

## Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos

Alejandro López Valdivieso y Juan Luis Reyes Bahena

Area de Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia,  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí.  
Av. Sierra Leona 550, San Luis Potosí, S. L. P. México 78210.  
Email: [alopez@uaslp.mx](mailto:alopez@uaslp.mx). Tel: +52-444-825 5004

### Resumen

En este trabajo, se presentan las características de flotación de los cristales de calcopirita, molibdenita y pirita, que son los minerales de valor y ganga no sulfurada más importantes en minerales de cobre tipo pórfidos. La flotabilidad de la molibdenita se analiza considerando las características anisotrópicas de la superficie del mineral y el efecto que tiene el pH, el tamaño de partícula, los iones calcio provenientes de la cal que se emplea para ajustar el pH en flotación, y los colectores no polares en la flotabilidad de la molibdenita. Se enfatizan los mecanismos de adsorción de colectores sulfhídricos xantato y tionocarbamato para hidrofobizar la superficie de calcopirita y pirita, así como la influencia que tiene el pH, el oxígeno y el estado de la superficie de los minerales en este proceso de adsorción. También, se presentan los mecanismos de adsorción del depresor dextrina sobre la superficie de calcopirita y pirita, con el afán de utilizarlo como una alternativa para llevar a cabo la flotación de minerales de cobre a un valor de pH más bajo que el de 10-11, actualmente utilizado en la flotación. Con el conocimiento de los mecanismos de adsorción tanto de los colectores como del depresor dextrina, se ha desarrollado un esquema químico de flotación, el cual se ha aplicado a un mineral de cobre con un alto contenido de biotita. Este nuevo esquema de flotación proporciona resultados de recuperación de cobre y calidad de concentrado de cobre, que son similares a los obtenidos con el esquema convencional de flotar a un alto valor de pH con colectores tionocarbamatos. El nuevo esquema tiene la ventaja de mejorar la recuperación de molibdeno en un 10%. Por último, se presenta la metodología para la evaluación de celdas de flotación con el afán de mejorar la curva grado-recuperación de valores en los concentrados de las celdas.

### Calcopirita

La calcopirita presenta flotabilidad natural cuando su superficie no está oxidada (Fuerstenau et al., 1985). Esta flotabilidad natural depende del potencial de oxidación y el pH en la pulpa, tal como se muestra en la Figura 1 (Cabrera Tejeda, 2005). A valores de pH bajos la calcopirita es flotable sin colector en un amplio intervalo de potencial, el cual disminuye a valores de pH alcalinos por la formación de hidróxidos de cobre y hierro sobre la superficie del mineral. Fairthorne et al., (1997a) ha reportado resultados similares a los de la Figura 1.

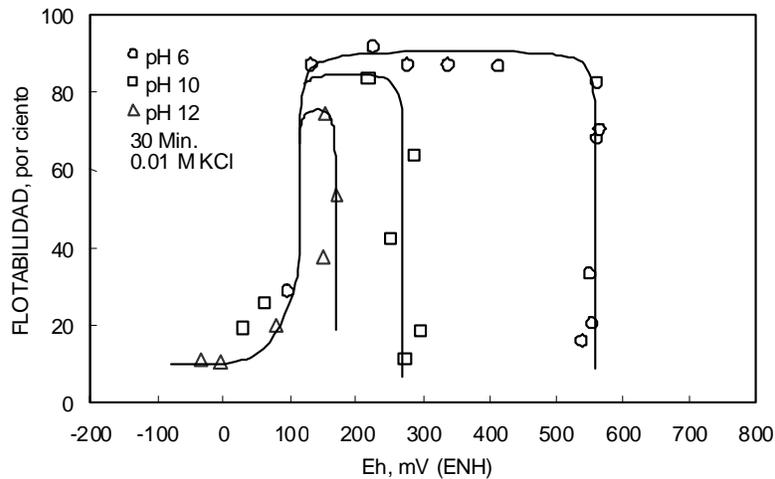
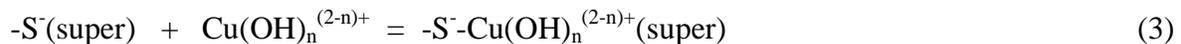
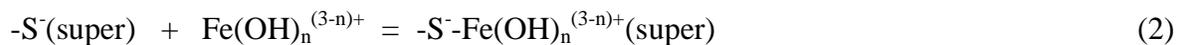


Figura 1. Flotabilidad natural de pirita en función del potencial de oxidación a varios valores de pH (Cabrera Tejada, 2005).

Se ha propuesto que la flotabilidad natural de calcopirita se debe a la disolución preferencial de cobre y hierro, obteniéndose una superficie de calcopirita rica en sulfuro y deficiente en metal:



Con la oxidación de la superficie se producen iones Cu(II) y Fe(III) los cuales se hidrolizan formando hidróxidos, que predominan a altos valores de pH. Estos hidróxidos de cobre y hierro se adhieren en la superficie de calcopirita rica en sulfuro disminuyendo su hidrofobicidad, de acuerdo a los equilibrios químicos siguientes (Fairthorne et al., 1997a):



Una vez oxidada la superficie de pirita, se requiere de un colector sulfhídrico para hidrofobizar su superficie. La Figura 2 presenta resultados de flotabilidad de calcopirita en función del pH en presencia de varias concentraciones del colector xantato etílico de potasio. Como se nota, este colector xantato flota eficazmente a la calcopirita a valores de pH menores de 12. Esta flotación se ha explicado, que se debe a la formación de xantato de cobre y dixantógeno en la superficie de calcopirita. A valores de pH mayores de 12, la formación de estas especies hidrofóbicas no es favorable; pero, si la de las especies hidrofílicas hidróxido de cobre y de hierro (Fuerstenau et al., 1985).

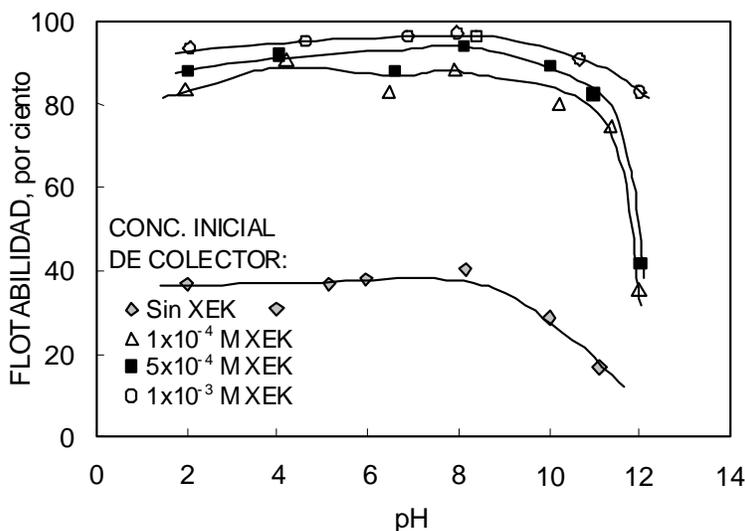


Figura 2. Flotabilidad de calcopirita en función del pH a varias concentraciones del colector xantato etílico de potasio (Cabrera Tejeda, 2005).

Los colectores xantato se emplean comúnmente en la flotación de minerales de cobre. Aunque son muy eficaces para una alta recuperación de sulfuros de cobre, tienen la desventaja de que no son muy selectivos. Como alternativa a estos colectores xantato, se han desarrollado colectores más específicos para minerales de cobre, entre los que se encuentran los del tipo quelato, tales como los tionocarbamatos y la tiourea (Nagaraj, 1987). Estos colectores se caracterizan por tener una alta especificidad por el ión cobre. Se ha propuesto que la adsorción de los tionocarbamatos sobre la superficie de calcopirita, es como se ilustra en el esquema que se presenta en la Figura 3 (Ackerman et al., 1984):

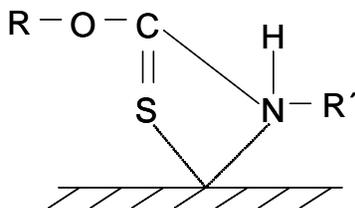


Figura 3. Representación esquemática de la interacción del colector tionocarbamato con átomos de cobre de la superficie de calcopirita (Ackerman et al, 1984).

En la Figura 4, se presenta la adsorción del isopropil-etil tionocarbamato en función del pH para calcopirita oxidada y sin oxidar. Se nota que la adsorción del colector no está afectada por el pH hasta valores de 12; por tanto, su capacidad de flotación será mayor que el colector xantato a altos valores de pH. Mientras más oxidada esté la superficie de calcopirita, mayor es la adsorción del colector, que se puede atribuir a un aumento de especies de cobre en la superficie.

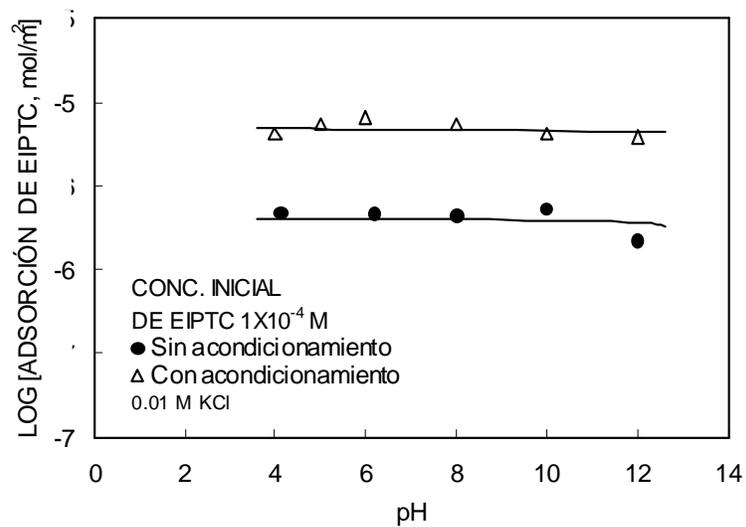


Figura 4. Adsorción del colector isopropil-etil tionocarbamato (EIPTC) en función del pH en calcopirita sin oxidar y con oxidación a una concentración inicial de  $10^{-4}$  mol/l EIPTC (Cabrera Tejada, 2005).

La figura 5 muestra la flotabilidad de calcopirita en función de la concentración de los colectores xantato etílico e isopropil-etil tionocarbamato a pH 8. Se nota que a bajas concentraciones, los dos colectores tienen la misma efectividad de flotación para la calcopirita. A concentraciones de colector más altas que  $10^{-6}$  mol/l, el tionocarbamato es más efectivo que el xantato, debido posiblemente a la formación de multicapas de colector tionocarbamato, que proporcionan una hidrofobicidad más alta a la superficie de calcopirita (Fairthorne et al., 1997b).

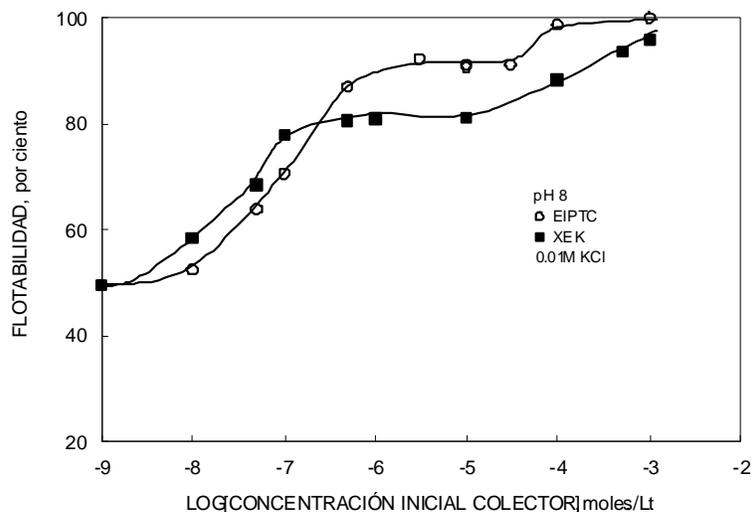


Figura 5. Flotabilidad de calcopirita en función de la concentración de los colectores xantato etílico de potasio (XEK) e isopropil-etil tionocarbamato (EIPTC) a pH 8 (Cabrera Tejada, 2005).

