

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUEVA SERIE

VOLUMEN X

NÚMERO 1

OVIEDO
1 9 6 9

SUMARIO

	<u>Páginas</u>
<i>Benigno Fernández Rascón</i> : Estudios sobre pastas anticorrosión basadas en materiales bituminosos	3
<i>Ramón Álvarez Viña</i> : Estudio de nuevas técnicas para el tratamiento metalúrgico de los minerales asturianos de mercurio ..	67
<i>Víctor Riera González y Ricardo Obeso Rosete</i> : La flotación aplicada a la concentración de minerales de bajo contenido en mercurio	171
<i>Matías Mayor López</i> : Estudio de las Nardetas y Erioforetas del Sistema Central y las disyuntas del Maestrazgo	213
<i>J. A. Martínez Álvarez, M. Gutiérrez Claverol e I Vargas Alonso</i> : Resumen del estudio geológico de la zona de la Cordillera Cantábrica comprendida entre los puertos de Pajares y Ventana (Asturias y León)	221

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NUOVA SERIE

VOLUMEN X

NÚMERO 1

OVIEDO
1 9 6 9



Depósito legal: O. 45 1958

IMPRESA Y LIBRERIA «GRÁFICAS SUMMA»
Avenida del Mar, 7 y Doctor Casal, 2 — OVIEDO

ESTUDIOS SOBRE PASTAS ANTICORROSION BASADAS EN MATERIALES BITUMINOSOS

POR

BENIGNO FERNANDEZ RASCON

RESUMEN

Se ha estudiado la forma de poder llegar a formular pastas y pinturas bituminosas para recubrimientos anticorrosivos.

Las pastas fueron preparadas con materiales bituminosos a los que se añadió una carga mineral, dependiendo de la naturaleza del agresivo químico la composición de la carga inorgánica. Las pinturas han sido preparadas a base de materiales bituminosos y los correspondientes disolventes.

Se hace un estudio detallado, del comportamiento de las distintas pastas propuestas, en cuanto a las propiedades siguientes: ductilidad, resistencia mecánica y resistencia al calor. Referente a la pintura, principalmente, se ha estudiado su viscosidad.

Con especial detalle, fue estudiada la adherencia dentro de un amplio intervalo de temperaturas, observándose una excepcional mejora en esta propiedad, si la superficie a proteger ha sido impregnada previamente con una pintura bituminosa.

Finalmente, se cita el comportamiento de las pastas bituminosas preparadas frente a diversos agresivos químicos.

ZUSAMMENFASSUNG

Studium über die Herstellung bitumenhaltige Massen und Anstriche für den Säureschutz.

Aufbereitung der Massen mit Bitumen, dem mineralische Zuschlagsstoffe zugesetzt wurden, wobei je nach Art der chemischen Beanspruchung die Zusammensetzung der anorganischen Stoffe gewählt wurde.

Die Anstrichmittel wurden auf der Basis von Bitumen und entsprechenden Lösungsmitteln hergestellt.

Anschliessend wird im einzelnen das Verhalten der verschiedenen in Vorschlag gebrachten Massen in Bezug auf folgende Eigenschaften geprüft: Geschmeidigkeit, mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit.

In Bezug auf die Anstrichmittel, wurde in der Hauptsache deren Viskosität geprüft.

Besonders eingehend wurde die Haftfestigkeit der Massen innerhalb eines ausgedehnten Temperaturbereiches geprüft, wobei eine aussergewöhnliche Verbesserung dieser Eigenschaft festgestellt wurde, wenn die zu schützende Fläche vorher mit einem bituminösen Anstrich imprägniert wurde.

Anschliessend folgt eine Prüfung der fertigen Bitumenmassen in ihrem Verhalten gegenüber verschiedenen chemischen Angriffsstoffen.

I.—INTRODUCCION

Como materiales resistentes a la acción corrosiva de ciertos ácidos y bases fuertes, dentro de un cierto intervalo de temperaturas, se pueden emplear recubrimientos hechos con ladrillos de materiales cerámicos. Sin embargo, debido a la porosidad que presentan estos ladrillos o materiales cerámicos anticorrosivos, a que las juntas son más fácilmente atacables y por lo tanto, penetrables, a que a lo largo del trabajo se pueden deteriorar formando grietas, etc., es imprescindible que la protección se complete con otros materiales que suelen estar constituidos por pastas anticorrosivas que pueden prepararse con materiales bituminosos a los que se añade una cierta proporción de carga inorgánica. (Capa A).

Hay que hacer constar que estas pastas no pueden aplicarse directamente, sino que es imprescindible dar previamente una capa de pintura, también bituminosa, para que impregne toda la zona que deseamos recubrir, poros, rugosidades, etc., y que sirva como base para mejorar la adherencia del auténtico recubrimiento anticorrosivo.

Como la unión de los ladrillos cerámicos no debe hacerse directamente con esta capa, debido a que podría deteriorarse la capa impermeable y los materiales cerámicos no quedarían muy firmes, el conjunto se puede terminar con otra capa también bituminosa (Capa B), que actúa a modo de cemento entre el material cerámico y la capa anticorrosiva impermeabilizante. Naturalmente, esta capa de cementación tiene que tener también resistencia a los ácidos y a las bases siendo realmente de una composición similar a la capa A, sin más diferencias que una formulación que lleve a obtener la viscosidad más conveniente para la función de sostén que debe desempeñar.

El esquema de la Fig. 1, representa las distintas capas.

En resumen, se trata de impedir que la acción corrosiva del agente químico llegue a hacerse sentir sobre el material de la pared (hierro, cemento, etc.), y esto se logra con el recubrimiento de la pasta A, siendo el papel del ladrillo, aumentar la resistencia mecánica (erosión, desgaste, etc.), y térmica del conjunto.

De lo dicho se deduce, que el estudio preparativo de las pastas bituminosas antiácidas y antialcalinas presenta una doble exigencia:

- a) Preparación de la capa impermeabilizante, (Pasta A),
- b) Preparación de la capa de "enlechamiento" o sostén (Pasta B), que deberá ser correspondientemente más viscosa y resistente.

Sin embargo, los parámetros que debemos estudiar son en ambos casos muy semejantes; deben lograrse:

- a) Resistencia al ataque químico.
- b) Estabilidad térmica, dentro de cierto intervalo de temperatura.
- c) Buena adherencia.
- d) Resistencia mecánica.
- e) Buena elasticidad.

Un tipo de material capaz de cumplir en principio con las exigencias básicas, es un material bituminoso al que se añade una carga inorgánica con objeto de

mejorar la resistencia mecánica y térmica, carga que deberá cumplir con la exigencia fundamental de poderse distribuir de la manera más homogénea y de tener resistencia química suficiente. Por ello, la naturaleza de esta carga varía con el tipo de agresivo que haya de ponerse en contacto con el material; así con disoluciones de ácido fluorhídrico no podrán emplearse materiales silíceos que, sin embargo, resultarán satisfactorios en los restantes casos.

Como condiciones ideales de un buen material anticorrosivo, podríamos señalar: absoluta impermeabilidad e insolubilidad en ácidos y bases, buena adherencia a la superficie a proteger (o sobre una capa de pintura intermedia), resistencia mecánica, térmica y elasticidad tan elevada como nos sea posible. Como estas condiciones no se pueden alcanzar en su totalidad, pues algunas son antitéticas, es preciso conformarse con aproximaciones y esto es lo que motiva la necesidad de un estudio detallado con objeto de formular mezclas cuyas propiedades representen el mejor compromiso alcanzable.

El estudio bibliográfico que hemos realizado (5), (6), (10 al 45), no nos ha eximido de llevar a cabo la labor experimental que se describe a continuación, ya que la literatura disponible contiene, bien discusiones generales, o bien patentes industriales. En ambos casos, faltan precisamente los detalles que permitan reproducir un trabajo o contrastar resultados de distintas investigaciones.

II.—CARACTERISTICAS DE LOS BETUNES UTILIZADOS

En España, la nomenclatura de los productos bituminosos está fijada por las normas UNE 41086 y los llamados oxiasfaltos, son betunes asfálticos cuyas características físicas han sido transformadas o modificadas haciendo pasar a través de su masa y a elevada temperatura una corriente de aire. Las características típicas de los materiales que podemos disponer se recogen en la tabla I. (1).

De todos estos tipos, los que nos han interesado en principio son los de punto de reblandecimiento superior a 85/95° C, pues los restantes no cumplirían con la exigencia de estabilidad térmica mencionada al principio. En efecto, a las temperaturas reinantes en nuestro país durante el verano estos materiales son frecuentemente pastosos, lo que dificulta su molienda.

Los restantes han sido sometidos a control por nosotros, determinando, entre las características recogidas en la tabla I, punto de reblandecimiento, penetración y ductilidad, que son importantes para nuestro objeto. Además, hemos determinado la resistencia al calor bajo carga constante, resistencia en frío y adherencia.

Los materiales bituminosos empleados no son productos definidos sino mezclas muy complejas, cuyo conocimiento científico dista mucho de ser perfecto. Nuestros ensayos sobre estos materiales han sido orientados únicamente a lograr su caracterización desde el punto de vista que nos interesa, como concedores de su diversidad, hemos realizado su control a lo largo de todo el periodo de utilización, con objeto de elegir escrupulosamente materiales homogéneos en cuanto a la propiedad o propiedades de significación para nuestro objeto.

TABLA I. (1)

ALGUNAS CARACTERISTICAS DE OXIASFALTOS COMERCIALES

Método de ensayo	80/25	90/20	100/15	110/15	120/10	130/10
Punto de reblandecimiento.						
Anillo y Bola (R&B), °C. ASTM D-36	75/85	85/95	95/105	105/115	115/152	125/135
Penetración 25° C, 100 gr., 5 seg. ASTM D-5	20/30	15/25	10/20	10/20	5/15	5/15
Punto de rotura. ° C. mínimo. Fraas.	-15	10	-7	-0	—	—
Ductilidad a 25° C, cm. ASTM D-113	3/8	2/7	2/5	2/4	2/3	0/2
Cenizas. % máximo ASTM D-271	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Parafina, % máximo UOP A 46/40	2	2	2	2	2	2
Inflamabilidad (vaso abierto, método Cleveland). ° C. mín. ASTM D-92	250	255	255	260	260	260
Densidad a 25° C ASTM D-70	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Solubilidad en S ₂ C. % mínimo ASTM D-4	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8

1.—PUNTO DE REBLANDECIMIENTO.

Se ha empleado el método del anillo y bola, según la norma A.S.T.M. D.36. (2).

Descripción del ensayo.

Este ensayo consiste en preparar un pequeño disco de betún contenido en un anillo de metal, que ha sido preparado echando sobre éste el betún en estado fluido y sobre éste, después frío, se coloca una bola de acero.

Este conjunto, se sumerge en un vaso que contiene glicerina en la que se introduce un termómetro y se comienza a calentar a una velocidad constante de 5° C por minuto. El ensayo se considera terminado en el momento en que la bola envuelta en el betún, pasa a través del aro metálico y cae al fondo del recipiente.

Este ensayo nos determina la temperatura a que el betún alcanza cierto grado de fluidez.

Resultados obtenidos.

Tipo B/130.

A lo largo del trabajo se hicieron determinaciones sobre 80 muestras (en cada caso tres determinaciones), cuyo valor medio fue de 132° C, con un 27 % de las muestras fuera del intervalo 125-135° C. Algunas muestras (aproximadamente 13 %), que dieron valores superiores a 135° C, no fueron utilizadas para los estudios que reseñamos porque, aunque con el aumento del punto de reblandecimiento puede esperarse una mejor resistencia al calor, la ductilidad es demasiado baja y en las pastas que se preparen con estos betunes, se pueden producir fisuras por falta de elasticidad.

Tipo B/110.

Se hicieron determinaciones sobre 80 muestras (tres en cada caso), con un valor medio de 111° C. Con un 13,8 % que se sale fuera de los límites de 105/115° C, pero para los estudios que realizaremos entran en su totalidad, en el intervalo admitido de 105/120° C. En este betún no tenemos el problema de la elasticidad o ductilidad debido a que ésta es bastante elevada, a diferencia de las muestras rechazadas en el caso anterior.

Tipo B/100.

Se han hecho determinaciones sobre 60 muestras (tres en cada caso), que arrojan un valor medio de 101° C, con un 10 % de los resultados que se salen del intervalo 95/105° C, pero para nuestros estudios entran el 100 % en el intervalo admitido de 95/110° C.

Tipo B/90.

Se han realizado determinaciones sobre 30 muestras (tres en cada caso), con un valor medio de 89° C y con un 3,3 % que se sale fuera del intervalo entre 85/95° C, entrando la totalidad en el intervalo admitido de 85/100° C.

2.—ENSAYOS DE DUCTILIDAD.

Hemos seguido la norma A.S.T.M. D-113. (3).

Descripción del ensayo.

Este ensayo consiste en preparar sobre un molde de latón, una probeta del betún que deseamos probar, de la forma que la norma nos indica. El betún se vierte sobre el molde en estado fluido.

Se deja enfriar la probeta dentro del mismo molde durante 30 minutos y seguidamente se la sumerge en un baño de agua (sirve el mismo recipiente donde se va a verificar el ensayo), que se encuentra a una temperatura de 25° C, durante dos horas procediéndose a continuación, previa colocación de la probeta en los soportes de sujeción y la reglilla la medición en cero, y por medio de una manivela de mano que vamos moviendo a una velocidad de 5 cm. por minuto, va pudiéndose leer a continuación los centímetros que ha sido necesario desplazar los dos extremos para que se produjese la rotura.

Resultados obtenidos.

Tipo B/130.

Se han efectuado determinaciones sobre 30 *muestras* (tres en cada caso), con un valor medio de 0,95 cm. El total de las muestras entran en el intervalo de 0.2 cm.

Tipo B/110 y B/100.

Se han efectuado determinaciones sobre 30 *muestras* (tres en cada caso), con un valor medio de 2,2 cm. Con un 21,8 % que se salen fuera del intervalo 2.4 cm. Pero para los estudios que vamos a realizar, entran dentro del intervalo admitido las que den un valor superior a 1,5 cm. en cuyo caso se encuentran todas nuestras muestras.

Tipo B/90.

Se han efectuado determinaciones sobre 30 *muestras* (tres en cada caso), con un valor medio de 3.4 cm. La totalidad entran en el intervalo admitido de 2 a 7 cm.

3.—ENSAYO DE PENETRACION.

Hemos seguido la norma A.S.T.M. D-5. (4).

Descripción del ensayo.

Este ensayo se realiza con un aparato que se conoce con el nombre de “penetrómetro” y consiste en medir la profundidad que alcanza una aguja dentro del betún, bajo la acción de un peso de 100 grs. a una temperatura de 25° C y durante 5 segundos.

La muestra de betún es previamente fundida y luego se vierte en un molde de latón cilíndrico de 55 mm. de diámetro y 35 cm. de altura.

Por lo tanto, por medio de este ensayo establecemos la dureza o consistencia del betún empleado.

La penetración se mide en décimas de milímetro.

Resultados obtenidos.

Tipo B/130.

Se han efectuado determinaciones sobre 35 *muestras* (tres ensayos en cada caso), que arrojan un valor medio de 8,9 décimas de milímetro, por lo tanto el 100 % entra en el intervalo de 5-15 décimas de milímetro.

Tipo B/110 y B/100

Se han efectuado determinaciones sobre 32 *muestras* (tres en cada caso), que arrojan un valor medio de 16,6 décimas de milímetro. El 10 % **entran en el intervalo** admitido de 10 a 20 décimas de milímetro.

Tipo B/90.

Se han efectuado determinaciones sobre 30 *muestras* (tres ensayos de cada caso) con un valor medio de 20,8 décimas de milímetro. El 3,3 % **se sale fuera del intervalo** entre 15-25 décimas, pero la totalidad, **entran en el límite** admitido, que requiere un valor superior a 15 décimas.

4.—ENSAYO DE RESISTENCIA AL CALOR BAJO CARGA DE 2 kgr/cm².

Descripción del ensayo.

Se preparan primeramente unas probetas con el betún que deseamos ensayar utilizando unos moldes de chapa. Los moldes que hemos preparado son de 40 x 40 x 40. Las probetas son preparadas siempre el día anterior y como mínimo deben transcurrir dieciséis horas entre su preparación y la verificación del ensayo.

Las probetas se colocan dentro de un recipiente que contiene glicerina o agua. El empleo de uno u otro líquido depende de que los betunes o pastas que vamos a ensayar tengan una resistencia final superior o menor a 75° C. Como el calentamiento se debe hacer progresivamente y a una velocidad de 1° C por minuto, hasta una temperatura de 75° C se puede llevar bien un control exacto con el agua. A partir de esta temperatura es preciso emplear glicerina, que por tener un punto de ebullición más elevado, nos permite poder subir gradualmente, y como deseamos, la temperatura.

Si el tiempo de contacto de la glicerina y el betún fuera muy prolongado se produciría ataque, por lo que no es de temer dada la corta duración de los ensayos. (60 75 minutos).

Como se puede ver en la fig. 2, la probeta se coloca en el recipiente y se sumerge completamente en agua o glicerina. Sobre la probeta, se coloca una barra que termina en forma tronco cónica y que tiene un peso total de 2 kilos, siendo de

1 cm². la superficie de contacto con la probeta, por lo que ejerce sobre ella una presión de 2 kgs/cm². Esta barra lleva una señal de 1 cm. con diez divisiones de 1 mm. y en el momento de ser colocada sobre la probeta debemos hacer coincidir un indicador en el acero. En este momento se va calentando el líquido por medio de un mechero y agitando constantemente para que el calor se distribuya homogéneamente y vamos anotando las temperaturas cada vez que la barra va penetrando en la probeta, por lo que podemos verificar diez lecturas, subiendo de esta forma a qué temperatura se produce cada penetración.

Generalmente, al principio siempre calentamos el líquido hasta 30° C y luego colocamos las barras sobre las probetas, pues hemos visto que a temperaturas inferiores a los 36° C no se produce penetración en los materiales que estudiamos y además, esta temperatura nos sirve de punto de partida para todos los ensayos.

Las temperaturas, las vamos leyendo por medio de un termómetro que tenemos sumergido en el líquido.

Se entiende por *penetración inicial*, la temperatura para la que se alcanza exactamente una penetración de 1 mm. y *penetración final*, la temperatura para la que se registra un descenso de la barra de 10 mm. Empleamos como indicación de máxima garantía el valor de la penetración inicial.*

Resultados obtenidos

Con objeto de tipificar entre límites estrechos los productos empleados, se han desechado todos los betunes que estuvieran fuera de los intervalos que se dan en la siguiente, tabla II.

TABLA II
Intervalos ° C

Penetración	B/130	B/110 - B/100	B/90
Inicial	44 - 47	37 - 40	32 - 35
Final	71 - 74	58 - 60	46 - 49

5.—RESISTENCIA A LA COMPRESION EN FRIO.

Descripción del ensayo.

En primer lugar preparamos probetas del betún que deseamos ensayar de la misma forma que hemos descrito en el ensayo anterior sobre la resistencia al calor bajo carga, pero dejamos transcurrir 48 horas como mínimo, antes de verificar el ensayo.

Como podemos ver en la fig. 3 el ensayo se verifica sobre una prensa hidráulica, en la que hemos colocado una reglilla, para de esta forma a la vez que vamos

* En los siguientes ensayos en los que se da la penetración final debe tenerse en cuenta que la temperatura de penetración inicial en las pastas es inferior en 19-23° C, pudiéndose tomar 21° C como valor medio con buena aproximación.

aumentando la carga, (kgrs/cm²) podamos darnos cuenta del aplastamiento que se va produciendo. Estos ensayos se han hecho con una temperatura ambiente de 20-22° C que es la que teníamos en el laboratorio.

Los resultados que hemos determinado son los que corresponden a un aplastamiento de 1 mm. y de 2 mm.

Se han hecho determinaciones sobre 10 muestras (en cada caso tres determinaciones) para cada uno de los betunes.

Resultados obtenidos.

Los valores que hemos obtenido con los distintos betunes los podemos ver en la tabla III que citamos a continuación.

TABLA III

Kgrs/cm²

Deformación	B/130	B/110 · B/100	B/90
De 1 mm.	10	6	4
De 2 mm.	24	17	10

6.—ENSAYOS DE SOLUBILIDAD EN ACIDO Y BASE.

En la tabla XXXI (5 y 6), se recogen en forma resumida los resultados de numerosos ensayos sobre la resistencia de las pastas bituminosas al ataque por un gran número de reactivos.

Puede verse que, en general, existe un gran número de compuestos orgánicos que, por su capacidad disolvente sobre los betunes, son capaces de destruir con facilidad cualquier recubrimiento hecho con estos materiales, por lo que no se les debe exponer a su acción.

Desde nuestro punto de vista, lo que nos interesa es establecer la resistencia de los productos fundamentales que vamos a emplear al ataque de reactivos ácidos y alcalinos en disolución acuosa, por lo que contrastamos la acción de los ácidos ClH y SO₄H₂ a la concentración que indicaremos seguidamente y de disolución de NaOH

Descripción del Ensayo.

Hemos visto en ensayos preliminares que los betunes son atacados en NaOH al 33 % y a temperatura normal en una extensión bastante apreciable y totalmente a 60° C. Por lo tanto, para la identificación de los betunes tomaremos como frontera el 5-10 % que debe resistir tanto a 20° C como a 60° C. En ambos casos, más cuando se trata a la temperatura de 60° C, el líquido se colorea ligeramente.

El comportamiento contra el ácido sulfúrico a una concentración del 20 % y a una temperatura de 20° C es bueno, pero no así cuando se calienta por encima de

los 40° C siendo fuertemente atacado. Tomaremos como frontera una concentración del 10 % para la temperatura de 20° C y 60° C, no debiéndose producir ningún ataque.

Con el ácido clorhídrico no se produce ataque en la proporción del 15 % y a temperatura normal de 20° C y una pequeñísima coloración a los 60° C. Por lo tanto, tomamos como frontera el 10 % y estipulamos no se debe producir ningún ataque a ambas temperaturas.

El ensayo se verifica en tubos de ensayo donde introducimos una muestra del betún que se desea estudiar y el ácido o base correspondiente, manteniéndole durante veinticuatro horas a la temperatura que se desea probar. En varias ocasiones se mantiene durante cuarenta y ocho horas no debiéndose producir ataque alguno.

En varias ocasiones, se produce una coloración ligeramente amarilla que puede ser debida a alguna impureza del betún y que por su poca intensidad no hemos estimado significativa.

Resumen.

Los ensayos que verificamos son los siguientes:

En NaOH en una concentración del 5-10 %.

En H₂SO₄ en una concentración del 10 %.

En HCl en una concentración del 10 %.

Las temperaturas a que se mantienen son de 20° C y 60° C principalmente.

Resultados.

Todos los betunes ensayados cumplen perfectamente las especificaciones enumeradas más arriba.

7.—ENSAYOS DE ADHERENCIA.

Hemos seguido la norma A.S.T.M. C - 321 - 57 (7).

Descripción del ensayo.

Como hemos mencionado en la introducción, es preciso aplicar previamente una capa de pintura bituminosa para que se impregnen los poros y rugosidades de toda la zona que queremos recubrir. (Ver pintura bituminosa pág. 31).

Para ello, los ladrillos, escrupulosamente secos, se pintan y se dejan secar durante 24 horas, después de lo cual se opera del modo esquematizado en la fig. 4, es decir, empleando el betún que deseamos ensayar, se pegan dos ladrillos cruzados con la pasta bien caliente, dejándolos en reposo durante 24 horas, antes de proceder a su separación. La junta de unión de los ladrillos debe ser de 4-5 mm. por lo que los ladrillos se deben tener sobre un soporte para mantener esta distancia ya que la manipulación del betún en estado flúido es bastante difícil por su excesiva fluidez.

Los ladrillos cerámicos que se emplean para este ensayo tienen una absorción de agua entre 3-5 %, según la norma DIN 1.065 (8).

Se colocan los ladrillos como se indica en la figura 4 y se procede a determinar la carga en kilos que se necesita para que se produzca la separación de ambos (empleando una prensa hidráulica). Dividiendo esta carga por la superficie de contacto encontramos la adherencia en kgrs/cm².

Los ladrillos antes de ser impregnados, como hemos dicho anteriormente, deben encontrarse bien secos, pues de no ser así, la pintura no penetra y su adherencia, una vez seca, resulta deficiente.

Hemos verificado para cada uno de los betunes, 10 determinaciones (dos en cada caso), citando los valores medios encontrados en la tabla IV.

TABLA IV

Tipo Betún	Adherencia en Kgrs/cm ²
B/130	5
B/110	4
B/100	4
B/90	3

III.—RESUMEN DE LOS ENSAYOS SOBRE BETUNES.

1.º—*Características anticorrosivas.*—Como se deduce de las determinaciones de solubilidad en disolución de NaOH (5-10 %), en ácido sulfúrico (10 %) y en ácido clorhídrico (10 %) todos los betunes sometidos a estudio se comportan satisfactoriamente, tanto a temperatura ambiente como a temperatura superior (60° C). Añadiremos que aunque hemos elegido para los estudios comparativos las tres disoluciones mencionadas, en el curso de nuestro trabajo hemos tenido oportunidad de contrastar la acción de otros agresivos químicos (ácido fosfórico al 50 % y 5 %, glicerina a temperatura ambiente, hidróxido potásico al 4 % etc.) siempre con resultados satisfactorios.

2.º—*Estabilidad térmica.*—Aunque, en abstracto, podemos identificar la estabilidad térmica con la temperatura de reblandecimiento, el parámetro más significativo por nosotros es la resistencia al calor bajo carga, pues nos interesa más establecer cuál, en cada caso, es la temperatura máxima a la que cada material resiste determinadas exigencias mecánicas. Ambos índices discurren paralelamente, en general, con excepción del B/100 cuya resistencia bajo carga es superior a la que pudiera esperarse, como se deduce del transcurso de las curvas I y II de la fig. 5, donde se ha representado en ordenados puntos de reblandamiento y en abscisas los valores obtenidos en los ensayos de resistencia al calor bajo carga.

3.º—*Adherencia y ductilidad.*—Naturalmente, la ductilidad es tanto más elevada cuanto más bajo es el punto de reblandecimiento. Los resultados obtenidos

en los ensayos de adherencia nos demuestran que hay una pequeña variación entre ellos. El B/110 y el B/100 se comportan de manera muy semejante, en concordancia con su comportamiento frente al ensayo anterior.

Con estos materiales estamos en condiciones de formular pastas anticorrosivas que cumplan las exigencias que hemos discutido al principio. Las pastas A, (véase fig. 1), tendrá que tener siempre la mayor elasticidad posible, lo que requiere un betún de menor punto de reblandecimiento. Es natural que la pasta A sea, o deba ser, mucho más elástica a causa de que va colocada encima, directamente, por medio de una pintura bituminosa sobre los cimientos de la obra que se desea recubrir y estas zonas pueden ser de grandes dimensiones donde es fácil que pueda producirse alguna variación lineal y al ser las superficies a recubrir grandes, el peligro de que se nos formen grietas es mucho mayor. En cambio, en las pastas B ya no existe tanto peligro, aunque deben ser también lo más elásticas posibles, a causa de que las variaciones se producen sobre superficies pequeñas, en las juntas principalmente, si es que las lleva de esta pasta, o la debida a una variación del ladrillo cerámico.

IV.—COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS DE BETUNES.

Es imaginable que en un momento dado pueda interesar disponer de un betún intermedio entre los tipos comerciales y esto requiere el conocimiento de cómo se comportan las mezclas de productos tipo que hemos venido ensayando.

Con este fin se realizaron ensayos que se detallan a continuación:

Se parte de los betunes siguientes: en los que indicamos los valores medios obtenidos anteriormente, en lo que se refiere a su punto de reblandecimiento y su ductilidad, que citamos en la tabla V siguiente:

TABLA V

Betún Tipo	Punto rebland. °C	Ductilidad cm.
B/90	89	3,4
B/110	111	2,2
B/130	132	0,95

Mezclas efectuadas y resultados obtenidos

En la siguiente tabla VI se recoge la composición de las mezclas y los resultados obtenidos en las determinaciones del punto de reblandecimiento y sobre la ductilidad.

TABLA VI

Composición	Punt. rebland. °C	Ductilidad cm.
50 % B/110 y 50 % B/130	120 / 121	1,4
25 % B/110 y 75 % B/130	127 / 128	1,1
75 % B/110 y 25 % B/130	116 / 118	1,5
50 % B/90 y 50 % B/110	101 / 102	2,7
25 % B/90 y 75 % B/110	103 / 104	2,5
75 % B/90 y 25 % B/110	92 / 93	3,0
50 % B/90 y 50 % B/130	105 / 106	1,9
25 % B/90 y 75 % B/130	119 / 120	1,2
75 % B/90 y 25 % B/130	95 / 96	2,6

Resumen.

Como se ve en la tabla anterior, se encontró que las propiedades se comportan sensiblemente como aditivas, lo que nos permite preparar, a partir de los tipos comerciales, mezclas con las propiedades intermedias deseadas.

Se han obtenido estos valores (tabla VI), sobre la base de *seis determinaciones* (dos ensayos en cada caso), en cada una de las mezclas para los puntos de reblandecimiento y ductilidad.

V.—CARACTERISTICAS DE LAS CARGAS MINERALES.

Hemos dicho al principio que conviene agregar al material bituminoso una carga mineral con objeto de mejorar las resistencias mecánica y térmica de las pastas. Reseñamos a continuación los resultados del estudio sobre las propiedades más relevantes a nuestro objeto, de las dos clases de materiales inorgánicos que hemos empleado: cuarzo y caolín.

1.º—Cuarzo.

Entre los numerosos cuarzos de distintas procedencias comerciales de que en principio podíamos disponer se eliminaron todos aquellos cuyo precio resultaba excesivo para la economía de los usos a que pretendíamos destinarlos (el límite máximo oscilaba alrededor de mil pesetas por tonelada).

De los restantes, se sometieron a ensayos cuarzos de más de cien procedencias diferentes, de los que se seleccionaron finalmente cuatro cuyo comportamiento como constituyentes de las mezclas se reveló como superior a los restantes.

Estos cuatro tipos fueron sometidos a los ensayos de control que se detallan a continuación, con objeto de establecer cuantitativamente sus características de mayor interés para nosotros.

Composición química.

Todos los cuarzos empleados contienen de 95 a 98 % de SiO_2 y de 2-5 % de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ y son, desde este punto de vista, completamente satisfactorios. La presencia de alúmina indica la presencia en el cuarzo de algo de caolín, lo que no presenta mayor inconveniente, incluso veremos que es útil añadir más caolín, con objeto de mejorar el poder de cubrición de la pasta.

Al contrario, resultaría inadmisibles una riqueza en Fe_2O_3 superior al 0,2 % pues en tal caso la solubilidad de la carga mineral inorgánica resulta excesiva. Es cierto que el bitumen, recubriendo los granitos de sustancia mineral, los protege del ataque químico, pero si hay erosión o trabajo a temperatura elevada, estos granitos quedarían al descubierto y serían fácilmente atacables, dando lugar a la formación de poros por donde se introduciría la disolución corrosiva continuando el ataque.

Todos los cuarzos empleados por nosotros cumplen con esta condición.

Granulometría.

Con objeto de estar en condiciones de adaptarnos a distintas exigencias, hemos utilizado cuarzos diferentes en la granulometría. Las características de los materiales C-1, C-2, C-3 y C-4, a este respecto se resumen en la siguiente tabla VII.

TABLA VII

Tamaño de grano	Cuarzo C-1	Cuarzo C-2	Cuarzo C-3	Cuarzo C-4
0,4 - 0,6 mm.	0,5 %	0,5 %	—	0,5 %
0,3 - 0,4 mm.	0,5 %	0,5 %	—	0,5 %
0,2 - 0,3 mm.	7,0 %	3,5 %	—	1,5 %
0,15 - 0,2 mm.	16,5 %	7,5 %	0,5 %	3,5 %
0,10 - 0,15 mm.	26,0 %	10,5 %	1,0 %	8,5 %
0,07 - 0,10 mm.	19,0 %	10,5 %	5,0 %	12,0 %
0,06 - 0,07 mm.	7,0 %	5,5 %	7,0 %	7,5 %
0,02 - 0,06 mm.	14,5 %	27,5 %	50,5 %	29,5 %
menor 0,02 mm.	9,0 %	34,0 %	36,0 %	37,0 %

Ensayo de solubilidad en ácido.

Descripción del ensayo.

Consiste en someter el cuarzo a la acción del HCl al 18 % durante dos horas a ebullición lenta. A continuación se filtra y la pérdida experimentada en % es la solubilidad buscada.

Resultados obtenidos.

Los resultados que hemos obtenido en los cuarzos anteriores y que nos han de servir para nuestros ensayos han sido los siguientes:

En el cuarzo C-1, la solubilidad es de 2,55 %
 id. C-2, id. es de 1,70 %
 id. C-3, id. es de 2,29 %
 id. C-4, id. es de 2,29 %

Densidad aparente de los cuarzos.

Este ensayo nos es interesante, pues nosotros haremos las proporciones siempre en peso y de que pueda entrar mayor o menor cantidad en volumen en la mezcla depende que se pueda verificar peor o mejor su fusión, pues al entrar una cantidad muy grande de finos, se retarda la fusión y podría tener alguna característica la pasta, a consecuencia de esto, cambiada.

Los resultados a que nos vamos a referir a continuación son los valores medios obtenidos después de 20 determinaciones en cada uno de ellos.

Descripción del ensayo.

Los ensayos verificados han sido dos. En el primero se ha tomado una probeta de 500 cm³ y a continuación se ha ido llenando con el cuarzo hasta enrasar en los 500 cm³, sin someterla a ninguna vibración. En el segundo ensayo, después de tenerla enrasada a 500 cm³, la sometemos a 100 golpes y luego vemos el volumen que ocupa. Dividiendo, igualmente que en el ensayo anterior, el peso por los cm³ que ocupa obtenemos la densidad aparente.

Resultados obtenidos.

Los valores encontrados son los que citamos en la siguiente tabla VIII.

TABLA VIII

Cuarzos Tipo	Sin vibración grs/cm ³	Con vibración grs/cm ³
C-1	1,35	1,69
C-2	1,21	1,42
C-3	0,90	1,14
C-4	1,18	1,43

2.º—Caolín.

El caolín que nosotros vamos a emplear fue seleccionado sobre la base de ensayos de comportamiento como componente de mezclas y tiene las siguientes características:

Análisis químico.

SiO ₂	63 %	Lo mismo que nos ocurría con el cuarzo, lo que se debe vigilar es que la cantidad de impureza en hierro y sustancias extrañas sea la mínima posible, pues en este caso
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	36 %	
Fe ₂ O ₃	0,5 %	

la solubilidad será también mínima. Por este motivo se debe emplear un caolín lavado.

Granulometría.

El caolín es empleado en las pastas para mejorar principalmente su manejabilidad en el momento de ser trabajadas y también de esta forma se mejoran las propiedades físicas pues la pasta se hace mucho más homogénea y la distribución de los cuarzos es mucho mejor. Por esta razón hemos escogido, después de varias pruebas preliminares un caolín fino, pues de esta forma su dispersión en el betún tiene propiedades más satisfactorias.

El valor medio del análisis granulométrico lo citamos en la tabla IX, que podemos ver a continuación:

TABLA IX

Tamaño de grano	%
0,075 - 0,1 mm.	0,25 %
0,050 - 0,075 mm.	0,50 %
0,020 - 0,060 mm.	10,25 %
Menor de 0,02 mm.	89,00 %

Solubilidad en ácido.

Se emplea el mismo método que el utilizado con el cuarzo, (pág. 16).

La solubilidad encontrada es de 8-10 %.

Como se puede observar el caolín es bastante soluble, pero debido a su finura y poder absorbente es difícil que el agente químico entre en contacto con él, debido a la fuerte impregnación que se produce con el betún. De todas formas no debe ser empleado más de lo que puramente se necesite.

Densidad aparente.

Por las mismas razones expuestas anteriormente cuando hemos hablado del cuarzo (pág. 17) este ensayo nos es interesante. El sistema empleado es el mismo que con el cuarzo.

Los valores que citamos a continuación son el valor medio de 20 determinaciones.

Resultados obtenidos.

Sin vibración	0,59 grs/cm ³
Con vibración	0,76 "

Otras condiciones.

Aparte de que el caolín lavado debe venir exento de sustancias extrañas, se debe tener buen cuidado de que en el momento en que se va a usar, se encuentre bien seco. El que se encuentre húmedo en la pasta cuando se va a verificar la fusión es muy peligroso a causa de que se necesita un mayor tiempo de calentamiento y también porque se formarían grumos que luego serían difíciles de deshacer y de esta forma la mezcla no sería homogénea.

VI.—DESCRIPCION DE LAS PASTAS QUE DESEAMOS PREPARAR.

Como hemos dicho anteriormente, vamos a preparar dos clases de pastas. Una que llamaremos *A* y que será la que haga como verdadera capa impermeabilizante, siendo la que se coloca directamente sobre la superficie a recubrir por medio de una pintura bituminosa de impregnación (ver pág. 31). Por esta razón, la pasta *A* ha de ser lo suficientemente flúida y manejable para que pueda ser extendida sin ninguna dificultad. Por lo tanto, hemos de procurar además que sea “mantecosa” para que durante su extensión forme una especie de película e impida la formación de algún poro, por el que el líquido anticorrosivo pueda luego filtrarse. Y por este motivo, principalmente para evitar que pueda formarse algún poro, es por lo que se debe efectuar un posterior alisamiento con un soplete y con una paleta, para de esta forma, tener la completa seguridad de que la impermeabilización ha sido completa.

La otra pasta es la que llamaremos *B* y será la que nos sirva de unión con la capa *A* del material cerámico. Por lo tanto, esta pasta ha de reunir las mismas características (salvo en su fluidez y por lo tanto viscosidad), que las pastas *A*. Cuando esta pasta, *B*, que bien pudiéramos llamar de enlechamiento, es empleada en las juntas de los materiales cerámicos, se procede igualmente a un alisamiento con el soplete para eliminar cualquier poro que se pudiera haber forzado. En algunas ocasiones, estas pastas *B*, solamente son empleadas para la unión del ladrillo cerámico con la pasta *A*, dejándose de esta forma las juntas abiertas que luego serán rellenadas con otro mastic anticorrosivo. Esto se hace, por ejemplo, cuando la temperatura del líquido o agente químico es muy elevada y no puede ser empleada con plena seguridad la pasta *B* exteriormente y en cambio sí se puede colocar debajo de la capa de material cerámico, dependiendo esto de la conductividad y grosor del material cerámico empleado.

VII.—PREPARACION Y FUSION DE LAS DISTINTAS MEZCLAS EN EL LABORATORIO.

Como hemos dicho anteriormente, las pastas bituminosas resistentes a la corrosión, se preparan mezclando un betún con una carga mineral, obteniéndose un polvo que en el momento de su aplicación ha de ser fundido previamente.

En los ensayos que verificamos en el laboratorio fundimos en primer lugar el betún, con el caolín en su caso, hasta que se alcanza un estado de fluidez y a

continuación se le añade la carga mineral. Durante todo el calentamiento, la pasta ha de ser completamente agitada para que la mezcla sea lo más homogénea posible y el calentamiento se produzca regularmente.

El recipiente donde se efectúa la fusión debe encontrarse limpio de cualquier sustancia o de residuos de pastas anteriores. De no ser así, en el primer caso tendríamos que la proporción de la mezcla inicial quedaría alterada y en el segundo, que los residuos existentes de pastas fundidas anteriormente, debido a un exceso de calentamiento, pueden encontrarse parcialmente coquizadas (con lo que el betún habría perdido parte de sus propiedades) y en este caso nos encontraríamos con que en la masa fundida habría trozos duros, difícilmente fusibles y que en el momento de su aplicación formarían grumos haciendo que la pasta no quedase homogénea. En los ensayos que hemos realizado se ha tenido mucho cuidado de que esto no se produjera.

Las pastas deben llegar lo más rápidamente al punto de fluidez pues los betunes sometidos a un calentamiento excesivamente largo (ver pág. 39), van perdiendo sus propiedades aglomerantes y elásticas, haciéndose las pastas más duras y quebradizas, habiendo peligro de que después de ser extendidas puedan agrietarse, por lo que el calentamiento en principio siempre debe ser intensivo y corto.

En los ensayos verificados en el laboratorio es muy difícil que nos ocurra un calentamiento excesivo debido a que las cantidades de pasta a preparar son pocas, queñas, aproximadamente de uno a dos kilos.

La temperatura de fusión suele ser de 260-300° C, pero después de alcanzada esta temperatura es conveniente permitir un cierto enfriamiento hasta que la viscosidad aumente lo suficiente para que la masa adquiera la consistencia requerida para su mejor aplicación. Además, evitar recalentamientos excesivos garantiza una mínima alteración del betún.

Con objeto de poder programar de antemano el intervalo de temperatura en que nos conviene situarnos hemos hecho un estudio sobre la viscosidad de los betunes y su variación con la temperatura cuyos resultados describimos a continuación.

VIII.—ESTUDIO SOBRE LA VISCOSIDAD DE LOS BETUNES.

Para la realización de estos ensayos, hemos tomado las tres clases de betunes que hemos considerado más importantes debido a sus intervalos de temperatura y que serán los que emplearemos para la preparación de las pastas que nos interesan. Estos betunes son, el B/90, el B/110 y el B/130.

Conocer estas viscosidades nos sirve de gran orientación para la fusión y preparación de las pastas pues nosotros fundimos el betún y cuando hemos llegado a su temperatura óptima de fluidez añadimos la carga mineral. Por medio de una agitación violenta podemos homogeneizar toda la masa casi instantáneamente. De todas formas, creemos que se debe proseguir el calentamiento hasta una temperatura

algo superior por dos razones; la primera, para compensar el enfriamiento producido al añadir la carga mineral y segundo, debido a la baja conductividad térmica que es general en los líquidos y fundidos no metálicos.

Descripción del ensayo.

Viscosímetro utilizado.

El de Kampí, construido por Spindler y Hoyer Göttingen. (fig. 6).

Consiste en un cuerpo de rotación que se sumerge dentro de la sustancia cuya viscosidad se desea calcular y un contrapeso, el cual deberá recorrer un espacio conocido y según el tiempo empleado por éste, varía la viscosidad.

La fórmula empleada es la siguiente:

$$N = K \frac{t}{s} G$$

N = Viscosidad en cP.

K = Constante del cuerpo de rotación referida en cP.

t = Tiempo en segundos que tarda en recorrer el espacio conocido (s).

s = Espacio recorrido por el contrapeso en centímetros.

G = Contrapeso en gramos que se emplea.

Modo operatorio.

La muestra de betún que se desea ensayar se calienta hasta 260° C temperatura a la cual consideramos que los betunes tienen una suficiente fluidez y comenzamos a medir las temperaturas y la viscosidad. Para leer la temperatura sumergimos un termómetro dentro de la masa flúida.

En el betún B/90 hemos comenzado a una temperatura inferior (210° C) por considerarlo a ésta lo suficientemente líquido y temer que se pudieran perjudicar algo sus características.

Los valores obtenidos y que citamos en la tabla X, corresponden a los valores medios después de haber verificado 10 determinaciones de la viscosidad a cada una de las temperaturas que se indican y para cada betún.

Estos valores los hemos representado gráficamente colocando como abscisas las viscosidades en centipoises y en las ordenadas las distintas temperaturas a que hemos ido observando las viscosidades. (Ver fig. 6A).

Las variaciones encontradas han sido las siguientes:

Betún B/130.

La verticalidad de la curva se mantiene sensiblemente hasta los 230° C y a partir de esta temperatura la viscosidad va aumentando fuertemente como podemos observar en la curva. Por lo tanto, elegimos como temperatura de conservación de la pasta, en las mezclas preparadas con este betún, la de 230-240° C.

Betún B/110.

La verticalidad de la curva se mantiene sensiblemente hasta los 200° C, por lo tanto, elegimos como temperatura de conservación la de 200-210° C.

Betún B/90.

La verticalidad se pierde sensiblemente entre 170-180° C, por lo tanto consideramos este intervalo como óptimo para conservar la pasta en estado flúido.

En el intervalo de temperatura elegido en cada caso, la mezcla se homogeneiza con mayor facilidad por ser adecuada la viscosidad del líquido. A temperaturas superiores, la baja viscosidad determina un desmezcle excesivo de la carga inorgánica, mientras a temperaturas inferiores la viscosidad excesiva dificulta la consecución de una distribución homogénea. Ambos hechos inconvenientes han sido puestos de manifiesto en numerosos ensayos.

TABLA X

Viscosidades de los betunes a distintas temperaturas

Temperaturas °C	Viscosidades en centipoises		
	B/130	B/110	B/90
260	214	92	
250	242	166	
240	341	176	
230	428	188	
220	852	248	
210	1.774	289	184
200	4.520	432	200
190	10.520	616	230
180	17.910	1.037	275
170		1.760	367
160		2.863	551
150		6.543	964
140			1.667
130			2.840
120			6.064

Estos valores son media de diez determinaciones

IX.—ENSAYOS PRELIMINARES SOBRE EL EMPLEO DE CAOLIN Y CUARZO.

Las pastas se van a componer de una carga mineral inorgánica y el betún correspondiente. Por lo tanto, la fluidez de la pasta dependerá de la proporción de ambos.

Hemos ido comprobando distintas mezclas para poder darnos cuenta de su fluidez, pues en estos ensayos preliminares, lo más importante es encontrar los límites de betún y carga mineral que deben entrar en la mezcla para que ésta pueda ser trabajada sin dificultad alguna, pues si la pasta no presenta una manejabilidad buena no nos es interesante, aunque las características restantes fuesen excepcionales.

Hemos visto, que un factor importante es la finura del cuarzo empleado. Esto es natural a causa de que cuanto más fino sea éste, la densidad volumétrica aparente es menor, o sea, que para un mismo peso, el volumen de cuarzo que entra en la mezcla es mayor y, por lo tanto, más difícil de poderlo mezclar íntimamente con el betún, pues tarda más tiempo y este tiempo de calentamiento de ser dilatado puede alterar las características del betún.

En las primeras pruebas efectuadas con betún y cuarzo, se notó que este tiende a acumularse en el fondo del recipiente donde se produce la fusión, lo que puede contrarrestarse con una agitación suficiente. Naturalmente, el cuarzo que da lugar a una mayor acumulación en la zona baja es el C-1, debido a ser el de grano más grueso de todos y, por lo tanto, el de mayor sedimentación. Sin embargo, hay que contar con que en el empleo industrial no se puede garantizar que se realice una agitación perfecta, por lo que conviene reducir al mínimo esta tendencia

la sedimentación, empleando cuarzos y también caolín con una elevada proporción de finos. Una vez hecha la mezcla y realizada la aplicación en caliente de la pasta, la sedimentación del cuarzo es mayor en las formulaciones con betún de menor punto de reblandecimiento, debido a su menor viscosidad inicial y al mayor intervalo de tiempo que transcurre hasta la solidificación de la pasta, para una temperatura ambiente determinada.

También se aprecia, que durante la extensión de las partes en las que se produjo excesiva sedimentación principalmente y también luego, en la segunda fase de su aplicación, al pulirlas en caliente con el soplete y la paleta, estas operaciones quedan dificultadas debido a que la paleta arrastra los granos de cuarzo, al faltarles a estos cohesión fuerte con el betún, por lo que la estructura de la pasta no es buena, formándose poros al levantarse los granos de cuarzo, por lo que los resultados que se obtienen en los ensayos de ductilidad son bajos y varían en un amplio intervalo. Como era de esperar, cuanto más aumenta el tamaño del grano de cuarzo, peor comportamiento presentan las pastas, siendo mejores las preparadas con los cuarzos C-2, C-3 y C-4 que naturalmente son de mayor contenido en finos.

Las dificultades mencionadas son atribuibles a que la falta de porosidad del cuarzo impide su inhibición por el betún, que se limita a recubrirlo y de manera imperfecta si la mojabilidad no es buena.

Pensamos que estas circunstancias podrían mejorarse introduciendo en la mezcla aditivos que mejoren la impregnación del cuarzo por el betún.

Se han probado diversas sustancias, gel de sílice, arcillas, caolines lavados, etcétera, y entre todas ellas la que ha dado mejores resultados con las pastas que deseamos preparar ha sido el caolín lavado y finamente molido. También se ha visto

que con gel de sílice los resultados obtenidos han sido satisfactorios, pero para esta elección también hemos tenido en cuenta el aspecto económico.

Aunque el caolín presenta una alta solubilidad en ácido alrededor del 8-10 %), en la práctica ésta es mucho menor al quedar completamente envuelta por el betún, pues lo impregna y preserva casi totalmente del ataque por los productos corrosivos con los que luego va a estar en contacto.

La presencia de caolín en las pastas hace mejorar grandemente sus características. Puede pensarse en dos distintos mecanismos para explicar esta observación:

- a) El betún moja mejor al caolín que al cuarzo, por lo que si los granos de éste están recubiertos de caolín se pueden dispersar mejor en el betún y también se impregnan mejor.
- b) La dispersión del caolín en el betún aumenta la mojabilidad del cuarzo.

Para decidir entre estas dos posibilidades, preparamos pastas mezclando primero cuarzo con caolín, amasándolas conjuntamente durante media hora y añadiendo luego el betún y otras añadiendo directamente cuarzo y caolín sobre el betún fundido. Ambas pastas se comportan luego de manera idéntica, lo que aboga por el segundo modo de acción, el b).

Cualquiera que sea el mecanismo de su acción, queda claro que la presencia de caolín es muy conveniente. A pesar de lo dicho sobre su protección por el betún, convendrá que su proporción se mantenga lo más baja posible pues, al fin y al cabo, su solubilidad intrínseca en ácido es bastante elevada.

X.—ESTUDIO SOBRE LAS PASTAS A Y B.

Hemos visto anteriormente que la principal condición que debe cumplir una pasta anticorrosiva era dejarse manejar y aplicar con facilidad y también se ha visto que esta propiedad se puede mejorar mediante la incorporación de caolín en la masa.

Por lo tanto, nos interesa ahora encontrar el intervalo óptimo de betún y caolín, que como es natural variará según se trate de las pastas A o B.

La condición más importante en las pastas A, es que estas presenten una buena fluidez que garantice su perfecta aplicación por tener que formar una capa totalmente impermeable. En los ensayos previos hemos visto que con menos del 35 % de betún nuestros cuarzos no dan lugar a pastas con la debida fluidez para esta clase de aplicación. En los numerosísimos ensayos preliminares efectuados hemos visto que los resultados mejores, tanto sobre la manejabilidad como sobre las propiedades físicas se consiguen con un máximo del 38 % de betún, que es el límite superior del que partimos para nuestros ensayos sistemáticos.

La preparación de las pastas B o de enlechamiento, debido a su principal función de sujeción del material cerámico con la capa impermeabilizante A, debe llevar a productos de una mayor consistencia. Esta consistencia se puede lograr reduciendo el tanto por ciento de betún y siendo éste sustituido por carga mineral. Después de los ensayos preliminares sobre la fluidez de las masas, hemos visto que con un porcentaje menor del 26 % de betún no se consigue la fluidez conveniente.

Asimismo se observa, que con valores superiores de betún a partir del 30 % la fluidez resulta excesiva. Los resultados más idóneos se han encontrado con un porcentaje del 28% de betún y, por tanto, desde este tanto por ciento partiremos para nuestros ensayos.

1.º—*Pastas A.*

Hemos comenzado con una mezcla del 38 % de betún y 62 % de cuarzo y hemos ido sustituyendo el cuarzo por el caolín. Los valores de la ductilidad, resistencia en frío y resistencia al calor bajo carga de 2 kg/cm² encontrados para cada betún y cada cuarzo para distintas proporciones de caolín, se recogen en las tablas XI-XII-XIII y se representan gráficamente en las figuras 7-8-9.

A la vista de las gráficas se observa que con cantidades crecientes de caolín la resistencia en frío y en caliente mejoran de manera continua, por lo que no habría ningún límite en la adición de caolín por lo que respecta a estas propiedades. Sin embargo, ya hemos mencionado que la ductilidad es una propiedad de la mayor importancia práctica, pues determina a su vez, la aplicación correcta de las pastas y en este caso se observa que la mejora inicial al hacer intervenir el caolín llega a un límite, pues las curvas pasan por un máximo bastante plano y luego desciende. Es dentro del intervalo correspondiente al máximo (14-17 % de caolín excepto para el betún B/130 y cuarzo C-3 que se encuentra algo desplazado hacia la izquierda) donde nos interesa trabajar.

Para cada porcentaje prefijado de betún tendríamos familias de curvas semejantes a las representadas, en las que (si no nos alejamos demasiado del porcentaje de 38 % de betún) conforme decrece el contenido de betún aumentan la resistencia en frío y en caliente y disminuye la ductilidad.

Prescindimos de representar los correspondientes resultados para establecer simplemente que ya por debajo del 36 % de betún la ductibilidad asume valores peligrosos para nuestro objeto, por lo que realmente el intervalo de composiciones que hemos fijado resulta ser bastante estrecho y debe mantenerse cuidadosamente. Esto exige un riguroso control de fabricación y del personal obrero en el momento de la formulación de las pastas.

2.º—*Pastas B.*

Hemos comenzado con la mezcla de 28 % de betún y 72 % de cuarzo y se ha procedido del mismo modo que con las pastas A, sustituyendo el cuarzo por el caolín y efectuando los mismos ensayos que anteriormente.

A la vista de las gráficas que se representan en las figs. 10-11 y 12, cuyos valores se presentan en las tablas 14-15-16, vemos que se produce el mismo efecto que hemos observado para las pastas A. Así vemos que la resistencia al calor y en frío, van mejorando a la vez que aumenta el porcentaje de caolín en la masa.

Referente el ensayo de ductilidad, éste mejora al ir añadiendo caolín hasta llegar a un máximo, para luego disminuir. Este máximo se encuentra entre 10-14 %,

según sea el betún empleado y el cuarzo, pues en el caso, lo mismo que anteriormente en las pastas A, del betún B/130 con el cuarzo C-3 se encuentra desplazado hacia la izquierda.

Conforme decrece el contenido de betún, aumentan las resistencias al calor y en frío, pero la ductilidad disminuye.

Lo mismo que hemos hecho para las pastas A, prescindimos de representar los correspondientes resultados para establecer que por debajo del 27 % de betún, no nos es interesante trabajar por encontrarse resultados demasiado bajos para nuestro objeto.

TABLA XI

Se mantiene constante 38 % de betún B/90 y vamos variando el cuarzo y el caolín.

Caolín %	Resis. al calor °C				Resist. en frío Kgrs/cm ²				Ductilidad Cm.			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4
0	48	52	56	51	8	11	12	11	1,50	1,60	1,70	1,60
6	52	54	57	53	9	11	12	11	1,50	1,60	1,70	1,60
8	53	55	58	54	9	11	12	11	1,55	1,65	1,75	1,65
10	53	56	58	55	10	12	12	11	1,55	1,70	1,75	1,65
12	54	57	59	55	10	12	13	12	1,60	1,75	1,80	1,70
14	54	57	59	56	11	12	13	12	1,65	1,75	1,80	1,75
16	54	57	59	56	11	12	14	12	1,65	1,75	1,80	1,75
18	55	58	60	57	12	13	14	13	1,65	1,75	1,80	1,75
20	56	58	60	57	12	13	15	13	1,60	1,70	1,75	1,70
22	56	58	61	58	13	14	15	14	1,60	1,70	1,75	1,70
24	57	59	61	58	13	14	16	14	1,55	1,65	1,75	1,65

Para cada uno de estos valores se han hecho *tres determinaciones* y citamos los resultados medios.

En el ensayo de resistencia al calor se dan solamente las temperaturas finales. (10 m/m.)

TABLA XII

Se mantiene constante 38 % de betún B/110 y vamos variando el cuarzo y caolín.

Caolín %	Resist. al calor °C				Resist. en frío Kgrs/cm ²				Ductilidad cm.			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4
0	61	63	67	64	14	16	19	17	0,65	0,75	0,80	0,80
6	63	65	69	65	15	16	19	17	0,65	0,75	0,80	0,80
8	63	66	70	65	15	17	20	18	0,70	0,80	0,85	0,85
10	64	66	71	66	15	17	20	18	0,70	0,80	0,85	0,85
12	65	67	72	67	16	18	21	19	0,75	0,85	0,90	0,85
14	66	68	72	68	16	18	21	19	0,75	0,90	0,95	0,90
16	66	68	73	69	16	18	22	19	0,75	0,90	0,95	0,90
18	66	69	74	70	17	19	22	20	0,75	0,90	0,90	0,85
20	67	70	75	71	17	19	23	21	0,70	0,85	0,90	0,85
22	67	70	75	71	18	20	23	21	0,70	0,85	0,85	0,85
24	68	71	76	72	18	20	24	22		0,80	0,80	0,80

Para cada uno de estos valores se han hecho *tres determinaciones y se cita el resultado medio.*

En el ensayo de resistencia al calor se dan solamente las temperaturas finales. (10 m/m.)

TABLA XIII

Se mantiene constante 38 % de betún B/130 y vamos variando los porcentajes de cuarzo y caolín.

Caolín %	Resist. al calor °C				Resist. en frío Kgs/cm ³				Ductilidad cm.			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4
0	79	84	88	85	25	28	32	30	0,50	0,55	0,55	0,55
6	81	86	90	87	26	28	32	30	0,50	0,55	0,55	0,55
8	82	87	92	88	27	29	32	30	0,55	0,60	0,60	0,60
10	83	87	93	89	28	30	33	31	0,55	0,60	0,60	0,60
12	84	88	94	90	28	30	33	31	0,60	0,65	0,65	0,65
14	85	88	95	91	29	31	34	32	0,60	0,65	0,65	0,65
16	86	90	96	91	29	31	34	32	0,60	0,65	0,65	0,65
18	87	92	96	92	30	32	34	33	0,60	0,65	0,65	0,65
20	88	92	97	93	31	33	35	33	0,60	0,60	0,60	0,60
22	88	94	97	94	31	33	35	33	0,60	0,60	0,60	0,60
24	89	94	98	94	32	34	36	34	0,55	0,55	0,55	0,55

Para cada uno de estos valores se han hecho *tres determinaciones y se cita el resultado medio.*

En el ensayo de resistencia al calor se dan solamente las temperaturas finales. (10 m/m.)

TABLA XIV

Se mantiene constante 28 % de betún B/90 y vamos variando los porcentajes de caolín y cuarzo.

Caolín %	Resist. al calor °C				Resist. en frío Kgrs./cm ³				Ductilidad cm.			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4
0	58	61	63	60	13	15	18	16	0,70	0,75	0,80	0,75
6	60	62	64	62	14	16	19	17	0,75	0,80	0,85	0,80
8	60	62	65	62	—	—	—	—	—	—	—	—
10	61	62	65	62	15	17	20	18	0,80	0,85	0,90	0,85
12	61	63	66	63	—	—	—	—	—	—	—	—
14	62	63	66	64	16	18	21	19	0,80	0,85	0,85	0,85
16	64	65	67	65	17	19	22	20	0,80	0,80	0,80	0,80

Para cada uno de estos valores se han hecho *tres determinaciones y citamos el resultado medio.*

En el ensayo de resistencia al calor se dan solamente las temperaturas finales. (10 m/m.)

TABLA XV

Se mantiene constante 28 % de betún B/110 y vamos variando los porcentajes de caolín y cuarzo.

Caolín %	Resist. al calor °C				Resist. en frío Kgrs/cm ²				Ductilidad cm.			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4
0	70	73	75	73	24	26	29	27	0,35	0,40	0,40	0,40
6	71	75	77	75	25	27	31	28	0,40	0,45	0,50	0,45
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	72	76	78	76	26	28	32	29	0,45	0,50	0,55	0,50
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	73	76	78	77	27	28	32	30	0,45	0,50	0,50	0,50
16	76	77	79	78	28	29	34	31	0,40	0,45	0,35	0,45

Para cada uno de estos valores se han hecho *tres determinaciones y citamos el resultado medio.*

En el ensayo de resistencia al calor se dan solamente las temperaturas finales. (10 m/m.)

TABLA XVI

Se mantiene constante 28 % de betún B/130 y vamos variando los porcentajes de caolín y cuarzo.

Caolín %	Resist. al calor °C				Resist. en frío Kgrs/cm ²				Ductilidad cm.			
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-5
0	89	92	97	94	33	34	40	35	0,30	0,35	0,35	0,35
6	91	94	98	95	34	36	41	36	0,35	0,40	0,40	0,40
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	92	95	99	97	36	37	42	37	0,35	0,40	0,35	0,40
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	94	96	100	98	36	37	43	39	0,35	0,40	0,30	0,40
16	95	98	102	100	37	38	46	39	0,30	0,35	0,25	0,35

Para cada uno de estos valores se han hecho *tres determinaciones y citamos el resultado medio.*

En el ensayo de resistencia al calor se dan solamente las temperaturas finales. (10 m/m.)

XI.—PASTAS CONTRA EL ACIDO FLUORHIDRICO.

Para la preparación de pastas contra agresivos químicos en los que intervienen en el FH, como es natural, hemos eliminado en la carga mineral la sílice.

Para ello hemos incorporado a la carga mineral, después de numerosas pruebas, sulfato de Bario, Polvo y granulado de coque.

Características.

Sulfato de Bario.

Se encuentra molido en forma de harina y con mínima cantidad de impureza.
Polvo de cok.

Hemos usado dos clases y que solamente se diferencian en su granulometría. En lo que se refiere a su análisis y solubilidad en ácido es el mismo.

Análisis.

Humedad	< 0,20 %
Volátiles	< 1,20 %
Cenizas	< 2,20 %
Carbón fijo	> 97,70 %
Azufre	< 2,0 %
Densidad	α 2,01 %

Solubilidad en ácido.

Se opera de la misma forma que hemos indicado en la pág. 16.

El valor medio encontrado ha sido de 0,92 %.

Granulometría.

Las dos clases de polvo de cok empleados, como hemos dicho antes, solamente se han diferenciado en su granulometría siendo la calidad la misma.

En la tabla XVII que citamos a continuación podemos observar estas diferencias:

TABLA XVII

Tamaño de grano mm.	Polvo de cok %	Granulado de cok %
1	1	1
0,6 -1	6	33
0,2 -0,6	37	40
0,12-0,2	27	10
-0,12	29	16

Fórmulas idóneas encontradas.

Hemos seguido el mismo sistema que hemos empleado anteriormente para pastas A y B.

Las proporciones más idóneas encontradas han oscilado entre los intervalos que seguidamente damos a conocer en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

	Pastas A %	Pastas B %
Betún	35 - 38	29 - 30
SO ₄ Ba	26 - 28	30 - 34
Pólvo cok	39 - 36	18 - 20
Granulado cok.		23 - 16

Resultados encontrados.

Los valores medios obtenidos se pueden ver en la tabla XIX.

Estos valores, son semejantes a los de las pastas que contienen cuarzo y caolín, revelan que su sustitución por sulfato de bario y polvo o granulado de coque conduce a resultados satisfactorios, en su empleo frente a disoluciones acuosas de FH.

XII.—ESTUDIO SOBRE LA PINTURA BITUMINOSA EMPLEADA.

Como hemos indicado anteriormente, la adherencia de las pastas bituminosas con la superficie a proteger es deficiente. Con objeto de aumentar esta adherencia se recurre a la impregnación previa de dichas superficies con una o varias capas de pintura bituminosa.

Estas pinturas bituminosas, deben tener un grado de fluidez elevado, con objeto de aprovechar al máximo el efecto de capilaridad por pequeña que sea la porosidad que presente dicha superficie, para que de esta forma, después de evaporado el disolvente, quede una película de betún fuertemente adherida.

Sobre esta capa o película, se aplica la pasta bituminosa en caliente, con lo cual se produce una semifusión de la película, que después de fría, forma una unión íntima entre ambas capas: la película o pintura bituminosa y la pasta.

Por lo tanto, podemos darnos una idea de la gran importancia que tiene el que la impregnación y la preparación de dicha pintura sea correcta.

Condiciones que debe reunir la pintura bituminosa.

