



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería - Programa de Doctorado en Ingeniería Metalúrgica

**EFECTO DEL AGUA DE MAR EN LA RECUPERACIÓN DE
MINERALES DE COBRE-MOLIBDENO POR PROCESOS
DE FLOTACIÓN**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Metalúrgica

LINA MARCELA URIBE VÉLEZ

CONCEPCIÓN - CHILE

2017

Profesor Guía: Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción



Autor:

Lina Marcela Uribe Vélez

Profesor Guía:

Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones

Director Programa:

Dr. Eduardo Balladares V.

Esta tesis ha sido revisada por los señores:

Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones, Profesor Guía

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica - Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Dr. Fernando Concha

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica - Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Dr Luis A. Cisternas Arapio

Dpto. de Ingeniería Química y Procesamiento de Minerales.
Universidad de Antofagasta

y ha sido

AGRADECIMIENTOS

A todas aquellas personas que hicieron posible el desarrollo de este proyecto, durante los meses de realización, por sus sugerencias y apoyo permanente para lograr su culminación.

En especial al profesor Leopoldo Gutiérrez, por sus aportes, recomendaciones apoyo incondicional tanto a nivel académico como personal y por contribuir a mi formación profesional, al profesor Fernando Concha por tenerme presente en diferentes proyectos de investigación lo cual hizo posible la financiación de gran parte de mis estudios doctorales y Sergio Castro por creer en este proyecto.

A los profesores Marek Pawlik y Janusz Lawkoski, Sally Finora y al compañero Jophat Engwayu de la University of British Columbia por su asesoría y colaboración durante el desarrollo de mi pasantía.

Al cuerpo docente, técnicos y administrativos de la Facultad de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción por su disponibilidad ante cualquier requerimiento, inquietud o duda, durante el desarrollo de mis estudios.

A los Ingenieros Civiles Metalúrgicos Cristián Benaprés, Roberto Vásquez, Mauricio Keller, Jonathan Ortega y Claudio Cortés, por contribuir al desarrollo de esta investigación mediante sus diferentes estudios desarrollados en sus memorias.

Quisiera agradecer además a mi familia, amigos y a mi compañero de aventuras Fernando Lotero, por acompañarme en este gran desafío, por su apoyo incondicional y motivación en todo momento.

A la Universidad de Concepción, a Conicyt por su apoyo mediante Beca Doctorado Nacional Folio 21150151 y a los proyectos Fondap 15130015-CRHIAM e INNOVA 08-CM-01-18 por su financiación para la realización de mis estudios doctorales.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la presencia de cationes metálicos en agua de mar en la recuperación de minerales de cobre-molibdeno; esto con el fin de desarrollar conocimientos que permitan establecer estrategias de control metalúrgico para el tratamiento de minerales de cobre mediante el proceso de flotación utilizando agua de mar.

Específicamente, se evaluó el efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en función del pH mediante pruebas comparativas de microflotación y tiempo de inducción realizadas en presencia y/o ausencia caolinita, así como en diferentes medios: solución 0.01M NaCl, agua de mar y soluciones de sodio Na⁺, potasio K⁺, calcio Ca²⁺ y magnesio Mg²⁺ a las mismas concentraciones presentes en agua de mar. Mediante este estudio se encontró que la depresión de calcopirita obtenida en presencia de caolinita en agua de mar a pH mayores de pH >9 se debía principalmente a la existencia de fenómenos de heterocoagulación que ocurrían entre estas especies minerales los cuales se favorecían en presencia de cationes metálicos hidrolizables de calcio y magnesio.

Igualmente, se estudió el efecto de la presencia de cationes metálicos hidrolizables de calcio y magnesio en la recuperación de molibdenita, mediante pruebas comparativas de microflotación y medidas de tiempo de inducción realizadas en función del pH en soluciones que contenían estos iones metálicos. Evaluando paralelamente la posibilidad de adsorción de productos de hidrólisis de estas especies en la superficie de las partículas de molibdenita mediante medidas de potencial zeta. En esta investigación se encontró que la depresión de molibdenita en agua de mar se debía principalmente a la pérdida de hidrofobicidad de las partículas de molibdenita gracias a la adsorción de productos de hidrólisis de magnesio y calcio, los cuales correspondieron a Mg(OH)⁺, Mg(OH)_{2(s)} y Ca(OH)⁺.

Posteriormente, se evaluó el efecto de la presencia de iones sodio Na⁺, potasio K⁺, calcio Ca²⁺ y magnesio Mg²⁺ en la depresión de pirita en agua de mar mediante pruebas de microflotación de pirita en presencia de colector xantato amílico de potasio realizados en función del pH en diferentes medios solución 0.01M NaCl, agua de mar y soluciones de sodio Na⁺, potasio K⁺, calcio Ca²⁺ y magnesio Mg²⁺. Se analizó paralelamente, el efecto de la presencia de estos iones en la adsorción del colector a través de medidas de tiempo de inducción y de absorbancia mediante espectroscopia UV-Visible y de transformada de Fourier (FTIR). A partir

de este estudio se encontró que la fuerte depresión de pirita observada a pH mayores de 6 en agua de mar se debía a la acción depresante conjunta de los diferentes cationes presentes en este medio, siendo más influyentes el calcio y el magnesio, los cuales poseen la característica de generar estructuras de agua rígidas que dificultan la interacción partícula-colector y a pH alcalinos generan productos de hidrólisis hidrofílicos que se adsorben en la superficie de pirita e inducen a una mayor depresión de este mineral.

Finalmente, se estudió el efecto depresante de pirita mediante metabisulfito de sodio en agua de mar, a través de pruebas comparativas de microflotación en función del pH en diferentes medios solución 0.01M NaCl y agua de mar. Examinando conjuntamente el efecto de este reactivo en la adsorción del colector en la pirita mediante medidas de tiempo de inducción y espectroscopia UV-Visible. El presente estudio mostró que la presencia de metabisulfito de sodio afectó significativamente la recuperación de pirita, obteniéndose un mayor efecto depresante en agua de mar. Los resultados obtenidos en esta investigación proponen además que la acción depresante de este reactivo se debe a la formación previa de una capa hidrofílica de sulfatos en la superficie de la pirita la cual inhibe la adsorción del colector.

Los resultados que se presentan a continuación muestran en general como la presencia de iones de calcio y magnesio en agua de mar afectó la recuperación de minerales de cobre – molibdeno a pHs básicos. Igualmente se encontró que la presencia de estos iones favorece la depresión de pirita en este medio y que la presencia de metabisulfito de sodio logró inhibir la flotación de esta especie en gran medida a pH medianamente ácidos.

Tabla de Contenido

RESUMEN.....	v
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tablas.....	xiv
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Objetivo General.....	4
1.2 Objetivos específicos	4
1.3 Publicaciones.....	6
1.3.1 Publicaciones en revistas internacionales	6
1.3.2 Publicaciones de conferencias.....	6
Capítulo 2 Revisión bibliográfica	7
2.1 Fundamentos de flotación de minerales	8
2.1.1 Descripción del proceso	8
2.1.2 Físicoquímica de superficies e interfases	11
2.2 Flotación de minerales de cobre-molibdeno en agua convencional	15
2.2.1 Presencia de minerales de arcilla.....	16
2.2.2 Molibdenita	24
2.2.3 Pirita.....	28
2.3 Efectos de la presencia de electrolitos en los procesos de flotación	36
2.3.1 Efecto de iones en la estructura del agua	36
2.3.2 Efecto de iones en las propiedades de las partículas	38
2.3.3 Efecto de iones en las propiedades de las burbujas	40
2.4 Flotación de minerales cobre-molibdeno en agua de mar.....	42
2.4.1 Propiedades y características de agua de mar.....	42
2.4.2 Limitantes en la flotación de minerales de cobre-molibdeno en agua de mar.....	44
Presencia de cationes en solución	44
Efecto buffer del agua de mar	47
Capítulo 3 Metodología Experimental	49
3.1 Materiales y reactivos.....	50
3.1.1 Muestras minerales.....	50

Molibdenita.....	50
Calcopirita y pirita	51
Caolinita y montmorillonita	52
3.1.2 Reactivos	53
Colectores, espumantes, depresantes y reguladores de pH.....	53
Soluciones.....	54
3.2 Equipos y procedimientos	55
3.2.1 Equipos.....	55
Celda Partridge-Smith.....	55
Equipo de tiempo de inducción	56
Turbidímetro	58
Equipo de medición de potencial zeta	59
Espectrofotómetro UV-Visible.....	60
Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	61
3.2.2 Procedimientos.....	63
Flotabilidad de molibdenita en agua fresca y agua de mar; efecto de iones de calcio y magnesio	63
Flotabilidad de calcopirita en presencia de arcillas	63
Flotabilidad de pirita en agua fresca y agua de mar; efecto de cationes relevantes del agua de mar.....	64
Flotabilidad de pirita en agua de mar y efecto del metabisulfito de sodio como depresante.....	65
Mediciones de tiempo de inducción	66
Mediciones de turbidez.....	68
Mediciones de potencial redox	70
Mediciones de potencial zeta.....	71
Espectroscopia UV-Visible.....	73
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	74
Capítulo 4 Resultados	75
4.1 Efecto depresor de minerales de caolinita sobre calcopirita en medios acuosos de distinta salinidad.....	76
4.1.1 Estudio de flotabilidad de calcopirita en presencia de caolinita en 0.01 NaCl y agua de mar.....	76
4.1.2 Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en la flotabilidad calcopirita en presencia de caolinita.....	78

4.1.3	Efecto de la presencia de caolinita en el tiempo de inducción de la calcopirita en 0.01 M NaCl y agua de mar.....	79
4.1.4	Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en el tiempo de inducción de la calcopirita en presencia de caolinita	82
4.1.5	Estudio de turbidez en los sistemas caolinita y calcopirita +caolinita en 0.0.1 M NaCl y agua de mar	83
4.1.6	Estudio de turbidez en los sistemas caolinita y calcopirita +caolinita en presencia de los principales cationes constituyentes del agua de mar	86
4.2	Estudio de la flotabilidad de molibdenita en agua de mar	91
4.2.1	Efecto de la presencia de cationes de sodio y magnesio en el tiempo de inducción de la molibdenita	91
4.2.2	Efecto de la presencia de cationes de magnesio en el tiempo de inducción de la molibdenita	93
4.2.3	Efecto de la presencia de cationes de calcio en la flotabilidad de la molibdenita	94
4.2.4	Efecto de la presencia de cationes de calcio y magnesio en la carga superficial de la molibdenita.....	96
4.3	Flotación de pirita en agua de mar.....	101
4.3.1	Estudio de flotabilidad de pirita en 0.01 NaCl y agua de mar.....	101
4.3.2	Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en la flotabilidad pirita.....	102
4.3.3	Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en el tiempo de inducción de la pirita	104
4.3.4	Estudio de la adsorción de xantato en la superficie de pirita en agua de mar mediante UV-Visible.....	107
4.3.5	Estudio comparativo de adsorción de xantato en la superficie de pirita en 0.01M NaCl y agua de mar mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	108
4.4	Metabisulfito de sodio como depresante de pirita.....	111
4.4.1	Medidas del potencial redox y del pH en soluciones de metabisulfito de sodio (MBS) y sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃).....	111
4.4.2	Efecto del orden de adición del reactivo metabisulfito de sodio en la flotabilidad pirita en 0.01 NaCl y agua de mar	114
4.4.3	Efecto de la presencia de metabisulfito de sodio en el tiempo de inducción de la pirita en 0.01M NaCl y agua de mar	118
4.4.4	Estudio comparativo mediante UV-Visible de la adsorción de xantato en la superficie de pirita en presencia de metabisulfito en 0.01M NaCl y agua de mar.....	120

4.4.5	Efecto de la presencia de metabisulfito de sodio en la carga superficial de la piritita	125
Capítulo 5	Conclusiones.....	130
Referencias	132
ANEXO 1.	Purificación del xantato.....	147
ANEXO 2.	Curvas de calibración UV-Visible (Colector amil xantato de potasio-KAX).....	148



Lista de Figuras

Figura 1. Ángulo de contacto.....	12
Figura 2. Doble capa eléctrica , Potencial Zeta	14
Figura 3. Unidad tetraédrica y octaédrica de la estructura de las arcillas.....	18
Figura 4. Estructura cristalina de la caolinita.....	19
Figura 5. Potencial zeta de la sílice y la alúmina	19
Figura 6. Estructura cristalina de la esmectita-montmorillonita.....	20
Figura 7. Recuperación de calcopirita o calcosina en función del tiempo de flotación en presencia y ausencia de bentonita.....	22
Figura 8. Efecto de los filosilicatos en la ley de cobre en la recuperación de calcopirita	24
Figura 9. Estructura cristalina de la molibdenita. Bordes hidrofílicos y caras hidrofóbicas.....	25
Figura 10. Potencial zeta de muestras de molibdenita en función del pH	26
Figura 11. Potencial zeta de la molibdenita en presencia de cationes Fe^{3+} , Al^{3+} y Mg^{2+}	27
Figura 12. Potencial zeta de la molibdenita en función del pH en ausencia y presencia de iones de calcio	28
Figura 13. Estructura cristalina de la pirita.....	29
Figura 14. Diagrama Eh-pH para la pirita en soluciones acuosas	31
Figura 15. Diagrama electroquímico del sulfito de sodio	35
Figura 16. Recuperación de carbón con diferentes grupos de electrolitos	39
Figura 17. Diámetro Sauter promedio de burbujas como una función de la concentración del espumante (MIBC) y de la concentración de electrolitos.	40
Figura 18. Efecto de la concentración de espumante MIBC en la tensión superficial de soluciones en presencia de diferentes concentraciones de NaCl.....	42
Figura 19. Diagramas de distribución de especies del calcio.....	46
Figura 20. Diagramas de distribución de especies del magnesio	46
Figura 21. Consumo de cal en función del pH, para sistemas de flotación con distintas proporciones en volumen de agua de mar	48
Figura 22. Imagen SEM de la muestra de caolinita.....	53
Figura 23. Esquemático del montaje de la celda de microflotación.	55
Figura 24. Esquema equipo tiempo de inducción.....	57
Figura 25. Esquemático del sistema óptico del turbidímetro Hach.....	58

Figura 26. Esquemático de la sección transversal del equipo de electroforesis Zetaview	59
Figura 27. Esquema de un espectrofotómetro convencional de haz simple.....	60
Figura 28. Esquema de un espectrofotómetro infrarroja con transformada de Fourier.	62
Figura 29. Esquema de medición del tiempo de inducción.	67
Figura 30. Esquemático de método para evaluar la ocurrencia de fenómenos de heterocoagulación.	70
Figura 31. Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en solución de NaCl (0.01M) y agua de mar	77
Figura 32. Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en sales de cloruro	79
Figura 33. Efecto de la presencia de caolinita en el tiempo de inducción de la calcopirita en solución de cloruro de sodio (0.01 M) y agua de mar.....	81
Figura 34. Efecto de la presencia de caolinita y sales de cloruro en el tiempo de inducción de la calcopirita (Cpy).	83
Figura 35. Evaluación de la turbidez de suspensiones de caolinita y caolinita + calcopirita en soluciones de cloruro de sodio (NaCl 0.01 M) y agua de mar.....	85
Figura 36. Evaluación de la turbidez de suspensiones de caolinita y caolinita + calcopirita en sales de cloruro de sodio.....	87
Figura 37. Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en 0.01 M NaCl y agua de mar.....	90
Figura 38 Tiempo de inducción para molibdenita en función del pH en agua destilada, solución NaCl 0.6 M.....	92
Figura 39 Tiempo de inducción para molibdenita en función del pH en agua de mar y, solución NaCl 0.6 M+1300 ppm Mg ²⁺	92
Figura 40. Tiempo de inducción y recuperación de la molibdenita en función del pH en soluciones de MgCl ₂ 1x10 ⁻³ M.....	94
Figura 41. Tiempo de inducción y recuperación de molibdenita en función del pH en soluciones de CaCl ₂ 1x10 ⁻³ M.....	95
Figura 42. Efecto de la concentración de los iones magnesio (MgCl ₂) en el potencial zeta de la molibdenita.	97
Figura 43. Efecto de la concentración de los iones calcio (CaCl ₂) en el potencial zeta de la molibdenita.	99

Figura 44. Efecto de la presencia de calcio y el magnesio en la hidrofobicidad de la molibdenita	100
Figura 45. Recuperación de pirita en función del pH en 0.01 M NaCl, 0.01 M NaCl + cationes (11000 ppm Na ⁺ , 1300 ppm Mg ²⁺ , 400 ppm Ca ²⁺ , 400 ppm K ⁺ y agua de mar.....	102
Figura 46. Recuperación de pirita en presencia de cationes de sodio(Na ⁺), potasio(K ⁺), calcio (Ca ²⁺) y magnesio (Mg ²⁺).	103
Figura 47. Tiempos de inducción obtenidos a pH 8 y pH 9 en NaCl 0.01M, agua de mar y en presencia de los diferentes cationes.....	106
Figura 48. Espectros UV-VIS obtenidos a pH 8 en presencia de K ⁺ (400 ppm), Na ⁺ (11000 ppm), Ca ²⁺ (400 ppm), y Mg ²⁺ (1300 ppm) y en agua de mar.....	108
Figura 49. Espectros FTIR de los productos de reacción en pirita en presencia de xantato amílico de potasio en agua convencional y agua de mar a pH 8.....	109
Figura 50. Medidas de potencial (Eh) y pH en soluciones de metabisulfito de sodio (MBS) y sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃) preparadas en agua destilada y agua de mar.	113
Figura 51. Efecto del orden de adición del MBS en la recuperación de pirita en función del pH	117
Figura 52. Tiempos de inducción obtenidos en NaCl 0.01M y agua de mar	119
Figura 53. Espectros UV-VIS a 301 nm de KAX en solución en NaCl (0.01M).....	122
Figura 54. Espectros UV-VIS a 301 nm de KAX en agua de mar.	123
Figura 55. Adsorción de colector KAX por gramo de pirita en función del pH,	124
Figura 56. Potencial zeta de la pirita en 0.01M NaCl.....	127

Lista de Tablas

Tabla 1. Potencial de reposo de algunos minerales de sulfuro	30
Tabla 2. Potenciales redox del sistema xantato dixantógeno. ([xantato]=1 mol/L), T=25 °C, Hexil T=20 °C.....	32
Tabla 3. Composición típica del agua convencional de proceso	43
Tabla 4. Gases disueltos en agua mar	43
Tabla 5. Propiedades del agua de mar en comparación con las del agua pura.....	44
Tabla 6. Composición química de la muestra de molibdenita.....	51
Tabla 7. Composición mineralógica y química de las muestras minerales de calcopirita y pirita.	52
Tabla 8. Parámetros para generación de tamaño de burbuja de 1.288 mm.....	57
Tabla 9. Parámetros para la medición de tiempo de Inducción	57
Tabla 10. Pruebas de microflotación de pirita en presencia de cationes presentes en el agua de mar.	64
Tabla 11. Programa de pruebas de microflotación para MBS como depresante de pirita.....	65
Tabla 12. Programa de pruebas de tiempo de inducción de minerales bajo ciertas condiciones.	68
Tabla 13. Programa de análisis UV-Visible para xantato.....	73

Capítulo 1 Introducción

La mayoría de las empresas mineras en Chile poseen en la actualidad grandes problemas de disponibilidad de agua. La programación de expansiones de la minería y los nuevos proyectos están sujetos a grandes limitaciones en relación al abastecimiento del recurso hídrico debido a lo árido de las zonas geográficas en las cuales se desarrollan, lo que implica serias restricciones en el suministro. Es por esta razón que se ha recurrido a pensar en el uso de aguas salobres, ya sean procedentes de pozos, ríos salados o directamente del mar (Cochilco, 2008; Cochilco, 2009).

Con el objetivo de aprovechar estas aguas en los procesos mineros, se han planteado varias alternativas entre las que se encuentra la desalación total por ósmosis inversa, el uso de agua de mar pre-tratada y el empleo de aguas salobres directamente (Cochilco, 2011). En relación a las dos primeras alternativas, la primera logra la producción de agua con características similares a las de agua dulce y la segunda tiene como fin eliminar iones secundarios como el magnesio y el calcio, responsables de efectos adversos en los procesos de concentración de minerales (Cochilco, 2011). A diferencia del empleo directo, ambos procesos conllevan un mayor costo de operación. Sin embargo, el uso directo de agua de mar conlleva mayores desafíos en relación a proponer soluciones para los fenómenos de corrosión en equipos. Adicionalmente, en relación al proceso de flotación, el uso de agua de mar sin tratar requiere estudios orientados a determinar las mejores condiciones de operación y reactivos que permitan recuperaciones y leyes iguales o superiores a las obtenidas actualmente en los procesos tradicionales en agua dulce.

En la actualidad, el uso de agua de mar directo a nivel industrial en los procesos de flotación se ha implementado en países como Chile, Australia e Indonesia (Wang & Peng, 2014). En Chile específicamente, la planta Las Luces de la Compañía Minera las Cenizas ha empleado este recurso desde 1994 (Moreno et al., 2011) y recientemente Minera Esperanza de Antofagasta Minerals (Wang & Peng, 2013).

La flotación de minerales es en sí mismo un proceso complejo, que consiste en la adhesión selectiva de burbujas de aire a partículas minerales aprovechando las propiedades superficiales que estas poseen (Castro, 2003). Para lograr la flotación de los minerales de interés es necesario el uso de reactivos tales como colectores, espumantes y modificadores. El empleo

de un reactivo u otro depende de las mezclas de minerales presentes y el medio en el que se encuentre. Es por esto que el proceso de flotación es muy sensible a la presencia de iones disueltos, por lo que el uso directo de agua de mar conlleva a mayores complejidades que el desarrollo del proceso usando agua dulce (Laskowski & Castro, 2008). El uso de agua de alta carga iónica en el proceso de flotación tiene asociado cambios importantes en el proceso como en la espumación (Castro et al., 2013), la adsorción (Liu et al., 2013; Wang et al., 2015), el control del pH de la pulpa (Castro et al., 2012b) y las propiedades eléctricas de las partículas (Liu et al., 2013; Johansson & Pugh, 1992; Castro & Laskowski, 2011), por lo que estos cambios podrían generar fácilmente la flotación o depresión inadvertida de especies minerales en momentos no deseados (Chandra & Gerson, 2009; Hoover, 1980; Rao & Finch, 1988; Klassen & Mokrousov, 1963).

Diversas investigaciones han revelado que la salinidad del agua de mar no es en sí la mayor dificultad encontrada para obtener buenas recuperaciones en el proceso de flotación (Klassen & Mokrousov, 1963; Laskowski & Castro, 2008). Por el contrario, algunos estudios han mostrado que la presencia de elevadas concentraciones de electrolitos favorecen la flotación de minerales naturalmente hidrofóbicas (Klassen & Mokrousov, 1963) y las interacciones partícula/burbuja (Laskowski & Castro, 2008). La dificultad principal en el uso de agua de mar en el proceso de flotación se relaciona con el efecto buffer y la presencia de cationes bivalentes, los cuales conllevan a fenómenos de heterocoagulación (Melipichún, 2014), altos consumos de cal la que es utilizada como reactivo depresante de pirita (Landeró, 2010) y bajas recuperaciones de subproductos como molibdeno y oro (Castro et al., 2012b; Castro, 2012a). El proceso de flotación de minerales de cobre y molibdeno utilizando agua de mar es llevado a cabo en la actualidad en algunas plantas de procesamiento como Centinela de Antofagasta Minerals y Sierra Gorda-KGHM (Cochilco, 2013). Sin embargo, existe un alto grado de desconocimiento de la fenomenología asociada al efecto de la presencia de ciertos cationes en el comportamiento del proceso de flotación utilizando este tipo de aguas salinas.

En términos generales, el proceso de flotación de minerales de cobre en agua de mar ha logrado resultados metalúrgicos satisfactorios, similares a los obtenidos en agua dulce, principalmente en minerales como calcosina y calcopirita con bajos porcentajes de pirita. Sin embargo, en la actualidad no existe un conocimiento avanzado respecto a cómo es la flotabilidad de sulfuros de cobre tales como la calcopirita en presencia de arcillas en un medio de alta carga

iónica como el agua de mar, y cuáles son los iones que tienen mayor incidencia en la flotación de este tipo de especies. Igualmente, se requiere de la realización de estudios que permitan evidenciar el efecto de la presencia de cationes metálicos hidrolizables como el calcio y el magnesio en agua de mar en la depresión de sub-productos como la molibdenita a pHs básicos dado el alto valor económico de este mineral a nivel mundial (Sernageomin, 2015). Adicionalmente, se requiere de un mayor estudio del efecto del medio agua de mar en la depresión de pirita, esto con el objetivo de evaluar reactivos alternativos a la cal que permitan deprimir estas especies a pHs relativamente básicos, evitando el efecto negativo sobre la flotabilidad de los minerales de cobre y molibdeno. Todos estos temas son abordados en el presente trabajo de tal forma de desarrollar conocimientos que permitan establecer estrategias de control metalúrgico para el tratamiento de minerales de cobre por flotación utilizando agua de mar.



1.1 Objetivo General

Estudiar la flotación de minerales de cobre y molibdeno utilizando agua de mar desde una perspectiva fundamental, con énfasis en el estudio del comportamiento de calcopirita en presencia de arcillas, molibdenita y pirita.

1.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en agua de mar, mediante pruebas de microflotación y medidas de tiempo de inducción de calcopirita realizadas en función del pH (entre 8 y 11) y en presencia y/o ausencia de caolinita en soluciones 0.01M NaCl, agua de mar y soluciones con iones sodio Na^+ , potasio K^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} a las mismas concentraciones presentes en agua de mar.
- Evaluar la existencia de fenómenos de heterocoagulación entre partículas de caolinita y calcopirita mediante medidas de turbidez realizadas entre pH 8 y 11 en agua fresca (0.01M), agua de mar y en soluciones de sodio Na^+ , potasio K^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} bajo las mismas concentraciones presentes en agua de mar.
- Conocer el efecto de la presencia de cationes metálicos hidrolizables de calcio y magnesio en agua de mar en la recuperación de molibdenita mediante pruebas comparativas de microflotación y medidas de tiempos de inducción realizadas en función del pH entre 5 y 12 en diferentes soluciones de magnesio y calcio.
- Evaluar la posibilidad de adsorción de productos de hidrólisis de magnesio y calcio en la superficie de las partículas de molibdenita mediante estudios de potencial zeta realizados en función del pH y a diferentes concentraciones de iones de calcio y magnesio.

- Estudiar el efecto de la presencia de los iones sodio Na^+ , potasio K^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} en agua de mar en la depresión de la pirita mediante la realización de pruebas comparativas de microflotación en presencia de colector xantato amílico de potasio en diferentes medios solución 0.01M NaCl, agua de mar y soluciones de sodio Na^+ , potasio K^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} .
- Conocer el efecto de los iones sodio Na^+ , potasio K^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} presentes en agua de mar en la absorción de colector xantato amílico de potasio en la pirita, mediante mediciones de tiempo de inducción, análisis de absorbancia UV-visible y FTIR realizadas a pH 8 y/o 9 en soluciones 0.01M NaCl, agua de mar y soluciones de sodio Na^+ , potasio K^+ , calcio Ca^{2+} y magnesio Mg^{2+} a las concentraciones presentes en agua de mar.
- Estudiar la depresión de pirita mediante metabisulfito de sodio en agua de mar mediante pruebas comparativas de microflotación en función del pH realizadas entre pH 4 y 10 en diferentes medios solución 0.01M NaCl y agua de mar.
- Conocer el efecto de la presencia de metabisulfito de sodio en la adsorción del colector xantato amílico de potasio en la pirita mediante medidas de tiempo de inducción y análisis UV-Visible realizadas en diferentes medios solución 0.01M NaCl, agua de mar a pHs determinados.

1.3 Publicaciones

1.3.1 Publicaciones en revistas internacionales

- Lina Uribe, Leopoldo Gutierrez, Janusz S. Laskowski, Sergio Castro (2017). "Role of calcium and magnesium cations in the interactions between kaolinite and chalcopyrite in seawater". Physicochemical Problems of Mineral Processing. 53 (2), 737-749. DOI <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp170205>
- Lina Uribe, Leopoldo Gutierrez, Oscar Jerez (2016). "The depressing effect of clay minerals on the floatability of chalcopyrite". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 37, 227-235. DOI: 10.1080/08827508.2016.1168419

1.3.2 Publicaciones de conferencias

- Lina. M. Uribe, Sergio Castro, Leopoldo Gutierrez, Janusz S. Laskowski. "On Depression of Pyrite by Metabisulfite and Sulfite in Seawater and Fresh Water". 28th International Mineral Processing Conference (IMPC-2016). Quebec- Canadá. Septiembre 11-15.
- L. Uribe, L. Gutierrez, C. Cortes, O. Jerez, (2015). *Floatability of chalcopyrite under the presence of kaolinite, using distilled and sea water*. Flotation'15, Cape Town, Sudáfrica. Noviembre 16-19.
- L. Uribe, M. Keller, L. Gutiérrez, (2015). "Effect of the presence of cations in seawater on the depression of pyrite". 11^a International Mineral Processing Conference (Procemin). Santiago- Chile. Octubre 21-23.
- L. Uribe, L. Gutiérrez, O. Jerez, (2014). "Structural properties of clays and their effect on the recovery of copper sulphides by flotation". II Seminar on Geometallurgy, Santiago-Chile. Diciembre 1-3.
- S. Castro, L. Uribe, J.S. Laskowski (2014). "Depression of inherently hydrophobic minerals by hydrolysable metal cations: flotation of molybdenite in seawater". 27th International Minerals Processing Congress (IMPC). Santiago-Chile. Octubre 20-24.
- L. Uribe, M. Keller, L. Gutiérrez (2014). "Effect of seawater on the depression of pyrite". 27th International Processing Congress (IMPC). Santiago- Chile. Octubre 20-24.

Capítulo 2 Revisión bibliográfica

Este capítulo se divide en cuatro secciones: fundamentos de la flotación de minerales (Sección 2.1), flotación de minerales de cobre-molibdeno en agua convencional (Sección 2.2), efecto de la presencia de electrolitos en los procesos de flotación (Sección 2.3) y los avances de la flotación de minerales de cobre-molibdeno en agua de mar (Sección 2.4).

La sección 2.1 considera una descripción general del proceso y las diferentes características y aspectos a considerar en relación a las variables del proceso, aspectos físico-químicos, características superficiales de los minerales y las funciones que cumplen los diferentes reactivos tales como, colectores, espumantes y modificadores en el proceso de flotación.

Luego, en la Sección 2.2 se trata el proceso de flotación de minerales empleado en agua convencional y los diferentes estudios relacionados al efecto de las arcillas, la recuperación de molibdenita y la depresión de la pirita.

La Sección 2.3 trata de los diferentes estudios relacionados al efecto que generan la presencia de iones en las propiedades superficiales de las partículas y las burbujas, los cuales contribuyen a un efecto favorable o desfavorable en el proceso de flotación.

Finalmente, en la Sección 2.4 presenta las propiedades y características del agua de mar además de sus principales limitantes para recuperar minerales de cobre- molibdeno entre los que se encuentran principalmente la presencia de cationes y el efecto buffer que presenta este medio.

2.1 Fundamentos de flotación de minerales

2.1.1 Descripción del proceso

La flotación es un proceso de concentración ampliamente usado a nivel industrial. El proceso se lleva a cabo en un medio formado por las fases sólida, líquida y gaseosa, y consiste básicamente en adherir en forma selectiva burbujas de aire a partículas minerales, las cuales en general están en el rango de tamaño entre 5 y 180 micrones, con el fin de lograr la separación de estas de la ganga (Gaudin, 1957; Wang et al., 2010). Este proceso se lleva a cabo en máquinas de flotación las cuales se clasifican en mecánicas, neumáticas y por diferencial de presión. Durante la flotación las partículas de menor tamaño tienen una baja eficiencia de colisión con las burbujas, mientras que las partículas de mayor tamaño tienen una alta probabilidad de estar separadas de las burbujas en las regiones de alta turbulencia en la celda de flotación. Las partículas en rangos intermedios en general flotan bastante bien, colisionando y adhiriéndose a las burbujas de gas formando agregados partícula-burbuja los cuales flotan hacia la zona superior de la celda de flotación, formando una espuma rica en partículas valiosas (He, 2006). La adhesión partícula-burbuja es una función fuerte de la hidrofobicidad de las partículas minerales. Existen especies con hidrofobicidad natural como la molibdenita, talco, azufre, carbón, bitumen y pirofilita. Mientras que existen otros minerales que requieren el uso de reactivos para inducir hidrofobicidad tales como los sulfuros de cobre y de otros metales base. La flotación de estas especies se realiza induciendo hidrofobicidad a través de la acción de reactivos llamados colectores de flotación (Leja, 1982).

La superficie de las partículas minerales dispersas en un medio acuoso en general presenta una carga superficial la cual puede ser positiva o negativa. Los minerales son clasificados como de tipo polar y no polar dependiendo de las propiedades superficiales. Una superficie no polar se adhiere naturalmente a las burbujas de aire y no se adhiere a los dipolos de agua. De manera contraria, la mayoría de los minerales reaccionan fácilmente con las moléculas de agua, al poseer una capa de iones en su superficie altamente polares clasificándose como minerales hidrofílicos. Debido a lo anterior, las propiedades de las mezclas minerales suspendidas en agua rara vez son adecuadas para la flotación. Por esta razón se emplean reactivos químicos, tanto para controlar la hidrofobicidad relativa de las partículas, como para mantener las características propias de la espuma y el tamaño de burbujas. Existe gran variedad de reactivos que intervienen

en el proceso de flotación, entre los que se encuentran los colectores, espumantes y modificadores, cuya selección depende de las mezclas minerales a tratar.

Los colectores, tienen la función de inducir hidrofobicidad a partículas minerales que no lo poseen en forma natural. Estos se adsorben selectivamente en la superficie de las partículas formando un recubrimiento colector que incrementa fuertemente el ángulo de contacto, mejorando la flotación. Los colectores se pueden clasificar dependiendo de su carga en no polares, aniónicos y catiónicos. Los colectores no polares son aceites de hidrocarburos simples, mientras que los aniónicos y catiónicos, poseen una parte polar que se adsorbe selectivamente sobre la superficie de las partículas y una parte no polar que se extiende hacia la solución generando un recubrimiento hidrofóbico. Los colectores aniónicos o catiónicos pueden adherirse químicamente a la superficie del mineral (quimisorción) o a través de fuerzas físicas (adsorción física) (Leja, 1982).

Los espumantes son reactivos que tienen como funciones principales, inducir la generación de burbujas pequeñas, estabilizar la espuma de flotación y reducir el tiempo de inducción de la adhesión partícula-burbuja (Leja, 1982). De esta forma las burbujas de aire permanecen dispersas en la suspensión y forman una capa de espuma estable que puede ser removida antes de que las burbujas estallen. Entre los espumantes más comunes se tienen los alcoholes particularmente el MIBC (Metil-Isobutil-Carbinol, o 4- Metil-2- Pentanol, un alcohol alifático de cadena ramificada) o cualquier polímero soluble en agua basado en óxido de propileno (PO) tal como los glicoles de polipropileno. Los glicoles en general, son muy versátiles y pueden ofrecer una amplia gama de propiedades en la espuma, tales como una espuma fina, frágil y muy selectiva (Leja, 1982).

Los modificadores son reactivos químicos que cambian las propiedades fisicoquímicas de la pulpa de forma tal que mejoren los resultados de la flotación, estos se clasifican en reguladores de pH, dispersantes, depresantes y activadores. Entre los reguladores de pH más usados se tiene la cal (CaO) y el hidróxido de sodio (NaOH). Es sabido que la química de superficies de las partículas minerales es fuertemente afectada por el pH (Leja, 1982). Por ejemplo, los minerales en general desarrollan una superficie de carga positiva bajo condiciones muy ácidas, y negativas bajo condiciones alcalinas. Es por esto que ajustando el pH es posible manipular las fuerzas de interacción entre colectores y las partículas minerales. En relación a los dispersantes, estos permiten en general que las partículas finas sean más fácilmente mojables por

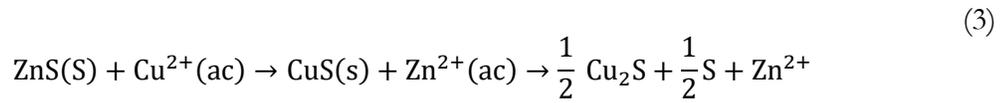
el agua, de manera que se disminuya la probabilidad de que estas partículas floten. Existen dispersantes de tipo inorgánico como los polifosfatos ($P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$), poli silicatos ($mNa_2 \cdot nSiO_2$) y de tipo orgánico como los polisacáridos (dextrina, almidones, etc.), polifenoles y poliacrilato cuyo peso molecular debe ser menor de 250.000 (Gutierrez, 2016). Los depresantes, evitan que los colectores sean adsorbidos en la superficie de un mineral en particular. El objetivo principal es incrementar la selectividad en los procesos de flotación, al prevenir que un mineral, considerado como ganga, flote (Gutierrez, 2016). Como ejemplo de depresante se encuentra el cianuro, el cual se emplea en la separación de cobre-hierro. El efecto depresante de este reactivo resulta de una competencia entre los iones cianuro y xantato por la superficie del mineral. Los iones responsables de la depresión son los iones $Fe(CN)_6^{4-}$ presentes en la superficie de la pirita como se muestra en la Ecuación (1).



En relación a los activadores, estos son compuestos específicos que hacen posible que los colectores se adsorban en superficies donde normalmente no podrían hacerlo. Un ejemplo clásico de un activador, es el sulfato de cobre en la flotación de esfalerita (ZnS) con colector xantato (Fuerstenau, 2007). Cuando no es tratado con activador, el xantato no puede adsorberse en forma adecuada a la superficie de la esfalerita al formar un compuesto de zinc xantato que se disuelve rápidamente, tal como se muestra en la Ecuación (2).



Cuando la superficie es activada con el ion de cobre Cu^{2+} ocurre el mecanismo descrito en la Ecuación (3), en donde se observa que además de ocurrir un intercambio de iones, la adsorción e incorporación de iones Cu^{2+} en la red cristalina produce una reacción de óxido-reducción en la que el Cu^{2+} oxida al sulfuro del mineral, reduciéndose a $Cu(I)$, dando como productos finales covelita (CuS), calcosina (Cu_2S) y azufre elemental, de naturaleza hidrofóbica. La formación de calcosina (Cu_2S) en la superficie, forma una capa conductora que permite que el colector forme el complejo CuX más insoluble que el complejo xantato de zinc (Ecuación (4)), promoviendo así la hidrofobicidad de las partículas de esfalerita y haciéndolas flotables (Dávila & Uribe, 2011).