En circuitos de flotación de cobre de minerales tipo pórfidos se emplean altos valores de pH y colectores del tipo carbamato para flotar selectivamente los sulfuros de cobre de la pirita. Una alternativa para llevar a cabo la flotación a más bajos valores de pH es el empleo del depresor dextrina para pirita. Para ello, se ha estudiado la adsorción de dextrina en calcopirita. La Figura 6 presenta la adsorción de dextrina en función del pH a varias concentraciones de dextrina sobre calcopirita oxidada y sin oxidar. Se nota que la oxidación del mineral promueve la adsorción del depresor, el cual se adsorbe sobre hidróxidos de hierro. Estos hidróxidos aumentan en la superficie conforme se oxida el mineral.

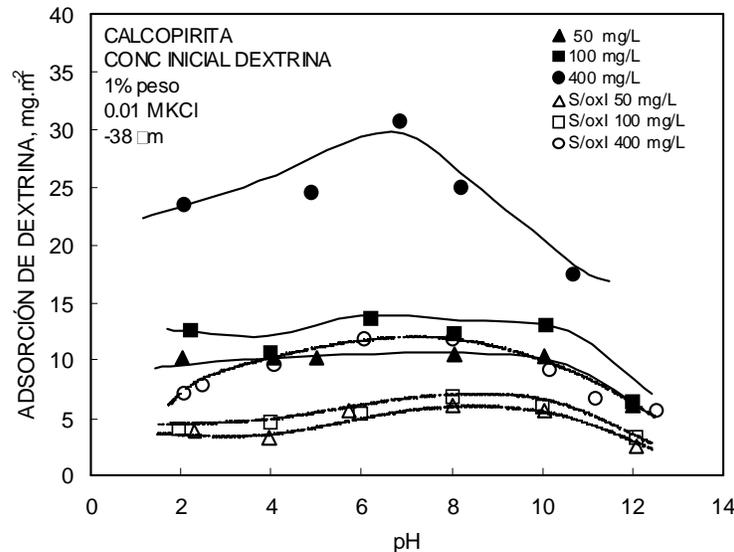


Figura 6. Adsorción de dextrina en función de pH sobre calcopirita oxidada y sin oxidar a varias concentraciones de dextrina (Cabrera Tejeda, 2005).

La Figura 7 muestra la flotabilidad de calcopirita oxidada a pH 8 en función de la concentración de dextrina empleando como colectores al xantato etílico e isopropil-etil tionocarbamato. Se nota que el efecto depresor de dextrina es mayor cuando se emplea el xantato; con el colector carbamato la depresión de calcopirita no es apreciable. Cabrera Tejeda (2005) ha demostrado que la adsorción del colector carbamato desadsorbe parcialmente a la dextrina de la superficie de calcopirita. Estos resultados muestran que la dextrina puede ser un reactivo alternativo para deprimir pirita a valores de pH de 8 sin afectar la flotabilidad de sulfuros de cobre.

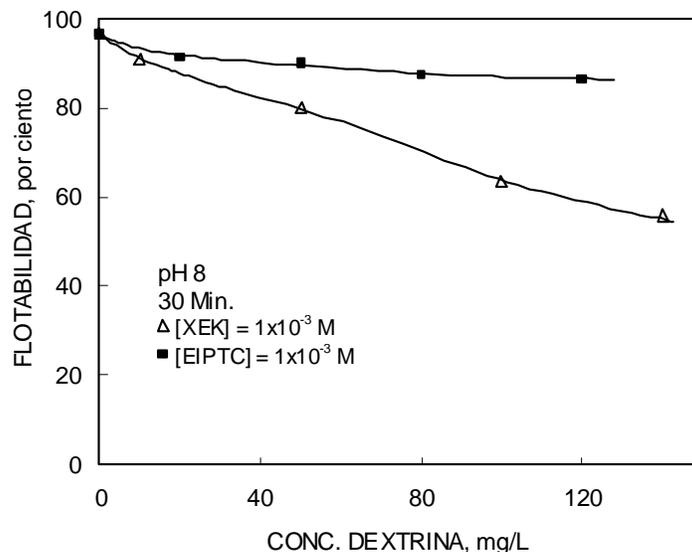


Figura 7. Flotabilidad de calcopirita oxidada en función de la concentración de dextrina en presencia de  $10^{-3}$  mol/l de los colectores xantato etílico e isopropil-etil tionocarbamato (Cabrera Tejada, 2005).

## Molibdenita

La molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) contiene 40% Mo y 60% S; presenta flotabilidad natural, que se debe a la naturaleza química de su estructura cristalina. A pesar de esta flotabilidad natural, hay algunos aspectos relacionados a su tamaño y a su estructura cristalina, que afectan su recuperación en el proceso de flotación. Cerca del 40 a 50% de la molibdenita, como subproducto, se pierde en la flotación primaria de minerales de cobre tipo pórfidos. Por lo tanto, se tiene un gran reto en cómo mejorar la recuperación de molibdenita, que depende del grado de liberación del mineral, el contenido de óxido de molibdeno en su la superficie del mineral, la asociación del mineral con ganga silicosa, la distribución de tamaño del mineral que se produce en molienda, la presencia de cal y de los otros reactivos de flotación que se emplean para flotar el cobre. En los minerales de cobre tipo pórfidos, el nivel de molienda y esquema de flotación se establecen para la recuperación de cobre y no para el molibdeno; estas condiciones de molienda y flotación no son necesariamente las adecuadas para la óptima flotación de molibdenita (Castro y Mayta, 1994).

El mineral molibdenita tiene una unidad estructural hexagonal, que muestra la presencia de capas poliédricas en coordinación con prismas trigonales, donde cada átomo de Mo está rodeado por un prisma trigonal de átomos de azufre. La estructura cristalina de  $\text{MoS}_2$ , se presenta en la Figura 8. En esta estructura cristalina se tienen dos tipos de enlaces: 1) enlaces covalentes entre átomos de Mo-S y 2) enlaces de van der Waals entre capas de S-Mo-S. Debido a esta característica estructural, las partículas de  $\text{MoS}_2$  presentan dos tipos distintos de superficie: 1) una superficie que se crea por ruptura de enlaces de van der Waals, que se conoce como “cara” y 2) una superficie que se genera por ruptura de enlaces Mo-S, que se conoce como “borde”.

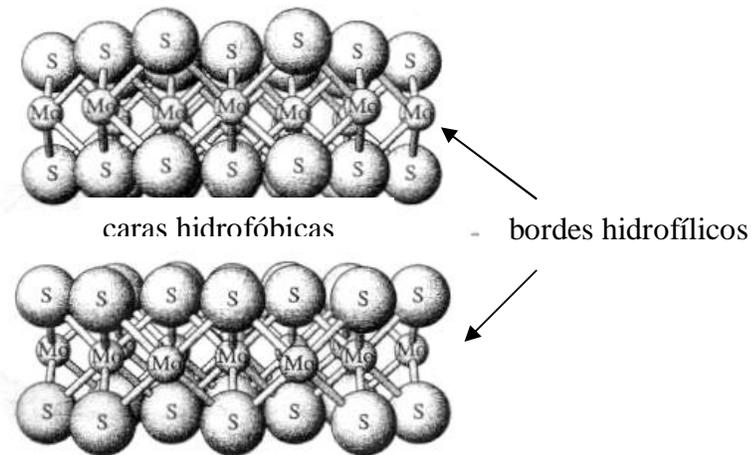


Figura 8. Estructura cristalina de molibdenita, donde se muestran las caras que son hidrofóbicas y los bordes que son hidrofílicos.

La ruptura de cristales de molibdenita, a lo largo de las caras, crea superficies no polares de baja energía superficial, que tienen una mayor afinidad con líquidos de baja energía de superficie, como los hidrocarburos saturados, que con líquidos de alta energía superficial, como el agua. De los estudios de Kelebek (1988) acerca del esparado de soluciones de metanol y syntex sobre la cara de cristales de molibdenita, se ha determinado que el ángulo de contacto de la cara es  $80^\circ$ , que equivale a una energía de adhesión de agua de  $84 \text{ ergs/cm}^2$ , la cual es baja en relación a la energía de cohesión entre moléculas de agua que es de  $146 \text{ ergs/cm}^2$ . Por tanto, la cara presenta características hidrofóbicas.

Por otro lado, la ruptura de cristales de molibdenita por los bordes, crea superficies polares, que son químicamente activos con el agua, formando tiomolibdatos. Fuerstenau y Chander (1974) proponen que las especies  $\text{HMoO}_4^-$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$  determinan la carga eléctrica en los bordes, que tienen una alta afinidad con el agua. Por tanto, el borde presenta características hidrofílicas.

Este carácter hidrofóbico de la cara e hidrofílico del borde se ha corroborado con estudios de medición de ángulo de contacto de burbujas de aire sobre la cara y bordes de cristales de  $\text{MoS}_2$  (Madrid Ortega, 2005). Los resultados se presentan en la Figura 9, donde se puede observar que la cara es hidrofóbica en un amplio intervalo de pH, por su alto valor de ángulo de contacto; mientras que el borde es hidrofílico, dado que el valor del ángulo de contacto es cero.

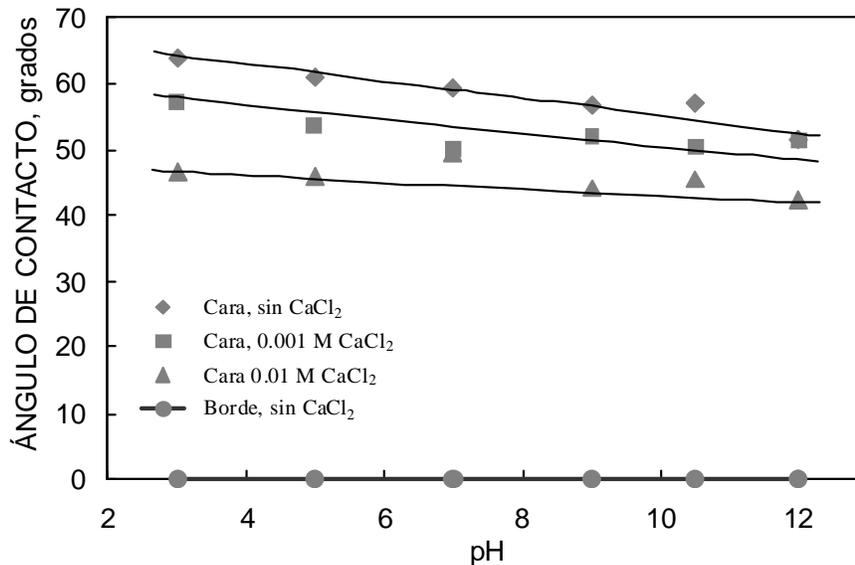


Figura 9. Ángulo de contacto de caras y bordes de cristales de molibdenita en función del pH. Se presenta también el ángulo de contacto de la cara de cristales de molibdenita en función de pH en presencia de varias concentraciones de iones calcio (Madrid Ortega, 2005).