- A) Fluidez.
- B) Perfecta disolución del betún.
- C) Olor, no desagradable.

Debido a que en numerosas ocasiones, el empleo de esta pintura se va a realizar en lugares mal ventilados (tuberías, depósitos enterrados, etc.), produciría

TABLA XIX
Propiedades en las pastas resistentes del FH. Intervalos.

Pasta	Resistencia al calor			Resistencia en frío			Ductilidad cm.
	°C			Kgrs/cm ²			
	B/ 90	B/110	B/130	B/ 90	B/110	B/130	B/110
A	52/55	70/72	91/94	9/12	21/23	26/29	1,6/1,8
B	53/57	71/73	92/95	10/14	22/25	28/31	0,75/1,0
							0,50/0,6
							0,4 /0,5

En el ensayo de resistencia al calor se dan solamente las temperaturas finales (10 m/m).

graves molestias a los operarios que lo trabajan en el caso de que el olor fuera penetrante, por lo que se hace necesario buscar un disolvente que reúna esta condición.

Por las mismas razones de aplicación, la toxicidad de los vapores debiera ser mínima. Por este motivo y teniendo en cuenta que casi todos los disolventes industriales son más o menos tóxicos, hemos buscado para nuestros ensayos, disolventes con un punto de ebullición alto, con objeto de que a temperatura ambiente, el desprendimiento de vapores sea mínimo. En los casos en que el trabajo se realice en locales mal ventilados o a una temperatura ambiente relativamente elevada, se deben tomar las precauciones antitóxicas que correspondan, como uso de caretas apropiadas.

Modo operatorio.

El betún, previamente triturado a un tamaño de grano entre 0.5 mm., se agita con las cantidades predeterminadas de un disolvente adecuado. Es conocido que los mejores disolventes de los betunes son los hidrocarburos aromáticos y de acuerdo con las condiciones que hemos mencionado anteriormente, elegimos para nuestros fines toluol (intervalo de destilación 100-120° C) y white spirit (intervalo de destilación 150-190° C). Las mezclas se agitaron mecánicamente hasta lograr una disolución tan perfecta como fuera posible, teniendo en cuenta que la disolución completa es inasequible pues todos los betunes tienen un porcentaje más o menos alto de materia insoluble en los disolventes empleados. Naturalmente, el mayor contenido en materias insolubles corresponde a los betunes de mayor punto de reblandecimiento en los que el tratamiento térmico a que han estado sometidos ha provocado la formación de productos de muy alto peso molecular. En algunos casos, el porcentaje de insoluble nos obligó a eliminarlo por filtración.

Ensayos realizados.

Con disoluciones de distinta concentración se realizaron pruebas prácticas en montajes experimentales seleccionando las mezclas que tenían la fuides adecuada para garantizar la perfecta cubrición de los ladrillos o paredes de hormigón, de hierro, etc. Determinado este intervalo se precisó más la composición ideal mediante ensayos de adherencia, como los descritos en la pág. 34.

Como resultado de estas pruebas, llegamos a la conclusión de que la composición más adecuada es 35 % de betún y 65 % de disolvente aromático. El toluol es mejor disolvente pero su velocidad de evaporación es excesiva desde el punto de vista sanitario. Se puede lograr una regulación, reduciendo la volatilidad del disolvente empleando lo suficiente para que sus vapores no resulten peligrosos o molestos para los obreros encargados de los montajes por adición de un disolvente de punto de ebullición más alto. El porcentaje de este último no deberá ser tan alto que prolonge excesivamente (más de 24 horas) el tiempo de secado.

De acuerdo con estos criterios y teniendo en cuenta que la cantidad creciente de white sprit reduce la solubilidad, llegamos a establecer como adecuada la siguiente composición:

Betún	35 %
Toluol	20 %
White Sprit	45 %

Otra cuestión de importancia es la estabilidad de las disoluciones. Es conocido que las disoluciones complejas del tipo de los betunes, alquitranes, etc., sufren alteraciones (oxidativas, por polimerización, etc.), que modifican sus propiedades con el tiempo. Como criterio para establecer la repercusión de estos procesos en la estabilidad de nuestras disoluciones, elegimos la determinación de su viscosidad y su variación con el tiempo.

Las variaciones encontradas sobre la viscosidad las indicamos en la siguiente tabla XX.

TABLA XX

Betún	0 días cP	20 días cP.	60 días cP.
B/ 90	40	45	55
B/110	40	200	425
B/130	40	380	620

Las soluciones de betún B/90 no sufren alteración registrable y como este betún es además de menor contenido en materias insolubles resulta ser el más adecuado.

Aparentemente, el betún soplado con aire a más alta temperatura resulta más alterable, lo que se explica sin dificultad si se piensa que este tratamiento ha introducido un mayor porcentaje de grupos funcionales oxigenados, responsables de la polimerización.

Por otra parte, el realizar la aplicación y dejar evaporar el disolvente queda una capa de betún sobre la que se incorporará la pasta A caliente. Cuanto más bajo sea el punto de reblandecimiento de la capa previa tanto más fácilmente se producirá la incorporación íntima de la nueva capa, mejorando la adherencia del conjunto.

XIII.—ENSAYOS SOBRE LA ADHERENCIA DE LAS PASTAS SOBRE LOS MATERIALES CERAMICOS.

Se ha seguido la norma A.S.T.M. C-321 57 (7).

Los ladrillos que hemos empleado para nuestros ensayos han sido cerámicos, antiácidos, con una absorción de agua entre 3-5 %, según norma DIN 1.065 (8) Estos han sido previamente impregnados con pintura bituminosa (pág. 31), y de-

gados secar durante 24 horas. El momento de su impregnación, se encontraban a temperatura y humedad ambiente del laboratorio, por lo tanto, podemos decir que se encontraban perfectamente secos.

Las pastas después de fundidas, se han aplicado a la temperatura más adecuada (ver pág. 21) para lograr una unión íntima. Después de unidos los ladrillos, se dejan transcurrir 24 horas antes de proceder a su rotura.

Formulación.

Hemos utilizado diversas fórmulas, pero siempre manteniendo el porcentaje de betún entre 36-38 % y el caolín entre 14-16 %, siendo el resto de cuarzo, (esto para las pastas A). En las pastas B, los porcentajes han sido de betún 27-28 % y caolín 10-12 % siendo el resto de cuarzo, de acuerdo con lo establecido como óptimo en los ensayos descritos en las págs. 24 y 25.

Resultados obtenidos.

Los valores medios obtenidos después de haber verificado para cada valor *tres determinaciones*, se pueden ver en las tablas 21 y 22, según se refiera a pastas A o B.

A primera vista parece sorprendente la homogeneidad de los resultados obtenidos, es decir, aunque se varíe el tipo de betún y la clase de cuarzo empleados en las pastas los resultados parecen ser poco sensibles a estas modificaciones.

La observación durante los ensayos revela que la ruptura se inicia siempre en la capa de pintura empleada para recubrir el ladrillo, es decir, que la pasta y la pintura tienen una adherencia mayor que la pintura con el ladrillo cerámico, por lo que es este valor menor el que determina en todos los casos la carga aplicable para producir la ruptura.

Por lo tanto, de interesar la mejora de la adherencia se debe procurar, modificando las propiedades de la pintura o la porosidad de los ladrillos (o en general del material de construcción).

XIV.—ENSAYOS DE ADHERENCIA, DESPUES DE TRATAMIENTOS TERMINADOS DE LAS MUESTRAS.

Para verificar estos ensayos, partimos en primer lugar de una capa de hormigón al que previamente le hemos dado una o dos capas de pintura bituminosa, dejándola secar durante 24 horas. Después de transcurrido este tiempo, se le echa una capa de pasta A que después de fría la alisamos con un soplete para tapar cualquier poro existente. Seguidamente y cuando ha enfriado, por medio de la pasta B, unimos a la capa A un ladrillo cerámico antiácido, con una absorción de agua de 3-5 % (8), que previamente habíamos pintado con la pintura bituminosa.

Cuando deseamos probar, por ejemplo, una pasta A con una resistencia inferior a los 70° C, la capa de enlechamiento B deberá presentar una resistencia mayor al calor (80-90° C). Y a la inversa, cuando se desea probar la pasta B, la pasta A deberá presentar una mayor resistencia al calor.

TABLA XXI

Ensayos de adherencia con pastas A. Kgrs/cm²

Betún	Cuarzos			
	C-1	C-2	C-3	C-4
B/ 90	21	22	24	22
	23	21	26	24
	22	22	25	25
	24	23	24	27
B/110	22	24	22	23
	25	26	26	28
	26	24	24	26
	23	26	27	29
B/130	21	24	24	23
	23	23	29	28
	22	25	27	25
	26	25	25	27

TABLA XXII

Ensayos de adherencia con pastas B. Kgrs/cm²

Betún	Cuarzos			
	C-1	C-2	C-3	C-4
B/ 90	22	24	23	23
	23	22	24	27
	20	24	25	24
	21	23	24	23
B/110	25	23	27	26
	23	21	27	24
	23	21	25	23
	25	25	25	26
B/130	22	22	25	23
	21	24	28	22
	23	23	24	24
	21	25	27	26

Colocamos el hormigón y el ladrillo cerámico que se encuentran unidos por las dos clases de pastas, de tal forma que el ladrillo quede hacia abajo, pues lo que deseamos observar es cuándo se produce el desprendimiento de éste debido solamente a su peso. Las juntas que hemos empleado han sido de 5 mm. El hor-

migón y el ladrillo se colocan dentro de una estufa que se encuentra a temperatura ambiente y vamos subiendo la temperatura de 10 en 10° C después que a cada temperatura la hemos mantenido durante seis horas.

Hemos realizado 20 pastas para cada betún y para cada una de las calidades A y B. Los resultados obtenidos se pueden ver en la tabla XXIII, donde citamos los intervalos.

TABLA XXIII

Betún Tipo	Pastas A °C	Pastas B °C
B/ 90	50 - 55	55 - 60
B/110	60 - 75	65 - 80
B/130	80 - 90	65 - 100

Seguidamente hemos verificado ensayos manteniendo la temperatura que se indica durante 6 horas y luego hemos procedido a determinar la presión (kgrs/cm²) que se necesita para su separación. Hemos seguido el mismo método que el empleado en la pág. 34.

Los valores obtenidos se pueden ver en la tabla XXIV donde también se citan las temperaturas.

Estos ensayos revelan que la adherencia de los materiales en caliente resulta muy disminuida y que no es aconsejable su empleo en estas condiciones, siendo más peligroso su empleo para una bóveda que para la protección de suelos y tanto más cuando más elevada es la temperatura ambiente.

TABLA XXIV

Adherencia después de mantener las muestras durante seis horas a las temperaturas que se indican.

Kgrs/cm²

Betún	Pasta	30/40°C	40/50°C	50/60°C	60/70°C	70/80°C	80/90°C
B/ 90	A	2,09	0,49	0			
	B	2,80	0,62	0,38	0		
B/110	A	3,53	1,79	0,57	0		
	B	4,10	2,15	0,67	0,36	0	
B/130	A	5,25	3,60	2,00	0,95	0,42	0
	B	7,50	4,39	3,01	1,14	0,89	0,68

IV.—MEZCLAS CON Y SIN ASBESTO.

Con objeto de mejorar la resistencia a la adherencia y a la tracción se han realizado ensayos con asbesto y con fibra de vidrio.

Con esta última se han obtenido resultados satisfactorios, pero más bajos que empleando asbesto. Esto lo hemos considerado normal, debido a su falta de porosidad que, por lo tanto, debe condicionar una unión menos íntima con el betún. Por otro lado, presentaba la gran ventaja de que su solubilidad en ácido es muy baja.

En cuanto a la longitud de la fibra, teóricamente puede preverse que cuanto más larga fuera mayor sería la influencia sobre las propiedades, pero esta longitud nos viene limitada por las dificultades inherentes a la disminución de la fluidez de la pasta y a su trabajo.

En los ensayos preliminares verificados, se ha visto, que no se trabajan bien estas pastas cuando el largo de la fibra es superior a los 5 mm. mejorando con la disminución del tamaño aunque también disminuye la influencia sobre sus propiedades.

La misma razón que nos limita el tamaño de la fibra, nos impide utilizar proporciones mayores al 2 % para las pastas A y de 1 % para las pastas B.

Características del asbesto empleado.

Tamaño de la fibra	0 - 5 mm.
Solubilidad en HCl al 18 %	12 - 16 % (ver pág. 16).

A pesar de la alta solubilidad en ácido, al encontrarse completamente mojada por el betún cuando éste se encuentra en forma líquida, después de la fusión, hace que su solubilidad sea prácticamente nula.

Formulación.

Hemos formulado seis pastas normales para cada una de las pastas A y B. Seguidamente y en la misma fórmula, hemos sustituido un 2 % de cuarzo por un 2 % de asbesto para las pastas A y para las B un 1 % de cuarzo por 1 % de asbesto.

En las tablas XXV - XXVI podemos ver los valores obtenidos que son el resultado medio de *tres determinaciones* para cada uno de ellos. También se han representado gráficamente en las figs. 13 - 14, donde podemos ver, al igual que en la tabla, las diferencias observadas.

Vistos los resultados, encontramos que los valores observados para la resistencia al calor, resistencia en frío y ductilidad son muy semejantes, aunque ligeramente superiores en las masas que contienen asbesto.

En lo que sí se nota una mayor diferencia es en la adherencia, como podemos observar en la gráfica, lo que nos indica que las pequeñas fibras se oponen con tenacidad a la rotura.

TABLA XXV

Ensayos efectuados con y sin asbesto en las pastas A

Resist. °C		Resist. en frío kgrs/cm ²		Ductilidad cm.		Adherencia kgrs/cm ²	
Sin	Con	Sin	Con	Sin	Con	Sin	Con
57	59	13	14	1,70	1,75	18	21
66	67	17	18	1,10	1,15	18	20
72	74	21	21	0,95	1,00	21	25
72	73	21	22	0,95	1,00	21	24
89	90	30	31	0,65	0,65	22	27
94	97	33	33	0,60	0,60	22	27

TABLA XXVI

Ensayos efectuados con y sin asbesto en las pastas B

Resist. °C		Resist. en frío kgrs/cm ²		Ductilidad cm.		Adherencia kgrs/cm ²	
Sin	Con	Sin	Con	Sin	Con	Sin	Con
62	63	18	18	0,85	0,90	18	23
72	73	26	27	0,55	0,55	23	27
73	75	27	28	0,55	0,55	22	25
77	79	30	31	0,55	0,55	20	23
91	93	35	35	0,40	0,40	22	25
93	95	26	36	0,35	0,35	26	30

XVI.—ENSAYOS SOBRE PASTAS BITUMINOSAS CON Y SIN UN ADITIVO ORGANICO. ESTUDIO COMPARATIVO.

A causa de los prolongados períodos de calentamiento a que están sometidas las pastas en las obras, hemos realizado una serie de ensayos para poder prevenir las consecuencias que pulieran derivarse.

Por lo tanto, lo que nos interesa es hacer un estudio comparativo de las características que se han encontrado en las pastas normales, sin adición orgánica las que hemos observado por adición de un compuesto orgánico.

El compuesto orgánico empleado es el éter de polivinilo, cuya viscosidad varía de 2.000 a 10.000 cp.

Formulación.

Hemos formulado dos pastas A y otras dos B, habiendo efectuado en cada una de ellas ocho determinaciones.

Resultados obtenidos.

Los valores obtenidos se reflejan en las tablas XXVII y XXVIII, según se trate de las pastas A o B, donde hemos citado los resultados medios. Estos valores los hemos representado gráficamente, figs. 15 y 16, tomando como abscisas los tiempos en horas de calentamiento en estado flúido y como ordenadas los distintos valores hallados en la resistencia al calor y ductilidad.

Como se puede observar, los valores son progresivos en la resistencia al calor y descienden en la ductilidad. Estos efectos son debidos al endurecimiento parcial que se va produciendo en los betunes a causa de la destilación de los compuestos volátiles.

En las tablas XXVII y XXVIII de valores y gráficamente, podemos ver que en las pastas en que se añadió el compuesto orgánico, los endurecimientos del betún a causa de un calentamiento prolongado se retrasa. Por lo tanto podemos decir, que las pastas en que hemos añadido éter de polivinilo, después de un prolongado calentamiento entre 250 - 300° C, con una buena agitación, son mucho más elásticas y por lo tanto, permiten ser trabajadas después de un mayor espacio de tiempo.

Las diferencias se comienzan a observar después que se han tenido dos horas de calentamiento constante y durante los cuales ha mantenido una continua agitación, aumentando las diferencias mucho más fuertemente a las tres horas.

Este compuesto orgánico, no mejora la resistencia al calor de las pastas ni las demás características, sino que las mantiene durante un espacio mayor de tiempo.

Este aditivo orgánico se ha añadido en la proporción de 0,3 - 0,5 % de la mezcla y rebajando este porcentaje al cuarzo. Esta adición es interesante para la fusión de grandes cantidades de pasta de una sola vez. De todas formas no es imprescindible, pues es difícil que la pasta no sea usada en un intervalo de dos horas.

TABLA XXVII

Ensayos efectuados con y sin aditivo orgánico en las pastas A

Horas	Resist. al calor °C		Ductilidad cm.	
	Sin	Con	Sin	Con
0	76	76	0,70	0,70
1	76	76	0,70	0,70
2	85	80	0,60	0,70
3	98	84	0,40	0,60
0	86	86	0,50	0,50
1	89	88	0,50	0,50
2	96	92	0,35	0,45
3	108	96	0,20	0,40

TABLA XXVIII

Ensayos efectuados con y sin aditivo orgánico en las pastas B

Horas	Resist. al calor °C		Ductilidad cm.	
	Sin	Con	Sin	Con
0	74	74	0,55	0,55
1	76	75	0,50	0,55
2	88	80	0,40	0,50
3	104	90	0,15	0,40
0	94	94	0,35	0,35
1	97	95	0,30	0,35
2	105	99	0,20	0,30
3	119	103	0,05	0,20

XVII.—PREPARACION Y FUSION DE LAS PASTAS PREPARADAS INDUSTRIALMENTE.—DIFERENCIAS ENCONTRADAS ENTRE ESTAS MEZCLAS Y LAS EFECTUADAS EN EL LABORATORIO.

En primer lugar, diremos que los ensayos en escala industrial se hicieron para ver si los datos de laboratorio eran transportables a la escala mayor o si al operar en gran escala se encontraban diferencias sensibles que invalidaban o reducían el valor de las determinaciones de laboratorio.

Como veremos más adelante, las diferencias encontradas son pequeñas y demuestran la garantía de las conclusiones derivadas de los ensayos de laboratorio.

Preparación de las pastas.

Las pastas bituminosas pueden ser suministradas en dos formas, unas en las que el betún y la carga mineral van por separado y que en el momento de proceder a su utilización, han de ser pesadas o cubicadas para poder ser fundidas en la proporción debida. Otra forma es que el betún y la carga mineral vayan ya mezclados formando una masa homogénea y que en el momento de su aplicación se procede directamente a su fusión, por encontrarse ya en la proporción debida.

Las principales ventajas que se encuentran en el primer sistema creemos son las siguientes: a) Se elimina la molienda previa del betún y, por lo tanto, la mano de obra. b) Las dificultades que en algunas ocasiones se producen durante esta molienda a causa del calor, a causa de que el betún se reblandece y, por lo tanto, originando trastornos. c) Que haciendo las mezclas por separado, fundiendo en primer lugar el betún y añadiendo la carga mineral, la preparación de la mezcla suele hacerse en un menor espacio de tiempo, siendo, por lo tanto, esto una buena ventaja, pues sabemos que por calentamiento excesivo las pastas pierden parte de sus propiedades elásticas.

El mayor inconveniente que encontramos, es que al confiar la realización de las mezclas al personal, corrientemente no especializado, de la empresa que quiere hacer el montaje, no se tienen las debidas garantías de que la formulación y el modo de operar en la preparación de las pastas sean las correctas y se corre el riesgo de que haya notables diferencias en las distintas proporciones de pastas empleadas en una misma instalación. Por enviarse el betún en trozos grandes o en bidones, es necesario fraccionarlo en trozos pequeños, pues cuanto más fino es mejor para que la mezcla se realice lo antes posible y la mezcla sea homogénea, debiendo haber una persona de plena garantía para que ésta se haga según instrucciones recibidas.

Por lo tanto, sumando todos estos factores, compensa totalmente, aunque solamente sea por la uniformidad de la pasta, que la mezcla venga preparada desde la fábrica y de esta forma, poder proceder directamente a la fusión de la pasta en el momento de su utilización.

Para la fabricación industrial, nosotros hemos molido el betún a un tamaño de 0 a 5 mm y generalmente lo hemos tenido que hacer con parte de caolín debido a que con calor, los betunes de un punto de reblandecimiento bajo, no presentan buena consistencia. Seguidamente, después de la molienda, efectuamos la mezcla con los cuarzos convenientes.

Las pruebas o ensayos, los hemos realizado sobre 600 kilos de pasta y de cada 50 kilos se ha sacado una muestra aproximadamente de 1 kilo, por cuarteo sucesivo, efectuando al final una mezcla total que por sucesivos cuarteos obteníamos 1 a 2 kilos que era lo que iba a servir de comparación con la mezcla efectuada en el laboratorio, verificada como hemos visto anteriormente (pág. 19).

Diferencias encontradas, entre las pastas preparadas en el laboratorio y las obtenidas industrialmente.

Hemos tomado diez muestras de diferentes pastas fabricadas y hemos determinado la resistencia al calor final, cuyas temperaturas han representado en las ordenadas (ver figs. 17 y 18), lo mismo que la resistencia en frío (kgrs/cm^2) y en la ductilidad el estiramiento producido (cm). Tomando como abscisas las distintas mezclas efectuadas.

Los valores encontrados con sus gráficas, podemos verlos en las tablas XXIX y XXX, pudiendo observarse que las diferencias encontradas fluctúan en torno a los valores de referencia. Así vemos, que en las pastas A, las variaciones halladas son de 4°C como máximo en la resistencia al calor, de $4 \text{ kgrs}/\text{cm}^2$ en la resistencia en frío y de 0,1 cm. en la ductilidad. En las pastas B, las diferencias son también de 4°C y de $4 \text{ kgrs}/\text{cm}^2$ respectivamente y de 0,05 cm. en la ductilidad.

Estos resultados nos demuestran que las propiedades determinadas en el laboratorio se pueden emplear sin inconveniente para predecir el comportamiento de las pastas en montajes industriales, inversamente, conocidas las exigencias de una determinada instalación, nuestros estudios nos ponen en condiciones de formular

una pasta que se comporte adecuadamente, siempre que al preparar cantidades grandes se observen las precauciones debidas para garantizar la mayor homogeneidad del producto.

TABLA XXIX

Valores medios encontrados en las mezclas preparadas en el laboratorio y las elaboradas industrialmente. Pastas A.

Muestra n.º	Resist. al calor °C		Resist. en frío kgrs/cm ²		Ductilidad cm.	
	Labor	Fábrica	Labor	Fábrica	Labor	Fábrica
1	71	68	14	12	1,00	1,10
2	74	76	15	18	0,85	0,80
3	75	75	19	22	0,75	0,70
4	76	72	28	27	0,70	0,75
5	77	73	28	26	0,70	0,70
6	80	82	26	28	0,75	0,65
7	85	88	32	33	0,45	0,40
8	85	83	32	30	0,55	0,50
9	89	88	33	35	0,45	0,45
10	95	99	35	36	0,40	0,35

TABLA XXX

Valores medios encontrados en las mezclas preparadas en el laboratorio y las elaboradas industrialmente.—Pastas B.

Muestra n.º	Resist. al calor °C		Resist. en frío kgrs/cm ²		Ductilidad cm.	
	Labor	Fábrica	Labor	Fábrica	Labor	Fábrica
1	76	79	24	26	0,60	0,65
2	76	79	24	28	0,60	0,60
3	80	77	23	22	0,70	0,75
4	82	79	27	24	0,50	0,55
5	85	87	28	29	0,45	0,40
6	88	85	30	28	0,50	0,50
7	89	93	35	38	0,40	0,35
8	90	87	39	36	0,35	0,40
9	97	101	39	41	0,30	0,25
10	100	96	42	41	0,30	0,30

TABLA XXXI (5 y 6)

Comportamiento de diversos productos frente a las pastas bituminosas

En la presente tabla se indica el comportamiento de la siguiente forma:

Con un 1, Cuando las pastas resisten perfectamente.

Con un 2, Cuando presentan un ligero ataque.

Con un 3, Cuando el ataque es bastante fuerte.

Con un 4, Cuando el ataque es muy fuerte.

	20° C	40° C	50° C	60° C	100° C
Acetaldehído, sol. 1:1	4			4	1
Acetona pura	4			4	
Acetona sol, 20 %	4			4	
Acido de manzana	1			1	1
Eter (Dietil)	3				
Etil acetato	2			3	4
Etil alcohol puro	4			4	4
id. id. solución	4			4	
Acido fórmico, 10 %	2			2	4
id. id. 50 %	4			4	4
id. id. conc.	4			4	
Acetato de amilo	4			4	4
Anilina	4			4	4
Acido arsénico, 20 %	1		1		2
Acido arsénico, 50 %	2		2		4
Lejías residuales de decapados, H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄	1			1	2
Bencina	4			4	
Alcohol bencílico	4			4	
Lejía de ClONa	3			4	4
Acido bromídrico	3				
Alcohol butílico	3			3	4
Cloruro de magnesio, sol	1			1	1
Gas benzol	4			4	
Dióxido de cloro, ClO ₂	3			3	4
Gas cloro, seco	3				
id. húmedo	3				
Cloroformo	4				
Acido crómico, 10 %	4	4		4	
id. id. 30 %	4	4		4	4
Acido crómico H ₂ SO ₄	4			4	
Acido cítrico	1	1			
Petróleo Nafta	4			4	

	20° C	40° C	50° C	60° C	100° C
Acido acético, 10 %	1			2	2
id. id. 50 %	2			2	4
id. id. 100 %	4			4	4
Grasa	4			4	4
Sal de flúor	1			1	
Sal neutra o alcalina	1			2	3
Acido fluorhídrico, hasta 40 %	2			2	3
Formaldehido, hasta 40 %	2			2	
Furfurol	4			4	4
Acido tánico	1			1	2
Glicerina pura	1			1	2
id. 1 : 1	1			3	4
Aceite de madera	4				
Hidróxido potásico	1			1	3
id. id. 20 %	1			4	4
id. id. 50 %	4			4	4
Bicarbonato potásico	1			2	4
Hidróxido cálcico	1			2	2
Carbolineum	1			1	
Agua regia	4			4	
Cresol. sol, puro	4			4	4
Aceite de linaza	4			4	
Leche sin grasa	4			4	4
Magnesio, cloruro-sulfato	1			1	2
Metanol puro	2			4	
Cloruro de metilo	4				
Leche ácida, 10 %	2	3			
id. id. conc.	2			3	4
50 partes H ₂ SO ₄	4			4	4
50 id. NO ₃ H					
50 partes H ₂ SO ₄					
31 id. HO ₃ H	4			4	4
19 id. H ₂ O					
11 partes H ₂ SO ₄					
87 id. NO ₃ H	4			4	4
2 id. H ₂ O					
10 partes H ₂ SO ₄					
20 id. NO ₃ H	2			3	4
70 id. H ₂ O					
5 partes HCl					
15 id. NO ₃ H					
3 id. FH	4			4	4
77 id. H ₂ O					

	20° C	40° C	50° C	60° C	100° C
Cloruro sódico	1			1	2
Hipoclorito sódico, 10 %	3			4	4
Acido oxálico, 10 %	1			1	1
Ozono	2			3	
Fenol puro	4			4	4
id. 50 %	4			4	4
Acido fosfórico, 5 %	1			1	1
id. id. 50 %	1			2	4
Acido nítrico, 5 %	1			2	2
id. id. 30 %	2			4	4
id. id. conc.	4			4	4
Acido clorhídrico, 5 %	1			1	2
id. id. 15 %	1			2	3
id. id. conc.	3			4	4
Acido sulfúrico, 20 %	1			2	3
id. id. 50 %	3			3	4
Acido sulfúrico conc.	4			4	4
id. id. oleum	4			4	4
Agua de mar	1			1	1
Solución de jabón	3			3	3
Nafta, disolventes	4			4	4
Soda, sol, conc.	1			2	3
Lejía sulfúrica	1			2	3
Tricloro etileno	4			4	
Tricloro acético	4	4		4	4
Solución de viscosa	4			4	
Agua y agua condensada	1			1	1
Poróxido de agua, 4 %	1			3	4
id. id. 10 %	4			4	4
id. id. 40 %	4			4	4
Vino ácido	1			2	2

CONCLUSIONES

1.ª Se hace un estudio del comportamiento mecánico y térmico de pastas anticorrosión constituidas por mezclas de betunes, cuarzo y caolín.

2.ª El estudio de la variación con la temperatura de las viscosidades de los distintos betunes empleados, permite seleccionar intervalos óptimos de temperatura para la elaboración de las pastas reduciendo al mínimo las alteraciones del betún.

3.ª Se hace un estudio de la influencia de la granulometría del cuarzo, observándose mejor comportamiento cuanto menor es su tamaño de grano, dentro de las características de los cuarzos comerciales.

4.^a La adición de caolín a las mezclas betún-cuarzo mejora la plasticidad de las pastas. Hemos determinado los intervalos de composición que conducen a propiedades térmicas y mecánicas óptimas.

5.^a La adición a las pastas de pequeños porcentajes de materiales inertes de estructura fibrosa (asbestos) tienen influencia beneficiosa mejorando ligeramente la resistencia al calor, la resistencia en frío y la ductilidad y, de manera más marcada, adherencia.

6.^a Las alteraciones del betún debidas a calentamientos prolongados pueden reducirse mucho mediante el empleo de pequeñas cantidades de aditivos, como éter polivinílico.

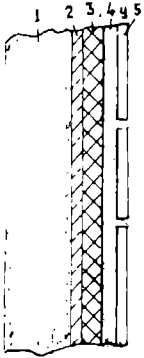
7.^a Hemos realizado ensayos industriales que nos han llevado a establecer la validez general de las conclusiones anteriores mediante ensayos de laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Según catálogo de *Productos asfálticos*, S. A. PROAS. Avenida de América, 16. Madrid, 2.
- (2) Norma A.S.T.M. D-36. Edición 1958. Parte 4. Pág. 1.003.
- (3) Norma A.S.T.M. D-113. Edición 1958. Parte 4. Pág. 960.
- (4) Norma A.S.T.M. D-5. Edición 1958. Parte 4. Pág.
- (5) *Korrosionsschutz und werkstoff*. Probleme des modernen Säurebaues. Von Dr. Gunter Schücking, Siershahn/Westerwald. Alemania. Erweiterter Sonderdruck aus "Werkstoffe und corrosion", 7, 615-626 (1956). Verlag Chemie. Gmbil. Weinheim/Bergstrs.
- (6) *La protection des constructions contre la corrosion*. Pas Gerhard Thiel. Editions Eyrolles 61, Bould. Saint-Germain, Paris V. (1954) Pág. 117-138.
- (7) Norma A.S.T.M. C-321-57. Edición 1958. Parte 4. Pág. 395.
- (8) Norma DIN 1.065. Ensayos de materiales refractorios. Traducción por DNA. M. Balzola y B. Darnis. (1954). Editorial Balzola. Bilbao.
- (10) *Experience with sane applications of mastic asphalt in a chem/works*. Donald Mc. Donald. Soc. Chemie. Ind. Chemie Eng. Group. Proc. 11, 12, 121-131. (1923).
- (11) *Investigation of the influence of heat and minute mineral admixtures upon the viscosity index of bituminous coatings*. Richter Asphalt Teer Strassen bautech 32, 533-5 (1932); Cf. Bewerdorf, Ibid. n.º 27-8 (1931).
- (12) *Bituminous compositions*. Alan Wolf. Brit. 372, 754, May 10, (1932).
- (13) *The corrosion problem/* -O.A. Knight. Mineral Ind. Penna State Coll 3, n.º 14 (1933).
- (14) *Protecting metallig bodiez sugh as pipes from corrosion*. Joseph F. Putham (to Standard oil Co of Calif.). U.S. 1948, 007. Feb. 20.
- (15) *Impregnating concrete and porous ceramic with bituminous material/* Edwin C. Wallace (to warren Bros Co.) U.S. 1937, 417. Nov. 28 (1934).
- (16) *Coating Agregate particles whit a bituminous binders*. Keneth E. Mc. Connanghay. U.S. 1.975, 902. Oct. 9 (1934).
- (17) *Bitumens dispersions, with particular regard to those used in road building, in the latest german. Patent literature*. A Van des Werth. Asphalt Teer Strassen bautch 34, 1.016-19. 1.037-9. (1934).
- (18) *Bituminous Emulsions*. Preston R. Smith (to Barber Asphalt Co) U.S. 1.989, 775. Feb. 5.
- (19) *The adhesive of asphalt emulsions on sand and mineral Agregates* J. Jachzel. Asphalt Teer Strassen bautech 36, 101, 4. (1936).
- (20) *Investigations of the binding power bituminous materials and ist measurement/*. Oskar Martin. Asphalt Teer Strassen. Bautech 36, 899-906, (1936).
- (21) *Preparation and application of chemically resistant asphalt/bituminous compositions*. V Velodin. I. Belyunova and. A. Klimkora. Org. Chem. Ind. (U.S.S.R.) 3, 229-33. (1937).

- (22) *The testing of protective coating.* P. Mecke. *Ton Ind. Ztg* 61, 556-8 (1937). Cf. C.A. 25, 2.539.
- (23) *Inter-surface relations in bitumen-mineral mixtures (for road construction).* Th. Temme. *Teer u Bitumen* 35, 113-18. (1937).
- (24) *Coating surface/* - Charles F. Lumb. *Bit.* 473, 184. (1937).
- (25) *Acid resisting floors.* L. Kogel. *Sprinner u Weber* 56. n.º 9, 426. (1938).
- (26) *Bituminous cement.* Benjamin A. Anderton (to Barret Co). *Cam.* 372, 023, Feb. 22. (1938).
- (27) *Testing of bituminous mastics.* L. Invernizzi. *Strade* 19, 548-51. (1937).
- (28) *Chemically resistant asphaltic bituminous materials.* V.E. Veloodin. *Korr u Korrosionsbekämpfung.* (R.S.S.R.) 2, 387-403. (1936).
- (29) *The elasticity of bitumen and tar products.* Riehm. *Teer u Bitumen* 36, 361-3. (1938).
- (30) *Bitumens emulsions in constructions protections/* Th Temme. *Teer u Bitumen* 37, 3-6. (1939).
- (31) *Bituminous protective coatings in construction/* Th. Temme. *Asphalt Teer Strassenbautech* 39, 239, 45, 259-62. (1939); cf. C.A. 33.
- (32) *Testing of bituminous materials in the compass of material testing/* E. Neumann *Bitumen* 11, 17-21. (1941).
- (33) *Adhesion of asphalt to aggregates in the presence of water* Prevost Hubbard. *Proc. Hiway Research. Board* 181, 238-49. (1938).
- (34) *Concrete destruction and concrete protection/* Walter Becker. *Bitumen* 10, 85-9. (1940).
- (35) *Bituminous substance.* N. V Bataafeche. *Petroleum Maatschapprij.* Dutch 51, 269, Octubre 15. (1941).
- (36) *Mineral Powder suspensions in bitumens and related substances. Viscosity Measurements.* H. Walter. *Kolloid Z.* 105, 38-43. (1943).
- (37) *Plastic properties compression resistance and similar properties of road building compns/ were DTD/* A.M. Bognavskii. *Stroitelstvo. Dorog* 8, n.º 11, 20-1 (1945).
- (38) *Asphalt compositions in powder for etc.* Maatschapprij. *Duch* 59, 177. Apr. 15. (1947).
- (39) *Bitumens horizons. Práctica en el uso del betún/.* *Fines. Definiciones.* A. W. Jarman. *J. Inst. Petroleum* 36, 2-24. (1950).
- (40) *Asfalto y betunes, mezclas. Examen de fórmulas.* Hans Hader. *Farbe u Lack* 57. 447-50. 486-8. (1951).
- (41) *Asphalt compositions.* Frederick H. Mac Laren (to Standard oil lo. of. Indiana) *U.S.* 2, 673, 814. Marz. 30. (1954).
- (42) *In chem/ industry construction. Hydrocarbons in the construction of Chemical factories* H. Lemoine. *Compt. red* 27 congr. intern. chim. ind. Brussels, 1954, 3 *Industrie Chimie belge* 20, Spec. No. 49-53 (1955) (in French).
- (43) *Cement/ contg/ corrosión resistance and phys/ properties.* R. W Hall, et al. (Eng. and mfg. Co. Watertown, N.Y.) *Corrosión* 14, 133 t-135t (1958).
- (44) *Correlation between chemical composition and plasticity of bitumens.* Karl Krenkler. *Bitumen, Teere, Asphaltene* 295-305 (1955).
- (45) *Coating aggregates with bituminous materials.* Vilas E. Watts (to American Bitumuls Co). *U.S.* 2.016, 306, Oct. 8.

Figura 1



- 1 - Pared o suelo a proteger
- 2 - Pintura bituminosa de impregnación
- 3 - Capa A. Zona genuina de protección anticorrosiva
- 4 - Capa B Material bituminoso anticorrosivo para la unión del material cerámico con la capa A
- 5 - Material cerámico

Figura nº 2

Resistencia al calor bajo carga 2kg./cm²

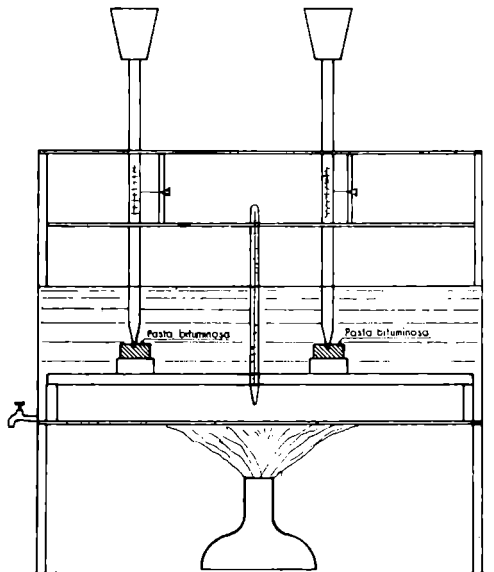
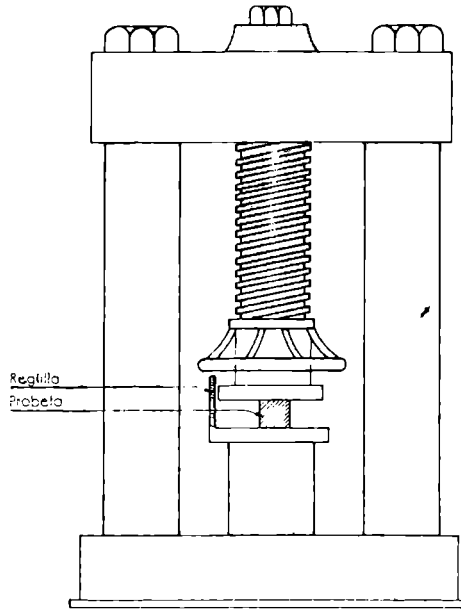


Figura n° 3



Resistencia a la compresión en frío

Figura n.º 4
Ensayo de adherencia

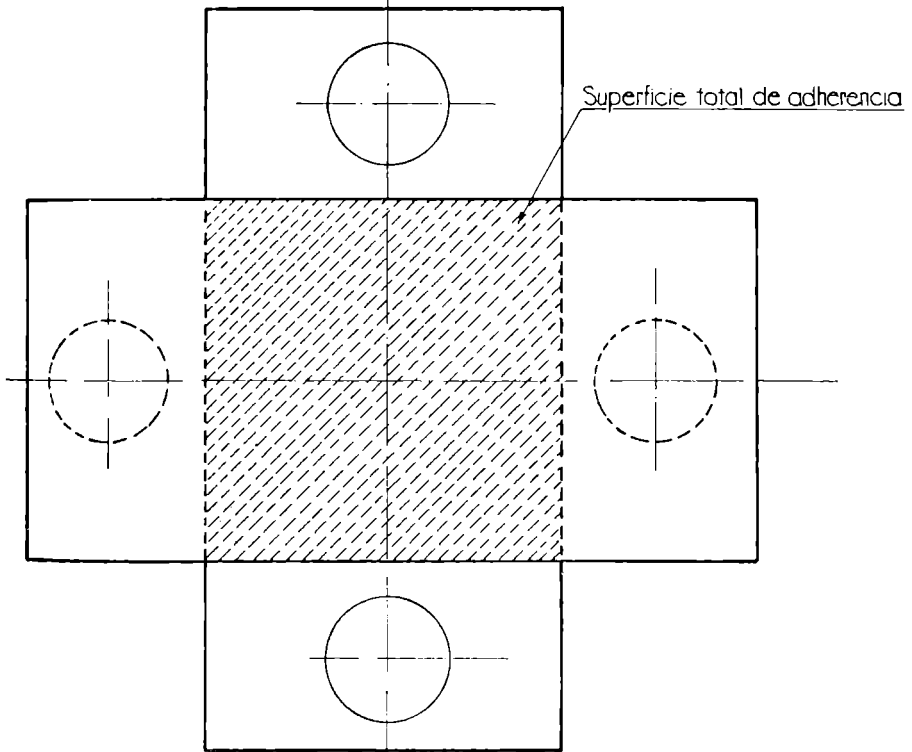
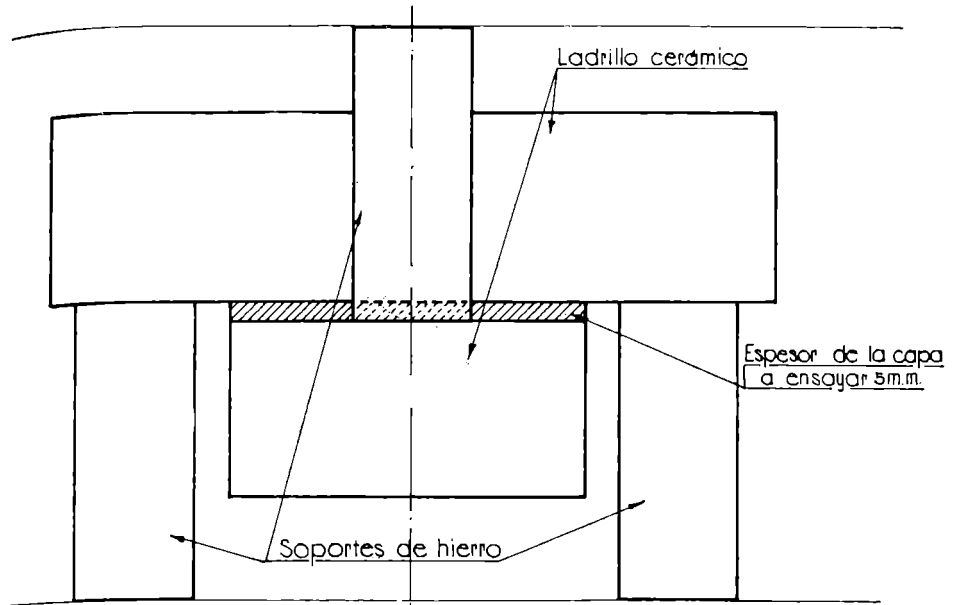


Figura 5.

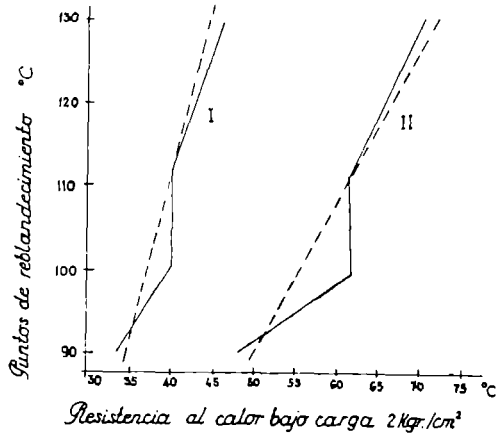


Figura 6.

VISCOSIMETRO

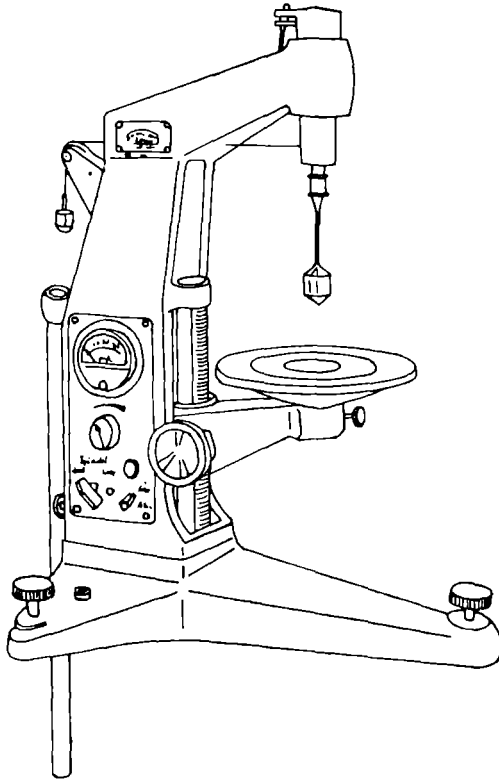
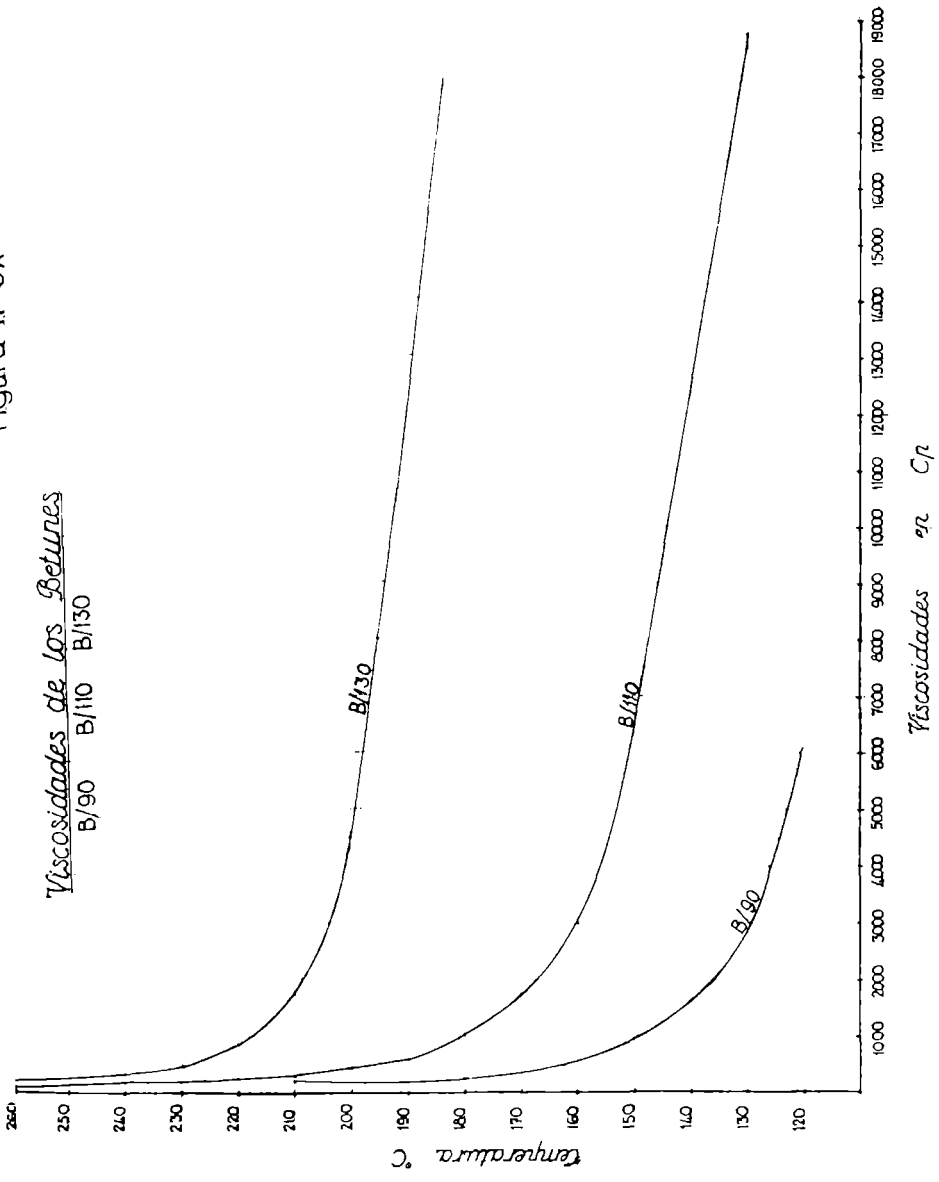


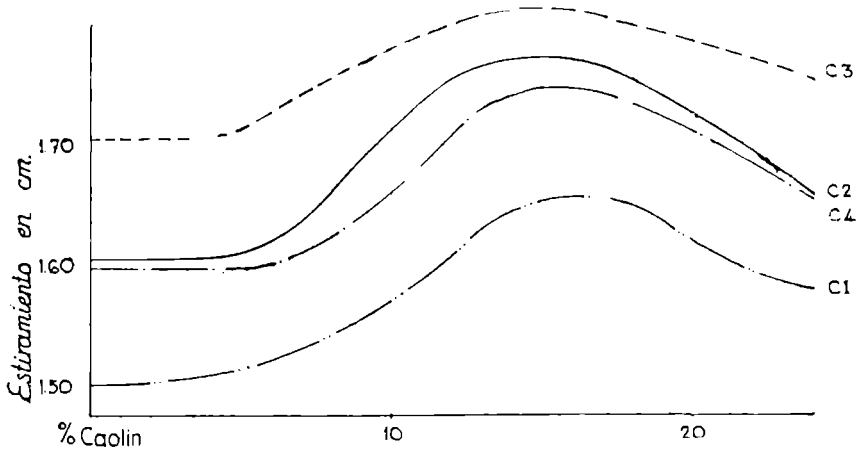
Figura n° 6A

Viscosidades de los Betunes
B/90 B/110 B/130

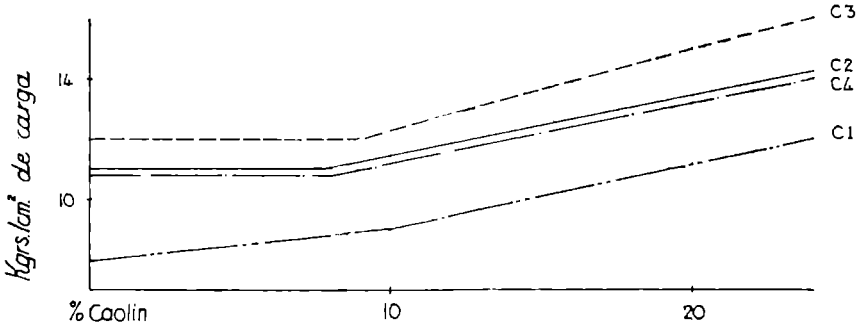


B/90-38%

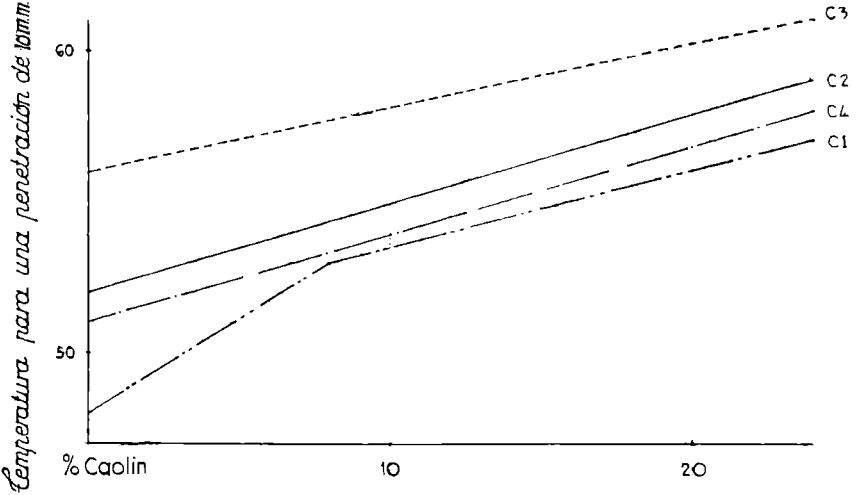
Figura nº 7



Ductilidad



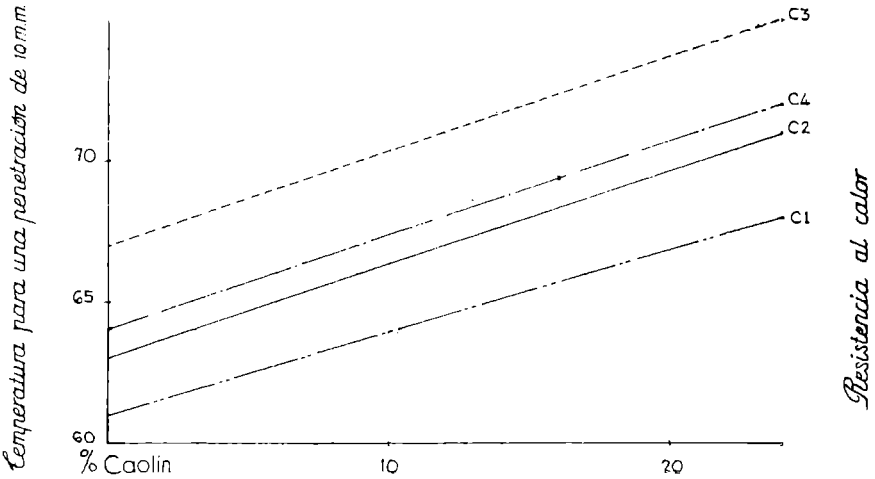
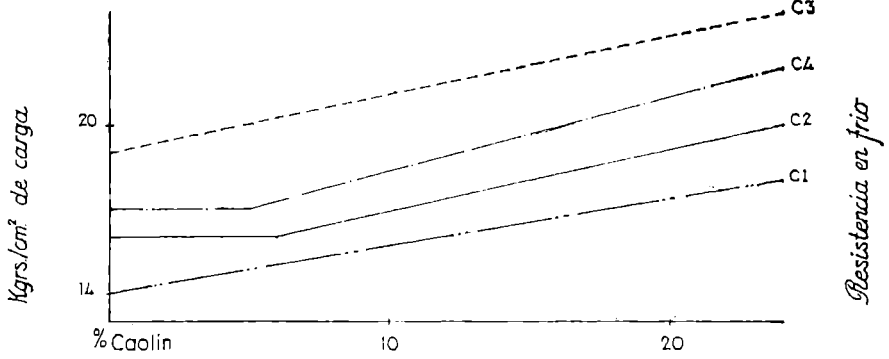
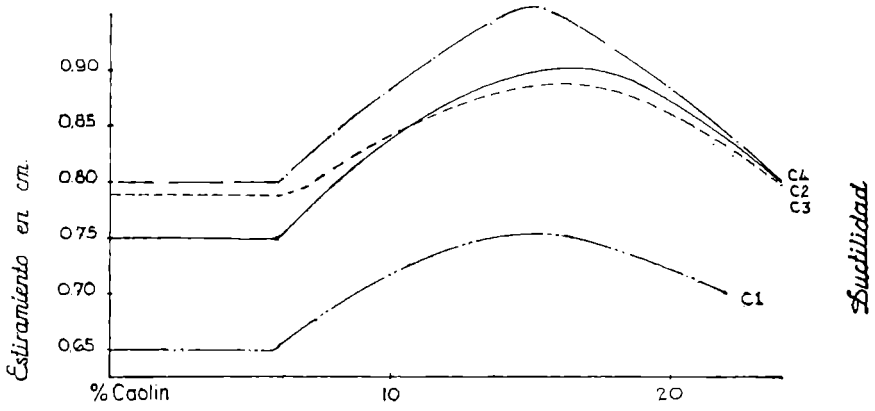
Resistencia en frío



Resistencia al calor

B/110-38%

Figura n°8



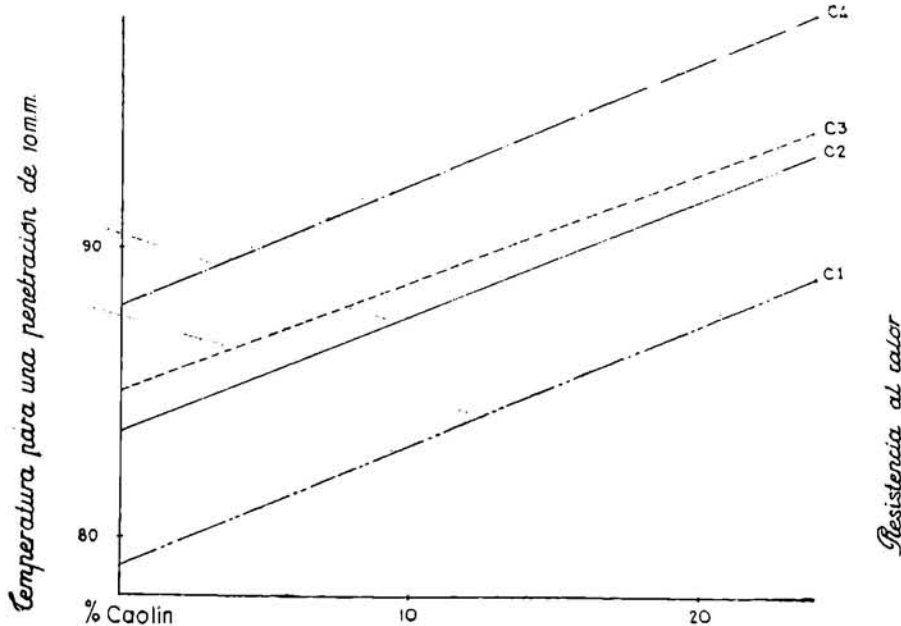
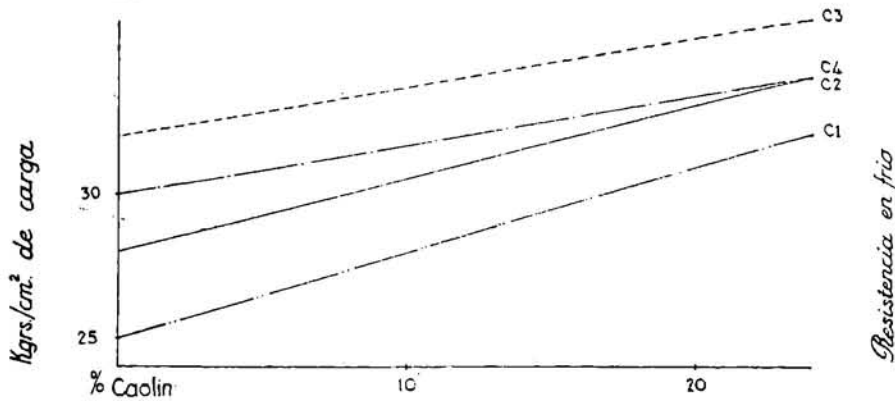
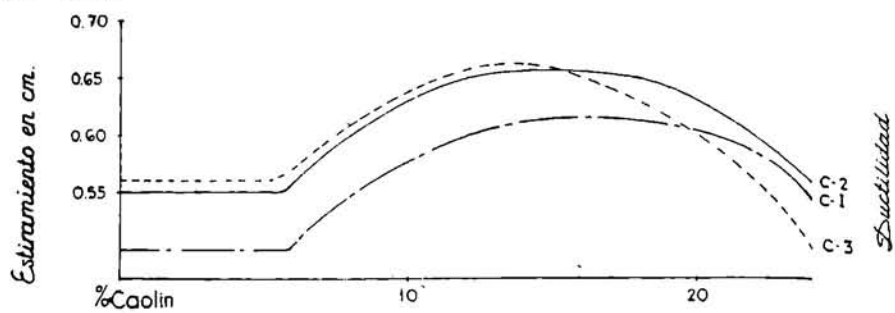
Suavidad

Resistencia en frío

Resistencia al calor

Figura n° 9

B130 - 38%



B/90.-28%

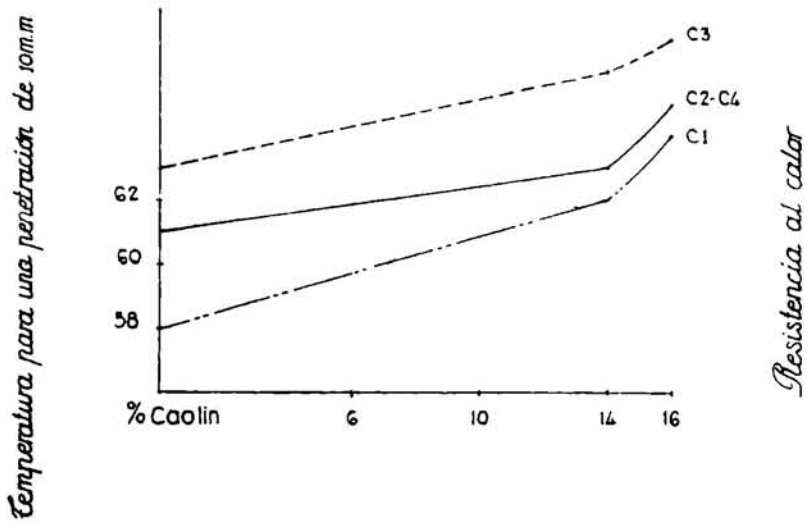
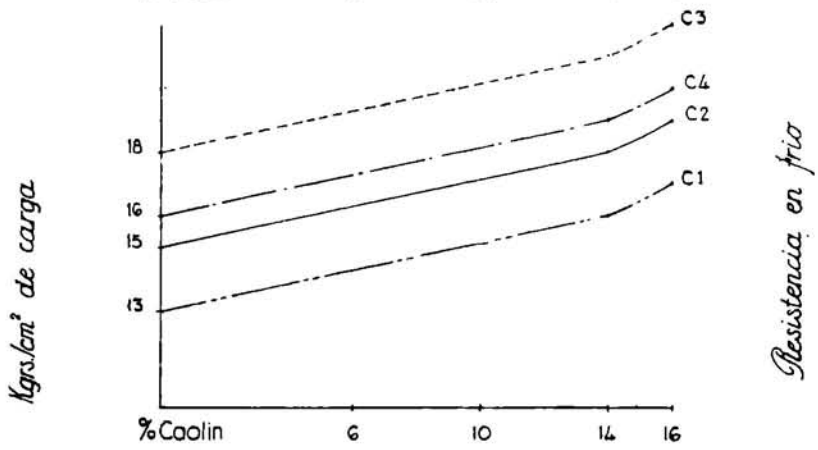
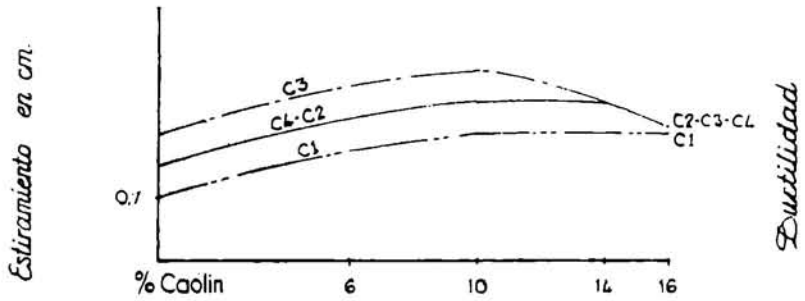
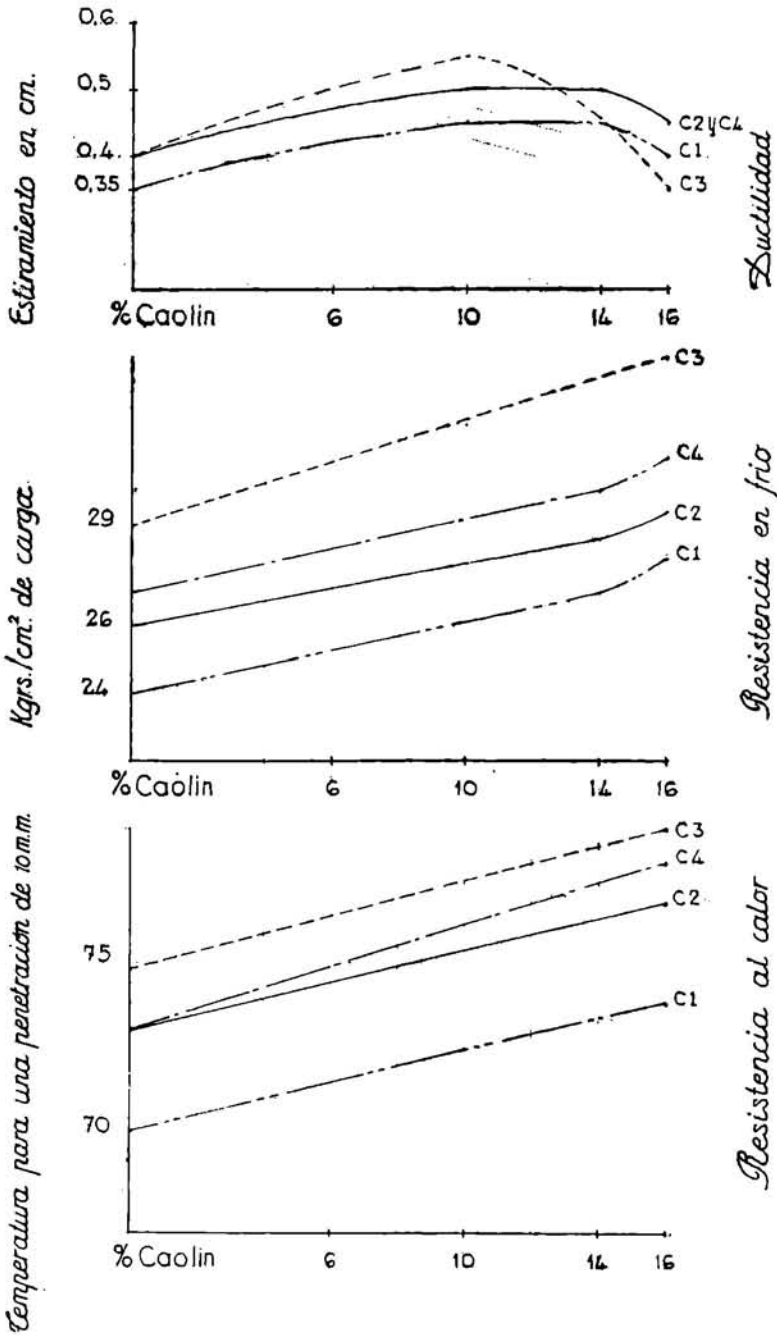