2.1.2 Fisicoquímica de superficies e interfases

El proceso de flotación de minerales es un proceso que involucra el estudio de las propiedades superficiales de las interfases generadas por la interacción de las fases aire, mineral y agua, es por ello que la fisicoquímica de superficies toma una gran importancia en este proceso. Los fenómenos de interfases se generan como resultado del exceso de energía que existe en las superficies de contacto entre aire, mineral y agua como producto de la presencia de enlaces que no están copados por átomos o moléculas de su misma naturaleza. En el caso de la interfase agua/aire en general se habla de tensión superficial (γ) que es equivalente al aumento de la energía de Gibbs por unidad de área obtenido producto de este cambio a presión, temperatura y número de moles constantes (5). Un correcto control en la tensión superficial del agua es crítico en el proceso de flotación ya que permite generar burbujas de aire de tamaños pequeños y estables. Para cumplir esto se emplean los reactivos de flotación llamados espumantes los cuales reducen la tensión superficial del agua promoviendo la generación de burbujas pequeñas y estables (Castro, 2003).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T,n} \quad \gamma = G^s \quad (5)$$

Donde A es el área interfacial y p , T y n presión, temperatura y número de moles presentes en el sistema respectivamente.

El proceso de flotación se basa en la diferencia de mojado existente entre las partículas valiosas y no valiosas de un mineral. Una forma ampliamente usada para cuantificar la mojabilidad de un material es mediante la medición del parámetro ángulo de contacto (θ). Este parámetro corresponde al ángulo medido a través de la fase líquida formado por la tangente a una gota de agua en su punto de confluencia entre las fases sólida, líquida y gaseosa (punto triple) y la interfase sólido-líquido. En equilibrio, este ángulo está gobernado por las leyes de la mecánica

y depende del equilibrio de energías superficiales entre las distintas fases, tal como se esquematiza en la Figura 1 (Leja, 1982).

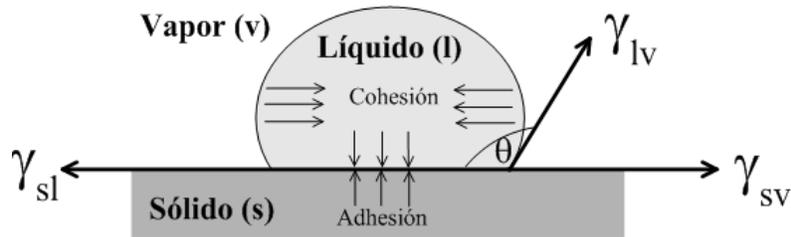


Figura 1. Ángulo de contacto (Gutierrez, 2016).

Si el ángulo de contacto es mayor a 90° , la superficie es más hidrofóbica y el agua tiende a no mojar la superficie. Si por el contrario el ángulo de contacto es menor a 90° el líquido tiende a mojar más al sólido y la superficie es más hidrofílica. Young (1805) planteó el balance de fuerzas de la Ecuación (6) para correlacionar las tensiones interfaciales y el ángulo de contacto.

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (6)$$

La adhesión partícula-burbuja es una función de la hidrofobicidad de las partículas minerales, las que pueden mostrar hidrofobicidad natural (molibdenita, grafito, carbón, talco, azufre, pirofilita) o hidrofobicidad inducida por colectores (sulfuros de cobre, sales de potasio, fosfatos, minerales de hierro). En general, las superficies que tienen enlaces no copados de baja energía son más hidrofóbicas que aquellas que poseen enlaces libres de alta energía. La interacción hidrofóbica partícula-burbuja se ha relacionado con la existencia de las fuerzas hidrofóbicas que al igual que las de van de Waals son de atracción y poseen una mayor magnitud que las originadas por las de van der Waals (Leja, 1982).

Igualmente, las partículas minerales suspendidas en un medio acuoso adquieren carga eléctrica superficial, debido a que al fracturarse los minerales rompen enlaces químicos quedando así cargas eléctricas expuestas las cuales interactúan con el agua (medio polar) a través de enlaces de hidrógeno y/o dipolo-dipolo. Estos fenómenos generan un potencial eléctrico superficial.

Este tipo de interacciones explican la hidrofiliidad de la mayoría de los minerales (Kitchener, 1969).

Kitchener (1969) identificó algunos de los mecanismos de generación de carga eléctrica más importantes:

- **Ionización de grupos superficiales:** Algunos minerales sólidos contienen en su superficie grupos ácidos o básicos que son cargados negativa o positivamente dependiendo del pH al cual se trabaja. En ambos casos la superficie del mineral se puede hacer cero alcanzado el punto de cero cargas, cambiando el pH.
- **Disolución diferencial de iones de superficies de minerales solubles.** Si existe exceso de aniones o cationes en solución, se producirá una disolución diferencial de cationes o aniones respectivamente, generando carga eléctrica negativa o positiva respectivamente en la superficie del mineral.
- **Sustitución isomórfica.** Algunas arcillas cambian iones estructurales por otros de menor valencia produciendo una carga superficial negativa.
- **Superficies de cristales cargadas.** Hay ciertos minerales que se pueden modelar como partículas anisotrópicas con bordes y caras de comportamiento disímil. Un ejemplo es el caso de la caolinita que contiene caras de comportamiento similar a la sílice, presentando una carga negativa en un amplio rango de pH (2-13) y los bordes parecidos a la alúmina, por lo que presenta una carga positiva en el rango de pH ácido y una carga negativa en el rango alcalino.
- **Adsorción específica de iones.** Iones multivalentes y monovalentes en mucha menor medida, surfactantes, polímeros se adsorben en forma específica en las superficies minerales cambiando el signo de la carga superficial.

La disociación de compuestos presentes en la superficie de las partículas genera una capa de iones alrededor de las partículas minerales formando la denominada doble capa eléctrica (Figura 2a) que generalmente se modela como conformada por una capa estancada o compacta, conocida como capa de Stern la cual esconde la carga real de la superficie del mineral, y una capa difusa de iones. Dado que la medición del potencial eléctrico superficial es muy complicada, en general lo que se mide para caracterizar sistemas dispersos es el denominado potencial zeta. El potencial zeta corresponde al potencial eléctrico medido a una distancia d desde la superficie del

mineral donde se ubica el plano de deslizamiento (Figura 2-b). Este potencial puede ser medido a través de diversos métodos entre los cuales uno de los más usados es el método de electroforesis, el cual consiste en someter las partículas minerales a un campo eléctrico, el cual acelera las partículas cuando están cargadas eléctricamente (Fuerstenau & Pradip, 2005). El potencial zeta permite predecir el comportamiento coloidal de sistemas particulados y permite correlacionar el signo de la carga eléctrica superficial con las variables del proceso de flotación. Partículas con valores de potencial zeta opuesto tenderán a agregarse y aquellas con mismo signo se repelerán.

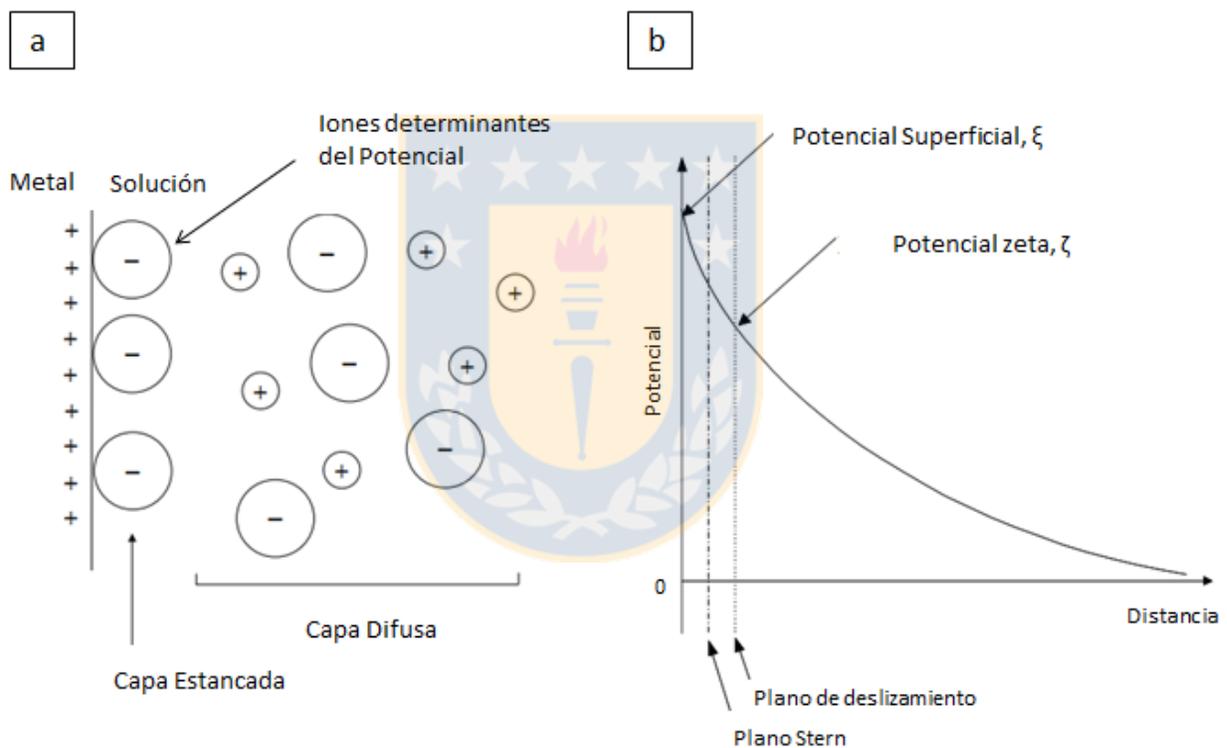


Figura 2. Doble capa eléctrica (a), Potencial Zeta (b) (Yianatos, 2005).

Finalmente, entre los fenómenos físico-químicos más relevantes del proceso de flotación se encuentra la adsorción. Las propiedades de las mezclas minerales suspendidas en agua rara vez son adecuadas para la flotación. Por lo que emplean reactivos químicos, tanto para controlar la hidrofobicidad relativa de las partículas, como para mantener las características propias de la espuma y el tamaño de burbujas. La adsorción puede definirse como la concentración de una

entidad química (iones y moléculas) en una interfase. Generalmente se expresa en moles o moléculas de adsorbido por área de interfase. La adsorción es un fenómeno espontáneo y exotérmico que puede ser de tipo física (fisisorción) o química (quimisorción). La adsorción física es resultante de interacciones químicas secundarias o residuales (tipo van der Waals), caracterizándose por un bajo calor de interacción, por la poca o nula acción de selección entre el adsorbente y el adsorbido, siendo posible la formación de multicapas. La adsorción química en cambio, se debe a interacciones químicas primarias (por ejemplo, interacciones covalentes) entre el adsorbente y el adsorbido, en el cual existe selectividad, por lo que se forman compuestos de superficie, que no permiten la formación de multicapas. La adsorción puede caracterizarse en relación a la especificidad del adsorbido y el adsorbente. La adsorción no específica ocurre en respuesta a la atracción puramente electrostática, la cual es rápida y rápidamente reversible, no pudiendo revertir el signo de la carga original del adsorbente. En la adsorción específica, en cambio, la contribución electrostática puede ser irrelevante y las especies adsorbidas específicamente pueden aumentar, reducir, anular o revertir la carga original del adsorbente, siendo relativamente lenta e irreversible. Varios factores pueden contribuir al proceso de adsorción, tales como, atracción electrostática, enlaces covalentes, puentes de hidrógeno, interacciones no polares entre el adsorbato y especies interfaciales e interacciones laterales entre las especies adsorbidas.

2.2 Flotación de minerales de cobre-molibdeno en agua convencional

El principal desafío en la flotación de minerales de cobre-molibdeno es lograr altas recuperaciones de ambos minerales con la mínima cantidad de pirita en el concentrado final. Los productos principales son: concentrado de cobre y concentrado de molibdeno el cual es considerado como un subproducto. La recuperación de cobre es en general mayor que la de molibdenita, con recuperaciones promedios entre 85-95% y entre 45-60% de molibdeno lo que se explica principalmente por el efecto adverso de la cal sobre la flotabilidad de la molibdenita (Bulatovic, 2007; Ametov et al., 2008).

La práctica habitual empleada para separar los sulfuros de cobre de la molibdenita en agua convencional se basa en un proceso de flotación en dos etapas: flotación colectiva y flotación selectiva. La flotación colectiva es llevada a cabo a un pH entre 9 y 12 y el proceso consiste en

separar el mineral valioso compuesto por sulfuros de cobre y molibdenita, del mineral ganga rico en silicatos y sulfuros de hierro (Raghavan & Hsu, 1984; Bulatovic, 2007). En este caso se emplean reactivos colectores para generar hidrofobicidad en los sulfuros de cobre además de reactivos como diésel para aumentar la recuperación de la molibdenita, naturalmente hidrofóbica. De esta manera se logra que los minerales de interés se adhieran a las burbujas de aire y sean colectados en la superficie de la celda, mientras que la ganga, naturalmente hidrofílica queda retenida en la parte inferior y es descartada como cola de flotación. Logrado lo anterior, el concentrado pasa a una segunda etapa denominada flotación selectiva, la cual se lleva a cabo a valores de pH entre 6.5 y 8, y bajo estas condiciones se logra inhibir la flotación de los sulfuros de cobre mediante el empleo de un reactivo depresante, en este caso el sulfhidrato de sodio o NaSH, el cual destruye el recubrimiento del colector, de manera que flote únicamente la molibdenita. Como resultado de esta etapa se obtiene un concentrado de cobre con leyes del orden de 30-35 % Cu (calcopirítico), y un concentrado de molibdenita con leyes de molibdeno que pueden alcanzar valores de 50 -55% Mo.

2.2.1 Presencia de minerales de arcilla

El envejecimiento de los principales yacimientos de cobre en Chile ha provocado el agotamiento continuo de los recursos minerales, lo que se ha traducido en el aumento del procesamiento de minerales de baja ley, los cuales en general se asocian a altos contenidos de minerales de arcilla (Ralston et al., 2007; Peng & Bradshaw, 2012; Farrokhpay & Zanin, 2012). Los minerales arcilla son una ganga común en las operaciones de beneficio de minerales y se producen en una variedad de depósitos incluyendo los minerales de cobre tipo pórfido, níquel, platino, entre otros, (Visser et al., 1994; Bulotavic et al., 1998; Senior & Thomas, 2005). Se conoce que la presencia de partículas finas y ultrafinas de este tipo de minerales logran afectar todo el circuito de una planta de procesamiento el cual comprende molienda, flotación, espesamiento y filtración (Ndlovu et al., 2013; Ralston et al., 2007; Peng & Bradshaw, 2012), dado que la presencia de ellas conlleva a un aumento de la viscosidad de las suspensiones y en particular, en relación al proceso de flotación, la presencia de minerales de arcillas causan diferentes problemas entre los que se encuentran: baja recuperación del mineral de interés (Gutierrez & Melipichun, 2014; Wen & Sun, 1977), aumento del consumo de reactivos (Ndlovu

et al., 2013), transferencia de grandes cantidades de lamas/minerales de arcillas en el concentrado durante las etapas de flotación colectiva y Scavenger (Bulatovic, 2007) y cambios en la estabilidad de la espuma y en la reología de las suspensiones (Ata, 2012; Goh et al., 2010). En la actualidad, entre las alternativas que se tienen para procesar minerales con altos contenidos de arcillas se encuentran: realizar mezclas de minerales con alto contenido de arcilla y los que poseen contenidos normales, procesar a bajas concentraciones de sólidos, emplear modificadores de viscosidad y eliminar los minerales de arcilla en la alimentación de la flotación (Peng & Zhao, 2011).

Los minerales de arcilla son en su mayoría filosilicatos hidratados de grano fino ($<2 \mu\text{m}$) formados por capas de cationes coordinados tetraédricamente y octaédricamente (Figura 3). Las capas tetraédricas “T” están formadas por una red hexagonal de unidades individuales de tetraedros formados por cuatro átomos de oxígeno dispuestos simétricamente alrededor de un átomo T (Si^{4+} , Al^{3+} o Fe^{3+}) los cuales permanecen unidos mediante enlaces covalentes compartiendo tres vértices cada uno. Las capas octaédricas “O”, en cambio, están formada por una serie de octaedros formados por cationes X (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+}) rodeados de seis oxígenos o grupo hidróxilo que se unen lateralmente compartiendo las aristas en una estructura laminar bidimensional. Las capas octaédricas pueden ser dioctaédricas o trioctaédricas dependiendo el balance de carga. Si existen tres octaedros dentro de cada anillo hexagonal la capa se denomina trioctaédrica (se da cuando los octaedros tienen iones divalentes), mientras que si los octaedros tienen iones trivalentes se denomina dioctaédricas (Ndlovu et al., 2013; Carretero & Pozo, 2008). La unión de una capa tetraédrica (T) con una octaédrica da lugar a una lámina T-O, también denominada 1:1. En estas láminas, el plano de aniones no compartidos de la capa octaédrica está formado enteramente de grupos OH. Una lámina T-O-T (denominada también 2:1), en cambio, une dos capas tetraédricas con una octaédrica, mediante la inversión de una de las capas tetraédricas, de manera que sus oxígenos apicales pueden ser compartidos con la capa octaédrica (Carretero & Pozo, 2008; Klein & Hurlbut, 1993).

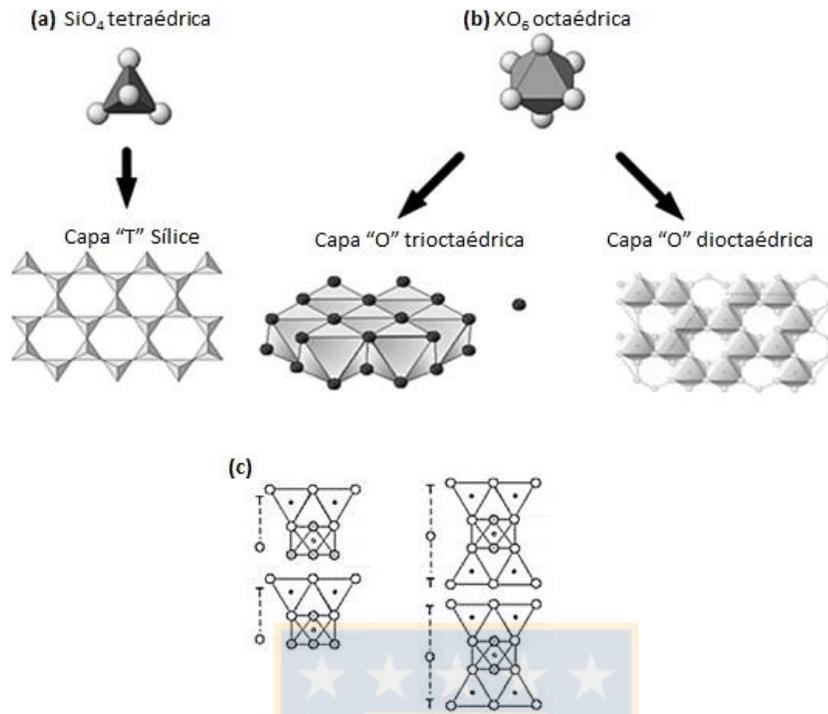


Figura 3. Unidad tetraédrica y octaédrica de la estructura de las arcillas (Klein & Dutrow, 2008)

Los filosilicatos se clasifican en cuatro grupos los cuales son: serpentina; minerales de arcilla, micas y cloritas (Klein & Hurlbut, 1993) y entre los minerales de arcilla se encuentran la caolinita y esmectitas (montmorillonita), Figura 4 y Figura 6, respectivamente, arcillas típicas encontradas en los depósitos de cobre tipo pórfidos (Kelm et al., 2013; Zhao and Peng, 2012).

La caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$) es un mineral dioctaédrico que presenta sustituciones limitadas, lo que hace que tenga una carga superficial pequeña, como resultado de enlaces rotos en los bordes de las partículas. El modelo de estructura representativo se muestra en la Figura 4. Las partículas de caolinita poseen hábitos laminares pseudo-hexagonales, con una amplia diferencia entre su diámetro y espesor y que a veces se agrupan en apilamiento cara-cara (F-F) en forma de libro. La caolinita al fracturarse genera dos superficies que le confieren una naturaleza anisotrópica (Hu et al., 2005) y dada la estructura cristalina las caras tienen un comportamiento superficial similar a la sílice (SiO_2) con una carga negativa permanente, la cual es atribuida a la sustitución isomórfica de los cationes Si^{4+} y Al^{3+} y un punto de carga isoeléctrico cercano de pH 2. Por otro lado, los bordes son similares a la alúmina (Al_2O_3) cuya carga depende fuertemente del pH, debido a la protonación o deprotonación de grupos de hidroxilos expuestos, por lo que a un pH ácido se genera una carga positiva y en el rango alcalino una carga negativa,

obteniéndose el punto de carga isoelectrónico a pH cercano a 8 tal como se muestra en la Figura 5 (Johnson et al., 1998; Hu et al., 2005; Angove et al., 1997; Williams & Williams, 1978; Ran & Melton, 1977).

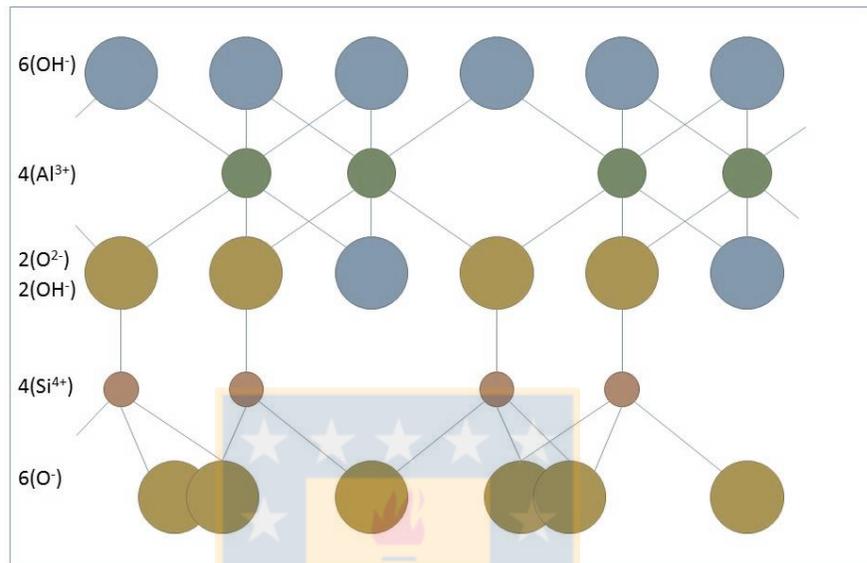


Figura 4. Estructura cristalina de la caolinita. Cortesía (Anon., n.d.)

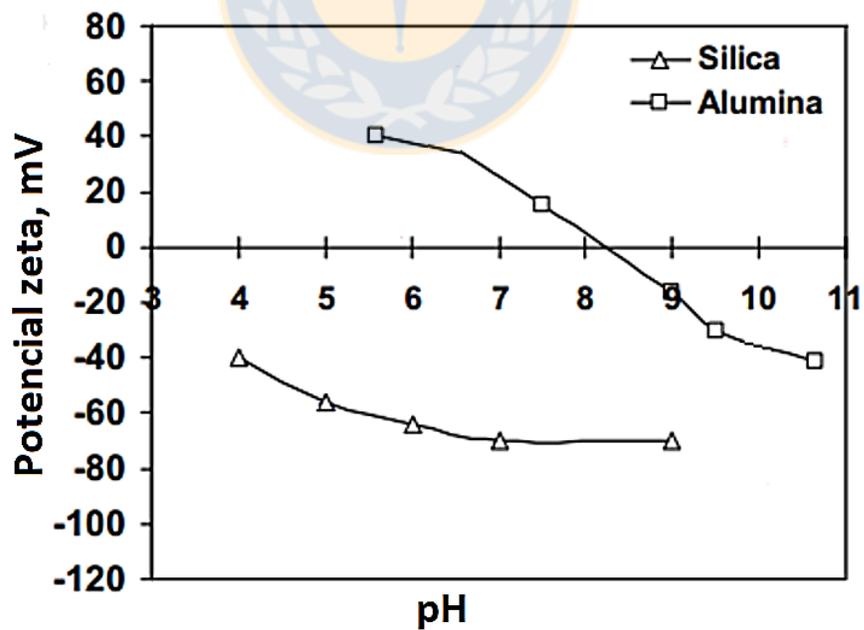


Figura 5. Potencial zeta de la sílice y la alúmina (Kosmulski, 2001)

El grupo de la esmectitas es en cambio un grupo más complejo, este tipo de minerales de arcilla posee un arreglo 2:1, es decir, se compone por dos capas tetraédricas de sílice y una capa octaédrica intermedia de alúmina (Vanerek et al., 2006; Gungor, 2000). Las esmectitas se caracterizan por poseer cationes hidratados intercambiables, de modo que es posible una gran cantidad de sustituciones en las diferentes capas. Así, es frecuente la sustitución de Fe^{2+} y Mg^{2+} por Al^{3+} , en la capa octaédrica y de Al^{3+} por Si^{2+} en la tetraédrica, provocando una carga neta negativa que genera una alta capacidad de intercambio catiónico. El modelo de estructura de las esmectitas se observa en la Figura 6, y corresponde a la montmorillonita, esmectita dioctaédrica. Este tipo de mineral de arcilla puede modelarse igualmente como partículas laminares con caras y bordes, la cual posee una carga negativa permanente en las caras y una carga dependiente del pH en los bordes (McFarlane et al., 2005). Sin embargo, entre las características principales que poseen la montmorillonita, además de su capacidad de intercambio catiónico, es su capacidad para aumentar de volumen (hinchamiento) por absorción de agua o compuestos orgánicos polares. Morfológicamente la esmectita se presenta como escamas o laminitas y un desorden en el apilamiento de las láminas.

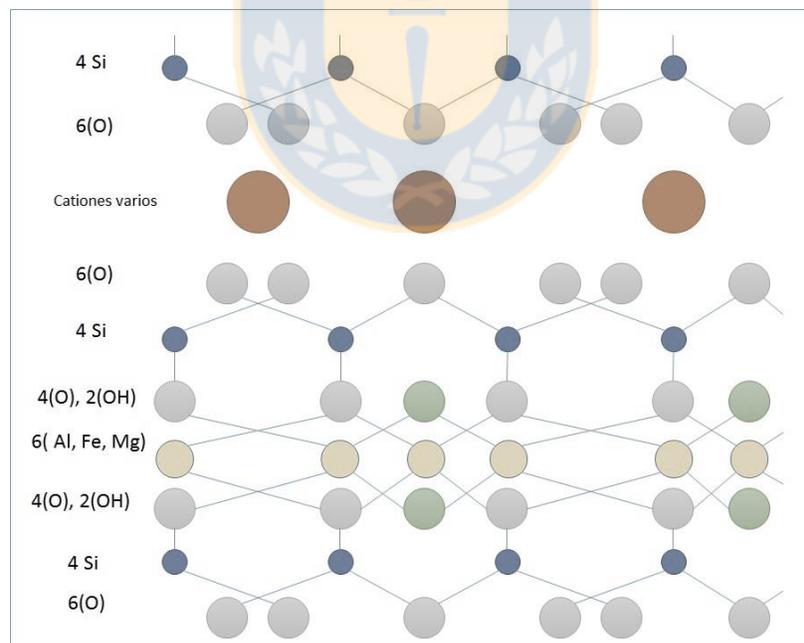


Figura 6. Estructura cristalina de la esmectita-montmorillonita. Cortesía (Anon., n.d.)

Los minerales de arcilla son muy activos desde el punto de vista fisicoquímico. Las propiedades de reactividad química se relacionan con su estructura interna y estequiometría (composición). A su vez, las propiedades físicas y fisicoquímicas son consecuencia del pequeño tamaño de partícula y de su morfología predominantemente laminar, que le confieren una elevada área superficial. Igualmente, las cargas superficiales externas e internas de estos minerales atraen iones y agua, dando lugar a importantes características de sorción y capacidad de intercambio catiónico. En algunos casos, la posibilidad de dispersión e hinchamiento en suspensiones acuosas, conduce al desarrollo de propiedades reológicas importantes en estos minerales. La estructura anisotrópica y las propiedades de carga permiten la agregación de estos minerales, los cuales pueden ser borde-cara (EF), borde-borde (BB), cara-cara (FF), cada uno con diferentes implicaciones en el comportamiento de la suspensión. La agregación (FF) por ejemplo, conduce a la formación de agregados estructurados laminares, los cuales disminuyen la viscosidad; mientras que las asociaciones EF y EE conducen a estructuras voluminosas que conllevan a un comportamiento coloidal de la suspensión y aumentan la viscosidad de la pulpa generando efectos de heterocoagulación y dificultades de procesamiento (Gungor, 2000).

En particular, se ha propuesto que el fenómeno de “slime coating” es el principal responsable de afectar negativamente la eficiencia del proceso de flotación debido a que este se relaciona con la carga superficial de las especies y las fuerzas de atracción o repulsión que se generan en la suspensión (Fornasiero & Ralston, 2002; Gupta & Miller, 2010; Peng & Zhao, 2011; Zhao & Peng, 2012; Liu et al., 2002; Holuszko et al., 2008). El fenómeno de “slime coating” se refiere a la generación de un recubrimiento hidrofílico formado por una capa de partículas finas de arcillas que se adhieren a la superficie de las partículas del mineral valioso, las cuales impiden la interacción entre las partículas de interés con las burbujas y/o con el colector. Diferentes autores argumentan que la formación de este recubrimiento se debe a atracciones electrostáticas (Fuerstenau, 1958; Sun, 1943). Sin embargo, no se descarta la ocurrencia de interacciones químicas entre las especies (Dovenfeld, 1953; Bankoff, 1943) y que tanto el pH como la presencia de iones solubles influyen en que este recubrimiento ocurra en mayor o menor medida.

En el caso particular de la recuperación de minerales de cobre en presencia de arcillas se ha encontrado que esta se ve afectada debido a atracciones electrostáticas que sufren las partículas finas de arcilla con los minerales de calcopirita y calcosina las cuales recubren el mineral de interés afectando así la interacción de estas especies con el colector y las burbujas (Figura 7) (Gan & Liu, 2008; Farrokhpay & Zanin, 2012; Peng & Zhao, 2011; Zhao & Peng, 2012). Igualmente, se ha encontrado evidencia de un fenómeno análogo, en el cual las partículas finas de arcillas son capaces de formar recubrimientos sobre las burbujas de gas, disminuyendo o evitando la capacidad de adhesión entre las burbujas y el mineral de interés, con lo cual se ve disminuida la recuperación de este último (Gutierrez & Melipichun, 2014; Wen & Sun, 1977)

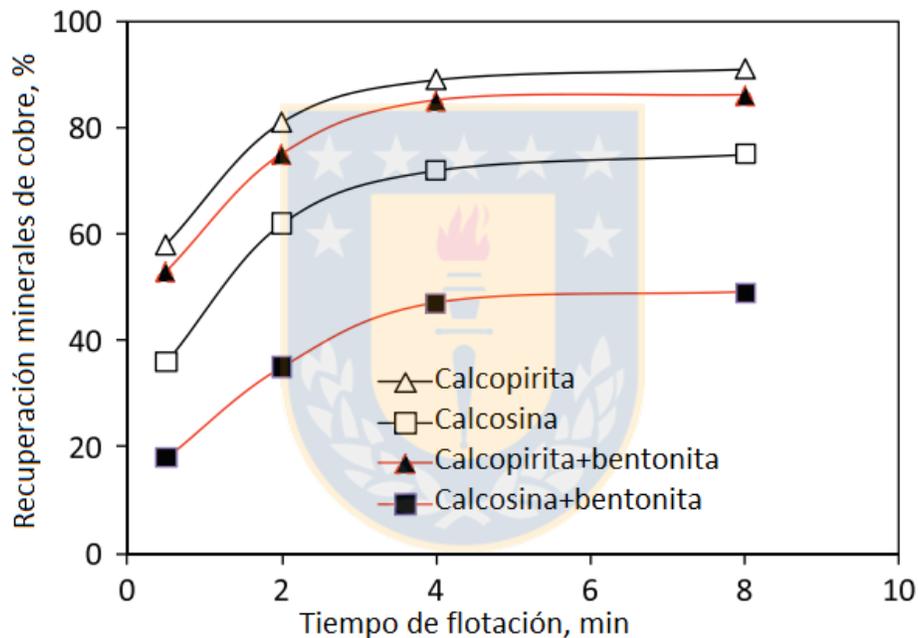


Figura 7. Recuperación de calcopirita o calcosina en función del tiempo de flotación en presencia y ausencia de bentonita (Peng & Zhao, 2011).

Se conoce además que el tamaño y forma de las partículas de los minerales de arcilla en la solución conllevan cambios reológicos importantes de la suspensión los cuales afectan la eficiencia del proceso de flotación. En relación al tamaño de partícula y forma de las partículas, se ha encontrado que la viscosidad de la suspensión y el consumo de reactivos aumentan a medida que aumenta la presencia de partículas finas, y en relación al comportamiento de la suspensión, esta posee un comportamiento no-newtoniano a medida que las partículas poseen

una forma menos esférica (menor relación L/D) (He et al., 2004; Olhero & Ferreira, 2004). Se conoce además que los minerales de arcilla pueden interactuar con el agua y con los compuestos orgánicos e inorgánicos los cuales pueden llegar a modificar la reología de las suspensiones. De manera general, se ha observado que los minerales de arcilla que presentan una estructura de capa 2:1, como la montmorillonita, presentan una mayor reactividad que aquellos que poseen una estructura 1:1 como la caolinita, debido principalmente a que poseen cationes de intercambio inorgánico tales como Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} que se hidratan fuertemente en presencia de agua y en presencia de un reactivo químico inorgánico pueden llegar interactuar y llegar a desarrollar superficies y propiedades reológicas diferentes (Paineau et al., 2011; Yildiz & Calimli, 2002). Sin embargo, en presencia de compuesto orgánicos, se ha encontrado que independiente del tipo de arcilla presente, estos reactivos pueden adsorberse en la red de arcilla mediante diferentes fuerzas entre las que se encuentra ion-dipolo, fuerzas de van der Waals, generando un efecto en la doble capa eléctrica y en consecuencia llegar alterar el comportamiento de la suspensión arcilla-agua (Swartzen-Allen & Matijevic, 1974; Luckham & Rossi, 1999). Lo anterior muestra que la presencia de minerales de arcilla tiene un efecto perjudicial en los procesos de flotación teniendo en cuenta que eficiencia de este proceso puede ser restringido por el cambio en la reología de la pulpa debido a la presencia de minerales de arcilla, esto teniendo en cuenta que en la flotación se emplean normalmente modificadores de pH, se añaden colectores y espumantes los cuales pueden llegar a interactuar en un momento no previsto con estos minerales arcillosos y alterar la reología de la suspensión. En el proceso de flotación, una alta viscosidad inhibe la colisión entre las burbujas y las partículas y disminuye la movilidad de los agregados partícula-burbuja, reduciendo la cantidad de espuma generada lo cual resulta en una menor recuperación de cobre (Wang et al., 2015). Sin embargo, lo anterior ocurrirá en un mayor o menor grado dependiendo de los tipos de los minerales de arcilla presente. En el caso particular de recuperación de calcopirita se ha encontrado que la recuperación del mineral resulta afectado en el siguiente orden, talco>montmorillonita>muscovita>caolinita>illita, siendo el talco y la montmorillonita los que más afectan su recuperación, debido principalmente a sus diferencias significativas en su cristalinidad, capacidad de intercambio catiónico y grado de hinchamiento (Figura 8) (Farrokhpay & Ndlovu, 2013).

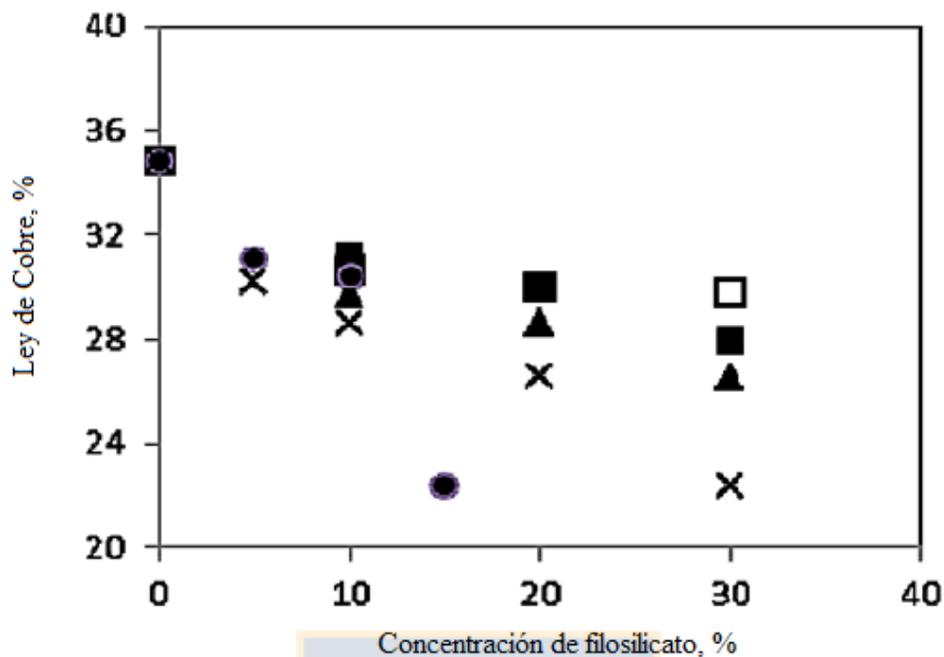


Figura 8. Efecto de los filossilicatos (ilita □, caolinita ■, muscovita ▲, montmorillonita ● y talco x) en la ley de cobre en la recuperación de calcopirita (Farrokhpay & Ndlovu, 2013).

2.2.2 Molibdenita

Comúnmente el porcentaje de molibdeno presente en los depósitos de minerales de cobre es del orden de 0.01 a 0.25%, por lo que dado el tonelaje de mineral a procesar la extracción y comercialización se hace rentable. La separación de molibdeno y cobre se lleva a cabo durante la flotación selectiva y consiste básicamente en generar la flotación del mineral de molibdenita y suprimir la de los sulfuros de cobre. Existen diferentes métodos para depresar los minerales de cobre, sin embargo, los principales se basan en la adición de un reactivo que permite la eliminación del recubrimiento colector presente en la superficie de las partículas de los minerales de cobre para así evitar su flotabilidad. Entre los reactivos empleados se encuentra los reactivos sulfhidrato de sodio (NaSH), sulfuro de sodio (Na₂S) o sulfuro de amonio (NH₄)₂S), y ferrocianuros (Na₄Fe(CN)₆) (Somasundaran & Moudgil, 1988).