Esta relación cara/borde en una partícula de  $\text{MoS}_2$ , determina su flotabilidad. A priori, se puede decir que a mayor tamaño de partícula, mayor es la relación cara/borde y mayor será la hidrofobicidad de la partícula; por tanto, sus posibilidades de flotación son altas. A menor tamaño de partícula, menor es la relación cara/borde y menor la hidrofobicidad de la partícula; por tanto, su probabilidad de flotación es baja. La figura 10 muestra la flotabilidad de partículas de  $\text{MoS}_2$  de distintos tamaños (Madrid Ortega, 2005). Se puede apreciar que a mayor tamaño, la flotabilidad es más alta. En la figura, se observa un efecto muy importante del pH en la flotabilidad de  $\text{MoS}_2$ . Con el aumento del pH, la flotabilidad de  $\text{MoS}_2$  disminuye; esto, está relacionado con el potencial eléctrico que se tiene en la interfase borde/solución acuosa.

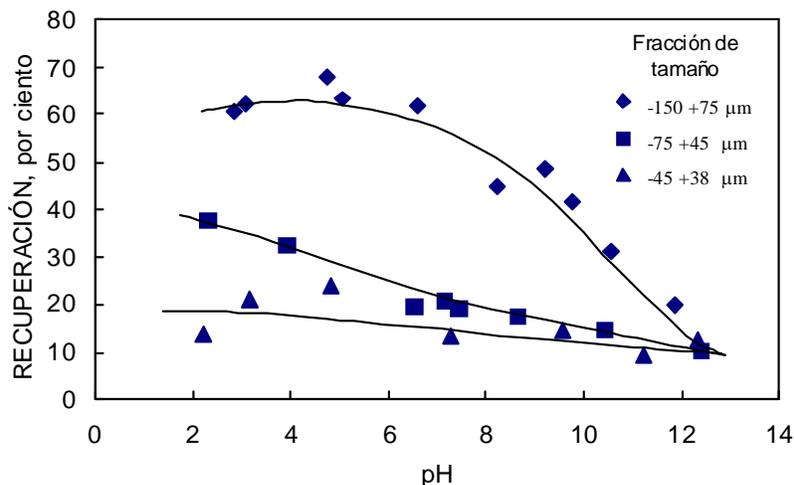


Figura 10. Flotabilidad de molibdenita de distintos tamaños en función del pH (Madrid Ortega, 2005).

El potencial eléctrico en la interfase borde/solución no se ha determinado para partículas de molibdenita; pero, si el potencial electrocinético, el cual es cercano al de la superficie. Este potencial electrocinético se ha utilizado para evaluar la interacción de partículas de  $\text{MoS}_2$  con otras partículas minerales, gotas de aceites, burbujas de aire y la adsorción de especies químicas sobre la superficie de  $\text{MoS}_2$ . En las evaluaciones, se ha considerado que el borde de la partícula de  $\text{MoS}_2$  es el principal contribuyente para la generación de cargas eléctricas en la superficie del mineral y se ha asumido que la cara no tiene carga eléctrica.

El potencial electrocinético, conocido también como potencial zeta, depende de la relación cara/borde de las partículas de  $\text{MoS}_2$ . A mayor relación cara/borde, el potencial zeta es más negativo, tal como se presenta en la Figura 11, donde se muestra el potencial zeta que varios investigadores han reportado para  $\text{MoS}_2$ . Las distintas curvas de potencial zeta indican, que se emplearon partículas con diferentes relaciones cara/borde. Se ha propuesto que la carga negativa en el borde, se debe a las especies  $\text{HMO}_4^-$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

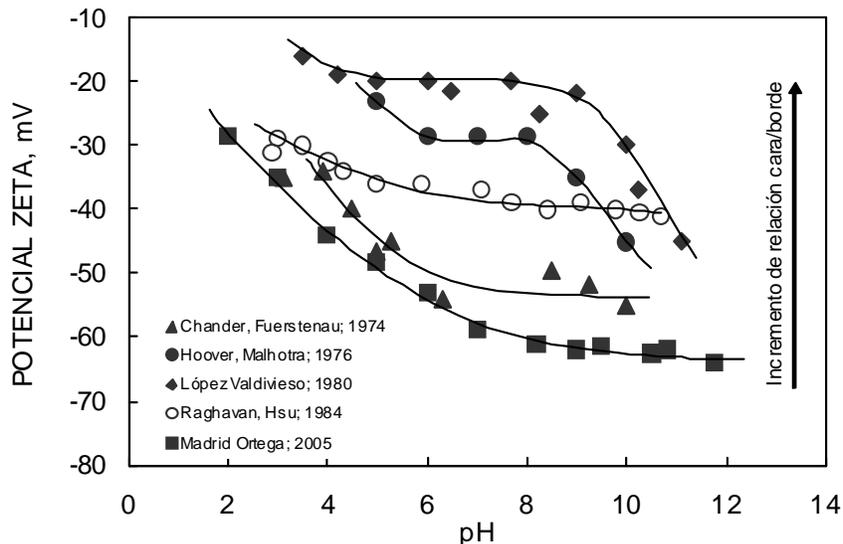


Figura 11. Potencial zeta de distintas muestras de molibdenita en función de pH (En Madrid Ortega, 2005).

Con el incremento del potencial zeta, la repulsión eléctrica entre la partícula de  $\text{MoS}_2$  y la burbuja de aire aumenta, dando como resultado una disminución de la probabilidad de adherencia entre partícula y burbuja. Esta probabilidad de adherencia disminuye cuanto menor es el tamaño de la partícula, dado que la relación cara/borde decrece.

En circuitos de flotación circuitos de cobre donde se recupera  $\text{MoS}_2$ , generalmente se adiciona cal, para ajustar el pH a altos valores con el fin de deprimir pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Con esta adición de cal, se tiene la presencia de especies de calcio  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{Ca(OH)}_2(\text{ac})$  y  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$  en la pulpa de flotación, cuya distribución con respecto al pH se presenta en la Figura 12.

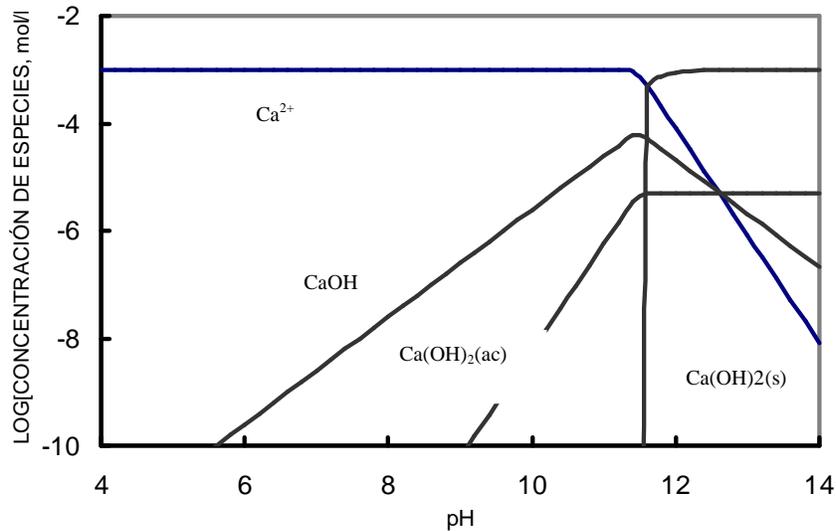


Figura 12. Diagrama de distribución de especies de calcio, concentración total de  $10^{-3}$  mol/l.

Los iones calcio presentan una baja afinidad por las caras de  $\text{MoS}_2$  y disminuyen levemente el ángulo de contacto, tal como se muestra en la Figura 12. Estos iones en la forma de  $\text{CaOH}^+$ , tienen una alta afinidad por los bordes de  $\text{MoS}_2$ , adsorbiéndose específicamente con los sitios aniónicos de molibdato, que se demuestra con los resultados de potencial zeta de la Figura 13. En esta figura, se nota que la presencia de iones calcio hace menos negativo el potencial zeta de  $\text{MoS}_2$  y su máximo efecto en este potencial zeta se tiene en el intervalo de pH donde la concentración de  $\text{CaOH}^+$  es máxima (Figura 12). Raghavan y Hsu (1984) han propuesto la formación de molibdatos de calcio en los bordes de molibdenita.

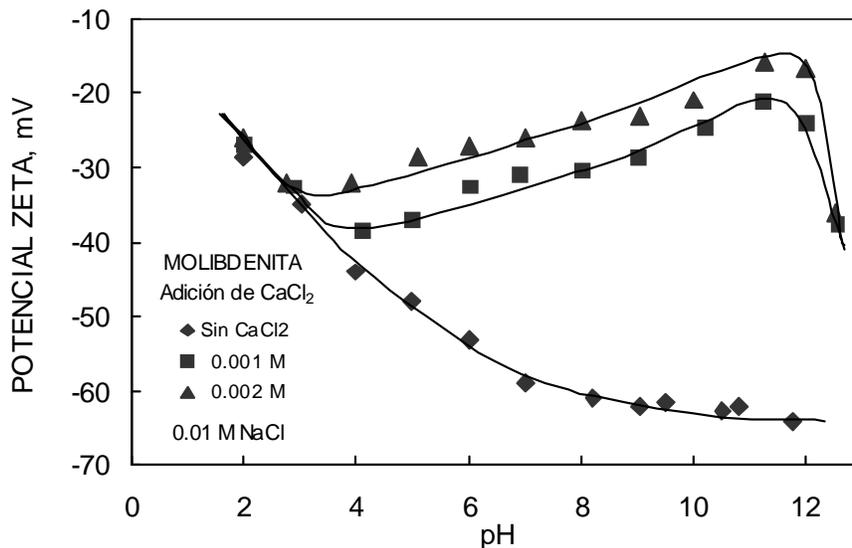


Figura 13. Potencial zeta de  $\text{MoS}_2$  en función de pH en ausencia y presencia de iones calcio (Madrid Ortega, 2005).

Como resultado de la adsorción de especies de calcio, los bordes de  $\text{MoS}_2$  seguramente aumentan su capa de hidratación, con la cual se afecta el tiempo de inducción en la

interacción  $\text{MoS}_2$ -burbuja de aire; por tanto, disminuye la probabilidad de adherencia y la flotabilidad de  $\text{MoS}_2$ . El efecto de depresión de iones calcio en la flotabilidad de  $\text{MoS}_2$  se presenta en la Figura 14.

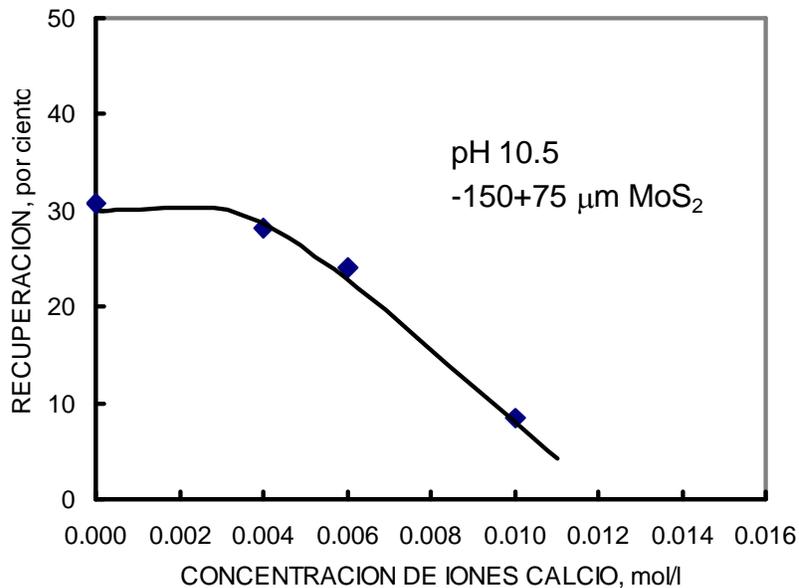


Figura 14. Efecto de iones calcio en la flotabilidad natural de partículas de  $\text{MoS}_2$  con un tamaño de  $-150+75 \mu\text{m}$  a pH 10.5 (Madrid Ortega, 2005).