Figura n° 11

B110-28%



B130-28%

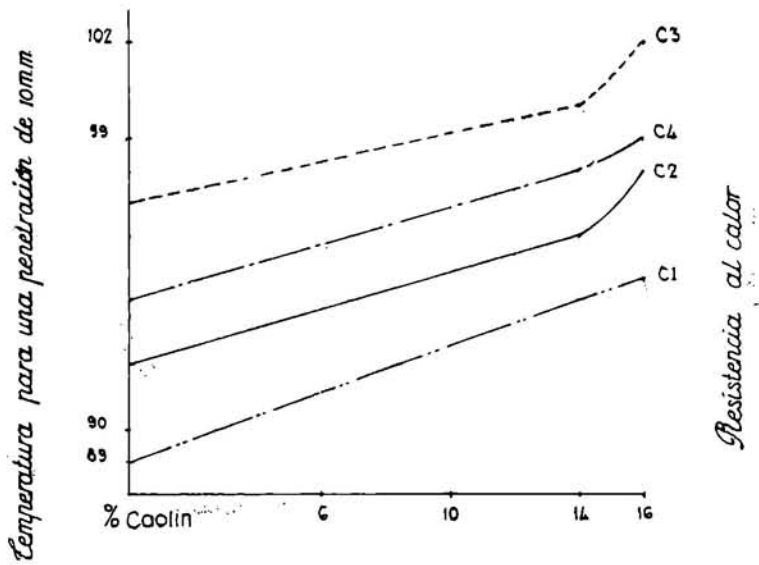
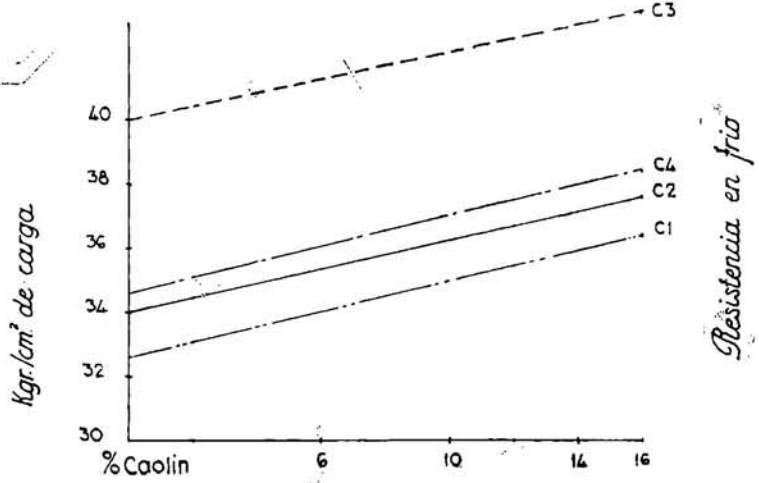
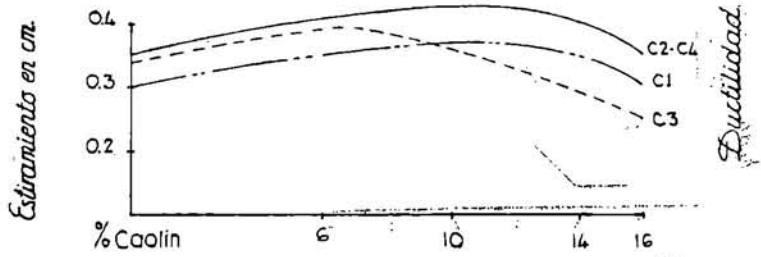
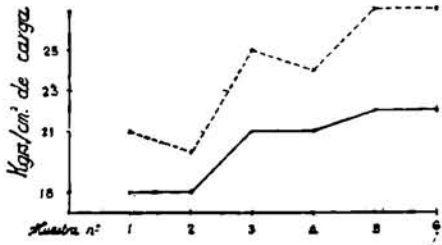


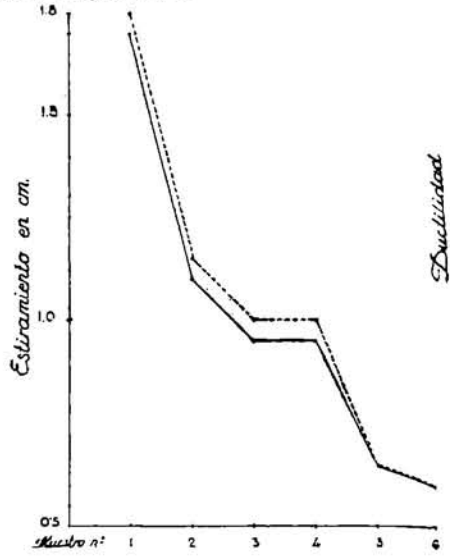
Figura n° 13

Pastas A

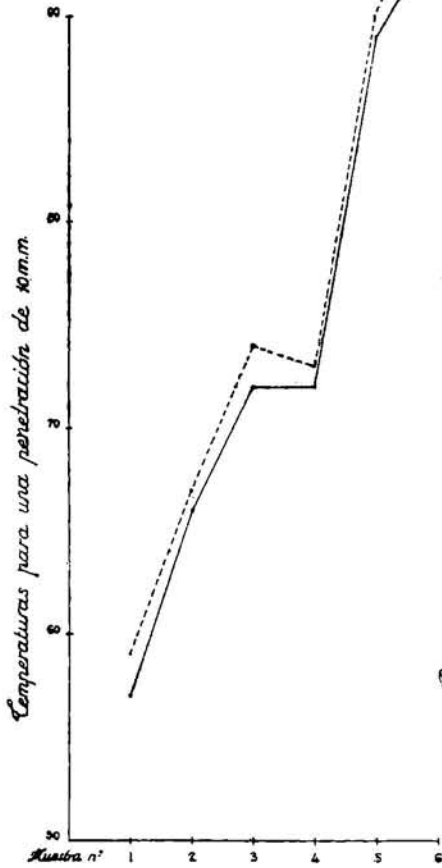
Ensayos efectuados con y sin asbesto



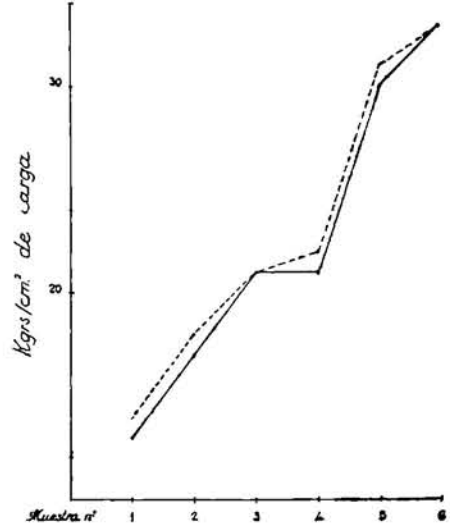
Adherencia



Ductibilidad



Resistencia al calor bajo carga de 2 kgs/cm²

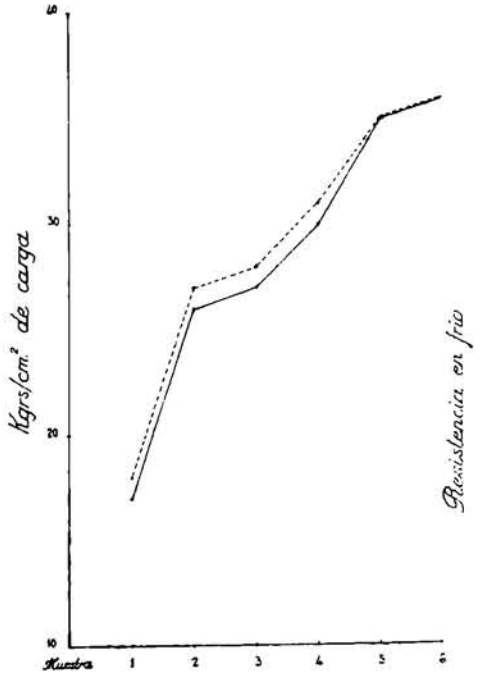
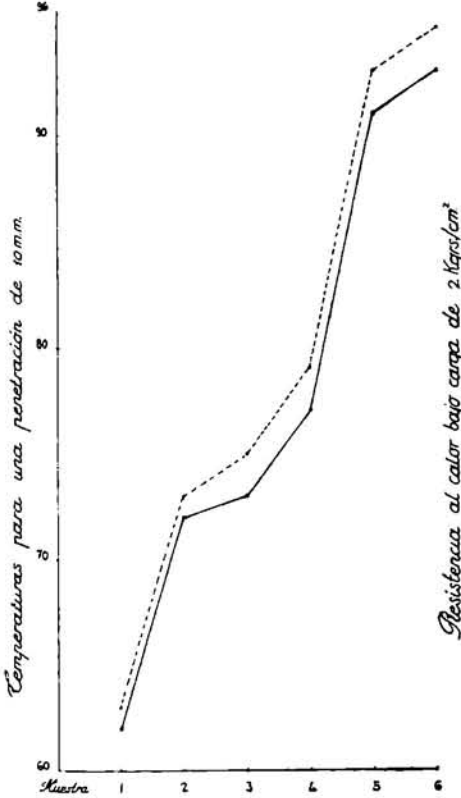
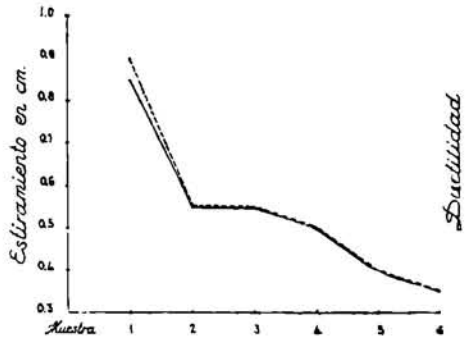
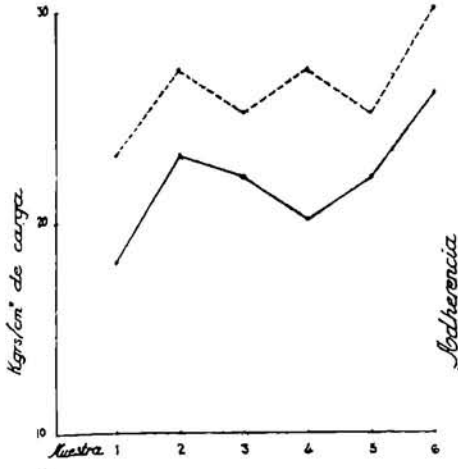


En asbesto -----
Sin asbesto -----

Figura nº 14

Pastas B

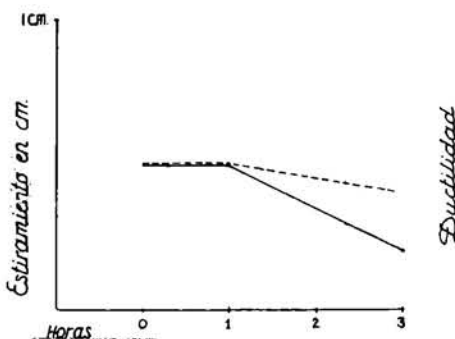
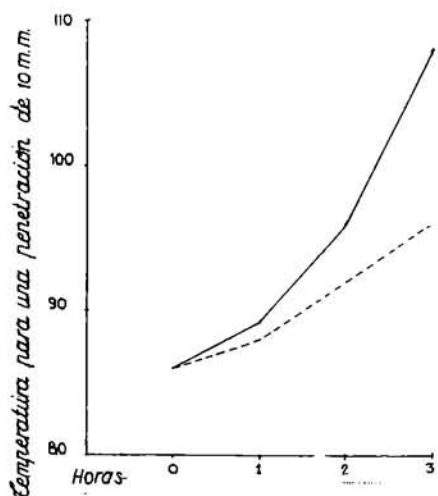
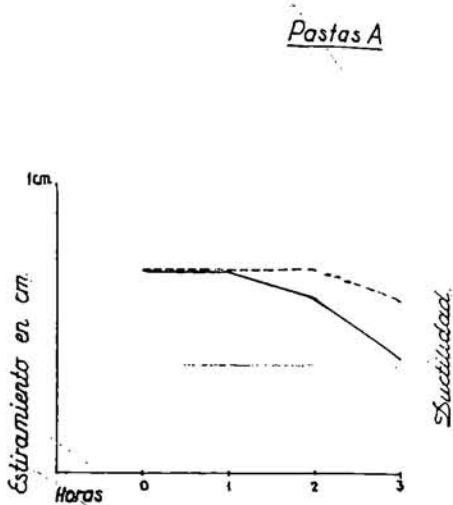
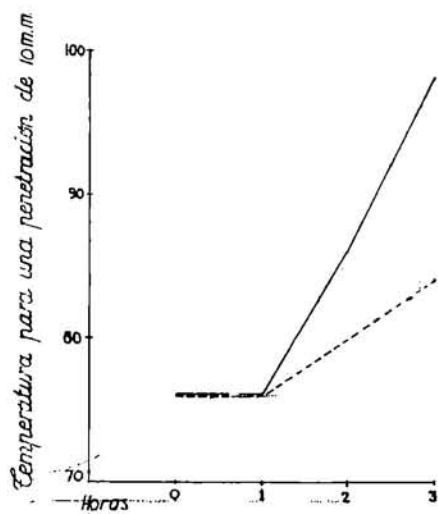
Ensayos efectuados con y sin asbesto



Con asbesto -----
Sin asbesto —————

Figura n° 15

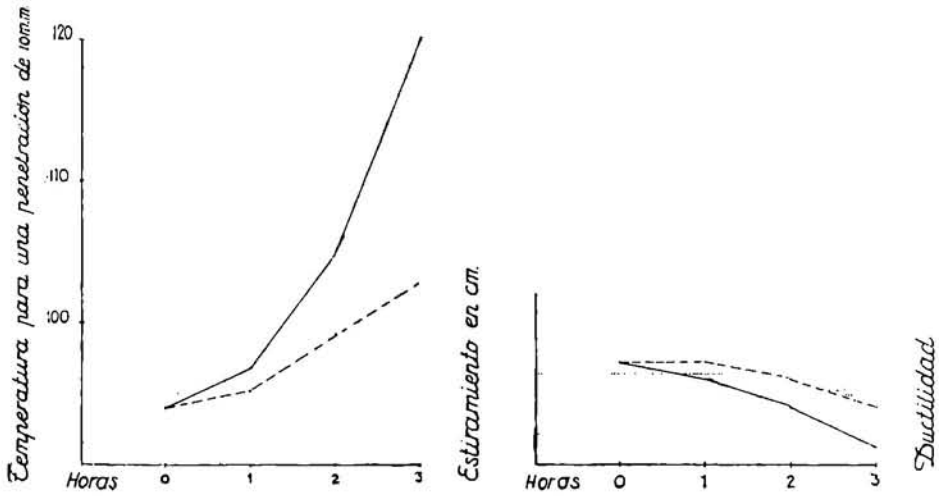
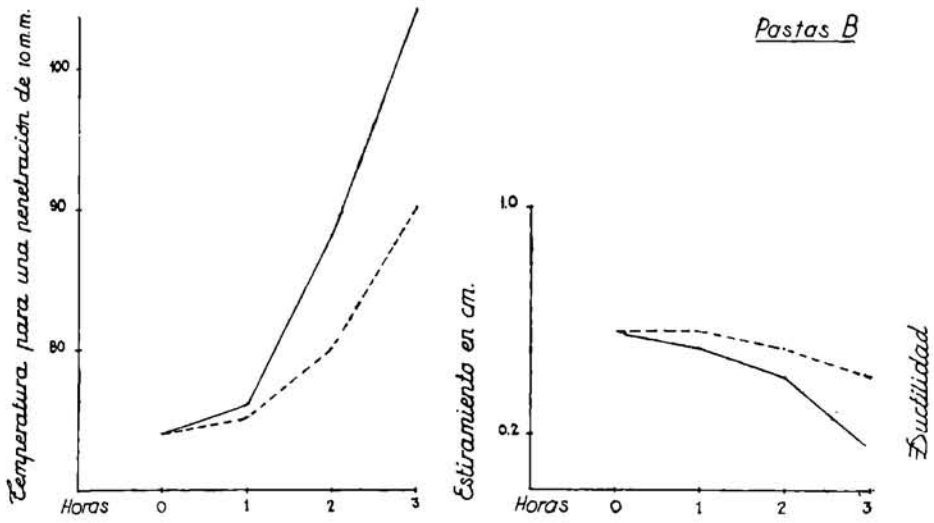
Ensayos con y sin adición de compuesto orgánico



----- Con compuesto orgánico
 ————— Sin compuesto orgánico

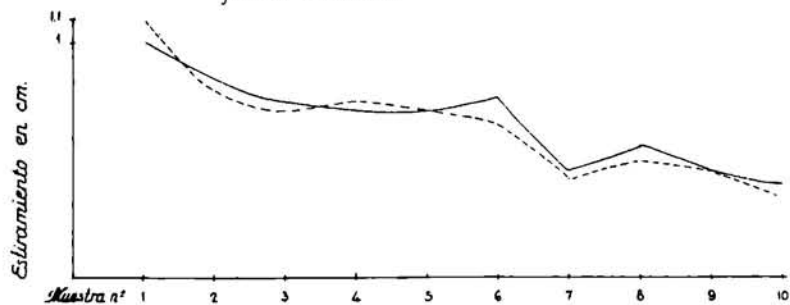
Figura-n° 16

Ensayos con y sin adición de compuesto orgánico

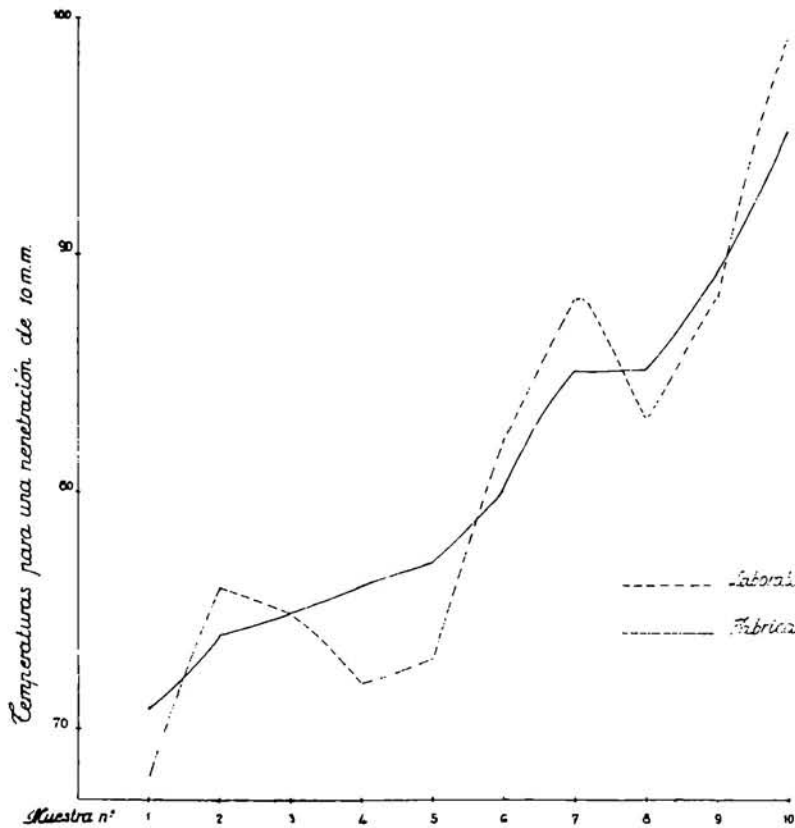


----- Con compuesto orgánico
 _____ Sin compuesto orgánico

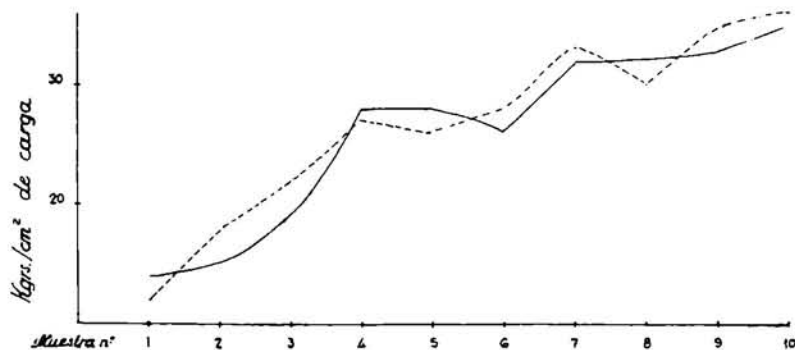
Diferencias encontradas sobre pastas preparadas industrialmente y en el laboratorio



Elongación



Resistencia al calor bajo carga de 2 kg/cm²

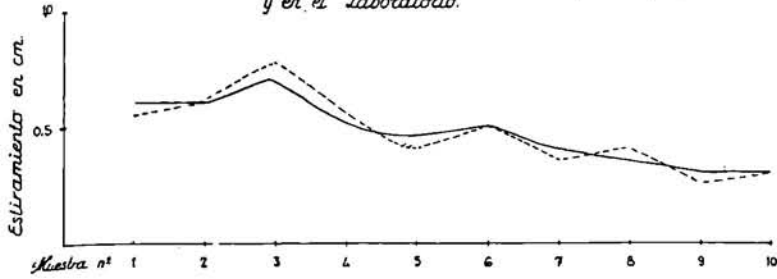


Resistencia en frío

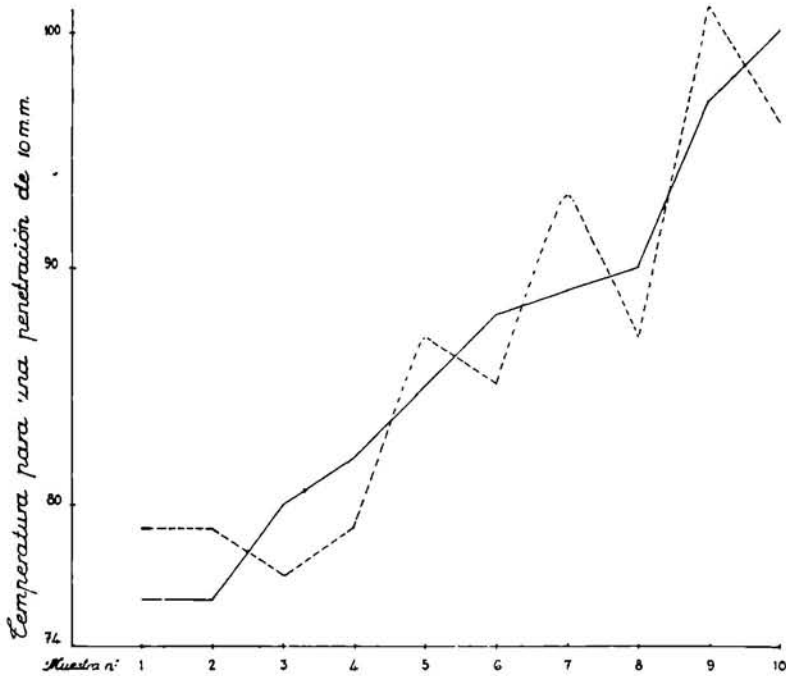
Figura n° 18

Pastas B

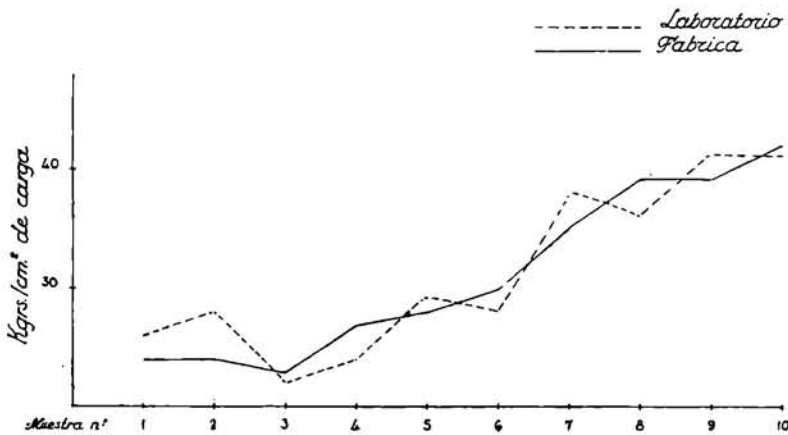
Diferencias encontradas sobre pastas preparadas industrialmente y en el Laboratorio.



Flexibilidad



Resistencia al calor bajo carga de 2 Kgs/cm²



Resistencia en frío

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. D. Rafael Usón Lacal, y que fue presentada el día 11 de octubre de 1965 ante el Tribunal constituido por:

PRESIDENTE:

Excelentísimo Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

VOCALES

Ilustrísimo Sr. Dr. D. Vicente Gómez Aranda.

Ilustrísimo Sr. Dr. D. Rafael Usón Lacal.

Ilustrísimo Sr. Dr. D. Francisco Pintado Fe.

Ilustrísimo Sr. Dr. D. José Ramón García-Conde Ceñal.

Habiendo sido calificada de "Sobresaliente"

ESTUDIO DE NUEVAS TECNICAS PARA EL TRATAMIENTO METALURGICO DE LOS MINERALES ASTURIANOS DE MERCURIO

POR

RAMON ALVAREZ VIÑA

Mi mayor agradecimiento al Ilmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire, Vicerector y Catedrático de Química Técnica en la UNIVERSIDAD DE OVIEDO por sus valiosas orientaciones en la realización del presente trabajo.

Asimismo, agradezco a la empresa MINAS DE LA SOTERRAÑA, S. A., y expresamente a su Consejero-Delegado D. Alfonso Sáiz y Díez de Lamadrid y a su Director-Gerente D. Lorenzo Sellés, la financiación total de los gastos correspondientes a su realización.

INTRODUCCION

El presente trabajo está motivado en el afán de contribuir al progreso industrial de nuestra provincia, que tiene en sus criaderos de cinabrio una de sus mayores fuentes de riqueza, en los que se hace necesario efectuar estudios racionales, tanto geológicos como metalúrgicos, en orden a aumentar su capacidad o incorporar nuevas técnicas que contribuyan a su desarrollo y al aumento de sus rendimientos y productividad, efectuando el mismo en la creencia de que las conquistas técnicas los hallazgos y desarrollos científicos deben encontrar rápida aplicación en la práctica, salvando el puente que hay entre la investigación y la industria.

PRIMERA PARTE

ESTUDIOS PRELIMINARES

1.—NOTAS HISTORICAS

La explotación en Asturias de los minerales de mercurio data de los tiempos más remotos. Hay pruebas suficientes de haberlos beneficiado los romanos, quienes, al referirse a nuestra región, la calificaban de "tan rica en bermellón", encontrándose monedas y otros vestigios de su civilización en los trabajos subterráneos de las zonas mineras actuales de Pola de Lena y de Mieres; pero desconocemos totalmente sus técnicas y cuanto se refiere al beneficio de estos minerales, aunque parece ser que eran enviados a Roma, ya que no estaba permitido tratar los minerales en el mismo sitio en que se encontraban.

A mediados del siglo XVIII fueron realizadas algunas investigaciones por el Gobierno, las cuales, más tarde, ante las dificultades que presentaba la metalurgia de los minerales encontrados fueron abandonadas. (1)

Por los años 1835 a 1840 los naturales de los pueblos de las comarcas de Lena iniciaron el beneficio del mercurio sometiendo trozos de mineral muy puro a una destilación en vasijas de barro ordinario, de las que secaban los gases a condensar en vasijas también de barro mediante cañones de armas de fuego. Esta técnica elemental, si bien les proporcionaba alguna utilidad, les acarrea también terribles intoxicaciones, debido a las inhalaciones de vapores de mercurio y arsénico que simultáneamente se encuentra en estos minerales. (2)

Muy pronto surgieron sociedades organizadas para el beneficio de estos minerales. La sociedad ANGLO-ASTURIANA, denominada más tarde HULLERA Y METALURGICA DE ASTURIAS, LA UNION ASTURIANA constituida en 1844 y EL PORVENIR, que inició sus actividades en 1847, trabajando la primera en las concesiones de Pola de Lena y las otras dos en Mieres. (3)

La SOCIEDAD ANGLO-ASTURIANA explotó los criaderos que forman hoy el grupo de minas e instalaciones metalúrgicas de MINAS DE LA SOTERRAÑA, S. A., en la parroquia de Muñón Cimero, del concejo de Pola de Lena. Debido a las grandes dificultades que ofrecía la metalurgia de estos minerales, a causa de la gran cantidad de arsénico que llevan interpuesto como REJALGAR, S_2 As_2 , aquella sociedad se vio obligada a paralizar sus trabajos.

Esta presencia de arsénico, en mayor proporción en los criaderos de Pola de Lena y en algo menor en los de Mieres, proporcionó a la vida de estas sociedades una serie ininterrumpida de vicisitudes motivadas por problemas laborales y técnicos que paralizaron en muchas fases su progreso y desarrollo.

Actualmente explotan estos criaderos las sociedades MINAS DE SOTERRAÑA, S. A., con minas en Muñón Cimero (Pola de Lena) y en La Peña (Mieres) y LA SOCIEDAD ASTUR BELGA DE MINAS, S. A., con minas también en La Peña

(Mieres), y aunque los problemas de seguridad, debidos al ambiente tóxico en que se desarrolla la metalurgia de estos minerales, están resueltos, persisten múltiples problemas técnicos a causa de la simultánea condensación del mercurio y el anhídrido arsenioso desprendido de la tostación en hornos rotativos, empleados en la actualidad por ambas empresas.

Asimismo hay en Asturias actualmente otros yacimientos de minerales de mercurio en investigación, y hemos tomado como representativos de los mismos los minerales hallados en las laderas de la Sierra del Aramo (Brañalamosa y Mirión) y los criaderos de barita con cinabrio de Arenas de Cabrales.

En la fig. 1 se presenta la situación geográfica de los yacimientos correspondientes a los minerales estudiados.

2.—PLANTEAMIENTO Y PROGRAMACION

Actualmente están prácticamente abandonados los antiguos sistemas del tratamiento de los minerales en hornos de mufla, siguiendo las dos empresas anteriormente citadas el mismo sistema de tostación directa del "todo uno" de mineral extraído en hornos rotativos cilíndricos, seguidos de un sistema de cámaras y tubos para la condensación de los vapores de mercurio y anhídrido arsénico desprendido.

Debido a las coincidencias de las curvas de la tensión de vapor/temperatura del mercurio y del anhídrido arsenioso (fig. 2) (4), ambos cuerpos se mezclan en las cámaras de condensación, dando lugar a un grave problema, aún no resuelto, de la separación directa de los mismos, que actualmente, juntamente con el polvo arrastrado, deben de volverse al horno en varias recirculaciones, con la consiguiente baja de productividad y aumento de costos.

La identificación durante más de seis años con este problema, como asesor técnico de una de las citadas empresas, nos ha hecho comprender que la técnica de tostación directa de estos minerales, por otra parte muy generalizada en otros criaderos de cinabrio en Europa y América, y que en muchos de ellos no admite la posible competencia de otros tipos de hornos o de una concentración previa del mineral, no es, en cambio, adecuada a los minerales asturianos de los criaderos de Pola de Lena y Mieres, constituidos por minerales complejos de cinabrio y rejalgá o mispikel, habiéndonos animado ello a proseguir en el estudio de nuevas técnicas metalúrgicas más apropiadas y que desde el punto de vista económico sea asimismo factible su realización.

Además de los minerales de los citados criaderos, y para completar el estudio con todos los posibles tipos de minerales asturianos, hemos ampliado nuestras investigaciones a otros dos minerales totalmente diferenciados en sus características, quedando por consiguiente referidos a los siguientes:

MINERALES TIPO I.

Comprende los minerales de los criaderos de Muñón Cimero (Pola de Lena), muy ricos en rejalgá, a causa del cual fue abandonada su explotación en varias ocasiones.

MINERALES TIPO II.

Comprende los minerales de los criaderos de La Peña (Mieres), que proporcionan más del 90 % del mineral tratado actualmente, con un contenido algo inferior a los anteriores de arsénico, en forma principalmente de mispikel. Desde el punto de vista económico, y dada la importancia de estos criaderos, es de la máxima importancia la adaptación de una técnica metalúrgica que elimine los inconvenientes que presenta la presencia del arsénico.

MINERALES TIPO III.

Comprende los minerales de los criaderos de barita con cinabrio de Arenas de Cabrales, para los cuales se estudia una técnica de aprovechamiento del cinabrio y revalorización simultánea de la barita de baja ley, aumentando ésta, con lo que se hace perfectamente rentable su aprovechamiento.

MINERALES TIPO IV.

Comprende los yacimientos en investigación de la zona del Aramo, Brañalamosa y Mirión, formados por caliza impregnada de cinabrio, que pueden ser representativos de otros similares que hay en nuestra provincia, igualmente en investigación. (Ver situación geográfica de dichos minerales en la fig. 1.)

Nuestro estudio implica en primer lugar el encontrar la técnica de concentración por flotación que sea más apropiada a cada uno de los tipos de minerales citados, ya que, aunque la flotación en general del cinabrio es conocida, cada mineral requiere una técnica particular, y no conocemos que hasta ahora se haya efectuado un estudio individual sobre la flotación del cinabrio en los distintos tipos de los minerales de Asturias.

Asimismo sobre los tipos de mineral I, II y III, correspondientes a los criaderos de Pola de Lena, Mieres y Arenas de Cabrales, respectivamente, hemos estudiado el conseguir una técnica de flotación diferencial para separar en los dos primeros el mercurio y el arsénico, y en el tercero recuperar y aumentar la ley de la barita, haciéndola comercial al aumentar su densidad.

Sobre los concentrados de cinabrio de los diversos minerales, investigamos la posible aplicación de las nuevas técnicas de tratamiento en "leche fluidizado" y desarrollamos un nuevo tipo de horno fundado en las mismas.

Para los concentrados de cinabrio impurificados con arsénico estudiamos un proceso hidro-metalúrgico que cambia por completo la técnica del beneficio de los minerales asturianos, complejos de mercurio y arsénico, y abre amplias posibilidades a su desarrollo, eliminando los problemas técnicos y sanitarios que presenta en la actualidad su tratamiento.

Estudiamos también un procedimiento para, aprovechando las instalaciones metalúrgicas actuales, separar por flotación diferencial el mercurio y el anhídrido arsenioso de la mezcla de estos productos con el polvo de mineral arrastrado que se forma en las cámaras de condensación y que deben ser devueltos al horno en sucesivas circulaciones.

Al resultado de nuestras investigaciones de laboratorio, acompañamos un estudio a escala semi-industrial, y aportamos también la planificación industrial correspondiente.

Los datos aportados constituyen la recopilación de los trabajos y estudios efectuados durante los pasados seis años sobre la metalurgia de los minerales de mercurio de los criaderos asturianos.

3.—PLANIFICACION

La planificación de nuestro estudio ha sido la siguiente:

Estudio de la composición física y química de los minerales.

Investigación de la técnica de flotación adecuada a los minerales de Pola de Lena.

Investigación de la técnica de flotación adecuada a los minerales de los criaderos de Mieres.

Investigación en la técnica en flotación adecuada a los Minerales de Arenas de Cabrales.

Investigación de la técnica de flotación adecuada a los minerales del Aramo.

Investigación de una técnica para separar por flotación diferencial el mercurio y el arsénico en los minerales complejos de los criaderos de Pola de Lena.

Investigación de una técnica para separar por flotación diferencial el mercurio y el arsénico en los minerales complejos de los criaderos de Mieres.

Investigación de una técnica para el aprovechamiento simultáneo por flotación diferencial del cinabrio y el sulfato de bario en los criaderos de barita cinábrica de Arenas de Cabrales.

Ensayos en planta piloto de los resultados de las anteriores investigaciones en el laboratorio y floushest de las instalaciones industriales correspondientes.

Metalúrgica de los concentrados de cinabrio.

Estudio de la posible aplicación de las técnicas de "Lecho fluidizado" a los minerales asturianos.

Investigación de un proceso químico-metalúrgico para tratar los concentrados en mercurio y arsénico.

Investigación de una técnica apropiada para separar por flotación diferencial el Hg y $As_2 O_3$ en los productos de tostación contenidos con las instalaciones metalúrgicas actuales.

Estudio económico comparativo de los distintos procesos estudiados.

4.—COMPOSICION FISICA Y QUIMICA DE LOS MINERALES ASTURIANOS

4.1.—Minerales de los criaderos de Pola de Lena.

Están constituidos por REJALGAR, $S_2 As_2$, y CINABRIO, S Hg, que se encuentran en bolsadas en ganga caliza. Son minerales más blandos que los correspondientes a los criaderos de Mieres, con una dureza entre 3 y 4 de la escala MOHS y una densidad de 2,6.

Su composición química media es la correspondiente a la tabla I.

TABLA I

Análisis químico medio de los minerales de los criaderos de Pola de Lena.

Hg	0,48 a 0,80 %
As	0,50 a 1,20 %
S	0,70 a 1,10 %
Si O ₂	1,10 %
Al ₂ O ₃	3,40 %
Ca O	46,10 %
Hg O	1,20 %
Pérdida por calcinación	40,90 %

4.2.—*Minerales de los criaderos de Mieres.*

Están constituidos por ARSENOPIRITA (Mispikel) S₂Fe + As₂ Fe, juntamente con pirita de hierro y cinabrio en pequeñas o irregulares vetas en una ganga principalmente constituida por cuarzo. Son minerales muy duros. Dureza de la escala MOHS entre 6 y 7 y una densidad de 2,8. Su composición química media se detalla en la tabla II.

TABLA II

Análisis químico medio de los minerales de los criaderos de La Peña (Mieres)

Hg	0,20 a 0,50 %
As	0,10 a 0,50 %
S	0,60 a 1,90 %
Si O ₂	95,— %
Al ₂ O ₃	2,— %

Debido a que en este tipo de minerales de pirita arsenical el Fe está a menudo sustituido por Co y a veces también por Au, Ag, Ni, Sn o Pb en muchos criaderos como los de Sala (Suecia) y Montgomery (América), (5), hemos investigado la presencia de estos metales con resultados negativos.

4.3.—*Minerales de los criaderos de Arenas de Cabrales.*

Están constituidos por vetas de SULFATO DE BARIO con inclusiones de cinabrio y una ganga constituida principalmente por arcilla y óxido de hierro. La densidad media es de 3,5 por lo que la barita no es comerciable directamente, ya que se requiere una densidad mínima de 4,2 y aunque en alguna ocasión y por diversas empresas se trató de ponerla en explotación, ésta fue enseguida abandonada. En la tabla III se indica la correspondiente composición química.

TABLA III

Análisis químico medio de los minerales de Arenas de Cabrales

Hg	0,30 a 0,60 %
S O ₄ Ba	88 a 95 %
Si O ₂	3,40 %
Al ₂ O ₃	3,30 %
Fe ₂ O ₃	1,80 %

4.4.—*Minerales de los yacimientos en investigación de las laderas del Aramo.*

Están constituidos por masas de ganga caliza con bolsadas irregulares de cinabrio. En algunos casos estas bolsadas se encuentran también en areniscas. Son yacimientos muy irregulares cuyo estudio geológico ofrece grandes dificultades y no contienen arsénico a pesar de estar próximos a los de Soterraña y en terrenos de la misma formación geológica. (6). En la tabla IV se indica su composición química.

TABLA IV

Análisis químico medio de los minerales de los yacimientos en investigación del Aramo.

Hg	0,12 a 0,60 %
Ca O	54,50 %
Hg O	0,40 %
Fe ₂ O ₃	0,12 %
Pérdida por calcinación	43,10 %

SEGUNDA PARTE**ESTUDIO SOBRE LA CONCENTRACION DE LOS MINERALES ASTURIANOS DE MERCURIO Y SUS ACOMPAÑANTES DE ARSENICO Y BARIO****5.—CONCENTRACION POR FLOTACION DE LOS MINERALES DE MERCURIO.**

La flotación es un proceso físico-químico de separar sólidos finamente molidos en otros. Los últimos años ha adquirido gran incremento su empleo merced a los progresos alcanzados, tanto en la modernización de las instalaciones mecánicas como en los estudios de los diferentes procesos. Ello ha permitido volver rentables muchos yacimientos abandonados o mejorar las técnicas existentes en otros.

Las nociones generales de la flotación, como técnica de separación de los minerales, factores condicionantes de la marcha del proceso, instalaciones industriales, etc., son sobradamente conocidos y no hemos creído necesario incluirlos en este estudio.

Los primeros trabajos de la concentración por flotación de los minerales de cinabrio se efectuaron en el año 1919, según datos en "Bradlet N. Ovestrailver Bos. cuocs of California" asimismo se encuentran datos sobre los primeros trabajos de la flotación del cinabrio en el "Journal of Science and Technology" en el año 1921 y en el "Bureau State Mining" de Francia correspondiente al mismo año.

Gaudin en su libro general sobre flotación "Flotation", (7), estudia también la concentración por flotación de algunos minerales americanos de cinabrio, y recientemente en Rusia, (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15), en Italia, (16) (17) (18), Yugoslavia, (19), y Estados Unidos, (20) (21) (22), se realizaron estudios financiados en centros de investigación oficial sobre la concentración por flotación de sus tipos de minerales de cinabrio en orden a poder aprovechar los yacimientos más pobres atendiendo especialmente a poder resolver los problemas que crea la continua oscilación que presenta el precio del mercurio en los mercados internacionales. Debido a ello interesa a todos los países productores de minerales de mercurio tener perfectamente dominadas las técnicas de concentración por flotación y disponer de las instalaciones correspondientes para poder tratar grandes stocks de mineral en las épocas en que el precio internacional del mercurio se encuentra elevado, con lo que puede conseguirse grandes incrementos en los ingresos correspondientes.

La primera planta de flotación a escala industrial de minerales de cinabrio, fue instalada por "La Compañía de Mercurio de Saint Alto" y "La Beneficiadora del Mercurio, S. A.", en Sacatocas (México) en el año 1941.

En España, hasta el momento, no tenemos conocimiento de haberse efectuado la investigación correspondiente a la concentración por flotación de sus diferentes criaderos de minerales de cinabrio ni de haberse montado alguna instalación industrial con el mismo fin.

Respecto a los minerales complejos asturianos, tampoco tenemos conocimiento de haberse intentado su concentración y separación por flotación diferencial.

6.—INVESTIGACION DE LAS TECNICAS DE FLOTACION ADECUADAS A LOS MINERALES TIPO I (CRIADEROS DE SOTERRAÑA EN POLA DE LENA).

Estos minerales, según se indicó en la *tabla I* sobre su composición química, son muy ricos en arsénico, presente en forma de rejalgar, $S_2 As_2$, por lo que posteriormente se estudia una técnica para separar por flotación diferencial el rejalgar y el cinabrio, procediendo inicialmente a flotarlos conjuntamente con el fin de conseguir el máximo rendimiento en la recuperación del cinabrio.

Todos los ensayos de flotación, tanto simple como diferencial, se efectuaron con una colda de laboratorio tipo DENVER, con capacidad para cinco litros de pulpa. Potencia del motor 0,5 HP y 1.400 revoluciones por minuto. (Fig. 4). En todos los ensayos se empleó constantemente la proporción sólido/líquido siguientes: 1 kg. de mineral y 4 litros de agua, quedando una "pulpa" con el 20 % de sólidos.

Se estableció asimismo un tiempo constante en todas las pruebas de 2 minutos para el condicionado y 8 minutos para la flotación.

6.1.—Preparación del mineral.

La ganga de estos minerales está constituida especialmente por caliza, por lo que no es necesario someterlos a un desenlodado previo. Las distintas partidas a ensayar se molieron en un molino de bolas de laboratorio y se controló el tamaño de grano mediante un vibrador con una serie de mallas "Tyler"

En la fig. 5 se representa la influencia del tamaño de grano en la recuperación del mercurio, apreciándose que los mejores resultados se obtienen con moliendas hasta 48 mallas Tyler, y que una molienda excesiva tampoco es conveniente por disminuir la ley del concentrado a causa del arrastre de finos que se produce en la flotación. No obstante la influencia del tamaño de grano es relativamente pequeña, ya que puede apreciarse que en una molienda basta, el cinabrio se separa fácilmente. En la tabla V se indica la granulometría media empleada y la composición parcial de los diferentes tamaños de grano.

TABLA V

Granulometría media y composición parcial de los diferentes tamaños de grano del mineral tipo I con ley de 0,48 % de Hg y 0,80 % de As, empleando en la serie de pruebas con el mismo.

Tamiz Tyler Número	Peso %	Análisis %		Distribución %	
		Hg	As	Hg	As
> 48	0,00	—	—	—	—
60	36,40	0,30	0,66	22,70	30,00
65	32,50	0,35	0,68	23,60	27,60
80	12,20	0,32	0,66	8,10	10,00
110	2,30	0,32	0,52	1,50	1,49
115	1,60	0,40	0,38	1,30	0,26
< 115	17,00	1,42	1,98	42,80	40,74
	100,00	0,48	0,80	100,00	100,00

TABLA VI

Ensayos de flotación para determinar la influencia del tamaño de grano en la recuperación del cinabrio de los minerales tipo I.—Ley 0,48 % de Hg.

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Grado de molienda	% de recuperación
1	Condiciones constantes siguientes:	Molido a 48 Tyler	92
2	Colector: Etil-xantato 0,12 grs/kg.	Molido a 42 id.	90
3	Activante: SO ₄ Cu 0,10 gr/kg	Molido a 35 id.	88
4	Espumante: Ac. pino 0,03 g/k.	Molido a 32 id.	85
5	Temperatura: 21° C PH 7,5	Molido a 28 id.	85

Asimismo hemos apreciado que no tiene influencia en la recuperación del mercurio la variación de la densidad de la pulpa, habiéndose efectuado series de pruebas con "pulpas" de distintas densidades, sin variación de resultados.

6.2.—*Descripción de los datos operacionales en la flotación de este tipo de minerales.*

6.2.1.—*Influencia del PH.*

Se efectuaron una serie de pruebas inicialmente para determinar la influencia de PH de la pulpa en la recuperación del mercurio; todas ellas fueron hechas manteniendo condiciones fijas y variando solamente el PH.

Se utilizó mineral con una ley de 0,45 % de mercurio, usando como colector etil-xantato en la proporción de 0,12 grs. por cada kg. de mineral; como espumante aceite de pino en la proporción de 0,02 a 0,03 grs. por kg. de mineral; como activante sulfato de cobre en la proporción de 0,10 grs. por kg. de mineral y sin utilizar deprimentes del arsénico.

Los resultados obtenidos se indican en la fig. 5, pudiendo apreciarse en ella que las mejores condiciones de trabajo se encuentran en un PH de la pulpa sobre 7,5. En la tabla VII se indican igualmente los resultados correspondientes a la serie de ensayos.

De acuerdo con estos resultados, todos los ensayos siguientes para este tipo de mineral, se efectuaron a un PH de 7,5, así como las pruebas realizadas a escala semi-industrial.

TABLA VII

Ensayos de flotación para determinar la influencia del PH en la recuperación del SHy.
(Minerales tipo I.—Ley 0,48 % de Hg).

Ensayo n.º	Condiciones de flotación	PH	% recuperación
6	Condiciones constantes siguientes	2	20
7	Molienda: —48 Tyler	3	20
8	Colector: Etil-xantato 0,12 g/kg	4	35
9	Espumante: Ac. pino 0,03 gr/kg.	5	70
10	Activante: Sulfato de cobre 0,10 grs/kg.	6	70
11	Temperatura: 20° C	6,5	75
12		7	90
13		7,5	90
14		8	90
15		9	75
11		10	40

TABLA VIII

Ensayos de flotación para determinar la influencia de la temperatura
(Minerales tipo I.—Ley 0,48 %)

Ensayo n.º	Condiciones de flotación	Temperatura de la pulpa	% recuperación
12	Condiciones constantes siguientes:	2	75
13	Molienda: 48 Tyler	8	85
14	Colector: Etil-xantato 0,12 grs/kg.	14	70
15	Espumante: Ac. pino 0,03 g/kg.	20	88
16	Activante: Sulfato de cobre 0,10 grs/kg.	25	92
17	PH: 7,5	35	90
18		45	92
19		55	92
20		65	90

6.2.2.—*Influencia de la temperatura.*

Empleando las mismas condiciones que las utilizadas en los ensayos de PH y con éste a 7,5, se efectuaron una serie de pruebas para ver la influencia de la temperatura, variando ésta entre los 5 y los 60° C.

Los resultados obtenidos se indican en la fig. 6, pudiendo apreciarse en ella que la temperatura apenas tiene influencia en la flotación del cinabrio para este tipo de minerales, y los datos correspondientes a los ensayos en la tabla VIII.

6.2.3.—*Fijación de los reactivos más adecuados.*

Hemos estudiado como colectores los siguientes productos:

—Etil-xantato potásico.

—Amil-xantato potásico.

—Iso-propil-xantato potásico.

Observando en cada uno como varía el rendimiento en la recuperación del mercurio, al mantener fijas las restantes condiciones, y variar la adición de éstos; en la fig. 7 se indica la gráfica correspondiente a los resultados de la tabla IX.

Se utilizó como espumante aceite de pino y phoso-crosol, no apreciándose diferencias en cuanto a la utilización de uno u otro.

En la fig. 8 se indican los resultados obtenidos con ambos espumantes, según las cantidades añadidas, manteniendo fijo el tipo de colector, etil-xantato, y de activador, sulfato de cobre, así como el tiempo de flotación, PH, temperatura, etc., y en la tabla 10, los datos correspondientes a los ensayos.

En la flotación del cinabrio tiene decisiva importancia el empleo de un activador, debido a que tiene una tendencia a oxidarse fácilmente con el oxígeno del aire, por lo que es necesario activar la superficie oxidada del mineral para facilitar la acción del colector.

En las figuras 9 y 10 puede apreciarse la diferencia de resultados obtenidos en la recuperación del cinabrio y en la ley del concentrado, según que se emplee o no un activador.

En nuestros ensayos hemos utilizado el sulfato de cobre, nitrato de plomo y cloruro mercúrico en proporción de 0,1 grs. por cada kilo de mineral, y hemos mantenido fijas las restantes condiciones, o sea, empleando como colector etil-xantato, PH 7,5, etc.

TABLA IX

Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia del tipo y cantidad de colector en la recuperación del cinabrio
(Minerales tipo I.—0,48 % de Hy).

Ensayo n.º	Condiciones de flotación	Tipo de colector	Cantidad grs/kg.	% de recuperación
21	Condiciones fijas siguientes	Amil-xantato	0,08	50
22	Molienda: a 48 Tyler	id.	0,10	75
23	PH: 7,5	id.	0,12	90
24	Temperatura: 20° C	id.	0,16	90
25	Espumante: Ac. pino 0,03 gr/kg.	id.	0,20	90
26	Activador: SO ₄ Cu 0,10 gr/kg.	id.	0,26	88
27		id.	0,30	91
28		id.	0,35	90
25		id.	0,40	86
30		id.	0,44	88
31		Etil-xantato	0,08	46
32		id.	0,10	70
33		id.	0,12	84
34		id.	0,11	92
35		id.	0,20	90
36		id.	0,28	90
37		id.	0,32	91
38		id.	0,36	90
39		id.	0,40	88
40		id.	0,44	86
41		Iso-propil-xantato	0,08	42
42		id.	0,10	76
43		id.	0,12	90
44		id.	0,16	90
45		id.	0,24	90
46		id.	0,28	70
47		id.	0,32	88
48		id.	0,36	92
49		id.	0,40	90
50		id.	0,44	89

TABLA X

*Influencia del tipo y cantidad de espumante en la recuperación del cinabrio
(Minerales tipo I.—0,48 % Hg).*

Ensayo n.º	Condiciones de flotación	Espumante	grs/kg. espumante	% de recu- peración
76	Condiciones fijas siguientes	Ac. pino	0,01	60
77	Colector: Etil-xantato 0,12 gr/k.	id.	0,02	85
78	Activador: SO ₄ Cu 0,10 grs/kg.	id.	0,03	90
75	Temperatura: 22° C	id.	0,04	90
80	PH: 7,5	id.	0,05	76
81	Mineral molido a 48 Tyler	Phoso-cresol	0,01	70
82		id.	0,02	82
83		id.	0,03	89
84		id.	0,04	86
85		id.	0,05	85

TABLA XI

*Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia de la cantidad y tipo
de activador en la recuperación de cinabrio
(Minerales tipo I.—Ley 0,48 % Hg).*

Ensayo n.º	Condiciones de flotación	Tipo de activador	grs/kg. activador	% de recu- peración
51	Condiciones constantes siguientes	CS ₂ Hg	0,02	55
52	Colector: Etil-xantato 0,12 gr/kg.	id.	0,06	80
53	Espumante: Ac. de pino 0,03 gr/kg.	id.	0,10	92
54	PH: 7,5	—	0,15	92
55	Temperatura: 20° C	id.	0,20	90
56	Mineral molido a 48 Tyler	SO ₄ Cu	0,02	60
57		id.	0,06	82
58		id.	0,10	95
59		id.	0,15	93
60		id.	0,30	93
61		(NO ₃) ₄ Pb	0,02	50
62		id.	0,06	78
63		id.	0,10	85
64		id.	0,15	88
65		id.	0,20	86

TABLA XII

Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia de la cantidad de SO_4 Cu como activador en la ley del concentrado
(Minerales tipo I.—Ley 0,48 % de Hg).

Ensayo n.º	Condiciones de flotación	Tipo de activador	grs/kg. activador	Ley concentrado: Hy %
66	Condiciones constantes siguientes:	SO_4 Cu	0,02	22
67	Colector: Etil-xantato 0,12 g/k.	id.	0,04	28
68	Espumante: Ac. pino 0,03 grs/kg.	id.	0,06	28
69	PH: 7,5	id.	0,08	28
70	Temperatura: 20° C	id.	0,10	32
71	Mineral molido a 48 Tyler	id.	0,12	30
72		id.	0,14	32
73		id.	0,16	31
74		id.	0,18	30
75		id.	0,20	32

Los mejores resultados se obtuvieron con sulfato de cobre, tanto en el rendimiento de flotación como en la Ley del concentrado.

Hemos apreciado asimismo que en el rendimiento del activador influye notablemente el tiempo de activación, según se aprecia en los datos de la tabla XI, en la que se detallan las condiciones de una de las series de pruebas efectuadas.

TABLA XIII

Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia del tiempo de activación, empleando como activador SO_4 Cu en la recuperación del cinabrio y en la ley del concentrado.

(Minerales tipo I.—Ley 0,48 % de Hg).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Tiempo de activación	% de recuperación
86	Condiciones constantes siguientes	1 min.	85
87	Colector: Etil-xantato: 0,12 grs/kg.	2	84
88	Espumante: Aceite pino: 0,03 grs/kg.	3	87
89	Activador: SO_4 Cu: 0,10 grs/kg.	4	91
90	PH: 7,5	5	90
91	Temperatura: 21° C	6	92
92	Mineral molido a 48 Tyler	7	91
93		8	90
94		9	91
95		10	91

En esta primera fase de las investigaciones hemos centrado éstas en la recuperación del mercurio sin tener en cuenta el comportamiento del arsénico, que dejamos para la investigación simultánea objeto del capítulo 8; no obstante, hemos apreciado que el arsénico flota parcialmente con el cinabrio.

Asimismo dejamos el estudio de los deprimentes para dicho capítulo, ya que mediante el empleo de los mismos se consigue parcialmente disminuir el contenido de arsénico en el concentrado de cinabrio.

6.3.—*Descripción de los resultados obtenidos a escala semi-industrial.*

En una instalación compuesta por 8 celdas DENVER de 400 litros, hemos ensayado a escala semi-industrial diversas partidas de este tipo de mineral, con ley del 0,35 % de mercurio, molido a —48 mallas Tyler, granulometría en la tabla XIV, según las restantes condiciones siguientes:

TABLA XIV

Granulometría correspondiente al mineral tipo I con 0,47 % de Ley empleado en las pruebas a escala semi-industrial

Tamiz n.º	Peso %
> 48	0,00
60	30,70
65	29,12
80	18,30
110	2,40
115	2,30
< 115	17,08

6.3.1.—*Alimentación.*

30 % en peso de sólidos.

6.3.2.—*P H.*

7,5 corregido con carbonato sódico.

6.3.3.—*Temperatura.*

18 a 23° centígrados.

6.3.4.—*Reactivos.*

Colector.—Etil-xantato, 0,15 grs/kg.

Espumante.—Aceite de pino, 0,02 grs/kg.

Activador.—Sulfato de cobre, 0,10 grs/kg.

Se obtuvieron concentrados en la salida del primer desbaste del orden de 10 a 12 % de Hg y de 28 a 35 % en el concentrado final.

Los estériles fueron del orden del 0,03 a 0,05 en Hg.

En la fig. 11 se representa el esquema de esta instalación, así como los resultados obtenidos en cada una de sus fases.

6.4.—*Flowshest para una instalación industrial.*

En la fig. 12 se representa el esquema más apropiado a una instalación industrial de tipo medio, 40/50 tons. por jornada de 8 horas, y se fijan las condiciones de molienda e instalaciones para la misma, dilución en condicionadores PH, reactivos, etc., de acuerdo con los resultados obtenidos en las anteriores investigaciones detalladas.

De acuerdo con la disposición actual de las celdas de flotación para ser adaptadas a diversas combinaciones de los circuitos, éstos podrían variarse para aumentar la ley del concentrado, aunque consideramos que la detallada es la más favorable para obtener un elevado rendimiento en la recuperación del cinabrio.

7.—INVESTIGACION DE LAS TECNICAS DE FLOTACION MAS ADECUADAS A LOS MINERALES TIPO II (CRIADEROS DE LA PEÑA EN MIERES).

Estos minerales (ver composición química en la tabla II), son más pobres en arsénico que los de los criaderos de Pola de Lena, estando este principalmente en forma de MISPIKEL, $Fe S_2$, $Fe As_2$. Inicialmente, se procedió a investigar la técnica más apropiada para separar por flotación el cinabrio, dejando para posteriores estudios la separación por flotación diferencial del cinabrio y mispikel.

En todos los ensayos se mantuvieron las mismas condiciones de densidad de la pulpa que en los anteriores, o sea 1 kg. de mineral por 4 litros de agua; igualmente se mantuvieron fijos los tiempos de "condicionado" y flotación y el grado de molienda en todas las pruebas.

7.1.—*Preparación de los minerales para la flotación.*

La ganga de estos minerales está constituida principalmente por cuarzo, con poca arcilla, no es imprescindible, pero conviene un desenlodado previo, conduciéndose con él mejor la flotación y aumentando algo las leyes de los concentrados con la misma. Las muestras para los ensayos efectuados, así como para las pruebas a escala semi-industrial se tomaron lavando previamente el mineral con agua.

El tamaño de grano más apropiado resultó igualmente el —48 Tyler y en la tabla XIII se indica la granulometría media del mineral en los ensayos efectuados.

TABLA XV

Granulometría media y composición parcial de los diferentes tamaños de grano de mineral tipo II, Ley 0,35 % de Hg y 0,19 % de As, empleando en la serie de pruebas con el mismo

Tamiz Tyler Número	Peso %	Análisis %		Distribución %	
		Hg	As	Hg	As
48	0,00	—	—	—	—
60	30,40	0,20	0,12	18,47	19,90
65	32,30	0,36	0,20	34,32	34,00
80	18,1	0,42	0,25	22,82	24,50
110	16,10	0,40	0,24	18,60	20,10
115	1,40	0,66	0,87	2,44	0,70
115	1,70	0,67	0,89	2,35	0,80

En la fig. 13 se indica la influencia del tamaño de grano en la recuperación del cinabrio, muy similar a la de los minerales de los criaderos de Pola de Lena, y en la tabla XVI los resultados correspondientes.

TABLA XVI

Ensayos de flotación para determinar la influencia del tamaño de grano en la recuperación del SHg en los minerales tipo II. Ley 0,35 % de Hg.

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Grado de molienda	% de recuperación
96	Condiciones constantes siguientes: a	—48 Tyler	90
97	Colector: Amil-xantato; 0,15 grs/kg	—42 "	90
98	Activante: Sulfato de cobre: 0,12 grs/kg.	—35	90
99	Espumante: Aceite de pino: 0,03 grs/kg.	—32	88
100	Temperatura: 20/22° C. PH: 7,5	—28	82

7.2.—*Descripción de los datos operacionales en la flotación. Influencia del pH.*

7.2.1.—Debido a las aguas ácidas que discurren por la mina, estos minerales de no estar muy lavados, dan una pulpa ligeramente ácida. PH 5,5, por ello siempre necesitan una corrección con carbonato sódico.

Para encontrar las condiciones de PH más favorables se efectuaron una serie de pruebas, empleando mineral con una ley del 0,35 % de Hg y manteniendo fijas las restantes condiciones, es decir, empleando como colector amil-xantato en la proporción de 0,10 grs por kg de mineral, como espumante aceite de pino, 0,2 a 0,3 grs por kg y sin utilizar activantes ni deprimentes.

Los resultados obtenidos se indican en la fig. 14, en la que puede apreciarse que las mejores condiciones de PH para estos minerales es de 7,5 a 7,9, valores que se tomaron como base para los sucesivos ensayos.

TABLA XVII

Ensayos de flotación para determinar la influencia del PH (Minerales tipo II.—Ley 0,35 % Hg.)