La recuperación de molibdenita en agua convencional se lleva a cabo en varias etapas de flotación. Sin embargo, cerca del 40 al 50% de la molibdenita se pierde durante la flotación primaria debido a diferentes aspectos asociados a su tamaño y estructura cristalina entre los que

se encuentran: el grado de liberación del mineral, contenido de óxido de molibdeno en la superficie, interacciones del mineral con la ganga silicosa, la distribución de tamaño del mineral que se produce en molienda y la presencia de cal y otros reactivos empleados en flotación (Castro, 1994). Tal como se describe en la Figura 9, La molibdenita (MoS_2) se encuentra compuesta de 40% Mo y 60% S, presenta una estructura cristalina hexagonal donde cada átomo de molibdeno (Mo) está rodeado por un prisma trigonal de azufre (S). En esta estructura cristalina se encuentran enlaces covalentes entre átomos de Mo-S y enlaces de van der Waals entre capas de S-Mo-S, los cuales confieren características superficiales distintas debido a la ruptura de los enlaces. La cara creada por la ruptura de enlaces de van der Waals genera enlaces no polares de baja energía superficial que hacen la superficie hidrofóbica y el borde creado por la ruptura de los enlaces Mo-S generan superficies polares químicamente activas con el agua confiriendo una superficie hidrofílica (López et al., 2006).

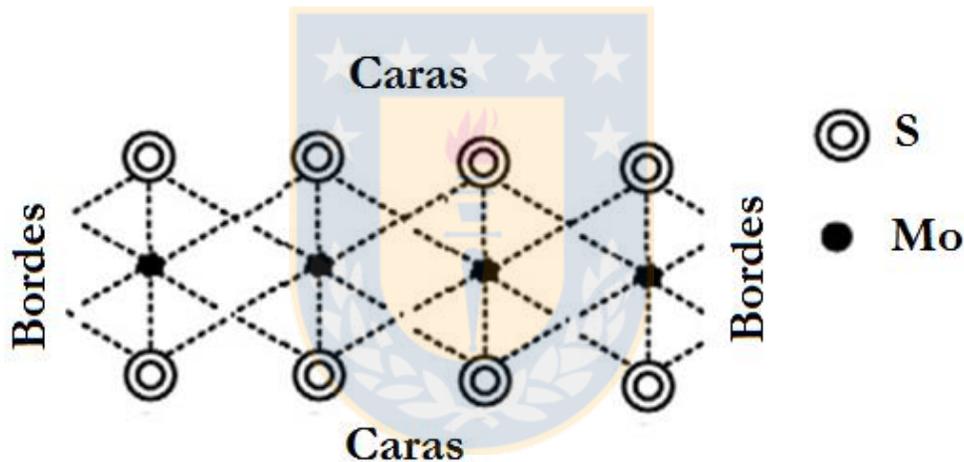


Figura 9. Estructura cristalina de la molibdenita. Bordes hidrofílicos y caras hidrofóbicas (Fuente: Elaboración propia).

La relación cara/borde en una partícula de MoS_2 es de gran importancia debido a que determina su flotabilidad. A mayor tamaño de partícula ocurre una mayor relación cara/borde, lo cual confiere un aumento en su hidrofobicidad y por ende una mayor flotabilidad. Igualmente, esta relación influye en el potencial electro-cinético, también conocido como el potencial zeta tal como se muestra en la Figura 10, a mayor relación cara/borde, el potencial zeta es más negativo, debido a la presencia de especies HMo_4^- y MoO_4^{2-} , por lo que un menor tamaño de partícula induce mayor repulsión eléctrica entre las partículas y las burbujas resultando en una disminución en la probabilidad de adherencia entre partículas y burbujas.

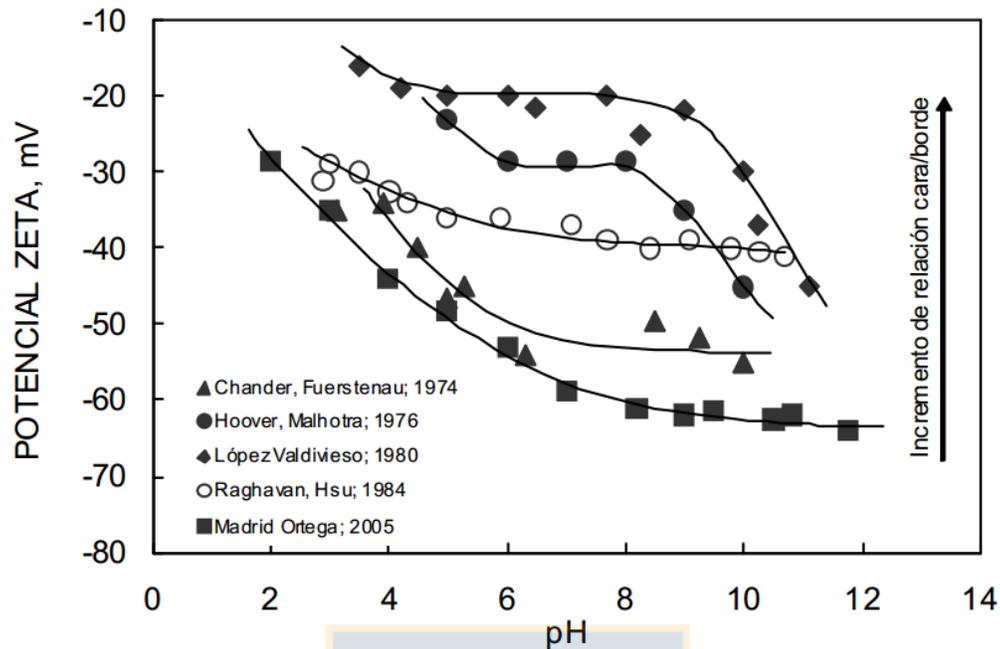


Figura 10. Potencial zeta de muestras de molibdenita en función del pH (Madrid, 2005)

La recuperación de molibdenita puede estar afectada además de lo anterior, por fenómenos de slime coating y presencia de cationes metálicos hidrolizables, en especial por la presencia de cal en los procesos de flotación empleada para regular el pH y depresar la pirita. Se ha encontrado que los fenómenos de slime coating que afectan la recuperación de molibdenita se deben a dos aspectos principales, el primero se debe a la adhesión electrostática de partículas finas de minerales de arcilla en la superficie de las partículas de molibdenita las cuales afectan la hidrofobicidad de las mismas (Hsu, 1982) y el segunda, se debe a la adhesión de partículas de mineral de molibdenita en partículas gruesas de cuarzo y pirita en los procesos de flotación colectiva (López-Valdivieso, 2004). En cuanto al efecto de cationes metálicos hidrolizables, se ha encontrado que la adsorción de estos en la superficie de las partículas afecta en gran medida la recuperación de molibdenita. Sin embargo, este efecto no sólo depende de la carga iónica sino que también de la hidrólisis de los cationes (James & Healy, 1972c). La Figura 11 muestra el potencial zeta de la molibdenita en ausencia y presencia de los cationes metálicos hidrolizables Fe^{3+} , Al^{3+} y Mg^{2+} , en este gráfico se observa cómo el punto de inversión de carga se relaciona con la región de pH donde ocurre la precipitación de los diferentes cationes.

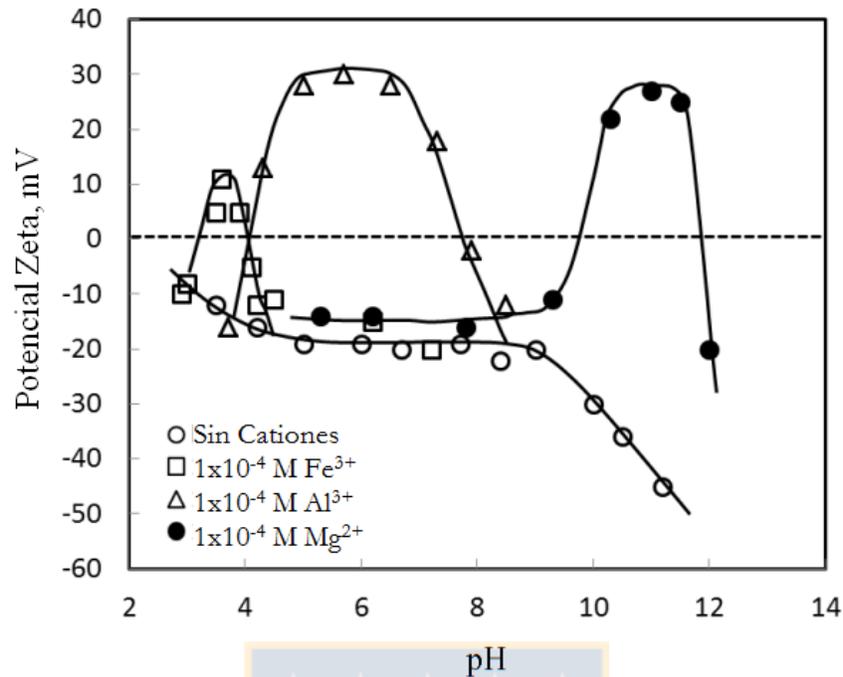


Figura 11. Potencial zeta de la molibdenita en presencia de cationes Fe³⁺, Al³⁺ y Mg²⁺ (López-Valdivieso, 1980).

En el caso específico del efecto de los iones de calcio en la molibdenita, se ha visto en general que existe una fuerte adsorción de iones de Ca²⁺/Ca(OH)⁺ en las partículas de molibdenita a medida que aumenta el pH y la concentración de estos iones en solución tal como se muestra en la Figura 12 (Hoover, 1980; Lenkovskaya & Stepanov, 1968; Hsu, 1982). Sin embargo, estos dependiendo del pH afectan positiva o negativamente la flotación. A pH ácido, entre pH 3.8-5.0, se ha observado que la recuperación de este mineral aumenta a medida que aumenta la concentración de iones de calcio, debido a la formación de una sal hidrofóbico de molibdato de calcio (CaMoO₄) en los bordes de la molibdenita (Chander & Fuerstenau, 1972), mientras que a pH básico, ocurre una fuerte depresión de molibdenita entre pH 8 y 12 la cual es atribuida a la pérdida de hidrofobicidad de la superficie debido a las adsorción de productos de hidrólisis en las caras y bordes de las partículas de molibdenita (López-Valdivieso et al., 2012) .

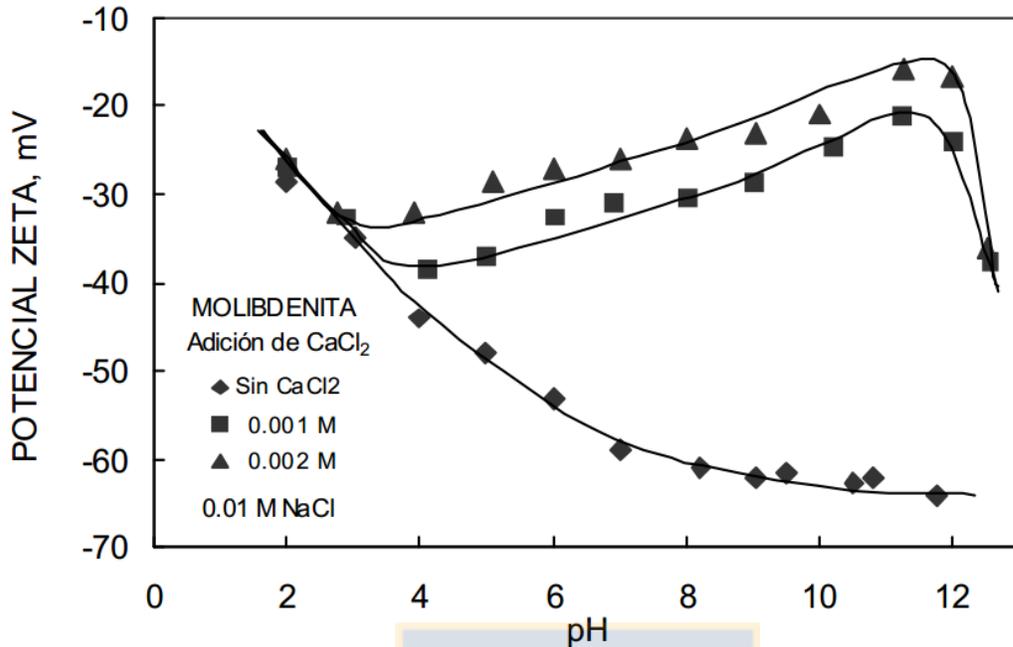


Figura 12. Potencial zeta de la molibdenita en función del pH en ausencia y presencia de iones de calcio (Madrid, 2005)

En la práctica habitual, con el objetivo de mejorar la recuperación de molibdenita se emplean espumantes, los cuales mejoran la cinética de flotación de las partículas finas al promover la formación de burbujas de menor tamaño (Castro, 1994). Igualmente, aceites no polares que mejoran la hidrofobicidad en las caras de las partículas de molibdenita y tensoactivos los cuales modifican las características interfaciales del aceite promueven la interacción de este reactivo con las partículas de molibdenita (Nishkov et al., 1994).

2.2.3 Pirita

La pirita es el sulfuro metálico más abundante en la naturaleza y se encuentra asociada a los sulfuros metálicos (Cu, Pb, Zn) y en los minerales de cobre de origen hidrotermal es la ganga sulfurosa más abundante. Dentro de sus características generales la pirita está compuesta de un 46.6 % de hierro (Fe) y un 53.5 % de azufre (S), posee una dureza de 6 y una densidad de 5 g/cm³. La pirita posee una estructura cúbica compuesta de un catión de hierro (Fe²⁺) y un anión de azufre (S²⁻), la unión entre ellos consiste en átomos de azufre estrechamente unidos de dos en dos a un átomo de hierro, con una estructura cristalina similar a la del NaCl. Los átomos de

hierro se encuentran en un arreglo cúbico y forman un octaedro con el par de S₂. (Figura 13). Las distancias S-S y FeS son 2.14 y 2.26 Å^o respectivamente, el primero corresponde a un enlace covalente (dado que no hay diferencia de electronegatividad entre dos átomos de azufre) y el último tiene algo de carácter iónico (Abraitis et al., 2004).

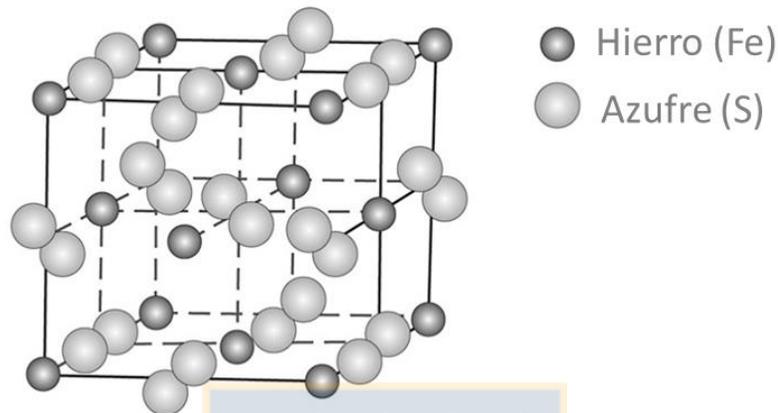


Figura 13. Estructura cristalina de la pirita (Fuente: Elaboración propia).

La pirita tiene el mayor potencial de reposo (potencial electroquímico alcanzado espontáneamente por el mineral en una solución acuosa) de los sulfuros comunes (Tabla 1) lo cual le permite actuar como cátodo (aceptar electrones), a diferencia de los sulfuros de menor potencial de reposo, como la bornita y la galena que actúan como ánodo (donan electrones) (Rao & Leja, 2004). En presencia de oxígeno, cuando la pirita entra en contacto con otros minerales se reduce superficialmente, resultando en la formación de hidróxidos de hierro (Xu et al., 1995). Se ha observado, que teniendo un periodo de acondicionamiento con aire, se logra una depresión selectiva de pirita, al mismo tiempo que ocurre la flotación de calcopirita. Esto se debe a la formación de óxidos/hidróxidos de hierro asociados con la reducción preferencial del oxígeno en la superficie de la pirita en lugar de la calcopirita (Goktepe & Williams, 1995; Shen et al., 1998; Boulton et al., 2003).

Tabla 1. Potencial de reposo de algunos minerales de sulfuro (Chandra & Gerson, 2009).

Mineral sulfuroso	Potencial de Reposo V (SHE)
Pirita	0.66
Calcopirita	0.56
Esfalerita	0.46
Covelita	0.45
Bornita	0.42
Galena	0.40

La oxidación de pirita en un medio acuoso generalmente resulta en la producción de sulfato como principal producto y la liberación de hierro ferroso en la solución. Sin embargo, se pueden producir también especies como sulfuro, polisulfuros, sulfuro de hidrógeno gaseoso, precipitados de hidróxido férrico, óxido de hierro, oxihidróxido de hierro (III) e intermedios como el tiosulfato y el sulfito. La presencia y abundancia de esas especies dependen de las condiciones fisicoquímicas del proceso tales como pH y Eh, tipo de oxidante, concentración, agitación, tamaño de partícula, temperatura y presión (Hu et al., 2009). El estudio de la oxidación del mineral de pirita ha sido de gran interés a nivel industrial, especialmente en los procesos de flotación de minerales debido a que la oxidación de la pirita podría impartir hidrofobicidad o hidrofiliidad en la superficie de la misma. La ocurrencia de este fenómeno conllevaría a la reducción en las leyes del concentrado y a aumentar la presencia de contaminantes superfluos como el S y el Fe, resultando un aumento en los costos de fundición.

La Figura 14. Diagrama Eh-pH para la pirita en soluciones acuosas, con sulfuro elemental como fase meta-estable. Las líneas de equilibrio corresponden a especies disueltas a 10^{-4} mol/L. . muestra el diagrama Eh-pH del sistema Fe-S-H₂O (Hu et al., 2009). Se puede observar que la formación de azufre elemental se da en el rango de pH débilmente ácido a valores bajo pH 5. Los círculos incorporados en la figura corresponden a condiciones experimentales reportadas por Sun (Sun et al., 1991; Sun et al., 1992) en las cuales se observó la flotación de pirita sin la necesidad de adicionar colectores. De acuerdo a estos resultados la flotación de pirita sólo se puede lograr a rangos de pH bajo 5 y a un potencial bajo la línea continua superior indicada en la Figura 15 sin formación de tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) ni hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$) (Hu et al., 2009).

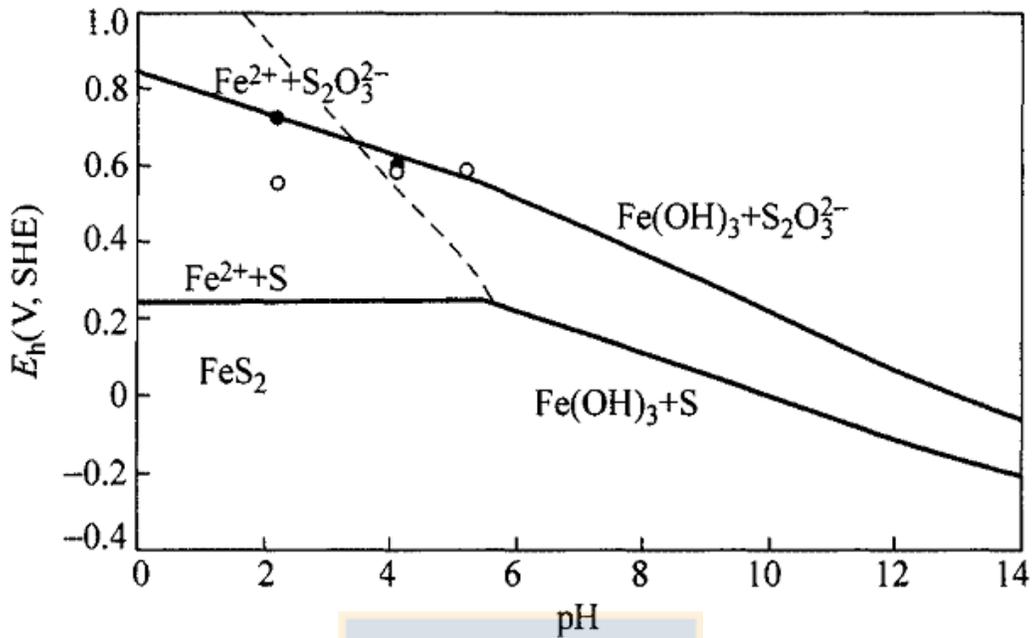
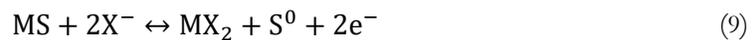


Figura 14. Diagrama Eh-pH para la pirita en soluciones acuosas, con sulfuro elemental como fase meta-estable. Las líneas de equilibrio corresponden a especies disueltas a 10^{-4} mol/L. (Hu et al., 2009).

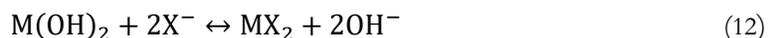
La pirita posee cierto grado de flotabilidad natural la cual se ve incrementada en presencia de colectores y activadores (Leppinen, 1990). Varios mecanismos se han propuesto para explicar la adsorción y la reacción de los xantatos en la superficie mineral siendo la mayoría de estas reacciones de origen electroquímico (Woods, 2003; Fuerstenau & Pradip, 2005; Yoon & Basilio, 1993; Pecina et al., 2006). Los mecanismos propuestos para la adsorción de xantatos en la superficie mineral comprenden adsorción química del xantato (Ecuación (7)), oxidación del ión xantato a dixantógeno (Ecuación (8)), formación del compuesto xantato metálico (Ecuación (9)); (M=Metal) el cual puede reducirse para formar MX y X_2 en la superficie del mineral (Ecuación (10)).



La reacción catódica correspondiente para las reacciones expresadas en las Ecuaciones 5 a 8 considera la reducción de oxígeno (Ecuación (11)):



La adsorción de xantato también puede proceder por un mecanismo de intercambio con el hidróxido metálico sobre la superficie del mineral de acuerdo a la Ecuación (12) (Wark & Cox, 1934).

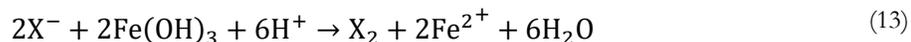


La adsorción del colector tiólico en la superficie del mineral de sulfuro sólo ocurre cuando el potencial de oxidación es cercano a un cierto valor (Majima & Takeda, 1968). Generalmente la adsorción química de los colectores tiólicos, se favorecen termodinámicamente si el potencial es menor que el potencial reversible para la formación del tiolato de metal (Woods, 2003), mientras que para la formación del dixantógeno el potencial deberá ser mayor que el requerido para la formación del compuesto xantato metálico. Leppinen et al. (1989), Ralston (1991), Majima & Takeda (1968) calcularon los valores de potencial de oxidación estándar para varios xantatos (Tabla 2). Los resultados indican que el valor del potencial estándar aumenta a medida que disminuye la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Tabla 2. Potenciales redox del sistema xantato dixantógeno. ([xantato]=1 mol/L), T=25 °C, Hexil T=20 °C (He, 2006).

Xantato	Potencial de oxidación estándar $E^0(\text{V,SHE})$
Metil	-0.003
Etil	-0.049
n-propil	-0.092
Iso-propil	-0.096
n-butil	-0.127
Iso-butil	-0.127
n-amil	-0.160
Hexil	-0.155

En el caso de la pirita, el mecanismo de adsorción del colector, consiste en la oxidación del ion colector acompañado de la reducción de los oxihidróxidos de hierro tal como se muestra en la siguiente reacción (López et al., 2005):

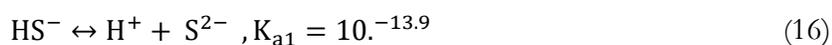
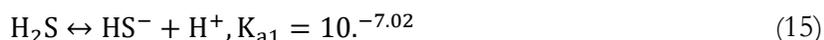


Diferentes estudios muestran que la flotación de pirita ocurre a valores de pH entre 3 y 9, y disminuye drásticamente cuando el pH se aleja de este rango. La depresión a valores de pH bajo 3 y sobre 9 se explica principalmente por la descomposición del xantato (Ball & Rickard, 1976; De Donato et al., 1989) y a pH mayores de 9, además de lo anterior, ocurre en primer lugar, la formación de una cubierta hidrofílica de hidróxido férrico en la superficie de la pirita, la cual previene la adsorción del colector, y en segundo lugar, la oxidación de pirita ocurre a potenciales más bajos que los de la oxidación del xantato a dixantógeno, por lo que a estos pHs se inhibe la formación de dixantógeno (Fuerstenau et al., 1985).

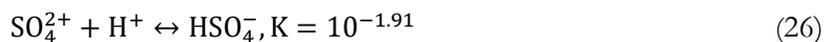
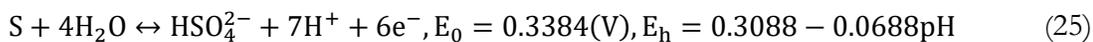
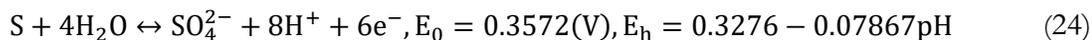
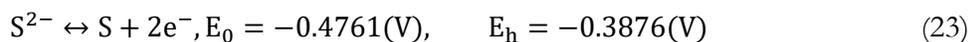
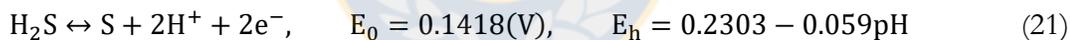
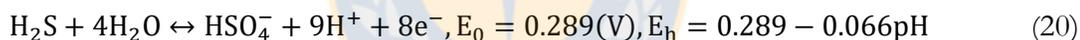
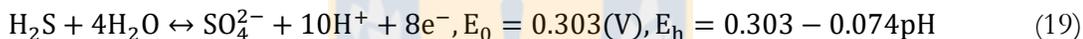
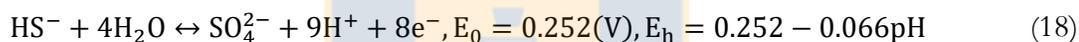
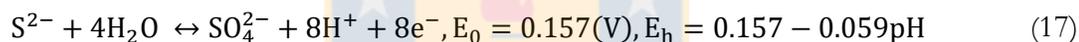
Diversos métodos se han empleado industrialmente para depresar pirita en los procesos de flotación. Usualmente la depresión de pirita en procesos de flotación de minerales de cobre en agua dulce se logra a valores de pH entre 10 y 11, mediante el uso de la cal como agente depresante. Sin embargo, esta depresión es también posible controlando el pH y la oxidación de la pulpa, empleando reactivos tales como los cianuros (cianuro de sodio) (He, 2006), ferrocianuros (ferrocianuro de potasio) y sulfitos (Fuerstenau et al., 1985) y algunos polímeros orgánicos (dextrina) (López et al., 2004).

Se conoce que el cianuro de sodio es un fuerte depresante de pirita, este reactivo se adsorbe en la superficie del mineral previniendo así la adsorción del colector. Sin embargo, se conoce que el uso de este a pesar de sus ventajas en procesos metalúrgicos, posee un gran impacto ambiental. De otro lado, se tienen los depresantes orgánicos, entre los que se encuentra la dextrina como depresante de pirita. El mecanismo de acción de este reactivo, aunque no es bien conocido, propone que involucra la interacción entre los hidroxilos de la glucosa y los sitios de hidróxido de hierro que se tienen en la superficie del mineral, la cual promueve la adsorción de dextrina y convierte la superficie de pirita, en una superficie altamente hidrofílica inhibiendo así su flotación. Sin embargo, a pesar de sus características depresantes de pirita se conoce también que la presencia de este reactivo podría afectar la recuperación de subproductos tales como molibdeno (López et al., 2004). Finalmente, se encuentran las especies sulfuro y sulfito como depresantes de minerales de sulfuro. Sin embargo, se conoce que sus interacciones se consideran complejas por lo que dependiendo de la química del ambiente en el cual se encuentre, estas pueden poseer características reductoras (Gaudin, 1957), oxidantes (Anon., 1971), lixiviantes (Adams & Matthew, 1981), precipitantes (Linkson, 1978) y acomplejantes (Gaudin, 1957; Leja, 1982).

El sulfuro de sodio, por ejemplo, a concentraciones elevadas resulta ser un depresor eficaz. Sin embargo, a bajas concentraciones este se utiliza comúnmente para activar la flotación de minerales de sulfuro oxidados (Fuerstenau, 1982; Chander, 1988; Dávila et al., 2011). Una contribución a la hidrofobicidad puede ser la producción de sulfuro y, contrario a ello, la producción de sulfatos puede contribuir a la hidrofiliidad. Las reacciones de hidrólisis del sulfuro de sodio y sus respectivas constantes de disociación se describen en las Ecuaciones (14) a (16) (Hu et al., 2009).



Las reacciones redox de las especies S^{2-} , HS^- y H_2S en solución y las relaciones Eh-pH se muestran en las Ecuaciones ((17) a (26) (Hu et al., 2009).



A partir de las ecuaciones descritas es posible construir el diagrama Eh-pH del sistema S-H₂O mostrado en la Figura 15, en ella se observa que a bajos potenciales redox se da la formación de sulfuro elemental lo que induce la flotación de pirita sin colector (Ecuación (22)), mientras que a altos potenciales, la especie dominante es el sulfato (SO_4^{2-}) la cual se asocia a la depresión de pirita (Hu et al., 2009).

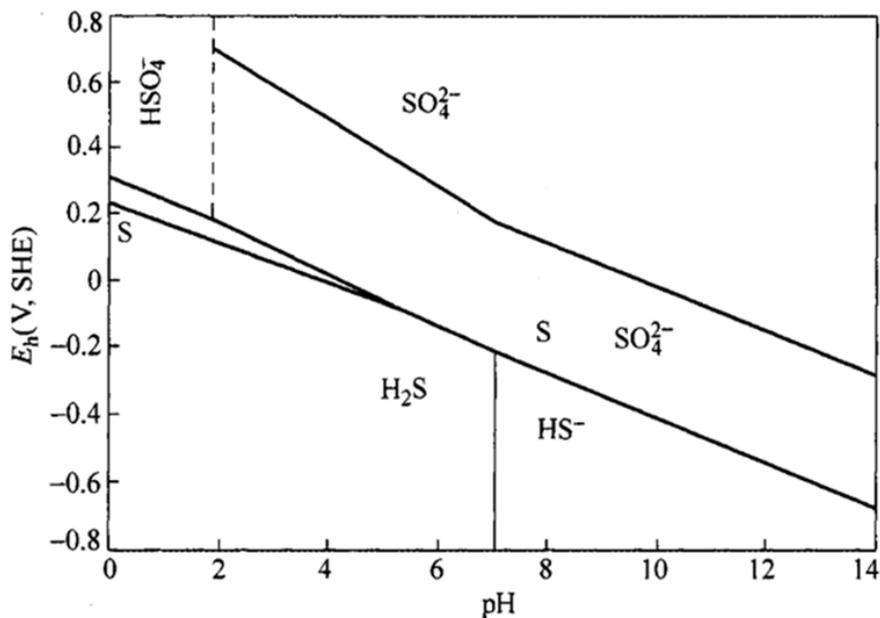
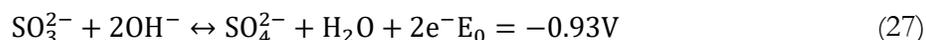


Figura 15. Diagrama electroquímico del sulfito de sodio con sulfuro elemental como fase metaestable. Líneas de equilibrio (líneas sólidas) corresponden a especies disueltas a 10^{-3} mol/L. (Hu et al., 2009).

Las especies como el sulfito (SO_3^{2-}), bisulfito (HSO_3^{-1}), metabisulfito ($S_2O_5^{2-}$) y el dióxido de azufre (SO_2) han sido ampliamente usadas para controlar la flotación de minerales sulfurados a valores de pH medianamente alcalinos. La explicación de la ocurrencia de ello se debe principalmente a las características reductoras de este tipo de compuestos inorgánicos (Chander, 1988; Kydros & Matis, 1995), lo que inhibe la formación del dixantógeno y posterior adsorción sobre las partículas de sulfuro. La Ecuación (27) muestra la reacción donde los iones sulfito, se oxidan a sulfato.



El potencial estándar de oxidación del sulfito es mucho menor que el del xantato (comparando la Ecuación (27) con los potenciales que se muestran en la Tabla 2), por lo que Fuerstenau, (1982), Hoyack & Raghavan (1987) propusieron que los iones de sulfito se adsorben en la superficie del mineral formando una capa hidrofílica, lo cual inhibe la adsorción del xantato. Sostienen también que el mecanismo de estos sulfoxi depresantes es principalmente debido a sus propiedades reductoras y no alguna adsorción selectiva de especies modificadoras. Por otro lado, Bayraktaret al., (1991) resumieron los mecanismos por los cuales los iones sulfito deprimen

gran variedad de minerales de sulfuro entre los que se encuentran la adsorción de iones sulfito en la superficie del mineral, consumo de oxígeno disuelto, formación de sales insolubles hidrofílicas con metales pesados de la pulpa, disminución del potencial (E_h) de la solución, descomposición del xantato en la solución o del metal xantato/dixantógeno formado en la superficie del metal. Uno o más de estos mecanismos puede darse en la depresión de pirita. Se ha observado además que dependiendo de las condiciones en las que se adicionan estas especies sulfoxi a la pulpa, estas tienen un mayor o menor efecto. Estudios desarrollados por Jones & Woodcock (1984) muestran que al variar la velocidad de adición de estos, ocurren cambios en la concentración de oxígeno y en el potencial redox. Este comportamiento se debe principalmente a la producción de iones sulfato y a la oxidación de los iones sulfito. Sin embargo, la velocidad de oxidación dependerá además de otros factores tales como, condiciones de pH, concentración de sulfito, entre otros.

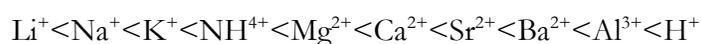
2.3 Efectos de la presencia de electrolitos en los procesos de flotación

2.3.1 Efecto de iones en la estructura del agua

Se conoce que la estructura del agua se asocia a iones que generalmente se catalogan como “makers” o “breakers”. Se consideran “breakers” a los iones que interrumpen la estructura de capas de agua, como el yodo (I) y el cesio (Cs^+) grandes iones inorgánicos, y “makers”, a los que promueven la estructuración de moléculas de agua, tales como el litio (Li^+), magnesio (Mg^{2+}), flúor (F) y cloro (Cl) pequeños iones inorgánicos (Hancer et al., 2001). El tipo de estructura que presenta la sal tiene una fuerte incidencia en la viscosidad. En general, se conoce que la viscosidad de una suspensión aumenta con la presencia de iones makers debido a que estas fortalecen los enlaces de agua y disminuye con la presencia de breakers debido a que los enlaces de hidrógeno son más débiles.

Por otro lado, se conoce que los iones cambian las fuerzas de interacción entre las partículas minerales y entre las partículas y los reactivos, por lo cual es importante considerar que la disposición particular de iones en la interfaz está fuertemente influenciada por la hidratación de iones. En general, la fuerza de enlace de los iones depende de su valencia, tamaño efectivo e hidratación y de las características del adsorbente (Wang et al., 2015). La teoría de

Gouy-Chapman predice que los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre las superficies sólidas cargadas. Sin embargo, el radio hidratado o bien la polarización del ion determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos los de menor radio hidratado debido a que la hidratación promueve un incremento del tamaño del ion y por lo tanto una reducción de la movilidad, por lo que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ion e inversamente proporcional al radio iónico (Tadros & Lyklema, 1967). Los iones divalentes son adsorbidos más fuertemente que los monovalentes. La serie liotrópica o de Hofmeister establece un orden prioritario de adsorción para los iones mono y divalentes, y es la siguiente (Carretero & Pozo, 2008):



La posición de los iones monovalentes y bivalentes en una serie combinada tiende a variar con la concentración y características del mineral en contacto. En el caso de sólidos hidrofílicos como la sílice, la adsorción de cationes no toma lugar en soluciones ácidas, cuando la atracción de estos cationes a la carga negativa de la sílice es muy grande. La razón es una fuerte hidratación de los cationes. Cuando el pH aumenta, los cationes comienzan a hidrolizarse y esto hace que la adsorción sea posible (James & Healy, 1972 a, b y c). De otro lado, en minerales naturalmente hidrofóbos como el talco, la situación es más complicada, pues estos cationes pueden interactuar tanto con la superficie del mineral como con la carga negativa del colector dado las características anisotrópicas de estos minerales (Parolis et al., 2008).

Otro punto interesante en relación a la presencia de iones en solución es la generación de productos de hidrólisis y/o precipitación de hidróxidos en la superficie de un determinado mineral. Se conoce que la adición de iones metálicos hidrolizables y la posterior formación de un hidróxido metálico en la superficie de las partículas contribuyen a una mejor floculación y deshidratación de minerales de arcilla como la caolinita y la esmectita además de otros minerales (Atesok et al., 1988; Manukonda & Iwasaki, 1987). En relación al proceso de flotación, diferentes estudios sustentan que la precipitación de estos hidróxidos puede causar una disminución en la superficie hidrofóbica de las partículas y por consiguiente comprometer la eficiencia de la adhesión partícula-burbuja (Koh et al., 2009; Schwarz & Grano, 2005) e igualmente puede llegar a alterar la carga superficial de las partículas y consecuentemente afectar la interacción entre las partículas y el colector, afectando la interacción partícula-burbuja (Ali et

al., 2000; Johansson & Pugh, 1992; Moolmsn et al., 1996; Bicak & Ekmekci, 2012; Farrokhpay & Ndlovu, 2013).