Para mejorar la flotabilidad de  $\text{MoS}_2$ , se emplean espumantes. Castro y Mayta (1994) han demostrado que estos reactivos mejoran la cinética de flotación de partículas finas debido a que promueven la formación de burbujas de tamaño fino (ver Figura 15).

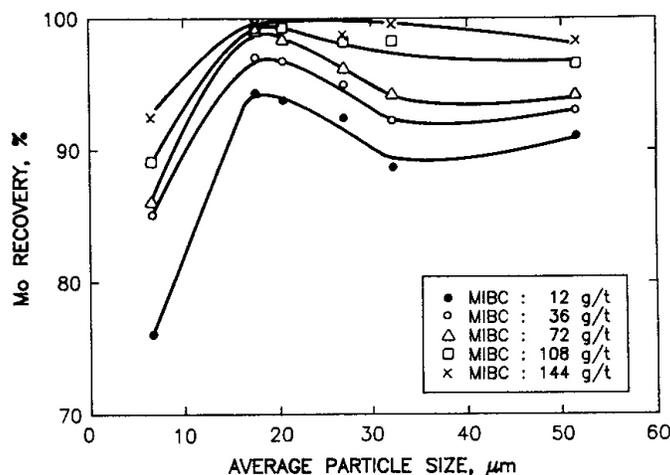


Figura 15. Recuperación por flotación de molibdenita en función del tamaño de partícula de molibdenita a varias dosificaciones del espumante metil isobutil carbinol (MIBC). Flotación: 12 minutos, pH 11, 28 g/ton xantato isopropílico de sodio (Castro y Mayta, 1994).

También, se emplean aceites no polares y tensioactivos para modificar las características interfaciales del aceite; así, promover su interacción con la partícula de  $\text{MoS}_2$  y mejorar la flotabilidad de partículas de molibdenita. En la figura 16, se presenta el efecto de un aceite polar desarrollado en Mexicana de Cobre, México, denominado hidromina, en la flotabilidad de  $\text{MoS}_2$  a distintos valores de pH. Como se nota, la flotabilidad de  $\text{MoS}_2$  aumenta con la adición de la hidroamina.

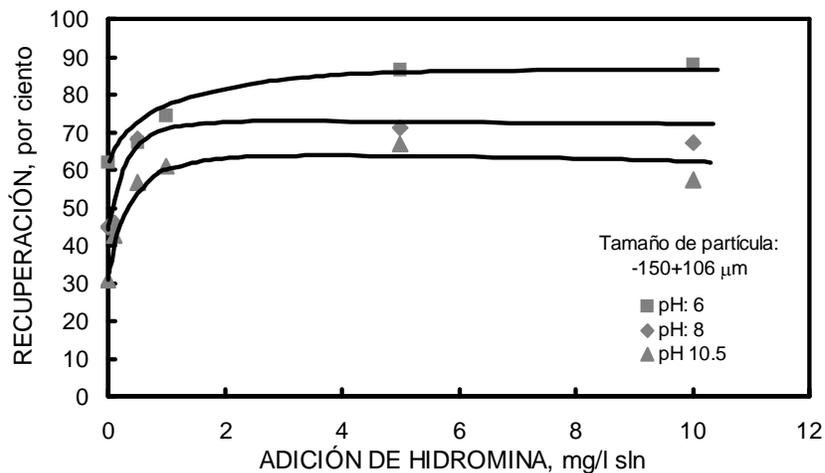


Figura 16. Efecto de la adición de hidromina en la recuperación de partículas de molibdenita de  $-150+75 \mu\text{m}$  de tamaño a varios valores de pH (Madrid Ortega, 2005).

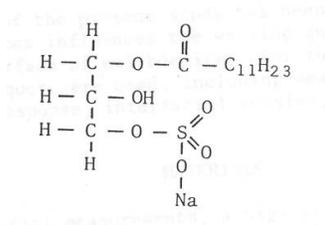
La presencia de tensioactivos, en los colectores del tipo aceite no polar para la flotación de molibdenita, disminuye la energía interfacial del aceite; con ello, se promueve el esparado del aceite sobre las caras de las partículas de molibdenita y mejora la hidrofobicidad de la cara (Nishkov et al., 1994; Hoover y Malhotra, 1976). Nishkov et al. (1994) han reportado que el empleo de gotas de aceites no polares dispersas con tensioactivos catiónicos mejora la recuperación de molibdenita en un mineral de cobre de El Teniente, Chile. Sus resultados se presentan en la Tabla I, los cuales son comparados con el grado y la recuperación de Mo que se obtiene en una flotación estándar sin el empleo de tensioactivos catiónicos. La mejora en recuperación se puede atribuir a la adherencia de las gotas de aceite no solamente en las caras de las partículas de molibdenita, sino también en los bordes de las partículas, que poseen una carga eléctrica negativa. Con el tensioactivo catiónico las gotas seguramente adquieren una carga eléctrica positiva en su interfase gota/agua, la cual promueve su adherencia con los bordes eléctricamente negativos de las partículas de molibdenita.

Tabla I. Recuperación y grado de Mo en concentrado de cobre en flotación primaria de mineral de cobre El Teniente: 1.03% Cu, 0.017% Mo, 4.1% Fe.  $K_{75}$  de 150  $\mu\text{m}$ . Flotación: 33w% sólidos, pH 11, 40 g/ton dietildixantógeno, 20 g/ton diesel, 20 g/ton espumante Dow Froth 250. Tiempo de acondicionamiento 5 minutos. Tiempo de flotación 7 minutos (Nishkov et al., 1994).

	Grado Mo, %	Recuperación Mo, %
Diesel sin tensioactivo. Flotación estándar	0.20	74
Diesel con tensioactivos catiónico (Prapagen WKT*) y no iónico (Emulsogen EL*)	0.31	85

\* Reactivos de Química Hoechst.

La selección del tensioactivo para dispersar el aceite no polar en forma de gotas es importante, ya que no debe precipitar con los iones metálicos, como el calcio, presentes en la pulpa de flotación. En este sentido, el tensioactivo Artic Syntec L resulta más adecuado que los lauratos alquílicos  $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{-SO}_4^-$  (Hoover y Malhotra, 1976). La estructura molecular del Syntec es la siguiente:



La heterocoagulación entre partículas de molibdenita con pirita y ganga silicosa, es un fenómeno que está presente en los circuitos de flotación primaria de cobre de minerales tipo pórfido donde el valor de pH es tan alto como 11. Este fenómeno es promovido por los iones calcio de la cal que se emplea para ajusta el pH. Estos iones se adsorben tanto en las partículas de molibdenita como en las de silicatos y disminuyen la carga eléctrica interfacial de las partículas promoviendo la adherencia entre ellas (Licón Almada, 2005). La Figura 17 muestra microfotografías de partículas finas de molibdenita sobre la superficie de partículas gruesas de silicatos de biotita en las colas del circuito primario de flotación de cobre en Mexicana de Cobre, México. La magnitud de las pérdidas de molibdenita por este fenómeno se debe cuantificar para determinar su relevancia en el proceso de flotación de molibdenita.

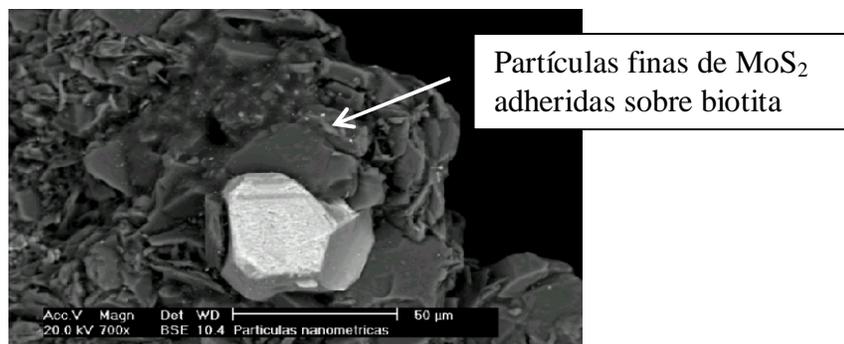
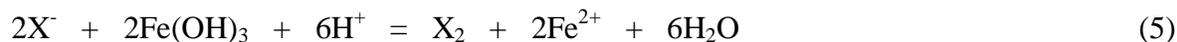


Figura 17. Partículas finas de molibdenita adheridas sobre partícula gruesa de biotita en colas de flotación primaria de cobre de mineral tipo pórfido (Licón Almada, 2005).

## Pirita

La pirita es el sulfuro metálico más abundante en la naturaleza. Se encuentra asociada a los sulfuros de metales base (Cu, Pb, Zn) y en los minerales de cobre tipo pórfido es la ganga sulfurosa más abundante. Por lo tanto, es deseable su depresión en los circuitos de flotación, que se logra a altos valores de pH empleando lechada de cal. Esta depresión también es posible con reactivos inorgánicos tales como los cianuros, sulfitos y ferrocianuros (Fuerstenau et al., 1985). Cuando la pirita se expone a oxígeno, se oxida generándose oxihidróxido de hierro en su superficie, de tal manera que el estado de oxidación de esta superficie afecta la flotabilidad del mineral con colectores sulfhídricos. Cuando la superficie de pirita no está oxidada, flota sin necesidad de colectores. Esta flotabilidad natural se pierde con la oxidación de la pirita. El mecanismo de adsorción de colectores sulfhídricos en la superficie de pirita con oxihidróxidos de hierro es por oxidación del ión colector a su dímero; ejemplo, xantato a dixantógeno, este dímero convierte a hidrofóbico la superficie de pirita. La reacción de oxidación del ión colector está acompañada de una reacción de reducción de los oxihidróxidos de hierro:



El mecanismo de adsorción de los colectores sulfhídricos, tomando como modelo al ión xantato, sobre la pirita, se presenta en la Figura 18. La flotabilidad de pirita en función del pH empleando varias concentraciones de etilo xantato se presenta en la Figura 19. A bajas concentraciones de colector, la flotabilidad decae en el intervalo de pH 5 a 9, debido a la alta densidad superficial de oxihidróxidos de hierro. A valores de pH mayores de 12 la flotabilidad disminuye debido a la inestabilidad del dímero dixantógeno. La formación de este dímero se da a una concentración menor a medida que es más larga la longitud del grupo alquilo del colector, tal como se presenta en la Figura 20, donde se muestra que la adsorción del xantato butílico ocurre a una menor concentración que el propílico y el etílico. La adsorción de colectores sulfhídricos va acompañada por la producción de especies Fe(II) tal como se muestra en la Figura 18 y 19. Por tanto, se requiere de una

menor dosificación del colector para flotar la pirita mientras más larga sea su grupo alquilo, que se aprecia en la Figura 21.

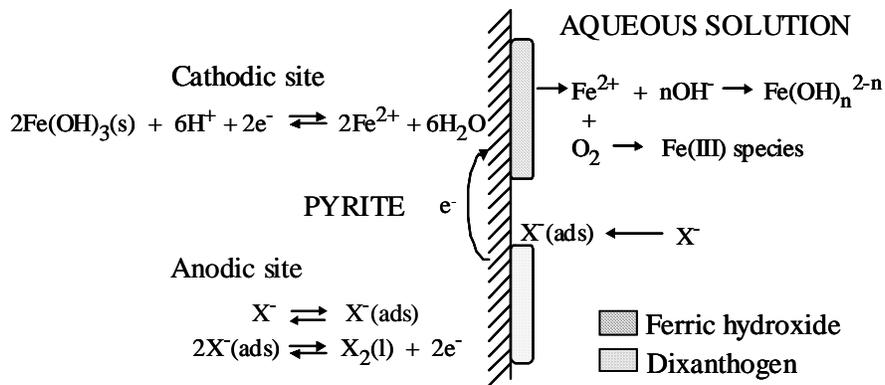


Figura 18. Esquema de la adsorción de colectores sulfhídricos (X) sobre la superficie de pirita (López Valdivieso et al., 2005).