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	PH	% recuperación
101	Condiciones constantes siguientes:	3	40
102	Colector: Amil-xantato: 0,15 grs/kg.	4	40
103	Activante: SO ₄ Cu: 0,12 grs/kg.	5	42
104	Espumante: Aceite de pino 0,03 grs/kg.	6	58
105	Temperatura: 20/22° C	7	89
106	Mineral molido a —48 Tyler	8	91
107		9	80
108		10	76
109		11	52
110		12	52

7.2.2. Influencia de la temperatura.

Se confirmaron los resultados obtenidos en los ensayos efectuados con el mineral de Pola de Lena, apreciándose que la temperatura no tiene influencia en la recuperación del cinabrio. Resultados en la fig. 15. Datos en la tabla XVIII.

TABLA XVIII

Ensayos de flotación para determinar la influencia de la temperatura en la recuperación del cinabrio (Minerales tipo II.—Ley 0,15 % de Hg.)

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Temperatura	% de recuperación
111	Condiciones constantes siguientes:	2	78
112	Condicionado: Amil-xantato: 0,15 gr/kg.	6	80
113	Activador: SO ₄ Cu: 0,10 gr/kg.	10	91
114	Espumante: Aceite de pino 0,03 gr/kg.	14	90
115	PH: 7,8	20	92
116	Mineral molido a —48 Tyler	24	92
117		30	91
118		40	92
119		50	92
120		60	92

7.2.3.—Fijación de los reactivos más adecuados.

Se ensayó como colector etil-xantato, amil-xantato e iso-propil-xantato. En las figuras 16, 17 y 18 se indica gráficamente el comportamiento de cada uno de ellos, apreciándose que los mejores resultados se obtienen con amil-xantato en proporción próxima a 0,12 grs. por kg. de mineral. En la tabla XIX se expresan los resultados obtenidos en la serie de ensayos de flotación correspondientes.

TABLA XIX

Ensayos de flotación para determinar la influencia del tipo y cantidad de colector en la recuperación del cinabrio (Minerales tipo II.—Ley 0,35 % Hg).

Ensayo n.º	Condiciones de flotación	Tipo de colector	grs colector x kg de mineral	% de recuperación
121	Condiciones constantes siguientes:	Etil-xantato	0,04	35
122	Activador: SO ₄ Cu: 0,10 grs/kg.	id.	0,06	42
123	Espumante Ac. pino: 0,03 grs/kg.	id.	0,08	42
124	PH: 7,8	id.	0,10	60
125	Temperatura: 21° C	id.	0,12	80
126	Mineral molido a —48 Tyler	id.	0,14	82
127	—	id.	0,20	81
128		id.	0,25	82
129		id.	0,30	80
130		id.	0,40	82
131		Iso-propil-xantato	0,04	82
132		id.	0,66	38
133		id.	0,08	42
134		id.	0,10	41
135		id.	0,12	78
136		id.	0,14	76
137		id.	0,20	85
138		id.	0,25	84
139		id.	0,30	84
140		id.	0,40	82
141		Amil-xantato	0,04	60
142		id.	0,06	80
143		id.	0,08	88
144		id.	0,10	90
145		id.	0,12	92
146		id.	0,14	91
147		id.	0,20	92
148		id.	0,25	86
149		id.	0,30	82
150		id.	0,40	82

En la figura 19 se indican los resultados obtenidos con los espumantes utilizados, aceite de pino y phoso-cresol, apreciándose comportamiento muy similar, y los resultados de los ensayos en la tabla XX.

Se ensayó la utilización de tres activadores, sulfato de cobre, cloruro mercúrico y nitrato de plomo, obteniéndose los resultados mejores con sulfato de cobre y cloruro mercúrico; los datos correspondientes se indican en la fig. 20 y en la fig 21 puede apreciarse el rendimiento según se emplee o no un activador.

Las pruebas se efectuaron, igual que en la anterior serie, manteniéndose fijas las condiciones no investigadas, y los tiempos de activación y flotación.

TABLA XX

Ensayos de flotación efectuados para determinar el tipo y cantidad de espumante más apropiado a los minerales tipo II.—Ley 0,35 % de Hg).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Espumante	grs/kg	% recu- peración
151	Condiciones constantes siguientes:	Aceite pino	0,005	62
152	Colector: Amil-xantato: 0,15 grs/kg.	id.	0,008	68
153	Activador: SO ₄ Cu: 0,10 grs/kg.	id.	0,010	90
154	PH: 7,8	id.	0,015	92
155	Temperatura: 22° C	id.	0,020	86
156	Mineral molido a —48 Tyler	id.	0,025	72
157		id.	0,030	72
158		id.	0,035	71
159		id.	0,040	70
160		id.	0,050	72
161		Phoso-cresol	0,005	60
162		id.	0,008	65
163		id.	0,010	86
164		id.	0,015	89
165		id.	0,020	82
166		id.	0,025	71
167		id.	0,030	72
168		id.	0,035	74
169		id.	0,040	76
170		id.	0,050	70

TABLA XXI

Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia del tipo y cantidad de activador en la ley del concentrado. (Minerales tipo II.—Ley 0,35 % de Hg).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Activador	grs/kg	% recuperación
171	Condiciones constantes siguientes:	Cl ₂ Hg	0,06	71
172	Colector: Amil-xantatos 0.15 grs/kg.	id.	0,08	76
173	Espumante: Aceite pino	id.	0,10	88
174	PH: 7,8	id.	0,12	90
175	Temperatura: 21° C	id.	0,14	90
176	Mineral molido a —48 Tyler	id.	0,16	88
177		id.	0,18	86
178		id.	0,20	85
179		id.	0,25	86
180		id.	0,30	82
181		SO ₄ Cu	0,06	66
182		id.	0,08	78
183		id.	0,10	91
184		id.	0,12	90
185		id.	0,14	89
186		id.	0,16	90
187		id.	0,18	88
188		id.	0,20	86
189		id.	0,25	90
190		id.	0,30	86
191		(NO ₃) Fe	0,06	62
192		id.	0,08	68
193		id.	0,10	75
194		id.	0,12	80
195		id.	0,14	82
196		id.	0,16	81
197		id.	0,18	81
198		id.	0,20	83
199		id.	0,20	83
199		id.	0,25	80
200		id.	0,30	80

TABLA XXII

Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia del tipo y cantidad de activador en la ley del concentrado. (Minerales tipo II. Ley 0,35%)

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Activador	grs/kg	Ley concentrado
201	Condiciones constantes siguientes	Cl ₂ Hg	0,06	18
202	Colector: Amil-xantato 0,15 gr/kg.	id.	0,08	18
203	Espumante: Aceite de pino	id.	0,10	22
204	PH: 7,8	id.	0,12	25
205	Temperatura: 21° C	id.	0,14	24
206	Mineral molido a —48 Tyler	id.	0,16	24
207		id.	0,18	25
208		id.	0,20	23
209		id.	0,25	24
210		id.	0,30	16
211		SO ₄ Cu	0,06	19
212		id.	0,08	31
213		id.	0,10	32
214		id.	0,12	31
215		id.	0,14	30
216		id.	0,16	31
217		id.	0,18	31
218		id.	0,20	30
219		id.	0,25	16
220		id.	0,30	19
221		(NO ₃) Pb	0,06	20
222		id.	0,08	23
223		id.	0,10	23
224		id.	0,12	21
225		id.	0,14	20
226		id.	0,16	22
227		id.	0,18	23
228		id.	0,20	20
229		id.	0,25	22
230		id.	0,30	21

7.3.—*Pruebas efectuadas a escala semi-industrial.*

En la misma instalación industrial empleada para efectuar las pruebas a escala semi-industrial con el mineral de Pola de Lena, se ensayaron estos minerales para confirmar los resultados obtenidos en el laboratorio; el mineral tenía una ley del 0,32 % de Hg, fue molido a —48 Tyler, dando la granulometría de la tabla XXIII, y las restantes condiciones fueron las siguientes.

TABLA XXIII

Granulometría correspondiente al mineral tipo II, con 0,35 % de Hg empleado en las pruebas a escala semi-industrial.

Tamiz n.º	Peso %
> 48	0,00
60	36,10
65	32,40
80	18,70
110	7,30
115	3,40
< 115	2,10

7.3.1.—*Alimentación.*

30 % de sólidos.

7.3.2.—*PH.*

7,8 corregido desde 5,7, que tiene la pulpa originalmente mediante carbonato sódico.

7.3.3.—*Temperatura.*

18 a 22° centígrados.

7.3.4.—*Reactivos.*

Colector.—Amil-xantato, 0,12 grs/kg.

Espumante.—Aceite de pino, 0,03 grs/kg.

Activante.—Sulfato de cobre, 0,10 grs/kg.

Se obtuvieron concentrados a la salida del desbaste del orden de 8 a 10 % de Hg y de 28 a 32 % de Hg en el concentrado final.

Los estériles fueron del orden de 0,04 % de Hg.

En la fig. 22 se representa el esquema de la instalación y los resultados parciales obtenidos.

7.4.—*Flowshest para una instalación industrial.*

En la fig. 23 se representa el esquema considerado más apropiado, de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio y a escala semi-industrial, para una instalación de tipo medio y se fijan las condiciones y reactivos más apropiados, de acuerdo igualmente con los resultados obtenidos.

La instalación de molienda correspondiente se ha reformado de acuerdo con la experiencia obtenida sobre la dureza de la ganga de estos minerales, muy superior a la de los correspondientes a Pola de Lena.

8.—INVESTIGACION DE LAS TECNICAS DE FLOTACION MAS ADECUADAS A LOS MINERALES TIPO III. (CRIADEROS DE BARITA CINABRICA DE ARENAS DE CABRALES).

Estos minerales, (composición química en tabla III) están constituidos por cinabrio, sulfato de bario, arcilla y óxido de hierro; inicialmente se estudió la técnica más adecuada para separar el cinabrio que detallamos a continuación y más adelante la técnica para aprovechar la barita, concentrándola por flotación y haciéndola comercial.

Todos los ensayos se efectuaron con pulpa constituida por 1 kg. de mineral y 4 litros de agua, estableciéndose un tiempo constante de 2 minutos para el condicionamiento y 8 minutos para la flotación.

8.1.—Preparación del mineral.

Es necesario un desenlodado previo, debido a la constitución del mineral, con bastante proporción de arcilla; la operación de desenlodado no ofrece dificultad debido a la elevada densidad de la masa constituida por el sulfato de bario y cinabrio.

Por tratarse de un mineral blando, la molienda tampoco ofrece dificultades, antes al contrario, al producirse con facilidad una elevada proporción de finos, afecta a la ley del concentrado de cinabrio, disminuyéndola, y al consumo de reactivos, elevándolo; por ello los mejores resultados se obtuvieron con granulometría según la tabla XXVI.

En la fig. 24 se representa la influencia del grado de molienda en la ley del concentrado de cinabrio, y en la fig. 25 la influencia del tamaño de grano en la recuperación del cinabrio, y en las tablas XXIV y XXV los resultados de los ensayos correspondientes.

TABLA XXIV

Ensayos de flotación para determinar la influencia del grado de molienda en la ley del concentrado. (Minerales tipo III.—Ley 0,50 % de Hg y 86 % de SO₄ Cu).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Molido a	% de Hg en el concentrado
231	Condiciones fijas siguientes:	> 12 mallas Tyler	28,5
232	Colector: Etil-xantato: 0,2 g/kg.	14	28,2
233	Espumante: Ac. de pino: 0,03 g/kg.	16	27,4
234	PH: 7	20	29,1
235	Temperatura: Ambiente.	24	29,7
236		28	24,3
237		32	22,1
238		35	19,3
239		42	16,1
240		< 48	16,1

TABLA XXV

Ensayos de flotación para determinar la influencia del tamaño de grano en la recuperación del cinabrio. (Minerales tipo III.—Ley 0,50 % de Hg y 86 % de SO₄ Cu)

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Moldeo a	% recuperación
241	Condiciones fijas siguientes:	> 12 mallas Tyler	75
242	Colector: Etil-xantato: 0,12 gr/kg.	14	78
243	Espumante: Ac. de pino: 0,03 gr/kg.	16	78
244	PH: 7	20	80
245	Temperatura: Ambiente	24	80
246		28	82
247		32	88
248		35	93
249		42	95
250		< 48	95

8.2.—*Descripción de los datos operacionales en la flotación.*

Todos los ensayos se efectuaron después de someter el mineral a un desendodado, con granulometría media igual a la de la tabla XXVI, y manteniendo constante la densidad de la pulpa, formada por 1 kilo de mineral y 4 litros de agua, y los tiempos de condicionado y flotación.

TABLA XXVI

Granulometría media y composición parcial de los diferentes tamaños de grano del mineral tipo III, formado por barita con cinabrio, con 85 % de SO₄ Ba y 0,56 % de Hg.

Tamiz Tyler	Peso %	Análisis		Distribución %	
		Hg	SO ₄ Ba	Hg	SO ₄ Ba
> 35	0,00	—	—	—	—
42	2,40	0,10	88	0,45	2,20
48	3,80	0,10	86	0,65	3,70
60	13,50	0,32	87	7,70	15,70
65	38,30	0,55	85	38,90	38,30
80	22,00	0,68	84	26,80	21,40
< 80	20,00	0,75	80	25,50	18,70
	100,00	0,56	85	100,00	100,00

8.2.1.—Fijación del PH.

Para encontrar las condiciones más favorables de PH a este tipo de minerales se efectuaron una serie de pruebas, empleando muestras de mineral con ley del 0,60 % de Hg y 86 % de SO_4 Ba y manteniendo fijas las restantes condiciones de la flotación, es decir, usando como colector amil-xantato en la proporción de 0,15 grs/kg. de mineral, como espumante aceite de pino en la proporción de 0,2 grs/kg. y sin utilizar activantes ni deprimentes.

En la fig. 26 se indica la afluencia del PH en la flotación de este tipo de minerales, en la que puede apreciarse que las mejores condiciones se encuentran a PH de 7 a 7,5, valores que se tomaron para sucesivos ensayos, y en la tabla XXVII los resultados de los ensayos correspondientes.

TABLA XXVII

Ensayos de flotación para determinar la influencia del PH en la recuperación del cinabrio de los minerales tipo III.—Ley 0,60 % de Hg y 85 % de SO_4 Ba.

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	PH	% de recuperación
251	Condiciones constantes siguientes:	3	80
252	Amil-xantato: 0,15 grs/kg.	4	82
253	Sulfato de cobre: 0,10 grs/kg.	5	85
254	Aceite de pino: 0,03 grs/kg.	6	85
255	Temperatura: Ambiente	6,5	84,5
256	Molido a 35 Tyler	7	93
257		7,5	95
258		8	93
259		9	91
260		10	91

8.2.2.—Influencia de la temperatura.

Tampoco influye la temperatura en la flotación de este tipo de minerales, obteniéndose idénticos resultados que en los ensayos efectuados con los tipos I y II (Figs. 6 y 15).

8.2.3.—Fijación de los reactivos más adecuados.

Se estudió separadamente el comportamiento de la flotación también con etil-xantato, iso-propil-xantato y amil-xantato.

En la fig. 27 se indica el comportamiento de cada uno en la recuperación de cinabrio, en función de la cantidad de reactivo, obteniéndose los mejores resultados con amil-xantato en la proporción de 0,18 grs por kilo de mineral; se aprecia un aumento en el consumo de colector al comparar este mineral con los anteriormente estudiados de los criaderos de Pola de Lena y Mieres, siendo ello debido

a que los lodos producidos en la molienda de la barita se adhieren a los granos de cinabrio y aumentan su masa. En la tabla XXVIII se detallan los resultados de los ensayos correspondientes.

Al ensayar los espumantes más apropiados, se confirmó que va muy bien el aceite de pino, comparándole con phoso-cresol, aunque este produce una espuma menuda y homogénea que da lugar a leyes más elevadas del concentrado de cinabrio. Para efectuar los ensayos de fijación del espumante más apropiado se mantuvieron fijas las restantes condiciones, amil-xantato como colector en la proporción de 0,18 grs por cada kilo de mineral, sulfato de cobre como activador en la proporción de 0,12 grs por cada kilo; PH de 7,5 y temperatura de 20° C.

También se utilizó como espumante alcohol exílico, obteniéndose con él muy buenos resultados. En la fig. 28 se expresa gráficamente el comportamiento de los distintos espumantes en función de la recuperación de cinabrio, datos que en nuestros ensayos consideramos como fundamentales, ya que el obtener mayor proporción de cinabrio en la ley del concentrado se consigue fácilmente con más relevados, y en la tabla XXIX los resultados de los ensayos correspondientes.

TABLA XXVIII

Ensayos de flotación para determinar la influencia del tipo y cantidad del colector en la recuperación del cinabrio. (Minerales tipo III, ley 0,60 % de Hg y 85 % SO₄Ba)

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Colector	grs/kg	% recuperación
261	Condiciones constantes siguientes:	Etil-xantato	0,05	65
262	Activador: SO ₄ Cu: 0,10 grs/kg.	id.	0,08	82
263	Espumante: Ac. pino 0,03 grs/kg.	id.	0,12	82
264	PH: 7,5	id.	0,16	90
265	Temperatura: 22° C	id.	0,20	94
266	Molido a —35 Tyler	id.	0,25	93
267		id.	0,30	94
268		id.	0,35	92
269		id.	0,40	93
270		id.	0,45	94
271		Amil-xantato	0,05	79
272		id.	0,08	85
273		id.	0,12	89
274		id.	0,16	94
275		id.	0,20	94
276		id.	0,25	93
277		id.	0,30	94
278		id.	0,35	91
279		id.	0,40	90
280		id.	0,45	92

Continúa tabla XXVIII.

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Colector	grs/kg	% recuperación
281		Iso-propil-xantato	0,05	59
282		id.	0,08	64
283		id.	0,12	88
284		id.	0,16	90
285		id.	0,20	92
286		id.	0,25	91
287		id.	0,30	90
288		id.	0,35	88
289		id.	0,40	93
290		id.	0,45	90

TABLA XXIX

Ensayos de flotación para determinar la influencia del tipo y cantidad de espumante en la recuperación del cinabrio (Minerales tipo III ley 0,60 % Hg. y 85 % SO₄ Ba)

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Espumante	grs/kg	% recuperación
291	Condiciones fijas constantes:	Aceite pino	0,01	62
292	Colector: Amil-xantato 0,18 grs/kg.	id.	0,02	88
293	Activador: SO ₄ Cu 0,12 grs/kg.	id.	0,03	93
294	PH: 7,5	id.	0,10	92
295	Temperatura: 20° C	id.	0,15	92
296	Molido a —35 Tyler	id.	0,20	90
297		Phoso-cresol	0,01	60
298		id.	0,02	85
299		id.	0,03	90
300		id.	0,10	93
301		id.	0,15	90
302		id.	0,20	88
303		Alcohol exílico	0,01	74
304		id.	0,02	92
305		id.	0,03	93
306		id.	0,10	90
307		id.	0,15	92
308		id.	0,20	93

Se estudiaron como activantes sulfato de cobre, cloruro mercúrico y nitrato de plomo, no apreciándose prácticamente diferencias en el empleo de uno u otro; tampoco se encuentra gran diferencia en el empleo o no del activador; en la fig. 29 se indican los resultados de varias pruebas efectuadas empleando cada uno de los

itados reactivos, y manteniendo constantes las restantes condiciones, amil-xantato co-lector en la proporción de 0,18 grs por cada kg y aceite de pino como espumante; PH de 7,5 y 20° C de temperatura. En la tabla XXX se detallan los resultados de los ensayos correspondientes.

TABLA XXX

*Ensayos de flotación para determinar la influencia del tipo y cantidad de activador en la recuperación del cinabrio
(Minerales tipo III, ley 0,60 % de Hg y 85 % de SO₄ Ba).*

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Activador	grs/kg	% recuperación	Ley del concentrado
309	Condiciones constantes siguientes:	SO ₄ Cu	0,06	71	20
310	Colector: Amil-xantato 0,18 g/kg.	id.	0,08	89	28
311	Espumante: Ac. de pino 0,03 g/kg.	id.	0,10	93	35
312	PH: 7,5	id.	0,14	91	34
313	Temperatura: Ambiente	id.	0,18	92	32
314	Molido a —35 Tyler	id.	0,22	90	34
315		id.	0,24	92	32
316		id.	0,28	90	31
317		id.	0,32	90	32
318				89	30
319		Cl Hg	0,06	66	22
320		id.	0,08	69	26
321		id.	0,10	88	29
322		id.	0,14	86	32
323		id.	0,18	89	31
324		id.	0,22	86	30
325		id.	0,24	87	30
326		id.	0,28	85	25
327		id.	0,32	84	30
328		id.		82	30
329		(NO ₃) ₂ Pb	0,06	67	21
330		id.	0,08	64	24
331		id.	0,10	88	26
332		id.	0,14	89	30
333		id.	0,18	82	29
334		id.	0,22	85	30
335		id.	0,24	83	28
336		id.	0,28	80	27
337		id.	0,32	81	29
338		id.	0,33	80	29

7.3.—*Ensayos escala semi industrial.*

En la misma instalación industrial constituidas por 8 celdas DENVER de 400 litros, se efectuaron pruebas para confirmar la flotación del cinabrio siguiendo las indicaciones obtenidas en los anteriores ensayos. El mineral empleado tenía una ley del 0,56 % de Hg con la granulometría correspondiente a la tabla XXXI y las restantes condiciones siguientes:

7.3.1.—*Alimentación.*

30 % de sólidos.

7.3.2.—*PH.*

7,5 corregido con carbonato sódico.

7.3.3.—*Temperatura.*

20/23° centígrados.

7.3.4.—*Reactivos.*

Amil-xantato en la proporción de 0,18 grs por cada kilo de mineral, como colector.

Aceite de pino en la preparación de 0,03 grs por kilo de mineral.

Sulfato de cobre en la proporción de 0,12 grs por kilo de mineral, como activador.

Se obtuvieron fácilmente pre-concentrados del orden del 12 al 15 % de Hg y concentrado final con el 32/34 % de Hg; los estériles contenían 0,05 % de Hg.

TABLA XXXI

Granulometría media del mineral tipo III, con una ley de 0,56 % de Hg, empleado en las pruebas a escala semi-industrial.

Tamiz Tyler n.º	
> 35	0,00
42	3,10
48	3,60
60	12,40
65	35,70
80	30,20
< 80	15,00

En la fig. 30 se representa gráficamente los circuitos adoptados en la instalación y los resultados parciales y finales.

8.4.—*Flowshest para una instalación industrial.*

En la fig. 31 se representa la disposición que se considera más apropiada para una instalación industrial; teniendo en cuenta la facilidad de molienda de

estos minerales se proyecta una instalación sencilla, a la que se antepone un tromel desenlodador para separar la arcilla que lleva consigo este tipo de mineral. Esta instalación puede ser útil en la práctica cuando por motivos económicos no interese recuperar el sulfato de bario; posteriormente se efectúa un estudio completo para recuperar simultáneamente el cinabrio y enriquecer la barita por flotación, proceso que tiene amplio interés económico para un aprovechamiento rentable de estos criaderos.

9.—INVESTIGACION DE LAS TECNICAS MAS APROPIADAS PARA LA FLOTACION DE LOS MINERALES TIPO IV (BRAÑALAROSA-ARAMO).

Estos minerales están constituidos por una ganga de caliza, no tienen arsénico (Composición química en la tabla IV) ni arcilla, por lo que no necesitan desenlodado previo; su flotación es fácil, siguiendo cualquiera de las técnicas anteriormente descritas para los otros tres tipos; se ha considerado su estudio por haber otras zonas en investigación, con ganga similar, en las comarcas de Aller e Infiesto.

9.1.—Preparación del mineral.

Se efectuaron los ensayos con la granulometría indicada en la tabla XXXII y según se indicó, sin desenlodar el mineral.

9.2.—Fijación del PH.

Las condiciones de PH más favorables resultaron asimismo de 7 a 7,5. En la fig. 32 se indica la influencia del PH en la flotación de este tipo de mineral y en la tabla XXXIII los resultados correspondientes.

TABLA XXXII

Granulometría media y composición parcial de los diferentes tamaños de grano del mineral tipo IV empleado en las series de ensayos con el mismo (Ley 0,80 % Hg).

Tamiz Tyler n.º	Peso %	Hg %	Distribución %
> 48	0,00	—	—
60	3,20	0,20	0,80
65	4,1	0,28	1,40
80	15,8	0,55	10,40
110	28,3	0,56	19,50
115	36,4	0,88	41,10
< 115	12,2	1,84	26,80
	100,0	0,80	100,00

TABLA XXXIII

Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia del PH en la recuperación del cinabrio de los minerales tipo IV (Ley 0,80 % Hg).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	PH	% recuperación
339	Condiciones constantes siguientes:	4	62
340	Amil-xantato: 0,12 grs/kg.	5	66
341	Aceite pino: 0,03 grs/kg.	6	82
342	SO ₄ Cu: 0,10 grs/kg.	6,5	88
343	Temperatura: Ambiente	7	93
344	Mineral molido a -48 mallas Tyler	7,5	93
345		8	80
346		9	46

9.3.—*Influencia de la temperatura.*

No se apreció diferencia en el rendimiento de la flotación ni en la ley de los concentrados al variar la temperatura, por lo que se efectuaron todas las pruebas a la temperatura ambiente en lo sucesivo, de la misma forma que en los ensayos con los anteriores minerales.

9.4.—*Fijación de los reactivos más adecuados.*

Se siguió una técnica similar a la de los anteriores ensayos, empleando etil-xantato e iso-propil-xantato como colectores, comprobándose que el amil-xantato proporcionaba también los mejores resultados. En la fig. 33 se expresan éstos gráficamente y en la tabla XXXIV se dan los correspondientes resultados.

Como espumante se confirmó el buen comportamiento del aceite de pino, comparado con el phoso-cresol. Como activador se comprobó el buen comportamiento del sulfato de cobre y del cloruro mercuríco, recomendándose aquél en plantas industriales por su mayor economía.

9.5.—*Pruebas a escala semi-industrial.*

En una batería de ocho celdas DENVER se efectuaron los ensayos a escala semi-industrial, empleando mineral con ley del 0,8 % de mercurio, granulometría según tabla XXXII y las restantes condiciones siguientes:

9.5.1.—*Alimentación.*

30 % de sólidos.

9.5.2.—*PH y temperatura.*

PH 7, el formado directamente por el mineral y el agua y temperatura ambiente, variable, sin notar diferencias en la marcha de la concentración.

TABLA XXXIV

Ensayos de flotación efectuados para determinar la influencia del tipo y cantidad de colector empleado en la recuperación de cinabrio de los minerales tipo IV (Ley 0,80 % de Hg.)

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	Colector	grs/kg	% recuperación
347	Condiciones constantes siguientes:	Amil-xantato	0,04	50
348	Aceite de pino: 0,03 grs/kg.	id.	0,06	65
349	SO ₄ Cu: 0,10 grs/kg.	id.	0,08	68
350	PH: 7,50	id.	0,10	92
351	Temperatura: Ambiente	id.	0,15	91
352	Mineral molido a —48 Tyler	id.	0,20	93
353		id.	0,25	92
354		id.	0,30	92
355		id.	0,35	91
356		id.	0,40	93
357		Etil-xantato	0,04	60
358		id.	0,06	68
359		id.	0,08	73
360		id.	0,10	90
361		id.	0,15	91
362		id.	0,20	90
363		id.	0,25	92
364		id.	0,30	90
365		id.	0,35	91
366		id.	0,40	91
367		Iso-propil-xantato	0,04	62
368		id.	0,06	68
369		id.	0,08	66
370		id.	0,10	88
371		id.	0,15	89
372		id.	0,20	88
373		id.	0,25	80
374		id.	0,30	86
375		id.	0,35	82
376		id.	0,40	88

9.5.3.—*Reactivos.*

Colector.—Amil-xantato en la proporción de 0,12 grs/kg de mineral.

Espumante.—Aceite de pino en la proporción de 0,02 a 0,03 grs/kilo.

Activador.—Sulfato de cobre en la proporción de 0,12 grs/kg de mineral.

Se obtuvieron concentrados del orden de 14/17 % de Hg en el pre-concentrado y del 34/36% en el concentrado final; los estériles contenían del orden de 0,03 % de Hg.

En la fig. 34 se representa la disposición de los circuitos adoptados y los resultados parciales y totales correspondientes.

9.6.—*Flowsheet para una instalación industrial.*

Teniendo en cuenta que estos minerales apenas necesitan desenlodado, así como la dureza de la ganga formada por caliza, se representa en la fig. 34 la instalación industrial considerada como más adecuada y que puede considerarse como típica para los yacimientos de minerales, constituidos únicamente por bolsadas de mineralización de cinabrio en masas calizas y de las que existen varias zonas en investigación en nuestra región.

10.—FLOTACION DIFERENCIAL DE LOS MINERALES TIPO I (POLA DE LENA).—SEPARACION POR FLOTACION DEL REJALGAR Y EL CINABRIO.

Estos minerales están constituidos por REJALGAR S_2 As_2 en la proporción de 2 a 2,5 % y CINABRIO en proporción de 0,6 a 1 %, con ganga caliza; anteriormente hemos estudiado la flotación del cinabrio, que arrastra consigo en el concentrado parte del arsénico; en los trabajos que detallamos a continuación estudiamos la separación por flotación diferencial de ambos compuestos.

Flotación diferencial es aquella en que se emplean agentes selectivos que permiten separar los distintos componentes del mineral; sus técnicas se han desarrollado recientemente por aplicación de nuevos reactivos y combinación de PH y otros factores en los diferentes circuitos.

10.1.—*Preparación del mineral.*

Se siguió una técnica igual a 6 l.

10.2.—*Descripción de los datos operacionales de la flotación.*

10.2.1.—*Influencia del PH*

Se trabajó con PH ligeramente superior a anteriores ensayos, 7,8/8, en orden a conseguir mejor separación.

10.2.2.—*Temperatura.*

Igual a ensayos 6.2.2.

10.2.3.—*Técnicas de separación.*

Hemos seguido dos caminos para conseguir la separación del rejalgar y cinabrio por flotación:

- a) Flotación inicial del rejalgar.
- b) Depresión del rejalgar y flotación inicial del cinabrio, reactivando nuevamente aquél.

10.3.—*Flotación del rejalgar.*

El rejalgar es un mineral no polar, similar al carbón, azufre o cuarzo, que flota muy bien; sólo con un espumante como aceite de pino forma una película en la superficie de la pulpa y flota en abundancia; sin embargo la extracción no es total y arrastra consigo parte del cinabrio.

Hemos continuado la investigación empleando otros reactivos como cresol, etil-xantato, amil-xantato, iso-propil-xantato, ácidos orgánicos, etc., y variando las condiciones de la flotación sin conseguir liberar al concentrado de arsénico de mercurio; resultados de diferentes pruebas en tabla XXXV

Llegamos a la conclusión de que con esta técnica no se consiguen resultados interesantes, por lo que la hemos desechado, iniciando la siguiente:

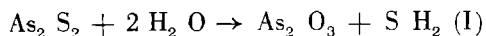
10.4.—*Depresión del rejalgar y flotación del cinabrio.*

La técnica inversa de depresión del rejalgar y flotación del cinabrio nos dio mejores resultados.

Ensayamos como deprimentes el almidón y la dextrina; en la tabla XXXVI se indican los resultados correspondientes y en la fig. 35 se expresan gráficamente. Se obtienen mejores resultados con dextrina en proporción de 0,20 grs/kg de mineral.

Para activar el cinabrio hemos empleado sulfato de cobre y cloruro mercúrico con similares resultados; ambos tienen que ser empleados en cantidad elevada, del orden de 0,25 grs/kg. de mineral.

Asimismo en este tipo de minerales se produce una elevada acción deprimente debido al $S H_2$ que se forma en la molienda, según la siguiente reacción:



Se consiguen resultados buenos, pero la técnica de la flotación es muy delicada y la variación de cualquier factor produce un desajuste de la marcha.

TABLA XXXV

Ensayos efectuados para conseguir la flotación diferencial del rejalgar y el cinabrio flotando inicialmente aquél y deprimiendo el cinabrio (Se empleó mineral con la composición química según tabla IV y granulometría de la tabla XXIX).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación				An. concentrado		
	Espumante	P H	Colector	grs/kg colector	Temper.	As %	Hg %
377	Aceite pino	7,5	—	—	20° C	23,4	6,2
378	id.	8	—	—	id.	22,4	7,1
379	id.	8,5	—	—	id.	24,3	5,7
380	id.	9	—	—	id.	14,2	6,3
381	id.	6	—	—	id.	12,8	4,1
382	id.	5	—	—	id.	12,1	4,8
383	id.	4	—	—	id.	25,7	4,6
384	id.	4	—	—	id.	23,8	5,1
385	id.	4	—	—	id.	24,6	5,2
386	Phoso-cresol	7,5	Cresol	0,08	22° C	29,1	3,3
387	id.	5	id.	0,10	id.	28,7	4,8
388	id.	10	id.	0,15	id.	26,4	3,9
389	Aceite pino	7,5	id.	0,20	id.	30,1	4,2
390	id.	7,5	id.	0,25	id.	28,3	4,1
391	id.	7,5	id.			24,2	5,1
392	id.	7,5	id.			23,1	6,2
393	id.	7,5	id.			22,4	7,1
394	id.	7,5	id.			28,2	5,3
395	id.	7,8	Etil-xantato	0,08	21° C	24,2	3,1
396	id.	7,8	id.	0,10	id.	23,1	4,2
397	id.	7,8	id.	0,12	id.	22,4	3,1
398	id.	7,8	id.	0,15	id.	22,7	3,8
399	id.	7,8	id.	0,20	id.	23,4	3,9
400	id.	7,8	Amil-xantato	0,08	id.	26,1	4,1
401	id.	7,8	id.	0,10	id.	24,1	4,2
402	id.	7,8	id.	0,12	id.	26,2	3,7
403	id.	7,8	id.	0,15	id.	23,9	3,5
404	id.	7,8	id.	0,20	id.	22,1	3,8
405	id.	7,8	Iso-propil- xantato	0,08	id.	24,3	3,7

Ensayos efectuados para conseguir la flotación diferencial del realgar y el cinabrio
TABLA XXXVI

mediante depresión del primero y flotación directa del cinabrio
(Se empleó mineral con la composición química y granulometría de las tablas I y V
respectivamente).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación				Tempe- ratura		Análisis concent.		% re- cupera- ción Hg	
	Espumante	P H	Colector	grs/kg colect.	Deprim.	grs/kg deprim.	Hg %	As %		
406	Aceite pino	7,8	Etil-xantato	0,12	Dextrina	0,06	21° C	28,2	0,30	88
407	id.	7,8	id.	id.	id.	0,08	id.	27,7	0,30	86
408	id.	7,8	id.	id.	id.	0,10	id.	27,2	0,31	89
409	id.	7,8	id.	id.	id.	0,12	id.	26,9	0,28	91
410	id.	7,8	id.	id.	id.	0,14	id.	28,4	0,21	92
411	id.	7,8	id.	id.	id.	0,18	id.	27,3	0,20	89
412	id.	7,8	id.	id.	id.	0,20	id.	26,5	0,22	89
413	id.	7,8	id.	id.	id.	0,24	id.	26,6	0,20	90
414	id.	7,8	id.	id.	id.	0,28	id.	27,1	0,21	90
415	id.	7,8	id.	id.	id.	0,35	id.	26,2	0,20	88
416	id.	7,8	id.	id.	Almidón	0,06	id.	29,1	0,41	86
417	id.	7,8	id.	id.	id.	0,08	id.	26,2	0,38	88
418	id.	7,8	id.	id.	id.	0,10	id.	24,8	0,32	88
419	id.	7,8	id.	id.	id.	0,12	id.	28,2	0,31	91
420	id.	7,8	id.	id.	id.	0,14	id.	29,3	0,32	90
421	id.	7,8	id.	id.	id.	0,18	id.	29,1	0,38	88
422	id.	7,8	id.	id.	id.	0,20	id.	28,6	0,30	84
423	id.	7,8	id.	id.	id.	0,24	id.	27,2	0,32	83
424	id.	7,8	id.	id.	id.	0,28	id.	24,9	0,31	86
425	id.	7,8	id.	id.	id.	0,35	id.	28,3	0,33	86

10.5.—*Flowsheet para una instalación industrial.*

De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone la instalación industrial de la fig. 36 para una flotación diferencial del rejalgar y el cinabrio en los minerales con ganga constituida por caliza, característicos de los criaderos asturianos del concejo de Pola de Lena.

11.—FLOTACION DIFERENCIAL DE LOS MINERALES TIPO II. SEPARACION POR FLOTACION DIFERENCIAL DEL CINABRIO Y LA ARSENOPIRITA.

Estos minerales están constituidos por ARSENOPIRITA (MISPIKEL), de fórmula Fe As. Fe S_2 y cinabrio, en la proporción media de 0,4 a 0,6 % del primero y 0,5 a 0,8 % del segundo. En (7) investigamos el proceso para la flotación directa del cinabrio, estando impurificado el concentrado con mispikel, según hemos indicado; por ello, al igual que con los minerales de Pola de Lena, hemos estudiado la flotación diferencial de los mismos.

11.1.—*Preparación del mineral.*

Se siguió la misma técnica que se detalló en 7.1.

11.2.—*Condiciones de la flotación.*

11.2.1.—*Influencia del PH.*

Se corrigió el PH hasta 7,5/7,9, con carbonato sódico, según se indica en 7.2.1.

11.2.2.—*Temperatura.*

Se trabajó a temperatura ambiente de acuerdo con anteriores ensayos.

11.2.3.—*Técnicas de separación.*

En forma igual a la técnica seguida en la flotación diferencial de los minerales de Pola de Lena, hemos seguido dos caminos para intentar la separación de la arseno-pirita (mispikel) y el cinabrio:

- a) Flotación inicial del mispikel.
- b) Depresión del mispikel, flotando inicialmente el cinabrio y reactivando nuevamente aquél.

11.3.—*Flotación del mispikel.*

Debido a la facilidad de flotación de la arseno-pirita, que se consigue también directamente con un espumante, en presencia del cinabrio arrastra consigo parte de éste y no hemos conseguido resultados favorables siguiendo esta técnica.

11.4.—*Depresión del mispikel y flotación del cinabrio.*

Hemos ensayado como deprimentes del mispikel además de almidón y dextrina, con los que no se consiguen resultados tan satisfactorios como en el caso del rejalgar, el cianuro potásico. Ahora bien, este deprimente anula los efectos activa-

dores del sulfato de cobre para el cinabrio; debido a ello, hemos tenido que cambiar este por cloruro mercúrico, de forma que empleando pequeñas cantidades del mismo graduando también la adición de cianuro, se consiguen los mejores resultados, aunque los concentrados de cinabrio llevan siempre una pequeña cantidad de arsénico.

Asimismo hemos estudiado también el empleo de cal como deprimente, obteniendo resultados más favorables que con el cianuro. En las figs. 37-A y 37-B se indican estos resultados gráficamente, y en la tabla XXXVII se expresan los datos numéricos correspondientes. Como espumante se utilizó en todas las pruebas el aceite de pino, y como colector indistintamente etil o amil-xantato.

TABLA XXXVII

Ensayos de flotación efectuados para conseguir la flotación diferencial de la arsenopirita y el cinabrio, deprimiendo aquella con CNNa y flotando directamente el cinabrio. (Se empleó el mineral con la composición química y granulometría de las tablas II y XV respectivamente).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	kgs/Tm	% recuperación	
			Hg	As
427	Espumante: Ac. pino 0,03 grs/kg.	0,1	86	50
428	Colector: Amil-xantato 0,12 grs/kg.	0,2	91	42
429	PH: 7,8	0,3	92	31
430	Activador: CO ₂ Hg: 0,10 grs/kg.	0,4	91	29
431	Deprimentes: CN Na.	0,5	93	27
432		0,6	92	26
433		0,7	94	21
434		1,0	93	20
435		1,5	93	21
436		2,0	91	21
437		2,5	92	23
438		3,0	91	19
439		3,5	90	21
440		4,0	93	20
		4,5	92	21

TABLA XXXVIII

Ensayos de flotación efectuados para conseguir la flotación diferencial de la arseno-pirita y el cinabrio, deprimiendo el 1.º con cal y flotando directamente el cinabrio (Se empleó el mineral con la composición química y granulometría de las tablas II y XV respectivamente).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	kgs/Tm deprimente	% recuperación	
			Hg	As
441	Colector: Amil-xantato 0,12 gr/kg.	0,1	95	52
442	Espumante: Aceite pino 0,03 gr/kg.	0,2	93	44
443	PH: 7,8	0,3	92	38
444	Deprimente CaO	0,4	92	25
445		0,5	93	16
446		0,6	92	12
447		0,7	91	12
448		1	90	9
449		1,5	92	7
450		2	93	3
451		2,5	92	2
452		3	93	2,5
453		3,5	91	2,7
454		4	91	2
455		4,5	92	2,1

Se observó que con un exceso de cloruro mercúrico y xantato, el espumante se hace muy débil aunque se aumente su cantidad, hasta el punto de impedir la marcha normal de la flotación. Ello es debido a la reacción que se forma entre el cloruro mercúrico y el colector, cuyo precipitado sube a la superficie e impide la presencia de las burbujas de aceite de pino. Todo ello se evita dosificando con cuidado, hasta conseguir un equilibrado, las adiciones de cianuro potásico y de cloruro mercúrico.

11.5.—*Flowsheet para una instalación industrial.*

Según los resultados anteriormente indicados, se propone la instalación industrial que se detalla en la fig. 37.

La posibilidad de separar por flotación diferencial el mercurio y el arsénico en los minerales de los criaderos de La Peña (Mieres), los más importantes de España, después de Almadén, soluciona el problema de su metalurgia y adquiere debido a ello la máxima importancia.

12.—FLOTACION DIFERENCIAL DE LOS MINERALES TIPO III BARITA CINABRICA DE ARENAS DE CABRALES.

La flotación diferencial en el tratamiento de la barita cinábrica de Arenas de Cabrales que hemos estudiado, consiste en separar el cinabrio inicialmente, según la técnica que hemos indicado y detallamos en 8, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2 y 8.2.3.

De los estériles obtenidos en la flotación del cinabrio se obtiene una barita con ley media de 80/85 % en sulfato de bario, impurificada con óxido de hierro y silicatos. Nuestra investigación se centró en hacer comercial esta barita, con lo que el aprovechamiento industrial de este criadero queda totalmente revalorizado.

La barita para tener aprovechamiento industrial y aceptación comercial, debe tener una densidad mínima de 4,2, que corresponde a leyes por encima de 90 % de sulfato de bario.

Hemos estudiado la depresión del óxido de hierro y del cuarzo y silicatos, que según los datos facilitados por la tabla III acompañan a estos minerales, flotando el sulfato de bario.

Los ácidos carboxílicos y sus sales, así como los ácidos alquil-sulfónicos y sus sales, son los mejores colectores de barita. El poder de absorción del ácido oleico por la barita y sus efectos en la flotación de la misma fueron aclarados por Petersen (24); estudios sobre el valor de los ácidos alquil-sulfúricos como colectores selectivos de la barita fueron hechos por Ducan (25). Pruebas sobre el uso de sulfatos de alquilo complejos fueron hechas por Hoag (26).

12.1.—Preparación del mineral.

Se siguió una técnica igual a 8.1.

12.2.—Descripción de los datos operacionales de la flotación.

Se aplicaron los ensayos efectuados en 8.2, 8.2.1 y 8.2.2.

12.3.—Reactivos.

Hemos empleado silicato sódico como deprimente de la sílice, proporcionándonos los mejores resultados; ácido esteárico como colector, proporcionando mejores resultados que el ácido oleico y adicionamos una pequeña cantidad de aceite de pino, 0,015 grs/kilo de mineral, para aumentar la acción del espumante que ya llevan los estériles procedentes de flotar el cinabrio. Asimismo hemos trabajado con "pulpa" alcalina PH 8/9, con lo que se consigue una mejor depresión de la sílice y el óxido de hierro (27) (28).

Los resultados de la flotación de la barita proporcionan un mineral con ley sobre 97/98 % de sulfato bórico y la recuperación de la misma es de un 90 %.

En las tablas XXXIX y XL y en la fig 38 se indican numérica y gráficamente los resultados obtenidos.

TABLA XXXIX

Ensayos efectuados para determinar la influencia del colector en la recuperación y en la ley del SO₄ Ba (Mineral de barita con cinabrio de Arenas de Cabrales. Ley 85 %).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	grs/kg colector	% recuperación	Ley en SO ₄ Ba de concentrado
456	Espumante Ac. pino 0,015 gr/kg.	0,01	42	80
457	Colector; Acido esteárico	0,02	41	81
458	PH: 8,5	0,03	43	80
459	Deprimente silicato sódico 0,10 gr/kg.	0,04	52	84
460		0,05	55	83
461		0,06	67	86
462		0,07	66	89
463		0,08	68	88
464		0,09	66	93
465		0,10	66	95
466		0,11	69	97
467		0,12	71	96
468		0,13	73	98
469		0,14	78	97
470		0,15	82	99
471		0,16	84	98
472		0,17	88	99
473		0,18	83	99
474		0,19	84	98
475		0,20	89	99
476		0,21	88	97
477		0,22	91	99
478		0,23	92	99
479		0,24	90	99
480		0,25	89	99
481		0,26	91	99
482		0,27	92	99
483		0,28	90	99
484		0,29	92	99
485		0,30	91	99
486		0,32	91	99

TABLA XL

Ensayos efectuados para determinar la influencia del deprimente en la recuperación en la ley del SO₄ Ba (Mineral de barita con cinabrio de Arenas de Cabrales. Ley 85 %).

Ensayo n.º	Condiciones de la flotación	grs/kg deprimente	% recuperación	Ley en SO ₄ Ba en concentrado
487	Espumante: Ac. de pino: 0,03 grs/kg.	0,01	90	80
488	Colector: Acido esteárico: 0,15 grs/kg.	0,02	90	81
489	Deprimente: Silicato sódico	0,03	89	80
490	PH: 8,5	0,04	88	80
491		0,05	89	81
492		0,06	90	85
493		0,07	87	84
494		0,08	86	86
495		0,09	86	90
496		0,10	86	92
497		0,11	85	91
498		0,12	83	95
499		0,13	81	98
500		0,14	78	99
501		0,15	74	98
502		0,16	73	98
503		0,17	72	99
504		0,18	73	99
505		0,19	71	99
506		0,20	71	99
507		0,21	72	99
508		0,22	71	99
509		0,23	70	99
510		0,24	69	99
511		0,25	70	99
512		0,26	70	99
513		0,27	70	99
514		0,28	69	99
515		0,29	70	99
516		0,30	70	99
517		0,32	70	99

Aunque los concentrados de sulfato bórico no tienen un aspecto blanco agradable, esto, para la mayor parte de las aplicaciones, no disminuye su valor comercial, y cuando se desee obtener un color blanco, se consigue fácilmente por calcinación con pequeñas cantidades de cloruro sódico. (29).

En la fig. 39 se expresa gráficamente la relación entre la ley y la densidad correspondiente del sulfato de bario.

En la fig. 40 representamos la relación entre la recuperación del concentrado y la densidad, y en las tablas números 41 y 42 los correspondientes datos numéricos.

12.4.--FLOWSHEET PARA UNA INSTALACION INDUSTRIAL.

En la fig. 41 presentamos el esquema de una instalación industrial, de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio, mediante la cual se aprovecha el cinabrio y la barita pobre de los criaderos de Cabrales se hace comercial.

Podrá ocurrir que el concentrado en algunos casos no tenga la densidad correspondiente al gráfico de la fig. 39. Ello es debido a que la película del ácido graso empleado como colector lo impurifica, ocluyendo burbujas de aire que bajan la densidad media; por ello puede ser conveniente calcinar el concentrado obtenido y si se le adiciona una pequeña cantidad de cloruro sódico, según se indica, o de cloruro bórico, queda de un hermoso color blanco. (28) (29).

TABLA XLI

Relación entre el % de recuperación del $SO_4 Ba$ y la densidad del concentrado obtenido (Mineral de barita con cinabrio de Arenas de Cabrales).

<i>% de recuperación del $SO_4 Ba$</i>	<i>Densidad específica del concentrado obtenido</i>
99,5	4
98	4,05
96	4,10
94	4,10
92	4,12
90	4,16
88	4,20
86	4,22
84	4,24
82	4,28
80	4,30
75	4,35
70	4,40

TABLA XLII

Relación entre la ley y la densidad correspondiente del SO₄ Ba (Minerales de barita con cinabrio de Arenas de Cabrales).

Ley de concentrado	Densidad específica
80	4
82	4,05
84	4,10
86	4,15
88	4,20
90	4,25
92	4,30
94	4,36
96	4,40
98	4,40
100	4,40

TERCERA PARTE

ESTUDIO DE LA METALURGIA DE LOS CONCENTRADOS DE CINABRIO

El S Hg cuando se calienta a 500/600° C, se descompone rápidamente en Hg y SO₂, encontrándose aquél al estado de vapor a esta temperatura. Trabajos efectuados por varios investigadores y la experiencia industrial, ponen de manifiesto que esta reacción es muy rápida a temperaturas superiores a 550° C. (30).

Su velocidad depende de la temperatura y de las condiciones de contacto entre el SHg y el O₂. Si el mineral es compacto y de grandes fragmentos la penetración del O₂ y la consiguiente difusión del SHg y Hg se ven obstaculizadas, resultando una reacción muy lenta.

Si el mineral es poroso, la vaporización del SHg y la difusión del vapor de Hg es muy rápida, por encima de 580° C, a cuya temperatura la presión del vapor de SHg es de 1 atm. La reacción por encima de 580° C tiene lugar solamente en la fase gaseosa y es muy rápida, y por debajo, debido a que la presión de vapor del SHg disminuye rápidamente llegando a ser de 20 mm a 400° C, dicha reacción es lenta, teniendo lugar, sobre todo, en la superficie de los fragmentos de cinabrio con velocidad tanto menor cuanto más compacto es el mineral.

Si la temperatura se mantiene baja, entre 200-400° C, parece ser que se producen parcialmente sulfatos mercurioso y mércurico, por oxidación directa del SHg. (32).

Hemos hecho referencia anteriormente a las técnicas que emplean actualmente las dos más importantes industrias asturianas productoras de Hg, consistentes en hornos rotativos para tostación del "todo uno" del cinabrio. Dicho tratamiento no es económico para minerales de baja ley (Menos del 0,20 % de Hg), según hemos indicado, la presencia de As en los criaderos de Pola de Lena y Mieres dificulta la metalurgia por ser imposible separar los condensados de Hg y de As_2O_3 , cuyas curvas de tensión de vapor hemos visto que coincidían (fig. 2).

En los estudios anteriores se determinó la técnica de flotación más adecuada a cada tipo de mineral, así como la que nos permite una flotación diferencial en los minerales complejos de Hg y As.

De los resultados de los ensayos de flotación, hemos visto que pueden presentarse los casos siguientes:

- a) Concentrados de cinabrio con muy poco rejalgar o mispikel, obtenidos en la flotación diferencial de los minerales tipo I y tipo II. O bien en los concentrados obtenidos por flotación directa del cinabrio en los minerales tipo III y IV.
- b) Concentrados de cinabrio impurificados con rejalgar obtenidos en la flotación directa de los minerales tipo I, de los criaderos de Pola de Lena.
- c) Concentrados de cinabrio impurificados con arsenopirita (mispikel), obtenidos en la flotación directa de los minerales tipo II, de los criaderos de Mieres.

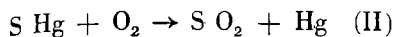
Estudiamos separadamente la metalurgia de cada uno de los tipos de concentrados de cinabrio, investigando en los casos de concentrados complejos de cinabrio y mispikel, o de cinabrio y rejalgar, un nuevo proceso metalúrgico consistente en una extracción hidro-metalúrgica, seguida de una separación del Hg por electrolisis.

Asimismo para su posible aplicación a minerales más ricos o bien directamente a concentrados simples de cinabrio, hemos estudiado la posible aplicación a los minerales de nuestra región de las nuevas técnicas de "lecho fluidizado" y los nuevos tipos de hornos fundados en las mismas.

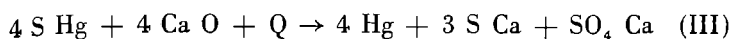
13.—TRATAMIENTO METALURGICO DE CONCENTRADOS DE CINABRIO SIN ARSENICO.

Los concentrados de cinabrio sin arsénico pueden ser tratados directamente en retortas clásicas (Fig. 42), constituidas por chapa de acero fundido, previstas de un tubo posterior de salida para las materias volátiles del mineral y recubiertas por ladrillo refractario tipo 38/42 % de Al_2O_3 ; el calentamiento se efectúa normalmente mediante fuel, y según se ve en la citada figura llevan unas placas de material refractario en la parte inferior para proteger la retorta, evitando que el fuego actúe directamente sobre la mufla en la zona donde habrá mayor temperatura.

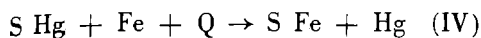
Para mejor regulación del proceso, en vez de una tostación directa para producir la reacción:



se efectúa una mezcla del concentrado con Ca O, produciéndose la siguiente reacción:



o bien con limaduras de Fe, según la reacción:



En estas retortas la condensación se efectúa en ciclones condensadores a partir de los cuales y por tuberías distintas concurren a un ciclón-colector general desde el que un ventilador aspirante, con llaves intermedias para anular uno u otro horno se pone a funcionar para favorecer la carga de los hornos; desde este ciclón colector los gases se conducen directamente a la atmósfera por una chimenea metálica a través de la cual salen totalmente privados de Hg.

La marcha industrial de este proceso es muy simple: la carga dosificada con la correspondiente cantidad de cal se introduce en la retorta y seguidamente se procede a cerrar la puerta herméticamente. El calor que recibe la retorta por radiación, procedente de la cámara de combustión a través de los ventanales situados en los muros de sustentación, es transmitido a la carga, calentándose esta hasta la temperatura de 600/700° C, produciéndose la volatilización del Hg, agua y posibles componentes volátiles que tenga el mineral.

El oxígeno necesario para la reacción química es suministrado por el Ca O.

Concluida la tostación del mineral, cuyo tiempo se conoce por gráficos efectuados mediante ensayos de laboratorio o planta piloto, se procede a la descarga de los hornos, para lo cual primeramente se abre el circuito de depresión para seguidamente poner en marcha el ventilador aspirante y originar a través de los mismos una corriente de aire que arrastre los humos.

El Hg se condensa en los ciclones, fluye directamente a los recipientes metálicos situados inmediatamente debajo de la boca de salida de los condensadores por su propio peso.

Las bocas de salida del Hg en la parte inferior de los ciclones se encuentra sumergida en agua para evitar la salida de gases al exterior antes de la condensación.

13.1.—*Flowsheet para una instalación industrial.*

En la fig. 42 presentamos el plano correspondiente a la instalación industrial detallada, con lo que se recupera prácticamente el 100 % del Hg contenido en concentrados de cinabrio o en minerales muy ricos con gran facilidad y economía.

Según se indicó, el cinabrio para ser tratado en este tipo de instalación debe estar exento de arsénico y por tratarse de una instalación económica es aconsejable para empresas que deseen tratar pequeños yacimientos o bolsadas de cinabrio, y desde luego, para los concentrados de cinabrio obtenidos en lavaderos de flotación en los criaderos que no tengan rejalgas ni mispikel.

13.2—Nuevos tipos de hornos rotativos.

Según se indicó anteriormente, puede haber casos, de acuerdo con las características del mineral, en los que es más interesante calcinar directamente que concentrarlo; tal es el caso de minerales muy duros, ausencia de agua en los criaderos, dificultades de transporte, etc.

Los hornos que actualmente utilizan las industrias asturianas, aparte de no ser apropiadas a las características del mineral, presentan una serie de problemas en la automatización, calentamiento, etc. Por ello indicamos el horno de la fig. 43, mediante el cual, en mucho menor espacio se obtiene un mayor rendimiento metalúrgico y técnico. (33), (34) (35). Dicho horno lleva una tolva de almacenamiento principal, un dispositivo de alimentación con regulación de la entrada de mineral, coordinada al sistema de rotación, y está constituido por una pluralidad de tubos dispuestos de forma que constituyen un conjunto único. Tiene un sistema de arrastre de los vapores formados, con eliminación del polvo.

El sistema de condensación está formado por un serpentín doble, que comprende un tubo de hélice cilíndrica, al que van los vapores de salida del horno. La hélice va circundada por otra, pero en sentido inverso, que aspira agua de un depósito en que va parcialmente introducido el serpentín principal, y contribuye a mejorar las condiciones del serpentín del horno, proporcionando un fuerte enfriamiento a los vapores que asegura la total recuperación del Hg, que se separa por decantación.

14.—APLICACION DE LAS TECNICAS DE “LECHO FLUIDIZADO” A LOS MINERALES ASTURIANOS.

Hemos estudiado la aplicación de la técnica de “lecho fluidizado” a escala de laboratorio, utilizando el “todo uno” de los minerales estudiados y los concentrados obtenidos en las diferentes técnicas de flotación que hemos detallado.

La técnica de tratar el mineral de cinabrio en “lecho fluidizado” consiste en mantener el mineral, molido a un tamaño adecuado, en estado flúido, mediante una corriente de aire o gas con velocidad adecuada al tipo de mineral tratado. En la zona de reacción el S Hg se descompone según la ecuación química (II), pasando el S O₂ y el Hg en estado de vapor, con los gases producidos en la combustión a una instalación de condensación del Hg; por la parte inferior sale la ganga agotada, por la superior se va alimentando con nuevo mineral.

Hemos efectuado un estudio orientativo con un dispositivo de laboratorio, proyectado al efecto, constituido por una pieza de material refractario con 45 de Al₂ O₃, susceptible de resistir temperaturas superiores a 1.300° C, con una camisa exterior de chapa de acero. Mediante un tubo de cuarzo introducimos el mineral, en cargas de peso constante, molido hasta —7 mallas Tyler, a la zona de reacción. Por la parte inferior se metió gas rico con un poder calorífico de 4.200 Kcal y aire, regulando las entradas correspondientes con válvulas. Mediante una parrilla móvil, situada en la parte inferior, se evacuaba el mineral calcinado. (Fig. 44).

La temperatura de la zona de reacción, controlada mediante pares termoeléctricos, fue de 1.100 a 1.200° C, los gases pasaban al sistema de condensación mediante un tubo de vidrio, enfriándolos en aquél, constituido igualmente de tubo de vidrio, con hielo. Los gases de salida apenas llevaban mercurio, efectuándose el control mediante la prueba cualitativa con nitrato de plata. Aunque el sistema adoptado no fue muy perfecto, nos permitió adquirir una orientación acerca del comportamiento de los minerales asturianos estudiados en su tratamiento en "lecho fluidizado".

Detallamos a continuación los resultados obtenidos con los cuatro tipos de minerales.

14.1.—*Tratamiento en lecho fluidizado de los minerales tipo I (Pola de Lena).*

Se utilizó mineral con análisis en tabla I tratando hasta tamaños máximos de —7 mallas Tyler.

No se consiguieron resultados aceptables en la condensación, en la que se mezclan el Hg y el $As_2 O_3$, existiendo los mismos problemas que se dan actualmente en los hornos rotativos utilizados. Las escorias contenían del orden de 0,01 % de Hg y 0,05 % de As, lo que indica que el arrastre de éstos es total.

Empleando cargas de peso constante y controlando los productos condensados, pudo apreciarse que el rendimiento de la recuperación era muy elevado.

14.2.—*Tratamiento en lecho fluidizado de los minerales tipo II (Mieres).*

Se utilizó el mineral con el análisis correspondiente en la tabla II, igualmente molido a —7 mallas Tyler.

Hemos obtenido resultados similares a los anteriores con los minerales de los criaderos de Pola de Lena, persistiendo la obtención de concentrados mezclados de Hg y $As_2 O_3$, aunque con baja proporción de éste debido lógicamente a la menor proporción de As en el mineral.

La recuperación del Hg y As es igualmente en conjunto muy elevada.

Los resultados obtenidos nos permiten deducir que la técnica de lecho fluidizado no es adaptable a los minerales asturianos complejos de Hg y As, especialmente a los criaderos de Lena.

En Estados Unidos se efectuaron recientemente ensayos para recuperar el Hg en minerales complejos de cinabrio y estibina en "lecho fluidizado" (36), dosificando progresivamente el oxígeno añadido en orden a la eliminación progresiva de los dos productos. La instalación correspondiente es muy compleja y los resultados obtenidos fueron escasamente interesantes.

14.3.—*Tratamiento en lecho fluidizado de los minerales tipo III (Arenas de Cabrales).*

Se utilizó mineral desenlodado con la composición química indicada en la tabla III, y molido igualmente a 7 mallas Tyler.

Con temperaturas en la zona de reacción de 1.100° C, se consigue una separación perfecta del Hg, que se recupera totalmente en el condensador.

Los residuos del tratamiento, constituidos por barita, óxido de hierro y sílice, no contienen nada de Hg. Empleando cargas constantes apreciamos que la recuperación era superior al 95 %.

De acuerdo con la separación perfecta conseguida en estos minerales y de los condensados puros de cinabrio obtenidos, hemos estudiado con cargas constantes, la cantidad de Hg desprendido en cada intervalo de tiempo, para temperaturas prefijadas, obteniendo los resultados facilitados en el gráfico 45, deduciéndose que a temperaturas del orden de 800° C se consigue el arrastre más completo del Hg en tiempo no superiores a 4 minutos. Resultados numéricos en tabla XLIII.

Se confirma que por debajo de 550° C, según hemos indicado anteriormente, la vaporización del Hg es lenta, y la reacción tiene lugar superficialmente en el mineral, con velocidad tanto más pequeña cuanto más compacto sea. (30).

TABLA XLIII

Ensayos efectuados para determinar, a temperatura constante, la cantidad de Hg desprendido en cada intervalo de tiempo. (Estos ensayos fueron realizados con mineral tipo IV, molido a —7 mallas Tyler, con igual granulometría en todos los ensayos).

Ensayo n.º	Tiempo min.	% Hg residual en el mineral			
		a 560° C	a 650° C	a 700° C	a 800° C
518	1	80	70	55	45
519	1,5	80	64	52	45
520	2	63	50	40	40
521	2,5	64	46	38	40
522	3	68	44	36	30
523	3,5	60	44	30	18
524	4	60	40	30	10

En el gráfico 45 se aprecia igualmente el aumento de la velocidad por encima de los 650° C, con la que es volatilizado el Hg al ser tratado en lecho fluidizado.

En las curvas del gráfico 45 influye poderosamente el tamaño de grano y la porosidad del mineral, ya que un mineral compacto o de fragmentos grandes, obstaculiza la penetración del oxígeno a la difusión de los vapores de Hg.

Efectuando diversos ensayos con minerales de composición igual, pero con granulometrías variables entre 6 y 20 mallas Tyler, obtuvimos los resultados que se indican en el gráfico 46 y en tabla XLIV. En dicho gráfico se aprecia que la velocidad de reacción varía con el tamaño de grano del mineral, siendo mayor para las partículas más pequeñas y descendiendo progresivamente al aumentar aquél.

En la velocidad específica de reacción de descomposición del S Hg, en lecho fluidizado, influyen sustancialmente los factores siguientes (37)

- a) Variación de la superficie específica del S Hg.
- b) Formación de una capa inerte alrededor del S Hg.

En el primer caso la velocidad de reacción es proporcional a la superficie de las partículas de cinabrio y no a su masa. El descenso de la velocidad específica se debe al efecto de bloqueo que produce la capa de ganga que rodea a cada partícula de S Hg a medida que se va oxidando.

La fracción M/Mo, siendo M los moles presentes de S Hg y Mo los moles inicialmente presentes, ambos en cualquier lecho de fusión, es una indicación del espesor de la capa que ofrece resistencia a la difusión del vapor de S Hg desde el núcleo central de las partículas hasta el seno del gas, así como la difusión del O₂ desde el seno del gas al núcleo central del S Hg de las partículas.

TABLA XLIV

Ensayos efectuados para determinar, a temperatura constante y tiempo constante, la influencia del tamaño del grano en la volatilización del Hg (Ensayos efectuados con mineral tipo IV Composición química en tabla IV).