2.3.2 Efecto de iones en las propiedades de las partículas

Los primeros estudios de flotación en presencia de sales inorgánicas fueron obtenidos en carbón. En ellos se encontró que las altas concentraciones de iones aumentaban la flotabilidad de minerales naturalmente hidrófobos incluso en ausencia de colectores orgánicos. Este comportamiento fue atribuido inicialmente al fenómeno de que las sales favorecen la formación de espuma (Klassen & Mokrousov, 1963). Posteriormente, se propuso que la adsorción de iones reducía la estabilidad de las capas de hidratación y la doble capa eléctrica de las partículas por lo que aumentaba la hidrofobicidad favoreciendo su flotación (Klassen & Mokrousov, 1963; Blake & Kitchener, 1974). En relación a lo anterior, se han realizado diferentes estudios con el fin de sustentar estas teorías entre los que se encuentran los de Klassen & Mokrousov (1963), Laskowski & Iskra (1970) y Yoon & Sabey (1989), los cuales encontraron que el ángulo de contacto aumentaba en presencia de sales y a medida que aumentaba la concentración de la misma y que el aumento de este además dependía del tipo de sal empleada. Laskowski (1965) a través de estudios de flotación de carbón usando sales inorgánicas de sodio y potasio propuso que la doble capa eléctrica alrededor de las partículas se comprimía, resultando en el aumento de zonas hidrofóbicas en la superficie las cuales atraían las burbujas y favorecían su flotación. Igualmente, Yoon & Sabey (1989) encontraron que la compresión de la doble capa eléctrica por la presencia de sales mejoraba el proceso de adhesión partícula - burbuja debido a que la concentración de estas desestabilizaba las capas hidratadas de las partículas de carbón, facilitando el drenaje del film líquido que existía entre ellas y por lo que la cinética de flotación era más rápida en presencia de sales que en agua convencional, lo anterior fue también observado en los estudios de Li & Somasundaran (1993), Klassen & Mokrousov (1963).

Pugh et al. (1997) realizaron estudios donde lograron clasificar las sales en tres grupos en relación a la recuperación de carbón de la siguiente manera: Grupo A: $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$ y $LaCl_3$ alta respuesta de flotación; Grupo B: $NaCl$, $LiCl$, KCl , $CsCl$, NH_4Cl , los cuales presentan respuesta media; y Grupo C H_3PO_4 , baja respuesta de flotación, incluso a altas concentraciones de electrolito que se muestra en la Figura 16 (Paulson & Pugh, 1996; Pugh et

al., 1997). Contrario a lo anterior, se encuentran estudios realizados por Harvey et al. (2002), en donde la recuperación de carbón disminuía en presencia de bajas concentraciones de sales de sodio (NaCl) y magnesio (MgCl₂), esta observación fue inesperada basado en explicaciones previas. Sin embargo, los autores argumentaron que la compresión de la doble capa ocurría cuando se empleaban altas concentraciones de sales, en caso contrario, ocurrían otros efectos relacionados a la interacción de los iones con las burbujas los cuales afectaban la interacción con el mineral y por tanto debilitaba su flotación (Harvey et al., 2002).

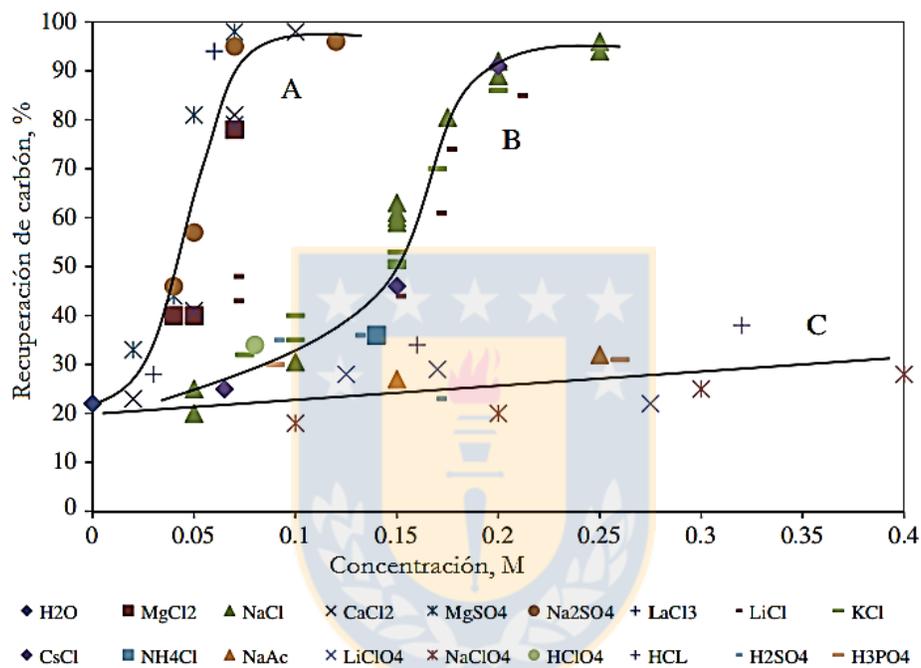


Figura 16. Recuperación de carbón con diferentes grupos de electrolitos (Pugh et al., 1997).

Por otro lado, estudios en minerales hidrofílicos como el cuarzo realizados por Onoda & Fuerstenau (1964) mostraron que la influencia de la concentración del electrolito dependía de la concentración del colector, debido a que encontraron que a bajas concentraciones de este reactivo se producía un claro efecto depresante del mineral en presencia de iones inorgánicos, mientras que a altas concentraciones este efecto era despreciable. Teniendo en cuenta estos resultados se encontró que los iones disueltos alteraban la carga superficial de las partículas, lo cual dificultaba la posterior interacción entre partículas-colector-burbuja (Ali et al., 2000; Johansson & Pugh, 1992; Bıçak et al., 2012; Farrokhpay & Zanin, 2012).

En relación a mezclas minerales, estudios de flotación de partículas finas de carbón en agua híper-salina y agua des-ionizada realizados por Wang & Peng (2013), encontraron que la salinidad promovía la contaminación del concentrado debido a la ocurrencia de agregación entre partículas hidrofóbicas y ganga como resultado de la fuerte interacción entre partículas. Corin et al. (2011) en cambio, encontraron que la separación de platino y talco se favorecía en presencia de sales debido a que la presencia de calcio y magnesio aumentaban la coagulación del talco por lo que se favorecía su depresión.

2.3.3 Efecto de iones en las propiedades de las burbujas

En el proceso de flotación convencional el tamaño de burbujas es determinado por el balance de ocurrencia de los fenómenos de ruptura y coalescencia de las burbujas las cuales se previenen con el empleo de un espumante (Laskowski et al., 2003). La mejor caracterización de los espumantes es por su concentración crítica de coalescencia (CCC), en el caso por ejemplo del MIBC en agua destilada el CCC es alrededor de 10 ppm, dado que a concentraciones mayores que este valor las burbujas son estables y no coalescen. Sin embargo, a diferentes porcentajes de sales Brine los tamaños de burbuja se mantienen estables indicando que en presencia de sales disminuye la coalescencia de burbujas (Figura 17).

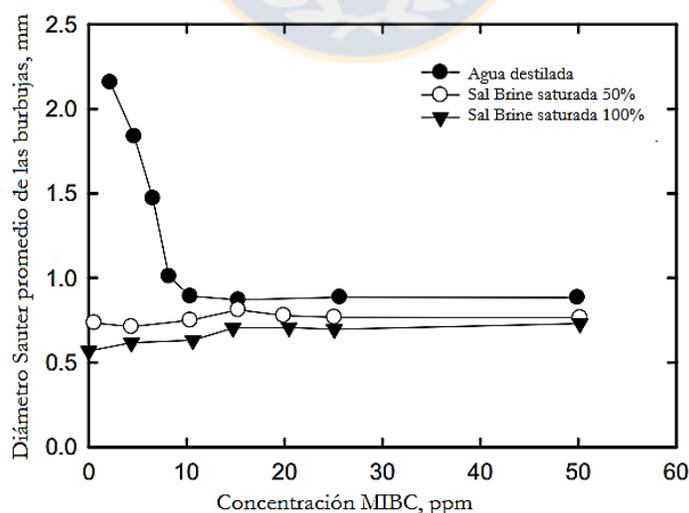


Figura 17. Diámetro Sauter promedio de burbujas como una función de la concentración del espumante (MIBC) y de la concentración de electrolitos. (Sal Brine: solución saturada de KCl+NaCl (6 mol/L) (Laskowski et al., 2003).

Frente a la explicación de la disminución de la coalescencia por la presencia de electrolitos Craig et al. (1993), sugieren que la coalescencia en agua pura es causada por una fuerte fuerza de atracción hidrofóbica, la cual se opone a la repulsión hidrodinámica existente permitiendo que estas colisionen. En presencia de electrolitos, en la interface aire/agua se encuentran iones los cuales reducen la atracción entre las burbujas evitando así la coalescencia entre ellas. Igualmente, Marruci & Nicodemo (1967) sustentan que los electrolitos aumentan las fuerzas repulsivas en la superficie de las burbujas, inhibiendo la coalescencia entre ellas. Lo anterior se sustenta luego de medir el tamaño de las burbujas en una columna, en presencia de diferentes electrolitos (KCl, KOH, KI, K₂SO₄, CuSO₄, K₃PO₄, AlCl₃ y Co(NO₃)₂). Igualmente, Lessard & Zieminski (1971) encontraron que cada tipo de sal poseía una concentración crítica a la cual la coalescencia de burbuja se veía reducida y mediante esta concentración era posible comparar la efectividad de una u otra sal.

Es importante notar que a pesar de que muchos autores proponen que las sales inhiben la coalescencia de las burbujas, se requieren altas concentraciones de sal para poder lograrlo, comparado con unas pequeñas partes por millón que requieren los espumantes (King, 1982). Las sales inorgánicas generalmente tienden a aumentar la tensión superficial mientras que los espumantes la reducen. En sistemas de dos fases (agua-gas), los iones inorgánicos usualmente no son capaces de formar espuma. Lekki & Laskowski (1972), observaron que sólo en presencia de partículas hidrofóbicas podrían llegar a formarse una espuma estable. En relación a la estructura y la estabilidad de la espuma es importante notar que la estabilidad depende del tipo y concentración del espumante e igualmente de la cantidad y naturaleza de las partículas suspendidas, en particular, partículas hidrofóbicas y tamaño (Johansson & Pugh, 1992; Schwarz & Grano, 2005). Sin dejar de lado otros parámetros de operación, tales como la calidad del agua, la dispersión del gas y el ángulo de contacto de las partículas que pueden afectar la estabilidad de la espuma.

De igual modo se han propuesto interacciones entre los espumantes y el agua salina. En relación a este tema, se encontró un punto al cual empleando altas dosis de espumante, la presencia de altas concentraciones de electrolitos lograba reducir la tensión superficial a un nivel inferior que los obtenidos en agua destilada (Figura 18).

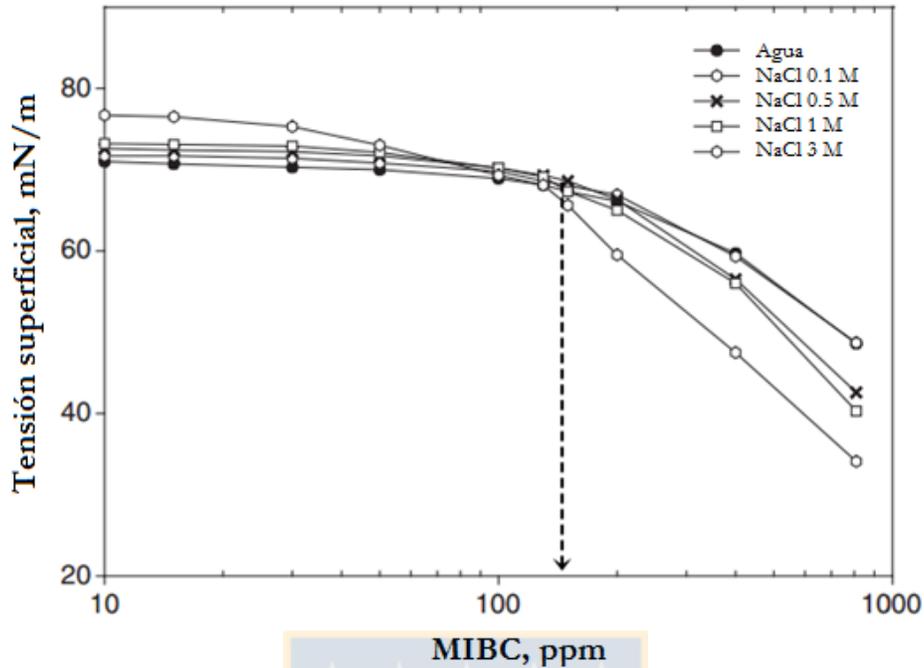


Figura 18. Efecto de la concentración de espumante MIBC en la tensión superficial de soluciones en presencia de diferentes concentraciones de NaCl (Castro et al., 2013).

2.4 Flotación de minerales cobre-molibdeno en agua de mar

2.4.1 Propiedades y características de agua de mar

La química del agua de mar es muy diferente a la del agua convencional. Por ejemplo, la total salinidad del agua convencional consiste principalmente de sulfatos, nitratos, magnesio, calcio y sodio y el pH típico es de 6.7 a 7.5. El agua de mar en cambio, es un sistema más complejo el cual posee alta concentración de iones y un pH natural alrededor de 7.8-8.2. El agua de mar está compuesta de agua pura en un 96.4% aproximadamente y de minerales disueltos en un 3.6 %. Del total de contenidos de compuestos inorgánicos presentes en el agua de mar, tres cuartas partes corresponden a cloruro de sodio (NaCl). La Tabla 3, presenta la composición típica del agua convencional usada en las plantas de beneficio y del agua de mar.

Tabla 3. Composición típica del agua convencional de proceso (Aaltonen et al., 2011) y del agua de mar (Floor, 2006).

Agua Convencional	
Especie Iónica	Concentración[ppm]
Nitrato, NO_3^-	21.3
Tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<5
Sulfato, SO_4	330.5
Amonio, NH_4^+	<1
Aluminio, Al^{3+}	<1
Magnesio, Mg^{2+}	47.4
Calcio, Ca^{2+}	77.0
Hierro, Fe^{2+}	<0.8
Sodio, Na^+	31.5
Agua de Mar	
Cloruro, Cl^-	19345
Sodio, Na^+	10755
Sulfato, SO_4	2701
Magnesio, Mg^{2+}	1295
Calcio, Ca^{2+}	416
Potasio, K^+	390
Bicarbonato, HCO_3^-	145
Bromuro, Br^-	66
Borato, BO_3^{3-}	27
Estroncio, Sr^{2+}	13
Fluoruro, F^-	1

Los gases disueltos en el agua de mar están en constante equilibrio con la atmósfera, pero sus concentraciones relativas dependen de la solubilidad de cada gas, la cual a su vez depende también de la salinidad y temperatura. A mayor salinidad la solubilidad de los gases disueltos baja debido a que más moléculas de agua se asocian a los iones de la sal, por lo que aumenta su densidad. La Tabla 4 muestra los gases presentes en el agua de mar, su concentración y los comparativos entre los porcentajes presentes en la atmósfera y en la superficie del agua de mar.

Tabla 4. Gases disueltos en agua mar (Floor, 2006).

Molécula de gas	% en la atmósfera	% en superficie del agua de mar	ppm en agua de mar
Nitrógeno, N_2	78	47.5	12.5
Oxígeno, O_2	21	36.0	7
Dióxido de carbono, CO_2	0.03	15.1	90
Argón, Ar	1	1.4	0.4

La Tabla 5 presenta algunas propiedades fisicoquímicas del agua de mar y el agua pura, entre las propiedades que se presentan en la tabla, se muestra que el agua de mar presenta una mayor densidad que el agua pura, lo cual es esperable, dado que cuando se agrega iones a un volumen fijo de agua la masa aumenta y por consiguiente su densidad también. Igualmente, la presencia de iones en el agua de mar genera una mayor conductividad y viscosidad, a pesar de que esta última propiedad sea más afectada por la temperatura. En relación al punto de congelamiento y el punto de ebullición estos disminuyen y aumentan, respectivamente, a medida que aumenta la concentración de las sales. La razón de ello se debe principalmente a que la presencia de iones en solución hace que sea difícil que las moléculas de agua se reorganicen y formen cristales e igualmente dificulta la colisiones entre las moléculas de agua, por lo que no libera tantas moléculas de vapor como lo hace el agua pura, y por tanto requiere de mayor energía (mayor temperatura) que el agua pura para ebullicir.

Tabla 5. Propiedades del agua de mar en comparación con las del agua pura. (Murray, 2004).

Propiedad	Agua de Mar (35%)	Agua Pura
Densidad 25°C, g/cm ³	1.0241	1.0029
Conductividad Específica a 25 °C, $\mu\text{S cm}^{-1}$	56000	0.055
Viscosidad a 25 °C, mPas	9.02	8.90
Presión de Vapor , 20 °C, mm Hg	17.40	17.34
Compresibilidad Isotérmica 0 °C, vol/atm	46.4×10^{-6}	50.3×10^{-6}
Punto de congelamiento, °C	-1.91	0.00
Tensión superficial a 25 °C, dyna cm ⁻¹	72.74	71.97
Calor específico a 17.5 °C, J g ⁻¹ °C,	3.898	4.182

2.4.2 Limitantes en la flotación de minerales de cobre-molibdeno en agua de mar

Presencia de cationes en solución

El agua de mar está compuesta de sales que pueden adsorberse en la superficie partículas minerales que posean una carga opuesta. La alta carga iónica de este medio puede afectar además la adsorción del colector en el mineral de interés o inducir heterocoagulación entre las partículas de mineral valioso y partículas finas de mineral arcilloso. James y Healy (1972 a, b, c) encontraron que la adsorción de los iones metálicos depende fuertemente de la capacidad de hidrólisis de los cationes. En el caso de partículas hidrofílicas, como es el caso de la sílice, la adsorción de los cationes no ocurre en soluciones ácidas cuando la atracción de estos cationes en la carga negativa de la sílice es muy grande, en cambio cuando el pH aumenta, los cationes se comienzan a

hidrolizar e hidratar de manera que las moléculas de agua orientan sus dipolos negativos hacia el catión de manera que se favorece la adsorción (James & Healy, 1972 a, b, c). Ozkan et al. (2009), encontraron que los iones de calcio y magnesio generaban heterocoagulación de partículas de sílice a pHs mayores de pH neutro, debido a que estas especies conforme aumentaba el pH, hidrolizaban y se adsorbían en las cargas negativas de la superficie de la sílice (Figura 19 y Figura 20).

La presencia de iones metálicos hidrolizables tiene un fuerte efecto en la floculación de las arcillas, debido a que tanto las partículas minerales como los polieléctrolitos a una condición específica de pH poseen cargas negativas las cuales favorece la deshidratación química. Mpofo et al. (2003), evaluaron el efecto de la adsorción química de los cationes hidrolizables de Mn^{2+} y Ca^{2+} en la superficie de caolinita, además de la interacción de las partículas, la floculación y la deshidratación en partículas de este mineral en presencia de los diferentes iones a pH 7.5 y 10.5. En este estudio encontraron que la adsorción de estos iones dependía fuertemente del tipo del catión y del pH y era influenciado por el límite elástico, la velocidad de sedimentación y la consolidación de las suspensiones de caolinita. La presencia de los cationes Mn^{2+} y Ca^{2+} por separado generaba una reducción en el potencial zeta como resultado de una adsorción específica de las cargas positivas de los productos de hidrólisis metálicos de la interfase caolinita –agua y esta adsorción generaba una disminución del esfuerzo de cedencia debido a que los primeros productos de hidrólisis de estos cationes se adsorbían en la superficie del mineral y generaban a un efecto floculante de la arcilla.

Igualmente, estudios realizados por Gan & Liu (2008) mostraron que la presencia de iones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) generaba una alta heterocoagulación entre la caolinita y el bitumen en un amplio rango de pH ente pH 4 y pH 12, debido a una disminución en la magnitud del potenciales zeta y a un aumento de la adsorción de cationes metálicos sobre ambos minerales.

Es posible que en agua de mar la presencia de diferentes cationes favorezca la coagulación de la ganga, pero igualmente durante la etapa colectiva la recuperación de minerales de cobre y subproductos puede verse afectada por fenómenos de heterocoagulación entre las partículas finas de arcilla y las partículas de mineral valioso de cobre y subproductos. En relación a la molibdenita, diferentes estudios muestran que en agua de mar, entre pH 9.5 y pH 10 ocurre una fuerte depresión de molibdenita, este comportamiento es ha atribuido principalmente a la presencia de cationes de magnesio (Mg^{2+}) y calcio (Ca^{2+}), mientras que se ha descartado que se

deba a la presencia de aniones como el SO_4^{2-} y el HCO_3^- (Castro et al., 1993; Laskowski & Castro, 2008; Castro, 2012a).

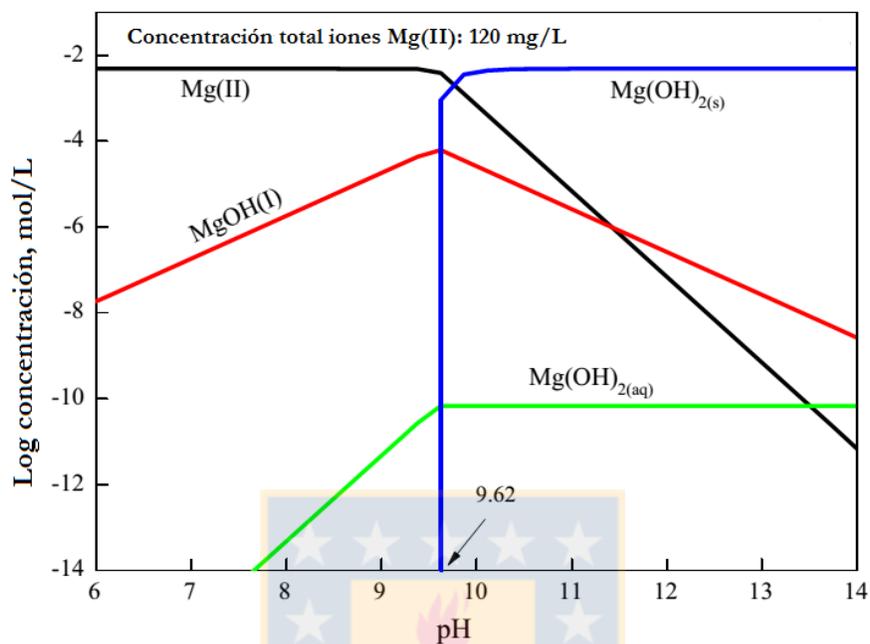


Figura 19. Diagramas de distribución de especies de calcio (Liu et al., 2015)

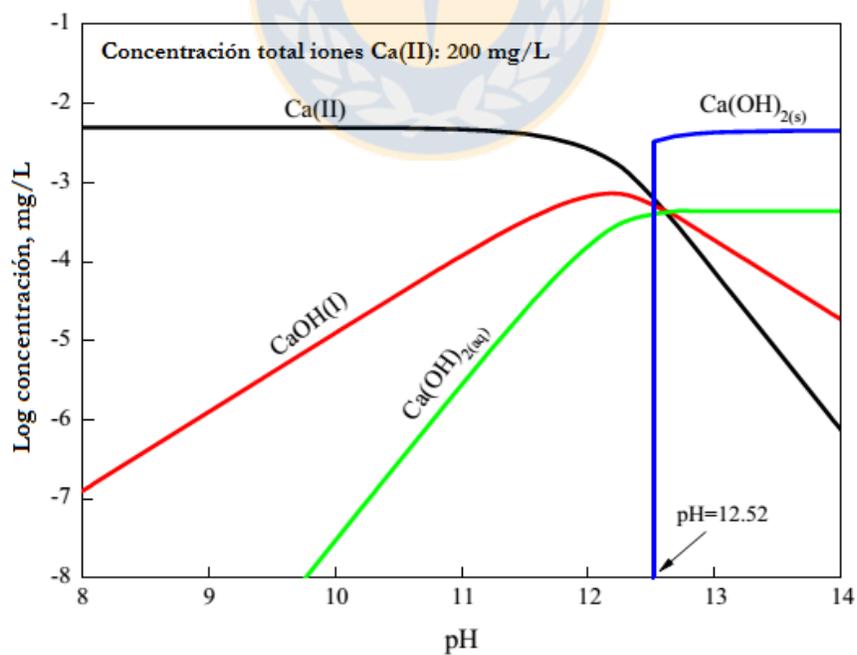
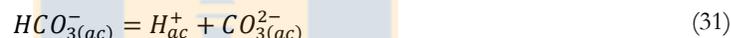
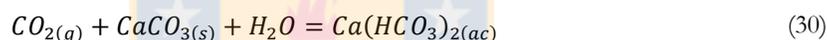
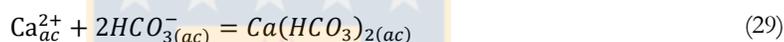


Figura 20. Diagramas de distribución de especies de magnesio (Liu et al., 2015)

Efecto buffer del agua de mar

La capacidad buffer representa cuanto ácido o base puede ser añadido a la solución sin presentar ésta una notable fluctuación en el pH. El agua de mar tiene un pH natural que varía entre pH 7.8 y 8.2. El pH es función de la temperatura, la salinidad y la presión parcial del CO₂ en la atmósfera. El agua de mar es una solución buffer debido a las sales de ácidos débiles que contienen carbono, boro, fósforo, arsénico y silicio. Los ácidos carbónico y bórico presentes en el agua de mar son suficientes para afectar la alcalinidad del medio y las altas dosis de cal empleadas para modificar el pH en el agua de mar se deben principalmente al efecto del par bicarbonato/carbonato (HCO₃/CO₃²⁻) proveniente del dióxido de carbono disuelto (CO_{2(ac)}) en el agua de mar. Las reacciones químicas asociadas a estos efectos se describen en las Ecuaciones (28) a (31).



El incremento en el pH del agua de mar reduce la presencia de iones H⁺ y, de acuerdo a la Ecuación (31), el equilibrio se desplaza hacia la derecha elevando la concentración de CO₃²⁻, por lo que una parte del Ca²⁺ precipitará como CaCO₃ según la Ecuación (28). Una reducción del pH, en cambio, produce un aumento de la concentración de iones H⁺, lo cual significa que la Ecuación (31) se desplazará hacia la izquierda produciéndose HCO₃⁻ y consecuentemente el equilibrio de la Ecuación (29) se desplaza hacia la derecha, disminuyendo la concentración de Ca²⁺ para favorecer la generación de Ca(HCO₃)₂. De esta manera, el calcio de la solución se estabiliza (Landeró, 2010). Las Ecuaciones(28) y (29) representan la precipitación de carbonato y bicarbonato de calcio en agua de mar. La formación de bicarbonato es el responsable de elevar el contenido de calcio en el agua de mar y evitar la precipitación de calcio según la Ecuación (28). La Ecuación (30) muestra la disolución de carbonato de calcio por efecto del CO₂. De acuerdo a lo anterior, para evitar el exceso de cal y preservar así los sub-productos molibdeno y oro en sistemas salinos, se tiene como principal desafío lograr depresar la pirita en agua de mar a pH levemente alcalinos (8.5-9.5).

Los procesos de flotación de cobre-molibdeno se llevan a cabo a valores entre pH 10 y pH 11 en presencia de cal con el objetivo de inhibir la flotación de pirita. Sin embargo, este proceso resulta poco favorable en este medio debido a que alcanzar este valor de pH conlleva a requerir altas cantidades de cal. La Figura 21. Consumo de cal en función del pH, para sistemas de flotación con distintas proporciones en volumen de agua de mar muestra como aumenta el consumo de cal a medida que aumenta la presencia de agua de mar.

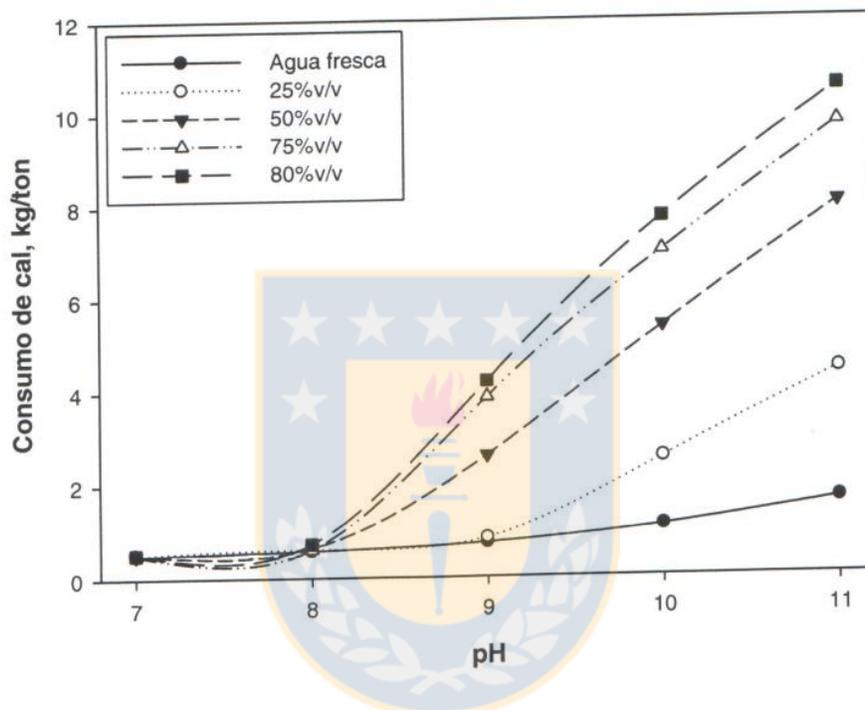


Figura 21. Consumo de cal en función del pH, para sistemas de flotación con distintas proporciones en volumen de agua de mar (Landeró, 2010)

Lo anterior es atribuido a que el sistema de carbonato además de los iones secundarios tales como magnesio, parecen consumir iones hidróxido, por lo que el consumo de cal resulta mayor. De otro lado, este medio evita la precipitación de la cal por lo que el efecto depresante de pirita de este reactivo en este medio resulta pobre y contrario a esto, las altas dosis empleadas pueden contribuir en cambio a una flotación inadvertida de este mineral en este medio (Parraguez & Bernal, 2009).

Capítulo 3 Metodología Experimental

Este capítulo se divide en dos secciones las cuales corresponden a: Materiales y Reactivos (Sección 3.1) y Equipos y Procedimientos (Sección 3.2).

La Sección 3.1 comprende la caracterización de los minerales empleados en las diferentes pruebas experimentales la cual incluyó diferentes métodos entre los que se encuentran análisis químico, difracción de rayos X (DRX), evaluación cuantitativa de minerales por microscopía electrónica de barrido (QEMSCAN) y análisis de tamaño de partícula mediante difracción láser (Sympatec's Helos-Rodos). Además de lo anterior, en el caso de la caolinita se encuentra también el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar el área superficial y la capacidad de intercambio catiónico de este tipo de mineral. Por otro lado, se describe los reactivos y sus respectivas dosis, además de los diferentes procedimientos empleados dependiendo del tipo de prueba a realizar y el tipo de mineral a tratar.

La Sección 3.2 describe los equipos y procedimiento experimental llevado a cabo dependiendo del mineral y del estudio a realizar. Las diferentes pruebas experimentales comprendieron pruebas de microflotación en Celda Partridge-Smith, mediciones de tiempo de inducción, turbidez, medidas de potencial redox y potencial zeta, además de análisis de adsorción mediante espectroscopía UV-Visible y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

3.1 Materiales y reactivos

3.1.1 Muestras minerales

Molibdenita

La muestra de molibdenita utilizada en el trabajo fue obtenida a partir de un concentrado comercial de molibdeno procedente de una planta concentradora Chilena. Dado que la muestra original de concentrado de molibdenita contenía reactivos residuales, esta requirió ser tratada a través de un proceso de lavado con éter etílico y sulfhidrato de sodio con el objetivo de remover reactivos orgánicos.

El procedimiento de lavado del concentrado de molibdenita consistió en dividir la muestra de molibdenita de granulometría $-75\ \mu\text{m}$ ($-200\#$) en dos muestras de 300 g las cuales eran mezcladas en un vaso precipitado de 700 mL con 300 mL de éter etílico concentrado al 99%. La suspensión obtenida era posteriormente agitada de manera constante bajo campana extractora durante 10 min, luego de lo cual el mineral era filtrado y secado a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, se realizaba el lavado con sulfhidrato de sodio (NaSH , $1 \times 10^{-4}\ \text{M}$), el cual consistía igualmente en cubrir el mineral con la solución, mezclar y agitar durante 10 min, para luego dejar reposar por 24 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo la solución era descartada y el mineral era lavado reiteradas veces con agua destilada con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de iones sulfhidrato. Finalmente, la muestra era secada en horno a 105°C y clasificada en la fracción de tamaño entre $-212/+75\ \mu\text{m}$ ($-70\#/+200\ \#$) la cual fue empleada para las pruebas de microflotación y tiempo de inducción. Es importante notar que la muestra de molibdenita empleada para medidas de potencial zeta correspondió a un mineral de alta pureza el cual fue molido en mortero de Agatha-Retsh hasta lograr un tamaño promedio de $16.5\ \mu\text{m}$ (Marvern Master Sizer 2000).

La muestra de molibdenita fue analizada mediante absorción atómica (Tabla 6). Los resultados obtenidos muestran que el mineral empleado en este estudio se encontraba principalmente constituido por molibdenita en un 84% y sus principales impurezas se asociaban con la presencia de calcopirita y cuarzo.

Tabla 6. Composición química de las muestras de molibdenita (Fuente: Elaboración propia).

Elemento	Molibdenita (-70/+200) %
Mo	51,00
Cu	1,56
Fe	0,55
S	21,57
Residuo	17,2

Calcopirita y pirita

Las muestras minerales de calcopirita fueron adquiridas a través de Ward's Natural Science y las de pirita eran procedentes de la ciudad de Copiapó, zona norte de Chile. Las muestras minerales de calcopirita poseían un tamaño inicial aproximado de 5x7 cm mientras que las de pirita poseían un tamaño máximo de 3x3 cm. En primera instancia se realizó una selección manual de las muestras minerales que poseían mayor pureza hasta lograr una muestra representativa de 5 kg de cada uno de los minerales. Las muestras fueron trituradas en seco hasta lograr un tamaño aproximado inferior a 1 cm y posteriormente molidas en mortero cerámico de manera manual, evitando cualquier tipo de contaminación, hasta obtener un producto final de molienda entre los tamices -70/+200 de la serie Tyler, correspondiente a un tamaño de partícula entre 212 μm y 75 μm . Seguidamente, fue eliminado la mayor cantidad de partículas magnéticas de las muestras mediante un equipo de separación de alta intensidad (Carp Co) y terminado este proceso, se tomaron muestras representativas de cada uno de los minerales para ser llevadas a análisis y el mineral restante fue dividido en cuatro muestras de 250 g aproximadamente las cuales fueron envasadas, selladas al vacío y almacenadas en un freezer con el fin de prevenir cualquier oxidación química del mineral. Las muestras de calcopirita y pirita fueron analizadas por absorción atómica, evaluación cuantitativa de minerales mediante microscopía electrónica de barrido QEMSCAN y difracción de rayos X (DRX) (Tabla 7) y su tamaño promedio de partícula fue determinado por difracción láser mediante el equipo Sympatec's Helos-Rodos. Los análisis indicaron que ambos minerales poseían una alta pureza, donde la muestra de pirita tenía 93 % y 5.6% de cuarzo y la muestra de calcopirita contenía 97% de calcopirita, 2% de pirita y 1% de cuarzo. En cuanto a su distribución de tamaño de partículas, el mineral de pirita presentó un tamaño promedio de 150 μm y la calcopirita de 113 μm .

Tabla 7. Composición mineralógica y química de las muestras minerales de calcopirita y pirita (Fuente: Elaboración propia).

Calcopirita		Pirita	
Difracción de Rayos X		Quemscan	
CuFeS ₂ (%)	97,1	FeS ₂ (%)	93,18
FeS ₂ (%)	1,8	CuFeS ₂ (%)	0,16
MoS ₂ (%)	0	MoS ₂ (%)	0,42
Cuarzo (%)	1,1	Cuarzo (%)	5,67
Otros (%)	0	Otros (%)	0,57
Análisis Químico			
Cu (%)	34,2	Fe (%)	48.05
Fe (%)	30,2	Cu (%)	0.16
S (%)	35,5	S (%)	49.76
Insolubles	0,1	Insolubles	1.2

Caolinita y montmorillonita

La muestra de mineral de caolinita fue adquirida a la Clay Minerals Society, Clay Source. La composición mineralógica fue determinada mediante difracción de rayos X (DRX), el área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Kelm & Helle, 2005), su morfología y tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción láser (Sympatec's Helos-Rodos) y su capacidad de intercambio catiónico (CEC) empleando acetato de amonio a pH 7 mediante el método descrito por Skinner et al (2001).

Los resultados obtenidos de composición mineralógica, mostraron una alta pureza del mineral de arcilla al estar compuesta de 96% de caolinita, 3% anatasa (octaedrita) y 1% de impurezas. En cuanto al tamaño de las partículas, los análisis de difracción láser mostraron un tamaño promedio de partícula menor de 4.4 μm y un tamaño máximo de 21 μm . Finalmente, en relación a su morfología, la imagen SEM (Figura 22) muestra que las partículas de caolinita poseen una forma laminar, las cuales se encuentran apiladas de manera aleatoria unas con otras. Lo anterior es de gran importancia debido a que en medio acuoso, estas partículas pueden desagregarse y dependiendo la solución, puede ocurrir la delaminación de estas partículas en un apilamiento más pequeño o incluso en láminas individuales.

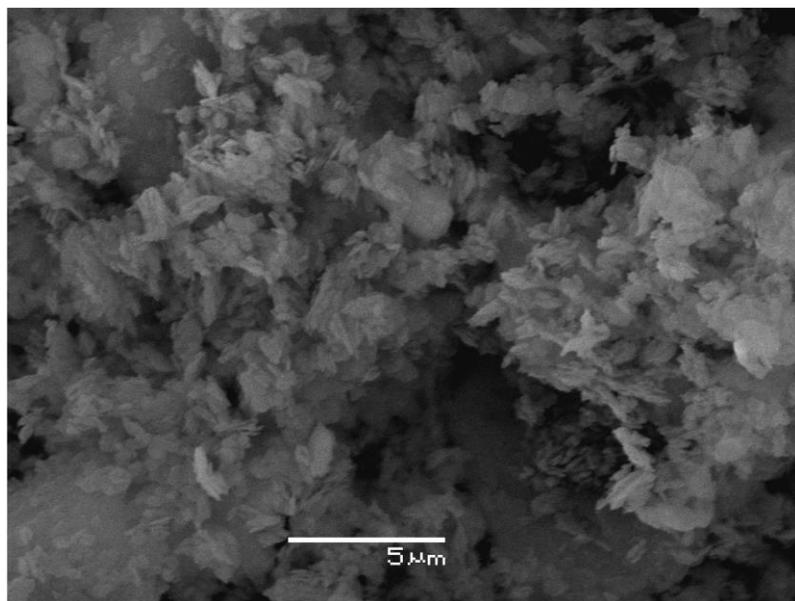


Figura 22. Imagen SEM de la muestra de caolinita procedente de Clay Minerals Society (Fuente: Elaboración propia).