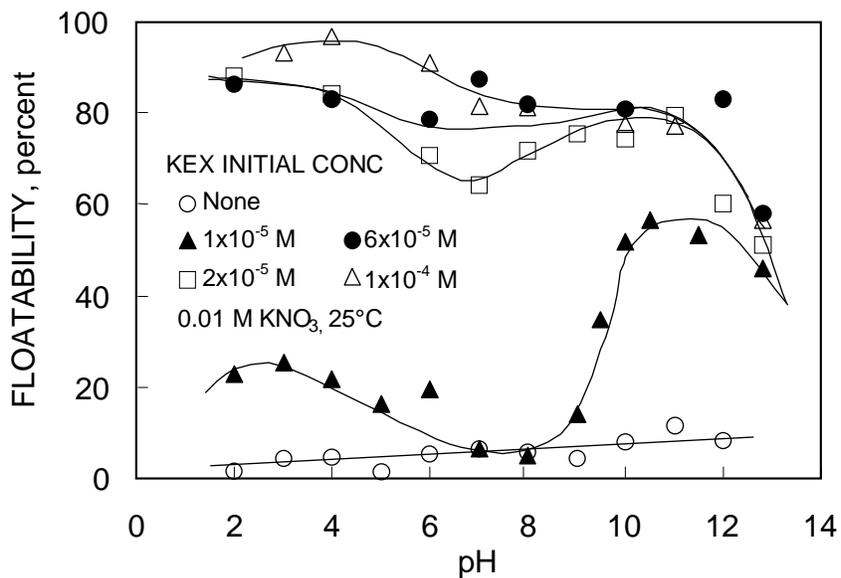


Figura 19. Flotabilidad de pirita en función del pH a varias concentraciones del colector xantato etílico de potasio (KEX), (López Valdivieso et al., 2005).

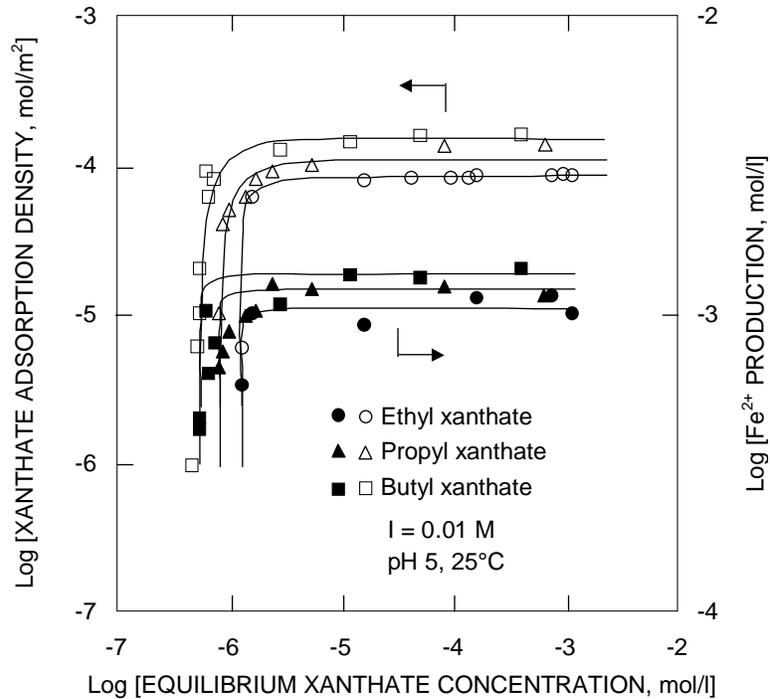


Figura 20. Adsorción de los colectores xantato etílico, propílico y butílico y producción de iones  $Fe^{2+}$  en función de la concentración de equilibrio del colector xantato en solución acuosa (López Valdivieso et al., 2005).

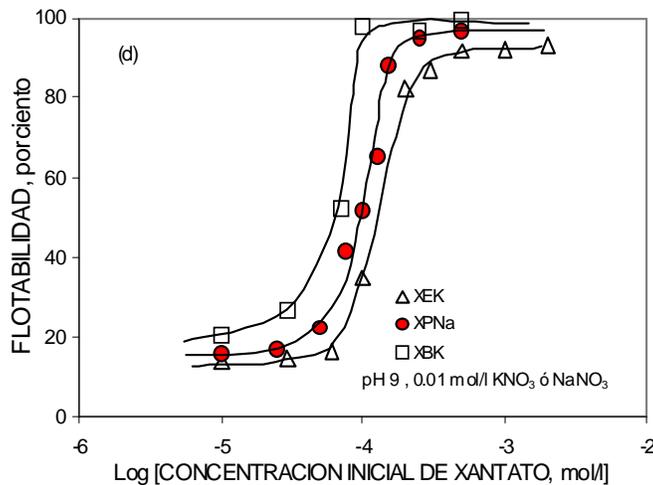


Figura 21. Flotabilidad de pirita en función de la concentración inicial de xantato etílico, propílico y butílico a pH 9 (Sánchez López, 2003).

Colectores sulfhídricos del tipo xantato con grupos alquilo de cadena larga no sólo flotan la pirita a una menor concentración sino que también lo hacen a un valor de pH más alto, debido a la estabilidad de su dímero. La Figura 22 muestra condiciones de pH de flotabilidad de pirita con distintos colectores sulfhídricos, el potencial reversible de

formación del dímero (líneas punteadas) y el potencial de reposo de pirita en soluciones del colector (Woods, 1988). Las líneas verticales en la figura indican el pH de máxima flotabilidad de la pirita con el colector correspondiente. Se nota que el xantato isoamílico flota la pirita a un valor de pH más alto que el etílico, el ditiocarbamato y el ditioposfato. Estos dos últimos colectores forman su dímero a una concentración más alta que los xantatos, por su alto valor de potencial de oxidación (Figura 23).

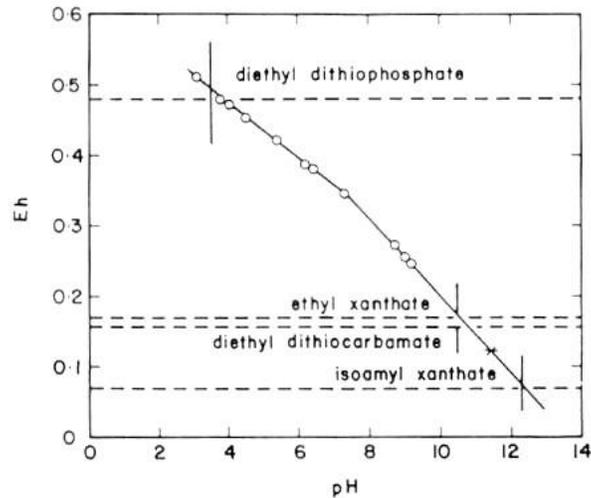


Figura 22. Potencial de reposo de electrodos de pirita (círculos), potencial reversible de formación del dímero de los colectores xantatos, ditiocarbamatos y ditioposfatos, y pH de máxima flotación de pirita (líneas verticales) ( En Woods, 1988).

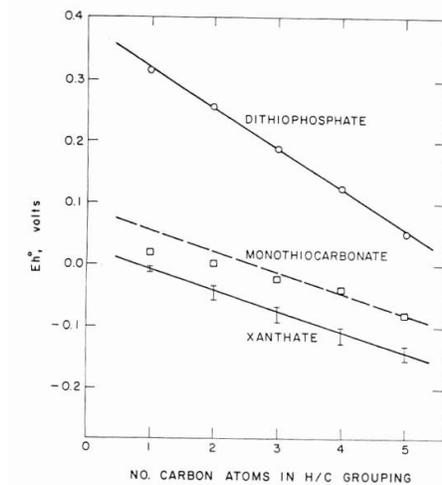


Figura 23. Potencial de oxidación ( $Eh^{\circ}$ ) en función del número de átomos de carbono en el grupo alquilo de los colectores xantato, monotiocarbamato y ditioposfato para la formación del dímero del colector (Woods, 1988).

Para evitar la recuperación de pirita en circuitos de flotación de minerales de cobre comúnmente se opta por llevar a cabo el proceso a un valor de pH alto de 10 a 11,

empleando cal. También es muy importante la selección del colector y es común la utilización de colectores sulfhídricos del tipo ditiocarbamato, en preferencia a los xantatos, que cuando se emplean son generalmente de cadena corta, como el propílico.

La cal representa el costo de reactivos más alto en varias plantas de flotación de mineral de cobre, por lo que se investigan alternativas más económicas para llevar a cabo la depresión de pirita; en este campo, los polisacáridos, como la dextrina, tienen potencial de aplicación. Estos polisacáridos se han empleado, desde hace mucho tiempo, en concentración de minerales; ejemplo: floculación de óxidos de hierro, depresión de galena en separación de concentrados *bulk* plomo-cobre y depresión de molibdenita en separación de concentrados *bulk* cobre-molibdeno.

El uso de los polisacáridos se ha propuesto como un regulador no tóxico para sustituir reactivos tóxicos en la flotación de sulfuros metálicos. Sin embargo, su empleo no se ha consolidado debido al desconocimiento pleno de sus mecanismos de adsorción. Los estudios que se han llevado a cabo con el mineral pirita y dextrina indican que el estado de la superficie del mineral es determinante para la adsorción de dextrina (López Valdivieso et al., 2004). También, indican que la adsorción de dextrina es sobre sitios de hidróxido de hierro en la superficie de pirita, siendo la densidad superficial de estos sitios máxima en el intervalo de pH de 5 a 9. Además, muestran que la dextrina no inhibe la adsorción del colector sulfhídrico como dímero.

La Figura 24 muestra la flotabilidad de pirita en función del pH utilizando el colector xantato isopropílico en ausencia y presencia de varias adiciones de dextrina. Con dextrina, la depresión de pirita acontece a partir de pH 4; Bajo estas condiciones de pH de depresión de pirita, la adsorción de dextrina es significativa; siendo máxima esta adsorción alrededor de pH 7.5, tal como se muestra en la Figura 25.

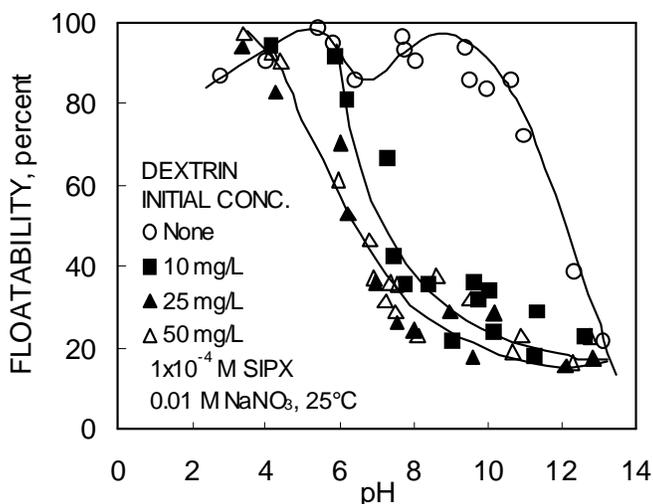


Figura 24. Flotabilidad de pirita en función del pH con el colector xantato isopropílico de sodio en ausencia y presencia de varias adiciones de dextrina (López Valdivieso et al., 2004).