Tiempo	Temperatura	Tamaño del grano Tyler	Hg % residual
4 min.	750° C	17 a 20	5
id.	id.	16 a 14	9
id.	id.	14 a 12	15
id.	id.	12 a 10	28
id.	id.	10 a 8	35
id.	id.	8 a 6	38

Se calculó para cinabrio con ley similar a la del mineral que estudiamos la ecuación empírica que representa la velocidad existente específica y la fracción de S Hg que resta en el lecho en cada momento, al tostar el mineral con aire, y la relación entre ambas, (37).

$$\frac{dM}{M d o} = (58,1) (10) - 1188/T \left(\frac{M}{M_o} \right) 0,000775 T 0,585 \quad (V)$$

Siendo dM/M de la velocidad específica de la reacción frente a M/Mo y T la temperatura.

Con esta ecuación se pueden calcular los valores teóricos de M/Mo, que corresponden a cada velocidad específica de reacción a distintas temperaturas.

Igualmente la velocidad de difusión del vapor de S Hg a través de la capa porosa puede calcularse con la ecuación siguiente:

$$\frac{d S Hg}{d o} = \frac{P_s S Hg - P_o S Hg}{\frac{X}{D A_m}} = \frac{D A_m}{X} (P S Hg - P_o S Hg) \quad (VI)$$

Siendo D = Coeficiente de difusión del S Hg a través de la capa inerte porosa.

A_m = Área superficial media para la difusión del S Hg en un momento dado.

X = Capa inerte.

$P_s \text{ S Hg}$ = Presión de vapor de S Hg en la superficie del núcleo de cinabrio a descomponer.

$P_o \text{ S Hg}$ = Presión parcial de vapor del S Hg en la superficie externa de la partícula.

En el proceso de fluidización, y prescindiendo de la mayor o menor porosidad del mineral influye también:

- a) La presión parcial del oxígeno.
- b) La velocidad del gas fluidizante.
- c) El tipo de ganga del mineral.

Todos los minerales estudiados, tanto en 14.1, 14.2, 14.3 y el posterior 14.4, presentan una ganga compacta, en los que la buena velocidad de desprendimiento del Hg en la fluidización debe atribuirse a la desigual distribución del S Hg en los trozos de mineral, que al desprenderse deja una zona porosa en la ganga.

14.4.—*Tratamiento en lecho fluidizado de los minerales tipo IV (Aramo).*

Se emplearon minerales con composición química según tabla IV, molidos a —7 mallas Tyler, y los resultados obtenidos fueron similares a 14.3., comportándose perfectamente y consiguiéndose un arrastre total del S Hg a temperaturas del orden de 650° C.

La escoria evacuada tenía trazas de Hg y la recuperación, empleando cargas constantes, pudo comprobarse que era igualmente superior al 95 %.

Los ensayos efectuados en los 4 tipos de minerales, nos permiten deducir que los de los criaderos de la zona de Aramo —barita cinábrica de Arenas de Cabrales, y en general todos los minerales simples con ganga constituida por cuarzo o caliza son susceptibles de ser tratados directamente en un horno, aprovechando la técnica de “lecho fluidizado”

15.—HORNO PARA TRATAMIENTO DIRECTO EN LECHO FLUIDIZADO DE LOS MINERALES TIPO III Y TIPO IV

Los hornos rotativos utilizados actualmente por las empresas asturianas productoras de mercurio, trabajan en contra-sentido. A medida que avanza el mineral se efectúa la recuperación del cinabrio y el paso del Hg a los gases. El gran tiro artificial necesario produce un arrastre de los finos de mineral y dificulta la condensación. La escoria se descarga a 600-700° C, con la consiguiente pérdida de calor. Aparte de estos inconvenientes su hermetización es difícil, y el rendimiento en la recuperación del Hg es bajo 70 a 80 %. Por ello cuando por las

características del mineral o por razones económicas no son susceptibles éstos de ser concentrados por flotación, consideramos que un horno fundado en la técnica de "lecho fluidizado" proporcionará una recuperación del Hg más eficaz y económica y con posibilidad de dar producciones más elevadas en el tratamiento de minerales sin elevados contenidos de As.

15.1.—*Flowsheet para una instalación industrial.*

En la fig. 4 representamos el esquema de un horno vertical de tipo cuba, adaptado a la técnica de "lecho fluidizado" (11) (12) (13).

En la vertical de arriba abajo se puede dividir en cuatro partes:

- Espacio para gases.
- Zona de fluidización.
- Dispositivo de distribución de gases.
- Espacio para escorias calientes móviles.

El mineral desde la tolva de alimentación es llenado a través de un tubo de carga, que se introduce en la capa de mineral a una profundidad mínima de 0,5 m de la superficie.

La fluidización y el calentamiento del mineral se efectúa a consecuencia de la introducción en la parte inferior del horno, a través de la parrilla, de los productos calientes de la combustión con una temperatura de 1.400° C en tal cantidad que aseguren la mezcla intensiva del mineral. El combustible se quema en un hogar lateral y en una cámara circular, colocados en la parte inferior del horno. El gas y el aire, previamente calentados con el calor de la escoria, se introducen en la zona de combustión, regulando su presión y la correspondiente temperatura en el horno.

La zona de descarga está comunicada directamente con la cámara circular del horno, y los gases de combustión que ya se calientan al pasar a través de aquella se introducen en ésta, de la que, a través de ventanales de la parrilla, colocados en la parte superior de la pared de la cámara, se introducen en la zona de fluidización.

En la parte inferior de la parrilla se encuentra la zona de las escorias quemadas, las cuales se van evacuando a través de un tubo de 220 mm de diámetro.

El proceso químico desarrollado en el horno, es idéntico al proceso de los hornos normalmente usados, según la reacción (1), la cual según hemos visto igualmente el gráfico 45 tiene su mejor desarrollo a partir de los 550° C.

El tiempo de permanencia del mineral en el horno oscila entre 5 y 10 min., lo que se consigue mediante un régimen intensivo y turbulento que permite disminuir considerablemente la difusión del frenado exterior. A consecuencia de ello, las condiciones del tratamiento en lecho fluidizado dan un factor límite que determina la velocidad de tratamiento, que puede ser solamente la filtración de los vapores de cinabrio a través de la roca estéril.

Con el fin de disminuir el arrastre de polvo se introduce directamente el mineral en la zona de fluidización mediante el tubo anteriormente descrito.

La posible automatización del horno, producción específica, tiempo de tratamiento, consumo de combustible, recuperación de mercurio, etc., son muy superiores al ser comparados con los hornos clásicos, por lo que las técnicas más modernas tienden a la adopción de hornos fundados en el proceso físico-químico de "lecho fluidizado"

16.—ESTUDIO DE UN PROCESO HIDROMETALURGICO PARA TRATAR LOS CONCENTRADOS COMPLEJOS DE Hg y As.

La hidro-metalurgia consiste en someter los minerales a la acción de un disolvente adecuado, con el fin de pasar a la disolución la parte interesada de los mismos.

El procedimiento se conoce con el nombre de lixiviación, y en el mismo deben de considerarse tres fases especialmente.

- 1.º) Poner el disolvente en contacto con el mineral a lixiviar con el fin de permitir la disolución del metal.
- 2.º) Separar la solución formada del residuo sólido.
- 3.º) Recuperar el metal de la disolución.

Evidentemente el procedimiento de lixiviación del "todo uno" de los minerales complejos de Hg y As de los criaderos de Pola de Lena y Mieres resultaría antieconómico habida cuenta de la baja ley de ambos elementos en los minerales, sin embargo, el tratamiento de los concentrados obtenidos según las técnicas anteriormente estudiadas puede ser interesante, motivo por el cual hemos estudiado la aplicación de un proceso hidro-metalúrgico a los concentrados obtenidos a partir de los minerales de los criaderos citados.

La lixiviación, aunque conocida ya por las antiguas civilizaciones, especialmente en la aplicación a los minerales de cobre, ha sufrido un gran progreso en los últimos años, al modernizar sus técnicas y aplicarlas a la obtención de metales escasos, efectuando aquellas en un proceso continuo y recuperando los reactivos empleados.

Procesos de lixiviación de antimonita y cinabrio fueron investigados en U.S.A. (39), (40), (41) (42). Trabajos experimentados sobre dicha separación fueron realizados por BRADLEY (43).

El S Hg es insoluble en Na (O H) y en K (O N), pero es realmente soluble en S Na₂ y en S K₂, formando el complejo S Na₂. S Hg, según la siguiente ecuación química: (44).



Aumentando la temperatura la reacción se desplaza a la derecha y una excesiva dilución de la sal S Na₂. S Hg causa la precipitación del S Hg.

En los ensayos de lixiviación hemos empleado constantemente muestras de 25 gr. trabajando a la presión atmosférica y con concentraciones variables del agente lixividante y variando las condiciones siguientes:

- 1.º Tiempo de duración de la lixiviación.
- 2.º Relación del peso lixivante/carga.
- 3.º Tiempo de agitación.

Los ensayos se realizaron en un vaso normal del laboratorio, efectuándose la agitación con un agitador eléctrico. Terminada la operación se procedió a la separación líquido/sólido mediante un filtro de succión. Los residuos se sacaron y lavaron y se analizó separadamente residuo y filtrado, siguiéndose una técnica igual en todos los tipos de concentrados.

16.1.—*Tratamiento hidro-metalúrgico de los minerales tipo I (Criaderos de Pola de Lena).*

Los concentrados obtenidos según las técnicas de flotación estudiadas en 6. hemos visto que tenían una ley de 35 % de Hg y que estaban impurificados con As en proporción de un 6 a 9 %. Estos concentrados no son susceptibles de ser tratados ni en las retortas normales ni en los nuevos tipos de hornos de lecho fluidizado, debido a la coincidencia de las curvas tensión de vapor/temperatura de ambos. (Fig. 2).

Asimismo los concentrados de S Hg obtenidos por flotación diferencial, según la técnica estudiada en 10. están también algo impurificados por As, según hemos visto. Por ello una técnica apropiada de tratamiento hidro-metalúrgico, puede resolver los problemas de la presencia del As, siempre que económicamente sea factible, para ser llevada a la práctica.

Hemos seguido dos fases en los correspondientes ensayos de lixiviación:

- a) Disolución del rejalgar con una solución alcalina.
- b) Disolución del cinabrio con una solución de sulfuro de sodio.

16.1.1.—*Disolución del rejalgar.*

El $S_2 As_2$ es soluble en una solución alcalina de Na (ON) o K (OH). Según ello hemos intentado la solución del mismo cuando se encuentra presente en los concentrados de cinabrio.

En la tabla XLV presentamos los resultados obtenidos, apreciándose en la serie de ensayos efectuados que la disolución de rejalgar es prácticamente total, con soluciones del 5 al 10 % de Na (OH) o K (OH), a temperatura ambiente a partir de 10 min. siendo mínima la disolución del cinabrio.

16.1.2.—*Disolución del cinabrio.*

La disolución del S Hg por sulfuro de sodio es conocida de antiguo y a escala de laboratorio ya fue ensayada por Volhard en 1878. Fue utilizada esta propiedad para recuperar mercurio utilizado en procesos metalúrgicos de amalgamación. (39).

TABLA XLV

Tratamiento hidro-metalúrgico de los minerales de los criaderos de Pola de Lena (Resultados de los ensayos efectuados para separar el rejalgar y el cinabrio mediante disolución del rejalgar en el concentrado con ley 42 % de Hg y 7 % de As₂ procedente de la flotación directa de estos minerales).

Ensayo n.º	Tiempo min.	Lixiviante	Proporción lixiviante en peso	Cantidad lixiviante c. c.	Temp.	% recuperación	
						Hg	As
525	10	Na OH	1	200	20° C	0,12	34
526	10	id.	2	200	id.	0,10	42
527	10	id.	3	200	id.	0,22	56
528	10	id.	4	300	id.	0,23	54
529	10	id.	5	400	id.	0,27	62
530	10	id.	6	400	id.	0,27	61
531	15	id.	7	500	id.	0,26	88
532	20	id.	8	500	id.	0,31	91
533	25	id.	9	600	id.	0,30	96
534	30	id.	10	600	id.	0,30	95
535	10	K OH	1	200	id.	0,15	41
536	10	id.	2	200	id.	0,17	43
537	10	id.	3	300	id.	0,20	58
538	10	id.	4	300	id.	0,19	51
539	10	id.	5	400	id.	0,24	64
540	10	id.	6	400	id.	0,23	62
541	15	id.	7	500	id.	0,18	88
542	20	id.	8	500	id.	0,24	86
543	25	id.	9	600	id.	0,29	95
544	30	id.	10	600	id.	0,28	95
545	30	id.	10	600	id.	0,27	94

La reacción correspondiente de disolución se indica en (VII), debiendo tenerse presente según se indicó, que se desplaza a la derecha fuertemente con la temperatura, y que una dilución excesiva a partir (20 l) produce una reprecipitación del S Hg a partir del tio-compuesto de Hg formado (44).

En la tabla XLVI se indican los resultados obtenidos empleando soluciones de concentración variable de sulfuro de sodio y variando las condiciones de tiempo lixiviación y temperatura sobre los residuos obtenidos en la disolución del rejalgar.

En la misma tabla se indican los resultados obtenidos empleando soluciones mixtas de S Na₂ y Na (OH), que mejoran los obtenidos con la solución simple de sulfuro de sodio.

La conclusión de resultados de los ensayos es ampliamente favorable a la utilización de este proceso, mediante digestión en una solución de sulfuro de sodio o hidróxido sódico, en la proporción de 4 1 y al 10 % del residuo correspondiente al tratamiento con Na (OH) para disolver el rejalgar.

TABLA XLVI

Tratamiento hidro-metalúrgico de los minerales de los criaderos de Pola de Lena. Resultados de los ensayos efectuados para disolver el cinabrio mediante una solución de S Hag. y HgO + Na OH del residuo procedente de separar el arsénico).

Ensayo n.º	Tiempo min.	Lixiviente	Proporción lixiviente en peso	Cantidad lixiviente c. c.	Temper.	% extracc. Hg
546	10	SNa ₂ . 5 H ₂ O	2	600	20° C	80
547	10	id.	4	id.	id.	82
548	10	id.	6	id.	id.	84
549	10	id.	8	id.	id.	92
550	10	id.	10	id.	id.	98
551	10	id.	10	id.	id.	99
552	10	id.	10	id.	25° C	99
553	10	id.	10	id.	30° C	99
554	10	id.	10	id.	35	99
555	10	id.	10	500	40	99
556	10	id.	10	400	20	98
557	10	id.	10	300	20	97
558	10	id.	10	250	20	95
559	10	id.	10	200	20	92
560	10	id.	10			92
561	10	SNa ₂ .5H ₂ O	5	600	20	91
		+				
562	10	N OH (4 1)	8	600	20	94
563	10	id.	10	600	20	99
564	10	id.	10	600	20	99,5
565	10	id.	10	600	20	99,5
566	10	id.	10	600	30	99
567	10	id.	10	600	40	96
568	10	id.	10	500	20	94
569	10	id.	10	400	20	94

La disolución del cinabrio en estas condiciones se consigue hasta un 99,5 %.

La aplicación industrial del proceso de disolución del laboratorio no ofrece dificultades, ya que se reduciría a un depósito metálico, provisto de un agitador con

la correspondiente instalación de filtración, ambas instalaciones de reducido tamaño, habida cuenta que los tonelajes obtenidos en la flotación son pequeños siempre, aún tratando cantidades elevadas de mineral.

16.2.—*Recuperación del mercurio de la solución de lixiviación.*

Hemos estudiado un proceso electrolítico para recuperar el mercurio de la solución alcalina obtenida en la lixiviación, mediante sulfuro sódico e hidróxido sódico.

Las pruebas de laboratorio fueron efectuadas con una celda electrolítica construida según indica la fig. 48, constituida por un vaso normal de precipitados, que lleva en el fondo una zona de mercurio metal que hace de cátodo y sobre ella un ánodo de grafito. La agitación se consigue con un agitador normal del laboratorio.

Estudiadas diversas condiciones de trabajo de la electrolisis, hemos llegado a la conclusión de que las más apropiadas son las siguientes:

Tensión: 1 60 voltios.
 Intensidad: 0,1 amp/cm².
 Agitación: Continua
 Temperatura: Ambiente

El límite de la densidad de corriente aparece sobre 0,3 amp. por cm² de superficie de electrodo, siendo proporcional al contenido de Hg de la solución.

En la fig. 49 se indica la curva de la electrolisis en función del tiempo. En las primeras 20 horas se recuperan prácticamente al 90 % del mercurio disuelto. A las 50 horas de trabajo la recuperación es prácticamente del 100 %. Datos numéricos correspondientes en la tabla XLVII.

TABLA XLVII

Relación entre el tiempo de duración de la electrolisis y el Hg depositado.

grs/litro de Hg en el electrolito	Tiempo de la electrolisis
120	0 Horas
100	3
90	5
60	10
40	15
23	20
10	30
2	50

El consumo de energía es de aproximadamente de 2,2 KW por cada kilo de mercurio producido. La electrolisis se conduce mejor y los rendimientos son más elevados tratando soluciones concentradas de Hg, con contenidos por encima de 100 grs/litro de mercurio, que cuando se tratan soluciones diluidas con contenidos del orden de 20 grs/litro de mercurio. Estos datos nos indican que la obtención

del Hg por electrolisis no es más cara que mediante tostación en horno del mineral y la instalación de la correspondiente planta industrial es más económica. La recuperación del Hg es mejor que en cualquier planta industrial de hornos.

16.2.—*Tratamiento hidro-metalúrgico de los minerales tipo II (Criaderos de Mieres).*

Estos minerales, según hemos visto por su composición química, tabla II, están impurificados por pirita arsenical especialmente mispikel, con pequeña cantidad de rejalgar.

Los concentrados obtenidos por flotación simple, según la técnica estudiada en 7 están impurificados con arsénico y no es posible tratarlos en retortas clásicas de forma análoga a los de los criaderos de Pola de Lena. Asimismo, los concentrados obtenidos por flotación diferencial están ligeramente impurificados de arsénico. Hemos seguido una técnica similar a la de los concentrados de los minerales tipo I, apreciando que la arseno-pirita no se disuelve, en las soluciones cáuticas, ni tampoco en la de SNa_2 , por lo que la técnica de tratamiento por lixiviación de estos minerales, siempre que no tengan rejalgar se simplifica grandemente.

En la tabla XLVIII se indican los resultados obtenidos en diversos ensayos de lixiviación, confirmándose que los mejores se obtienen empleando soluciones al 25 % de sulfuro de sodio y de una mezcla de éste e hidróxido de sodio en la proporción de 4 a 1 respectivamente.

Las condiciones de trabajo son prácticamente iguales a las obtenidas en los anteriores minerales, es decir, la temperatura no es necesario subirla por encima de 30° C. El tiempo de lixiviación es sensiblemente igual, y es necesaria también una agitación continua.

La recuperación del mercurio de la solución se efectúa siguiendo una técnica igual a la descrita anteriormente. La recuperación es prácticamente del orden del 99,5 % en las condiciones citadas (fig. 50).

En los minerales de los criaderos de La Peña (Mieres), actualmente los más importantes de España después de los de Almadén, de los que se extrae más del 80 % del Hg producido en Asturias, la adaptación de un proceso metalúrgico consiste en la concentración por flotación directa del cinabrio, seguido de una lixiviación para disolución de éste y recuperación subsiguiente del Hg electrolíticamente, abre amplias posibilidades para el beneficio de estos minerales en condiciones de seguridad altamente favorables y con rendimientos de obtención superiores a los conseguidos con las técnicas clásicas.

Con esta técnica se elimina totalmente el problema que presenta la presencia de arsénico en estos minerales, el cual por otra parte puede ser aprovechado en su totalidad como un sub-producto.

Según los flowsheet presentados anteriormente para las plantas de flotación de cada uno de los tipos de minerales estudiados, la aplicación práctica de los resultados obtenidos no ofrece dificultad. Asimismo las instalaciones correspondientes para la lixiviación, son sencillas, no necesitando ninguna instalación especial, sino solamente proyectar los materiales correspondientes a cubas de tratamiento, tuberías, bombas, etc., aptos para resistir la posible corrosión de los líquidos empleados.

La construcción a escala industrial de una batería de cubas electrolíticas, según la proyectada para los ensayos de laboratorio, no ofrece dificultad, pudiendo dársele diversas formas prácticas en la disposición de los electrodos, tipo de agitación, recirculación del líquido, etc.

Es posible, asimismo, recuperar con facilidad el líquido lixivante $S Na_2 \cdot 5 H_2O$, con lo que se reducen los costos y se aumenta la productividad del proceso.

TABLA XLVIII

Tratamiento hidro-metalúrgico de los minerales de los criaderos de La Peña (Mieres). (Resultados de los ensayos efectuados para disolver el cinabrio mediante una solución de $S Na_2 \cdot 5 H_2O$ del concentrado obtenido por flotación directa con 32 % de Hg y 2,5 % de As.

Ensayo n.º	Tiempo	Lixivante	Proporción lixivante en peso	Cantidad lixivante c. c.	Temp.	% Extracción	
						Hg	As
571	10	Na (OH)	10	300	20	0,28	0,50
572	10	id.	10	400	20	0,32	0,90
573	10	id.	10	500	20	0,36	1,30
574	10	id.	10	600	20	0,36	1,60
575	10	id.	10	600	40	0,32	1,40
576	10	$SNa_2 \cdot 5H_2O$	2	600	20	80	0,50
577	10	id.	4	600	20	82	0,40
578	10	id.	6	600	20	81	0,38
579	10	id.	8	600	20	88	0,40
580	10	id.	10	600	20	94	0,42
581	10	id.	10	600	20	99	0,46
582	10	id.	10	600	20	99	0,41
583	10	id.	10	600	30	99	0,50
584	10	id.	10	600	40	99	0,42
585	10	id.	10	600	50	99	0,36
586	10	id.	10	500	20	99	0,41
587	10	id.	10	400	20	92	0,43
588	10	id.	10	300	20	94	0,50
589	10	id.	10	200	20	88	0,42
590	10	id.	10	200	20	82	0,40
591	10	$SNa_2 \cdot 5H_2O$	4	600	20	94	0,22
		+					
592	10	Na OH (4 l)	6	600	20	98	0,70
593	10	id.	8	600	20	99	0,86
594	10	id.	10	600	20	99,5	1,04
595	10	id.	10	600	20	99,5	1,40

Ensayo n.º	Tiempo min.	Lixivante	Proporción lixivante en peso	Cantidad lixivante c. c.	Temper.	% ex- tracc.	
						Hg	As
596	10	id.	10	600	20	99,5	1,32
597	10	id.	10	600	20	99,5	1,26
598	10	id.	10	500	20	98	1,20
599	10	id.	10	400	20	96	1,00
600	10	id.	10	300	20	94	1,05

17.—ESTUDIO DE UNA TECNICA APROPIADA PARA SEPARAR POR FLOTACION EL Hg Y EL $As_2 O_3$, EN LOS PRODUCTOS DE TOSTACION DE LOS HORNOS ROTATIVOS ACTUALES.

Según hemos indicado, la presencia de arsénico en los minerales de los criaderos de Pola de Lena y Mieres, crea graves problemas en los procesos metalúrgicos actuales para obtener el mercurio, al obtenerse mezclados en las instalaciones de condensación el mercurio y el anhídrido arsenioso, juntamente con el polvo de la ganga del mineral que es arrastrado por el tiro forzoso a que debe ser sometido el horno. Estos productos denominados "stupps" tienen un análisis comprendido entre 20/40 % de $As_2 O_3$; 2/4 % de Hg y 60 % de Si O_2 .

Hemos estudiado a escala de laboratorio y semi-industrial la posible separación de ambos productos por flotación diferencial, siguiendo la técnica que a continuación detallamos, con el fin de poder resolver el problema que tienen planteado las instalaciones metalúrgicas actuales.

1.º) Flotación inicial del anhídrido arsenioso y depresión del mercurio.

2.º) Reactivación y flotación del mercurio.

Debido a la facilidad de flotación del $As_2 O_3$, no es necesario emplear colector, consiguiéndose su flotación directamente con un espumante como el aceite de pino. No obstante, para conseguir su más rápida y uniforme flotación se empleó gasoil como activante.

La depresión del mercurio se consiguió con silicato sódico.

La segunda fase, flotación del mercurio después de su reactivación se consiguió empleando como activador sulfato de cobre, como colector amil-xantato mezclado con un alcohol de cadena larga, y como espumante aceite de pino.

Se variaron las dosificaciones de reactivos, condiciones de PH, densidad de la pulpa, etc., en orden a concretar su influencia.

Según se indica en la tabla XLIX correspondiente a parte de los ensayos efectuados, se obtienen resultados reproducibles a escala de laboratorio. No obstante, al llevar las mismas condiciones de ensayo a escala semi-industrial, con una disposición de las celdas según se indica en la fig. 50, no se obtienen resultados aceptables, ya que parte del mercurio, en proporción muy superior a los resultados obtenidos en el laboratorio, es arrastrado por el concentrado de anhídrido arsenioso, y el rendimiento de recuperación es muy bajo.

Con la variación en la dosificación de reactivos, empleo de otros tipos, disminución de la densidad de la pulpa, variación de las condiciones de PH y temperatura, etc., no se consiguió mejorar los resultados indicados.

No es posible, en condiciones económicas aceptables, separar por flotación el mercurio y el anhídrido arsenioso en los productos de condensación obtenidos en las instalaciones metalúrgicas actuales de las industrias asturianas productoras de mercurio, de acuerdo con las conclusiones de nuestros ensayos.

TABLA XLIX

Ensayos efectuados para separar por flotación diferencial el Hg y el As_2O_3 , en los productos de tostación de los hornos metalúrgicos actuales "Stupps" con 35 % de As_2O_3 y 2,8 % de Hg.

Ensayo n.º	Espumante	Colector	Activador	Deprimente	PH	% recupera- ción	
						Hg	As_2O_3
601	Ac. de pino 0,03 grs/kg.	—	Gasoil 0,10 grs/kg.	Silicato sódico	8,5	1,2	91
602	—	—	—	0,50 grs/kg.	8,5	1,3	88
603	id.	—	id.	id.	8,8	0,8	92
604	id.	—	id.	id.	8,8	0,7	91
605	id.	—	id.	id.	9	0,7	94
606	id.	—	id.	id.	9	0,9	93
607	id.	—	id.	id.	9	0,6	92
608	id.	—	id.	id.	9	0,6	94
609	id.	—	id.	id.	9	0,7	93
610	id.	—	id.	id.	9	0,6	94
611	id.	Amil-xantato +	SO ₄ Cu 0,12 g/kg.	—	10	68	—
612	id.	alcohol 0,15 grs/kg.	—	—	10	69	—
613	id.	—	id.	—	10	66	—
614	id.	id.	id.	—	10	82	—
615	id.	id.	id.	—	9	86	—
616	id.	id.	id.	—	9	85	—
617	id.	id.	id.	—	9	82	—
618	id.	id.	id.	—	8	81	—
619	id.	id.	id.	—	8	81	—
620	id.	id.	id.	—	8	80	—
621	id.	id.	id.	—	7,5	82	—
622	id.	id.	id.	—	7	81	—
623	id.	id.	id.	—	7	81	—
624	id.	id.	id.	—	7	86	—
625	id.	id.	id.	—	7	82	—

18.—ESTUDIO ECONOMICO COMPARATIVO DE LOS DISTINTOS PROCESOS ESTUDIADOS.

Para el planteamiento económico del proceso más adecuado a cada uno de tipos de mineral, podemos reducir éstos a tres grupos:

- a) *Minerales simples de mercurio.*
- b) *Minerales de mercurio y barita.*
- c) *Minerales complejos de mercurio y arsénico.*

En el grupo a) de minerales, o sea, todos aquellos yacimientos de cinabrio, generalmente acompañados de una ganga constituida por caliza o dolomita, la posible aplicación de la técnica de flotación estudiada, está en función de la situación y cantidad de mineral en el yacimiento, ya que éstos condicionan la aplicación práctica de nuestros estudios.

En el grupo b) consideramos que el aprovechamiento de los criaderos de Cabrales de barita cinábrica, debe efectuarse siempre según la técnica estudiada, debido a que de los estériles obtenidos en la flotación del cinabrio, se consigue igualmente la recuperación de la barita en condiciones económicas muy favorables, ya que los gastos de preparación y molienda del mineral son necesarios para la flotación del cinabrio.

En el grupo c), constituido por los minerales complejos de Hg y As, puede ocurrir:

- 1.º—Que el cinabrio esté acompañado especialmente por rejalgar (Criaderos de Pola de Lena).
- 2.º—Que el cinabrio esté acompañado principalmente por arseno-pirita (Criaderos de La Peña Mieres).

Por ello es aconsejable en ambos casos tratar ambos minerales mediante una flotación directa del cinabrio, que da un concentrado impurificado con arsénico, con lo que se consigue un rendimiento del orden de 90/95 %, siendo mucho más simple la técnica industrial correspondiente y no viéndose afectada por variaciones bruscas en la composición del mineral o en la dosificación de reactivos, alimentación de sólidos, etc.

El tratamiento por lixiviación del concentrado de mercurio y arsénico es simple y económico, ya que se trabaja con soluciones diluidas, que pueden igualmente ser recuperadas después de la electrolisis. Asimismo, el proceso electrolítico de recuperación del mercurio es económico, y la inversión correspondiente es inferior a la de cualquier horno metalúrgico de los utilizados actualmente. También se suprime el consumo de combustible, y los rendimientos obtenidos son muy elevados.

Por consiguiente, en el primer caso es aconsejable efectuar una lixiviación para eliminar el arsénico y tratar su residuo en retortas clásicas para recuperar el Hg, y en el 2.º efectuar la lixiviación para separar el cinabrio y recuperar el Hg de la solución mediante electrolisis.

19.—CONCLUSIONES

1.º—Se consigue una técnica apropiada para la concentración por flotación de los minerales complejos de rejalgar y cinabrio de los criaderos de Pola de Lena.

2.º—Se consigue una técnica apropiada para la concentración por flotación de los minerales complejos de mispikel y cinabrio de los criaderos de Mieres.

3.º—Se consigue una técnica para la recuperación simultánea por flotación diferencial del cinabrio y la barita, haciendo comercial ésta, en los criaderos de barita de baja ley y de cinabrio de Arenas de Cabrales.

4.º—Para los minerales simples de cinabrio de yacimientos en investigación del Aramo, Infiesto, etc., se pone a punto la técnica de flotación más apropiada.

5.º—Se obtiene una técnica apropiada para separar por flotación diferencial el mercurio y el arsénico en los minerales complejos de los criaderos de Pola de Lena.

6.º—Se obtiene una técnica apropiada para la separación por flotación diferencial el mercurio y el arsénico, en los minerales complejos de los criaderos de Mieres.

7.º—Se consigue una técnica para tratar metalúrgicamente los concentrados complejos de arsénico y mercurio, mediante lixiviación y siguiente recuperación electrolítica del mercurio, que elimina las dificultades ocasionadas por la presencia del arsénico y permite la obtención del mercurio de los minerales asturianos complejos, en condiciones económicas, técnicas y sanitarias muy superiores a las utilizadas en la actualidad.

APENDICE I

TECNICAS DE ANALISIS UTILIZADAS

1.—*Ensayos cualitativos.*

Para la realización de ensayos cualitativos del mercurio, se utilizaron técnicas similares a las empleadas en prospección geoquímica, consistentes en:

A) Métodos físicos, consistentes en la absorción de la luz ultravioleta por vapor del mercurio, método extremadamente sensible.

B) Métodos químicos clásicos, fundados en la destilación del mercurio y en la subsiguiente absorción de los vapores en ácido nítrico, seguida de una valoración con tiocianato.

C) Métodos calorimétricos, fundados en la reacción entre la ditizona y el mercurio, siendo este método el más indicado para el control cualitativo del mercurio y que hemos seguido normalmente, según la siguiente marcha:

Reactivos y aparatos.

Amoniaco: 0,4 N.

Solución buffer de acetato de sodio - ácido acético, preparada disolviendo 10 ml. de 2 N ácido acético con 5 ml de 2 N acetato de sodio.

Ditizona: al 0,01 % en cloroformo R.A. Acido etilen-diamino-tetrácico, disódica (AEDT). Solución standard de mercurio, obtenida disolviendo 0,1354 gramos de cloruro mercúrico R/A en 100 ml de ácido sulfúrico 1 N. Soltrol, un disolvente no volátil, compuesto por hidrocarburos fabricado por Phillips Petroleum Company. Agua bi-distilada, etc.

Procedimiento de análisis.

Para poner en disolución el mercurio en las muestras a ensayar, normalmente de 0,2 a 1 gr., añadir unas gotas de solución saturada de bromuro potásico 3 ml. de ácido sulfúrico 9 N, juntamente con 0,5 ml. de solución saturada de persulfato potásico. Calentar suavemente, *sin hervir*, y mantener en caliente unos minutos, adicionando pequeñas porciones de persulfato potásico. De esta forma todo el cinabrio pasa a la solución.

Pasar el concentrado a un tubo de centrífuga, conteniendo 0,5 grs de AEDT, unas gotas de azul de bromofenol y 3 ml. de amoníaco concentrado en 50 ml. de agua. Añadir amoníaco concentrado, con agitación hasta que el color pase de amarillo a azul. Añadir 25 ml. de solución buffer y enfriar hasta 25° C.

Añadir 5 ml. de la solución de ditizona y agitar durante un minuto. Separar la fase líquida. Diluir con 10 ml. de agua destilada y centrifugar. Separar nuevamente la fase líquida y repetir la operación. Repetir nuevamente, pero adicionando 10 ml de sulfocianuro amónico en vez de agua, y después de separar la fase líquida adicionar 5 ml de 0,4 N amoníaco y centrifugar durante 5 segundos. Separar fase líquida y adicionar 0,4 grs. de AEDT y agitar durante 10 seg. Pasar el líquido a una cubeta y adicionar 4 ml. de soltrol. La muestra queda así preparada para comparar con las soluciones standard.

Los elementos interferentes en esta marcha pueden dividirse en dos grupos. En el primer grupo están aquellos que reaccionan con la ditizona en las mismas condiciones que el mercurio y cuya coloración de los ditizonatos es muy similar a la producida con el mercurio; cobre (II), oro, platino (II), plata, paladio y bismuto con los metales interferentes y el color de los ditizonatos de oro, plata y bismuto es igual al color del ditizonato del mercurio.

En el segundo grupo están aquellos elementos que reaccionan con la ditizona perfectamente en ciertas condiciones de la concentración de reactivos necesarios en la marcha citada, y que disminuyen en el grado de especificidad de la reacción, como ocurre con el cobre y el hierro, el cual forma un complejo más fuerte con el AEDT, de tal forma que anula el efecto complejante de éste sobre el cobre cuando hay mucho hierro.

La técnica de la marcha citada anteriormente, está estudiada para eliminar especialmente las interferencias de los elementos citados, de forma que normalmente, la interferencia del cobre, oro, bismuto, etc., es minimizada debido a la presencia de AEDT.

2.—*Ensayos cuantitativos.*

Para los controles cuantitativos se siguió una técnica aplicable a muestras que contienen desde 0,01 a 20 % de mercurio, consistente en mezclar la muestra a ensayar con la mitad de su peso de polvo de hierro y cubrirla con una capa de óxido de zinc. La mezcla se deposita en un crisol de porcelana cubierto con una tapa de oro y se calienta, enfriando la tapa los primeros 10 min. lentamente.

Los siguientes fuertemente mediante un chorro de agua. Después de enfriar se sumerge la tapa en 10 ml. de ácido nítrico (1 4) y se retira la tapa del vaso lavándola bien. Se añaden unas gotas de agua oxigenada al 30 % y se hierve. Después se añade un exceso de AEDT 0,052. Se neutraliza empleando como indicador rojo de metilo. Se añaden 3 a 5 ml. de disolución reguladora de PH 10. Se diluye a 200 c.c. y se valora mediante una solución titulada de cloruro de zinc empleando como indicador neT.

Este procedimiento cuantitativo constituye la adaptación del antiguo método gravimétrico de amalgamación con oro a una valimetría quelomótica y nos ha dado muy buenos resultados.

3.—*Ensayos de control de procesos.*

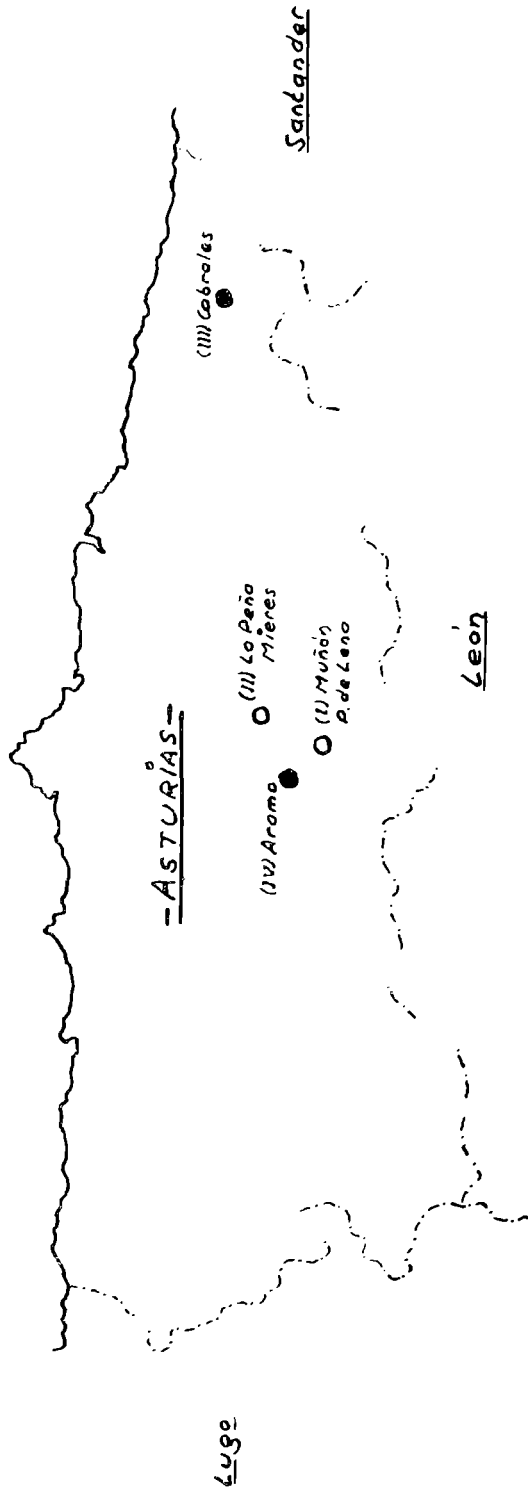
Para poder seguir el proceso correspondiente, hemos tenido que poner a punto alguna técnica de análisis rápida y sencilla en orden a simplificar las operaciones, obteniendo la orientación suficiente. Así, los procesos de lixiviación y de obtención electrolítica del Hg, fueron controlados de la forma siguiente: Se tomaron 10 c.c. de la solución correspondiente mediante una pipeta, los cuales, pasados a un vaso se acidificaron con Cl H, produciéndose la precipitación del S Hg que después se ha determinado.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- 1) PAILLETE, A.—Apuntes históricos sobre la minería antigua del Principado de Asturias. Oviedo 1884.
- 2) FUERTES ACEVEDO, M.—Mineralogía Asturiana, Oviedo 1884.
- 3) PATAK, I.—Trabajos inéditos. Biblioteca Particular. Gijón.
- 4) LYMAN, H. SHAFER.—Engineering and Mining Journal. May 1940.
- 5) ULLMAN, F.—Enciclopedia de Química Industrial. Barcelona 1950.
- 6) SCHULTZ.—Descripción geológica de Asturias. Madrid 1858.
- 7) GAUDIN, A. M.—Flotation. New York 1957.
- 8) KOSIN, L. F.—Patente rusa núm. 148.520. 13 Julio 1962.
- 9) TILGA y otros.—Patente rusa núm. 157.780. 14 Octubre 1963.
- 10) STEPANOV y otros.—Patente rusa núm. 158.388. 7 Diciembre 1963.
- 11) LEISEROVICH, G. L.—Patente rusa núm. 590.052/22. 17 Enero 1958.
- 12) TKEYKYNOV, O. M.—Patente rusa núm. 159.283. 5 Noviembre 1963.
- 13) MUKANOF, B. K.—Patente rusa núm. 128.144. 13 Abril 1959.
- 14) NEISAREDA, T. I.—Patente rusa. 21 Octubre 1962.
- 15) THEIRA, B. A.—Patente rusa núm. 157.782. 14 Octubre 1963.
- 16) INNOCENTI, V.—Patente italiana núm. 485.471. 17 Octubre 1953.
- 17) FEDUSSI, R.—Patente italiana núm. 575.356. 9 Abril 1958.
- 18) MENEZTTI, C.—Studio nilla flotazione dai minerale de mercurio dell' Amiata. 1961.
- 19) MARONC, E.—Técnicas de flotación en Yugoslavia. Zagreb 1957.
- 20) BATELIFFE, F.—Patente USA núm. 2.257.710. Eschis Gold Mines, LTd. Quebec (Canadá). 8 Mayo 1940.

- 21) KINOS, K.—Nuevos métodos de flotación del cinabrio. Min. World, vol. 19, núm. 10. 1957.
- 22) KINOS, K.—Nevada Mills. Mining World, 19. 1957.
- 23) METAL BULLETIN.—Londres 1966.
- 24) PETERSEN, K.—Adsorption of oleic acid and sodium oleate during the flotation of barium sulfate. Kolloid, Z-81, 212. 1937.
- 25) U. S. Patent, núm. 2.318.120/1940.
- 26) U. S. Patent, núm. 2.389.727/1945.
- 27) U. S. Patent, núm. 2.378. 552/1945.
- 28) O'MORES.—Concentration of souther barite ores. U. S. hig Mines, Rept. Invest. 3.376. 1928.
- 29) NORMAN. L. y otros.—Flotation de Barita en Magnet Cove, Mining Teck, 4. 1940.
- 30) COSTA NOVELLA, E. y PAYA RIERA C.—Beneficio del cinabrio mediante la técnica de "Polvo fluidizado" Anales de Física y Química. 775-1958.
- 31) PASCAL.—Trité de Chemie Minerale. Paris 1933.
- 32) SCHUELE.—"Tesis" Berkeley, Mayo 1917.
- 33) Patente italiana núm. 485.741/1963.
- 34) Patente italiana núm. 573.301/1958.
- 35) Patente italiana núm. 501.256/1954.
- 36) WELLS, R.—U. S. Dept. of the interior. Bureau of Mines 1960.
- 37) COSTA NOVELLA, E.—Beneficio del cinabrio mediante la técnica de Polvo Fluidizado. Anales de Física y Química. 787-1958.
- 38) B. KASAMURA.—Patente japonesa núm. 6.710. 10 Agosto 1956.
- 39) THOMBILL. E. B.—Recover of Mercury from amalgamation teiling ADME Bull 134-1915.
- 40) WALLACE, R. R.—Preliminary Report on the Quick-Silver-Antimony Properties. Georgetown District. 1943.
- 41) Methods and Costs of Mining Quick. Silver, Ore, at the New Idria Mine, Bureau of Mines Ing. Cir. 6462-1931.
- 42) SCHUTTE, C. H.—Quick Silver, Bureau of Mines Bull. 335-1931.
- 43) BERKLEY K. R.—Quick Silver Mines of California. California State Bureau of Mines Bull., 78-1918.
- 44) TREADWELL, F. P. and HALL W T.—Analitical Chemistry. Vol. I, 9 th ed. 1949 p. 119.
- 45) PALLARD A. R. and THORTAL, C. D. W.—Photometril Metod for estimation of minute amounts of Mercury, Ind. and Eng. Chem. V. 13, 839-1941.
- 46) ENALHKE, G. B.—Photometri Method for estimation of minute amounts of Mercury, Anal. Chem. V. 22, p. 853-854. 1958.
- 47) WARD, F. M. Spectro photometri determination of traces of mercury in soils and rocks. Pittsburgh conference on An. Chem. 1958.
- 48) FERRIN, J. R.—Manual del Ingeniero Químico. Uthea, México 1958.
- 49) BERMEJO, F y PRIETO A.—Aplicaciones analíticas del AEDT y análogos. Imp. Seminario. Santiago de Compostela.

Fig. 1
Situación geográfica de los minerales estudiados



- Yacimientos en explotación
- Yacimientos en investigación

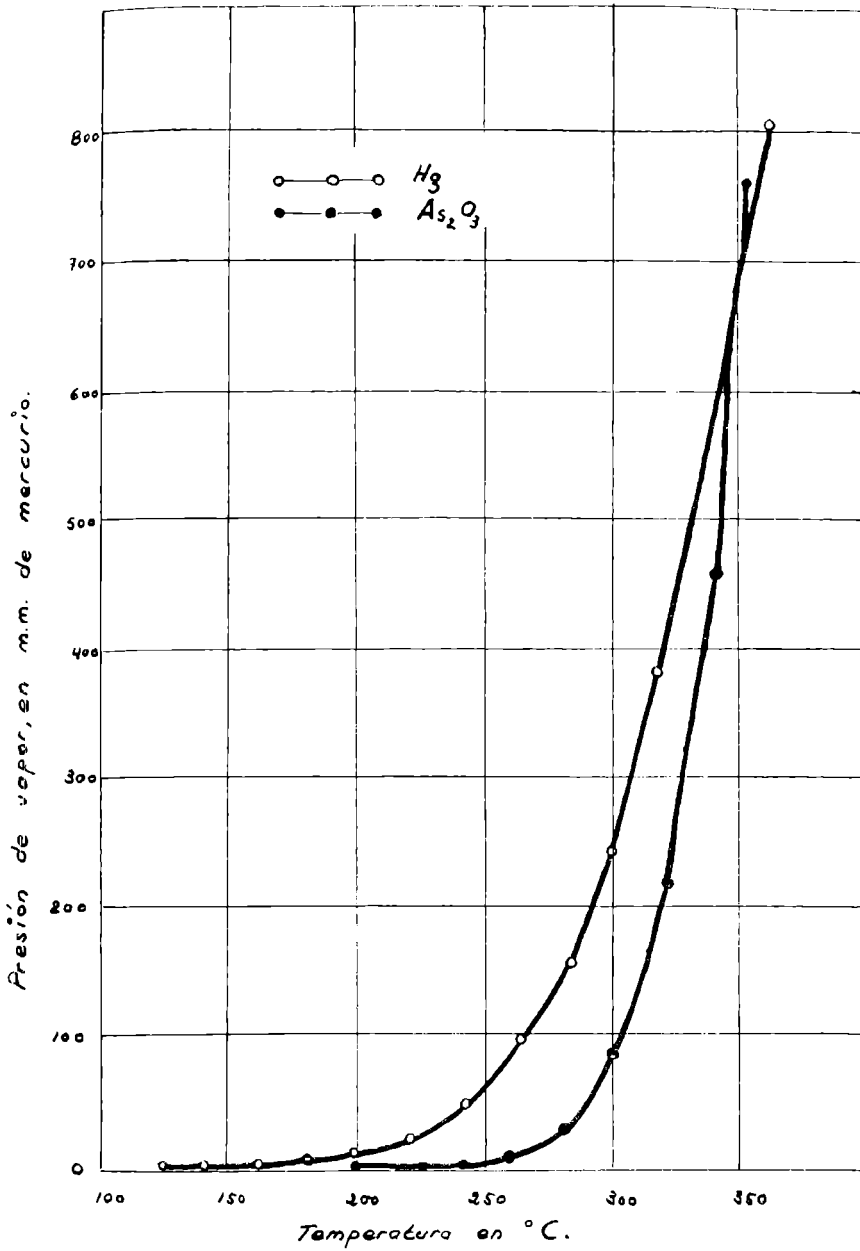
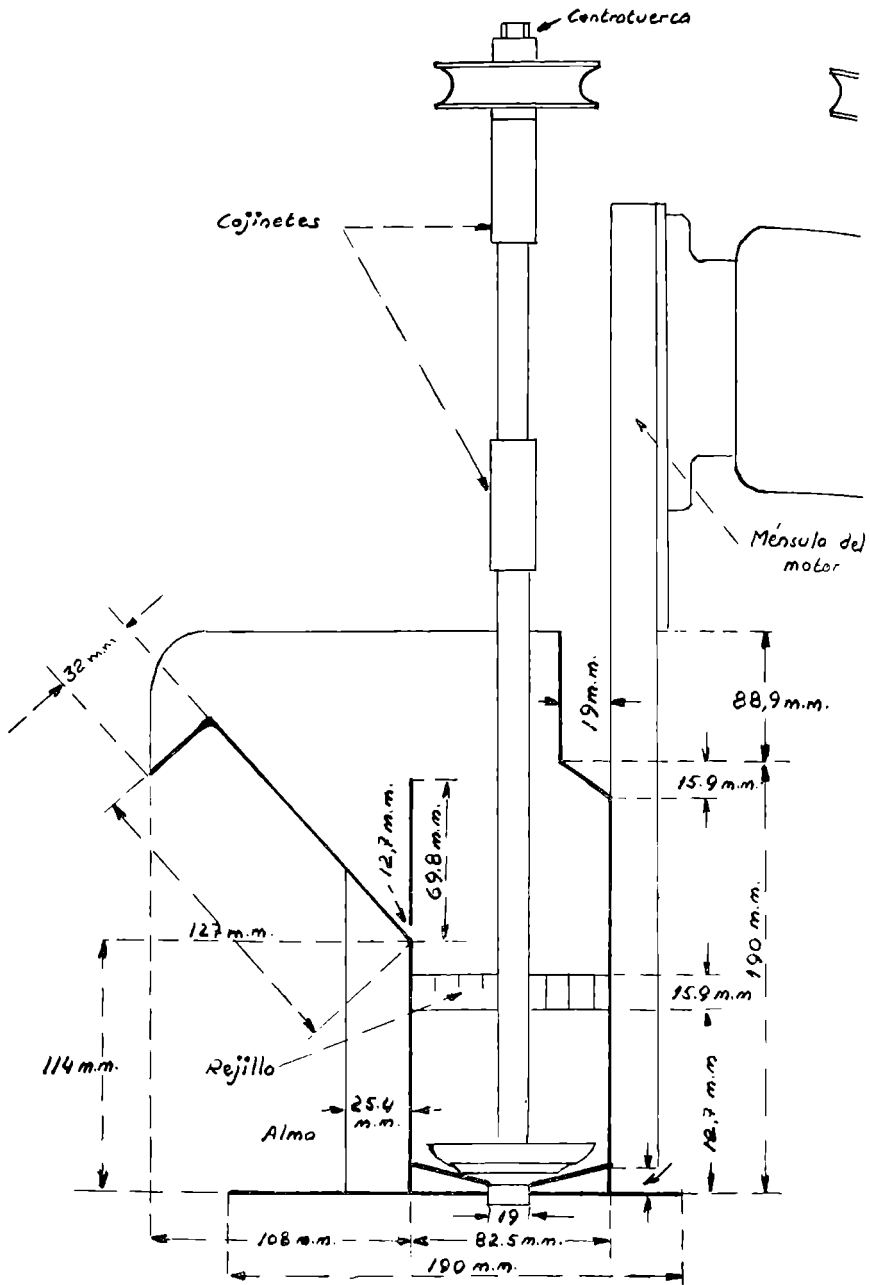


Gráfico ilustrativo de la presión de vapor, del Hg y del As₂O₃, en función de la temp.^o

Fig. 2

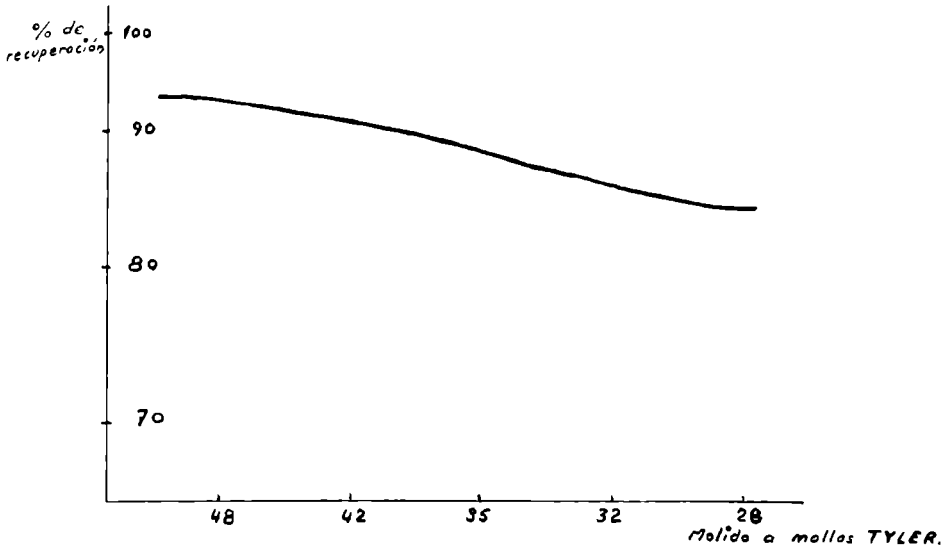


CELDA de FLOTACIÓN de LABORATORIO, con la que han sido efectuados los ensayos.

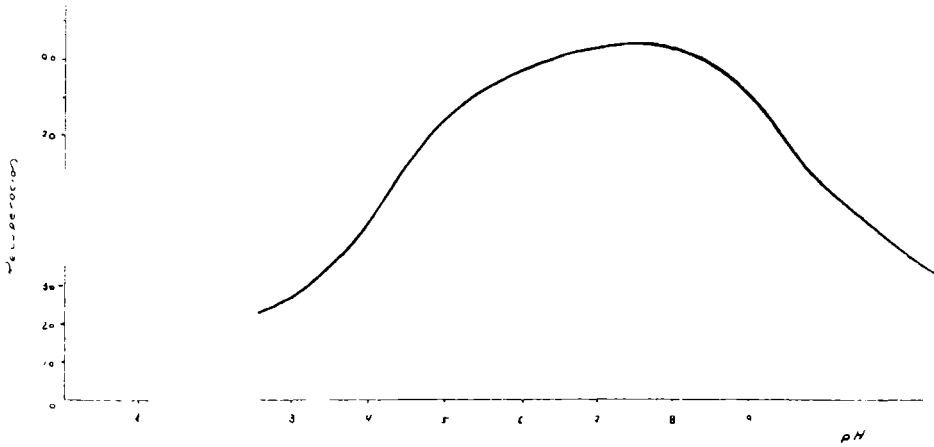
Fig.n.º3

Fig. 4

Influencia del tamaño de grano en la recuperación del SH_2 .



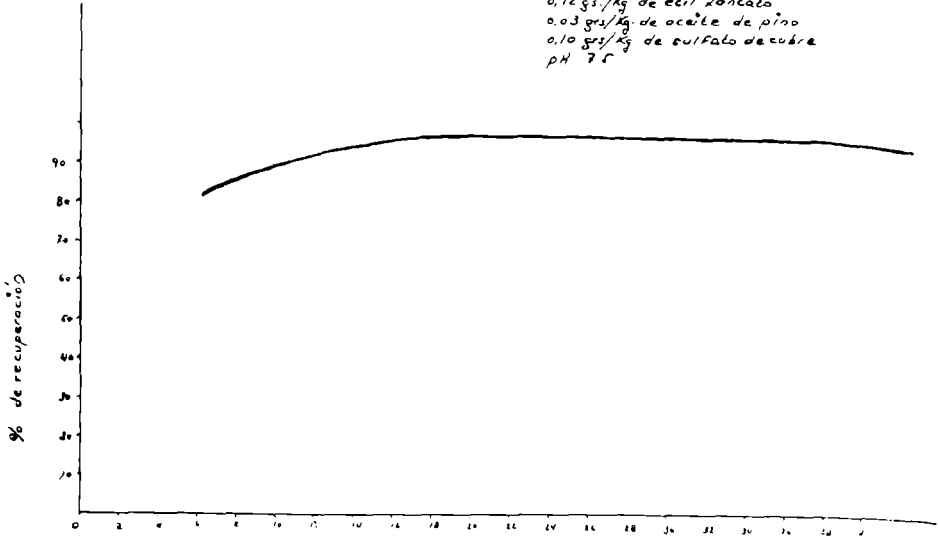
Pruebas efectuadas mineral de 45% H_2
0.12 gr./kg de anti-oxidante
0.03 gr./kg de aceite de pino
0.10 gr./kg de sulfato de cobre



MINERALES Tipo I Influencia del pH en la recuperación del cinábrio

Fig. n.º 5

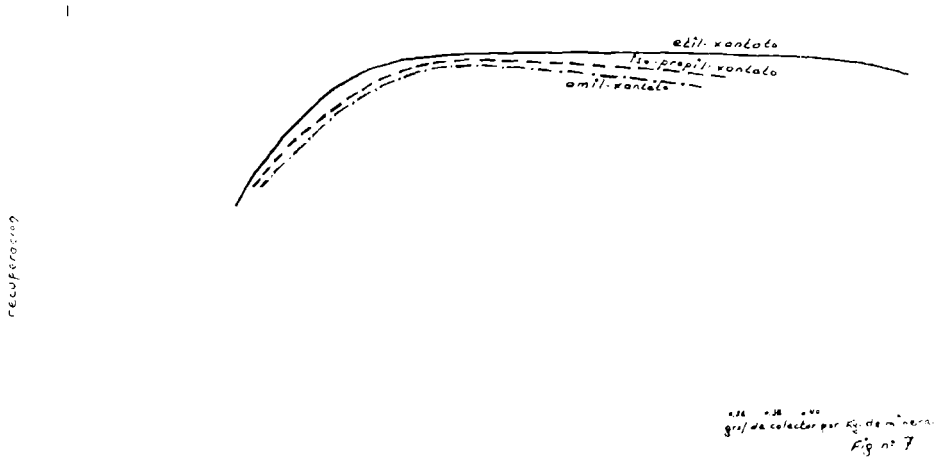
Pruebas efectuadas con mineral de 0.45% de Hg
 0.12 grs./kg. de etil xantato
 0.03 grs./kg. de aceite de pino
 0.10 grs./kg. de sulfato de cobre
 pH 7.5



MINERALES Tipo I.- Influencia de la temperatura en la recuperación del cincario

Fig. n° 6

MINERALES Tipo I Influencia del tipo y cantidad de colector en la recuperación de cincario
 Pruebas efectuadas empleando como espumante, aceite de pino; como colector sulfato de cobre; pH 7.5 y temperatura ambiente



0.25 0.20 0.10
 grs./da colector por Kg. de mineral
 Fig. n° 7

MINERALES TIPO I Influencia del tipo y cantidad de espumante en la recuperación del cincúrico
 Pruebas efectuados empleando como colector etil-santato 0.12 gr/g; como activador sulfato de cobre 0.1 gr/g; pH 7.5 y temperatura ambiente

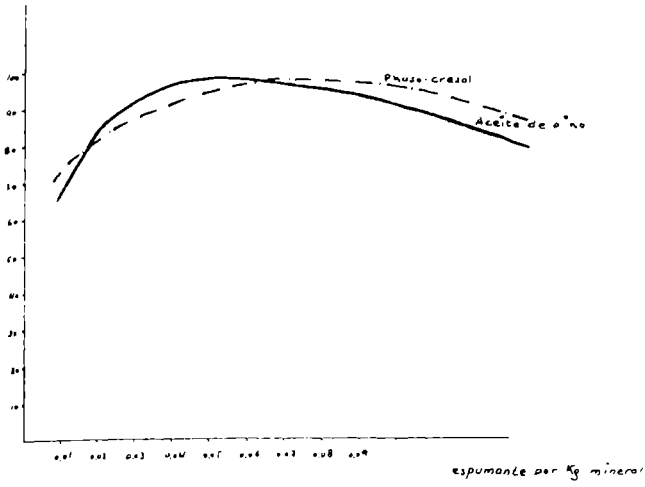
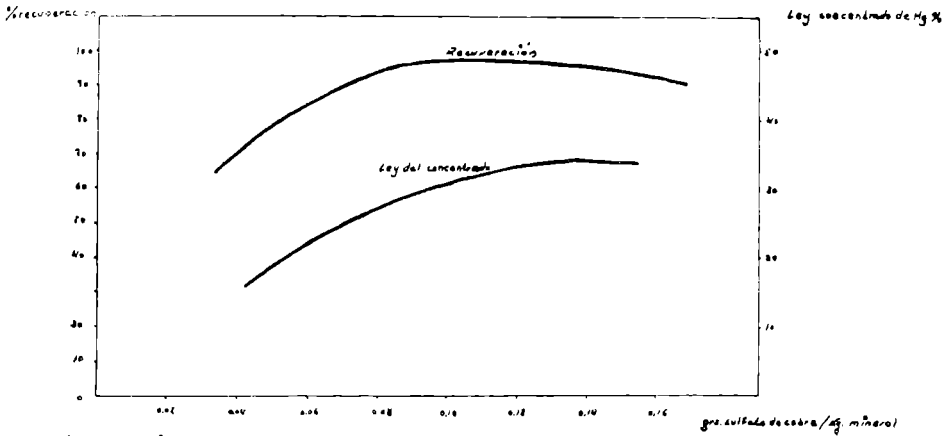


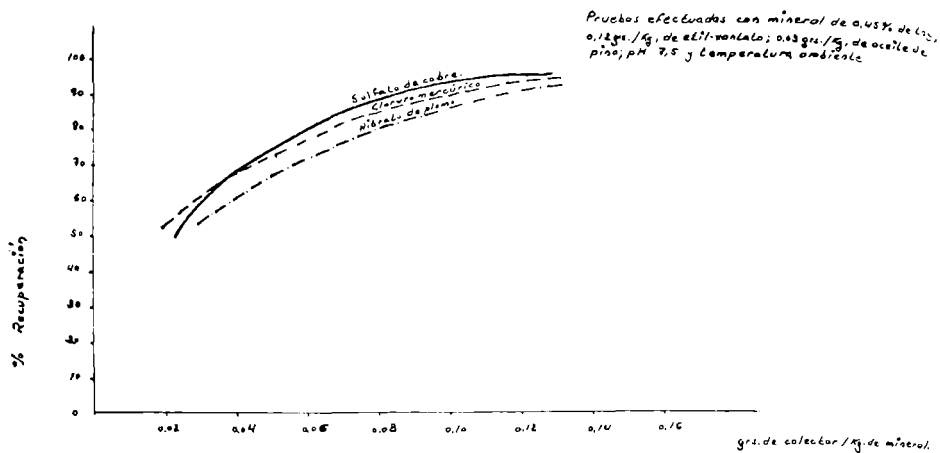
Fig. n° 8



MINERALES TIPO I: Influencia de la cantidad de sulfato de cobre como activador en la recuperación y en la ley del concentrado.

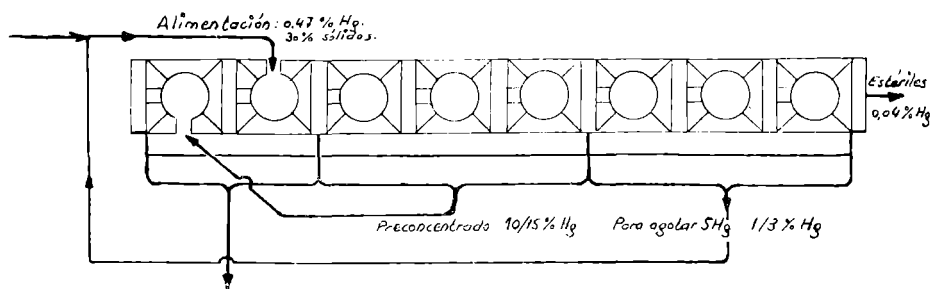
Colector: etil-santato.
 Espumante: aceite de pino
 pH: 7.5
 Temperatura: ambiente.

Fig. n° 9



MINERALES Tipo I.- Influencia de la cantidad y tipo de colector en la recuperacion de cinobrio

Fig. n° 10.