Finalmente, en relación al área superficial y capacidad de intercambio catiónico, la caolinita presentó una alta área superficial ($180 \text{ m}^2/\text{g}$) dado su bajo tamaño de partículas y su morfología laminar, y una baja capacidad de intercambio catiónico (0.7 cmol/kg), debido a que este tipo de mineral de arcilla posee una pobre interacción restringida por los radicales OH^- situados en la superficie de los cristales y/o las uniones rotas de sus aristas.

3.1.2 Reactivos

Colectores, espumantes, depresantes y reguladores de pH

- Xantato Amílico de Potasio (KAX) (AERO® 350 Xhantate-CYTEC), previamente purificado (ANEXO 1), empleando una concentración de 40 mg/L (pruebas calcopirita) y 25 mg/L (pruebas piritita), las cuales se obtuvieron tomando la alícuota respectiva para una suspensión de 150 mL , de una solución stock de 1200 y 750 mg/L , respectivamente, la cual era preparada diariamente en un matraz de 100 mL agregando y mezclando 0.075g de colector KAX en 100 mL de agua destilada.

- Metil Isobutil Carbinol (MIBC) suministrado por CYTEC a una concentración de 25 mg/L (pruebas calcopirita) y 7 mg/L (pruebas pirita) y 15 mg/L (pruebas molibdenita), las cuales se obtuvieron tomando la alícuota respectiva, para una suspensión de 150 mL, de una solución stock de 210 mg/L, la cual era preparada diariamente en un matraz de 100 mL agregando y mezclando 0.021 g de MIBC en 100 mL de agua destilada, agua de mar o en la solución en presencia de iones, según el caso.
- MetaBisulfito de Sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - MBS (MERCK). La concentración empleada de MBS en las diferentes pruebas fue de 2 mg/L, esta concentración se obtuvo tomando la alícuota correspondiente para una suspensión de 150 mL, de una solución stock de 35 mg/L, la cual era preparada diariamente mezclando en un matraz de 100 mL, 0.035 g de MBS en 100 mL de agua destilada, agua de mar o en la solución en presencia de iones, según el caso.
- Reguladores de pH. Se emplearon ácido clorhídrico (HCl-0.15%) (MERCK) e hidróxido de sodio (NaOH-0.01M) (MERCK). Los cuales se preparaban diariamente en un matraz de 100 mL, mezclando separadamente 0.4 g de NaOH y 0.4 mL de HCl en 100 mL de agua destilada.

Soluciones

- Solución electrolítica 0.01M NaCl (MERCK) con una conductividad de 2.1 mS/cm, la cual era preparada diariamente en un matraz de 2 L, agregando y mezclando 1.17 g de NaCl en 2L de agua destilada.
- Agua de mar procedente de la playa Maule de Coronel-Chile, cuya conductividad eléctrica era de 43,8 mS/cm, la cual una vez colectada era filtrada mediante filtración al vacío.
- Las soluciones en presencia de diferentes cationes fueron preparadas en un matraz aforado de 2 L mediante la adición de sales de cloruro suministradas por MERCK bajo las siguientes concentraciones de iones de acuerdo al mineral de estudio: pruebas con molibdenita, emplearon sales de cloruro de sodio, calcio y magnesio a concentraciones 0.5M (NaCl) y 1×10^{-3} M (MgCl_2 y CaCl_2); pruebas con pirita, emplearon concentraciones de iones de sodio entre 2500

y 10700 ppm) potasio entre 100 y 400 ppm, magnesio entre 325 y 1300 ppm y calcio entre 100 y 400 ppm, igualmente, se empleó una solución 0.01M NaCl + Cationes, la cual poseía la solución electrolítica más las dosis máximas de los diferentes cationes estudiados (Mg^{2+} 1300 ppm, K^+ y Ca^{2+} 400 ppm y Na^+ 11000 ppm). Finalmente, las pruebas calcopirita-caolinita, emplearon sales de cloruro de los diferentes cationes a sus máximas concentraciones.

3.2 Equipos y procedimientos

3.2.1 Equipos

Celda Partridge-Smith

Las pruebas de flotabilidad realizadas a los diferentes minerales se realizaron en una celda Partridge-Smith de 150 mL (Figura 23). La celda se compone de tres partes principales: (1) Columna de vidrio la cual posee en la parte inferior una entrada de gas y una frita porosa para la generación de burbujas de gas, además de una abertura en la parte superior que permite la remoción de la espuma de manera manual; (2) flujómetro y columna estabilizadora de gas en donde se regula y controla el flujo de gas que entra a la celda; y (3) placa de agitación magnética, la cual permite mantener las partículas sólidas en suspensión durante el proceso de flotación.

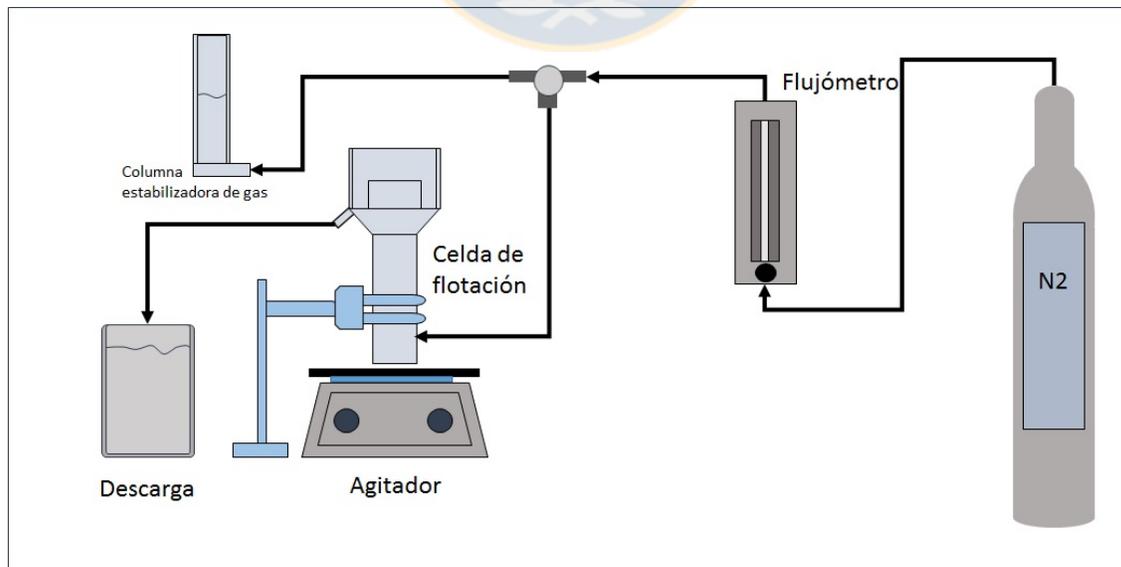


Figura 23. Esquemático del montaje de la celda de microflotación (Fuente: Elaboración propia).

Equipo de tiempo de inducción

Las mediciones de tiempo de inducción se realizaron utilizando la idea desarrollada por Sven-Nilsson (1934) y Glembotsky (1953), la cual se basa en determinar el tiempo de inducción a partir del contacto de una burbuja en un lecho homogéneo de partículas. Sin embargo, en este equipo se emplea un sistema de video asistido con el fin de supervisar el proceso de contacto burbuja-partícula, además de un sistema de procesamiento de datos de alta velocidad que controla con precisión el tiempo de contacto, permitiendo determinar de manera más exacta el tiempo de inducción. El esquema del equipo de tiempo de inducción se muestra en la Figura 24 y consta de los siguientes elementos:

- Celda de acrílico de 15 cm³, en donde se vierte la muestra y se genera un lecho homogéneo de partículas.
- Tubo capilar (0.89 mm x 1.33mm) conectado a una micro-jeringa Gilmont la cual permite generar burbujas de aire de tamaño controlable.
- Parlante (40-watt), el cual se encarga de generar un movimiento vertical que permite el contacto controlado de una burbuja de aire con un lecho homogéneo de partículas minerales en un tiempo de milisegundos (ms).
- Cámara CCD con lente de 40X para ayudar visualizar la posición exacta y el contacto entre la burbuja de aire y el lecho de partículas.
- Computador el cual permite los ajustes de los parámetros y al mismo tiempo la visualización de la burbuja y el lecho de partículas minerales mediante el programa “Induction 2009”.

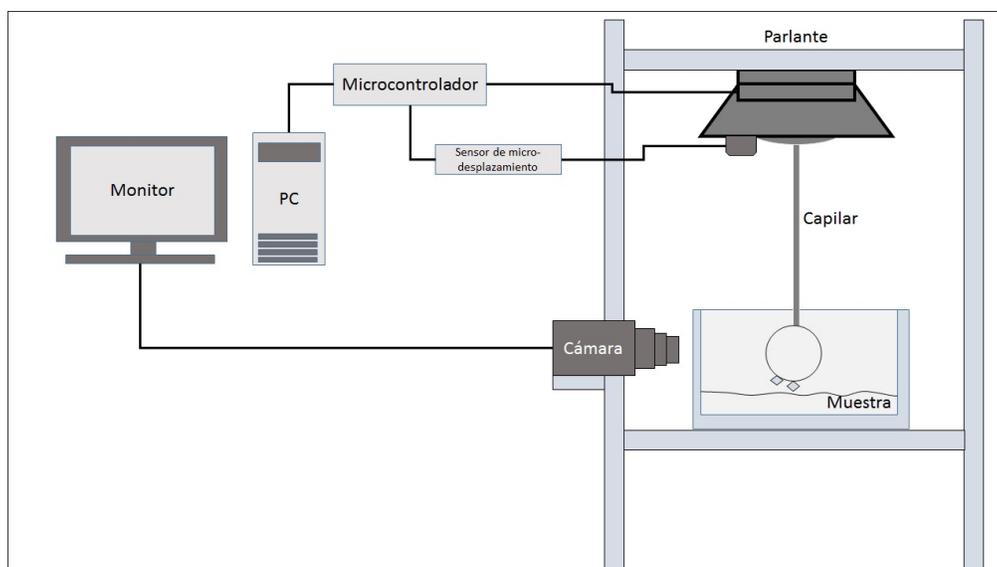


Figura 24. Esquema equipo tiempo de inducción (Fuente: Elaboración propia).

La Tabla 8 y Tabla 9 presentan los parámetros para la generación de una burbuja de un tamaño correspondiente a 1.288 mm y los parámetros a tener en cuenta al momento de iniciar una prueba de tiempo de inducción, respectivamente.

Tabla 8. Parámetros para generación de tamaño de burbuja de 1.288 mm (Fuente: Elaboración propia).

Recuadro de la burbuja	
Izquierda	215
Superior	147
Derecha	374
Inferior	267

Tabla 9. Parámetros para la medición de tiempo de Inducción (Fuente: Elaboración propia)

Descripción	Constantes
Tiempo de aproximación de la burbuja al lecho	2*
Tiempo de contracción de la burbuja desde el lecho	2*
Tiempo de contacto entre burbuja-lecho (t_c)	Variable
Amplitud (volt)	6

* Estos parámetros son modificados cuando el tiempo de contacto es superior a los 100 ms, es decir, comienza con 10 ms en vez de 2 ms.

Turbidímetro

Las mediciones de turbidez se realizaron utilizando el turbidímetro nefelométrico Hach 2100 N. La turbidez es generada por partículas de diferentes tamaños, que absorben o dispersan la luz, lo cual produce el característico aspecto lechoso en una solución. El turbidímetro se emplea para medir la intensidad de la luz dispersada o absorbida a 90 grados cuando un rayo de luz (de intensidad conocida) pasa a través de una muestra. La unidad de la turbidez medida de esta manera se denomina unidad nefelométrica de turbidez (NTU). El turbidímetro Hach tiene un rango de medición amplio de 0 a 10.000 NTU y requiere de una calibración previa, mediante estándares de formazina estabilizados y comercializados por Hach Company. Los puntos de calibración cubren todo el rango de medición del equipo e incluyen <math><0.1</math>, 20, 200, 1000, 4000 y 7500 NTU.

El sistema óptico nefelométrico del equipo consiste en una lámpara de filamento de tungsteno, una serie de lentes, una abertura para enfocar la luz y un sistema de medición con 4 detectores que no sólo permite mediciones nefelométricas (luz dispersa a 90°) y de transmisión, sino también mediciones de relación (método de relación) al poseer dos detectores de luz frontal y retrodispersada que reduce las interferencias causadas por la luz dispersa en el coloreado de las muestras (Figura 25).

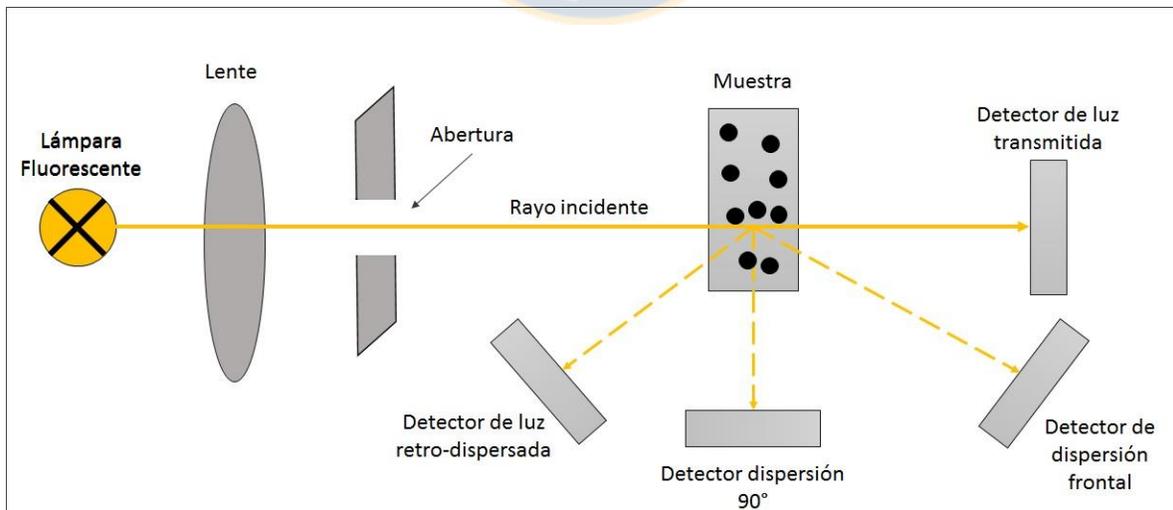


Figura 25. Esquemático del sistema óptico del turbidímetro Hach. (Adaptado de Engway (2015)).

Equipo de medición de potencial zeta

Las mediciones de potencial zeta se realizaron usando el equipo ZetaView (Particle Metrix Germany), instrumento microelectroforético. La movilidad electroforética de las partículas refleja la fuerza repulsiva de la carga iónica sobre la superficie de las partículas. En un equipo de electroforesis las partículas en suspensión se mueven dentro de un campo eléctrico aplicado y dependiendo de la polaridad de las partículas, estas se mueven hacia los electrodos de carga opuesta. El Zetaview se encuentra compuesto de un microscopio de dispersión láser y una cámara de vídeo, las cuales permiten determinar la dirección y distribución de la velocidad de las partículas bajo un campo eléctrico, lo cual conociendo la intensidad del campo eléctrico, permite determinar la movilidad electroforética y de acuerdo a ella, el equipo calcula automáticamente el potencial zeta mediante la fórmula de Smoluchowski (32):

$$v_E = \frac{\epsilon Z}{\eta} \quad (32)$$

Donde v_E es la movilidad electroforética; ϵ , es la constante dieléctrica; η , es la viscosidad de la suspensión y Z es el potencial zeta. La Figura 26 muestra una sección transversal del medidor ZetaView junto con las capturas de pantalla típicas de vídeo y salidas gráficas. El instrumento consta de una celda de cuarzo, un láser y una unidad de imagen microscópica con cámara de vídeo.

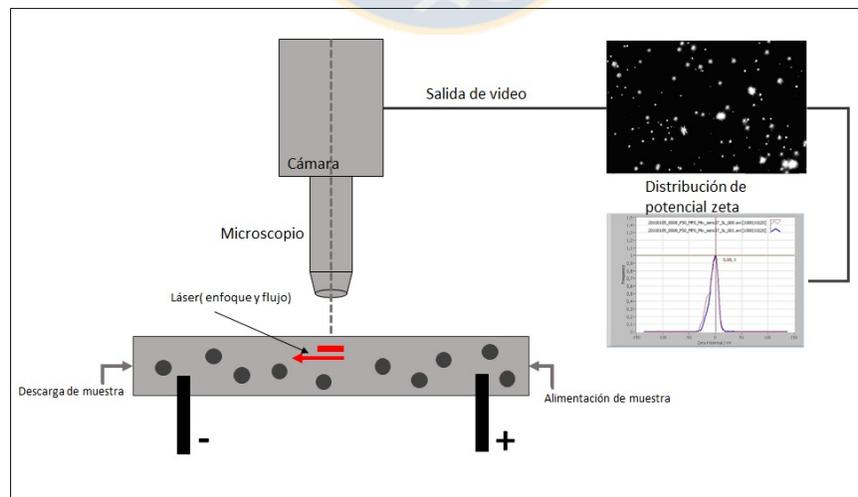


Figura 26. Esquema de la sección transversal del equipo de electroforesis Zetaview con las capturas de vídeo y salidas gráficas (Adaptado de Engwayu (2015)).

Espectrofotómetro UV-Visible

Las mediciones UV-Visible se realizaron en el espectrofotómetro UV-Visible de doble haz - Agilent Cary serie 300, el cual permitía un barrido de longitudes desde 190 nm hasta 900 nm, con una anchura de banda de 2 nm. La Figura 27 muestra un esquemático de un espectrofotómetro convencional de haz simple. Los principales componentes de un espectrofotómetro, los cuales corresponden a una fuente de luz (lámpara de deuterio y tungsteno), monocromador (filtros, prismas, redes de difracción), compartimiento para disponer las cubetas (vidrio, cuarzo o plástico), detector de luz con amplificador de señales luminosas en señales eléctricas y un sistema de lectura de datos. La luz policromática de la fuente se enfoca sobre la rendija de entrada de un monocromador, que transmite selectivamente una estrecha banda de luz. Esta luz, entonces, atraviesa el área de muestra hasta el detector. La absorbancia de la muestra se determina midiendo la intensidad de luz que alcanza el detector en el blanco y la intensidad de la luz que alcanza el detector después de atravesar la muestra. El cual mediante el sistema de lectura de datos genera un gráfico de esta relación en función de la longitud de onda.

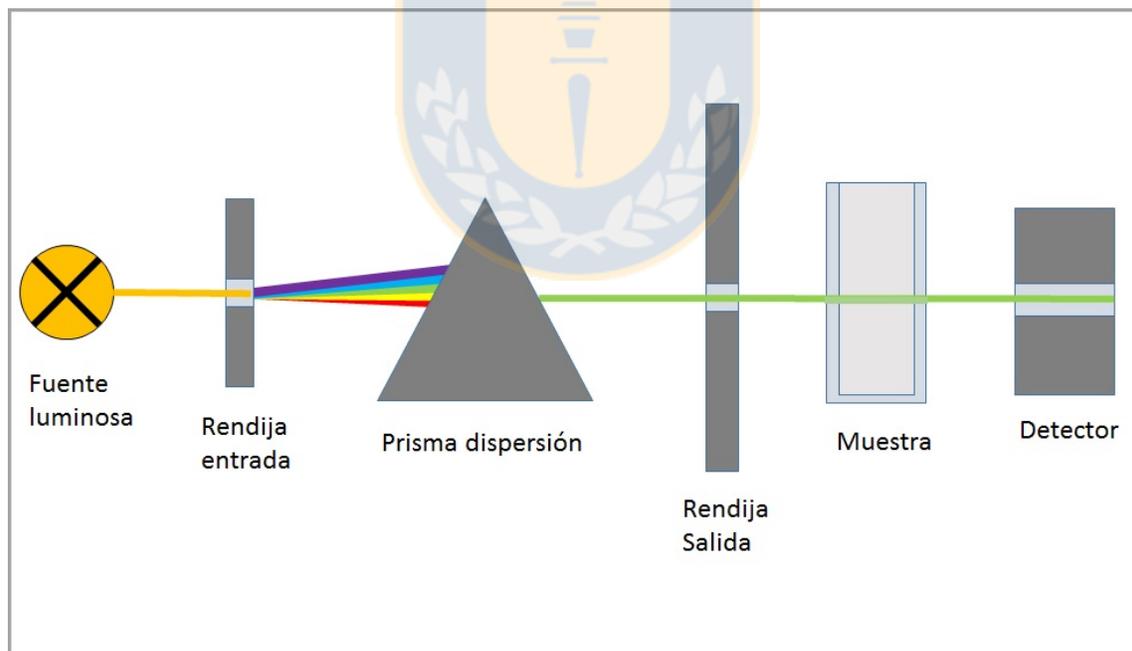


Figura 27. Esquema de un espectrofotómetro convencional de haz simple (Fuente: Elaboración propia).

El equipo al ser de doble haz posee un doble compartimento para disponer dos cubetas de cuarzo rectangulares de espesor 1 cm y volumen de 10 mL, lo cual permite al momento de la lectura eliminar toda señal diferente a xantato mediante la lectura simultánea del blanco y la muestra problema. Las diferentes mediciones se realizaron en el modo absorbancia y entre un rango de longitud de onda entre 200 nm y 450 nm. Las curvas de calibración también llamadas líneas de Beer-Lambert fueron elaboradas empleando una concentración de KAX de 0 a 25 mg/L y una longitud de onda fija de 301 nm, a la cual se encuentra el peak característico del xantato (ANEXO 2). Los diferentes parámetros eran fijados mediante el software Cary-WinUV en donde mediante el modo “scan” se analizaba las diferentes soluciones problemas y con el modo “concentration” se generaba la diferentes curva de calibración, para así finalmente, entregar el espectro obtenido bajo el rango determinado o la curva de calibración, según fuera el modo seleccionado.

Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectrofotometría infrarroja está basada en la espectroscopia molecular cuyo principio básico es que las moléculas absorben energía de la luz a longitudes de ondas específicas, las cuales son conocidas como frecuencias de resonancia (vibración). Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos bajo diferentes condiciones experimentales y permite además obtener información sobre las especies químicas adsorbidas sobre la superficie del mineral. De acuerdo a lo anterior, este análisis se realizó con la intención de evaluar la adsorción de xantato en la superficie de pirita cuando se poseen diferentes medios.

El espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) utilizado consta de los siguientes elementos básicos: fuente luminosa, interferómetro, detector y computador, tal como se observa en la Figura 28. Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser

constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector. Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de camino óptico de los dos haces es cero. Si el espejo se desplaza una distancia $x/2$, entonces la intensidad es registrada por el detector y esta se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma para pasar del dominio del tiempo al dominio de frecuencia mediante una conversión matemática debido a que después de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas. Es decir, la distancia x y la frecuencia ν pasan a ser variables discretas $n\Delta x$ y $k\Delta \nu$.

En este estudio se empleó un espectrofotómetro FTIR Spectrum 400- Perkin Elmer con una fuente de luz infrarroja la cual realizó un barrido desde 750 a 4000 cm^{-1} bajo un intervalo de 4 cm^{-1} y una resolución de 8 cm^{-1} .

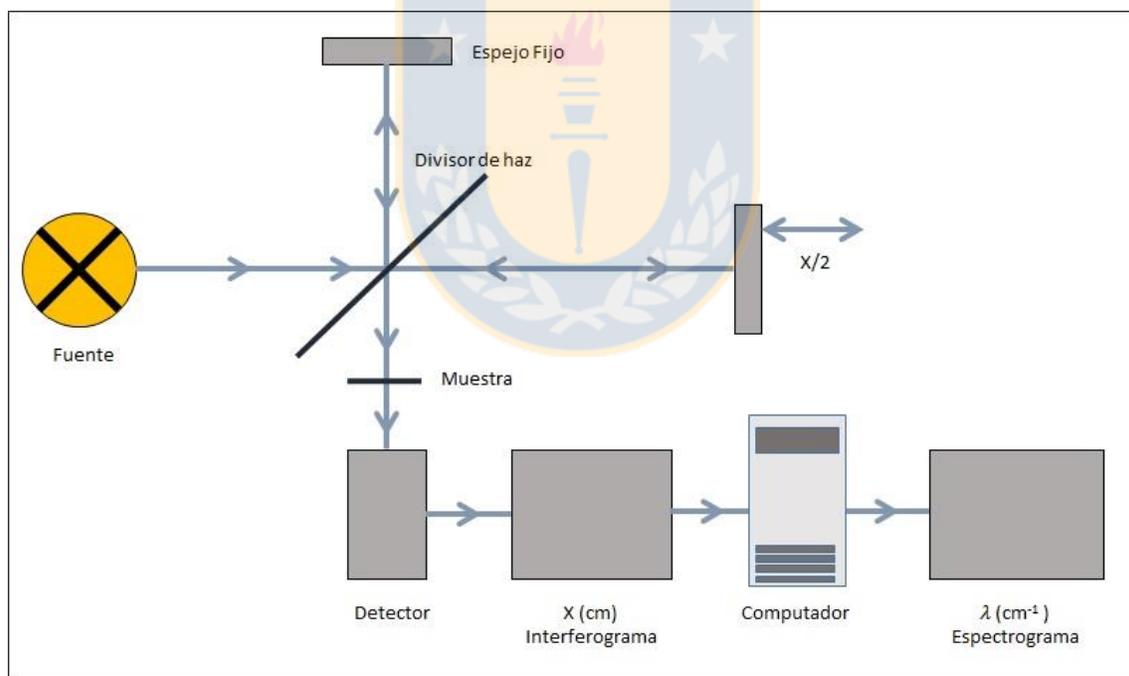


Figura 28. Esquema de un espectrofotómetro infrarroja con transformada de Fourier (Fuente: Elaboración propia).

3.2.2 Procedimientos

Flotabilidad de molibdenita en agua fresca y agua de mar; efecto de iones de calcio y magnesio

Con el fin de evaluar el efecto del agua de mar y la presencia de los iones calcio y magnesio en la recuperación de molibdenita se realizaron pruebas de microflotación en la celda Partridge-Smith en función del pH (4.5 - 11.5), utilizando diferentes medios acuosos tales como solución 0.01M NaCl, sales de cloruro (0.5M NaCl, MgCl₂ y CaCl₂ [1x10⁻³M]) y agua de mar. Es importante notar que las diferentes pruebas fueron realizadas en presencia de espumante MIBC (15 mg/L). Las pruebas comenzaban mezclando 1 g de molibdenita en un vaso precipitado con 150 mL de solución acuosa, agitando y manteniendo el pH en el valor predeterminado mediante adiciones de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M) según el caso, durante 3 min. Posteriormente, se agregaba el espumante (MIBC-35 mg/L) a la suspensión, y seguidamente, esta se trasladaba a la celda Partridge-Smith de 150 mL, dando paso a la flotación mediante la entrada de nitrógeno en la celda a un flujo de 75 cm³/min. El tiempo total de flotación fue de 2 min con remoción de espuma cada 10 s. y el nivel de pulpa dentro de la celda se mantuvo constante a través de adiciones sucesivas de solución, la cual tenía la misma composición y pH que la solución original. Terminado el periodo de flotación, los concentrados y colas eran filtrados mediante vacío y secados en horno a 100 °C durante 30 min, para finalmente ser pesados y calcular el porcentaje de recuperación de molibdenita de acuerdo a la Ecuación (33).

$$\%R = \frac{M_c}{M_c + M_t} \times 100 \quad (33)$$

Donde R es la recuperación, M_c masa de concentrado y M_t masa de cola

Flotabilidad de calcopirita en presencia de arcillas

Se evaluó la recuperación de calcopirita en función del pH (entre 8 y 11), en presencia y ausencia de caolinita en diferentes soluciones tales como 0.01M NaCl, agua de mar y en sales de cloruro que contenían 11000 ppm Na⁺, 400 ppm K⁺, 1300 ppm Mg²⁺ y 400 ppm Ca²⁺, que son las concentraciones correspondientes de estos cationes en el agua de mar. Es importante notar

que las diferentes pruebas fueron realizadas en triplicado y requirieron de la adición de colector (40 mg/L KAX) y espumante (25 mg/L MIBC).

Las pruebas comenzaban con una etapa de acondicionamiento la cual consistía en preparar una suspensión de 1000 mg/L de caolinita mezclando 1 g de calcopirita y 150 mg de caolinita en vaso precipitado con 140 mL de solución, agitando y manteniendo el pH en el valor predeterminado mediante adiciones de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M) según el caso, durante 5 min. Pasado este periodo, se agregaron a la suspensión los reactivos, colector (KAX, 40 mg/L) y espumante (MIBC, 25mg/L) manteniendo la agitación y el pH en el indicado durante 2 min. Posteriormente, la suspensión se trasladaba a la celda Partridge-Smith de 150 mL dando paso a la flotación, manteniendo el mismo procedimiento realizado en pruebas de microflotación en molibdenita. Logrado lo anterior, el concentrado y cola eran pasado por un tamiz malla #400 para eliminar la caolinita y retener la calcopirita presente en ambas muestras y seguidamente eran filtrados mediante vacío y secados en horno a 100 °C durante 30 min, para finalmente ser pesados y calcular el porcentaje de recuperación de calcopirita de acuerdo a la Ecuación ((33).

Flotabilidad de pirita en agua fresca y agua de mar; efecto de cationes relevantes del agua de mar

Con el fin de analizar el efecto que tienen los iones presentes en el agua de mar (sodio (Na⁺), potasio (K⁺), magnesio (Mg²⁺) y calcio (Ca²⁺)) en la recuperación de pirita, se llevaron a cabo pruebas de microflotación a pH 8 y 9, bajo diferentes concentraciones de estos cationes hasta llegar a la concentración presente en agua de mar, dependiendo el catión (Tabla 10).

Tabla 10. Pruebas de microflotación de pirita en presencia de cationes presentes en el agua de mar (Fuente: Elaboración propia).

	Ca ²⁺ [ppm]	Mg ²⁺ [ppm]	Na ⁺ [ppm]	K ⁺ [ppm]
1	100	325	2675	100
2	200	650	5350	200
3	300	975	8025	300
4	400	1300	10700	400

La etapa de acondicionamiento comenzaba vertiendo 140 mL de solución con el catión correspondiente en un vaso precipitado agitando y manteniendo el pH en el valor predeterminado mediante adiciones de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M) según el caso, durante 2 min. Seguidamente, 1 g de pirita era agregado a la solución, manteniendo agitación y pH en el predeterminado durante 5 min, y transcurrido este tiempo, los reactivos colector (KAX, 25 mg/L) y espumante (MIBC, 7 mg/L) eran agregados a la suspensión, la cual era agitada nuevamente por 5 min. Posteriormente, la suspensión se trasladaba a la celda Partridge-Smith de 150 mL y se daba paso a la flotación, conservando el mismo procedimiento descrito en pruebas de microflotación en molibdenita. Finalmente, los concentrados y colas eran filtrados mediante vacío y secados en horno a 100 °C durante 30 min, para luego ser pesados y calcular el porcentaje de recuperación de pirita de acuerdo a la Ecuación (33).

Flotabilidad de pirita en agua de mar y efecto del metabisulfito de sodio como depresante

El programa experimental llevado a cabo en esta etapa consideró la realización de pruebas de microflotación de pirita en presencia de colector tipo de colector (xantato amílico de potasio (KAX - 25 mg/L), bajo distintas condiciones de pH (entre 4 y 10) y orden de adición del agente depresante metabisulfito de sodio (MBS - 2 mg/L). La Tabla 11 muestra las condiciones y pruebas realizadas (medios, pHs y orden de adición de reactivos). Es importante notar que las diferentes pruebas se realizaron en presencia de espumante MIBC (7 mg/L), nitrógeno como fase gaseosa (75 cm³/min) y cada una de las condiciones fue realizada por duplicado.

Tabla 11. Programa de pruebas de microflotación para MBS como depresante de pirita (Fuente: Elaboración propia)

Medio	pH	Prueba
NaCl 0.01M o Agua de Mar	4	Py + Colector
	6	Py + MBS+ Colector
	8	Py + Colector+ MBS
	10	

La etapa de acondicionamiento para las diferentes pruebas consistió en generar 150 mL de suspensión utilizando 1 g de muestra mineral de la siguiente manera, dependiendo la prueba a realizar:

- **Pruebas sin MBS:** Las pruebas comenzaban vertiendo 140 mL de solución (0.01 M NaCl o agua de mar), acondicionando y ajustando el pH en el predeterminado mediante la adición de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M) según el caso, durante 2 min., seguidamente, se agregaron los reactivos, colector (KAX, 25 mg/L) y espumante (MIBC, 7 mg/L) manteniendo agitación y pH por 3 min más. Transcurrido este tiempo, 1 g de pirita era agregado a la solución, agitando finalmente durante 5 min.
- **Pruebas con adición de MBS después del colector:** Las pruebas mantuvieron el mismo proceso descrito en Pruebas sin MBS. Sin embargo, transcurrido el tiempo posterior a la adición del mineral, se adicionó el reactivo MBS a la suspensión, la cual fue agitada durante 5 min más, procurando mantener el pH constante al valor predeterminado.
- **Pruebas con adición de MBS antes de colector:** Las pruebas comenzaban vertiendo 140 mL de solución (NaCl 0.01M o agua de mar) en un vaso precipitado, agitando y ajustando el pH durante 2 min, transcurrido este tiempo, 1 g de pirita era agregado a la solución, manteniendo agitación por 3 min más. Seguidamente, se adicionaron los reactivos MBS (2 mg/L), agitando durante 5 min, y finalizado este tiempo, se agregaron los reactivos, colector (KAX, 25 mg/L) y espumante (MIBC, 7 mg/L) en la suspensión, la cual era agitada nuevamente por 5 min. Procurando en cada una de las etapas mantener el pH constante mediante la adición de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M), según el caso.

Finalizada la etapa de acondicionamiento, las diferentes suspensiones eran trasladadas a la celda Partridge-Smith de 150 mL dando paso a la flotación, empleando el mismo procedimiento descrito en pruebas de microflotación en molibdenita.

Mediciones de tiempo de inducción

Las mediciones de tiempo de inducción se realizaron con la finalidad de evaluar el efecto que poseen el pH, la presencia de cationes en solución y del depresante MBS en el proceso de adhesión partícula-burbuja para cada mineral y estudio en particular.

El tiempo de inducción se determinó utilizando la idea desarrollada por (Glembotsky, 1953) donde una burbuja fresca generada en un tubo capilar, es empujada en contra de un lecho

de partículas (Figura 29) contenido en una celda de 15 cm³. El contacto lecho-burbuja se mantiene por un tiempo medido y controlado (t_c) y posteriormente, la burbuja se separa del lecho de partículas y se observa a través de un microscopio el número de partículas adheridas a las burbujas, con el fin de determinar si durante el tiempo de contacto ocurrió adhesión efectiva (Figura 29. Esquema de medición del tiempo de inducción.c). Este proceso se repite 10 veces en diferentes posiciones del lecho de partículas y se determina el número/porcentaje de contactos exitosos. Luego se repite el proceso a diferentes valores de tiempos de contacto. El resultado final de la prueba es una correlación entre el porcentaje de contactos exitosos (N_{sc}) y el tiempo de contacto medido (t_c). El tiempo de inducción corresponde al tiempo de contacto al cual el 50 % de los contactos son exitosos. Los datos experimentales se ajustan utilizando la Ecuación (34).

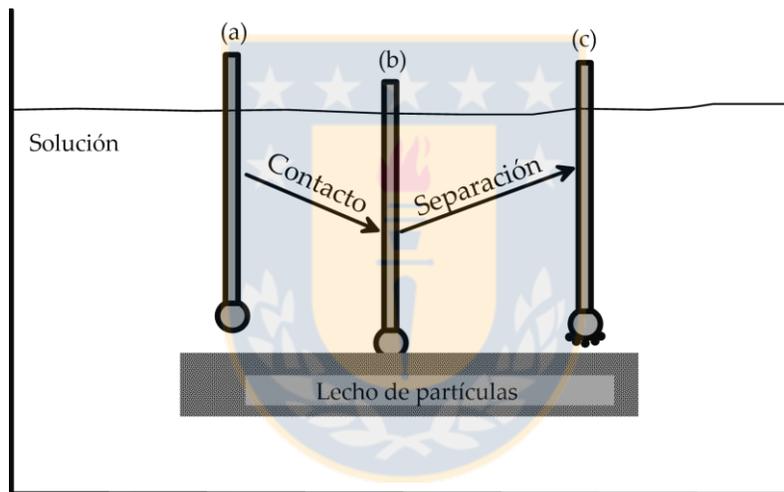


Figura 29. Esquema de medición del tiempo de inducción (Gutierrez, 2016).

$$N_{sc} = k_1(1 - \exp(-K_2 t_c^{k_3})) \quad (34)$$

Donde N_{sc} : número de contactos efectivos, t_c : tiempo de contacto, y k_1, k_2 y k_3 : constantes.

El lecho de mineral utilizado en estas pruebas requirió de una etapa previa de acondicionamiento, el cual mantiene el mismo procedimiento realizado en las pruebas de microflotación para cada mineral y estudio en particular. Sin embargo, en este caso la suspensión se acondiciona en ausencia de espumante y se emplean 2 g de muestra mineral. Logrado lo anterior, se procedió a la generación del lecho y se realizaron las diferentes medidas variando el

tiempo de contacto controlado para así determinar el tiempo de inducción de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

La Tabla 12 presenta las condiciones y experimentos realizados. Es importante notar que para las diferentes pruebas no se empleó espumante debido a que se quería analizar principalmente el efecto de las arcillas, la presencia de iones y el efecto del depresante MBS en la interacción burbuja-mineral y para ello se requirió, en el caso de la calcopirita y la pirita el uso de colector KAX a concentraciones de 40 mg/L y 25 mg/L, respectivamente. De otro lado, en el caso de las pruebas realizadas con iones en calcopirita y pirita, se emplearon las concentraciones máximas de los iones, las cuales fueron correspondientes a: sodio (10700 ppm), potasio (400 ppm), magnesio (1300 ppm) y calcio (400 ppm). Finalmente, en relación a la preparación de las diferentes suspensiones, en los diferentes experimentos se mantuvo el mismo procedimiento de acondicionamiento descrito en pruebas de microflotación para cada mineral dependiendo de las condiciones y mineral a tratar.