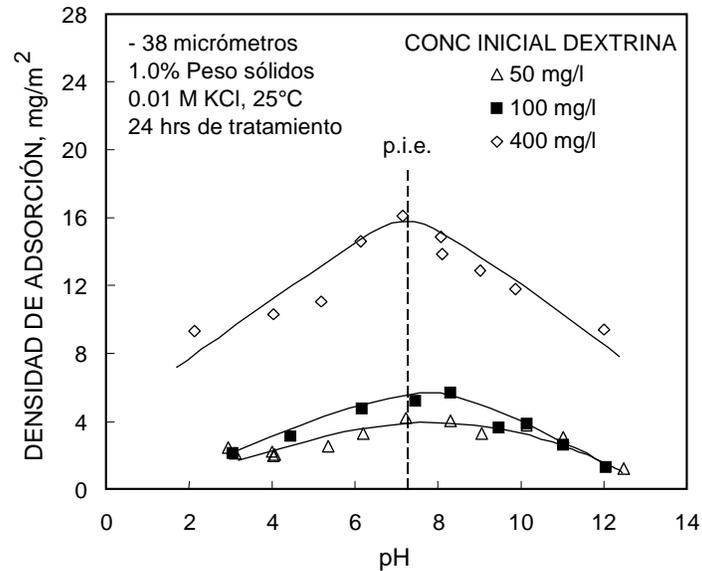


Figura 25. Densidad de adsorción de dextrina sobre pirita en función del pH a varias concentraciones de dextrina. La pirita se oxidó en solución acuosa acondicionándose por 24 horas (Sánchez López, 2005).

La adsorción de dextrina sobre los sitios de hidróxido de hierro que se tienen en la superficie de pirita, se ha propuesto que ocurre a través de la interacción de los hidroxilos de la glucosa de la dextrina con los grupos hidroxilos del hidróxido de hierro, para tener la configuración siguiente que se presenta en la Figura 26, de acuerdo a Weissenborn (1993):

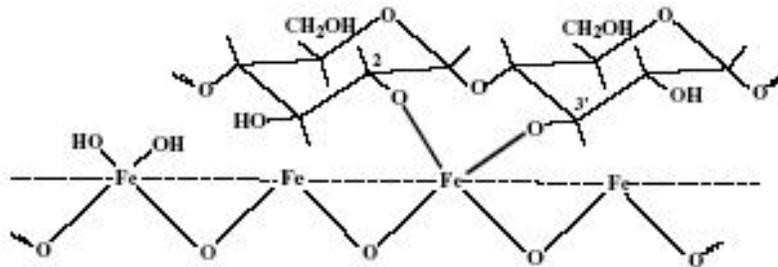


Figura 26. Representación esquemática de la adsorción de dextrina sobre los sitios de hidróxido de hierro en la superficie de pirita oxidada (Weissenborn, 1993).

Esta adsorción de dextrina convierte la superficie de pirita a un estado altamente hidrofílico, de tal manera que las moléculas de dextrina entranpan a las del colector dixantógeno que están adsorbidas sobre la superficie de pirita, pero en los sitios no oxidados de la superficie.

Dado que la adsorción de dextrina es sobre los sitios de hidróxidos de hierro de la pirita, se tiene que a mayor oxidación de la superficie de pirita mayor es el efecto depresor de la

dextrina. La Figura 27 presenta la flotabilidad de pirita, que ha sido oxidada por 30 min y 24 horas, en función de la adición de dextrina a pH 8, empleando como colectores el xantato etílico y propílico. Se observa que a mayor tiempo de oxidación, mayor es la depresión de pirita con dextrina.

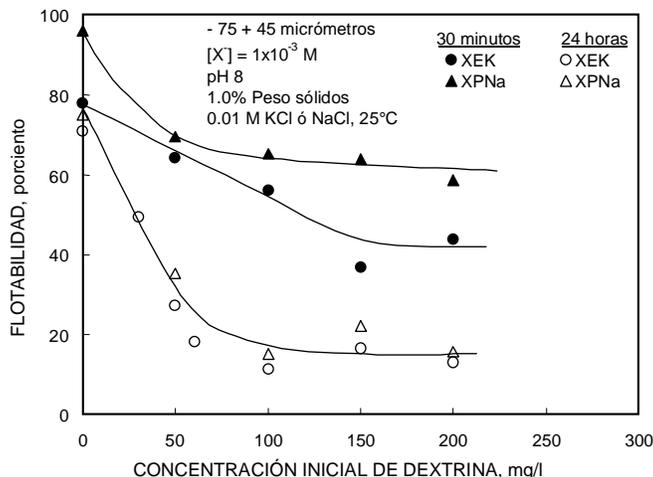


Figura 27. Flotabilidad de pirita oxidada por 30 minutos y 24 horas en función de la concentración de dextrina a pH 8, empleando como colectores el xantato etílico de potasio y xantato propílico de sodio (Sánchez López, 2005).

Con base a los resultados de la investigación que se ha realizado sobre el sistema dextrina-pirita, se tiene la gran posibilidad de emplear la dextrina como depresor de pirita en la flotación de cobre y molibdenita a valores de pH menores a las que se emplean actualmente en el proceso, de 10-11.

## Flotación de Cobre y Molibdeno de Minerales Tipo Pórfidos

La aplicación de la dextrina como depresor de pirita en la flotación de cobre y molibdenita a valores de pH menores de 10-11, se ha llevado a cabo empleando un mineral de cobre tipo pórfido con 0.48% Cu total, 0.40% Cu como sulfuro, 0.08% Cu como óxido, 2.1% Fe y 0.048% Mo. Este mineral es procesado en una flotación primaria con un colector de tipo ditiocarbamato e hidromina. El concentrado primario cobre-molibdeno se envía a un circuito de remolienda para luego ser procesado en varias etapas de limpia para obtener un concentrado de cobre-molibdeno. El pH en la flotación primaria es 10.5 y en las limpia de 11 a 11.5. En el circuito de flotación primaria, la recuperación es 75% de Cu total y 51% Mo. El  $K_{80}$  de la alimentación a flotación primaria es de 150  $\mu\text{m}$ . En este mineral el cobre se encuentra principalmente como calcopirita; también se tiene la presencia de cobre como covelita y calcosita.

La Figura 28 presenta la recuperación en función del tiempo de los valores de cobre y molibdeno, así como de los no valores en la flotación estándar del mineral empleando el esquema de reactivos de flotación que se utiliza en el circuito primario de la planta de concentración. Como se nota la recuperación de Cu total es de 84%, principalmente como sulfuro, mientras que la de molibdeno es 40%.

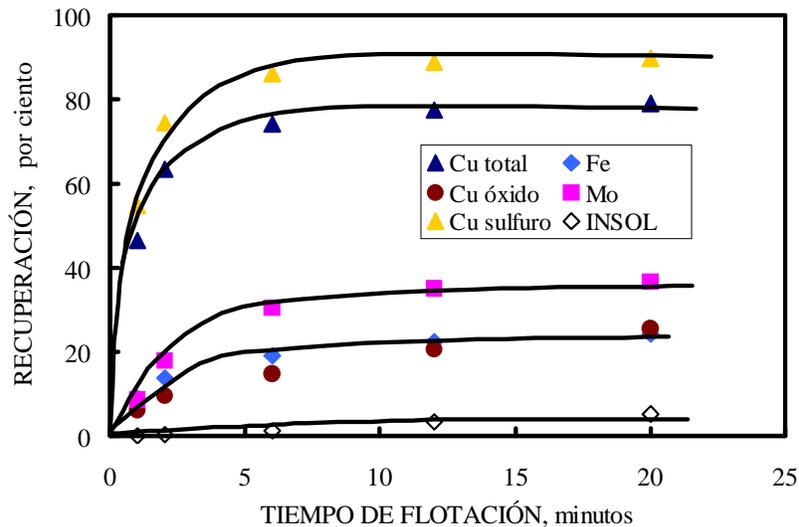


Figura 28. Recuperación en función del tiempo de flotación de cobre total, cobre como sulfuro, cobre como óxido, molibdeno, hierro e insoluble en prueba estándar de flotación de mineral de cobre. 0.48% Cu total, 0.40% Cu como sulfuro, 0.08% Cu como óxido, 2.1% Fe y 0.048% Mo.  $K_{80}$  de 150  $\mu$ m, pH 10.5.

La recuperación de cobre, molibdeno y hierro en función del tiempo a pH 8 empleando 10 g/ton dextrina como depresor de pirita, se presentan en las Figuras 29, 30 y 31, respectivamente. En estas figuras, se presentan los resultados obtenidos con y sin oxidación de la pulpa previa a la flotación; estos resultados se comparan con los de la prueba estándar. La oxidación se llevó a cabo con la inyección de aire para oxidar la pirita y hacer posible la adsorción de dextrina. Con la oxidación de la pulpa y la flotación a pH 8, se notan mejoras en la velocidad de flotación de cobre y en la recuperación de molibdeno con relación a la que se tiene en condiciones estándar de flotación. La recuperación de hierro depende de la oxidación de la pulpa; sin oxidación, esta recuperación es 30% más alta que la estándar. Bajo estas condiciones la dextrina no es eficaz para la depresión de pirita. Con la oxidación de la pulpa, disminuye la recuperación de pirita con respecto a la que se tiene sin oxidación; pero, es 10% más alta que la estándar, que se debe principalmente a una alta recuperación de agua en el concentrado, más que a la falta de efectividad de la dextrina para deprimir a la pirita. Esta recuperación de pirita por el agua que se recupera en el concentrado, se ha controlado con una disminución de la dosis de espumante; así se ha logrado obtener la misma calidad de concentrado de cobre que en la flotación estándar.

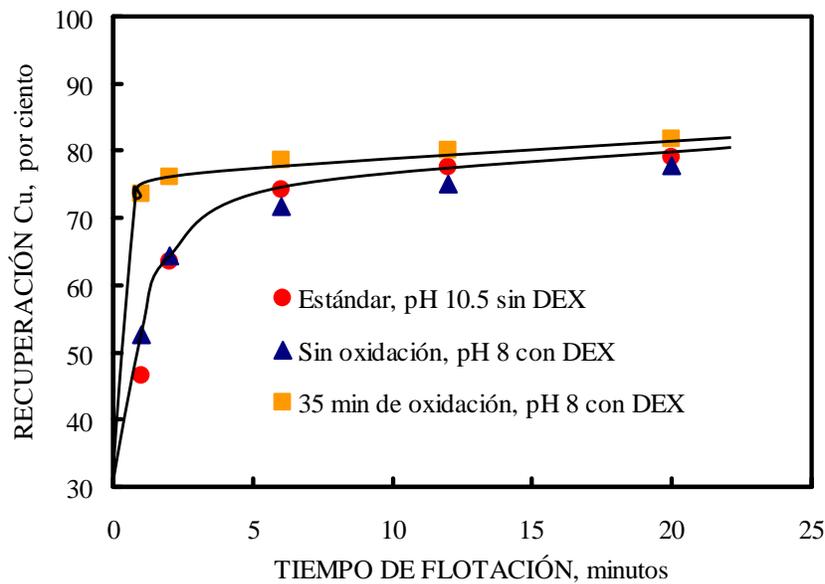


Figura 29. Recuperación de cobre total en mineral de cobre en función del tiempo de flotación en condiciones estándar de flotación de mineral de cobre, sin oxidación y con oxidación de la pulpa con aire antes de flotación. 0.48% Cu total, 0.40% Cu como sulfuro, 0.08% Cu como óxido, 2.1% Fe y 0.048% Mo.  $K_{80}$  de 150  $\mu\text{m}$ , pH 10.5. Flotación con 7 g/ton colector S 8944, 10 g/ton dextrina, 20 g/ton espumante.