Concentrado final de SHg
30/35%
(impurificado con As_2Hg_3)

MINERAL: Tipo I.- Pruebas efectuadas a escala
semi industrial.- Ley 0.47% Hg .
Disposicion del circuito que siguió el mineral en
8 celdas DENVER.
Reactivos 0.15 grs./kg. de etil-xantato.
0.10 grs./kg. de sulfato de cobre.
0.03 grs./kg. de aceite de pino.
pH: 7.5
Temperatura ambiente.
Granulometria < 48 mallas Tyler

Fig. n° 11.

Flowsheets de una instalación industrial para 110/120 Tm/día.
de mineral tipo I; sin separar el As.

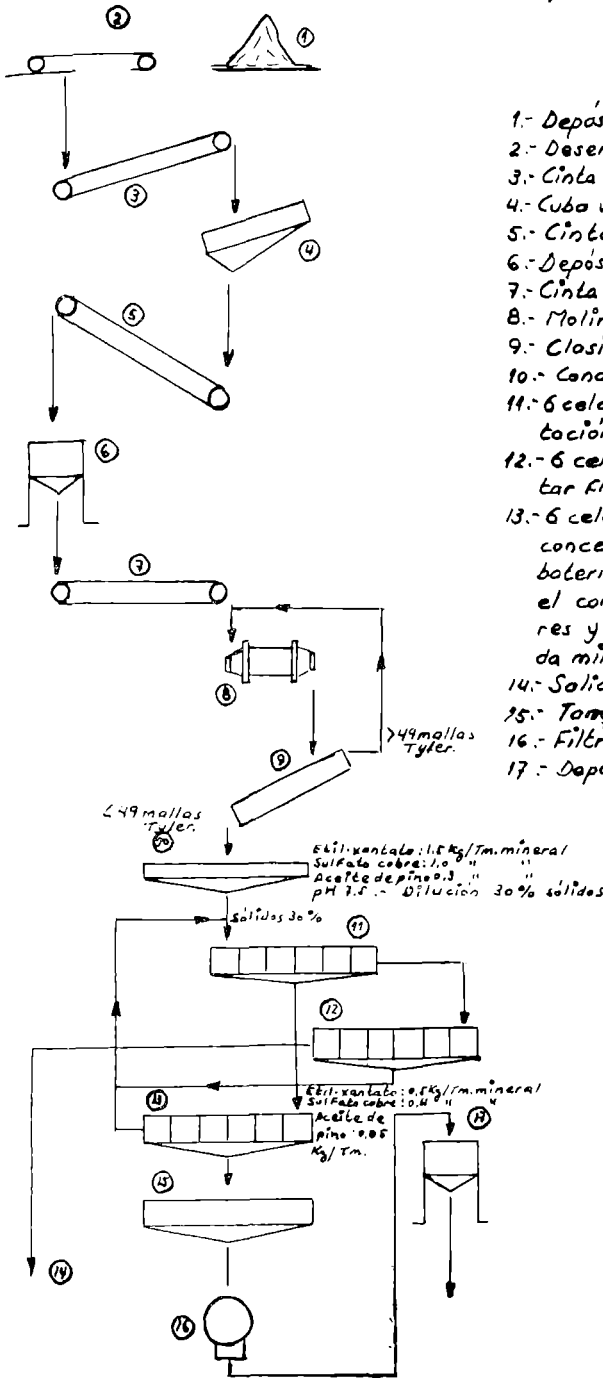


Fig. n° 12.

MINERALES TIPO II: Influencia del tamaño de grano en la recuperación del SHg .

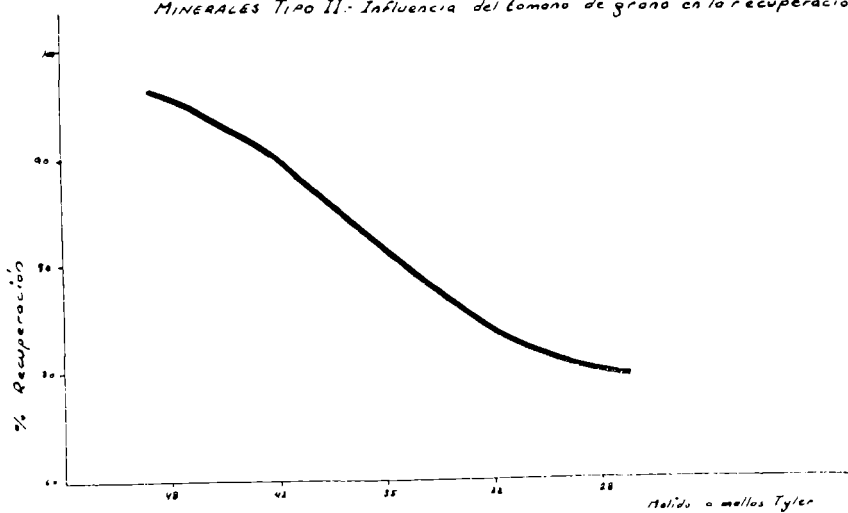


Fig. n° 13

MINERALES TIPO II: Influencia del pH en la recuperación del SHg

Pruebas efectuadas con Mineral 0.35% Hg.
amli-xanato 0.10grs/kg.
aceite de pino 0.03 grs/kg

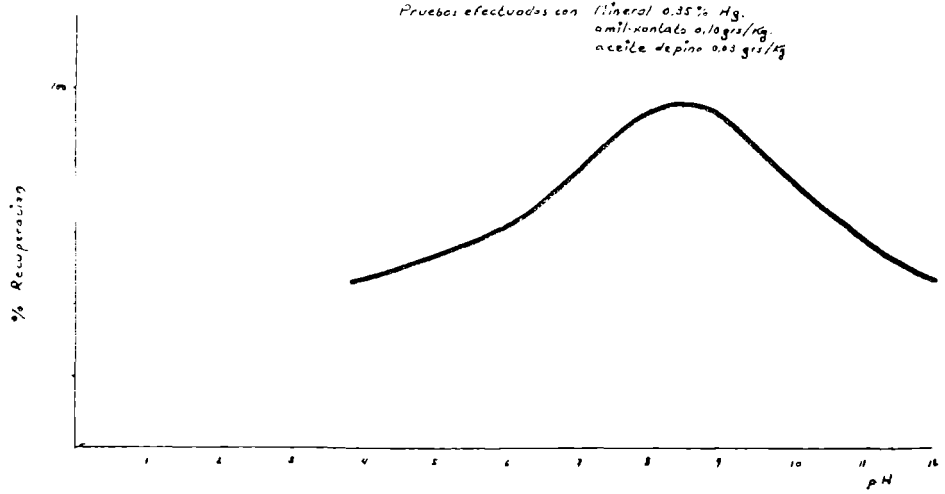


Fig. n° 14

MINERALES Tipo II.- Influencia de la temperatura en la recuperación del SHg.
 Pruebas efectuadas con: mineral 0,35% de Hg.
 amil-xantato 0,10 grs/Kg.
 aceite de pino 0,03 grs/Kg.
 sulfato de cobre 0,10 grs/Kg.
 pH 7,8.

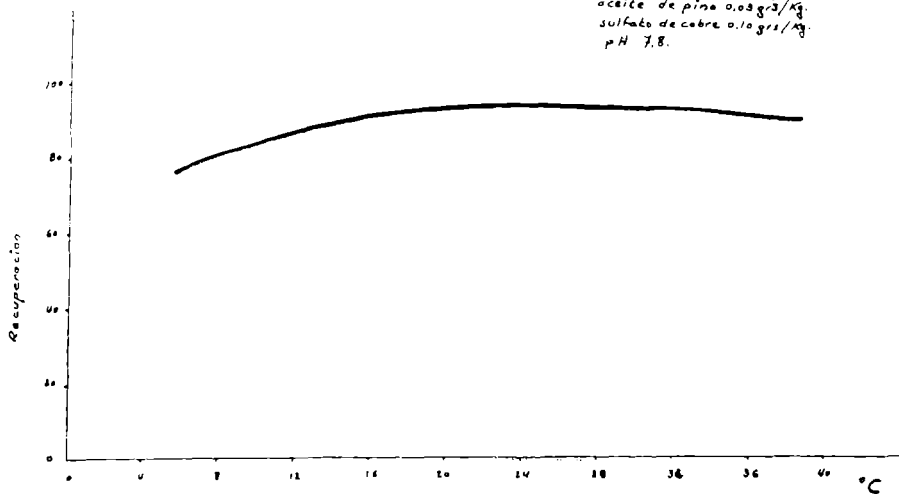


Fig. nº 15

MINERALES Tipo II.- Influencia del etil-xantato como colector, en la recuperación del SHg.
 Pruebas efectuadas empleando como espumante aceite de pino; como activador sulfato de cobre, pH 7,8 y temperatura ambiente

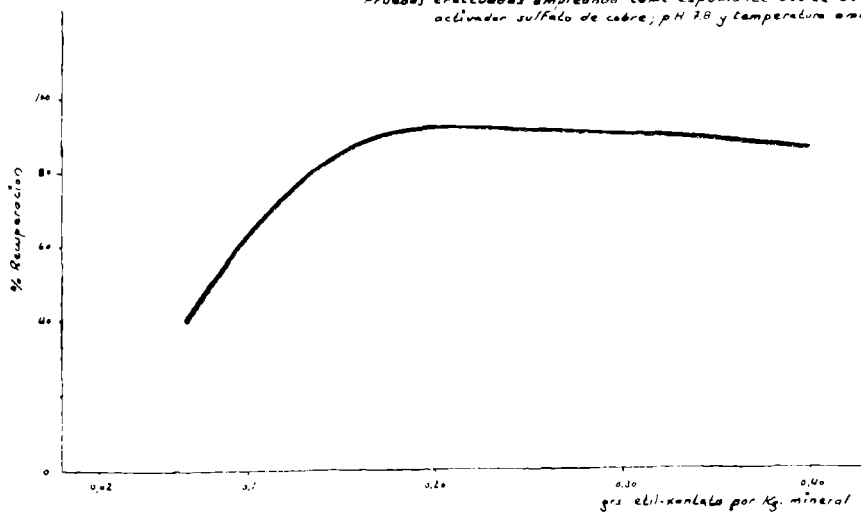


Fig. nº 16

*MINERALES TIPO II.- Recuperación del SHg, empleando amil-xantato como colector.
Pruebas efectuadas empleando como espumante aceite de pino,
como activador sulfato de cobre; pH 7.8 y temperatura ambiente.*

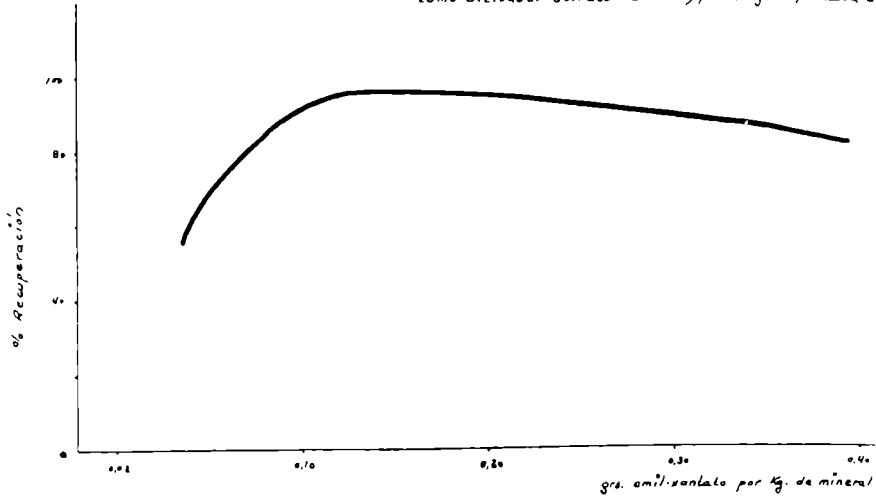


Fig. n° 17

*MINERALES TIPO II.- Recuperación del SHg empleando iso-propil-xantato como colector.
Pruebas efectuadas empleando como espumante aceite de pino, como
activador sulfato de cobre; pH 7.8 y temperatura ambiente.*

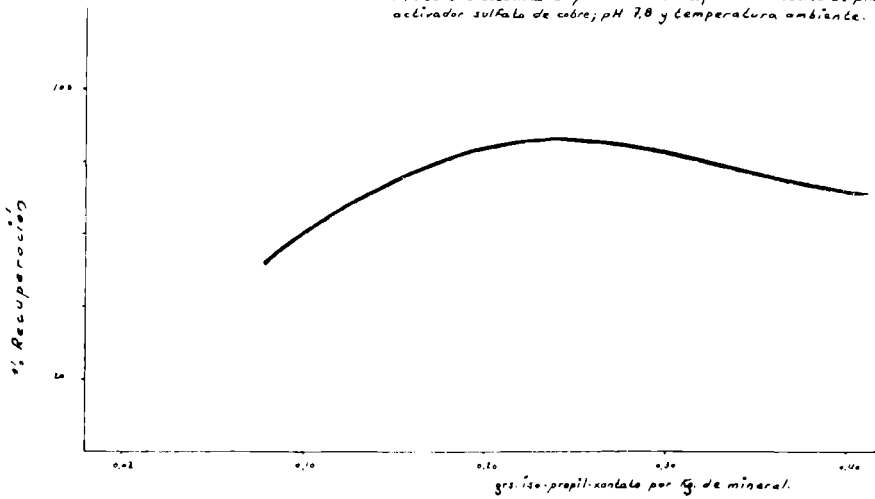


Fig. n° 18.

MINERALES TIPO II.- Influencia del tipo y cantidad de espumante en la recuperación del SHg.
 Pruebas efectuadas empleando como colector amil-xantato; como activador sulfato de cobre; pH 7.8 y temperatura ambiente.

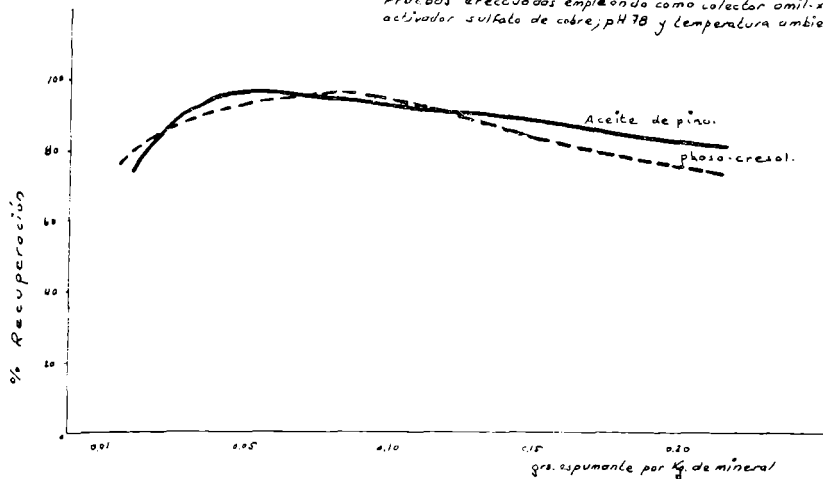


Fig. n° 19

MINERALES TIPO II - Influencia del tipo y cantidad de activador en la recuperación del SHg.
 Pruebas efectuadas empleando como colector amil-xantato; como espumante aceite de pino; pH 7.8 y temperatura ambiente

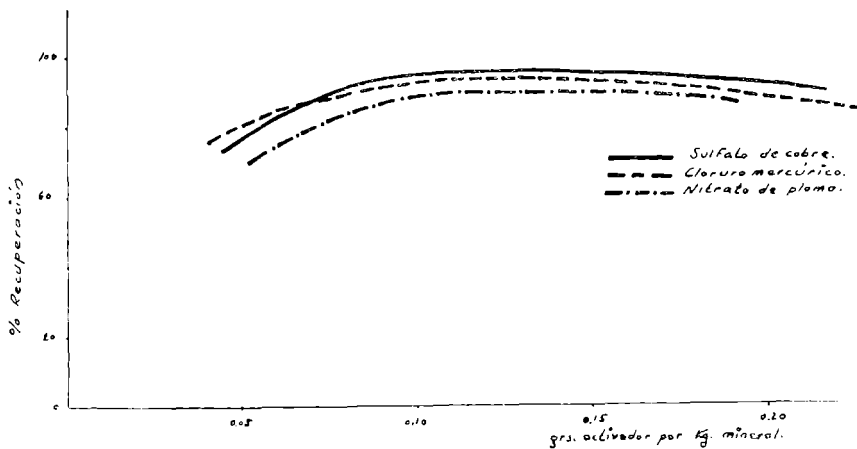


Fig. n° 20

*MINERALES Tipo II.- Influencia del tipo y cantidad de activador en la ley del concentrado
Pruebas efectuadas empleando como colector amil-xantato; como
espumante aceite de pino; pH 7,8 y temperatura ambiente.*

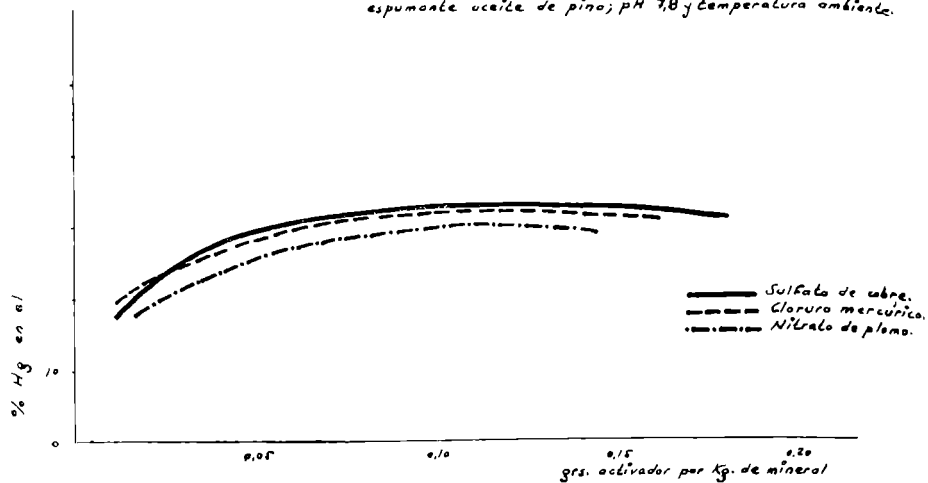


Fig. n° 21.

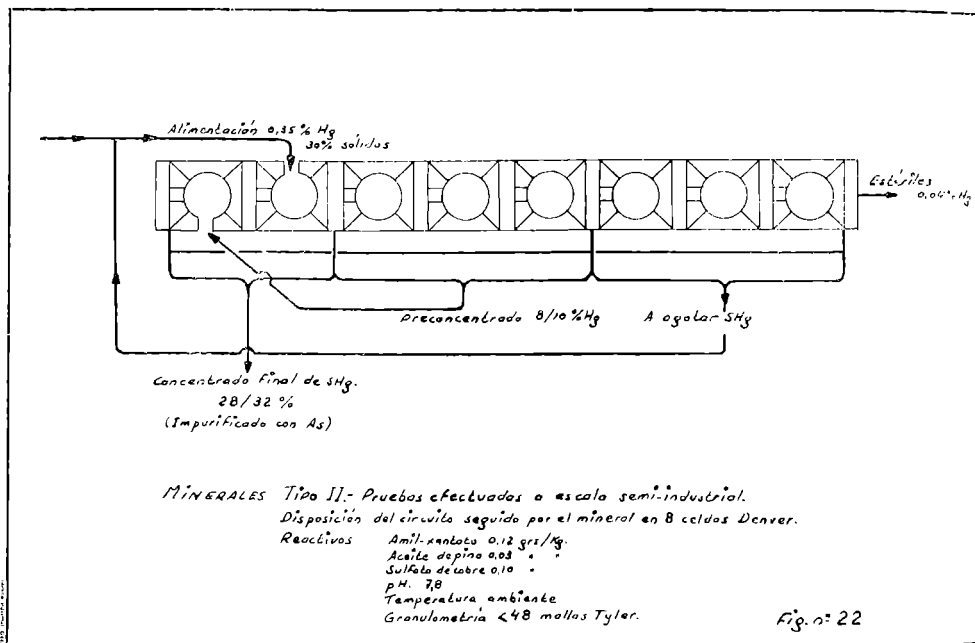
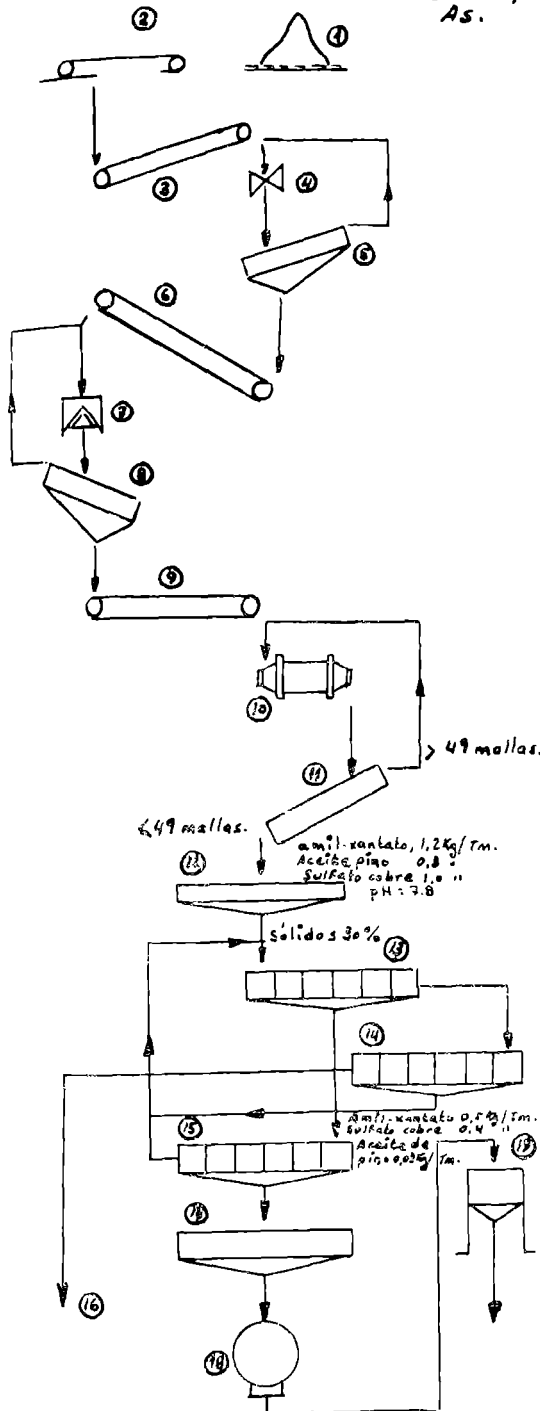


Fig. n° 22

MINERALES Tipo II.- FLOWSHEETS de una instalación industrial para 120/140 Tm/día sin separar As.



- 1: Depósito mineral.
- 2: Desludador.
- 3: Cinta transportadora.
- 4: Muela.
- 5: Mesa vibradora 1,2x2,4 m.
- 6: Cinta transportadora.
- 7: Cona Symons.
- 8: Mesa vibradora.
- 9: Cinta alimentación.
- 10: Molino de bolas.
- 11: Clasificador.
- 12: Condicionador.
- 13: 6 celdas DENVER, tipo 18, para flotación basta.
- 14: 6 celdas DENVER, tipo 18, agua.
- 15: 6 celdas DENVER, tipo 18, para aumento ley concentrado; esteriles de este circuito a entrada del mineral.
- 16: Salida esteriles a escombrera.
- 17: Tanque espesador.
- 18: Filtro.
- 19: Depósito concentrado.

Fig. nº 23.

MINERALES TIPO III: Influencia del grado de molienda en la ley del concentrado de SHg

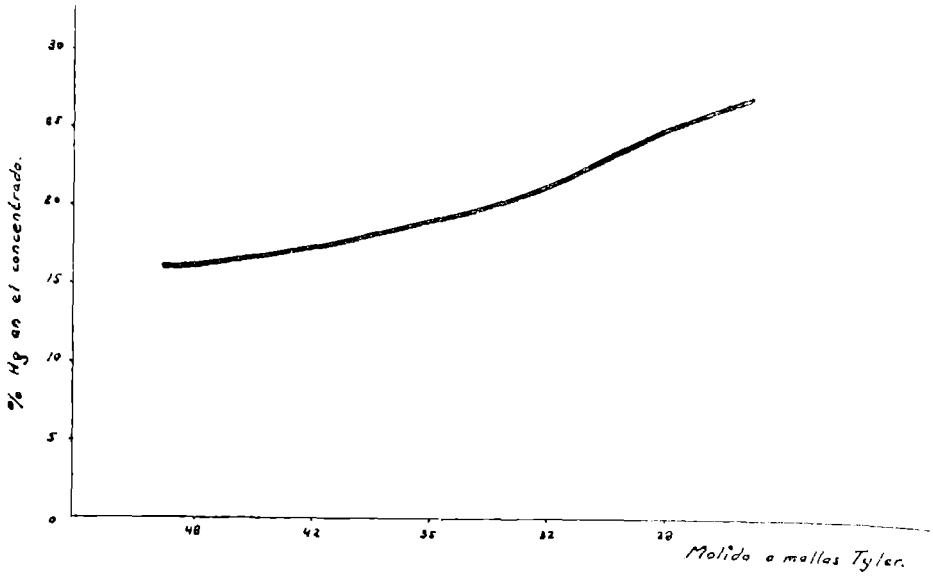


Fig. n° 24.

MINERALES TIPO III: Influencia del pH en la recuperación del SHg.
 Pruebas efectuadas con mineral 0,60% Hg.
 amil. xantato 0,10 grs./Kg.
 aceite de pino 0,03 grs./Kg.

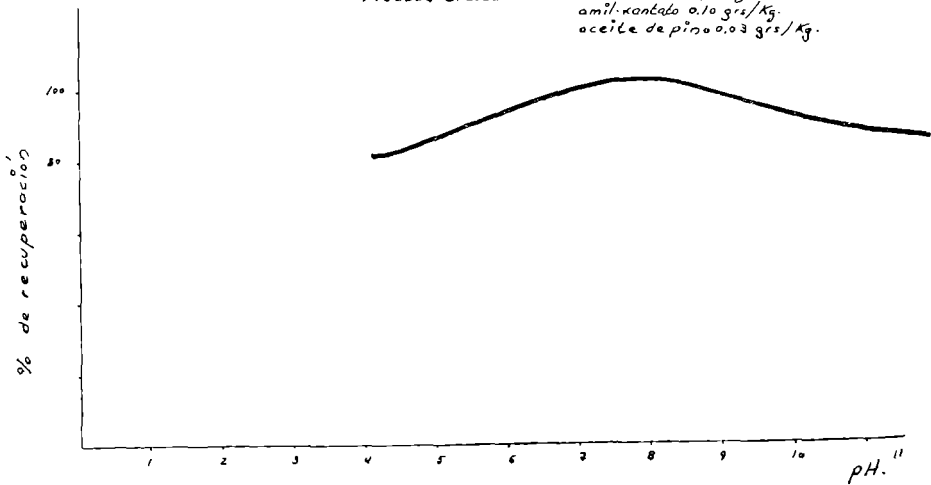


Fig. n° 25.

MINERALES TIPO III.- Influencia del tamaño de grano en la recuperación del SH_3 .

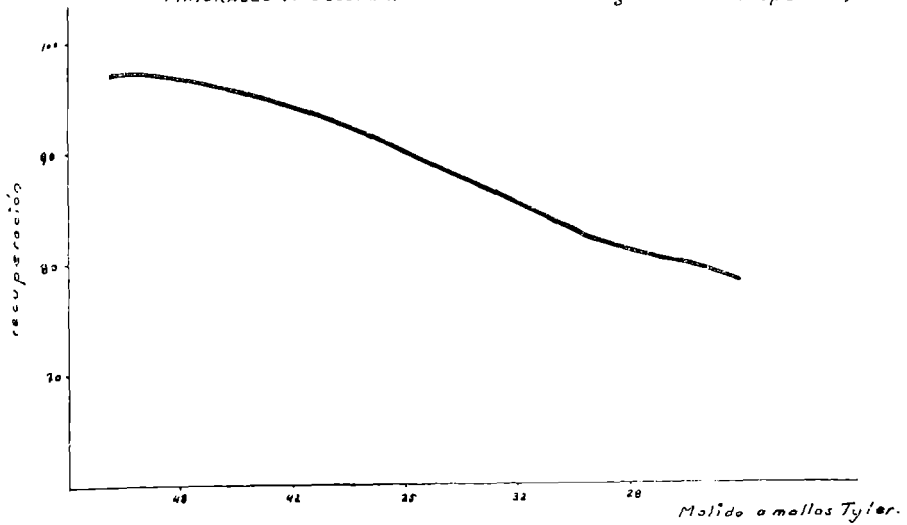


Fig. n° 26.

MINERALES TIPO III.- Recuperación del SH_3 , según al tipo de colector empleado. Pruebas efectuadas empleando como espumante aceite de pino; como activador sulfato de cobre; pH 7.0 y temperatura ambiente.

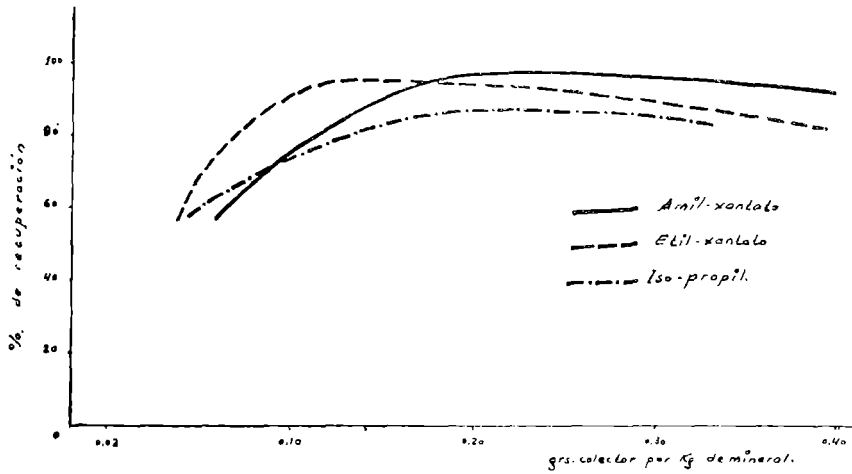


Fig. n° 27

MINERALES TIPO III.- Influencia del tipo y cantidad de espumante en la recuperación del SHg.
 Pruebas efectuadas empleando como colector amil-xantato; como activador sulfato de cobre; pH 7,8 y temp. ambiente.

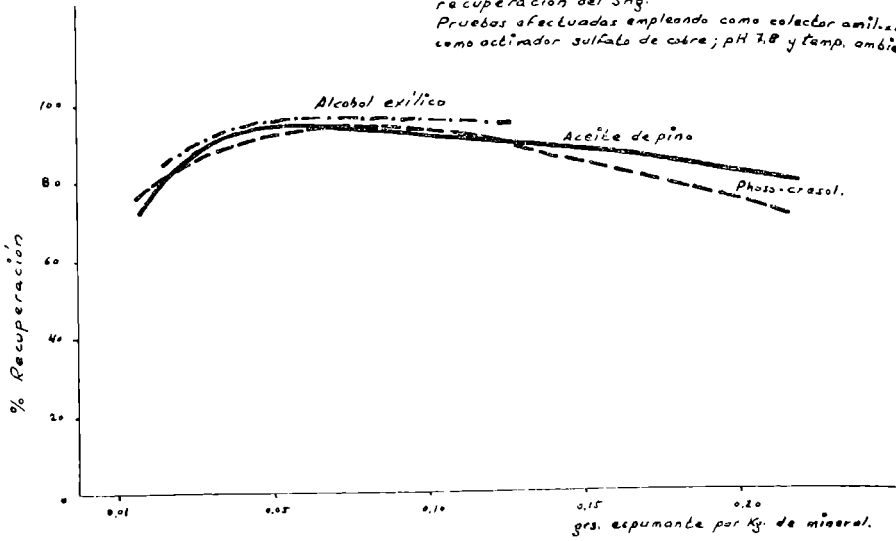


Fig. n° 28.

MINERALES TIPO III.- Influencia del tipo y cantidad de activador en la recuperación de cinábrio

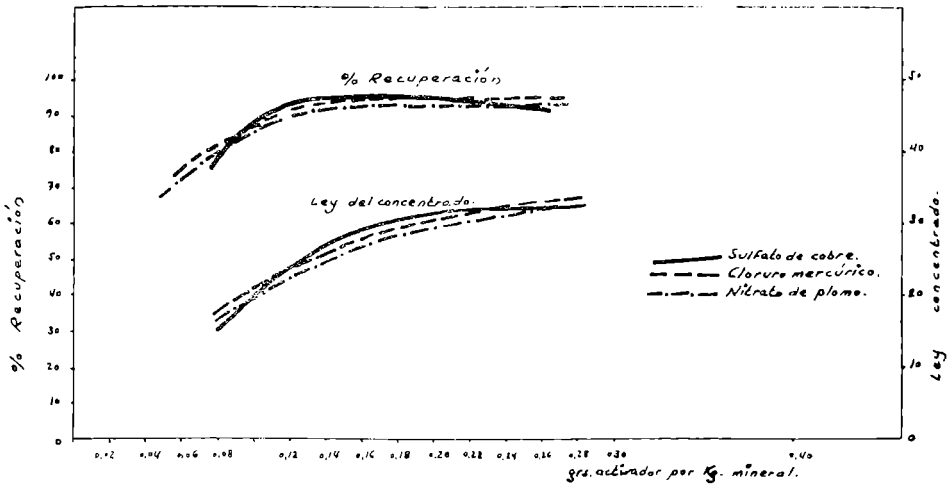
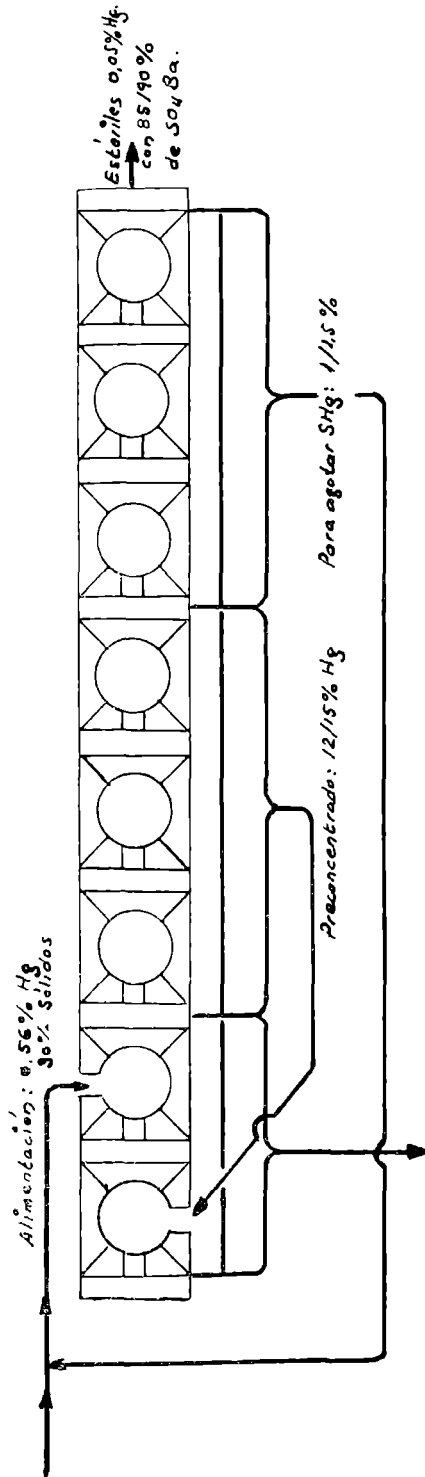


Fig. n° 29



MINERALES Tipo III: Pruebas efectuadas a escala semi-industrial.
 Disposición del circuito que siguió el mineral en 8 celdas DENVER.
 Reactivos: 0,18 grs/Kg. de amil-xantato.
 0,12 grs/Kg. de sulfato de cobre.
 0,03 grs/Kg. de aceite de pino.
 pH: 7,5
 Temperatura: ambiente.
 Granulometría: $448\ \mu\text{m}$ Tyler.

Fig. nº 30

MINERALES TIP III.- FLOWSHEET para una instalación industrial para 70/80 Tm./8 meses

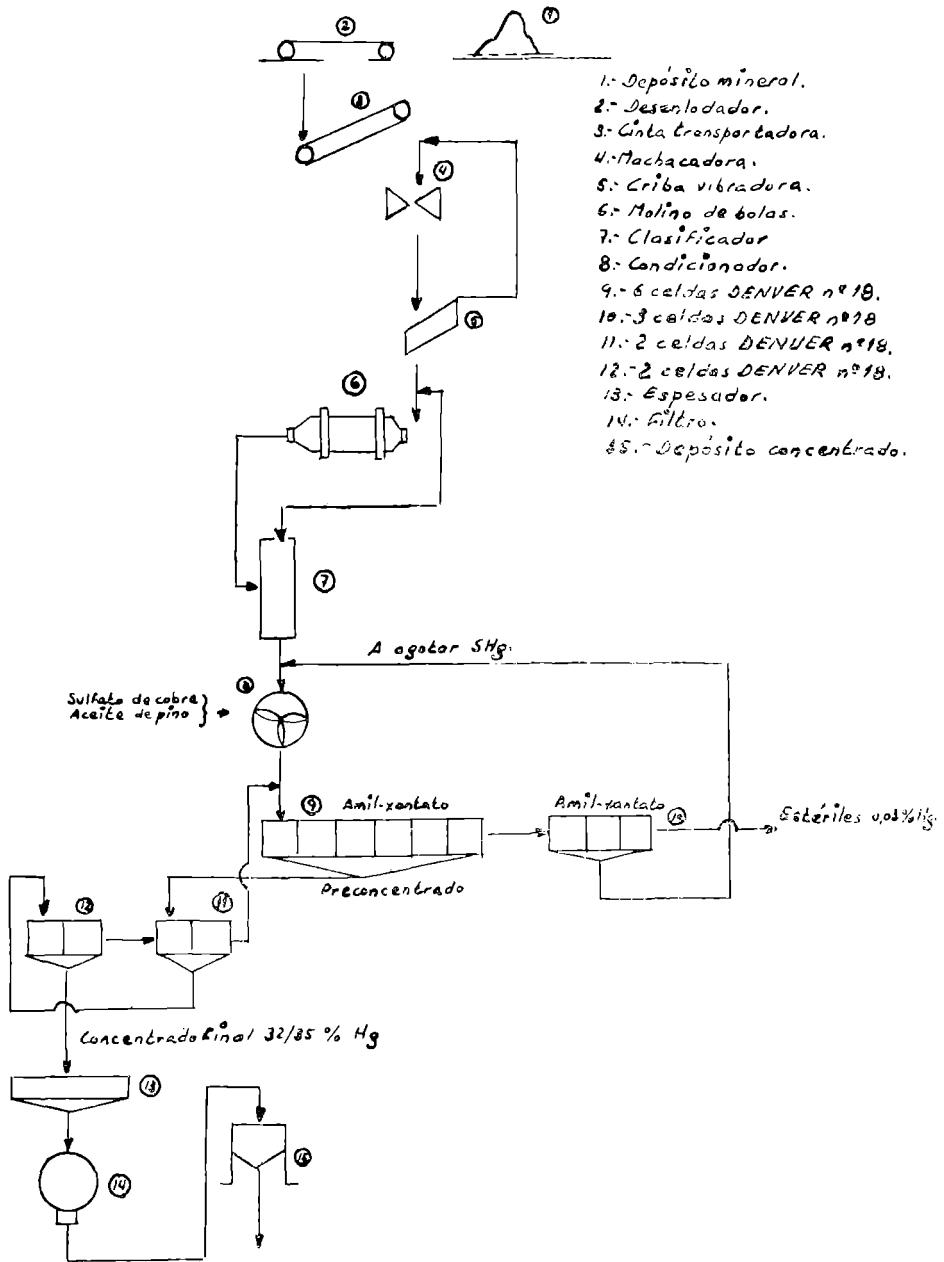


Fig. n° 31

MINERALES TIPO IV.- Influencia del pH en la recuperación del SHg.
 Pruebas efectuadas con mineral 0.35% Hg.
 amil-xantato 0.12 grs./Kg.
 aceite de pino 0.03 grs./Kg.

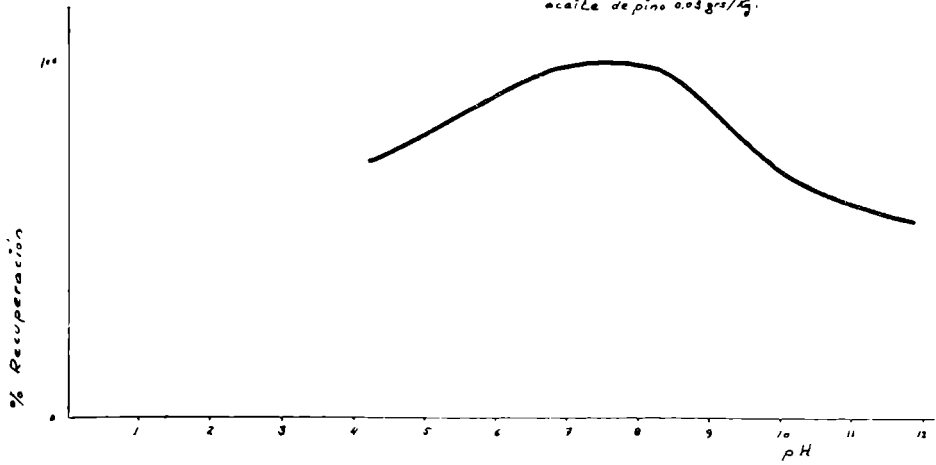


Fig. n° 32

MINERALES TIPO IV.- Recuperación del SHg. según el tipo de colector empleado.
 Pruebas efectuadas empleando como espumante aceite de pino; como activador sulfato de cobre; pH 7.5 y temperatura ambiente.

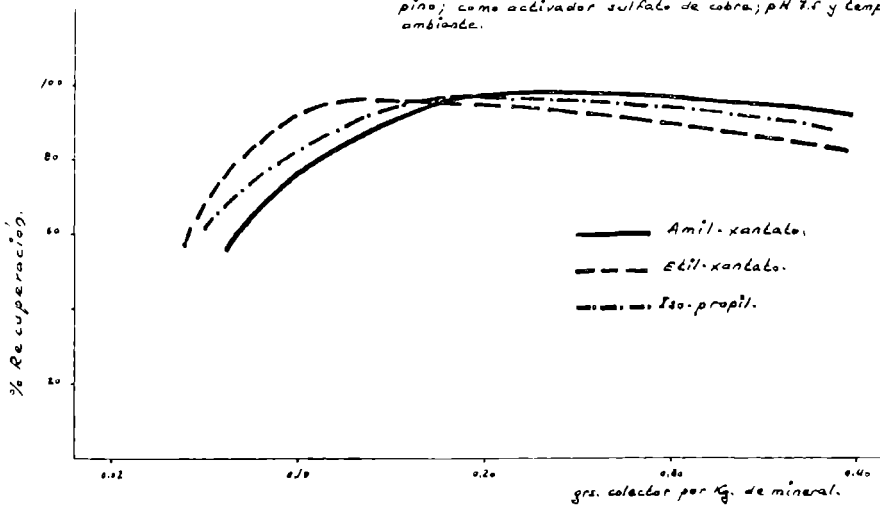
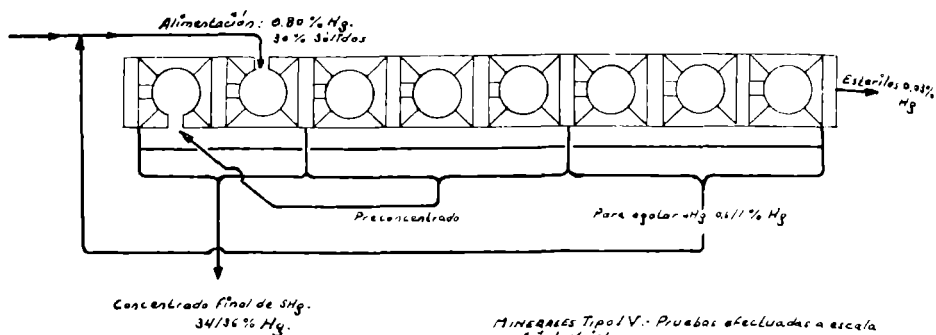


Fig. n° 33.



MINERALES Tipo IV.: Pruebas efectuadas a escala semi-industrial.
 Disposición del circuito seguido por el mineral en 8 celdas DENVER
 Reactivos: 0.12 grs/kg. de amil-xantato,
 0.12 grs/kg. de sulfato de cobre,
 0.03 grs/kg. de aceite de pino.
 pH: 7.5.
 Temperatura: ambiente
 Granulometría: < 48 mallas Tyler.

Fig. nº 34.

Gráfico indicativo del efecto del almidón y la dextrina como deprimientes del Rajalgar en la flotación diferencial de los minerales Tipo I.: (Criaderos de Paladeana).

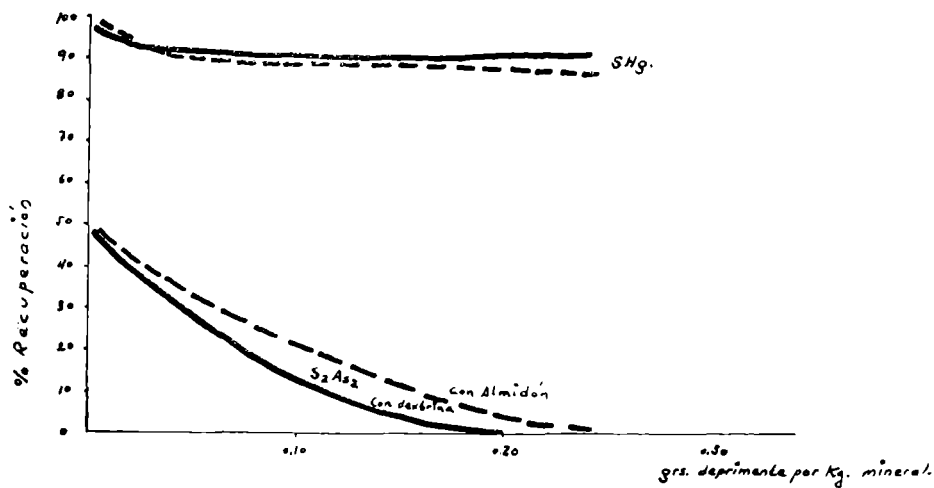
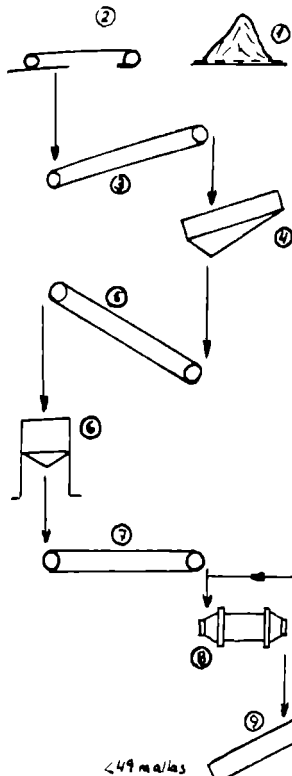


Fig. nº 35.

FLAWSHEETS de una instalación de flotación diferencial de cinabrio y rejalgar, para 110/120 Tm. de mineral tipo I. (Criaderos de P. de Lena)



- 1.- Depósito mineral.
- 2.- Desentolador.
- 3.- Cinta transportadora.
- 4.- Cuba vibradora.
- 5.- Cinta transportadora.
- 6.- Depósito para mineral fino.
- 7.- Cinta de alimentación.
- 8.- Molino de bolas.
- 9.- Clasificador.
- 10.- Condicionador cinabrio.
- 11.- 6 celdas DENVER, tipo 10, flotación basta.
- 12.- 6 celdas DENVER, agitación cinabrio.
- 13.- 6 celdas DENVER, aumento ley concentrado.
- 14.- Tanque espesador cinabrio.
- 15.- Filtro secador cinabrio.
- 16.- Depósito para cinabrio.
- 17.- Condicionador rejalgar.
- 18.- 4 celdas DENVER, flotación rejalgar.
- 19.- 2 celdas DENVER, aumento ley concentrado.
- 20.- Tanque espesador rejalgar.
- 21.- Filtro secador para rejalgar.
- 22.- Depósito para rejalgar.

< 49 mallas Tyler
 10
 Elil-xantato 1.5 Kg/Tm. mineral.
 Sulfato de cobre: 1.0 Kg/Tm. mineral.
 Ac. de pino: 0.1 Kg/Tm. mineral.
 Dexérina 0.2 Kg/Tm. mineral.
 pH: 3.5
 Sólidos 30%

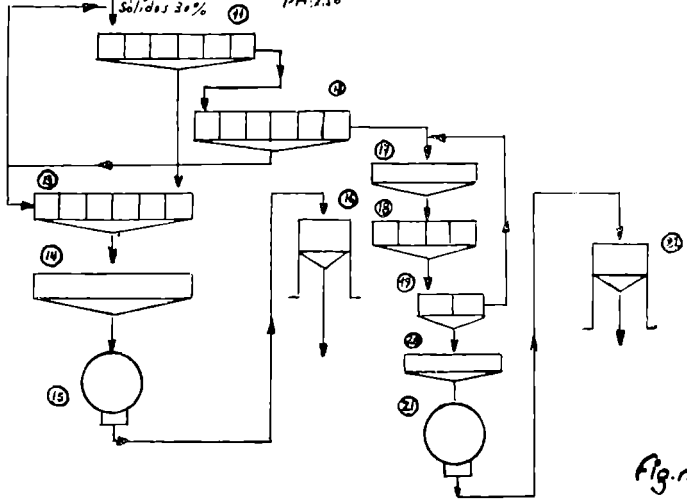


Fig. no 36.

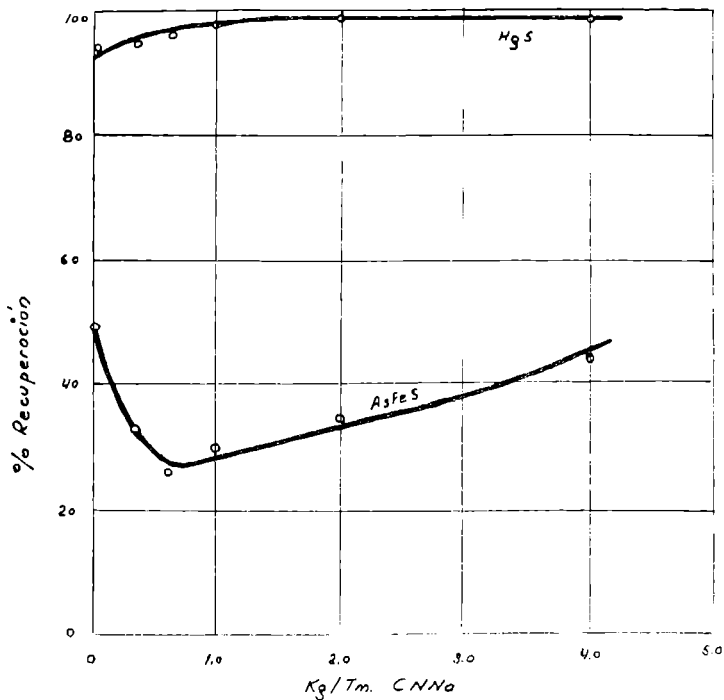


Gráfico indicativo del efecto del CNaO como deprimente del SAsFe, empleando amil-xantato y aceite de pino.

0.12g/Kg 0.03g/Kg

Fig. n° 37-A

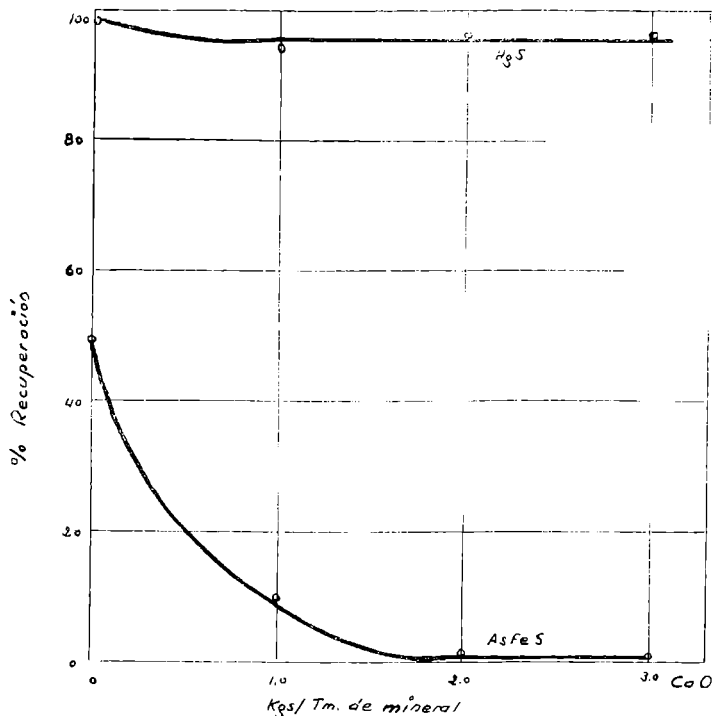
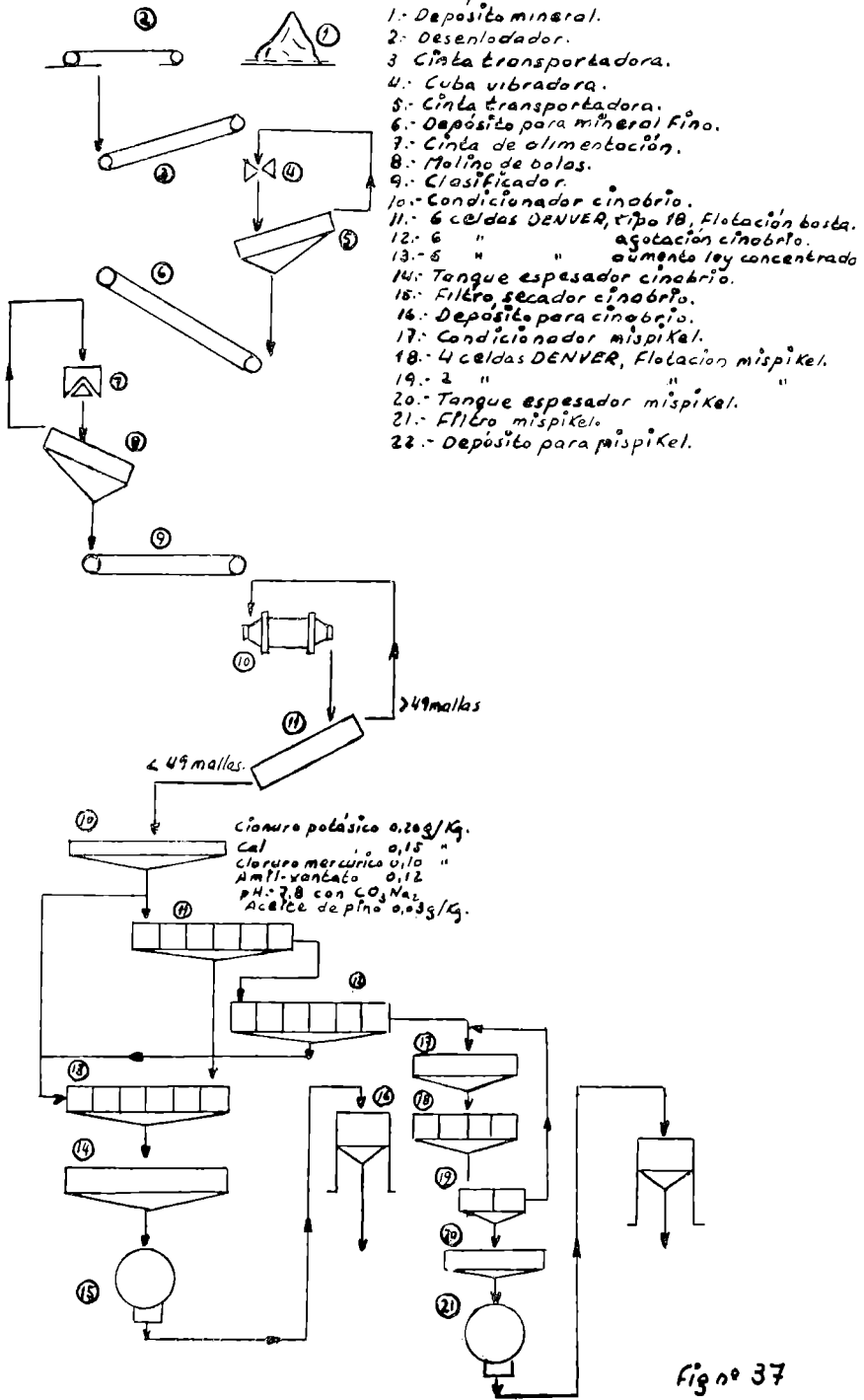


Gráfico indicativo del efecto de la cal como deprimente del SAsFe, empleando amil-xantato y aceite de pino.

0.12 Kg/Tm. 0.03 Kg/Tm.

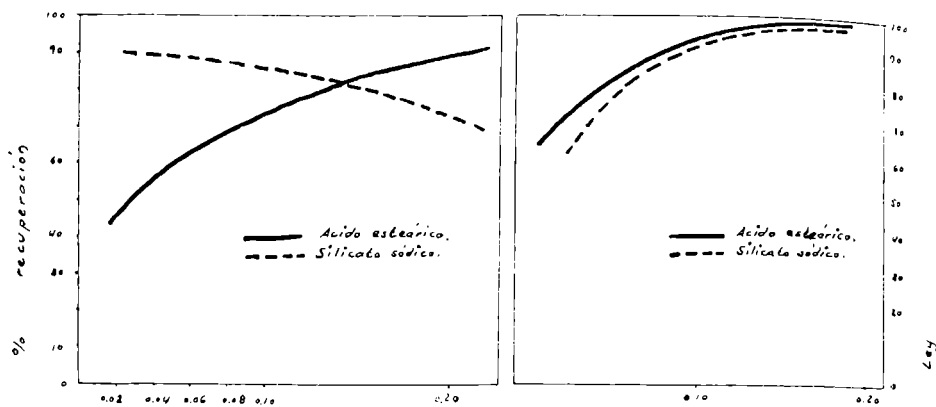
Fig. n° 37-B

FLWSHEETS de una instalación de flotación diferencial de cinobrio y mispikel, para 110/120 Tm. de mineral tipo II



fig^o 37

Gráficos indicativos de la influencia del colector y del deprimente en la recuperación y ley del sulfato de bario.



Relación entre la ley y la densidad correspondiente del sulfato de bario.

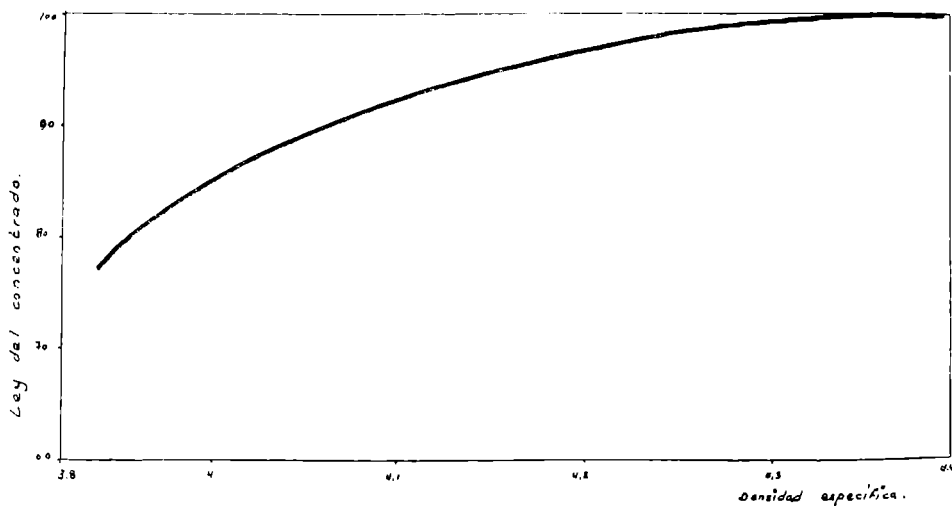


Fig. nº 39.

Gráfico indicativo de la relación entre el sulfato de bario y su densidad.

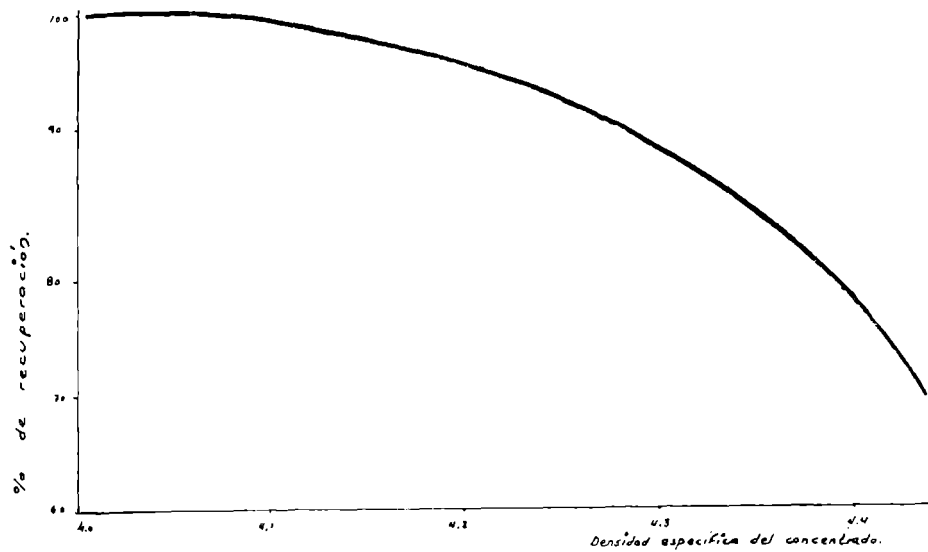


Fig n° 40.

FLWSHEET para una instalación industrial de recuperación simul.
 Cónca del cinabrio y de la barita de los criaderos de Arenas de Cabrales.