Tabla 12. Programa de pruebas de tiempo de inducción de minerales bajo ciertas condiciones (Fuente: Elaboración propia).

Prueba	pH	Condiciones	Medio
Molibdenita	pH 5 a pH13	Moly	Agua destilada MgCl ₂ [1x10 ⁻³ M] CaCl ₂ [1x10 ⁻³ M] Agua de mar
calcopirita-caolinita	pH 8 a pH 11	CPY+KAX CPY + KAX+ Caolinita	NaCl [0.01 M] Slnes con iones Agua de mar
Pirita	pH8 y pH9	Py + KAX	NaCl [0.01 M] Slnes con iones Agua de mar
Efecto del MBS en la pirita	pH 6 y pH 8	Py+KAX Py+MBS+KAX	NaCl [0.01 M] Agua de mar

Mediciones de turbidez

Las medidas de turbidez se realizaron con el fin de evaluar efectos de heterocoagulación entre la calcopirita y minerales de arcilla en diferentes medios (0.01 M NaCl y agua de mar) y conocer el efecto de la presencia de diferentes cationes en solución en la recuperación de calcopirita en presencia de arcilla.

Esta técnica fue validada en un estudio previo en donde se evaluó el efecto depresante de la caolinita y la esmectita en la flotabilidad de la calcopirita en una solución electrolítica de cloruro de sodio 0.01M (Uribe et al., 2016). Este método asume que la heterocoagulación entre las partículas de calcopirita y arcilla ocurren en los procesos de acondicionamiento y mezcla, por lo que si la suspensión es dejada en reposo por un tiempo (5 min), las partículas de calcopirita (p_{80} entre 100 μm) se asentarán y llevarán consigo minerales de arcilla adheridas en su superficie tal como se describe en la Figura 30. Como resultado del proceso de heterocoagulación se espera que la turbidez de la mezcla (T2) sea menor que la turbidez obtenida en presencia de arcilla (T1). Este valor puede ser cuantificado calculando el valor T1-T2, si este número es cercano a cero, se puede concluir que no ocurre heterocoagulación y la interacción entre las partículas de arcilla y calcopirita es despreciable.

El proceso llevado a cabo para la preparación de las diferentes suspensiones, consistió preparar una suspensión de caolinita mezclando 0.8 g de calcopirita con 120 mg/L de caolinita (13% caolinita) en un vaso precipitado con 120 mL de solución (0.01 M NaCl, sales de cloruro, agua de mar) agitando y manteniendo el pH en el valor predeterminado mediante adiciones de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M) según el caso, durante 5 min. Pasado este periodo, se agregaron a la suspensión los reactivos, colector (KAX, 40 mg/L) y espumante (MIBC, 25 mg/L) manteniendo la agitación y el pH en el indicado durante 2 min. Logrado lo anterior, la suspensión era trasladada a una probeta graduada de 100 mL y esta era dejada en reposo por 5 min. Posteriormente, se tomaba una alícuota de la suspensión de 30 mL mediante una jeringa ubicada a 2/3 de la altura de la probeta la cual era transferida a la cubeta de vidrio del turbidímetro Hach 2100N para realizar el análisis. Es importante notar que con el objetivo de relacionar los resultados de turbidez con los resultados de flotación se empleó el mismo proceso de acondicionamiento descrito en pruebas de flotación de calcopirita en presencia de caolinita.

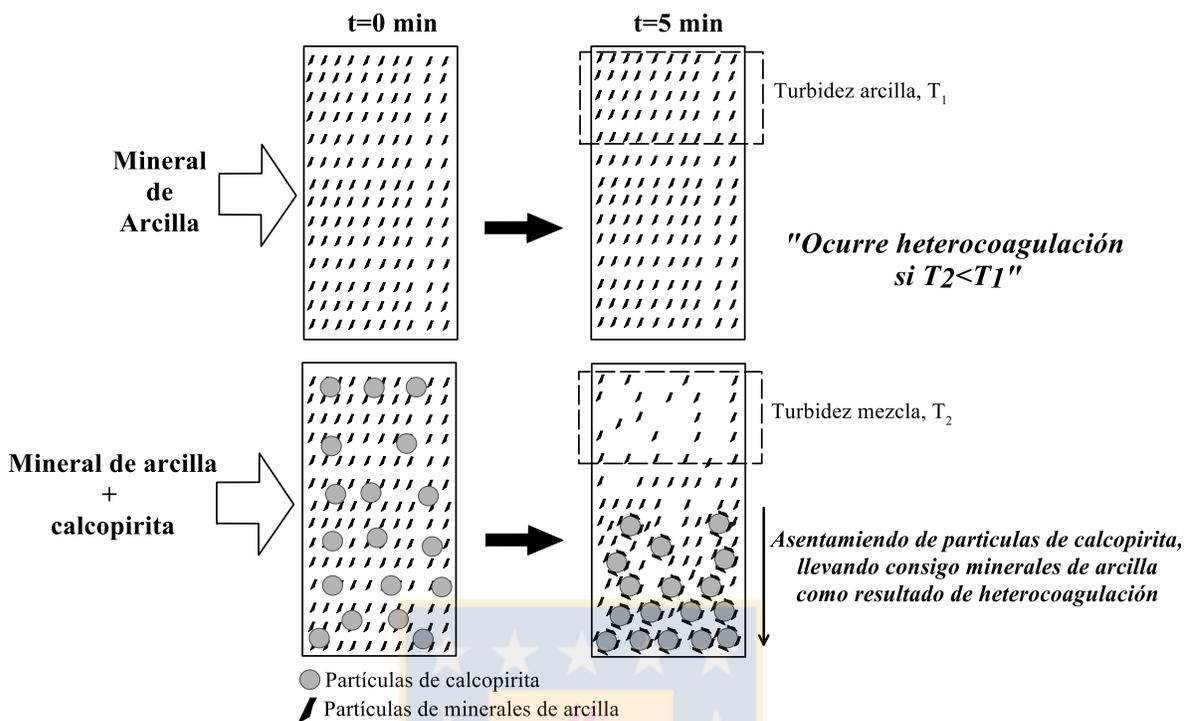


Figura 30. Esquemático de método para evaluar la ocurrencia de fenómenos de heterocoagulación (Uribe et al., 2016).

Mediciones de potencial redox

Las medidas de potencial redox del reactivo metabisulfito de sodio se realizaron con el fin de evaluar la acción reductora u oxidante de este reactivo en función de su concentración en agua destilada y agua de mar. Las diferentes medidas se realizaron en el equipo OAKTON 2700, empleando un electrodo ORP el cual contiene un electrodo de referencia de plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl), el cual fue calibrado diariamente con una solución standard cuyo ORP correspondió a 200 mV.

El proceso consistió en preparar las soluciones de metabisulfito de sodio a diferentes concentraciones, correspondientes a: 0.1M, 0.05M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-5} M. Para ello se preparó previamente una solución stock 0.1 M de MBS mediante la adición 0.19 g de MBS en 100 mL de solución (agua destilada o agua de mar). A partir de esta solución y mediante diluciones sucesivas fueron preparadas las soluciones 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-5} M,

vertiendo en un matraz de 100 mL una alícuota de 10 mL de la solución anterior (más concentrada) y aforando con agua destilada o agua de mar, dependiendo el caso. La solución 0.05 M MBS, en cambio, fue preparada de manera directa, agregando 0.95 g de MBS en 100 mL de solución. Una vez preparadas las diferentes soluciones, se vertió una muestra de 70 mL en un vaso precipitado de 100mL, la cual fue agitada levemente durante 5 min y una vez finalizado este tiempo se procedió a registrar tanto el potencial redox como el pH.

Es importante notar que en el caso de las soluciones de MBS preparadas con agua destilada, previo a la medición de potencial se requirió del ajuste del pH a un valor cercano a 8, lo cual se logró mediante la adición de hidróxido de sodio y/o NaOH, según el caso, mientras que las soluciones preparadas en agua de mar no requirieron de ninguna adición de estos reactivos.

Mediciones de potencial zeta

Las mediciones de potencial zeta se realizaron con el fin de obtener información sobre los cambios de la carga superficial en la interfaz sólido/agua del mineral cuando este se encuentra bajo diferentes condiciones. En este estudio se evaluó el potencial zeta de la molibdenita en función del pH (entre 2 y 12) y de la concentración de los cationes de calcio y magnesio (entre 1×10^{-5} M y 1×10^{-2} M). Igualmente, se evaluó mediante esta técnica el efecto de la concentración del metabisulfito de sodio en el potencial zeta de la pirita en función del pH (entre 5 y 10), para ello se estudió el potencial zeta de la pirita: sin reactivos (Py), en presencia de colector (Py+KAX) y en presencia de colector y depresante (Py+MBS+KAX).

Para emplear esta técnica se requirió de un contenido mínimo de sólidos para asegurar que se produce un patrón de dispersión de luz fuerte y confiable el cual permita el seguimiento de las partículas individuales mediante el microscopio. Para el caso de la molibdenita las pruebas comenzaron preparando una suspensión de mineral del 0.05%, mezclando 0.1 g de sólido en 200 mL de la solución determinada, agitando y manteniendo el pH en el valor predeterminado mediante adiciones de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M) según el caso, durante 10 min. Completado este proceso, se tomaba con una jeringa una muestra de 20 mL y esta era transferida a la celda de cuarzo, la cual era lavada reiteradas veces con agua destilada previo a la

elaboración del experimento. Se realizaron 5 ciclos de mediciones para cada muestra para obtener unos resultados confiables. Finalizado el ciclo de medidas, el software arrojaba la distribución de potencial zeta que presentaron las diferentes partículas rastreadas y el valor promedio para cada condición de pH y solución correspondiente.

El proceso seguido para la realización de las medidas de potencial zeta en muestras de pirita fue similar al realizado en molibdenita. Sin embargo, la etapa de acondicionamiento fue diferente. La preparación de la suspensión de pirita en ausencia de reactivos en los diferentes medios (Py) consistió en ajustar previamente el pH (en el caso de la solución 0.01 M NaCl) y posteriormente mezclar 0.1 g de sólido en 200 mL de 0.01M y agitar durante 5 min la suspensión. Para el caso de las pruebas de pirita en presencia de colector (Py+KAX), el procedimiento comenzaba vertiendo 195 mL de solución (0.01 M NaCl o agua de mar), acondicionando y ajustando el pH en el predeterminado mediante la adición de gotas de ácido (HCl-0.15%) o base (NaOH-0.01M) según el caso, durante 2 min. y seguidamente, se agregaba el reactivo colector (KAX, 2.5 mg/L) manteniendo agitación y pH por 3 min más. Transcurrido este tiempo, 0.1 g de pirita era agregado a la solución y la solución era agitada durante 5 min. Finalmente, para el caso de la pirita en presencia de depresante y colector (Py+MBS+KAX) se comenzaba vertiendo 190 mL de solución (NaCl 0.01M o agua de mar), agitando y ajustando el pH de esta solución durante 2 min. Transcurrido este tiempo, 0.1 g de pirita eran agregados a la solución, manteniendo agitación por 3 min más. Seguidamente, se adicionó el reactivo depresante MBS (20 mg/L o 2 mg/L), agitando durante 5 min, seguido de la adición del colector (KAX, 2.5 mg/L) en donde la suspensión era agitada nuevamente por 5 min. Es importante notar que en cada una de las etapas del proceso se adicionó ácido (HCl-0.15%) y/o base (NaOH-0.01M) para mantener el pH en el requerido. Finalmente, completado el proceso de acondicionamiento, se procedía a la toma de muestra para análisis en donde al igual que en el caso de la molibdenita, las medidas de potencial se realizaron empleando 5 ciclos de mediciones para cada muestra, y adicional a ello cada uno de las medidas en los diferentes sistemas estudiados, molibdenita-iones (calcio o magnesio) y pirita en presencia de reactivos, se realizaban por duplicado, esto con la finalidad de obtener unos resultados confiables.

Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopia UV-Visible se empleó con el fin de analizar el grado de adsorción de xantato en la superficie de pirita, bajo diferentes condiciones: pH, presencia de diferentes iones, depresantes y diferentes medios, agua convencional y agua de mar. La cantidad de xantato adsorbido en la superficie se calculó de manera inversa, restando la cantidad de xantato remanente en solución de la cantidad de xantato agregada. La Tabla 13 presenta las condiciones a las cuales se llevó a cabo este análisis.

Tabla 13. Programa de análisis UV-Visible para xantato (Fuente: Elaboración propia).

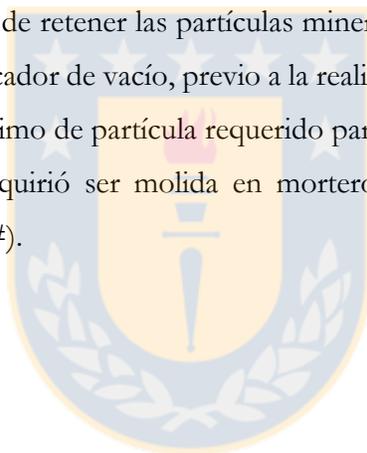
Prueba	pH	Condiciones	Medio
Pirita en presencia de cationes	pH 8	Py +K ⁺ +KAX	NaCl 0.01M
	pH 9	Py +Na ⁺ +KAX	
		Py +Ca ²⁺ +KAX	
		Py +Mg ²⁺ +KAX	
Efecto del MBS en la pirita	pH 4	Py +KAX	NaCl 0.01M
	pH 6		
	pH 8	Py +MBS+KAX	Agua de mar
	pH 10		

Las muestras para analizar mediante UV-Visible se obtuvieron empleando el mismo proceso de acondicionamiento llevado a cabo en las pruebas de microflotación. Sin embargo, luego de finalizado este proceso, la suspensión era filtrada al vacío, dejando de lado el mineral de pirita y tomando la muestra líquida para análisis UV-Visible. Es importante notar que, previo a este análisis fue realizada una curva de calibración del xantato, la cual se obtenía evaluando la absorbancia a 301 nm de soluciones que poseían diferentes concentraciones de xantato amílico de potasio (0, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L), estos valores se graficaban concentración (eje x) vs absorbancia (eje y), de manera tal de observar un incremento lineal de la absorbancia a medida que la concentración aumentaba. Este gráfico permite evaluar si las concentraciones analizadas cumplen la linealidad y además de ello permiten determinar la concentración de xantato presente en solución en las diferentes pruebas realizadas.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos bajo diferentes condiciones experimentales. Esta técnica permite obtener información sobre las especies químicas adsorbidas sobre la superficie del mineral. De acuerdo a lo anterior, este análisis fue realizado con el fin de evaluar la adsorción de xantato en la superficie de pirita cuando se poseen diferentes medios.

Las muestras de mineral de pirita para análisis FTIR se obtuvieron realizando el mismo proceso de acondicionamiento empleado en microflotación para las pruebas específicas de pirita en presencia de colector xantato (KAX-25 mg/L) realizadas en NaCl 0.01M y agua de mar a pH 8, en ausencia de espumante (ver 3.2.1.3). Sin embargo, finalizado este proceso, las suspensiones eran filtradas al vacío con el fin de retener las partículas minerales, las cuales eran almacenadas por un corto tiempo en un desecador de vacío, previo a la realización del análisis. Es importante notar que debido al tamaño mínimo de partícula requerido para realizar este análisis, previo a la etapa de acondicionamiento requirió ser molida en mortero cerámico hasta un tamaño de partícula menor a 75 μm (-200#).



Capítulo 4 Resultados

Este capítulo se divide en tres secciones las cuales corresponden a los resultados obtenidos en relación al sistema calcopirita-arcilla (Sección 4.1), el efecto de la presencia de cationes metálicos hidrolizables en la recuperación de molibdenita (Sección 4.2) y la depresión de pirita en agua de mar (Sección 4.3).

La sección 4.1 comprende los resultados de pruebas de flotación en celda Partridge –Smith, mediciones de tiempo de inducción y turbidez realizados en muestras de calcopirita en presencia de caolinita en presencia de diferentes medios 0.01M NaCl y agua de mar, y en soluciones que contenían los principales cationes presentes en agua de mar sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}).

La sección 4.2 comprende los resultados obtenidos en relación al efecto de los cationes calcio y magnesio en la recuperación de molibdenita y los resultados de las pruebas de flotación en celda Partridge –Smith, mediciones de tiempo de inducción y potencial zeta realizados en muestras de molibdenita en diferentes medios 0.5 M NaCl, agua de mar y en soluciones que contenían calcio y magnesio, a las concentraciones presentes en agua de mar.

La sección 4.3 comprende los resultados obtenidos en relación a la depresión de pirita en agua de mar. Se divide en dos subsecciones las cuales comprenden el efecto del agua de mar en la depresión de pirita (4.3.1) y el efecto del metabisulfito de sodio (MBS) como depresante de pirita (4.3.2). Los diferentes estudios consideran estudios comparativos del potencial redox de dos reactivos sulfoxi y efecto en el pH de la solución bajo diferentes concentraciones, evaluación de la recuperación de pirita en pruebas de flotación en celda Partridge –Smith, mediciones de tiempo de inducción, análisis de adsorción y mediciones de potencial zeta, realizados en muestras de pirita en diferentes medios 0.01 M NaCl y agua de mar (Secciones 4.3.1 y 4.3.2) y en soluciones que contenían sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), bajo las concentraciones presentes en agua de mar (Sección 4.3.1).

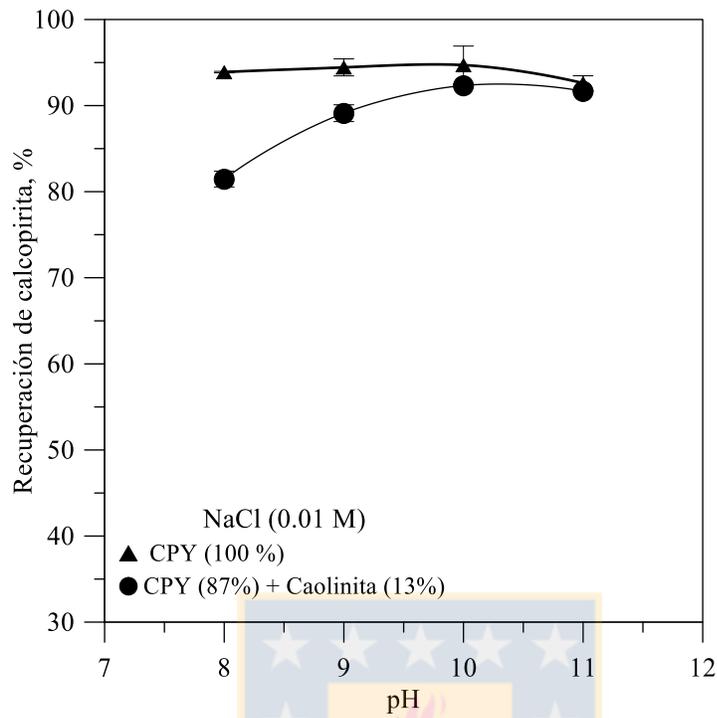
4.1 Efecto depresor de minerales de caolinita sobre calcopirita en medios acuosos de distinta salinidad

4.1.1 Estudio de flotabilidad de calcopirita en presencia de caolinita en 0.01 NaCl y agua de mar

La Figura 31 presenta los resultados de la recuperación de calcopirita obtenidos en pruebas de microflotación en presencia y ausencia de caolinita en las soluciones 0.01M NaCl (A) y en agua de mar (B), en un rango de pH entre 8 y 11.

Los resultados obtenidos en soluciones 0.01M NaCl (Figura 31A) muestran que el efecto depresante de la caolinita en la recuperación de calcopirita disminuye a medida que aumenta el pH. Los resultados obtenidos en agua de mar (Figura 31B) muestran que el efecto es similar al obtenido en 0.01 M NaCl pero sólo a valores de $\text{pH} < 9$. La tendencia es totalmente diferente cuando el pH es mayor que 9, sobre este pH, la flotabilidad de la caolinita disminuye incluso en ausencia de caolinita. Sin embargo, este efecto es más evidente en presencia de caolinita a pH 10. Los resultados anteriores muestran en general como la recuperación de calcopirita fue afectado por el medio, agua de mar, y en un mayor grado en presencia de caolinita. En relación a ello, se conoce que el aumento de la fuerza iónica disminuye la barrera de energía repulsiva entre las partículas, lo cual favorece la agregación de las partículas como resultado de la compresión de la doble capa eléctrica, igualmente, se conoce que la presencia de iones metálicos hidrolizables tales como el calcio y el magnesio pueden adsorberse en la superficie de los minerales y causar compresión de la doble capa eléctrica, reducción o inversión del potencial zeta e incluso formar especies de hidrólisis metálica, dando lugar a la agregación de partículas, lo cual en este caso puede interferir tanto en la adsorción del colector en la superficie de calcopirita como en la posterior interacción de estas partículas con las burbujas (Leja, 1982; Johnson et al., 1998; McFarlane et al., 2005; Elmahdy et al., 1989; Laskowski et al., 1989).

(A)



(B)

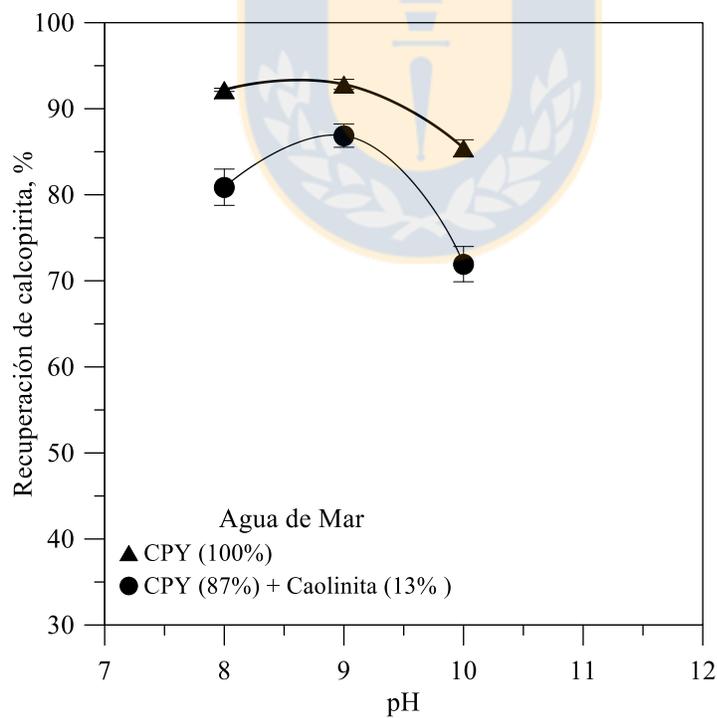


Figura 31. Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en solución de NaCl (0.01M) (A) y agua de mar (B). Empleando colector KAX (40 ppm) y espumante MIBC (25 ppm) (Fuente: Elaboración propia).

4.1.2 Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en la flotabilidad calcopirita en presencia de caolinita

En orden de evaluar el efecto de los principales cationes presentes en agua de mar, se evaluó la recuperación de calcopirita en presencia de caolinita en las siguientes soluciones NaCl (0.01M) en ausencia de caolinita y (11000 mg/L), potasio (400 mg/L), calcio (400 mg/L) y magnesio (1300 mg/L), bajo un rango de pH entre pH 8 y pH 11 (Figura 32). Los resultados muestran en general, un fuerte efecto depresante de la caolinita en flotabilidad de calcopirita a pH 8 en las diferentes soluciones que contenían los diferentes cationes a las mismas concentraciones presentes en agua de mar. Sin embargo, en presencia de magnesio este efecto llega a ser más pronunciado a $\text{pH} > 9$ y en el caso del calcio la calcopirita es fuertemente deprimida a pH mayores de pH 10. De acuerdo a lo anterior, el efecto depresante de calcopirita debido a la presencia caolinita en agua de mar está relacionada directamente con la presencia de los iones calcio y magnesio encontrándose la mayor depresión a pH 9 para el magnesio y a pH 8 y 11 para el calcio. Es importante notar que a $\text{pH} > 9$, se forman los primeros productos de hidrólisis correspondientes a $\text{Mg}(\text{OH})^+$ y CaOH^+ (ver diagrama de especiación del calcio (Figura 19) y magnesio (Figura 20)), los cuales pueden ser los responsables de desestabilizar la dispersión de la caolinita en agua de mar e igualmente inducir fenómenos de heterocoagulación entre las partículas de calcopirita y caolinita, siendo este fenómeno de “slime coating” el que conduce a la depresión de la calcopirita. Con base en lo anterior, se conoce que la presencia de iones metálicos hidrolizables y la resultante adsorción específica de los complejos hidróxi-metálicos en la superficie de los partículas conllevan a la agregación de las partículas debido a que la presencia de estas especies, comprimen la doble capa eléctrica y son capaces de generar la reducción o inversión del potencial zeta e igualmente desplazar el punto de carga isoelectrico de los minerales presentes en la suspensión (Mpofo et al., 2003). En este caso específico, teniendo en cuenta el pH al cual se da la mayor depresión de calcopirita en presencia de estos iones, la agregación de estas especies puede ser debido a la adsorción de productos de hidrólisis de $\text{Ca}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})^+$ en las caras de las partículas de caolinita cargadas negativamente las cuales disminuyen las fuerzas de repulsión entre las partículas de calcopirita y caolinita favoreciendo su interacción. Ahora bien, asumiendo que la adsorción de estos iones en la superficie de caolinita es principalmente de tipo electrostática, se conoce que los cationes con radios iónicos hidratados más pequeños como el calcio alcanzan más fácilmente los puntos de carga negativa y son retenidos con más

fuerza que un catión de mayor radio hidratado (Tadros & Lyklema, 1967). Por lo anterior, es posible que la fuerte depresión observada en presencia de iones de calcio se deba a que este catión es más fuertemente adsorbido por la superficie de la caolinita que el magnesio. En relación a ello, Raghavan & Hsu 1984 evidenciaron igualmente que la presencia de iones de calcio en solución inducía heterocoagulación entre la sílice y la molibdenita e igualmente Liu et al. (2002) encontraron que la presencia de calcio aumentaba la heterocoagulación entre el bitumen y la montmorillonita generando una baja recuperación del bitumen.

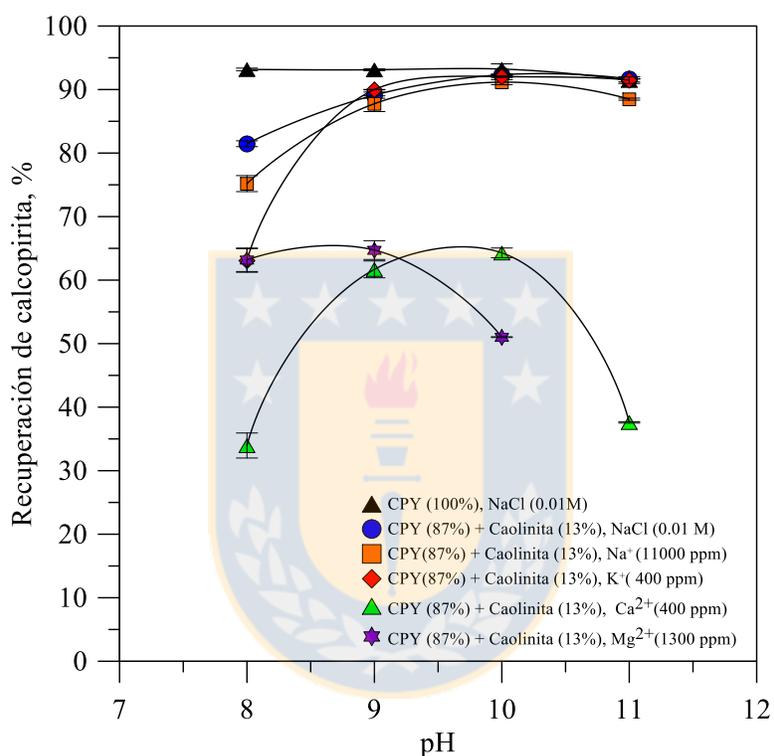


Figura 32. Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en sales de cloruro de sodio (11000 ppm), potasio (400 ppm), calcio (400 ppm), magnesio (1300 ppm). Empleando colector KAX (40 ppm) y espumante MIBC (25 ppm) (Fuente: Elaboración propia).

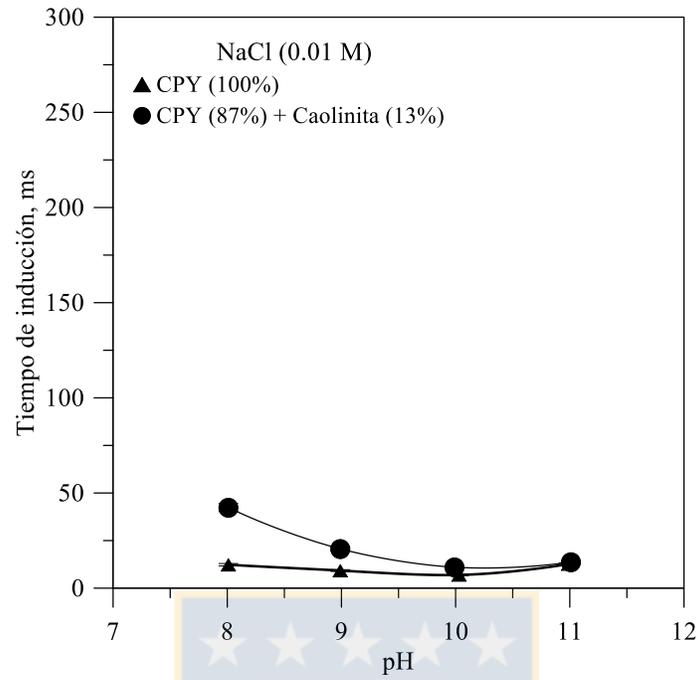
4.1.3 Efecto de la presencia de caolinita en el tiempo de inducción de la calcopirita en 0.01 M NaCl y agua de mar

La Figura 33 presenta los resultados de tiempo de inducción obtenidos para la calcopirita en soluciones 0.01 M NaCl (A) y agua de mar (B) en presencia de caolinita en el rango de pH entre 8 y 11. En estos experimentos un mayor tiempo de inducción indica una pobre adhesión partículas calcopirita-burbujas.

Los resultados obtenidos en soluciones 0.01M NaCl (Figura 33A) muestran que la presencia de caolinita afectó el tiempo de inducción de la calcopirita, presentándose un tiempo de inducción máximo a pH 8. Sin embargo, conforme aumentó el pH el tiempo de inducción fue disminuyendo encontrándose valores similares a los obtenidos en ausencia de caolinita a valores de pH>10. Los resultados obtenidos en agua de mar (Figura 33B) muestran que el efecto es similar al obtenido en 0.01 M NaCl pero sólo a valores de pH<9. La tendencia es totalmente diferente cuando el pH es mayor que 9, sobre este pH, el tiempo de inducción de la calcopirita aumenta drásticamente, presentándose el mayor tiempo de inducción a pH 10 en presencia de caolinita.

Los resultados de tiempo de inducción obtenidos se correlacionan con los de microflotación, de manera que a los pHs donde se obtuvo un mayor tiempo de inducción corresponden a los pHs donde ocurrió mayor depresión de calcopirita, en los diferentes medios estudiados tanto en presencia como en ausencia de caolinita. De acuerdo a lo anterior, se observa que la presencia de partículas de caolinita dificulta la adhesión partículas de calcopirita - burbujas, presentándose en un mayor grado en agua de mar a pH mayores de pH 9. Lo anterior puede deberse a la formación de un recubrimiento de partículas de caolinita hidrofílico, tanto en la superficie del mineral como en la superficie de las burbujas los cuales afecta la interacción partículas de calcopirita-colector – burbujas. Diferentes autores argumentan que la presencia de arcilla afecta la recuperación de los minerales debido a una acción combinada de diferentes fenómenos entre los que se tienen, “slime coating” entre las partículas de interés y las arcillas (Raghavan & Hsu, 1984; Liu et al., 2002), recubrimiento de las burbujas de aire por partículas de arcilla (Wen & Sun, 1977; Gutierrez & Melipichun, 2014)) y alto consumo de reactivos (Ndlovu et al., 2013).

(A)



B)

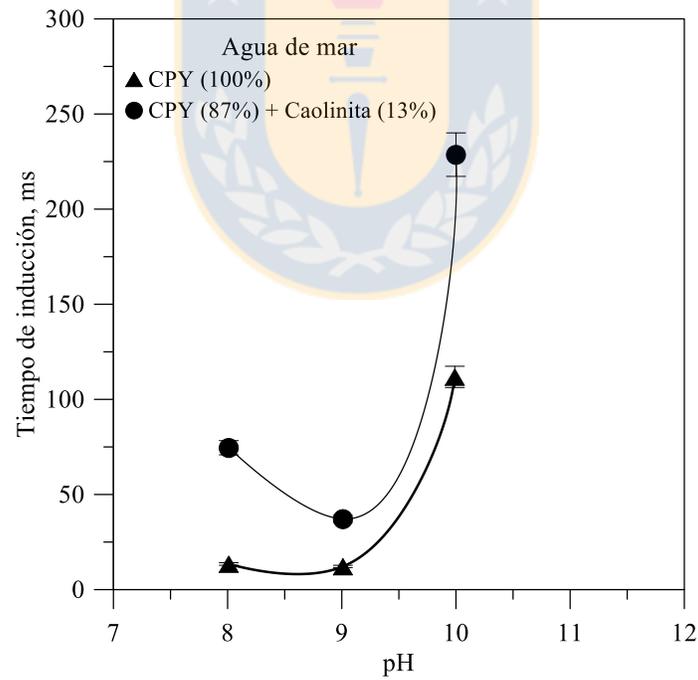


Figura 33. Efecto de la presencia de caolinita en el tiempo de inducción de la calcopirita en solución de cloruro de sodio (0.01 M) (A) y agua de mar (B) (Fuente: Elaboración propia).

4.1.4 Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en el tiempo de inducción de la calcopirita en presencia de caolinita

La Figura 34. Efecto de la presencia de caolinita y sales de cloruro en el tiempo de inducción de la calcopirita (Cpy). Empleando sodio (Na^+ , 400 ppm), potasio (K^+ , 400 ppm), calcio (Ca^{2+} , 400 ppm) y (Mg^{2+} , 1300 ppm) (**Fuente: Elaboración propia**).

. muestra los resultados de tiempo de inducción obtenidos utilizando soluciones de sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), a las concentraciones presentes en agua de mar. Los gráficos muestran que los mayores tiempos de inducción se presentaron en presencia de los iones calcio y magnesio, y conservan la misma tendencia obtenida en pruebas de microflotación, aunque de manera inversa, es decir, en presencia de calcio, nuevamente se presenta dos puntos máximos de tiempo de inducción a pH 8 y pH 11, mientras que en el caso del magnesio se reportó un máximo sobre pH 9.5. Lo anterior era de esperarse dado que los iones divalentes se adsorben más fuertemente en la superficie de caolinita que los monovalentes. Teniendo en cuenta además que, la presencia de calcio y magnesio genera productos de hidrólisis a $\text{pHs} > 9$, los cuales se adsorben en la superficie de caolinita y promueven la agregación de estas especies minerales en la superficie de calcopirita, es esperable que la interacción calcopirita - colector-burbujas sea disminuida. En relación a lo anterior, Ozkan et al., (2009) encontraron que los iones de calcio y magnesio no lograban coagular la sílice por debajo de pH 9, mientras que sobre este valor, la coagulación resultaba favorecida debido a la adsorción de especies $\text{Ca}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})^+$ en la superficie de la sílice cargada negativamente. Igualmente, Mpofu et al. (2003) encontraron que la presencia de los cationes Mn^{2+} y Ca^{2+} por separado generaba una reducción en el potencial zeta de la caolinita como resultado de una adsorción específica de los productos de hidrólisis, dependiente del pH. Por otro lado, en relación a las burbujas, Li & Somasundaran (1991) encontraron que la carga positiva de las burbujas podía cambiar en presencia de electrolitos dependiendo de la concentración, el pH y el tipo de catión presente. Igualmente, Wen & Sun (1977) y Gutierrez & Melipichun (2014) evidenciaron recubrimiento de las burbujas de aire por partículas de arcilla. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible que la disminución de la recuperación de calcopirita y el aumento del tiempo de inducción en agua de mar se encuentre asociada a la generación de productos de hidrólisis de calcio y magnesio los cuales se adsorben principalmente en las partículas de caolinita y en las burbujas. Esto afectaría en mayor medida la interacción final partículas de calcopirita-burbujas tal como se observa en la Figura 34. Efecto

de la presencia de caolinita y sales de cloruro en el tiempo de inducción de la calcopirita (Cpy). Empleando sodio (Na^+ , 400 ppm), potasio (K^+ , 400 ppm), calcio (Ca^{2+} , 400 ppm) y (Mg^{2+} , 1300 ppm) (Fuente: Elaboración propia).