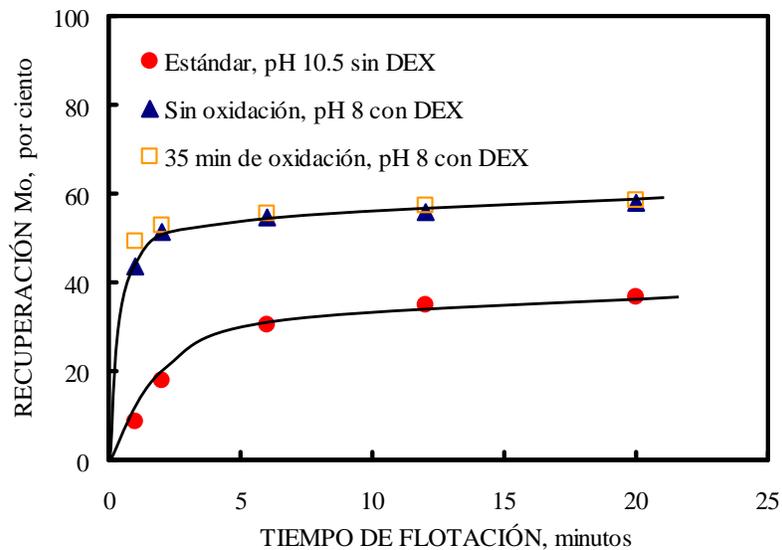


Figura 30. Recuperación de molibdeno en mineral de cobre en función del tiempo de flotación en condiciones estándar de flotación de mineral de cobre, sin oxidación y con oxidación de la pulpa con aire antes de flotación. 0.48% Cu total, 0.40% Cu como sulfuro, 0.08% Cu como óxido, 2.1% Fe y 0.048% Mo.  $K_{80}$  de 150  $\mu\text{m}$ , pH 10.5. Flotación con 7 g/ton colector S 8944, 10 g/ton dextrina, 20 g/ton espumante.

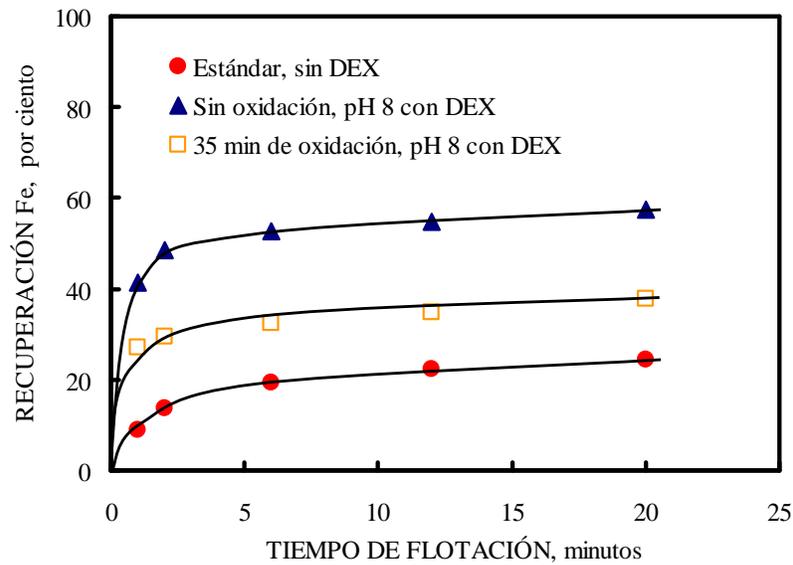


Figura 31. Recuperación de hierro en mineral de cobre en función del tiempo de flotación en condiciones estándar de flotación de mineral de cobre, sin oxidación y con oxidación de la pulpa con aire antes de flotación. 0.48% Cu total, 0.40% Cu como sulfuro, 0.08% Cu como óxido, 2.1% Fe y 0.048% Mo.  $K_{80}$  de 150  $\mu\text{m}$ , pH 10.5. Flotación con 7 g/ton colector S 8944, 10 g/ton dextrina, 20 g/ton espumante.

## Evaluación de celdas de flotación

El diagnóstico o evaluación de las celdas de flotación han sido enfocadas hacia el estudio de la relación grado-recuperación de las partículas minerales. Por años, la recuperación de las partículas minerales en una celda de flotación, se ha determinado usando una analogía de reacción química de primer orden (Zuñiga, 1857).

$$R = \frac{k \cdot \tau}{1 + k \cdot \tau} \quad (5)$$

Así,  $R$  es la recuperación de las partículas minerales presentes en una celda de flotación,  $k$  es la cinética de primer orden y  $\tau$  es el tiempo de residencia promedio.

Sin embargo, la principal limitación de la Ecuación 5 es que describe el proceso de recuperación de las partículas minerales como un sistema simple y no considera las diferentes zonas que se presentan en un proceso de flotación. Algunos investigadores han presentado la descripción del proceso de flotación mediante el análisis de las diferentes fases observadas en el sistema (Harris, 1857; Falutsu y Dobby, 1989; Kapur and Mehrotra, 1991). Estas contribuciones han permitido describir la recuperación de partículas minerales

en términos de las recuperaciones individuales de las zonas de pulpa y zona de espuma como se muestra en la Figura 32.

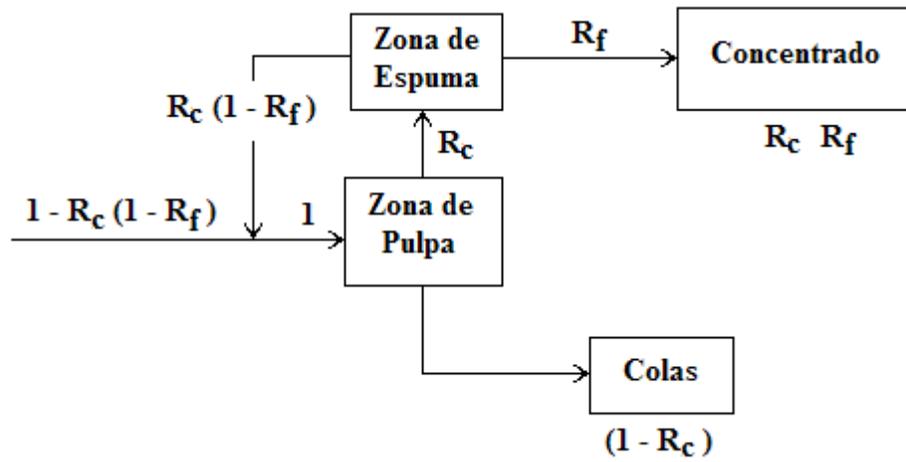


Figura 32. Interacción entre las zonas en una celda de flotación (Falutsu y Dobby, 1989).

Aplicando un balance poblacional al sistema presentado en la Figura 32, la recuperación global ( $R$ ) de las partículas minerales, considerando las fases de la zona de espuma y de la pulpa, en una celda de flotación es representada por:

$$R = \frac{R_c \cdot R_f}{R_c \cdot R_f + (1 - R_c)} \quad (6)$$

Donde  $R_c$  representa la recuperación en la zona de pulpa sin incluir la recuperación por arrastre mecánico y  $R_f$  es la eficiencia de la cama de espuma, con relación a las partículas minerales adheridas a las burbujas de aire.

La Figura 33 muestra la importancia de  $R_f$  sobre la recuperación global. Es importante hacer notar que las partículas minerales pueden ser adheridas a las burbujas y consecuentemente reportarse en la zona de espuma; sin embargo, si la recuperación en la zona ( $R_f$ ) de espuma es baja entonces las partículas tendrán mayor probabilidad de no reportarse en el concentrado y regresar a la zona de espuma (drenaje).

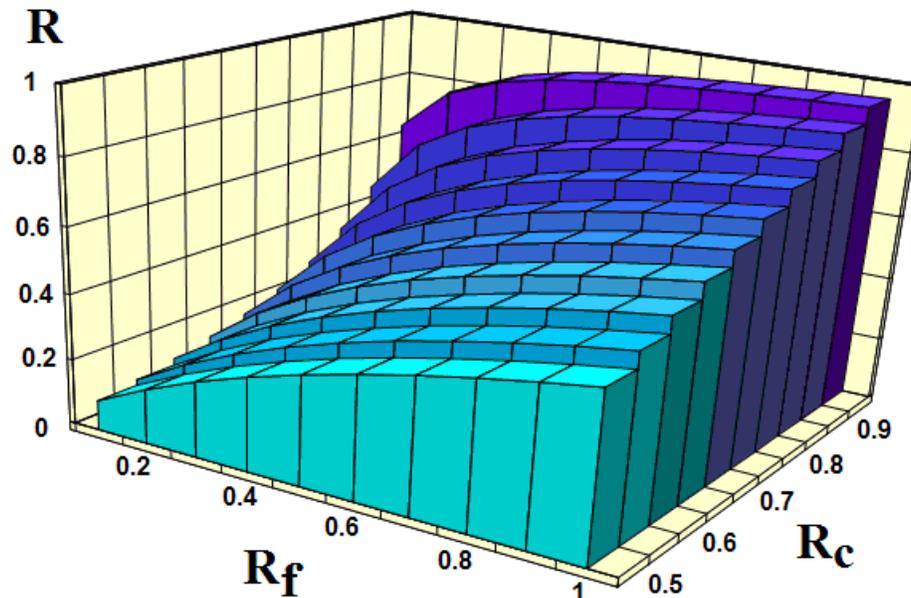


Figura 33. Representación gráfica en 3D de la relación  $R-R_f-R_c$  de la Ecuación 2 (Vera, 2001).

Gorain et al. (1996, 1998) investigaron el comportamiento de la interacción de los agregados burbuja-partícula en la zona de pulpa. Las principales contribuciones de estos estudios mostraron que la cinética debido a la interacción burbuja-partícula en la zona de pulpa ( $k_c$ ) es directamente proporcional a la cantidad de área superficial de burbujas disponibles por sección de área transversal en la celda flotación y la flotabilidad de cada una de partículas minerales:

$$k_c = S_b \cdot P \quad (7)$$

El término  $S_b$  (flujo de área superficial de burbujas) es una característica propia de la hidrodinámica de la celda de flotación, la cual es determinada por la relación de la cantidad de aire ( $J_g$ , volumen de gas/time/área transversal) inyectado en la celda y el tamaño promedio de la burbuja ( $d_b$ , longitud):

$$S_b = 6 \frac{J_g}{d_b} \quad (8)$$

La Ecuación 7 muestra que la relación  $k_c-S_b$  es lineal y por lo tanto puede ser usado para escalar la predicción de la cinética de flotación de celdas de flotación a nivel laboratorio a celdas industriales. La Figura 34 muestra la relación de  $S_b$  en función de los parámetros de  $J_g$  y  $d_b$ .

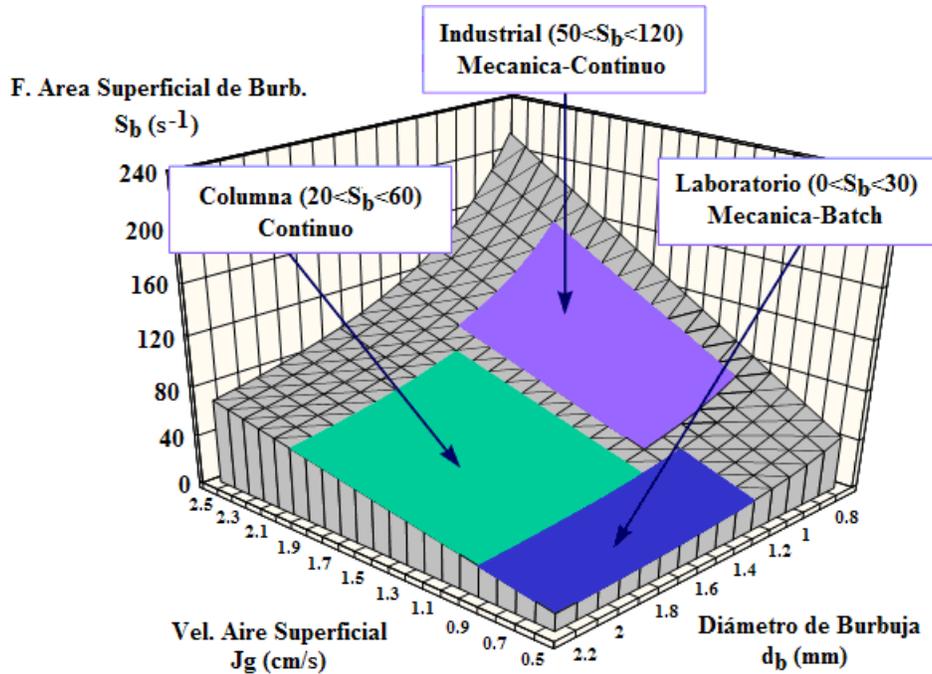


Figura 34. Representación gráfica en 3D de la relación  $S_b$ - $J_g$ - $d_b$  (Vera, 2001).