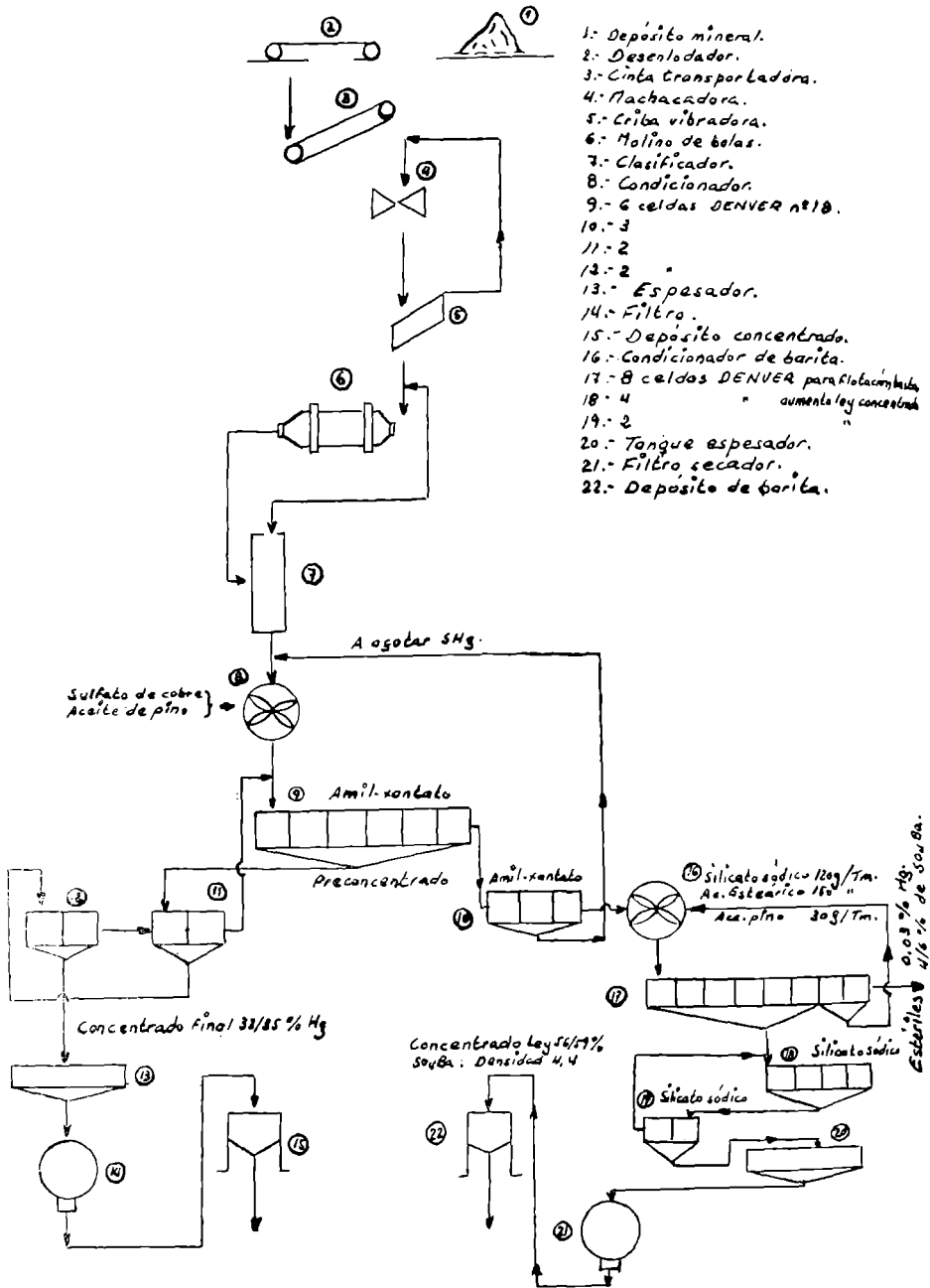
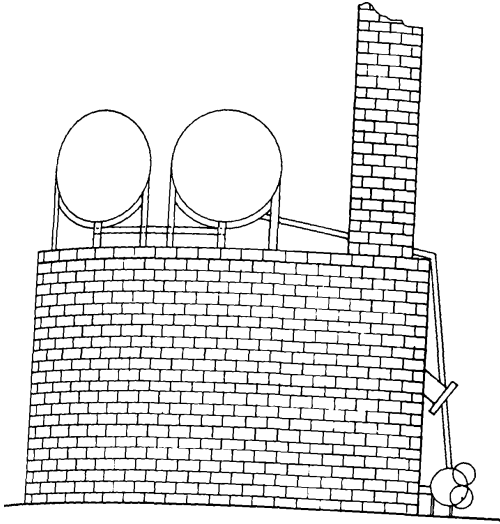
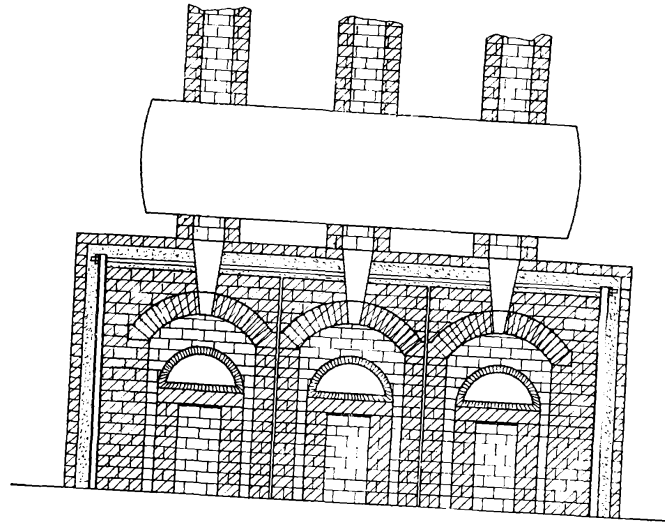


Fig. n° 41

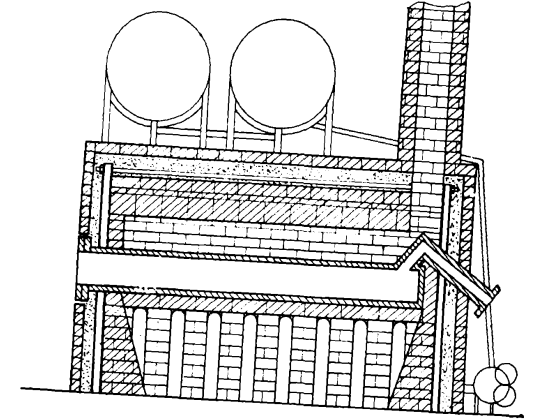
Vista lateral.



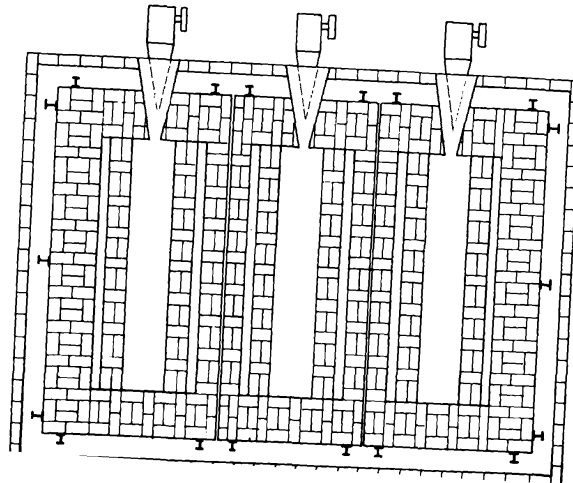
Sección transversal.



Sección longitudinal.



Planta.



PROYECTO de batería de tres muflas para
destilación de Hg.

Escala: 1:25

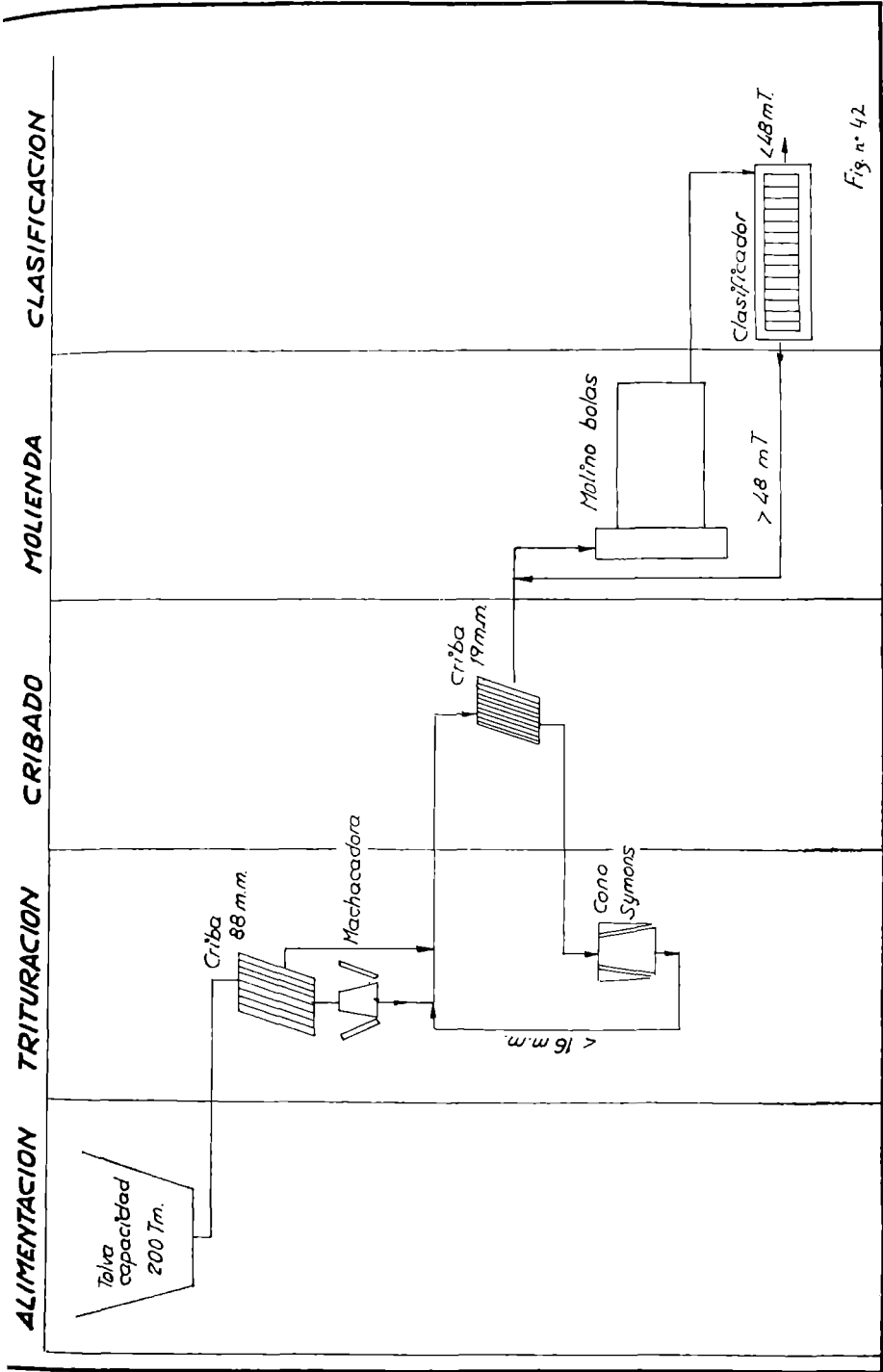
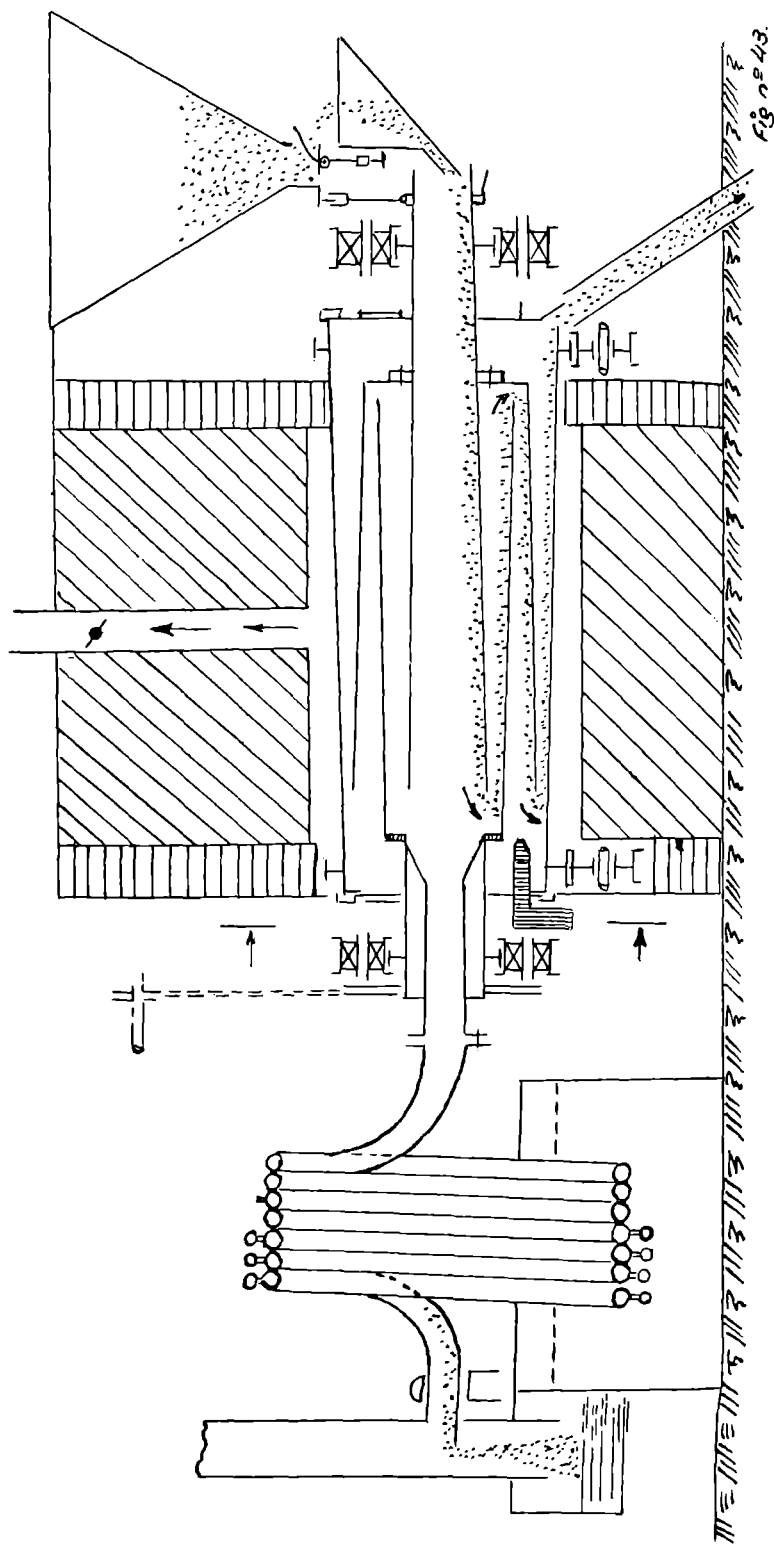
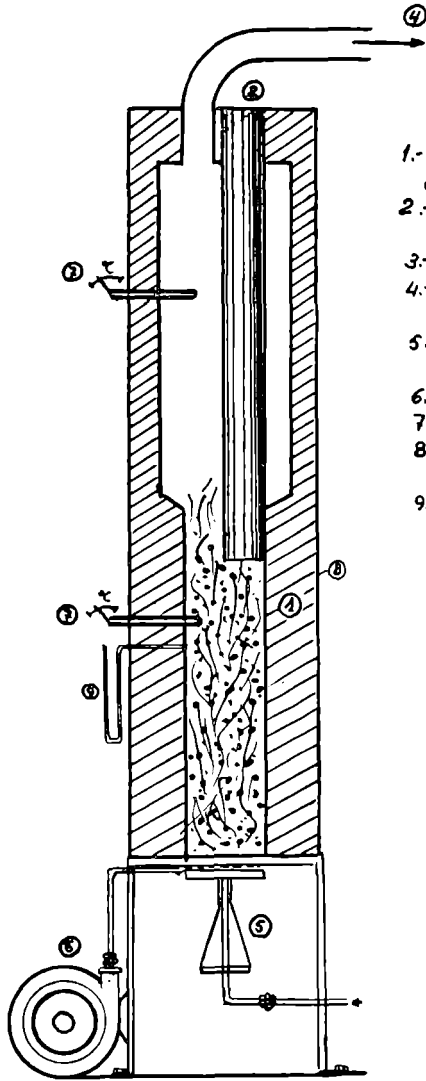


Fig. n.º 42

Horno para tratar minerales o concentrados de Hg, sin Arsenico.



Dispositivo de laboratorio para ensayos con cargas constantes de minerales en lecho Fluidizado.



- 1.- Camisa de material refractario con 42/45 % Al_2O_3 .
- 2.- Tubo alimentación de cuarzo.
- 3.- Zona de fluidización.
- 4.- Salida de gases a condensación.
- 5.- Mechero de gas rico o gas butano.
- 6.- Compresor de laboratorio.
- 7.- Pares termoelectrías.
- 8.- Camisa en chapa de acero de 1 m.m.
- 9.- Manómetro para medir la presión interior.

Fig. nº 44.

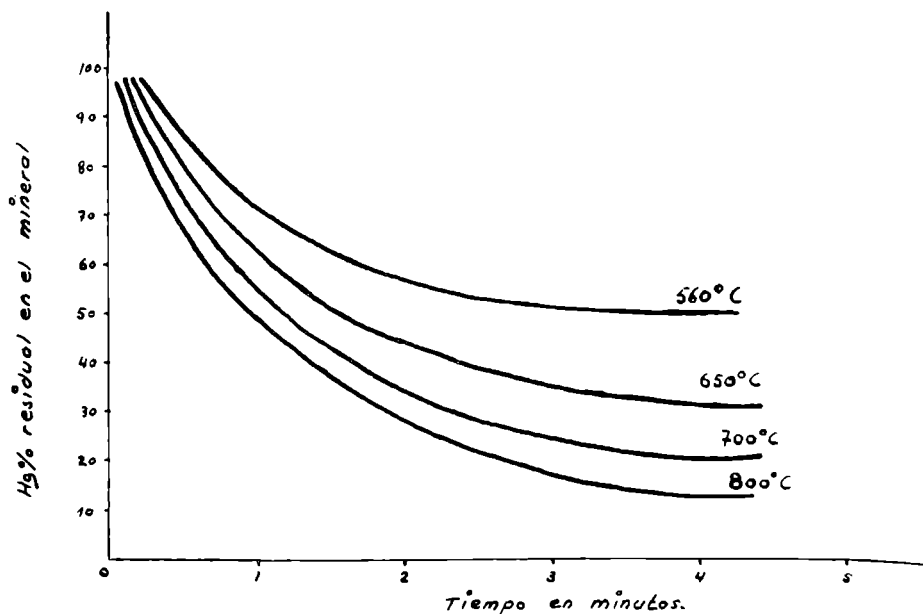


Gráfico indicativo del % de Hg residual, en función del tiempo y de la temperatura.

Fig. n.º 45

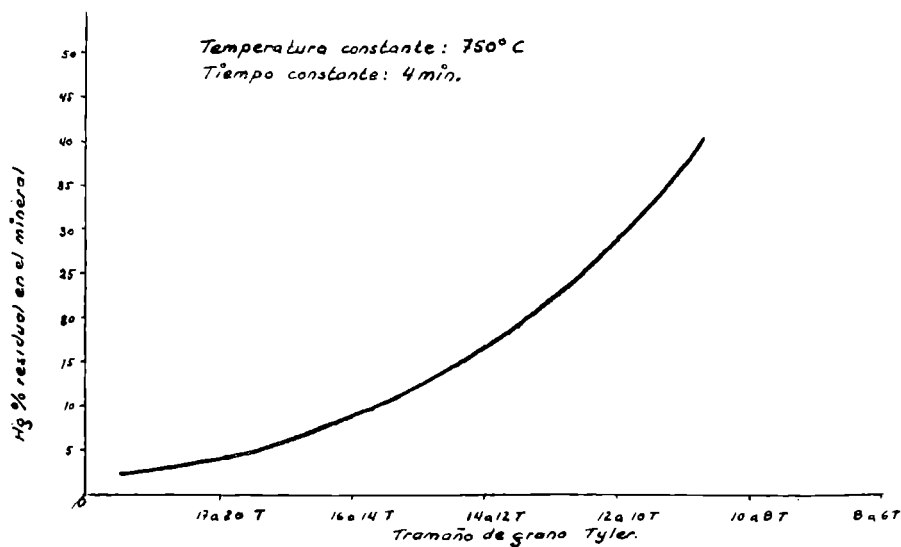
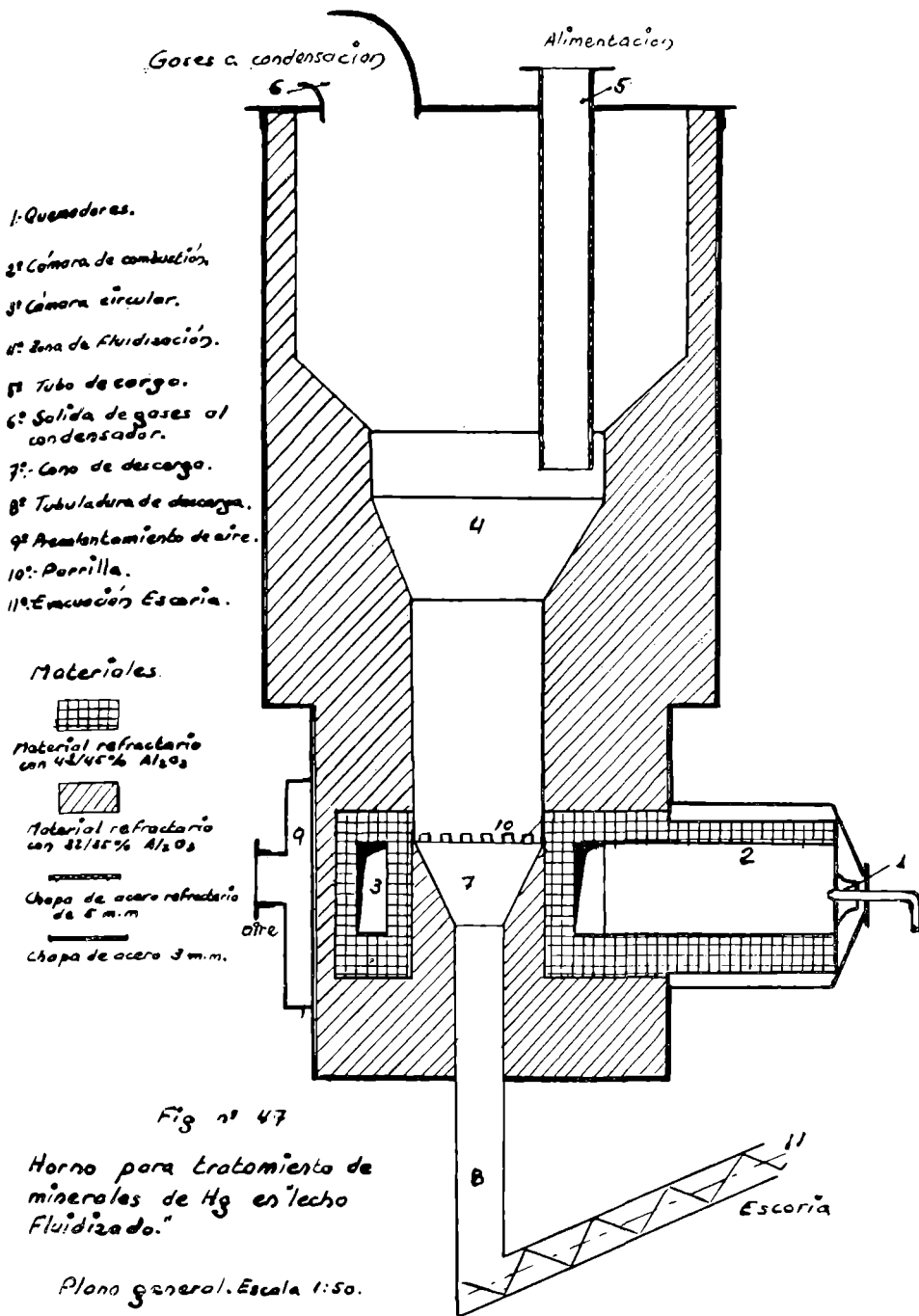
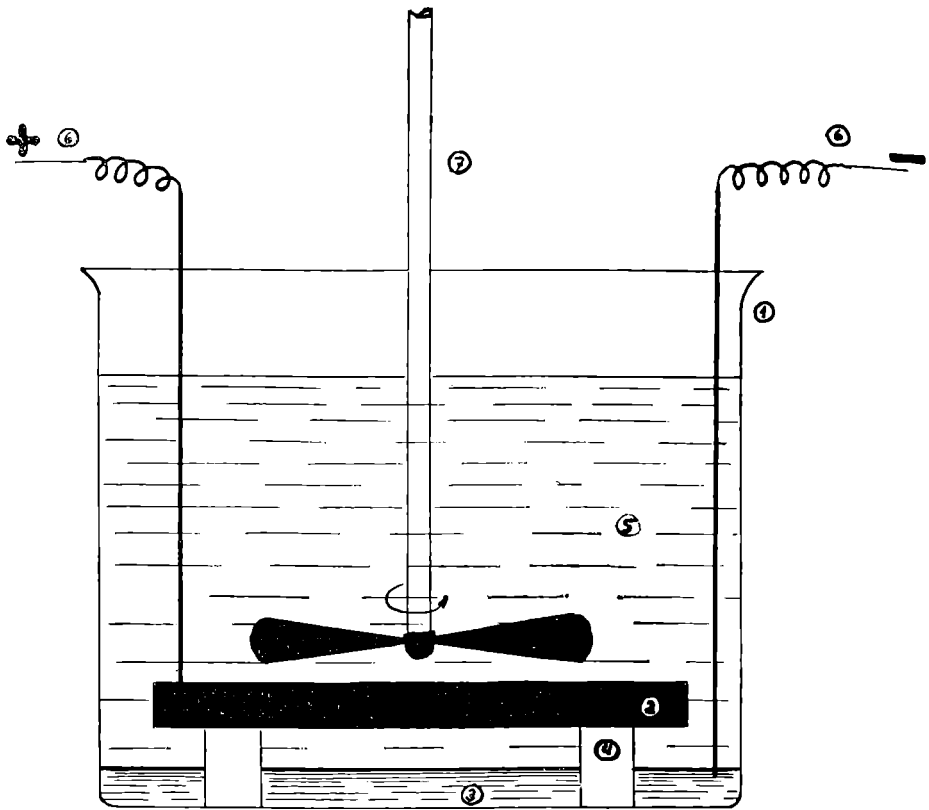


Gráfico indicativo de la influencia del tamaño de grano en la volatilización del Hg.

Fig. n.º 46

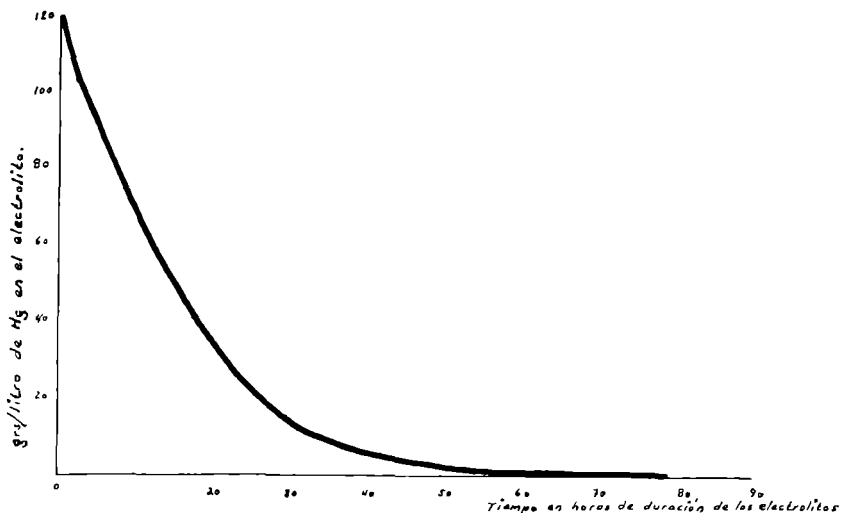


CELDA ELECTROLITICA de LABORATORIO
 empleada para obtener Hg de las soluciones de $SNa_2 + NaOH$.



- 1.- Vaso Pyrex 2.000 c.c. f.b.
- 2.- Anodo de grafito.
- 3.- Cátodo de mercurio metal.
- 4.- Aisladores-soportes de vidrio.
- 5.- Electrolito.- Solución al 25% de $SNa_2 + Na(OH)$ (4al), condensidad 1,27; grs./litro de Hg 100 a 120.
- 6.- Energía eléctrica continua; tensión 1,60 V.; intensidad 0,1 A/cm²; consumo 2,2 K W/hora por Kg. de Hg. producido
- 7.- Agitador.

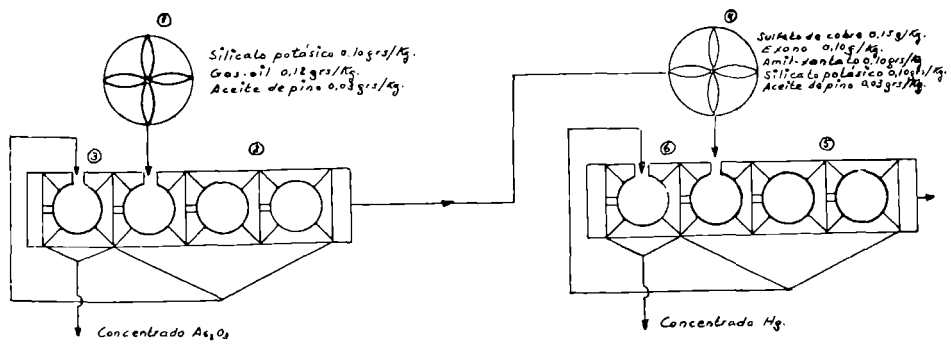
Fig. n° 48



Curva de la electrolisis de la solución alcalina de Hg, usando una tensión de 1,6V; intensidad 0,1 A/cm², en la celda de laboratorio, de la Fig. n^o

Fig. n^o 49

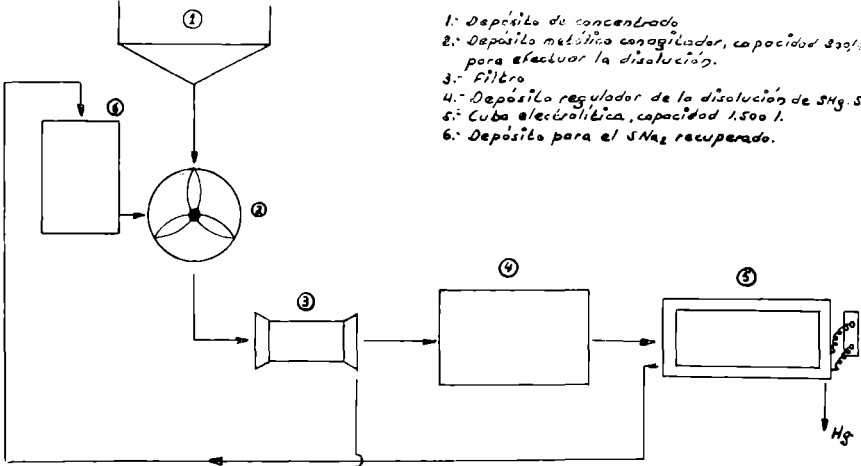
Disposición de la instalación piloto empleada en los ensayos de separación por flotación del As₂O₃ y Hg.



Condicionador de As₂O₃.
 - 3 celdas DENVER, flotación basta As₂O₃.
 - 1 " " , aumento ley As₂O₃.
 Condicionador Hg.
 - 3 celdas DENVER, flotación basta Hg.
 - 1 " " , aumento ley Hg.

Fig. n^o 50.

Disposición de una instalación para tratamiento hidro-metalúrgico de concentrado de cinabrio con As, y recuperación electrolítica del Hg.



- 1.- Depósito de concentrado
- 2.- Depósito metálico con agitador, capacidad 830 lts., para efectuar la disolución.
- 3.- Filtro
- 4.- Depósito regulador de la disolución de $2\text{Hg} \cdot \text{SNa}_2$
- 5.- Celda electrolítica, capacidad 1.500 l.
- 6.- Depósito para el SNa_2 recuperado.

Concentrado de As, exento de Hg.
Puede recuperarse al As_2O_3 por tratamiento en horno especial.

Fig. n.º 51

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. D. Lucas Rodríguez Pire, y que fue presentada el día 14 de enero de 1967 ante el Tribunal constituido por

PRESIDENTE:

Excmo. Sr. Dr. D. Lucas Rodríguez Pire.

VOCALES:

Ilmo. Sr. Dr. D. Enrique Costa Novella.

Ilmo. Sr. Dr. D. Mariano Torneo Laorne.

Ilmo. Sr. Dr. D. José Manuel Pertierra Pertierra.

Ilmo. Sr. Dr. D. Siro Arribas Jimeno.

Habiendo sido calificada de "Sobresaliente cum laude"

LA FLOTACION APLICADA A LA CONCENTRACION DE MINERALES DE BAJO CONTENIDO EN MERCURIO

POR

VICTOR RIERA GONZALEZ Y RICARDO OBESO ROSETE

Laboratorios de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Oviedo

RESUMEN

Se ha estudiado la flotabilidad de un mineral pobre en mercurio, empleándose como colectores xantatos y ditioposfatos, estableciéndose la influencia de diversas variables (concentraciones de reactivos, proporción de sólidos, pH, tamaño de grano, etc.), sobre la marcha del proceso.

SUMMARY

It has been studied the floatability of a low-grade mercury ore, using xanthates and dithiophosphates as collectors, with the establishment of the factors governing the concentrating operations (reagents concentration, pulp dilution, pH, particle size, etc.).

INTRODUCCION A LA FLOTACION ESPUMANTE

La flotación espumante tiene por objeto concentrar minerales de baja riqueza que tengan un grado de división menor de 0,3 mm. La flotación es un método físico-químico que implica el tratamiento químico de una pulpa de mineral, con el fin de conseguir las modificaciones requeridas para que ciertas partículas minerales puedan unirse a las burbujas de aire que, desde el fondo de la célula donde tiene lugar el tratamiento, ascienden hasta la superficie de la suspensión acuosa del mineral o pulpa, siendo necesario que estas burbujas tengan suficiente estabilidad para que formen una espuma y puedan recogerse.

Este tipo de flotación puede considerarse que se inició en el año 1925, cuando C. H. KELLER empleó los xantatos como colectores de minerales sulfurados (1). Anteriormente y por el siguiente orden, flotación por aceite y flotación de película, se habían aplicado estos métodos de flotación con los cuales se han obtenido re-

resultados no muy buenos. La introducción de los xantatos y de espumantes para producir una espuma estable donde se recogía el mineral enriquecido, ha sido un gran avance en la historia de la flotación, revolucionando las técnicas metalúrgicas con las que hasta entonces no era posible aprovechar muchos minerales de baja ley. Los buenos resultados obtenidos con este método de flotación, unido a su bajo coste, han hecho que un elevado porcentaje de minerales en todo el mundo sean tratados por este sistema, previamente al tratamiento químico, para obtener los productos deseados en la Industria.

MECANISMOS DE LA FLOTACION

Una operación previa, necesaria para la flotación, es la molienda del mineral para obtener un grano suficientemente fino (menor de 0,3 mm) con el fin de que la flotación sea eficaz. Esto es imprescindible para obtener buenos resultados si se considera que antes de realizar la flotación es necesario liberar la mena de la ganga. En la práctica nunca se consigue una liberación total de la mena; además existe el inconveniente de que utilizando molinos, tanto de barras como de bolas, se forma una considerable cantidad de finos de ganga que habrán de complicar la flotación.

La formación de burbujas gaseosas ascendentes para que formen la espuma se logra con aire u otro gas, que se introduce en el fondo de la célula donde se realiza la flotación. El aire, que es el gas más comúnmente empleado, se introduce a presión por medio de una bomba. Una variante de esto es el método de Elmore, que aprovecha el aire disuelto en la suspensión acuosa para formar las burbujas por medio de una disminución de la presión exterior.

Para conseguir que las partículas se adhieran a las burbujas de aire y formen la espuma que ha de recogerse, es necesario que se forme una película superficial hidrófoba sobre las partículas que se quieren flotar y una película hidrófila en las demás. Esto se logra por medio de los colectores y modificadores en cantidades adecuadas para cada tipo de mineral.

Al proceso de separación de minerales distintos, como los sulfurados de los que no lo son, se conoce como "flotación en masa" ("bulk"), y se llama "flotación diferencial" al proceso mediante el cual se separan tipos similares de mineral.

La separación diferencial puede lograrse por una aplicación adecuada de agentes modificadores, cuando se usa un mismo colector para todos los concentrados, o bien es necesario emplear un colector distinto en cada etapa de la flotación. La diferencia de flotabilidad de minerales análogos o del mismo tipo puede ser debida a diferencias en el grado de oxidación o a la presencia de iones solubles que interfieren la flotación además de otras causas, lo cual hace muy difícil controlar todas las variantes de un circuito de flotación, debiendo considerarse cada mineral como un problema separado que es necesario estudiar experimentalmente para ver sus posibilidades de flotación.

AGENTES DE FLOTACION

Los distintos agentes que se emplean en flotación se califican en colectores, espumantes y modificadores (2).

COLECTORES

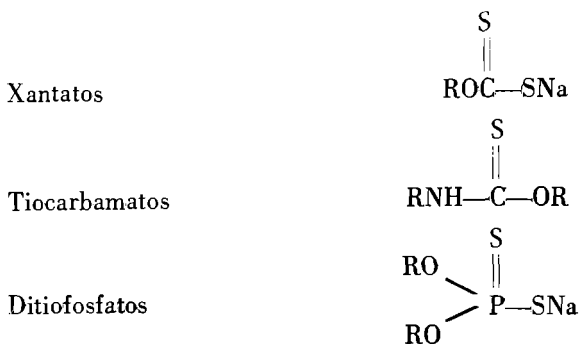
Los colectores son los reactivos que producen la película hidrófoba sobre la partícula de mineral. Las moléculas de colectores son de tipo heteropolar, es decir, contienen un grupo polar o hidrófilo y otro no polar o hidrófobo, este último es el encargado de adherirse a la burbuja de aire, en tanto que el grupo polar se une a la superficie del mineral. Así resulta que la partícula que se trata de flotar queda rodeada de moléculas de colector, presentando hacia fuera una superficie que es claramente hidrófoba y que la hace fácilmente arrastrable hacia la superficie donde se forma la espuma. En resumen, lo que se consigue con un colector es que la superficie de contacto del mineral con la burbuja gaseosa sea considerablemente mayor que sin él.

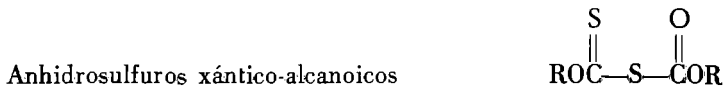
El fenómeno por el cual las moléculas de colector se unen a la superficie del mineral obedece a razones de adsorción, siendo esta teoría la más aceptada en lo referente al tipo de fuerzas atractivas entre el mineral y el colector. El que este proceso tenga lugar según la teoría que se basa en la adsorción, implica que el colector ha de añadirse como un ión, molécula, monocapa o multicapa. Otras teorías menos aceptadas, pero que no por ello pueden desecharse, son las que se basan en la teoría química o de la solubilidad. Esta última teoría postula la formación de un compuesto organometálico en la superficie del mineral, basándose en que cuando se separan los sulfuros de cobre y plomo de otros minerales mediante xantatos, en la superficie de los sulfuros se forman xantatos de cobre y plomo muy insolubles. Esta teoría falla, sin embargo, cuando se estudian los resultados obtenidos con otros minerales como el sulfuro de hierro.

Un estudio por difracción de electrones del sistema galena-xantato reveló que el ácido xántico es adsorbido o bien son coadsorbidos el ión xantato y el protón. Pero debido a que la película del colector no es estable al aire, parece ser más lógica la adsorción del ácido xántico.

Los agentes colectores pueden clasificarse del modo siguiente:

A) Aniónicos para minerales sulfurados:

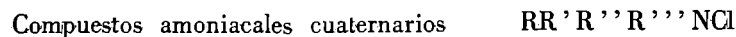




B) *Aniónicos para minerales no sulfurados:*



C) *Catiónicos para minerales no sulfurados:*



Los colectores aniónicos más comúnmente usados para minerales sulfurados son los xantatos y los ditiofosfatos, estos últimos conocidos por el nombre comercial de "Aerofloats". La preferencia por estos dos tipos de colectores es debida a su bajo precio, especialmente los xantatos.

Dentro de los mismos xantatos y ditiofosfatos existe una variada gama de ellos, diferenciándose solamente en la naturaleza del radical orgánico R, que es siempre un grupo alquílico. Cuanto mayor sea la longitud del radical R tanto mayor será la separación entre los grupos polar y no polar, y por tanto, también habrá de ser mayor la potencia del colector.

MODIFICADORES

Estas sustancias tienen distintas funciones en la flotación, según las cuales se denominan: depresores, activadores, reguladores de pH, dispersantes, etc. Un agente depresor es el que se emplea como inhibidor de la adsorción del colector por el mineral. Activador es la sustancia que favorece la fijación del colector por el mineral. Reguladores de pH son todas las sustancias que en el líquido de la pulpa dan reacción ácida o alcalina y tienen también por objeto favorecer la fijación del colector creando unas condiciones adecuadas de pH. Dispersantes son las sustancias que dificultan la flotación de la ganga.

Los agentes modificadores más corrientes son:

A) *de pH.*

Cal	CaO
Carbonato sódico	CO ₃ Na ₂
Sosa cáustica	NaOH
Acidos	SO ₄ H ₂ , ClH

B) *de superficie.*

Cationes Ba²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Hg²⁺

Aniones SiO₃²⁻, PO₄³⁻, CN⁻, CO₃²⁻, S²⁻

Coloides orgánicos: dextrina, almidón, goma, etc.

C) *de precipitación o eliminación de iones.*

Cationes	Ca ²⁺ , Ba ²⁺
Aniones	CN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₃ ²⁻

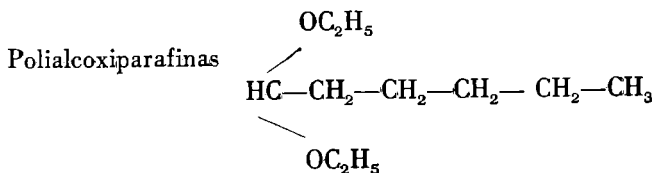
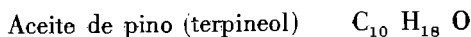
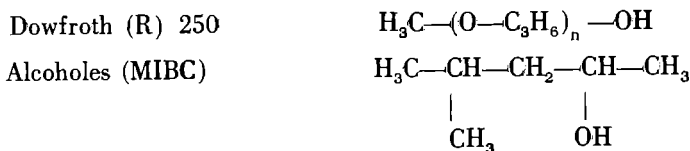
ESPUMANTE

La función del espumante es formar una espuma estable en la superficie de la pulpa en donde se acumula el mineral enriquecido o, en algunos casos, la ganga que quiere eliminarse. De esta superficie es necesario recoger el mineral, lo cual requiere que la espuma formada sea lo suficientemente duradera como para dar tiempo a su extracción. No es conveniente que la estabilidad de la espuma sea demasiado elevada ya que se necesitaría demasiado tiempo para su destrucción con la consiguiente necesidad de tener que emplear recipientes muy voluminosos, que representaría un gran inconveniente en cualquier planta de flotación. Por todas estas razones, la estabilidad de la espuma debe ser suficiente para que pueda ser recogida y, una vez realizado esto, se destruya lo más rápidamente posible.

El motivo por el cual una sustancia forma espuma en el agua, es que reduce la tensión superficial de la misma.

Las condiciones que un espumante debe reunir para que sea aplicable a los procesos de flotación son: que forme una espuma de las características anteriormente citadas; que sea de bajo coste; que pueda emplearse en bajas concentraciones y que no posea propiedades colectoras que puedan interferir los efectos de un colector determinado que suele emplearse en cada caso.

Los espumantes que se emplean actualmente son todos alcoholes orgánicos, tanto de tipo alquílico como aromático (derivados del fenol). Los más utilizados son:



PARTE EXPERIMENTAL

El objeto de este trabajo es estudiar las posibilidades de enriquecimiento de un mineral sulfurado de bajo contenido en mercurio, por medio de diversas operaciones de flotación en espuma.

El mineral, según es extraído de la mina, tiene una riqueza en mercurio del 0,08 %, lográndose ya un primer enriquecimiento con buen aprovechamiento de la mena por medio de la trituración y tamizado, al recoger el mineral de partícula inferior a 0,5 mm que tiene una riqueza del 0,23 % de mercurio.

Este mineral del 0,23 % es el que habrá de emplearse en los siguientes ensayos de flotación.

Según el análisis granulométrico que se realizó de este mineral pulverizado, algo más del 70 % del Hg se encuentra en las fracciones de grano inferior a 0,2 mm.

Con un mineral en estas condiciones se efectuaron algunos ensayos de flotación para comprobar, por los resultados obtenidos, si era ya suficiente el grado de liberación de la mena, en cuyo caso podría evitarse una molienda más prolongada con el consiguiente aumento del coste de producción.

Todas las determinaciones de Hg se realizaron de acuerdo con el método de ESCHKA (3), que consiste en volatilizar el Hg de una cantidad conocida de mineral en un crisol de porcelana, y recogerlo en forma de amalgama en una tapa de oro que cubre la boca del crisol. La diferencia entre el peso de la tapa de oro después y antes de la extracción del Hg, da la cantidad de Hg en el mineral pesado previamente. Para que el mercurio que hay combinado en el mineral se desprenda en forma de vapor de Hg metálico, es necesario reducirlo en caliente. El reductor empleado ha sido hierro para análisis en polvo fino.

OPERACIONES DE FLOTACION

Han sido realizadas treinta y cuatro operaciones de flotación de un mineral sulfurado de mercurio, con un contenido en SiO_2 del 77 %. Fueron llevadas a cabo en una célula del tipo Fagergreen, de WENCO (U.S.A.), representada en la figura 1. La agitación mecánica en la célula es producida por un rotor (A) movido por un motor eléctrico que está alimentado por una corriente trifásica; este rotor va situado entre dos placas metálicas con orificios, de forma plana y situadas perpendicular y diametralmente respecto a la sección circular del rotor, con objeto de que la agitación de la pulpa sea más turbulenta. En la parte inferior del rotor están las toberas por donde se inyecta el aire, que se consigue por la succión provocada por el agitador. Para inyectar el aire basta con abrir la llave (B) que está en el soporte del agitador.

En todos los ensayos efectuados se ha partido de 660 grs de mineral molido y de dos litros de agua, factores que permanecieron constantes en todos los procesos de flotación que se han realizado, excepto en algunos casos en que sólo se ha utilizado inicialmente un litro de agua, añadiéndose posteriormente la cantidad restante.

También después de la extracción de las primeras espumas se diluyó la pulpa con 500 ml más de agua, con lo cual las segundas espumas se formaron con una menor proporción de sólidos. El porcentaje de sólidos está expresado según: $100 \times \text{grs de mineral/grs de agua}$.

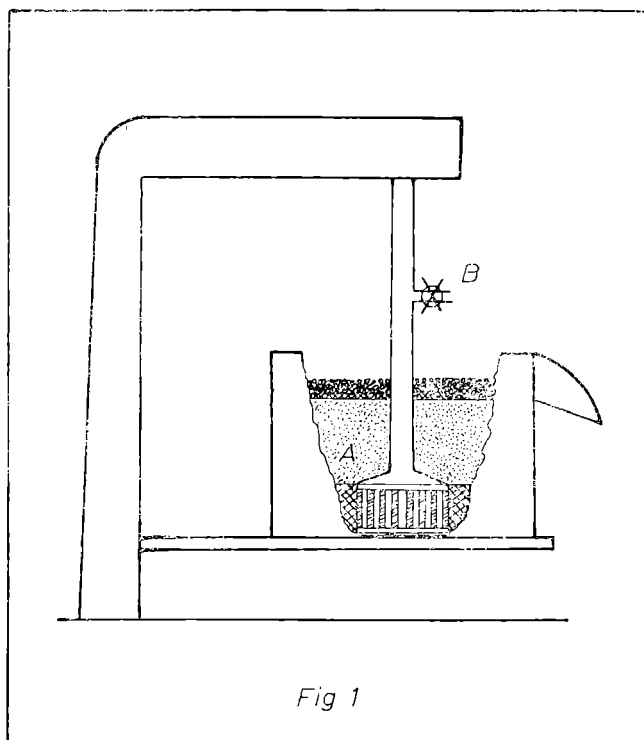


Fig 1

Han sido utilizados los siguientes reactivos de flotación:

Colectores:

Etil-xantato de potasio (Z-3)
Amil-xantato de potasio (Z-6)

Aerofloats } AF—208
 } AF—238

Espumantes:

Aceite de pino (Yarmor F)

Activadores:

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Dispersantes:

Almidón
 SiO_3Na_2
Palcotan

Reguladores de pH:

CO_3Na_2
CaO
NaOH

De todos estos reactivos empleados, solamente el Yarmor F y $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ han sido utilizados en todas las operaciones, aunque variando las cantidades.

Otro factor que también afecta a la flotación y que se ha mantenido prácticamente constante, ha sido la temperatura, realizándose todos los ensayos a temperatura ambiente con oscilaciones menores de 2° C.

Una variable que también se ha tenido en cuenta fue el grado de división del mineral. Para algunas experiencias se ha empleado mineral de partícula inferior a 0,5 mm, que aunque no cumple la condición exigida por la flotación de ser menor de 0,3 mm, podría ser suficiente siempre que el grado de liberación de la mena fuese bastante elevado y que la mayor parte del mercurio se encontrase en las fracciones inferiores a este límite de 0,3 mm. Para los demás ensayos la partícula fue inferior a 0,2 mm y por tanto, con un grado de división aceptable, al menos teóricamente, para obtener buenos resultados.

OPERACIONES 1 y 2

Estas son las dos primeras operaciones de flotación realizadas; ambas se llevaron a cabo en las mismas condiciones y con la utilización de los mismos reactivos en cantidades iguales; son, pues, operaciones idénticas.

En primer lugar se pusieron dos litros de agua en la célula de flotación y luego 660 grs de mineral. Se empezó la agitación, añadiéndose Z—3 (90,90 grs/Tm); después de tres minutos se agregó el espumante Yarmor F (4,54 grs/Tm). Al cabo de un minuto se comenzó la extracción de la primera espuma, terminada la cual, se diluyó la pulpa con 500 ml de agua y se procedió a la extracción de la segunda espuma.

En las espumas, especialmente en las primeras, se observó que el color crema del mineral se intensificaba, fenómeno que parece lógico si se tiene en cuenta que el SHg natural o cinabrio tiene color rojo y, por tanto, ese enrojecimiento de las espumas puede considerarse ya como una prueba de que el Hg se concentra en las espumas. Este hecho se observa en todos los ensayos.

Extraídas las espumas, se filtraron a través de un papel de filtro corriente, secándose en estufa a unos 90° C. El líquido procedente del filtrado de las primeras espumas se recogió para medir el pH con un medidor "Beckman" F—76. Los estériles se determinaron por diferencia entre la cantidad de mineral de la pulpa y las espumas extraídas.

Los resultados analíticos experimentales se detallan en la Sección "Resultados experimentales"

OPERACIONES 3 y 4

Estas operaciones son análogas y la variación que se introduce respecto a las dos anteriores es que se utiliza activador, $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en la proporción de 844 grs/Tm de mineral, que se añade antes que los reactivos Z—3 y Yarmor F.

OPERACIONES 5 y 6

En estas operaciones se emplea el mineral más finamente molido, manteniéndose las demás condiciones de los dos ensayos anteriores. El mineral posee un tamaño de partícula inferior a 0,2 mm (tamiz de 72 mallas).

OPERACIONES 7 y 8

Se sigue utilizando mineral de partícula inferior a 0,2 mm, pero añadiendo solamente la tercera parte del activador empleado en los ensayos precedentes. Los demás factores permanecieron invariables.

OPERACIONES 9 y 10

En estas operaciones se emplea almidón como dispersante sin alterarse las demás condiciones.

OPERACIONES 11 y 12

Vuelve a utilizarse mineral de partícula menor de 0,5 mm, y en lugar de almidón se emplea SiO_3Na_2 como dispersante, que se adiciona juntamente con el activador. Se ha extraído una tercera espuma, previamente a lo cual se añadieron 3,02 grs de espumante por Tm de mineral.

OPERACIONES 13 y 14

En estos ensayos se varía el tiempo de acondicionamiento del activador, reduciéndolo a 5 minutos, que se añade a una pulpa de 66 % de sólidos. Se aumentan las cantidades de colector y espumante; este último vuelve a añadirse antes de la extracción de las segunda y tercera espumas; después de extraer la primera espuma se diluye la pulpa con 500 ml más de agua (24 % de sólidos).

OPERACIONES 15 y 16

De nuevo se utiliza el mineral más fino, partícula menor de 0,2 mm. No se utiliza ningún tipo de dispersante y el colector y espumante se añaden simultáneamente, estando diez minutos en agitación. Después de la extracción de las primera y segunda espumas se añade también más colector que permanece cinco minutos en agitación antes de sacar la espuma correspondiente.

OPERACIONES 17 y 18

Se aumenta la cantidad de activador hasta 422 grs/Tm añadiéndose simultáneamente SiO_3Na_2 en la proporción de 200 grs/Tm.

A partir de estos dos ensayos también se han recogido los estériles para determinar su contenido real en Hg, y se realizó un análisis granulométrico de dichos estériles con el fin de conocer en qué fracciones quedaba la mayor parte del Hg que no conseguía flotar (ver en "Resultados experimentales").

OPERACION 19

Solamente se ha variado el tipo de colector, que ahora es el Z—6, siendo la cantidad utilizada igual a la de Z—3 en los dos ensayos precedentes.

OPERACION 20

Las variaciones que se introducen respecto al ensayo anterior son: empleo de SiO_3Na_2 en doble proporción y de nuevo se utiliza el colector Z—3 inicialmente, mientras que antes de sacar las segunda y tercera espumas continúa empleándose Z—6.

OPERACION 21

Vuelve a reducirse la cantidad de activador (280 grs/Tm) que se añaden simultáneamente con el dispersante. Se emplea Z—6, pero ahora en menor proporción.

En esta operación se sacó tercera espuma para tener una referencia de los estériles con ensayos anteriores, pero no se analizó.

OPERACION 22

Se añadió activador y dispersante de forma análoga al ensayo anterior, pero el tiempo de acondicionamiento ha sido de diez minutos. Después se agregan conjuntamente y con 33 % de sólidos, el colector Z—3 (151 grs/Tm) y el espumante, sacándose la primera espuma diez minutos después. Antes de extraer la segunda espuma se diluye la pulpa hasta 24 % de sólidos y vuelve a añadirse más colector, ahora Z—6, y más espumante.

También en esta operación se sacó tercera espuma, pero no se analizó.

OPERACION 23

La variación que se introduce con respecto a la operación anterior, es la utilización del colector AF—208 de la serie de los Aerofloats, empleándose en las mismas proporciones que los xantatos en las operaciones anteriores.

OPERACION 24

Ensayo análogo al anterior, pero empleándose un ditiofosfato distinto como colector, el AF—238.

OPERACION 25

Esta operación es como la número 23, pero empleándose CO_3Na_2 (100 grs/Tm) como alcalinizante, dejándolo un minuto en la pulpa para su acondicionamiento, después de que el activador y dispersante hubieron estado durante nueve minutos y antes de añadir el colector y el espumante.

OPERACION 26

Operación similar a la 24, pero utilizando también CO_3Na_2 (100 grs/Tm) como alcalinizante del mismo modo que en la operación anterior.

OPERACION 27

La pulpa empleada posee una proporción superior en sólidos: 37,7 % en la primera espuma y 29,3 % en la segunda espuma.

OPERACION 28

Difiere de la operación anterior en que aún es mayor la proporción de sólidos, y en la utilización de CaO (100 grs/Tm) como alcalinizante.

OPERACION 29

Operación análoga a la anterior, pero no se utilizó alcalinizante.

OPERACION 30

Vuelve a utilizarse CaO, ahora en la proporción de 318 grs/Tm. Los demás factores permanecen invariables.

OPERACION 31

En esta operación se ha utilizado Palcotan como dispersante en la proporción de 20 grs/Tm en lugar de SiO_3Na_2 .

OPERACION 32

Volvió a emplearse CaO (200 grs/Tm) y como colector el AF—238 en la misma proporción que anteriormente el Z—3.

OPERACION 33

Las variaciones que se han introducido son: aumento de la cantidad de dispersante (Palcotan) hasta 100 grs/Tm; 50 grs/Tm de NaOH como alcalinizante de nuevo el colector Z—3 en la misma proporción.

OPERACION 34

Con relación a la operación anterior sólo se ha cambiado el tipo de colector, que vuelve a ser el AF—238 en la misma proporción.

Todos los reactivos de flotación se añadieron en forma de disolución acuosa, menos el aceite de pino que se utilizó puro. Las disoluciones empleadas fueron de las siguientes concentraciones:

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20 grs/litro
Almidón	”
SiO_3Na_2	
Palcotán	4 grs/litro
Colectores	10 grs/litro
CO_3Na_2 y NaOH	30 grs/litro
CaO	disolución saturada

La dilución de la pulpa por adición de estas disoluciones puede considerarse despreciable.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A la vista de los resultados obtenidos en todos estos ensayos de flotación, puede ya considerarse como buena la riqueza de las espumas de las dos primeras operaciones, así como la cantidad extraída de mercurio (más del 50 %), teniendo en cuenta que solamente han sido empleados colector y espumante en unas condiciones apropiadas. Los resultados de estas dos primeras operaciones son concordantes y permiten prever resultados mejores con la utilización de otros reactivos que favorezcan la flotación de minerales sulfurados, en condiciones más apropiadas.

Con la introducción de activador, en los ensayos 3 y 4, se mejoran los resultados, principalmente en lo que respecta al porcentaje de mercurio extraído. La concordancia entre estas dos operaciones paralelas es también bastante buena.

Hasta aquí, el mineral empleado era de partícula inferior a 0,5 mm y es de esperar que se mejoren algo los resultados si se emplea mineral más fino, al aumentar el grado de liberación de la mena. Así, las operaciones 5 y 6 se efectuaron de forma análoga a las dos anteriores pero con mineral de grano menor de 0,2 mm. Los resultados no mejoraron apreciablemente, observándose sólo un ligero aumento en la recuperación del mercurio.

Las operaciones 7 y 8 se hicieron también con el mineral más fino, y considerando que la cantidad de activador podría ser excesiva y favorecer la flotación de la ganga, se disminuyó dicha cantidad a 1/3, siendo los resultados análogos a los de los dos ensayos anteriores.

Las operaciones 9 y 10 se realizan empleando almidón soluble como dispersante de lodos, pero los resultados anteriores permanecen prácticamente inalterados, de lo que se deduce que este dispersante no resulta eficaz, al menos en las condiciones en que se han realizado estas operaciones.

En las operaciones 11 y 12 vuelve a utilizarse el mineral más grueso y silicato sódico como dispersante. El efecto más destacado se nota en el aumento de la ley de las primeras espumas. La extracción de terceras espumas parece beneficiosa ya que son de una riqueza ligeramente superior a la del mineral bruto, consiguiéndose aumentar en un 5 % la recuperación del mercurio. En la operación 12 es donde se alcanzan los mejores resultados obtenidos hasta este momento, pareciendo conveniente utilizar colector y espumante en proporciones mayores, ya que las segundas espumas son poco estables.

El aumento de colector y espumante en los ensayos 13 y 14, respecto a los dos anteriores, da lugar a un aumento de la recuperación del mercurio, pero disminuye bastante la ley de las espumas, que puede ser debido a mala flotabilidad del cinabrio, al bajo grado de liberación de la mena o a la necesidad de emplear cantidades mayores de colector.

En las operaciones 15 y 16 se utiliza de nuevo mineral de partícula inferior a 0,2 mm. Un aumento de la cantidad de colector en las segundas y terceras es-

espumas mejoró en algunas unidades por ciento la recuperación de mercurio. Es de esperar que aún pueden mejorarse estos resultados, en especial la ley de las espumas si se utiliza un dispersante.

Tal como se esperaba, en las operaciones 17 y 18 se ha conseguido mejorar la ley de las espumas, al emplear SiO_3Na_2 como dispersante y aumentar la cantidad de activador, si bien, el porcentaje de mercurio recuperado no sufrió ninguna alteración considerable. Lo más destacable de estos ensayos es que, realizado el análisis de los estériles, se comprobó que tenían una ley inferior en un 40 % a la que había calculado por diferencia, de lo que resulta que hay un 12 % (a veces más) de pérdidas de mercurio y que son debidas a salpicaduras durante los procesos de flotación, filtrado (queda mineral retenido en los papeles de filtro) y recogida del mineral de las espumas después de secado. Por estas razones deben considerarse estas pérdidas como parte del mercurio que es posible extraer, al menos en su mayor parte, en estos mismos procesos pero a escala industrial, donde las pérdidas no influirían tanto como en estos ensayos al rendimiento del proceso.

Ha sido determinado, por medio de análisis granulométrico, que en los finos de los estériles queda sin flotar hasta un 8 % del Hg, lo que hace esperar una posibilidad de mejorar la recuperación sin necesidad de una molienda más prolongada del mineral.

La utilización del colector Z—6 (operación 19), más potente que el Z—3, no consigue mejorar los resultados, y su única ventaja es que se consigue una segunda espuma algo más rica; de ahí que pueda resultar conveniente emplearlo para extraer segundas espumas, empleando Z—3 para las primeras.

La primera espuma obtenida con Z—6 es de peor ley que las obtenidas en las mismas condiciones con Z—3. Este hecho parece explicable si se tiene en cuenta el mayor poder colector de aquél, lo que da lugar a que también flote una mayor cantidad de ganga.

Esta posibilidad de mejorar la recuperación ha sido comprobada en la operación 20, utilizando Z—3 para la primera espuma y Z—6 para las segunda y tercera, obteniéndose buenos resultados, aunque sin mejoras apreciables, que pueden ser debidos al empleo de una cantidad excesiva de dispersante que actuaría como depresor.

Sólo con Z—6 como colector (operación 21), pero en menor proporción que en ensayos anteriores y reduciendo a la mitad la cantidad de dispersante empleada, se han obtenido resultados peores, que pueden ser debido a la disminución de colector y a la reducción de los tiempos de acondicionamiento.

Repetido el ensayo 20, pero con la mitad de dispersante, los resultados han sido análogos, notándose sólo una mejora apreciable en la segunda espuma.

En estas últimas operaciones las pérdidas de Hg son de un 12 %, por lo que debe considerarse que se logra una extracción del metal superior al 80 %, con primeras espumas de ley superior al 1 % y segundas espumas con un 0,5 % de Hg, aproximadamente.

Los resultados conseguidos con el colector AF—208 (operación 23) son bastante buenos, pues es posible obtener una primera espuma de ley algo superior al 1 % y la segunda de más del 0,5 %, con una recuperación superior al 70 % (9 % de pérdidas).

Se han conseguido mejores resultados con el colector AF—238, pues en una primera espuma con algo más del 1 % de Hg se consigue una recuperación del 70 % que, unido a la segunda espuma y pérdidas, supondría una recuperación total del 82 %.

Según estos últimos resultados, el colector AF—238 puede considerarse como el más apropiado. Además es previsible la obtención de mejores resultados si se tiene en cuenta que hasta este momento el pH de la pulpa tenía un valor próximo de 7, y que en medios alcalinos sería mayor el grado de disociación del colector, favoreciéndose la unión entre la partícula de mineral y el grupo polar del colector.

Realizada la operación con AF—208 y CO_3Na_2 como alcalinizante (operación 25) no logró mejorarse la recuperación pero sí la ley de las espumas.

De idéntica manera, se ha repetido el ensayo con el colector AF—238 y el alcalinizante CO_3Na_2 , mejorándose la riqueza de las espumas pero bajando en algunas unidades el porcentaje de la recuperación. También estos resultados parecen lógicos considerando que el CO_3Na_2 tiene propiedades depresoras y perjudica la recuperación a pesar de que las espumas sean mejores.

Con el fin de obtener ese medio alcalino que parece más adecuado para este tipo de flotación, en las siguientes operaciones se utilizarán CaO y NaOH como alcalinizantes que no poseen propiedades depresoras.

Al tratar una pulpa más concentrada (operación 27), en las mismas condiciones anteriores, no se altera prácticamente la recuperación de la mena pero se consiguen concentrados bastante más ricos, especialmente en la primera espuma.

Con pulpas todavía algo más concentradas (operación 28) y empleando CaO como alcalinizante, que no tiene propiedades depresoras, se ha observado un ligero aumento en la recuperación y se obtienen espumas aún mejores. Se deduce, por tanto, que la extracción de la primera espuma de una pulpa algo más concentrada (41,25 % de sólidos) que en los casos anteriores es conveniente.

Repetido el ensayo sin CaO (operación 29) se obtienen peores resultados, y si se añade CaO (operación 30) en mayor proporción vuelven a obtenerse casi los mismos resultados, sólo con ligeras diferencias en el porcentaje de Hg recuperado. Esta influencia favorable del CaO era previsible si se considera que este tipo de flotación está favorecida por un medio alcalino, aunque también debe pensarse en que la presencia del ión Ca^{2+} en la disolución puede mejorar los resultados al actuar este catión como activador.

La utilización de Palcotan como dispersante (operaciones 31 a 34), en lugar de SiO_3Na_2 , no da buenos resultados, al menos en la baja proporción en que se ha empleado.