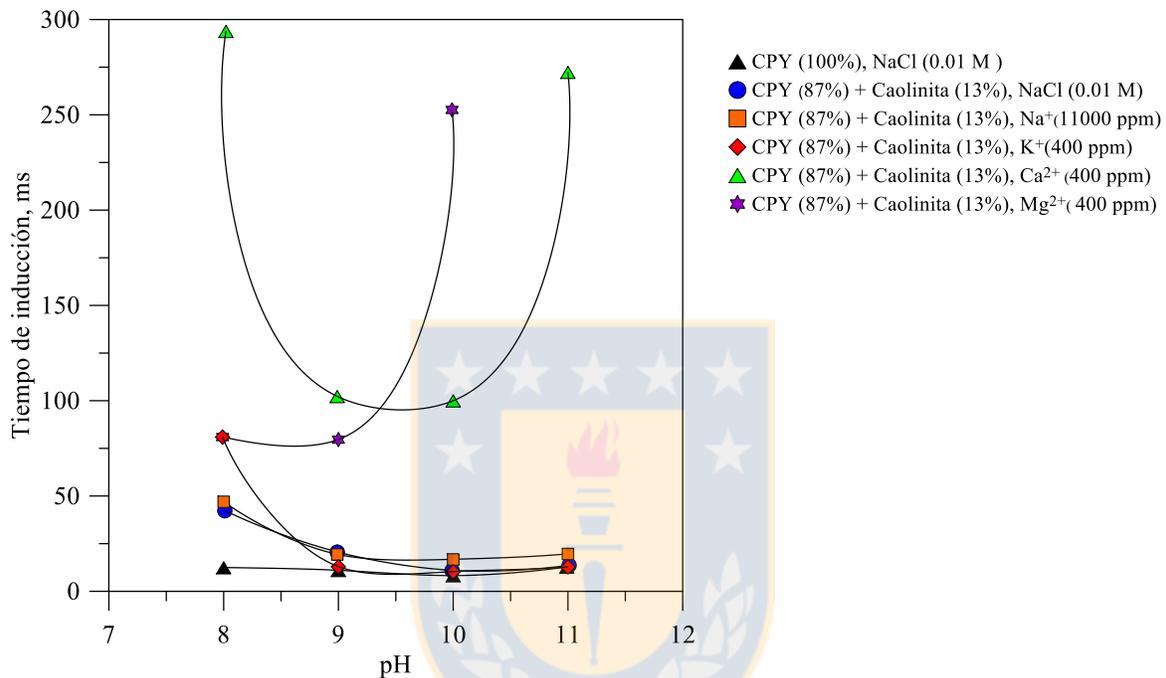


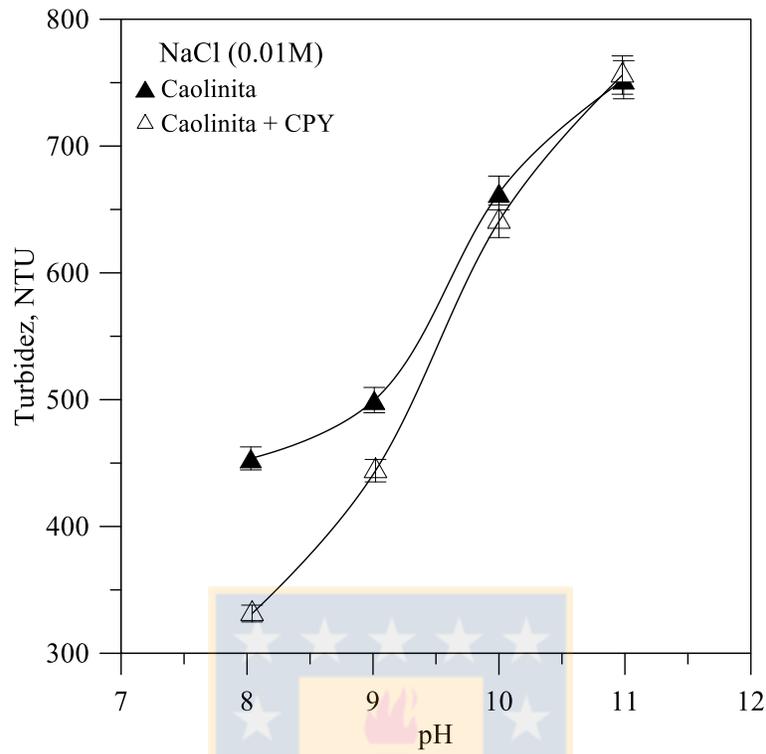
Figura 34. Efecto de la presencia de caolinita y sales de cloruro en el tiempo de inducción de la calcopirita (Cpy). Empleando sodio (Na^+ , 400 ppm), potasio (K^+ , 400 ppm), calcio (Ca^{2+} , 400 ppm) y (Mg^{2+} , 1300 ppm) (Fuente: Elaboración propia).

4.1.5 Estudio de turbidez en los sistemas caolinita y calcopirita +caolinita en 0.01 M NaCl y agua de mar

Con el objetivo de evaluar la ocurrencia de heterocoagulación entre la caolinita y la calcopirita se evaluó la turbidez de diferentes suspensiones que contenían ambos minerales en los diferentes medios, 0.01 M NaCl (Figura 35-A) y agua de mar (Figura 35-B) bajo un rango de pH entre pH 8 y pH 11. En este caso, se partió de la base de que ocurre heterocoagulación cuando la turbidez obtenida en la mezcla calcopirita-caolinita es menor que en presencia de caolinita, tal como se explica en la Sección 3.2.2.

La Figura 35A presenta los resultados de turbidez obtenidos en las suspensiones de calcopirita en presencia y ausencia de caolinita en soluciones 0.01M NaCl en el rango de pH estudiado donde se muestra que en general la turbidez aumenta a medida que aumenta el pH, observándose que la mayor delta entre las medidas de turbidez de los sistemas sin y con caolinita ocurre a pH 8. De acuerdo a lo anterior, se observa que en este caso la heterocoagulación disminuyó conforme aumentó el pH siendo máxima a pH 8. La Figura 35B muestra los resultados de turbidez obtenidos en agua de mar, en ellos se muestra como los valores de turbidez fueron menores en las suspensiones de caolinita- calcopirita que en las suspensiones de caolinita, para todo el rango de pH estudiado. Sin embargo, es importante notar como a pH 8 y pH 10 ocurrieron las mayores diferencias entre ambas suspensiones, en este caso valores de turbidez fueron correspondientes a 392 NTU (Caolinita + Cpy) y 453 NTU (Caolinita) a pH 8, y de 327 NTU (Caolinita + Cpy) y 419 NTU (Caolinita) a pH 10. Es importante notar que los resultados de turbidez obtenidos tanto en 0.01 M NaCl como en agua de mar se correlacionan con los obtenidos tanto en pruebas de microflotación como en las medidas de tiempo de inducción, es decir, para los diferentes medios y en presencia y/o ausencia de caolinita, a los pHs a los cuales ocurrió una mayor depresión de calcopirita se obtuvieron los mayores tiempos de inducción y las mayores diferencias de turbidez. Lo anterior muestra, que la presencia de los diferentes cationes en solución favorece la heterocoagulación de partículas de caolinita con las partículas de calcopirita. Por otro lado, teniendo en cuenta que ocurrió una menor turbidez en el sistema caolinita-calcopirita en todo el rango de pH, se puede soportar que existen además fenómenos de “slime coating” entre la calcopirita y la caolinita los cuales contribuyen a una menor turbidez y pueden relacionarse con la depresión de calcopirita en presencia de caolinita observada en este medio.

(A)



(B)

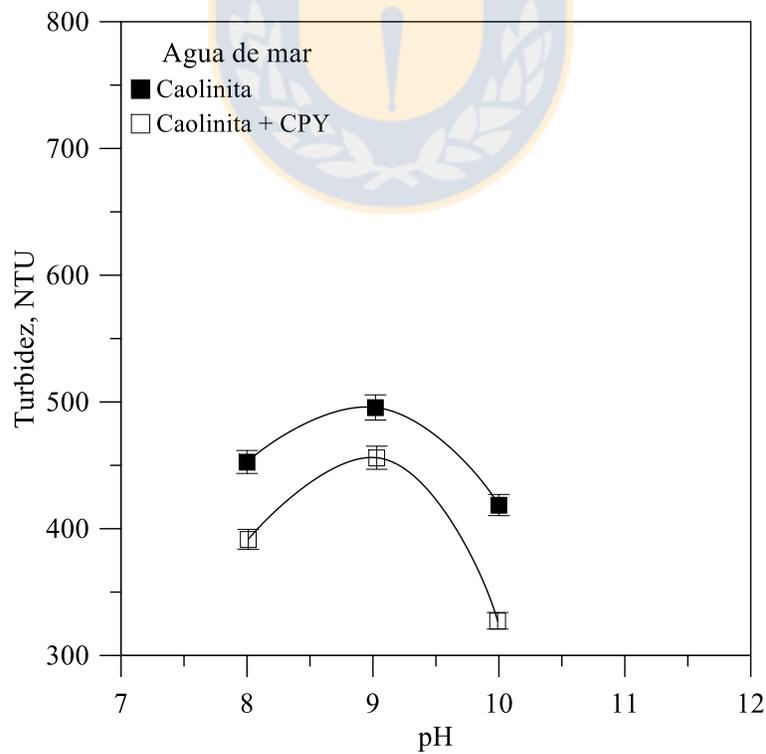


Figura 35. Evaluación de la turbidez de suspensiones de caolinita y caolinita + calcopirita en soluciones de cloruro de sodio (NaCl 0.01 M) y agua de mar (Fuente: Elaboración propia).

4.1.6 Estudio de turbidez en los sistemas caolinita y calcopirita +caolinita en presencia de los principales cationes constituyentes del agua de mar

Con el fin de conocer cuál de los principales cationes en agua de mar favorecen los fenómenos de heterocoagulación entre las partículas de caolinita y calcopirita, se realizaron mediciones de turbidez en soluciones con los principales cationes que constituyen el agua de mar. La Figura 36 muestra los resultados de turbidez obtenidos en las suspensiones caolinita y calcopirita-caolinita en soluciones de sodio (Na^+), potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}) y calcio (Ca^{2+}).

Los resultados de turbidez en presencia de sodio (Figura 36A) y potasio (Figura 36B) muestran en general que, para las diferentes suspensiones (caolinita y caolinita + Cpy), los valores de turbidez aumentaron a medida que aumentó el pH, lo que se relaciona con los resultados de microflotación y tiempo de inducción. Sin embargo, conforme aumentó el pH estas diferencias de turbidez se hicieron menos significativas, obteniéndose el mayor delta entre las suspensiones a pH 8, en donde se presentó una turbidez de 430 NTU (Caolinita + Cpy) y 490 NTU (Caolinita), en el caso del sodio, y una turbidez de 345 NTU (Caolinita + Cpy) y 460 NTU (Caolinita) en el caso del potasio. En presencia de calcio y magnesio en cambio, la turbidez fue menor en el sistema caolinita - calcopirita para todo el rango del pH estudiado y la mayor diferencia de turbidez entre las suspensiones se lograron evidenciar, a pH 8 en el caso del calcio y a pH 10 en el caso magnesio, siendo correspondientes a 331 NTU (Caolinita + Cpy) y 480 NTU (Caolinita), para el calcio y de 424 NTU (Caolinita + CPY) y 506 NTU (Caolinita), en el caso del magnesio a pH 10 (ver Figura 36C y Figura 36D). En relación a estos resultados, es posible observar que en presencia de sodio y potasio los fenómenos de “slime coating” fueron mínimos comparados con los obtenidos en presencia de calcio y magnesio. De acuerdo a lo anterior, es de notar que el calcio y el magnesio presente en agua de mar son los principales responsables de inducir heterocoagulación entre las partículas de calcopirita y caolinita.

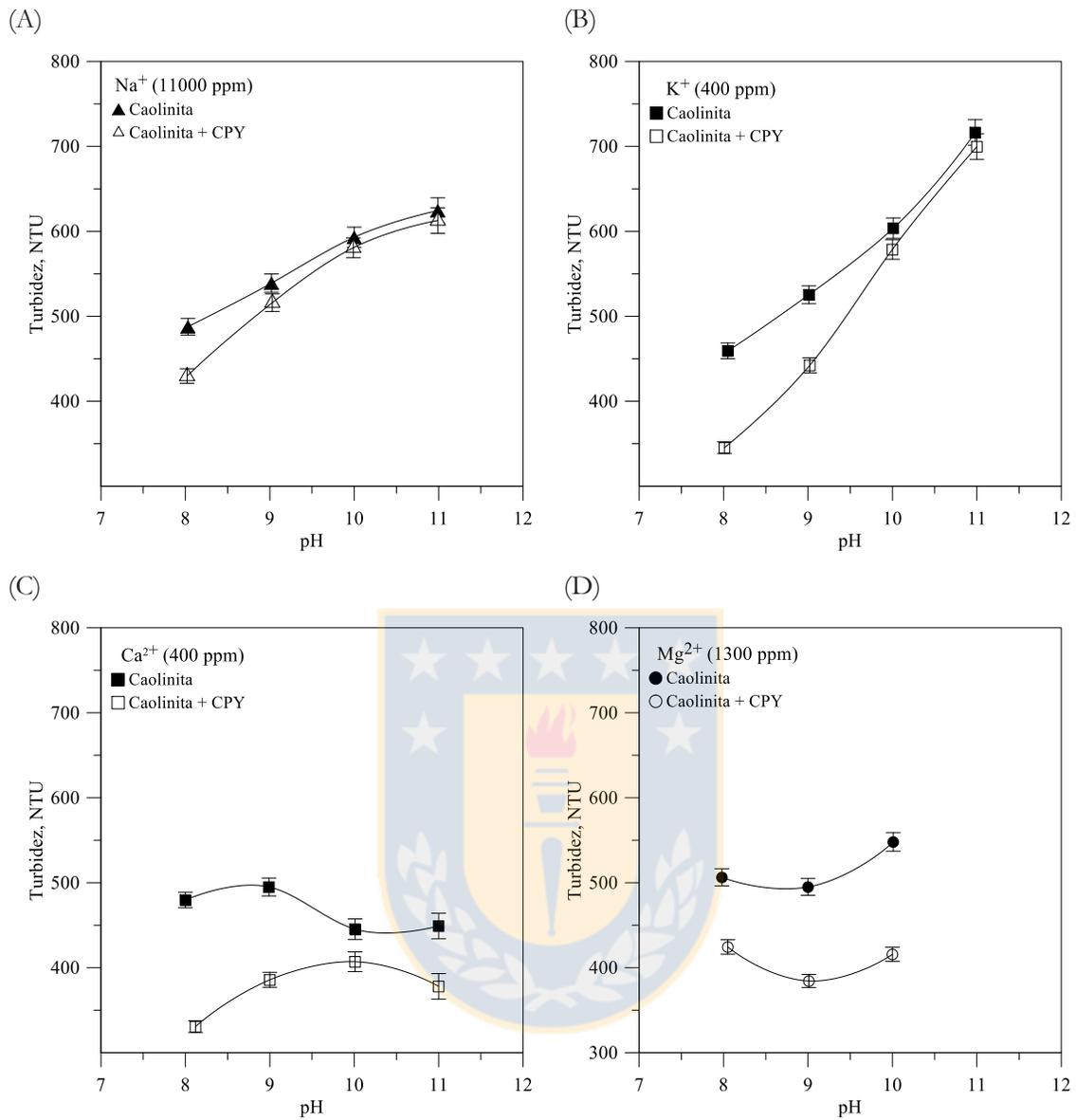


Figura 36. Evaluación de la turbidez de suspensiones de caolinita y caolinita + calcopirita en sales de cloruro de sodio (Na⁺, 400 ppm), potasio (K⁺, 400 ppm), calcio (Ca²⁺, 400 ppm) y (Mg²⁺, 1300 ppm) (Fuente: Elaboración propia).

Sumario

Las diferentes pruebas realizadas de microflotación, tiempo de inducción y medidas de turbidez, mostraron que la recuperación de calcopirita se vio significativamente afectada por la presencia de caolinita, siendo el pH más crítico correspondiente a pH 8 en soluciones 0.01M NaCl y a pH 8 y 11, cuando se utilizó agua de mar.

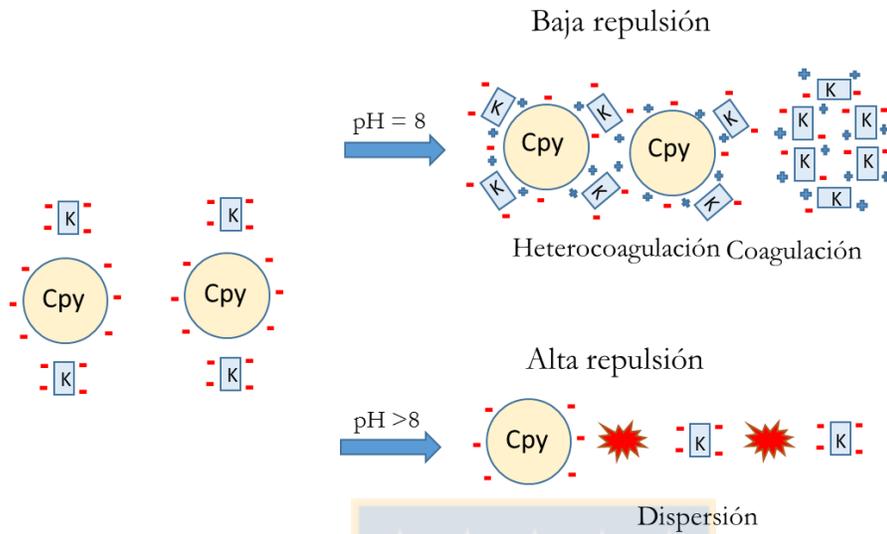
De acuerdo a los resultados obtenidos, la principal causa de la depresión de calcopirita en presencia de caolinita es debido a fenómenos de heterocoagulación que ocurren entre ambos minerales, las cuales dificultan la interacción partículas- colector – burbujas y se manifiestan en una pérdida de flotabilidad, aumento en el tiempo de inducción y disminución de la turbidez. Lo anterior es acorde con lo reportado por diferentes autores que sostienen que el efecto adverso que poseen los minerales de arcilla en la recuperación de minerales valiosos, se debe principalmente a fenómenos de “slime coating” los cuales afectan la posterior interacción de las partículas del mineral de interés con las burbujas (Leja, 1982; Johnson et al., 1998; McFarlane et al., 2005; Elmahdy et al., 1989; Laskowski et al., 1989; Gan & Liu, 2008; Farrokhpay & Zanin, 2012; Peng & Zhao, 2011; Zhao & Peng, 2012). El efecto del “slime coating” se relaciona con la carga superficial de las especies y las fuerzas de atracción o repulsión que se generan en la suspensión. En el caso de minerales como la calcopirita y la calcocita en presencia de arcilla se ha reportado que obedecen principalmente a atracciones de tipo electrostática, es decir, que la interacción entre ambos minerales se debe a una atracción entre las cargas negativas de la caolinita y las cargas positivas del mineral de sulfuro (Gan & Liu, 2008; Farrokhpay & Zanin, 2012; Peng & Zhao, 2011; Zhao & Peng, 2012).

En relación a los resultados obtenidos en la recuperación de calcopirita en ausencia y presencia de caolinita, en agua de mar y en las diferentes soluciones en presencia de cationes, se encontró que el efecto depresante observado en agua de mar a pH mayores de pH 9 se relaciona en gran medida con la presencia de calcio y magnesio, debido a que estos cationes fueron los mayores responsables de inducir fenómenos de heterocoagulación de acuerdo a las medidas de turbidez. En relación a lo anterior, a diferencia del sodio y el potasio, el calcio y el magnesio poseen la capacidad de hidrolizarse e hidratarse, formando especies $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$, las cuales favorecen la coagulación de las partículas de sílice (Ozkan et al., 2009), y de caolinita (Mpofu et al., 2003) y también la heterocoagulación entre diferentes especies minerales (Gan & Liu, 2008; Tabares et al., 2006; Raghavan & Hsu, 1984).

De acuerdo a lo anterior es de notar que en 0.01M NaCl a pH débilmente básicos (pH 8) se favorece tanto la coagulación de las partículas de caolinita como la heterocoagulación entre partículas de calcopirita y caolinita dado la atracción electrostática que ocurre entre estas especies. Mientras que a pH altamente básicos en cambio, prevalecen cargas superficiales negativas tanto en la calcopirita como en la caolinita lo cual genera una alta repulsión entre estos minerales y conlleva a una mayor dispersión de las partículas de caolinita en la suspensión (Figura 37). En agua de mar en cambio, además de los fenómenos de coagulación y heterocoagulación que ocurren a pH levemente básicos (pH<9) a medida que aumenta el pH, los cationes de calcio y magnesio presentes en agua de mar se hidrolizan y forman especies $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ las cuales se adsorben en las superficies de las partículas de calcopirita y caolinita favoreciendo la coagulación y heterocoagulación entre estas especies.



A. 0.01M NaCl



B. Agua de mar

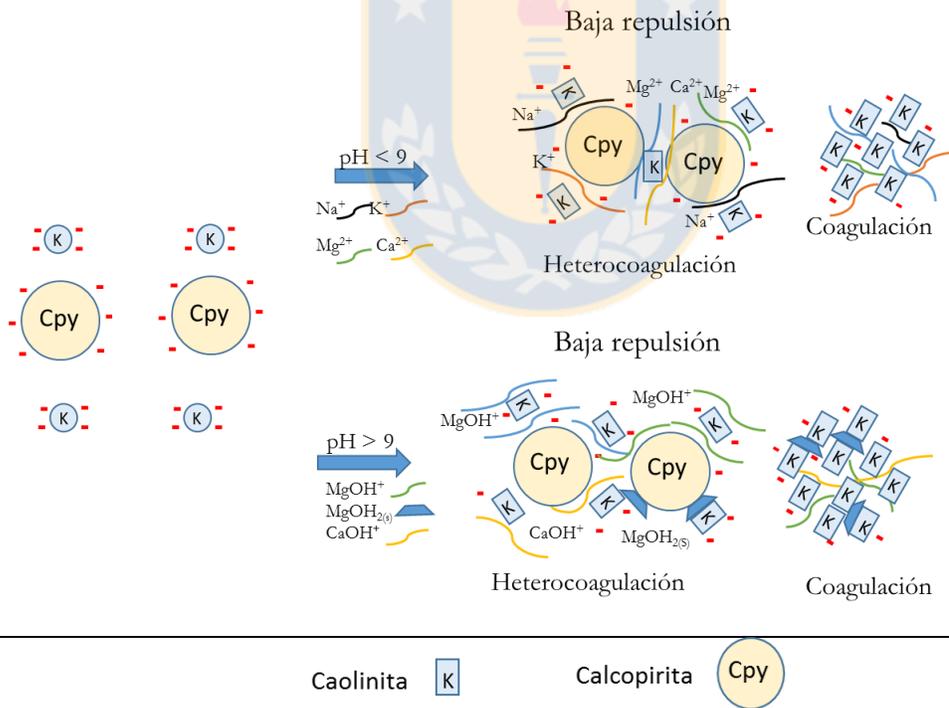


Figura 37. Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en 0.01 M NaCl y agua de mar (Fuente: Elaboración propia).

4.2 Estudio de la flotabilidad de molibdenita en agua de mar

4.2.1 Efecto de la presencia de cationes de sodio y magnesio en el tiempo de inducción de la molibdenita

El tiempo de inducción es el tiempo de contacto necesario para la adhesión burbuja-partícula. Sólo partículas hidrofóbicas se adhieren a las burbujas. Sin embargo, en el caso de la molibdenita únicamente las caras son hidrofóbicas, por lo que las medidas de tiempo de inducción pueden ser empleadas para estudiar directamente las propiedades de las caras de la molibdenita, en donde un tiempo de inducción mínimo indicará la máxima hidrofobicidad.

La Figura 38 muestra el efecto del pH en el tiempo de inducción para la adhesión de una burbuja de aire a un lecho de partículas de molibdenita en agua destilada y solución 0.6 M NaCl. Los resultados revelan que en general un tiempo de inducción mínimo para los diferentes medios entre pH 4 y 5, mientras que para valores de pH sobre 8 básico, a medida que aumenta el pH, se obtienen menores tiempos de inducción en soluciones electrolíticas concentradas (NaCl 0.6M) que en agua destilada. En relación a ello, se observa una máxima hidrofobicidad en las caras de la molibdenita a pH entre 4 y 5, lo cual es acorde con las medidas de ángulo de contacto reportadas por Chander et al. (2007) e igualmente se muestra que la adhesión partícula-burbuja fue mayor (menor tiempo de inducción) en presencia de soluciones electrolíticas concentradas (NaCl 0.6 M), lo que va en línea con los resultados reportados en estudios previos en flotación salina (Klassen & Mokrousov, 1963). Lo anterior se relaciona con el efecto de la carga superficial, en donde las medidas de tiempo de inducción en función del pH en los diferentes medios muestran que la doble capa eléctrica se comprime en solución NaCl 0.6 M favoreciendo la interacción partícula-burbuja en todo el rango de pH.

El efecto es diferente en soluciones que presentan alta fuerza iónica e igualmente presentan iones hidrolizables de Mg^{2+} . La Figura 39 presenta los resultados de tiempo de inducción obtenidos en función del pH para la molibdenita en agua de mar y en solución NaCl 0.6M+1300 Mg^{2+} y se indica además la zona de precipitación del hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ a pH 10.2, la cual se obtuvo experimentalmente. En este gráfico es posible observar cómo el tiempo de inducción aumenta dramáticamente para ambos medios bajo rangos de pH alcalinos, lo cual se relaciona con la presencia directa de magnesio en ambas soluciones.

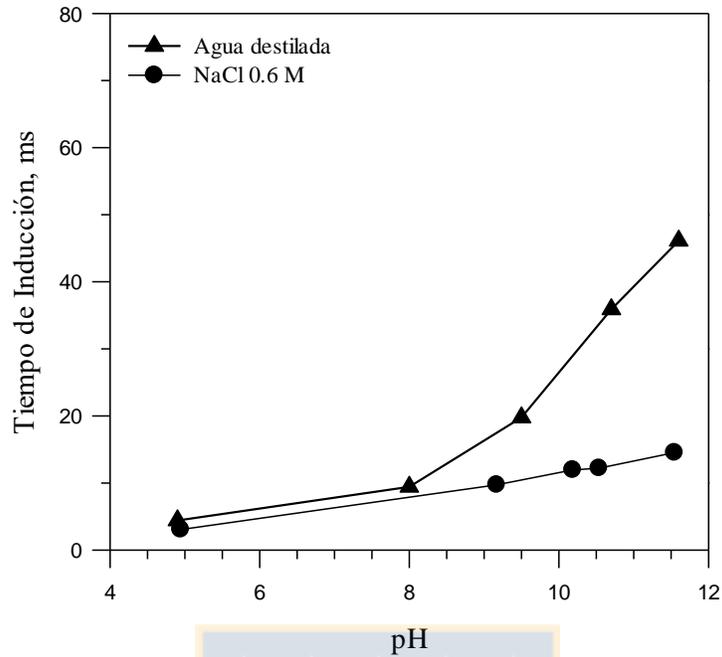


Figura 38 Tiempo de inducción para molibdenita en función del pH en agua destilada, solución NaCl 0.6 M. Empleando espumante MIBC (15 mg/L) y NaOH/ HCl para regular de pH (Fuente: Elaboración propia).

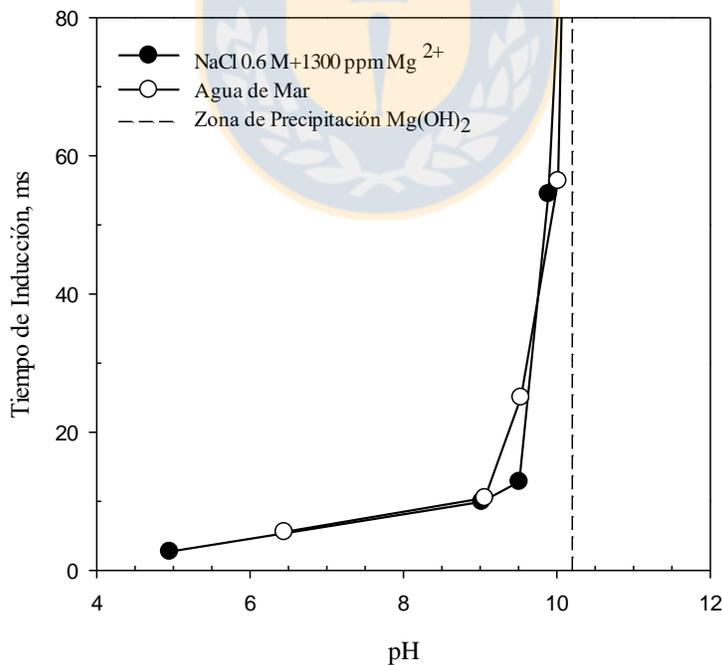


Figura 39 Tiempo de inducción para molibdenita en función del pH en agua de mar y, solución NaCl 0.6 M+1300 ppm Mg²⁺. Empleando espumante MIBC (15 mg/L) y NaOH/ HCl para regular de pH. Línea punteada zona de precipitación del hidróxido de magnesio Mg(OH)₂ (Fuente: Elaboración propia).

4.2.2 Efecto de la presencia de cationes de magnesio en el tiempo de inducción de la molibdenita

La Figura 40 presenta la recuperación (eje y, izquierda) y el tiempo de inducción de la molibdenita (eje y, derecha) obtenidos en función del pH en una solución de cloruro de magnesio ($1 \times 10^{-3} \text{M}$). Los datos muestran que es posible obtener una recuperación de molibdenita constante de aproximadamente un 75% a valores de pH menores de 9. Sin embargo, sobre este valor la recuperación de molibdenita comienza a disminuir abruptamente, obteniéndose recuperaciones de 29% a pH 10.5 y 17% a pH 11.5. Paralelamente se observa que la tendencia de los valores de tiempo de inducción posee el mismo comportamiento que la recuperación obtenida, pero de manera inversa, es decir, en este caso se observa que a valores de pH menores de 9 el tiempo de inducción se mantiene en un valor mínimo de 9 ms, y conforme aumenta el pH el tiempo de inducción comienza a aumentar de manera espontánea, encontrándose un tiempo de inducción que tiende a infinito ($>40 \text{ ms}$) a un valor de pH cercano a 10.

De acuerdo a los resultados obtenidos, es notable que el magnesio presente en el agua de mar tiene un efecto en la interacción partícula – burbuja y por ende contribuye a la pérdida de flotabilidad de la molibdenita a valores de pH mayores de pH 9. En relación a este efecto diferentes autores sustentan que los productos de hidrólisis de cationes metálicos se adsorben entre las interfaces partícula-agua, burbujas de aire-agua y gota de aceite-agua, dificultando la interacción de partícula-burbuja y por lo que se reduce la flotabilidad del mineral (Lenkovskaya & Stepanov, 1968; Hoover, 1980; Han et al., 2004; Gan et al., 2009). Estos fenómenos son fuertemente dependientes del pH y pueden explicar la causa de la fuerte depresión de molibdenita en agua de mar a valores de pH entre 9.5 y 10. Los resultados obtenidos, son acordes con lo reportado en estudios anteriores (Castro, 2012a; Castro et al., 2012b) e indican que es posible que el primer complejo de hidróxido de magnesio (MgOH^+) y la precipitación de este ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) contribuyen a una pérdida de hidrofobicidad de la molibdenita dado a que al adsorberse en la superficie de la molibdenita generan una superficie más hidratada la cual conlleva a un mayor tiempo de inducción, lo cual resulta en una pobre flotabilidad del mineral.

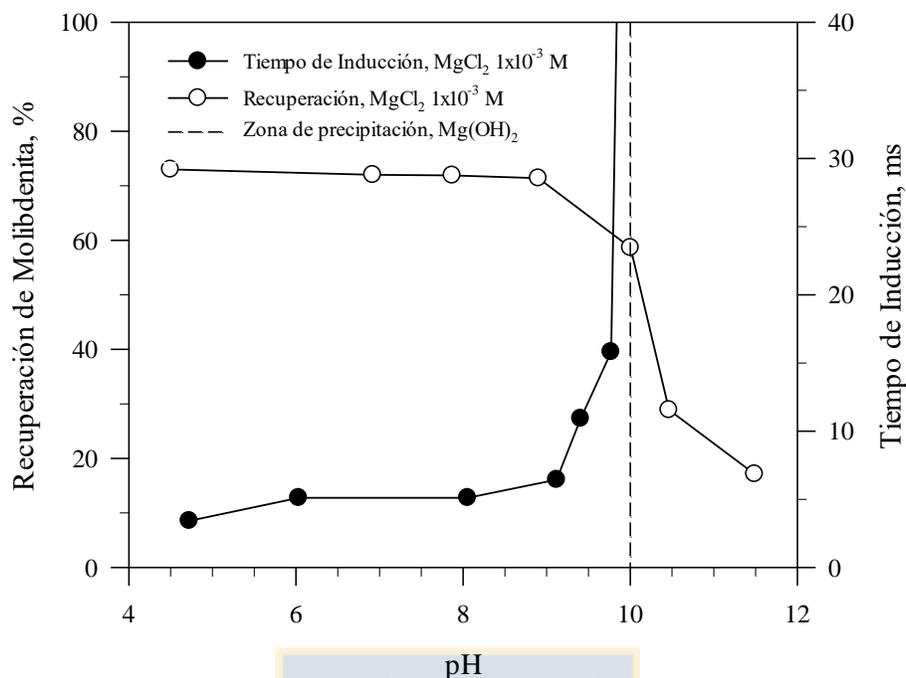


Figura 40. Tiempo de inducción y recuperación de la molibdenita en función del pH en soluciones de MgCl_2 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Empleando espumante MIBC (15 mg/L) y NaOH/ HCl para regular de pH (Fuente: Elaboración propia).

4.2.3 Efecto de la presencia de cationes de calcio en la flotabilidad de la molibdenita

La Figura 41 presenta igualmente la recuperación (eje y, izquierda) y el tiempo de inducción de la molibdenita (eje y, derecha) en función del pH, obtenidos en una solución de cloruro de calcio ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$). Se observa que a valores de pH menores a 9, la recuperación de molibdenita se mantiene en un valor constante de aproximadamente el 70%. Sin embargo, al aumentar el pH en una unidad ocurre una abrupta pérdida de recuperación obteniéndose a pH 10 una recuperación de molibdenita del 11%. Paralelamente, la Figura 41 muestra que el tiempo de inducción posee un comportamiento inverso, en donde se observa que el tiempo de inducción presenta pequeñas variaciones hasta llegar a pH 10 y sobre este valor, la curva comienza a tener una mayor pendiente obteniéndose un tiempo de inducción máximo de 31 ms a pH 12.

De acuerdo a lo anterior, es de notar que tanto la recuperación de molibdenita como el tiempo de inducción comienzan a verse afectados a valores pHs mayores de pH 10, lo cual indica que el mecanismo de depresión no involucra necesariamente la precipitación del hidróxido de calcio. Investigaciones previas soportan que los iones $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}(\text{OH})^+$ se adsorben fuertemente en la molibdenita y se ven favorecidos con el aumento del pH. Este comportamiento está acorde

con los resultados presentados por Cao et al. (2007), en donde mostraron que las partículas de cuarzo comienzan a coagular con gotitas de hexadecano a valores de pH donde los cationes metálicos forman los complejos de hierro (FeOH^+) y de calcio (CaOH^+). Los mecanismos de depresión suponen que las especies de calcio se adsorben sobre las cargas negativas en los sitios de borde de la superficie del mineral, en el intervalo donde únicamente se forma el complejo de hidróxido de calcio CaOH^+ . Sin embargo, en orden de entender la depresión de molibdenita, es importante considerar la adsorción de las especies de calcio en la superficie hidrofóbica del mineral. En relación a ello, se ha reportado que el ángulo de contacto de los bordes es aproximadamente 0° antes de la adsorción de los iones Ca(OH)^+ y adicionalmente, que las caras son heterogéneas y no completamente hidrofóbicas debido a la presencia de nano-bordes, terrazas y cráteres, donde los iones de Ca^{2+} o Ca(OH)^+ pueden adsorberse (López-Valdivieso et al., 2012). Estudios anteriores han demostrado que el ángulo de contacto disminuye con la adsorción de especies de hidróxidos en las caras de la molibdenita (López-Valdivieso et al., 2012), por lo tanto, es de esperarse que en medio alcalino los iones Ca(OH)^+ pueden adsorberse no sólo en los bordes de las partículas de la molibdenita sino también en los planos basales.

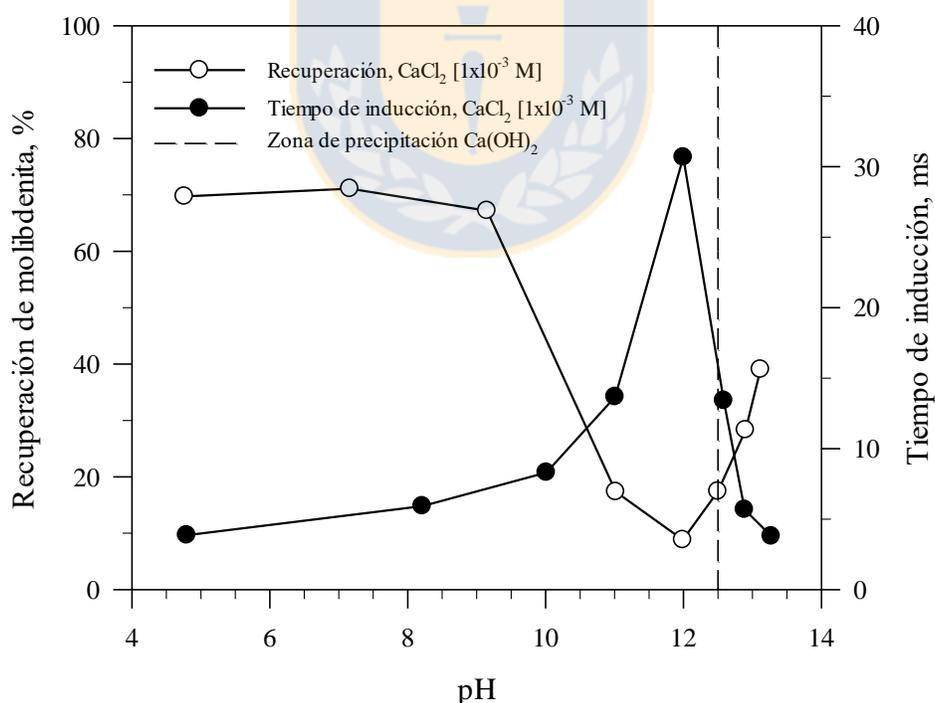


Figura 41. Tiempo de inducción y recuperación de molibdenita en función del pH en soluciones de CaCl_2 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Empleando espumante MIBC (15 mg/L) y NaOH/HCl para regular de pH (Fuente: Elaboración propia).

4.2.4 Efecto de la presencia de cationes de calcio y magnesio en la carga superficial de la molibdenita

Con el objetivo de analizar el efecto de la presencia de los iones magnesio y calcio en la carga superficial de las partículas de molibdenita y la importancia del pH. Se analizó el potencial zeta del mineral en presencia de diferentes concentraciones de estas sales de cloruro. La Figura 42 muestra el efecto del ion magnesio a concentración de la sal de cloruro de 1×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-2} M y la presenta el efecto del ion calcio bajo concentraciones de cloruro de calcio de 1×10^{-4} M y 1×10^{-3} M.