Como se observa en la Figura 35, las celdas de laboratorio presentan valores de  $S_b$  totalmente diferentes que las celdas de flotación a nivel industrial, tales como columnas y celdas convencionales. La contribución de los estudios antes presentados ha establecido un importante avance en el diagnóstico de las celdas de flotación. Al evaluar conjuntamente estas contribuciones. Savassi (1998) estableció que la recuperación global de las partículas minerales, debido a las contribuciones de la flotación verdadera (agregados burbuja-partícula) y al arrastre mecánico, se puede expresar como:

$$R = \frac{(S_b \cdot R_f \cdot P \cdot \tau) \cdot (1 - R_w) + ENT \cdot R_w}{(1 + S_b \cdot R_f \cdot P \cdot \tau) \cdot (1 - R_w) + ENT \cdot R_w} \quad (9)$$

Los parámetros de la Ecuación 9 pueden ser medidos directamente o indirectamente en la celda de flotación para el diagnóstico o evaluación del rendimiento metalúrgico. El flujo de área superficial de burbujas ( $S_b$ ) es determinado por las mediciones directas de la velocidad de aire superficial ( $J_g$ ) y el tamaño promedio de las burbujas ( $d_b$ ). La eficiencia de la cama de espuma ( $R_f$ ) se determina indirectamente por la determinación de la cinética global a diferentes niveles de la zona de espuma (Feteris y col., 1987). La recuperación de agua ( $R_w$ ) y el arrastre mecánico ( $ENT$ ) son determinados indirectamente mediante datos del balance de materia e información adicional de liberación de minerales.

El término  $P$  representa la flotabilidad de la partícula la cual puede ser evaluada por medio de pruebas de flotación a nivel laboratorio. Debido a que las partículas de un tipo de mineral no interactúan con las burbujas con la misma velocidad de flotación, el valor de

$P$  no puede ser único, y debe ser representado por una distribución de valores (Imaizumi y Inoue, 1965; Runge y col., 1997). Desde el punto de vista físico, el valor de  $P$  depende de la cantidad absorbida de colector, grado de liberación, composición mineralógica, y tamaño, forma y densidad de la partícula. Esquemáticamente, la flotabilidad de las partículas es mostrada en la Figura 35.

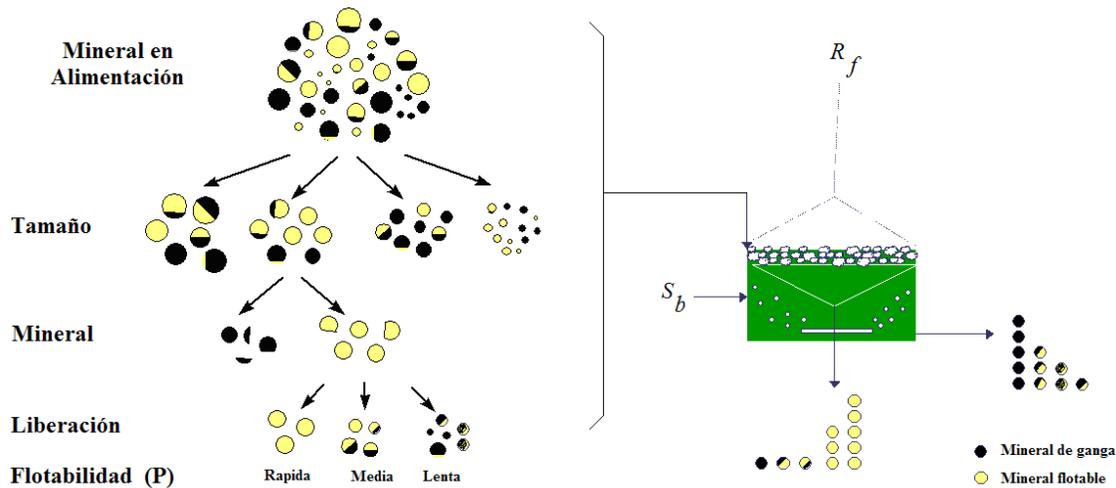


Figure 35: Representación esquemática de la flotabilidad de partículas.

En resumen, la evaluación de celdas de flotación en la actualidad esta basado en la caracterización hidrodinámica (parámetro  $S_b$ ), la eficiencia en la zona de espuma (parámetro  $R_f$ ) y la caracterización de la flotabilidad (parámetro  $P$ ) de los minerales en función de sus características físicas en la corriente de alimentación a la celda. Además de las condiciones características de la operación; tales como, recuperación de agua ( $R_w$ ) y arrastre mecánico ( $ENT$ ).

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento para el desarrollo de la investigación sobre calcopirita y pirita, así como al Fondo Mixto SLP-CONACyT y MolyCop por el financiamiento parcial para el desarrollo de la investigación sobre molibdenita.

## Referencias

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., Aplan, A. A., 1984. Effect of alkyl substituents on performance of tionocarbamates as copper sulphide and pyrite

- collectors. Reagents in Mineral Industry. M. J. Jones; R. Oblatt (Eds.) I.M.M., Londrés, 69-78.
- Castro, S. H., Mayta, E., 1994. A kinetics approach to the effect of particle size on the flotation of molibdenite. A. Sutulov Memorial Volume. Vol II. IV Meeting of the Southern of the Hemisphere on Mineral Technology, and III Latin American Congress on Froth Flotation. Castro, S., Alvarez, J. (Eds.). Concepción, Chile, 331-344.
- Cabrera Tejada, J. M., 2005. Adsorción de los colectores xantato e isopropil tionocarbamato y del depresor dextrina en la interfase calcopirita/solución acuosa. Efecto de la adsorción en la flotabilidad de calcopirita. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP. En proceso de terminación.
- Dobby, G.S., Finch, J.A., 1986. Flotation Column Scale-up and Modelling. CIM Bulletin 79, 89-96.
- Dobby, G.S., Finch, J.A., 1986. Particle Collection in Columns - Gas Rate and Bubble Size Effects. Canadian Metallurgical Quarterly 25, 9-13.
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., Ralston, J., 1997a. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing 49, 31-48.
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., Ralston, J., 1997b. Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with the sulphide minerals: a flotation and adsorption study. International Journal of Mineral Processing 50, 227-242.
- Falutsu, M., Dobby, G. S. (1989). Direct Measurement of Froth Drop Back and Collection Zone Recovery in a Laboratory Flotation Column, Minerals Engineering 2, 377-386.
- Feteris, S.M., Frew, J.A., Jowett, A., 1987. Modelling the effect of froth depth in flotation, International Journal of Mineral Processing 20, 121-135.
- Fuerstenau, M. C., Miller, J. D., Kuhn, M. C., Chemistry of flotation. AIME. 197 pag.
- Fuerstenau, D. W., Chander, S., 1972, On the natural floatability of Molybdenite., Transactions SME, 255(1), 62-69.
- Gorain, B.K., Franzidis, J.P., Manlapig, E.V., 1996. The effect of gas dispersion properties on the kinetics of flotation, In Column'96, Proceedings of the 35<sup>th</sup> Annual Conference of Metallurgists, CIM, Montreal, Canada, 26-28 August, 299-313.
- Gorain, B.K., Franzidis, J.P., Manlapig, E.V., 1998. Studies of impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 5: validation of k-Sb relationship and effect of froth depth, Minerals Engineering 11, 615-626.
- Hoover, R. M., Malhotra, D., 1976. Emulsion flotation of molibdenite. Flotation A. M. Memorial Volume 1. Fuerstenau M. C. (Ed.). AIME, New York, N. Y., 485-503.
- Imaizumi, T., Inoue, T., 1965. Kinetic considerations of froth flotation, In Proc. Sixth International Mineral Processing Congress-Cannes 1963, (Ed: A. Roberts), 581-605.
- Kapur, P. C., Mehrotra, S. P., 1991. Identification of Feed and Simulation of Industrial Flotation Circuits. International Journal of Mineral Processing 31, 11-35.
- Kelebek S., 1988. Critical Surface Tensión of Wetting and of Flotability of Molybdenite and Sulfur. Journal of Colloid and Interface Science, Vol 124, No2, pp. 504-514.
- López Valdivieso A., Celedón Martínez T. Song. S., Laskowskii J., 2004. Dextrin as a non toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates. Minerals Engineering 17, 1001-1006.
- López Valdivieso A., López Sánchez A. A., Song Sh., 2005. On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution Interface. International Journal of Mineral Processing 77, 154-164.

- Madrid Ortega, I. 2005. Efecto de iones calcio, pH, tamaño de partícula y colectores no polares en la flotabilidad de molibdenita. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP. En proceso de terminación.
- Nagaraj, D. R. 1988. The chemistry and application of chelating or complexing agents in mineral separations. Reagents in Mineral Technology. B. M. Moudgil; P. Somasundaran (Eds.) Marcel Dekker, New York, 257-333.
- Nishkov, I., Lazarov, D., Martinov, M., Beas, E., Henriquez, C., 1994. Surfactant-hydrocarbon oil emulsions for molibdenite flotation. A. Sutulov Memorial Volume. Vol II. IV Meeting of the Southern of the Hemisphere on Mineral Technology, and III Latin American Congress on Froth Flotation. Castro, S., Alvarez, J. (Eds.). Concepción, Chile, 319-329.
- Raghavan S. and Hsu L.L., 1984. Factors Affecting the Flotation recovery of Molybdenite from Porphyry Copper Ores. International Journal of Mineral Processing, 12, pp. 145-162.
- Runge, K.C., Harris, M.C., Frew, J.A., Manlapig, E.V., 1997. Floatability of streams around the Cominco Red Dog lead cleaning circuit, In Proc. 6<sup>th</sup> Annual Mill Operators Conference, Madang, Papua New Guinea, 6-8 October, AusIMM, 1997 Publication series 3/97, 157-163.
- Licón Almada S., 2005. Optimización de la recuperación de cobre y molibdeno en la flotación de minerales de cobre tipo pórfidos con un alto contenido de biotita. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP. En proceso de terminación.
- Sánchez López A. A., 2003. Adsorción de colectores sulfhídricos en la interfase pirita/solución acuosa y su efecto en flotación. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP.
- Sánchez López A. A., 2005. Efecto del oxígeno en la adsorción de xantatos y dextrina en la interfase pirita/solución acuosa. Tesis de doctorado en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP. En proceso.
- Savassi, O.N., 1998. Direct estimation of the degree of entrainment and froth recovery of attached particles in industrial flotation cells, Department of Mining, Minerals and Materials Engineering, JKMRRC, PhD Thesis, The University of Queensland.
- Vera, M.A., 2001. A touch of froth: how bubble-particle aggregates take the strain, Department of Mining, Minerals and Materials Engineering, JKMRRC, PhD Thesis, The University of Queensland.
- Weissenborn, P. K., 1993. Selective flocculation of ultrafine iron ore, Ph. D. Thesis, Curtin University of Technology.
- Woods, R., 1988. Flotation of sulfide minerals, Reagents in Mineral Technology. B. M. Moudgil; P. Somasundaran (Eds.) Marcel Dekker, New York, 39-78.