Con NaOH como alcalinizante sólo es posible recuperar un 50 % del Hg en espumas bastante pobres, mejores con Z-3 que con AF-238, lo cual sugiere nuevamente que esa notable diferencia encontrada con respecto al CaO ha de ser debida a las propiedades activadoras del ión Ca^{2+} , que el Na^+ no tiene, así como la transformación del NaOH en CO_3Na_2 , de propiedades depresoras, a causa del CO_2 atmosférico durante la agitación de la pulpa.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

OPERACION N.º 1

Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos	
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral	
				Z-3	Yarmor
Colector	3	33		90,90	
Espumante	1				4,54
Primera espuma			7,64		
Segunda espuma		24			

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	7,45	1,56	50,56
Segunda espuma	1,89	0,75	6,17
Estériles (diferencia)	90,66	0,10	43,27

OPERACION N.º 2

Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos	
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral	
				Z-3	Yarmor
Colector	3	33		90,90	
Espumante	1				4,54
Primera espuma			7,50		
Segunda espuma		24			

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	7,21	1,69	53,0
Segunda espuma	0,90	0,96	3,8
Estériles (diferencia)	91,89	0,10	43,2

OPERACION N.º 3

Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Activador	10	33		844		
Colector	3				90,90	
Espumante	1					4,54
Primera espuma			7,45			
Segunda espuma		24				

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,25	1,58	56,72
Segunda espuma	3,33	0,33	4,78
Estériles (diferencia)	88,42	0,10	38,50

OPERACION N.º 4

Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Activador	10	33		844		
Colector	3				90,90	
Espumante	1					4,54
Primera espuma			7,50			
Segunda espuma		24				

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,13	1,55	54,83
Segunda espuma	3,89	0,26	4,40
Estériles (diferencia)	87,98	0,10	40,77

OPERACION N.º 5

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Activador	10	33		844		
Colector	3				90,90	
Espumante	1					4,54
Primera Espuma			7,54			
Segunda espuma		24				

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,74	1,50	57,00
Segunda espuma	2,65	0,31	3,57
Estériles (diferencia)	88,61	0,10	39,43

OPERACION N.º 6

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs./tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Activador	10	33		844		
Colector	3				90,90	
Espumante	1					4,54
Primera espuma			7,60			
Segunda espuma		24				

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	9,85	1,39	59,51
Segunda espuma	3,98	0,22	3,81
Estériles (diferencia)	86,17	0,09	36,68

OPERACION N.º 7

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs./tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Activador	10	33		280		
Colector	3				90,90	
Espumante	1					4,54
Primera espuma			7,86			
Segunda espuma		24				

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,86	1,51	58,18
Segunda espuma	2,16	0,44	4,14
Estériles (diferencia)	88,98	0,09	37,68

OPERACION N.º 8

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	PH	grs/tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Activador	10	33		280		
Colector	3				90,90	
Espumante	1					4,54
Primera espuma			7,74			
Segunda espuma		24				

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	9,85	1,38	59,00
Segunda espuma	1,66	0,50	3,62
Estériles (diferencia)	88,49	0,09	37,38

OPERACION N.º 9

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				Almidón	SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Dispersante	5	33		75,75			
Activador	10				280		
Colector	3					90,90	
Espumante	1						4,54
Primera espuma			6,95				
Segunda espuma		24					

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,76	1,47	56,63
Segunda espuma	2,12	0,49	6,16
Estériles (diferencia)	89,12	0,09	37,21

OPERACION N.º 10
Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				Almidón	SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Dispersante	5	33		75,75			
Activador	10				280		
Colector	3					90,90	
Espumante	1						4,54
Primera espuma			6,90				
Segunda espuma		24					

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,30	1,51	54,51
Segunda espuma	1,88	0,40	3,26
Estériles (diferencia)	89,82	0,10	42,23

OPERACION N.º 11
Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-3	Yarmor
Activador + Dispersante	10	33		280	100		
Colector	4					90,90	
Espumante	1						4,54
Primera espuma			7,37				
Segunda espuma		24					
Tercera espuma							3,02

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	5,37	2,15	50,27
Segunda espuma	2,53	0,48	5,28
Tercera espuma	2,80	0,37	4,50
Estériles (diferencia)	89,30	0,10	39,95

OPERACION N.º 12
Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-3	Yarmor
Activador +							
Dispersante	10	33		280	100		
Colector	4					90,90	
Espumante	1						4,54
Primera espuma			7,46				
Segunda espuma		24					
Tercera espuma							3,02

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	6,92	1,82	54,78
Segunda espuma	3,56	0,32	4,95
Tercera espuma	4,62	0,29	5,83
Estériles (diferencia)	84,90	0,09	34,44

OPERACION N.º 13
Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-3	Yarmor
Activador	5	66		280			
Dispersante	10	33			100		
Colector	5					151	
Espumante	2						24
Primera espuma			7,83				
Segunda espuma	2	24					6
Tercera espuma	2						6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	15,37	0,94	64,02
Segunda espuma	9,24	0,15	6,17
Tercera espuma	5,75	0,076	1,93
Estériles (diferencia)	69,64	0,09	27,88

OPERACION N.º 14
Granulometría < 0,5 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-6	Yarmor
Activador	5	66		280			
Dispersante	10	33			100		
Colector	5					151	
Espumante	2						24
Primera espuma			7,74				
Segunda espuma	2	24					6
Tercera espuma	2						6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	13,7	1,04	62,0
Segunda espuma	9,8	0,14	6,0
Tercera espuma	7,4	0,056	1,8
Estériles (diferencia)	69,1	0,10	30,2

OPERACION N.º 15
Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-3	Yarmor
Activador	10	66		280		
Colector +						
Espumante	10	33			151	24
Primera espuma			7,55			
Segunda espuma	5	24			75,5	6
Tercera espuma	5				75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	16,5	0,94	67,5
Segunda espuma	4,3	0,27	5,0
Tercera espuma	1,2	0,17	0,9
Estériles (diferencia)	78,0	0,09	26,6

OPERACION N.º 16
Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Z-6	Yarmor
Activador Colector + Espumante	10	66		280		
Primera espuma			7,60		151	24
Segunda espuma	5	24			75,5	6
Tercera espuma	5				75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	16,6	0,92	66,6
Segunda espuma	3,1	0,26	3,5
Tercera espuma	1,7	0,23	1,7
Estériles (diferencia)	78,6	0,08	28,2

OPERACION N.º 17
Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-6	Yarmor
Activador + Dispersante Colector + Espumante	10	66		422	200		
Primera espuma			8,25			151	24
Segunda espuma	5	24				75,5	6
Tercera espuma	5					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	9,81	1,55	66,16
Segunda espuma	3,45	0,26	3,90
Tercera espuma	4,24	0,10	1,84
Estériles (diferencia)	82,50	0,08	28,10
Estériles (experimental)	80,60	0,047	16,50
Pérdidas	1,90		11,60

OPERACION N.º 18

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-3	Yarmor
Activador + Dispersante	10	66		422	200		
Colector + Espumante	10	33				151	24
Primera espuma			8,30				
Segunda espuma	5	24				75,5	6
Tercera espuma	5					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,81	1,70	65,17
Segunda espuma	3,12	0,25	3,45
Tercera espuma	2,84	0,14	1,73
Estériles (diferencia)	85,23	0,08	29,65
Estériles (experimental)	83,88	0,042	15,37
Pérdidas	1,35		14,28

OPERACION N.º 19

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos		
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs./tm. de mineral		
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-3 Yarmor
Activador + Dispersante	10	66		422	200	
Colector + Espumante	10	33				151 24
Primera espuma			7,20			
Segunda espuma	5	24				75,5 6
Tercera espuma	5					75,5 6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	14,13	1,07	65,76
Segunda espuma	2,47	0,48	5,15
Tercera espuma	2,31		
Estériles (diferencia)	81,09		
Estériles (experimental)	73,25	0,047	16,56

OPERACION N.º 20

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Zn	Yamag
Activador + Dispersante	10	66		422	400		
Colector + Espumante	10	33				151	24
Primera espuma			7,65				
Segunda espuma	5	24				75,5	6
Tercera espuma	5					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	13,15	1,12	64,00
Segunda espuma	3,42	0,36	5,35
Tercera espuma	2,04		
Estériles (diferencia)	81,39		
Estériles (experimental)	80,30	0,043	15,00
Pérdidas	1,09		

OPERACION N.º 21

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-6	Yarmor
Activador + Dispersante	5	66		280	200		
Colector + Espumante	5	33				106	24
Primera espuma			7,13				
Segunda espuma	5	24				30	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	14,2	0,98	60,5
Segunda espuma	2,7	0,51	6,0
Estériles (diferencia)	83,1		33,5
Estériles (experimental)	81,0	0,052	18,3
Pérdidas	2,1		15,2

Se sacó tercera espuma pero no se analizó

OPERACION N.º 22

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos				
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral				
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z-3	Z-6	Yamor
Activador + Dispersante	10	66		280	200			
Colector + Espumante	10	33				151		24
Primera espuma			7,40					
Segunda espuma	5	24					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	12,57	1,16	63,42
Segunda espuma	2,57	0,59	6,60
Estériles (diferencia)	84,86		29,98
Estériles (experimental)	83,90	0,049	17,84
Pérdidas	0,96		12,14

Se sacó tercera espuma pero no se analizó

OPERACION N.º 23

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	AF-208	Yamor
Activador + Dispersante	10	66		280	200		
Colector + Espumante	10	33				151	24
Primera espuma			6,3				
Segunda espuma	5	24				75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	14,04	1,09	66,56
Segunda espuma	2,39	0,54	5,62
Estériles (diferencia)	83,57		27,82
Estériles (experimental)	82,72	0,052	18,63
Pérdidas	0,85		9,19

OPERACION N.º 24

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	AF-238	Yarmor
Activador + Dispersante	10	66		280	200		
Colector + Espumante	10	33				151	24
Primera espuma			6,80				
Segunda espuma	5	24				75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	15,42	1,04	69,74
Segunda espuma	2,35	0,43	4,25
Estériles (diferencia)	82,23		26,01
Estériles (experimental)	81,44	0,05	17,70
Pérdidas	0,79		8,31

OPERACION N.º 25

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Circuito			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	CO ₃ Na ₂	AF-208 Yajmor
Activador + Dispersante	9	66		280	200		
Alcalinizante	1					100	
Colector + Espumante	10	33					151 24
Primera espuma			8,15				
Segunda espuma	5	24					75,5 6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	12,00	1,25	66,28
Segunda espuma	1,97	0,61	5,22
Estériles (diferencia)	86,03		28,50
Estériles (experimental)	85,00	0,055	20,31
Pérdidas	1,03		8,19

OPERACION N.º 26

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos				
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral				
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	CO ₃ Na ₂	AF238	Yamor
Activador + Dispersante	9	66		280		100		
Alcalinizante	1				200			
Colector + Espumante	10	33					151	24
Primera espuma			8,20					
Segunda espuma	5	24					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Primera espuma	11,97	1,21	62,97
Segunda espuma	1,66	0,61	4,42
Estériles (diferencia)	86,37		32,61
Estériles (experimental)	85,53	0,049	18,22
Pérdidas	0,84		14,39

OPERACION N.º 27

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	ph	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	CaO	Yarmor
Activador + Dispersante	10	66		422	200		
Colector + Espumante	10	37,7				151	24
Primera espuma			7,30				
Segunda espuma	5	29,3				75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	8,93	1,72	66,85
Segunda espuma	2,50	0,50	5,43
Estériles (diferencia)	88,57		27,72
Estériles (experimental)	87,77	0,06	22,89
Pérdidas	0,80		4,83

OPERACION N.º 28

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos				
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral				
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Ca(OH) ₂	Zn	Yarmor
Activador + Dispersante	9	66		422	200			
Alcalinizante	1	41,25				100		
Colector + Espumante	10		6,20				151	24
Primera espuma		33						
Segunda espuma	5						75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	7,31	2,09	66,50
Segunda espuma	2,27	0,75	7,41
Estériles (diferencia)	90,42		26,09
Estériles (experimental)	89,54	0,06	23,35
Pérdidas	0,88		2,74

OPERACION N.º 29

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	Z.3	Yarmor
Activador + Dispersante	10	66		422	200		
Colector + Espumante	10	41,25				151	24
Primera espuma			6,50				
Segunda espuma	5	33				75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	9,92	1,47	63,42
Segunda espuma	2,47	0,48	5,15
Estériles (diferencia)	87,61		31,43
Estériles (experimental)	84,24	0,059	21,67
Pérdidas	3,37		9,76

OPERACION N.º 30

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos				
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral				
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	SiO ₃ Na ₂	CaO	Z-3	Yarmor
Activador +								
Dispersante	9	66		422	200			
Alcalinizante	1					318		
Colector +								
Espumante	10	41,25					151	24
Primera espuma		33	7,95					
Segunda espuma	5						75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	6,74	2,08	61,0
Segunda espuma	2,38	0,78	8,0
Estériles (diferencia)	90,88		31,0
Estériles (experimental)	90,15	0,06	23,5
Pérdidas	0,73		7,5

OPERACION N.º 31

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos			
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral			
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Palcotan	Z-3	Yarmor
Activador + Dispersante	10	66		422	20		
Colector + Espumante	10	41,25				151	24
Primera espuma			7,10				
Segunda espuma	5	33				75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	9,16	1,45	57,8
Segunda espuma	1,13	0,61	3,0
Estériles (diferencia)	89,71		39,2
Estériles (experimental)	87,65	0,05	19,0
Pérdidas	2,06		20,2

OPERACION N.º 32

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos				
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral				
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Palcotan	CaO	AF-238	Yarmor
Activador + Dispersante	9	66		422	20			
Alcalinizante	1				200			
Colector + Espumante	10	41,25					151	24
Primera espuma			6,90					
Segunda espuma	5	33					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	9,54	1,52	63,1
Segunda espuma	2,65	0,63	7,2
Estériles (diferencia)	87,81		29,7
Estériles (experimental)	87,34	0,056	21,2
Pérdidas	0,47		8,5

OPERACION N.º 33

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos				
	Tiempo minutos	Sólidos	pH	grs/tm. de mineral				
				SO ₄ Cu.5H ₂ O	Palcotan	NaOH	Z-3	Yarmor
Activador + Dispersante	9	66		422	100			
Alcalinizante	1					50		
Colector + Espumante	10	41,25					151	24
Primera espuma			7,80					
Segunda espuma	5	33					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	9,43	1,20	49,25
Segunda espuma	1,63	0,50	3,55
Estériles (diferencia)	88,94		47,20
Estériles (experimental)	88,33	0,05	19,20
Pérdidas	0,61		28,00

OPERACION N.º 34

Granulometría < 0,2 mm

Circuito	Condiciones			Reactivos				
	Tiempo minutos	Sólido	pH	grs/tm. de mineral				
				SO ₄ Cu. 5H ₂ O	Palcotan	NaCH	AF-238	Yarmor
Activador +								
Dispersante	9	66		422	100			
Alcalinizante	1					50		
Colector +								
Espumante	10	41,25					151	24
Primera espuma			8,00					
Segunda espuma	5	33					75,5	6

DATOS METALURGICOS

Producto	Peso %	Análisis Hg %	Distribución % del Hg
Primera espuma	15,8	0,75	51,53
Segunda espuma	1,6	0,77	5,32
Estériles (diferencial)	82,6		43,15
Estériles (experimental)	82,2	0,06	21,46
Pérdidas	0,4		21,69

MOLIENDA (MACHACADO) DEL MINERAL ORIGINAL

Fracción	Peso (Kgs.)	Fracción retenida %	Contenido en Hg (Kg.)	Contenido del Hg %	Ley %
Todo uno	14.508	—	11,900	100,0	0,08
> 1,5 mm	8.940	61,7	3,040	25,5	0,034
< 1,5 mm > 1 mm	730	5,0	0,394	3,3	0,054
< 1 mm > 0,75 mm	835	5,7	0,434	3,7	0,052
< 0,75 mm > 0,5 mm	934	6,5	0,688	5,8	0,073
< 0,5 mm	3.060	21,9	7,344	61,6	0,23

ANALISIS GRANULOMETRICO DEL MINERAL

Riqueza en Hg: 0,23 %.

Cantidad tamizada: 1.000 grs.

Fracción	(Peso grs.)	Riqueza % Hg	Distribución % del Hg
> 0,500 mm	26	0,10	1,13
> 0,211	441	0,14	26,50
> 0,104	145	0,20	12,60
> 0,076	43	0,215	4,00
< 0,076	344	0,36	54,00

ANALISIS GRANULOMETRICO Y DISTRIBUCION DEL MERCURIO EN LOS ESTERILES CORRESPONDIENTES A LAS OPERACIONES 17 Y 18

OPERACION 17

Fracción	Peso (grs.)	Riqueza % Hg	Distribución % Hg
< 0,076 mm	284	0,040	7,5
> 0,076 < 0,104 mm	71	0,044	(2,0
> 0,104 < 0,147 mm	128	0,060	5,0
> 0,147 mm	49	0,062	2,0
Todo uno	532	0,047	16,5

OPERACION 18

Fracción	Peso (grs.)	Riqueza % Hg	Distribución % Hg
< 0,076 mm	344,5	0,036	8,2
> 0,076 < 0,104 mm	47,6	0,056	1,7
> 0,104 < 0,147 mm	128,5	0,055	4,6
> 0,147 mm	33	0,038	0,8
Todo uno	553,6	0,042	15,3

BIBLIOGRAFIA

- 1.—A. M. GAUDIN. "Flotation", pág. 5. McGraw Hill Book Co., New York. (1957).
- 2.—Dow Chemical Company. "Fundamentos de la flotación". México. (1958).
- 3.—Berl-Lunge-D'Ans. "Métodos de Análisis Químico Industrial", tomo II, 2.^a parte, página 563. (1949).

ESTUDIO DE LAS NARDEBAS Y ERIOFORAS DEL SISTEMA CENTRAL Y LAS DISYUNTAS DEL MAESTRAZGO

POR
MATIAS MAYOR LOPEZ

NARDEBAS Y ERIOFORAS DEL SISTEMA CENTRAL Y LAS DISYUNTAS DEL MAESTRAZGO

La finalidad que nos anima a realizar el presente estudio es, relacionar los cervunales (formaciones de *Nardus stricta*) y las comunidades de *Eriophorum latifolium* (que denominamos Erioforas) de ambos macizos montañosos.

Del estudio comparativo de los inventarios utilizados, RIVAS MART. (1963), RIVAS GODAY et BORJA (1961) y M. MAYOR (1965), se pueden observar (como se deduce de las tablas adjuntas), marcados contrastes que nos matizan una vez más la diversidad y las analogías existentes entre el tapiz vegetal de Gúdar y el del Sistema Central. Tales diferencias están condicionadas por factores de tipo climático, edáfico y geográfico.

En el Sistema Central, concretamente en las Sierras de Béjar, Gredos, Guadarrama y Ayllón, el substrato geológico es de naturaleza ácida (las rocas están formadas por granitos, neis, cuarcitas y pizarras paleozoicas); solamente en las Sierras de Pela, Altos de Barahona y Sierra Ministra, aparecen sedimentos del cretácico y del trias de naturaleza calcárea.

En el Maestrazgo el substrato geológico es en su mayor parte calizo (formaciones del secundario) lo que condiciona una vegetación basifila.

Los cervunales del Sistema Central, alcanzan grandes extensiones tanto en el piso de la Alta Montaña, como en el piso montano, sin embargo, en el Maestrazgo son más reducidas, existen pequeños enclaves sobre areniscas descarbonatadas (RIVAS GODAY y BORJA, 1961) y siempre condicionadas a la humedad del suelo.

Respecto a las Erioforas con *Eriophorum latifolium* hemos podido comprobar al estudiar los inventarios de los dos Sistemas montañosos, que dicha especie

se halla presente en ambos macizos, tanto en las comunidades del *Caricion fuscae* como *Caricion davalianae*.

En principio nos ha sorprendido este hecho, ya que en Centro-Europa se encuentra preferentemente en comunidades de la alianza *Caricion davalianae* Oberdf. (1962) y lo mismo en Panticosa Tx. und Oberdf. (1958).

Esta aparente anomalía, se explica si tenemos en cuenta el criterio de RIVAS MART. 1964, pág. 87, en donde dice que en el Sistema Central debido a la continentalidad del clima (veranos térmicos) las turberas pertenecientes a la alianza *Caricion fuscae* no son tan ácidos como en Centro-Europa, lo que permite que viva en ellas el *Eriophorum latifolium*, que tolera una acidez moderada.

En cuanto al clima en el Sistema Central, se aprecia una influencia mediterránea-continental en la vertiente Meridional, sin embargo, en las estribaciones septentrionales se acusa la influencia atlántica.

Tales variaciones climáticas son fáciles de percibir por el distinto aspecto que nos ofrece la vegetación; de tal forma que en la Sierra de Ayllón en su vertiente septentrional, hay bosques de *Fagus sylvatica* y *Quercus pyrenaica*, análogos florísticamente a los de la Sierra de Neila, Sierra de la Demanda y Puerto de Piqueras; sin embargo, en el sector meridional con altitudes similares, existen aún bosques de encinas y enebros (JUNIPERO-QUERCETUM, RIVAS MART, 1966). El matorral serial también sirve como indicador de estas diferencias climáticas; en la zona septentrional se manifiesta como atlántico, perteneciendo a la clase *Calluno-Ullicetalia* y en el sector meridional se comporta como mediterráneo propio de la clase *Cisto-Lavanduletea*.

En la extremidad oriental del Sistema Central, donde se establece contacto con la Cordillera Ibérica, se presentan los altos páramos de la Sierra Ministra, Altos de Barahona y Sierra de Pela, que por su naturaleza geológica y situación geográfica, tienen una composición florística que se asemeja a la del Maestrazgo, M. MAYOR (1968).

En Sierra de Gúdar se acusa un clima más continental que en Guadarrama, Somosierra y Ayllón. Al estar situada más hacia el Sur y Oeste de la Península, disminuyen las precipitaciones y aumentan las temperaturas, lo que facilita la situación de especies submediterráneas, mediterráneas "sensu strictu" y mediterráneo térmicas.

Comunidades con Nardus stricta:

Hasta el momento actual se han descrito para el Sistema Central las siguientes asociaciones:

Campanulo-Festucetum violaceae, *Luzulo-Juncetum ellmanii*, *Nardo-Genistetum carpetanae*, *Poa alpina-Nardetum gredensis* y *Carici-Luzuletum multiflorae*. Las cuatro primeras asociaciones pertenecen a la alianza *Campanulo-Nardion*, RIVAS MART (1963) y la asociación *Carici-Luzuletum multiflorae*, M. MAYOR (1965) a la alianza *Nardo-Galion saxatilis*.

El *Campanulo-Nardion* se sitúa entre los 2.000 metros y 2.250 metros sobre el nivel del mar. Por lo tanto, se halla enclavada en el piso denominado alta montaña mediterránea, y se caracteriza por presentar numerosas especies endémicas y estar influenciado por partizales de la clase *Festucetea-indigestae*. (*Minuartio Festucion indigestae*).

Los partizales pertenecientes a la alianza *Nardo-Galion saxatilis*, se encuentran a la altura del piso formado por bosques caducifolios (*Fagus-Quercus pyrenaicae*); es decir, en la zona montana.

La asociación *Nardetum Gudaricum* descrita para el Maestrazgo por RIVAS GODAY y BORJA (1961), está emparentada con la alianza *Nardo-Galion saxatilis*, pero se halla situada a mayor altitud (1.800-1.900 metros) que su vicariante en el Sistema Central *Carici-Luzuletum multiflorae* (1.200-1.400). A medida que nos desplazamos de Norte a Sur de la península, las comunidades equivalentes van ganando en altitud.

Comentario del cuadro de las Nardetas

En el apartado A) indicamos en primer lugar las especies que están presentes tanto en el Sistema Central como en el Maestrazgo, correspondiendo en su mayoría a las características de la clase *Nardetea*, RIVAS GODAY, 1964, o al menos son frecuentes en este tipo de comunidades.

Gentiana pneumonanthe se halla en los dos macizos, por el contrario *Gentiana boryi* está sólo presente en el Sistema Central, (Sierra de Béjar en el extremo occidental). El *Carex leporina* se sitúa en la zona montana, teniendo preferencias por las comunidades de la alianza *Nardo-Galion saxatilis*.

En el apartado B), consignamos aquellas especies que son características de las Nardetas del Sistema Central; algunas podrán encontrarse también en el Maestrazgo; pero nuestra opinión se fundamenta solamente en los inventarios utilizados en la tabla. En su mayoría con especies características del *Campanulo-Nardion*, y en menor número del *Nardo-Galion saxatilis*.

Carex pallescens, *Luzula multiflora*, *Galium saxatilis* y *Orchis bifolia* caracterizan las nardetas del piso montano.

Meum athamanticum, *Gentiana boryi*, *Campanula hermini*, *Selinum pyrenaicum*, son propios de la alta montaña y no suelen descender al piso del árbol caducifolio.

Calluna vulgaris y *Pedicularis silvatica* tienen amplia dispersión desde los 1.300 hasta los 2.000 metros s.n.m.

En el apartado C), se indican las especies características del Maestrazgo "El Maestrazgo se distingue por la escasez en especies características"

El *Coleoglossum viride* es una especie muy rara en la península, de la cual apenas tenemos referencias.

El *Galium idubedae* ssp. *idubedae* al parecer es indiferente edáfica, solamente lo utilizamos como diferencial pues se encuentra también en pastizales de la alianza *Bromion*.

RIVAS GODAY (comunicación verbal) opina que después de los estudios llevados a cabo en la Serranía de Cuenca y Albarracín, tal vez sea el *Galium indubedae* especialista de suelos de areniscas y, por lo tanto, deba considerarse como silicícola, propia de la montaña mediterránea; entonces podrá ser característica regional de las Nardetas Gudáricas y vicariamente ecológico del *G. saxatile*.

El *Galium* de los pinares de la clase *Junípero-Pinetea* corresponde al *Galium pinetorum* Ehrendorf.

Narcissus pseudonarcissus, lo hemos visto abundante en El Escorial. *Genista tinctoria*, lo mismo en Miraflores de la Sierra. Estas dos especies no son raras en el Sistema Central, lo que sucede es que no se encuentran en los inventarios. Respecto al *Botrychium lunaria* tenemos una sola cita en Majaerayo (Guadalajara) (M. MAYOR, 1964) consideramos que es muy escasa en nuestras comarcas; por el contrario, en las Nardetas del Puerto de la Ragua resulta a veces copiosa.

En el apartado D), incluimos las compañeras comunes en los inventarios 5 y 6 que pertenecen a la misma alianza (*Nardo-Galion saxatilis*) se ve claramente cómo se encuentra un porcentaje mayor de especies comunes que en el resto de los inventarios, propios del *Campanulo-Nardion*.

En el apartado E), (compañeras presentes en el Sistema Central) señalamos en primer lugar, las especies atlánticas como *Juncus acutiflorus*, *Erica tetralix*, *Lobelia urens*, *Wahlebergia ederaea* y *Serratula tinctoria*. A continuación indicamos los endemismos del sistema Central, como *Erysimum oroleucum ssp. penyalarensis*, *Hieracium myriadenum* y *Senecio pyrenaicus ssp. carpetanus*.

En el apartado F), como compañeros presentes en el Maestrazgo, destacamos el *Trifolium montanum*, que tienen preferencias por los pastizales de las alianzas *Bromion* y *Arrhenatherion*; también ha sido citado en Sierra de Pela M. MAYOR (1968) en comunidades análogas.

Núm. 1.—*Campanulo Festucetum violaceae* (RIVAS MART. 1963)
tabla 18, pág. 129.

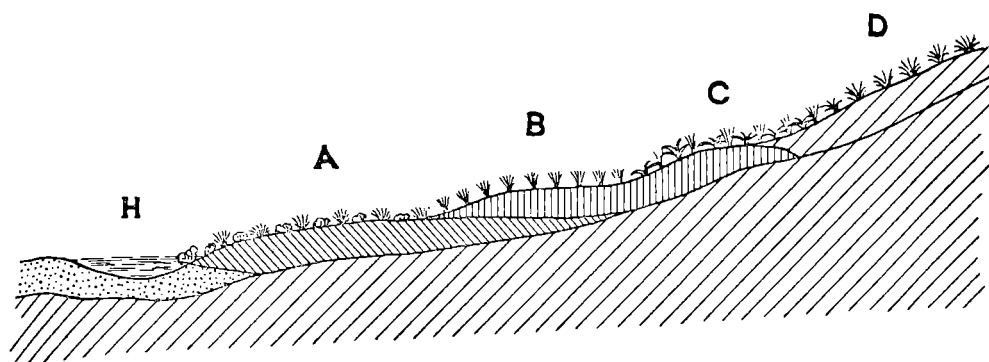
Núm. 2.—*Nardo-Genistetum carpetanae* (RIVAS MART. 1963)
tabla 20, pág. 140.

Núm. 3.—*Poa alpina-Nardetum gredensis* (RIVAS MART. 1963)
tabla 20, pág. 140.

Núm. 4.—*Luzulo-Juncetum ellmanii* (RIVAS MART. 1963)
tabla 19, pág. 135.

Núm. 5.—*Carici-Luzuletum multiflorae* (M. MAYOR 1965)
pág. 36.

Núm. 6.—*Nardetum Gudaricum* (RIVAS GODAY et BORJA 1961)
tabla 50, pág. 220.



- A CARICETUM CARPETANAE.
- B LUZULO-JUNCETUM SQUARROSI.
- C CAMPANULO-FESTUCETUM VIOLACEAE.
- D HIERACIO-FESTUCETUM INDIGESTAE.
- H VERONICO-MYOSOTIDETUM.

Comentario del cuadro de las Erioforetas

El inventario núm. 5 corresponde a la localidad de Navarredonda (altitud 1.600 metros). La comunidad ocupaba amplia extensión de 2.000 a 3.000 m², poniéndose en contacto con pastizales del orden *Molinetalia* (*Bromo polygonetum bistortae*, M. MAYOR, 1965).

Presenta grandes analogías con el *Caricetum carpetanae* RIVAS MART. por lo que estimamos pertenece a dicha asociación. No obstante, hemos podido observar algunas variantes que están en función de su situación topográfica y menor altitud.

Saxifraga granulata ssp. *graniticola* y *Epilobium obscurum* constituyen dos excelentes especies características de la subasociación *Saxifragetosum graniticolae* que esperamos verla representada en otras localidades de la Sierra de Gredos.

El *Menyanthes trifoliata* viene a ser diferencial ya que no es muy frecuente en el tramo oriental del Sistema Central. En Somosierra y Ayllón no la hemos visto. Sin embargo, se encuentra abundante en el Puerto de Leitariegos (RIVAS GOD. y RIVAS MART., 1958) y en Galicia (BELLOT y CASASECA, 1956).

En el apartado A), indicamos aquellas especies que se encuentran en ambos macizos tales como *Eriophorum latifolium* (ya comentando...) *Parnasia palustris*, *Juncus articulatus* y *Viola palustris* todos ellos son comunes en las turberas de las altas montañas.

En el apartado B), se encuentran las especies que caracterizan los bonales de la Sierra de Gúdar en su mayoría pertenecen a la alianza *Caricion davalianae*, tales como *Carex davaliana*, *Epipactis palustris*, *Carex flava*, *Primula farinosa*, etc.

El *Juncus filiformis* es característica de la alianza *Caricion canescenti fuscae*. El *Carex mairii*, aunque se presenta algunas veces en comunidades de la clase *Scheuchzerio-Caricetea fuscae*, también desciende a los pastizales del *Molinio-Holoschoenion*, como hemos visto en Somolinos, 1.400 metros (Sierra de Pela).

En el apartado B), figuran las especies propias del *Caricion fuscae* (*Caricetum carpetanae*).

Al estudiar los inventarios de los Pirineos, Tüxen, Oberdf. 1958 y los levantados en 1965 (curso de Ecología Pirenaica) observamos que en el *Caricion davatiana* de Gúdar no están presentes especies como *Tofieldia calyculata*, *Carex pulicaris* y *Pinguicula vulgaris* tan abundantes en Panticosa y en otras localidades pirenaicas.

El *Carex fusca ssp. carpetana*, que da nombre a esta comunidad, se caracteriza por su alta presencia; el aspecto negruzco de sus utrículos hace que fácilmente se descubran estos pastizales que contrastan con las formaciones vecinas.

A continuación establecemos una ordenación de las especies compañeras comunes y diferenciales de ambos macizos de forma similar que en el cuadro primero.

Los inventarios han sido tomados:

- 1.º—RIVAS GODAY, Borja 1961, cuadro 37, pág. 174.
- 2.º—RIVAS GODAY, Borja 1961, cuadro 38, pág. 176
- 3.º—RIVAS GODAY, Borja 1961, cuadro 36, pág. 172.
- 4.º—RIVAS MARTINEZ 1963, cuadro 12, pág. 92.
- 5.º—M. MAYOR 1966, Navarredonda (Sierra de Gredos).

Conclusiones

La alianza *Campanulo-Nardion* tiene mayor representación en las Sierras de Guadarrama y Gredos; en Somosierra conocemos pequeños enclaves y en Ayllón es prácticamente inexistente. En estas dos últimas sierras, en las zonas cacuminales dominan los pastizales psicroxerófilos de la alianza *Minuartio Festucion indigestae*.

En las turberas de Somosierra hemos anotado como especies frecuentes las siguiente:

Carex fusca ssp. carpetana
Carex stellulata
Sphagnum auriculatum
Epilobium palustre
Drosera rotundifolia
Parnasia palustris
Viola palustris

no están presentes *Menyanthes trifoliata*, *Comarum palustre*, ni *Eriophorum latifolium*.

El *Meum athmanticum* que se halla frecuentemente en Sierra de Gredos, no la hemos visto en Somosierra y Ayllón.

En el Sistema Central en la orla del piso montano hay buenas comunidades de la alianza *Nardo-Galium saxatilis*, que por la acción del pastoreo evolucionan a *Cynosurion*.

El *Nardetum gudaricum*, en su dinamismo evolucionaria por dallado y abonado a los pastizales de siega subsilíceos (RIVAS GODAY et Borja 1961) *Astragalus Agrostidetum tenue* var. *nardetosum strictae*.

BIBLIOGRAFIA

- BELLOT RODRIGUEZ, F. 1965.—La Vegetación de Galicia. Anales de la Real Academia de Farmacia, volumen XXXI, tomo 4.
- BELLOT, F. y CASECA, B. 1956.—Primera contribución al estudio fitosociológico de los prados gallegos.
- BRAUN BLANQUET, J. 1948.—La Végétation alpine des Pyrénées orientales.
- BRAUN BLANQUET, J. und TÜXEN R. 1952.—Irische Pflanzengesellschaften "Veröff. Inst. Geobot. Rubel in Zurich". Bern. und Stuttgart.
- MAYOR M. 1965.—Estudio de la Vegetación y Flora de las Sierras de Pela, Ayllón y Somosierra (En manuscrito).
- MAYOR, M. 1964.—Especies pirenaicas en el tramo oriental del Sistema Central. Anal. del Inst. A. J. Cav. T. XXIII.
- MAYOR M. 1968.—Analogías Florísticas y Fitosociológicas entre las sierras de Gúdar y Pela. Collectanea Botánica, Vol. VII, Fasc. II, núm. 31. Barcinone.
- OBERDORFER, E. 1962.—Pflanzensoziologische Exkursionsflora für Süddeutschland. Stuttgart.
- RIVAS GODAY, S. et MAYOR, M. 1965.—Aspecto de Vegetación y Flora orófilos del Reino de Granada. Anal. de la Real Acad. de Farmc. V. XXI/núm. 6.
- RIVAS GODAY, S. y RIVAS MART. S. 1957.—Una visita a la Laguna de Arvas (Leitarlegos). Nuevas comunidades de Litorelletea y Scheuchzerio-Caricetea fuscae. Anal. Inst. Cavan. 16: 585-586.
- RIVAS GODAY, S. y BORJA CARBORELL, J., 1960.—Estudio de Vegetación y Flórula del Macizo de Gúdar y Jabalambre. Anal. Inst. Cava. 19: 3-549.
- RIVAS MARTINEZ, S. 1963.—Estudio de la Vegetación y Flora de las Sierras de Guadarrama y Gredos. Anal. Inst. Vava. 21-I: 7-325.
- RIVAS MARTINEZ, S. 1966.—Mapa y Memoria de la Vegetación de la provincia de Madrid. (En imprenta).
- TÜXEN, R. und OBERDORF., E. 1958.—Eurosiberische Phanerogamen-Gesellschaften Spaniens. "Veröff. Geobot. Inst. Rubel "Zurich, Bern.

Comunidad de Nardus-stricta	Altitud s.n.m.	Piso de vegetación	Vegetación potencial	Pastizal en contacto
<i>Campanulo-Festucetum violaceae</i>	2.000-2.300 mts.	Alta montaña mediterránea	<i>Junipero-Sarothamnetum typicum</i>	<i>Minuartio-Festucion indigestae</i>
<i>Luzulo-Juncetum ellmanii</i>	1.900-2.000 mts.	Alta montaña mediterránea	<i>Junipero-Sarothamnetum pinetosum. Halimio-Ericetum aragonensis</i>	<i>Carición fuscae Cardamino montion</i>
<i>Nardo-Genistetum carpetanae</i>	1.800-2.000 mts.	Alta montaña mediterránea	<i>Sarothamo-Genistetum barnadesii</i>	<i>Minuartio-Festucion indigestae</i>
<i>Carici-Luzuletum multiflorae</i>	1.200-1.400 mts.	Montano sub-atlántico	<i>Luzulo-Quercetum pyrenaicae</i>	<i>Bromion Arrhenatherion</i>
<i>Nardetum Gudaricum</i>	1.800-1.900 mts.	Alta montaña mediterránea	<i>Pino-Juniperion sabiniae</i>	<i>Arenario-Cerastion ramosissimi Cynosurion</i>

- A) — Especies comunes, propias de los cervuales de ambos macizos.
 B) — Especies que caracterizan las Nardetas del Sistema Central.
 C) — Especies que caracterizan las Nardetas del Maestrazgo.
 D) — Compañeras comunes.
 E) — Compañeras presentes en el Sistema Central
 F) — Compañeras presentes en el Maestrazgo.
 G) — Compañeras restantes.

Número de orden	Sierras de Guadarrama y Credos			Sierras de Ayllón y Somosierra		Maestrazgo
	1	2	3	4	5	
A) — <i>Especies comunes, propias de los cervuales de ambos macizos</i>	V	V	V	V	V	V
<i>Nardus stricta</i>	II	III	III	III	IV	II
<i>Potentilla erecta</i>	II	I	I	IV	I	IV
<i>Luzula campestris</i>	I	*	*	I	II	II
<i>Polygala vulgaris</i>	I	*	*	*	III	IV
<i>Hypochoeris radicata</i>	I	*	*	*	III	IV
<i>Sieplingia decumbens</i>	I	*	*	*	III	IV
<i>Gentiana pneumonanthe</i>	I	I	I	*	II	II
<i>Orchis maculata</i>	*	*	*	*	III	III
<i>Carex leporina</i>	*	*	*	*	I	III
B) — <i>Especies que caracterizan las Nardetas del Sistema Central</i>	I	I	IV	III	I	*
<i>Pedicularis silvática</i>	II	I	III	V	*	*
<i>Juncus squarrosus</i> sp. ellmannii	IV	III	III	II	*	*
<i>Campanula hermini</i>	IV	V	V	I	*	*
<i>Jasionne perennis</i> sp. carpelana	III	III	II	II	*	*
<i>Narcissus bulbocodium</i> sp. nivalis	II	I	III	II	*	*
<i>Crocus carpetanus</i>	I	I	I	*	I	*
<i>Galium saxatile</i>	I	I	I	*	I	*
<i>Festuca violacea</i> var. iberica	V	IV	III	III	*	*
<i>Euphrasia willkommii</i>	II	*	II	II	*	*
<i>Ranunculus castellanus</i>	III	*	III	II	*	*
<i>Gagea guadarramica</i>	I	I	*	III	*	*
<i>Gentia carpelana</i>	I	V	*	*	*	*
<i>Luzula multiflora</i>	I	*	*	*	V	*
<i>Selinum pyrenaicum</i>	*	*	*	I	*	*
<i>Meum athamanticum</i>	*	*	IV	*	*	*
<i>Gentiana boryi</i>	*	*	I	*	*	*
<i>Plantago alpina</i> sp. penyalariensis	*	III	I	*	*	*
<i>Calluna vulgaris</i>	*	III	*	*	*	*
<i>Dianthus brachyanthus gredensis</i>	*	V	*	*	*	*
<i>Carex pallascena</i>	*	*	*	*	II	*
<i>Habenaria biflora</i>	*	*	*	*	III	*
C) — <i>Especies que caracterizan las Nardetas del Maestrazgo</i>	*	*	*	*	*	II
<i>Coleglossum viride</i>	*	*	*	*	*	IV
<i>Galium idubetae</i> sp. idubodae	*	*	*	*	*	II
<i>Carex pilulifera</i>	*	*	*	*	*	I
<i>Ceum hispidum albarracinense</i>	*	*	*	*	*	II
<i>Narcissus pseudonarcissus</i>	*	*	*	*	*	II
<i>Botrychium lunaria</i>	*	*	*	*	*	II
<i>Genista tinctoria</i>	*	*	*	*	*	II
D) — <i>Compañeras comunes</i>	II	I	II	II	V	II
<i>Anthoxanthum odoratum</i>	I	III	I	I	*	II
<i>Lotus corniculatus</i>	*	*	*	*	*	III
<i>Carum verticillatum</i>	*	*	*	*	I	II
<i>Trifolium repens</i>	*	*	*	*	I	IV
<i>Agrostis tenuis</i>	*	*	*	*	I	III
<i>Helictotrichon pratensis</i>	*	*	*	*	I	III
<i>Galium verum</i>	*	*	*	*	I	III
<i>Linum catharticum</i>	*	*	*	*	I	II
<i>Trifolium pratense</i>	*	*	*	*	IV	III
<i>Filipendula hexapetala</i>	*	*	*	*	I	II
<i>Festuca rubra</i>	I	*	*	II	V	III
<i>Plantago media</i>	*	*	*	*	I	IV
<i>Briza media</i>	*	*	*	*	III	II
E) — <i>Compañeras presentes en el Sistema Central</i>	*	*	*	*	*	*
<i>Juncus acutiflorus</i>	*	*	*	*	I	*
<i>Erica tetralix</i>	*	*	*	*	I	*
<i>Lobelia urens</i>	*	*	*	*	I	*
<i>Waldemburgia heteracea</i>	*	*	*	*	I	*
<i>Serratula tinctoria</i>	*	*	*	*	I	*
<i>Erysimum oleraceum</i> sp. penyalariensis	I	*	*	*	*	*
<i>Paronychia polygonifolia</i>	I	*	*	*	*	*
<i>Senecio pyrenaicus</i> sp. carpelanus	I	*	*	*	*	*
<i>Hieracium myriadenum</i>	I	*	*	*	*	*
<i>Cerastium ramosissimum</i>	III	*	*	*	*	*
<i>Stellaria alpine</i>	*	*	*	I	*	*
F) — <i>Compañeras presentes en el Maestrazgo</i>	*	*	*	*	*	III
<i>Trifolium montanum</i>	*	*	*	*	*	III
<i>Thesium pyrenaicum</i>	*	*	*	*	*	II
<i>Carex halleriana</i>	*	*	*	*	*	*
G) — <i>Compañeras restantes</i>	II	III	II	I	*	*
<i>Rumex acetosella</i>	*	I	I	I	II	*
<i>Carex fusca</i>	*	*	*	*	I	*
<i>Cerastium holosteoides</i>	I	*	I	I	IV	*
<i>Carex coriophylla</i>	III	*	*	*	*	*
<i>Festuca ovina</i> sp. indigesta	I	*	*	*	*	*
<i>Polytrichum piliferum</i>	I	*	*	*	*	*
<i>Jurinea humilis</i>	I	*	*	*	*	*
<i>Jasionne humilis</i> sp. centralis	I	*	*	*	II	*

Spergula vernalis, I en 1; *Polytichum juniperinum*, I en 1; *Veronica verna*, II en 1; *Poa bulbosa* var. *vivipara*, I en 1; *Sedum brevifolium*, I en 1; *Brium...* *ventricosum*, I en 4; *Deschampsia cespitosa*, I en 4; *Eufrasia hirtella*, I en 4; y I en 5; *Carex stellulata*, I en 4; y I en 5; *Centaurea nigra*, III, en 6; *Hieracium pilosella*, II en 6; *Prunella grandiflora*, III, en 6; *Thymus serpyllum*, III, en 6; *Poa pratensis*, III en 6; *Sonchus oleraceus* ssp. *amarus*, II en 6; *Solidago virgo aurea*, II en 6; *Anthyllis vulneraria*, II en 6; *Trifolium ochroleucum* II en 6; *Sedum tenuifolium*, II en 6; *Poa alpina*, IV en 3; *Holcus lanatus*, IV en 5; *Rhinanthus minor*, IV en 5; *Plantago lanceolata*, II en 5; *Lotus pedunculatus*, II en 5; *Trifolium dubium*, II en 5; *Scilla verna*, I en 5; *Alohemilla vulgaris*, II en 5; *Ranunculus bulbosus*, II en 5; *Ranunculus acris*, II en 5; *Festuca paniculata*, I en 5; *Rumex acetosa*, I en 5; *Aira caucalyphifolia*, I en 5; *Carex vulpina*, I en 5; *Sanguisorba minor*, I en 5; *Serapias lingua*, I en 5; *Galium verum*, I en 5; *Leontodon autumnalis*, I en 5; *Orchis morio*, I en 5; *Carex demissa*, I en 5; *Drosera rotundifolia*, I en 5; *Arrhenatherum elatior*, I en 5; *Agrostis arvensis*, I en 5; *Lysimachia vulgaris*, I en 5; *Carex distans*, I en 5; *Convolvulus arvensis*, I en 5; *Archifolia millefolium*, I en 5; *Erica arborea*, I en 5; *Veronica officinalis*, I en 5.

Cuadro comparativo entre las *Eriofretas* de la Sierra de Gúdar y Sistema Central.

- A) — Especies comunes pertenecientes a la Clase Scheuchzerio Caricetea fuscae.
 B) — Especies que caracterizan las Eriofretas de la Sierra de Gúdar.
 C) — Especies que caracterizan las Eriofretas del Sistema Central.
 D) — Especies características y diferenciales de la subasociación *Saxifragetosum graniticae* (pertenecientes a la asociación *Caricetum carpetanuae*, alianza *Caricion Juscae*).
 E) — Compañeras comunes en ambos macizos.
 F) — Compañeras presentes en Sierra de Gúdar.
 G) — Compañeras presentes en Sistema Central.
 H) — Compañeras restantes.

Número de orden	Maestrazgo			Sistema Central
	1	2	3	
A) — <i>Especies comunes pertenecientes a la Clase Scheuchzerio Caricetea fuscae</i>				
	I	V	I	I
<i>Eriophorum latifolium</i>	V	I	IV	2.2
<i>Parnassia palustris</i>	I	IV	III	+2
<i>Juncus articulatus</i>	•	•	•	+
<i>Viola palustris</i>			II	1.1
B) — <i>Especies que caracterizan las Eriofretas de la Sierra de Gúdar</i>				
<i>Carex davalliana</i>	V	IV	IV	•
<i>Epipactis palustris</i>	V	IV	I	•
<i>Carex flava</i>	V	IV	III	•
<i>Primula farinosa</i>	V	•	•	•
<i>Drepanocladus intermedium</i>	•	II	•	•
<i>Eleocharis paniciflora</i>	•	I	IV	•
<i>Triglochin palustre</i>	II	•	V	•
<i>Juncus filiformis</i>	I	•	II	•
<i>Carex maritima</i>	•	I	III	•
<i>Juncus articus</i> ssp. <i>pyrinaeus</i>	II	•	V	•
C) — <i>Especies que caracterizan las Eriofretas del Sistema Central</i>				
<i>Carex fusca</i> ssp. <i>carpetana</i>	•	•	•	V 2.3
<i>Carex echinata</i>	•	•	•	+2
<i>Agrostis canina stolonifera</i>	•	•	•	III
<i>Comarum palustre</i>	•	•	•	1.2
<i>Juncus alpinus</i>	•	•	•	2.3
<i>Carex demissa</i>	•	•	•	I
<i>Eleocharis uniglumis</i>	•	•	•	III
<i>Drosera rotundifolia</i>	•	•	•	•
<i>Sphagnum auriculatum</i>	•	•	•	+2
D) — <i>Especies características y diferenciales de la subasociación Saxifragetosum graniticae (pertenecientes a la asociación Caricetum carpetanuae, alianza Caricion Juscae)</i>				
<i>Saxifraga granulata</i> ssp. <i>graniticola</i>	•	•	•	•
<i>Epilobium obscurum</i>	•	•	•	1.1
<i>Sedum villosum</i> ssp. <i>pedicellatum</i>	•	•	•	1.2
<i>Menyanthes trifoliata</i>	•	•	•	1.1
				3.3
E) — <i>Compañeras comunes en ambos macizos</i>				
<i>Carum verticillatum</i>	V	IV	IV	I
<i>Orchis palustris</i>	I	•	•	III
<i>Succisa pratensis</i>	IV	IV	II	•
<i>Potentilla erecta</i>	III	•	•	1.1
<i>Nardus stricta</i>	•	II	•	2.2
<i>Bryum ventricosum</i>	I	I	II	V 1.2
				I
F) — <i>Compañeras presentes en Sierra de Gúdar</i>				
<i>Phyteuma orbiculare</i>	V	•	I	•
<i>Gymnadenia conopsea</i>	I	•	•	•
<i>Senecio paludosus</i>	•	II	•	•
G) — <i>Compañeras presentes en Sistema Central</i>				
<i>Pedicularis silvatica</i>	•	•	•	II +2
<i>Veronica langei</i>	•	•	•	I
<i>Erica tetralix</i>	•	•	•	•
<i>Selinum pyrenaicum</i>	•	•	•	II
<i>Wahlenbergia hederacea</i>	•	•	•	I
				•
				+2
H) — <i>Compañeras restantes</i>				
<i>Molinia coerulea</i>	V	IV	III	•
<i>Briza media</i>	IV	IV	•	•
<i>Juncus conglomeratus</i>	IV	IV	•	•
<i>Holcus lanatus</i>	III	II	•	•
<i>Lathyrus pratensis</i>	I	II	•	•
<i>Deschampsia caespitosa</i> ssp. <i>refracta</i>	I	II	•	•
<i>Lotus corniculatus</i>	I	II	•	•
<i>Orchis sesquipetalis</i>	I	•	I	•
<i>Orchis viridis</i>	•	II	•	•
<i>Carex flacca</i>	•	IV	V	•
<i>Plantago media</i>	II	•	•	•
<i>Carex vulpina</i>	I	•	•	•
<i>Centaurea nigra</i>	I	•	•	•
<i>Agrostis tenuis</i>	I	•	•	•
<i>Orchis maculata</i>	•	I	•	•
<i>Polyzala vulgaris</i>	•	I	•	•
<i>Orchis latifolia</i>	•	II	•	•
<i>Orchis corymbifera</i>	•	I	•	•
<i>Ranunculus flammula</i>	•	•	II	•
<i>Epilobium alsinifolium</i>	•	•	II	•
<i>Geum rivale</i>	•	•	I	•
<i>Linum catharticum</i>	•	•	II	•
<i>Sphacrum inundatum</i>	•	•	•	•
<i>Alchemilla palustris</i>	•	•	•	V 2.4
<i>Festuca rubra</i> var. <i>rixularis</i>	•	•	•	III 2.2
<i>Anthoxanthum odoratum</i>	•	•	•	III 1.1
<i>Juncus squarrosus</i>	•	•	•	II
<i>Epilobium palustre</i>	•	•	•	III
				I

Carex leporina, en 4, II; *Ranunculus castellanus*, en 4, II; *Sagina saginoides* var. *glanulosa*, en 4, I; *Euphrasia willkommii*, en 4, I; *Polytrichum juniperinum*, en 4, I; *Hypochoeris radicata*, en 4, I; *Myosotis stolonifera*, en 4, I; *Narcissus bulbocodium* ssp. *nivalis*, en 4, I; *Juniperus nana*, en 4, I; *Luzula campestris*, en 4, I; *Anagallis tenella*, en 4, I.

RESUMEN DEL ESTUDIO GEOLOGICO DE LA ZONA DE LA CORDILLERA CANTABRICA COMPRENDIDA ENTRE LOS PUERTOS DE PAJARES Y VENTANA (ASTURIAS Y LEON)

POR

J. A. MARTÍNEZ ALVAREZ, M. GUTIERREZ CLAVEROL
E I. VARGAS ALONSO (*)

INTRODUCCION

Por motivos diversos tuvimos que estudiar algunas zonas del dominio de la Cordillera Cantábrica comprendido entre los puertos de Pajares y Ventana. El interés que se desprendía de la consideración de los datos parciales recogidos, nos inclinó a realizar un reconocimiento geológico de cierta meticulosidad. Nuestra atención se centró en los aspectos litoestratigráfico general, estructural y cartográfico.

Es ésta una región con zonas desconocidas geológicamente. Existen, no obstante, un notable número de trabajos de investigación con carácter local y del máximo interés. Destacaremos los de los siguientes autores, GOMEZ DE LLARENA (5) (6); COMTE (1); LOTZE y SDZUY (7); GARCIA-FUENTE (3); DE SITTER (15) y EVERS (2). Recientemente publicamos (14) (18) dos notas respecto a ciertos aspectos originales de la zona de Cueto Negro y San Emiliano. Ultimamente, ya finalizadas las investigaciones a que nos referimos en este resumen, tuvimos conocimiento (16) de los interesantes estudios realizados por DE SITTER y VAN DEN BOSCH.

ESTRATIGRAFIA Y CARTOGRAFIA

La aportación estratigráfica es de índole netamente litoestratigráfico. Está basada en la descripción litológica meticulosa de las series regionales. También en la identificación paleontológica de los elementos comunes para la aproximación cronológica de las mismas, de acuerdo con los datos facilitados por otros trabajos centrados sobre esta problemática.

(*) Cátedra de Geología General y Estructural. Escuela de Minas (Oviedo).

Las subdivisiones de los conjuntos litológicos reconocidos fueron matizadas con el criterio de conseguir la máxima representación de unidades cartografiables, dentro de la escala de los trabajos realizados y mapas de referencia utilizados. Se intentó conservar y unificar la nomenclatura estratigráfica existente. Este planteamiento permitió la definición de la siguiente serie estratigráfica sintética para toda la región:

1. Areniscas y cuarcitas. Intercalaciones esporádicas de dolomías —algunas veces brechoides— y pizarras. Formación Herrería (Georgiense).
2. Dolomías y zonas calcáreas. Serie rojiza (Griotte) formada por calizas, calizas margosas y pizarras. Formación de Láncara (Georgiense-Acadiense).
3. Alternancia irregular de areniscas, cuarcitas y pizarras pardas. Formación Oville (Acadiense-Tremadoc).
4. Cuarcitas masivas, con algunas intercalaciones pizarrosas. Formación Barrios (Ordovícico-Skiddawiense).
5. Serie pizarrosa pardo-negruczca, con intercalaciones de areniscas y cuarcitas. Formación Formigoso (Llandovery-Wenlock).
6. Serie formada por cuarcitas con frecuentes zonas ferruginosas e intercalaciones de pizarras. Formación San Pedro (Wenlock-Gediniense).
7. Serie compleja e irregular, constituida por pizarras, dolomías y calizas fosilíferas con frecuentes intercalaciones de pizarras. Formación La Vid (Gediniense-Emsiense). El límite cartográfico superior es impreciso.
8. Serie, muy irregular, normalmente formada por pizarras y calizas que —en gran número de casos— están coronadas por un nivel de calizas con niveles rojizos. Formación Sta. Lucía y Huergas (Caldas)-(Emsiense-Eifeliense). Límite superior impreciso. Puede comprender parte de Portilla.
9. Serie, muy irregular, de areniscas y areniscas ferruginosas. Disconforme y discordante. Formación Ermita (Fameniense).
10. Pizarras negruzcas. Irregulares y de poca potencia. Formación de Vegamian (Tournaisiense).
11. Calizas nodulosas, margas y pizarras, constituyendo un conjunto rojizo. Griotte Carbonífera (Viseense).
12. Calizas masivas grisáceas, con frecuentes zonas dolomitizadas. Caliza de Montaña (Namuriense-Westfaliense).
13. Potente serie pizarrosa con frecuentes intercalaciones de areniscas, microconglomerados, calizas y lechos de carbón. Formación de San Emilianiano (Namuriense-Westfaliense).
14. Conglomerados cuarcíticos, predominantemente basales, pizarras y areniscas con intercalaciones esporádicas de carbón. Serie discordante. Serie de Puerto Ventana (Estefaniense B).

15. Serie compleja, muy potente, de pizarras con intercalaciones de areniscas, microconglomerados y conglomerados, calizas y carbón. Serie desligada de las anteriores y de difícil caracterización cronológica. Grupo de Lena (Westfaliense).
16. Existen diversos afloramientos de rocas eruptivas, con carácter concordante en gran número de casos.
17. Localizamos importantes depósitos de Cuaternario, no diferenciados en este estudio.

En la fotografía adjunta, constituyendo la figura núm. 1, se reproduce el aspecto general del trabajo cartográfico realizado.

ESTRUCTURA

El dominio estructural consideramos que tiene un mayor aporte original, de substancial interés para abrir el camino a una interpretación conjunta de esta región, de gran importancia, por otra parte, para la mejor comprensión del borde suroccidental de la Cuenca Carbonífera Central de Asturias.

- 1.— En el orden descriptivo o tecto-estático en la figura núm. 2, que acompaña este texto, representamos —de forma sintética— los elementos definidores del carácter estructural, patentes en la región.
- 2.— El proceso tectogénico se encuentra definido por la presencia de una sedimentación compleja preestefaniense, durante la cual tienen lugar despegues que determinan la aparición de unidades de cabalgamiento de gran transcendencia. Así mismo, por la existencia de complejos conjuntos de pliegues de disposición arqueada y con suave interferencia de las alineaciones creadas por su desarrollo axial. Existen pues, fenómenos de despegue generadores de cabalgamientos plegados, en forma arqueada y, a su vez, replegados. Ciertas circunstancias nos inducen a creer que estas deformaciones preceden a la sedimentación —discordante— del Estefaniense, el cual se deposita —localmente— en las ondulaciones creadas durante los procesos responsables del replegamiento. Este Estefaniense se encuentra, también, deformado. Estas unidades tienen continuidad en las correspondientes orientales, destacadas por DE SITTER, y, así mismo, en las que se desarrollan hacia el norte, representadas por MARTINEZ-ALVAREZ (9) (12), como integrantes de la unidad denominada Arco-medio de la Rodilla Astúrica.

GEOLOGIA ECONOMICA

Recogemos consideraciones respecto a la minería tradicional y en decadencia del carbón. Destacamos aspectos de las zonas con indicios ferruginosos de posible interés. Se consideran, también, los indicios de Barita, Cobre, Fluorita y algunos otros de menor importancia. Se hacen algunas consideraciones geotécnicas de interés general.

BIBLIOGRAFIA

1. COMTE, P.: *Recherches sur les terrains anciens de la Cordillère Cantabrique*. Mem. Inst. Geol. Min. Esp., tom. LX, 440 págs. map. geol. y cortes. Madrid 1959.
2. EVERS, H. J.: *Geology of the Leonides between the Bernesga and Porma rivers, cantabrian Mountains. NW. Spain*. Leid. Geol. Medel., núm. 41, págs. 83-151. Un mapa en colores, 77 figs. Leiden 1967.
3. GARCIA-FUENTE, S.: *Explicación de la hoja núm. 77. La Plaza (Teverga)*. Mapa Geológico de España, a escala 1 : 50.000. Madrid 1959.
4. GINKEL, A. C.: *Spanish carboniferous fusulinids and their significance for correlation purposes*. Leid. Geol. Meded. Tom. XXXIV. págs. 173-225. Leiden 1965.
5. GOMEZ DE LLARENA J.: *Nuevos yacimientos Cámbricos en la Babia Baja (León) y Teverga (Asturias)*. Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. tom. XLIV, núms. 1-2, págs. 101-111, 2 figs. II láms. Madrid 1964.
6. GOMEZ DE LLARENA, J. & RODRIGUEZ ARANGO, C.: *Datos para el estudio geológico de la Babia Baja (León)*. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., tom. LXI, págs. 79-206, XII láms. map. geol. Madrid 1948.
7. LOTZE, F. y SDZUY, K.: *Das Kambrium Spaniens*. Teil. I, Stratigraphie; Teil II, Trilobiten. Academie der Wissenschaften und der Literatur. núm. 6, págs. 283-498. 1961.
8. LLOPIS LLADO, N.: *Estudio geológico del reborde meridional de la cuenca carbonífera de Asturias*. Pirineos, año X, núm. 31-32, págs. 33-177, 29 figs., XI láms., I láms. cort., 1 map. Mon. Geol. Inst. Geol. Apl. Oviedo. Zaragoza 1955.
9. MARTINEZ ALVAREZ, J. A. y TORRES ALONSO, M.: *Mapa geológico del noroeste de España (Asturias, Galicia, León y Zamora)*. A escala 1 : 500.000. En colores, formato 70 x 90 cm. Publ. Oficina Regional de Proyectos de Oviedo. Oviedo 1966.
10. MARTINEZ ALVAREZ, J. A. y TORRES ALONSO, M.: *Elementos para el conocimiento geológico del Carbonífero del Norte de España*. Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp., núm. 97-98, tomo IIIC-IIC, págs. 155-160, 1 map. geol. colores. Madrid 1967.
11. MARTINEZ ALVAREZ, J. A. y TORRES ALONSO, M.: *Esquema geológico del Carbonífero en el Noroeste de España*. En colores, a escala 1 : 500.000. Oviedo 1967.
12. MARTINEZ ALVAREZ, J. A. y TORRES ALONSO, M.: *Bosquejo estructural de la zona centro-oriental de la Rodilla Astúrica (Cordillera Cantábrica-Noroeste de España)*. Escala 1 : 400.000 en colores. Publ. Escuela de Minas. Oviedo. Oviedo 1968.
13. MARTINEZ ALVAREZ, J. A. y TORRES ALONSO, M.: *Estratigrafía de la Cordillera Cantábrica. (zona centro-oriental de la Rodilla Astúrica)*. 1 cuadro. Oviedo 1968.
14. MARTINEZ ALVAREZ, J. A.; CARPIO, V.; GUTIERREZ CLAVEROL, M.; MARCOS, A. y VARGAS, I.: *Nota sobre las características estructurales de la zona de "Cueto Negro" (Cordillera Cantábrica)*. Act. Geol. Hisp., año III, núm. 2. págs. 25-28, esq. geol., corts. Barcelona 1968.
15. SITTER, L. U.: *The structure of the southern slope of the Cantabrian Mountains*. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., tomo LXXIV, págs. 393-412, 1 map. geol. y cortes. Madrid 1963.
16. SITTER, L. U. DE Y BOSCH, W. J. Van den.: *The structure of the SW part of the Cantabrian-Mountains*. Leid. Geol. Meded., tomo XLIII, págs. 213-216, 2 figs., 1 map. col. a esc. 1/100.000. Leiden 1968.
17. WAGNER, R. H.: *Notes on the geology of palaeozoic rocks in the northeastern part of the province of Palencia, N.W Spain*. Not. Com. Inst. Geol. Min. Esp., núm. 86, págs. 31-40, corts. Madrid 1966.
18. MARTINEZ ALVAREZ, J. A.; GUTIERREZ CLAVEROL, M. y VARGAS ALONSO, I.: *Geología del curso superior del río Luna (Cordillera Cantábrica)*. Publ. Esc. Minas núm. 1 Oviedo 1968.
19. SMITS, B. J.: *The Caldas formation, a new devonian unit in León (Spain)*. Leid. Geol. Meded., núm. 31, págs. 189-187. Leiden 1965.

