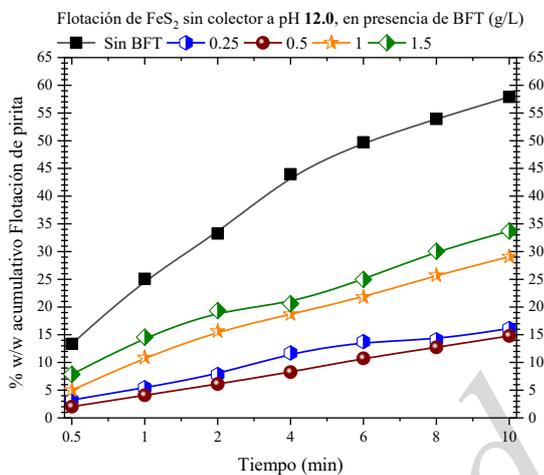


Figura 9: % w/w de flotación de pirita en función del tiempo, sin y con bifitalato a pH 12.0.

Referencias

- Asimi Neisiani, A., & Chehreh Chelgani, S. (2023). Biodegradable acids for pyrite depression and green flotation separation—an overview. *Critical reviews in biotechnology*, 1-15.
- Babedi, L., Tadie, M., von der Heyden, B. P., & Chareev, D. A. (2023). A rest potential study of impurity (As, Au, Ni and Co) bearing synthetic pyrite in alkaline flotation conditions. *Minerals Engineering*, 202, 108277.
- Boduen, A., Zalesov, M., Melamud, V., Grigorieva, V., & Bulaev, A. (2023). Combined Bacterial and Pressure Oxidation for Processing High-Sulfur Refractory Gold Concentrate. *Processes*, 11(11), 3062.
- Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Dias, A., & Osseo-Asare, K. (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), 373-386.
- Cao, Q., Zhang, H., Yan, Y., Li, Y., & Liu, D. (2023). Flotation separation of pyrite and chalcopyrite with potassium permanganate as a depressant. *Chemical Papers*, 1-13.
- Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, 65(9), 293-315.
- Chen, J., Lan, L., & Chen, Y. (2013). Computational simulation of adsorption and thermodynamic study of xanthate, dithiophosphate and dithiocarbamate on galena and pyrite surfaces. *Minerals Engineering*, 46, 136-143.
- Guo, J., Zhang, Y., Li, J., Wu, F., & Luo, L. (2023). Molecular Oxygen Activation by Citric Acid Boosted Pyrite-Photo-Fenton Process for Degradation of PPCPs in Water. *Molecules*, 28(2), 607.
- Huang, T., Zhang, W., Wang, J., Wan, K., Sun, X., Wu, B., ... & Yang, Y. (2023). Coulometric method with titratable impurity analysis and mass balance method: convert acidimetric purity to chemical purity for SI-traceable highest standard of qNMR (potassium hydrogen phthalate), and verified by qNMR. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 415(8), 1445-1454.
- Hug, S. J. (1997). In Situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 188(2), 415-422.
- Hung, Y. T., & Ashner, I. (2020). Sulfur Dioxide Emission and Mitigation. In *Handbook of Environment and Waste Management: Acid Rain and Greenhouse Gas Pollution Control* (pp. 627-658).
- Jefferson, M., Yenial-Arslan, U., Evans, C., Curtis-Morar, C., O'Donnell, R., Parbhakar-Fox, A., & Forbes, E. (2023). Effect of pyrite textures and composition on flotation performance: A review. *Minerals Engineering*, 201, 108234.
- Li, S., Yuan, J., Ding, Z., Li, J., Yu, A., Wen, S., & Bai, S. (2023). The depression mechanism on pyrite in a low-alkaline system with combined depressants: Experiment, HSC, DFT and ToF-SIMS studies. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 59.
- Li, Y., Cheng, G., Zhang, M., Cao, Y., & Von Lau, E. (2022). Advances in depressants used for pyrite flotation separation from coal/minerals. *International Journal of Coal Science & Technology*, 9(1), 54.
- Neisiani, A. A., Saneie, R., Mohammadzadeh, A., Wonyen, D. G., & Chelgani, S. C. (2023). Polysaccharides-based pyrite depressants for green flotation separation: An overview. *International Journal of Mining Science and Technology*.
- Rahman, M. Z., Thyr, J., & Edvinsson, T. (2020). Surface polarity, water adhesion and wettability behaviors of iron pyrite. *Materials Today: Proceedings*, 33, 2465-2469.
- Reyes, M., Herrera, G., Escudero, R., Patiño, F., Reyes, I. A., Flores, M., ... & Barrientos, F. (2022). Surface spectroscopy of pyrite obtained during grinding and its magnetisation. *Minerals*, 12(11), 1444.
- Reyes, M., Martínez Rojo, E., Escudero, R., Patiño, F., Reyes, I. A., Flores, M. U., ... & Barrientos, F. R. (2023). Depression of Arsenopyrite during Collectorless Flotation in Presence of Aqueous Metal Ions and Inorganic Compounds. *Minerals* 2023, 13, 1200.
- Saim, A. K., & Darteh, F. K. (2023). Eco-friendly and biodegradable depressants in chalcopyrite flotation: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 44(7), 492-510.
- Schmøkel, M. S., Bjerg, L., Cenedese, S., Jørgensen, M. R., Chen, Y. S., Overgaard, J., & Iversen, B. B. (2014). Atomic properties and chemical bonding in the pyrite and marcasite polymorphs of FeS₂: a combined experimental and theoretical electron density study. *Chemical Science*, 5(4), 1408-1421.
- Zhang, D. R., Zhang, R. Y., Zhu, X. T., Kong, W. B., Cao, C., Zheng, L., & Pakostova, E. (2024). Novel insights into the kinetics and mechanism of arsenopyrite bio-dissolution enhanced by pyrite. *Journal of Hazardous Materials*, 134193.
- Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016). *Froth Flotation*. Wills' Mineral Processing Technology. Oxford UK. 8 Ed. pp 280-380.
- Zhang, G., Ye, G., & Liu, D. (2023). Adsorption study of fenugreek gum onto pyrite surface: implications for chalcopyrite-pyrite flotation separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 677, 132404.