La Figura 42 muestra que el potencial zeta de la molibdenita en presencia de la sal de magnesio diluida (1×10^{-5} M) mantiene su carga negativa en todo el rango de pH, en presencia en cambio de mayores concentraciones es posible observar como entre el rango de pH de 2 a 7, el potencial zeta a pesar de mantenerse en un valor constante aumenta a medida que aumenta la concentración de la sal, obteniéndose específicamente valores de -24.5 mV (1×10^{-4} M), 24.5 mV (1×10^{-3} M) y 18.6 mV (1×10^{-2} M). A valores de pH superiores a pH 7, el potencial zeta de la molibdenita presentó diferentes tendencias dependiendo la concentración de la sal. Bajo concentraciones 1×10^{-4} M se presentó una inversión de la carga entre pHs 10 y 11 y un valor máximo de potencial a pH 12 de 9.5 mV. Mientras que, tanto a 1×10^{-3} M como para 1×10^{-2} M ocurre la inversión de la carga en un rango de pH entre 7 y 8 y un valor máximo de potencial de 27 mV a pH 11 y 33 mV a pH 10, respectivamente. Seguido de este máximo, el potencial decrece para las diferentes concentraciones estudiadas. Lo anterior indica que la adsorción de los iones magnesio en la superficie de la molibdenita ocurre cuando los iones de magnesio (Mg^{2+}) se hidrolizan y forman las especies $MgOH^+$ y $Mg(OH)_{2(s)}$ en solución, esto teniendo en cuenta el diagrama de especiación del magnesio (Figura 20). Es importante notar que las curvas de potencial zeta de la molibdenita, obtenidas experimentalmente (Figura 42) y las curvas de potencial zeta de las burbujas reportadas por Li y Somasundaran (1991) en función del pH presentan una tendencia similar bajo la misma concentración de iones magnesio. Por lo anterior, el fuerte efecto depresante de los iones Mg^{2+} en la flotación de la molibdenita puede estar relacionado tanto por la adsorción de productos de hidrólisis de iones magnesio hidrofílicos en la superficie de la molibdenita como en las burbujas.

En relación a la superficie de la molibdenita, esta adsorción se presenta en las caras. Sin embargo, no existe un método directo que permita evaluar los valores de potencial zeta que se originan por la adsorción de los productos de hidrólisis de iones magnesio (MgOH^+) en las caras de la molibdenita, pero el efecto observado en las mediciones relacionadas con la flotación (tiempo de inducción) puede apoyar esta idea. James & Healy (1972a; b; c) proponen dos modelos de adsorción de los iones metálicos sobre sólidos, adsorción controlada de hidratación, y adsorción de carga eléctrica controlada. El primer modelo depende tanto del pH como de los productos de hidrólisis, mientras que el segundo modelo de adsorción ocurre debido a las diferencias entre las cargas eléctricas del sustrato y los iones presentes. La adsorción de magnesio evaluada indirectamente en este estudio propone que el mecanismo corresponde a una adsorción controlada por los productos de hidrólisis de los iones magnesio debido a que cuando estos aparecen en el sistema (MgOH^+ y $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$) la característica hidrofóbica de las caras de la superficie de la molibdenita se ve fuertemente afectada y la flotación de la molibdenita es inhibida. La anterior es concordante con lo reportado por Fuerstenau et al. (1988) en relación a estudios realizados en talco, los cuales indicaron que sobre el pH de precipitación de los cationes de hidróxidos metálicos, la superficie no polar (caras) se hacía hidrofílica a pH inferior al punto de cero carga (PZC) de los hidróxidos metálicos.

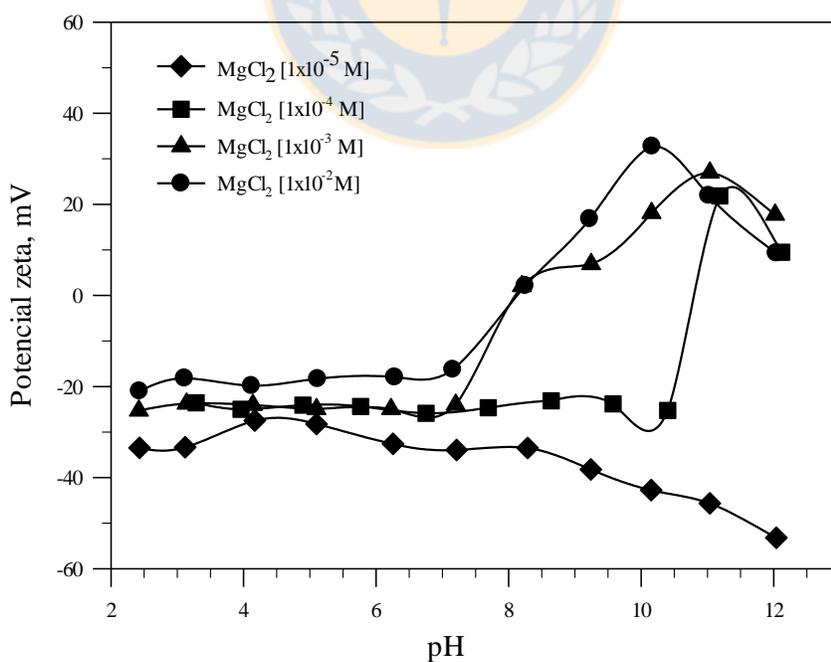


Figura 42. Efecto de la concentración de los iones magnesio (MgCl_2) en el potencial zeta de la molibdenita. Empleando NaOH y HCl como reguladores de pH (Fuente: Elaboración propia).

En relación al efecto del calcio en el potencial zeta de la molibdenita, la Figura 43 muestra que el potencial zeta permanece constante en un rango amplio de pH entre 2 y 7, correspondiente a un valor promedio de -28 mV (1×10^{-3} M), y -25 mV (1×10^{-2} M). Sin embargo, a valores de pH superiores, el potencial de la molibdenita presentó un potencial máximo en el caso de 1×10^{-3} M correspondiente a -22 mV a pH 8 y de -7.4 mV a pH 9 para 1×10^{-2} M. Es importante notar que en ambos casos no se logró invertir la carga.

De acuerdo al potencial obtenido en presencia de diferentes concentraciones de calcio en solución, se observa que la pérdida de flotabilidad de la molibdenita en presencia de iones de calcio no se debe a la precipitación de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$) sino a la presencia de CaOH^+ en la solución. Lo anterior se sustenta teniendo en cuenta que la depresión de molibdenita en presencia del calcio toma lugar en un rango de pH entre 8 y 12 y que de acuerdo al diagrama de especiación (Figura 19) la precipitación del hidróxido de calcio se da entre pH 11.5 y 12.5. Diferentes autores manifiestan que el aumento del potencial zeta de la molibdenita sobre pH 7 permite evidenciar que la depresión de molibdenita se relaciona con la adsorción química de especies de $\text{Ca}(\text{OH})^+$ que forman molibdato de calcio, seguida por la adsorción de especies $\text{Ca}(\text{OH})^+$ que aumentan la carga superficial. Por lo tanto, estas especies pueden nuclear y coprecipitar como hidróxido de calcio en los bordes y en menores cantidades en las caras (Castro et al., 2016). Lo anterior es soportado mediante medidas experimentales de ángulo de contacto en donde se observó que el ángulo cambiaba tanto en caras y bordes debido a la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})^+$ (López-Valdivieso et al., 2012).

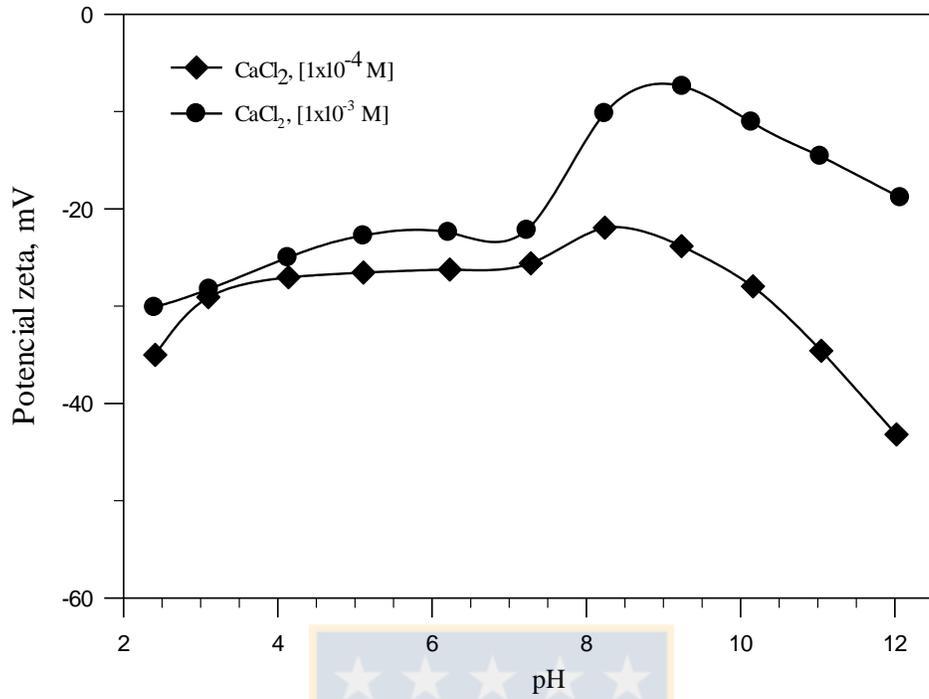
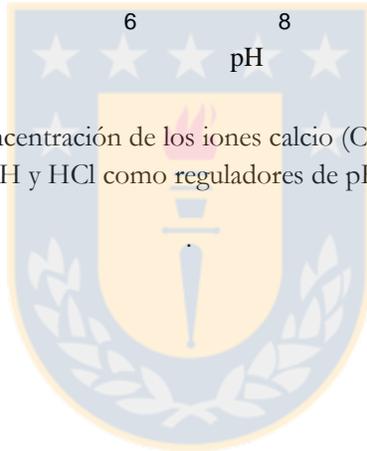


Figura 43. Efecto de la concentración de los iones calcio (CaCl_2) en el potencial zeta de la molibdenita. Empleando NaOH y HCl como reguladores de pH (Fuente: Elaboración propia).



Sumario

Los diferentes resultados de tiempo de inducción, microflotación y potencial zeta mostraron que la pérdida de flotabilidad de la molibdenita en agua de mar no se asocia a la presencia de altas concentraciones de sodio en el agua de mar, sino que se asocia principalmente a la adsorción de productos de hidrólisis de $\text{Mg}(\text{OH})^+$, y $\text{Ca}(\text{OH})^+$ que toman lugar a $\text{pH} > 9$ y > 8 , respectivamente, los cuales generan una superficie de molibdenita más hidratada y por ende contribuyen a una pérdida de hidrofobicidad de este mineral conforme aumenta al forman precipitados coloidales de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ a $\text{pH} > 9.5$ y calcio $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ a $\text{pH} 11.5$ capaces recubren el mineral y afectar en mayor medida su hidrofobicidad (Figura 44).

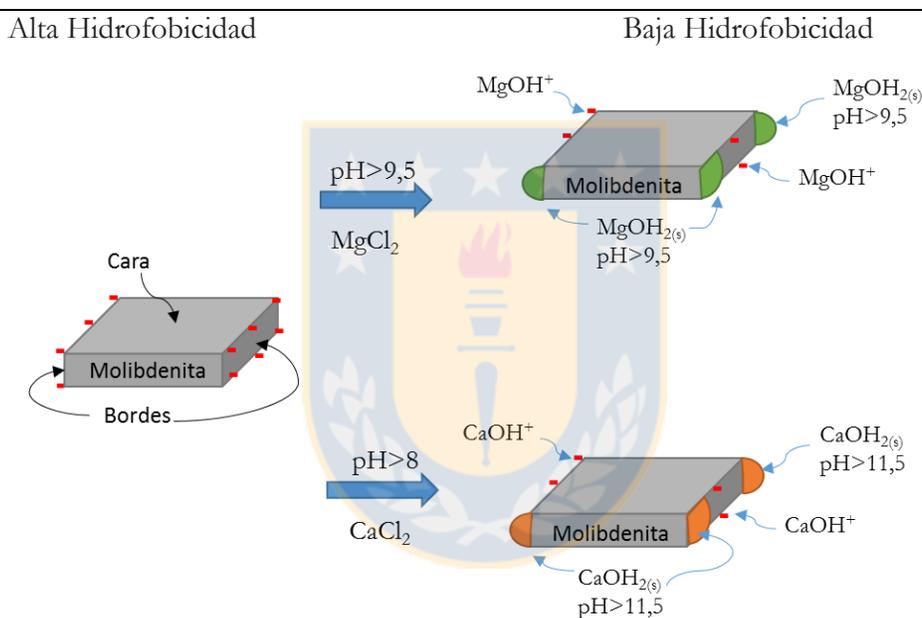


Figura 44. Efecto de la presencia de calcio y el magnesio en la hidrofobicidad de la molibdenita (Fuente: Elaboración propia).

En relación al efecto de la presencia de estos iones en el agua de mar, la depresión de molibdenita se debe principalmente a la acción del magnesio dado que la concentración de este catión es mayor que las del calcio (1300 ppm para Mg^{2+} y 400 ppm para Ca^{2+}), y que el producto de solubilidad del hidróxido de magnesio ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-11}$) es menor que el del calcio ($K_{ps} = 6 \times 10^{-6}$). Los resultados que se presentan en este estudio son acordes con la idea de que el sistema molibdenita - agua de mar es más que un caso en particular en donde el agua del proceso no sólo posee altas concentraciones de NaCl sino que también posee altos contenidos de iones metálicos de calcio y magnesio hidrolizables que influyen en la recuperación de este mineral de interés.

4.3 Flotación de pirita en agua de mar

4.3.1 Estudio de flotabilidad de pirita en 0.01 NaCl y agua de mar

La Figura 45 presenta los resultados obtenidos de recuperación de pirita en función del pH en el rango de pH de 4 a 10 mediante pruebas de microflotación en los diferentes medios NaCl (0.01M), agua de mar y en solución 0.01 M NaCl + cationes. En la figura es posible observar como la recuperación de pirita disminuye lentamente a medida que el pH aumenta en NaCl(0.01M), obteniéndose una recuperación del 97% a pH 4 y del 86% a pH 10, mientras que en 0.01 M NaCl+ cationes y agua de mar, la recuperación de pirita disminuye abruptamente conforme aumenta el pH sobre valores de pH mayores de 6. En este caso, en agua de mar sintética se obtiene una recuperación del 85% a pH 4 y del 50% a pH 10, mientras que en agua de mar se genera una recuperación del 95% a pH 4 al 25% a pH 10.

Se conoce que la flotabilidad de la pirita en presencia de xantato en agua convencional se ve reducida a rangos de pH alcalinos debido principalmente a tres aspectos: formación de hidróxidos férricos los cuales generan una capa hidrófila en la superficie de pirita; el potencial de oxidación de la de pirita es menor que el de oxidación de xantato a dixantógeno, especie responsable de inducir hidrofobicidad de las partículas y degradación del xantato a pH alcalinos (Fuerstenau et al., 1985); la presencia de electrolitos en altas concentraciones podrían generar un mayor obstáculo para la interacción del xantato con la superficie de la pirita. A primera vista cationes de agua de mar son atraídos por la superficie cargada negativamente de la pirita mediante fuerzas de Coulomb las cuales aumentan con el pH, e igualmente, aunque rara vez se menciona, es posible que moléculas disociadas de colector KAX, las cuales aumentan su carácter aniónico a medida que aumenta el pH, pueden igualmente verse protegidas por los cationes presentes en solución y causar repulsión entre las partículas y el colector. Wang et al. (2015), manifiestan similares argumentos físico-químicos para explicar los efectos de la salinidad en la adsorción del xantato sobre la esfalerita y las interacciones burbuja-esfalerita.

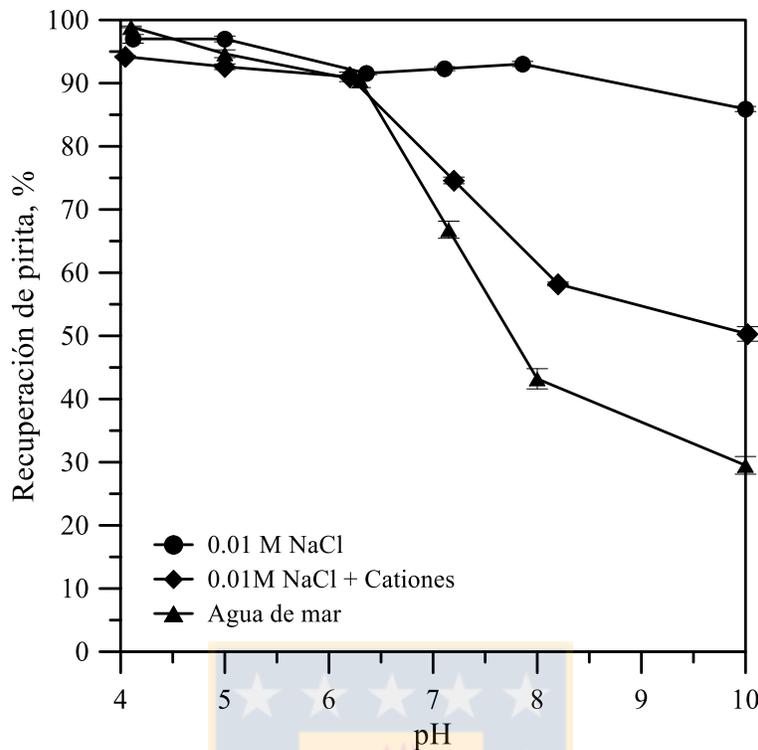


Figura 45. Recuperación de pirita en función del pH en 0.01 M NaCl, 0.01 M NaCl + cationes (11000 ppm Na⁺, 1300 ppm Mg²⁺, 400 ppm Ca²⁺, 400 ppm K⁺ y agua de mar. Empleando colector KAX-25 ppm y espumante MIBC-7 ppm (Fuente: Elaboración propia).

4.3.2 Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en la flotabilidad pirita

La Figura 46 muestra los resultados de recuperación de pirita obtenidos en pruebas de microflotación realizadas a pH 8 y 9 en presencia de colector KAX y espumante MIBC bajo diferentes concentraciones de los principales cationes presentes en agua de mar de sodio, potasio, calcio y magnesio. Las diferentes curvas muestran que existe una tendencia general en donde la recuperación de pirita disminuye a medida que aumenta la concentración del catión y conforme alcanza el valor mínimo, la recuperación de pirita tiende a mantenerse. En relación a ello, a pH 8 las recuperaciones mínimas correspondieron al 70% en presencia de Na⁺ y Mg²⁺ y del 60% en presencia de K⁺ y Mg²⁺ y a pH 9 se obtuvieron recuperaciones del 67% Na⁺, 61% K⁺, 47% Mg²⁺ y 59% Ca²⁺. En relación a estos resultados, es apreciable que un aumento del pH no generó un mayor efecto depresante de pirita en el caso del potasio, sodio y calcio, mientras

que esto sí ocurrió en el caso del magnesio. Los resultados muestran que la presencia de estos iones reduce la recuperación de pirita en gran medida, pero no logran por si solos reducir la recuperación de pirita a los valores obtenidos en agua de mar, la cual es aproximadamente de un 30% entre pH 8 – 9. Debido a lo anterior, es posible que la fuerte depresión evidenciada a estos valores de pH en agua de mar se deba principalmente a la acción conjunta de estos iones, los cuales en solución pueden interferir en la interacción partícula-colector-burbuja.

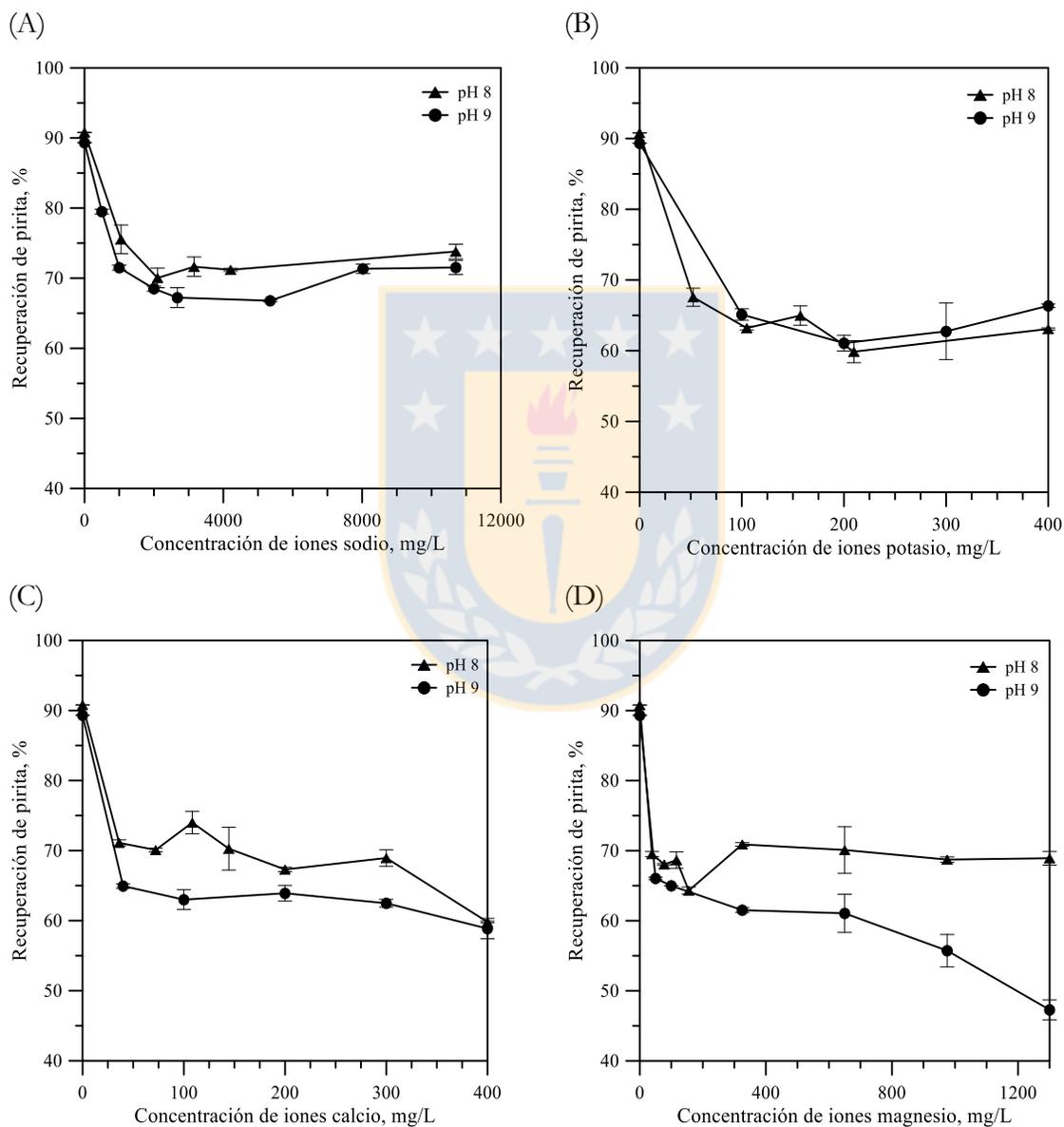


Figura 46. Recuperación de pirita en presencia de cationes de sodio(Na^+), potasio(K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}). Empleando colector KAX-25 ppm y espumantes MIBC- 7 ppm (Fuente: Elaboración propia).

4.3.3 Efecto de los principales cationes constituyentes del agua de mar en el tiempo de inducción de la pirita

La Figura 47 presenta los resultados de tiempo de inducción obtenidos a pH 8 y 9 para la pirita en solución 0.01M NaCl, agua de mar y en presencia de los principales cationes presentes en agua de mar, a sus respectivas concentraciones de sodio (11000 ppm), potasio (400 ppm), calcio (400 ppm) y magnesio (1300 ppm). Se observa que los tiempos de inducción aumentaron en el siguiente orden: 0.01M NaCl – 11000 ppm Na⁺- 400 ppm K⁺- 400 ppm Ca²⁺- 1300 ppm Mg²⁺- Agua de mar. Esto ocurre tanto a pH 8 como 9, lo cual se correlaciona con los resultados de recuperación de pirita obtenidos en pruebas de microflotación, en donde se observó que a la mayor concentración de los diferentes iones estudiados, eran de calcio y magnesio los que generaban mayor depresión de pirita.

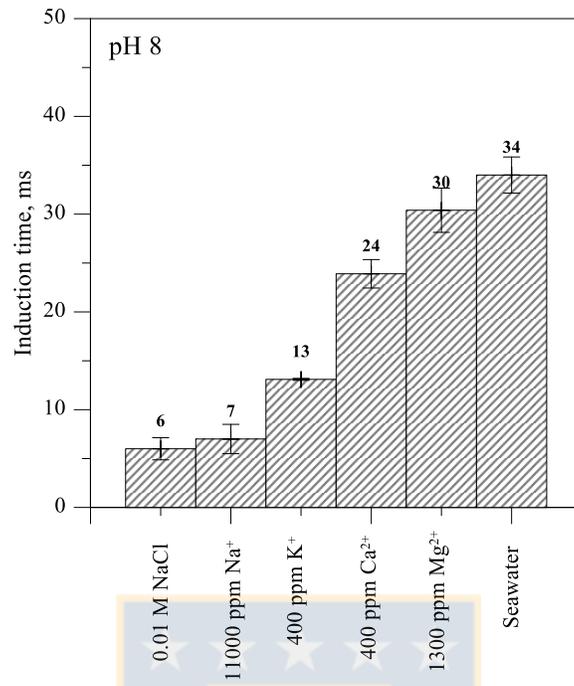
En relación a estos resultados es posible notar como la presencia de los diferentes iones en el agua de mar, afectan la interacción partículas-burbujas, siendo en este caso los mayores responsables los iones de calcio y magnesio. Es importante tener en cuenta que la presencia de estos iones en solución, pueden llegar a intervenir en primera instancia en la adsorción del colector y subsecuentemente afectar la interacción entre partículas hidrofóbicas y burbujas. Teniendo en cuenta lo anterior, es posible que debido a la estructura “Maker” del agua de mar, es decir, al poseer este medio una estructura rígida, se dificulte la migración de las moléculas de xantato a la superficie de pirita e igualmente obstaculice la interacción partícula - burbuja. Por otro lado, su alta carga catiónica puede llegar también a debilitar la adsorción del colector por efecto de neutralización de la carga y en el caso de las burbujas dependiendo el pH llegar a cambiar su carga superficial.

Ahora, relacionando los resultados de recuperación y tiempos de inducción obtenidos en presencia de los principales cationes presentes en agua de mar. Se observa en general, como el sodio a pesar de ser el más concentrado de los cationes presentó el menor tiempo de inducción y la menor pérdida de recuperación de pirita, seguido del potasio y el calcio, los cuales comparados con la concentración del sodio presentan una concentración 30 veces menor. Finalmente, se encuentra el magnesio, el cual se encuentra en mayor proporción en agua de mar pero igualmente es ocho veces menor que la concentración del sodio. Con base en lo anterior, los argumentos de neutralización de cargas no son adecuados para explicar estos resultados, pues de ser así, se esperarían una menor recuperación en presencia de sodio teniendo en cuenta que

este se encuentra en mayor concentración. En el caso del potasio, es posible que el argumento sea que al ser un catión de mayor radio iónico y menor densidad de carga que el sodio, este tiende a adsorberse en un mayor grado sobre las partículas de pirita dificultando así la adsorción del colector y por ende se genere una menor recuperación de este mineral. Ahora en relación al calcio y el magnesio, dos factores principales intervienen en la recuperación de la pirita. El primero es la generación de productos de hidrólisis a pH alcalinos que contribuyen a la formación de una capa hidrofílica en la superficie de las partículas de pirita la cual previene la adsorción del colector KAX y el segundo la precipitación de estos cationes, el cual ocurre a pH >9.5 en el caso del magnesio y a pHs entre 11,5 y 12.5 en el caso del calcio.



(A)



(B)

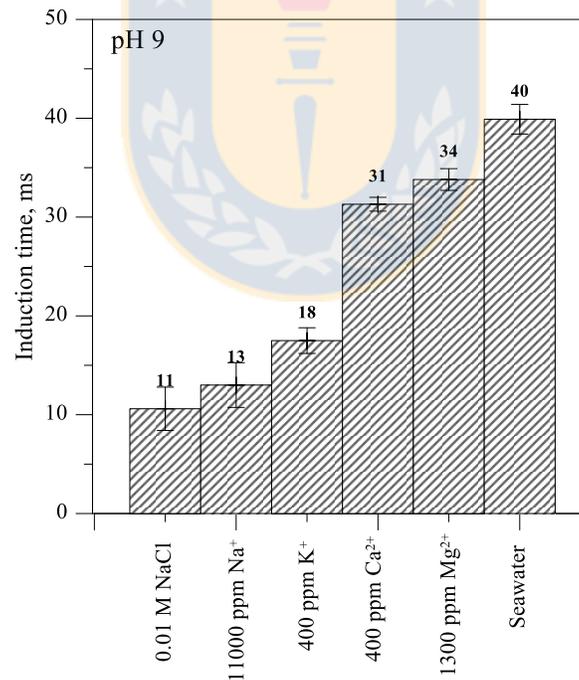


Figura 47. Tiempos de inducción obtenidos a pH 8 y pH 9 en NaCl 0.01M, agua de mar y en presencia de los diferentes cationes a sus máximas concentraciones 11000 ppm sodio, 400 ppm potasio, 400 ppm calcio, y 1300 ppm magnesio (Fuente: Elaboración propia).

4.3.4 Estudio de la adsorción de xantato en la superficie de pirita en agua de mar mediante UV-Visible

La adsorción del colector en la superficie de las partículas de pirita en las diferentes soluciones (0.01 M NaCl, soluciones de cationes y agua de mar) a pH 8, fue evaluada a través de espectroscopia UV-Visible, teniendo en cuenta la banda característica del xantato a 301nm. En este caso valores de absorbancia a 301 nm altos indican mayor xantato remanente en solución y por ende menor adsorción del colector en la superficie de pirita. La Figura 48 presenta los espectros obtenidos del xantato remanente en solución en las diferentes soluciones. Se observa que el orden de mayor a menor banda de absorbancia fue el siguiente, agua de mar > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NaCl 0.0. M. De acuerdo a este orden la mayor presencia de xantato en solución correspondió al medio agua de mar, la menor ocurrió en la solución 0.01M NaCl y en el caso de la presencia de iones, estos presentaron una menor banda de absorbancia que la obtenida en solución 0.01 M NaCl. Estos resultados pueden relacionarse con las recuperaciones obtenidas en pruebas de microflotación y tiempo de inducción, de modo que puede interpretarse en que la baja recuperación de pirita obtenida en agua de mar se debe principalmente a una pobre adsorción del colector debido a la presencia de los diferentes iones, lo cual conlleva a una pobre interacción partícula- burbuja. Por otro lado, es importante notar el hombro formado en el espectro obtenido en agua de mar a 350 nm, esta banda de adsorción corresponde a perxantato el cual es un producto intermedio de descomposición xantato (Yamamoto, 1980). Sin embargo, debido a que no se presentó en las demás soluciones esta banda se propone de interés para la realización de estudios posteriores, pues es posible que además de la alta carga catiónica que interviene entre la interacción partículas de pirita y colector KAX, existan otros factores tal como lo es la ocurrencia de la descomposición del xantato en este medio que afecta igualmente la recuperación de este mineral.

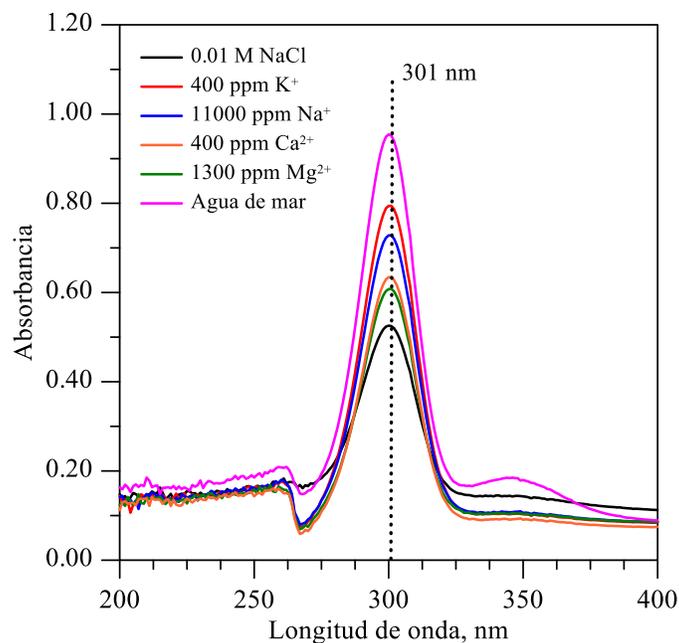


Figura 48. Espectros UV-VIS obtenidos a pH 8 en presencia de K⁺ (400 ppm), Na⁺ (11000 ppm), Ca²⁺ (400 ppm), y Mg²⁺ (1300 ppm) y en agua de mar (Fuente: Elaboración propia).

4.3.5 Estudio comparativo de adsorción de xantato en la superficie de pirita en 0.01M NaCl y agua de mar mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 49 se presentan los espectros obtenidos de los productos de reacción en pirita luego de estar en contacto con colector KAX en 0.01 M NaCl y agua de mar a pH 8. El espectro se divide en cinco principales regiones. Región entre 3700 - 3000 cm⁻¹ (zona a), la cual es atribuida a los enlaces hidrógeno de los grupos hidroxilos, debido a la formación de especies de hidróxidos y oxi-hidróxidos (Mermillod-Blondin et al., 2005). Región entre 3000-2750 cm⁻¹ (zona b) y entre 1500-1300 cm⁻¹ (zona d), en donde se exhiben las bandas de absorción características de los grupos CH₂ y CH₃ de la cadena alquilo (Rath et al., 2000). La región entre 1800 y 1500 cm⁻¹ en donde sobre sale la banda a 1637 cm⁻¹ (zona c) característica de la presencia de moléculas de agua indicando hidratación de sulfatos (Kongolo et al., 2004). Región entre 1300-1000 cm⁻¹ (zona e), las cuales corresponden a la vibración asimétrica C-O-C atribuida al complejo xantato- metálico y al dixantógeno y las bandas entre 1006-1047 cm⁻¹ debidas a la vibración C=S (Leppinen, 1990). Finalmente, la región entre 880-750 cm⁻¹ (zona f) la cual corresponde a la oxidación de la superficie de la pirita e indican heterogeneidad de las superficies

de las partículas conteniendo diferentes especies de hierro, principalmente, fases oxi-hidróxidos (goethita (α -FeOOH) y limonita (α -FeOOH, nH₂O)) (Kongolo et al., 2004).

De acuerdo a las regiones descritas, para los espectros obtenidos en NaCl, se observa que existen las mayores bandas en las regiones 1300 y 1000 cm⁻¹, 3000-2750 cm⁻¹ y 1500-1320 cm⁻¹, las cuales se atribuyen a las bandas de absorción características de los grupos CH₂ y CH₃ del compuesto xantato, lo cual revela que existe una mayor cobertura de la superficie de la pirita con grupos alquilo correspondientes a las moléculas de xantato y se asocian con una adsorción de los compuestos xantato metálico y dixantógeno en la superficie. Ahora, en relación al espectro obtenido en agua de mar, se observa que la mayor absorbancia se da en los rangos entre de 3700-3000 cm⁻¹ y 1600-1650 cm⁻¹, lo cual es indicativo de zonas hidrofílicas en la superficie de pirita. Los resultados muestran que la adsorción del colector xantato en la superficie de las partículas de pirita resulta ser menor en agua de mar, al notar una menor banda indicativa de los grupos alquilo en la superficie de pirita. Por otro lado, se evidencia en este medio una superficie de pirita más hidratada en agua de mar y por ende más hidrofílica, debido posiblemente a una pobre adsorción del xantato en la superficie del mineral. Es importante tener en cuenta que una superficie más hidratada dificulta en mayor medida la adsorción del colector y la posterior interacción con las burbujas.

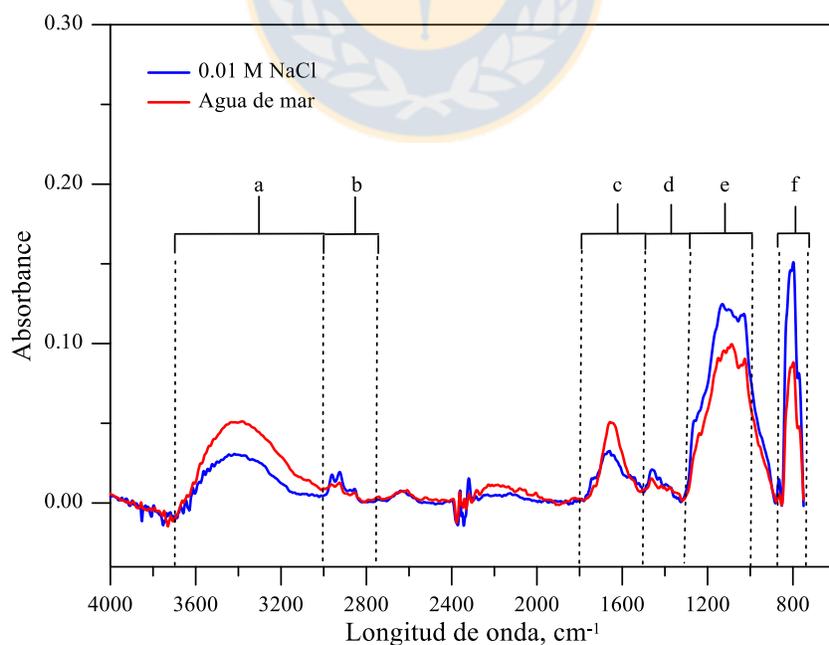


Figura 49. Espectros FTIR de los productos de reacción en pirita en presencia de xantato amílico de potasio (KAX [25 ppm]) en agua convencional y agua de mar pH 8 (Fuente: Elaboración propia).

Sumario

Los resultados obtenidos mediante pruebas de microflotación, tiempo de inducción y análisis de adsorción del colector, en los diferentes medios, mostraron que la fuerte depresión observada en este medio se debe a una acción conjunta de los diferentes cationes presentes en agua de mar.

En relación a los diferentes cationes estudiados presentes en agua de mar, se encontró que el calcio y el magnesio son los mayores responsables de la depresión de pirita a pHs básicos debido a que poseen la característica de generar estructuras de agua rígidas que dificultan la interacción partícula-colector, y además de ello, a pH alcalinos estos cationes generan productos de hidrólisis los cuales inducen a una mayor depresión de este mineral debido a la formación de una capa hidrofílica de estas especies en la superficie del mineral la cual impide en mayor medida la adsorción del colector xantato. En relación al sodio y el potasio, se encontró que el sodio a pesar de ser el principal catión constituyente del agua de mar, no resultó ser el mayor responsable de la fuerte depresión de pirita observada. El potasio en cambio, presentó un efecto depresante mayor que el sodio, lo cual puede ser atribuido a que este catión posee un mayor radio iónico que le confiere una menor densidad de carga que el de sodio y por ende tiende adsorberse más fácilmente en la superficie de las partículas de pirita dificultando así la adsorción del colector. Sin embargo, se propone realizar estudios más detallados en relación a este catión, dado que no se descarta la idea de que la presencia de potasio puede estar generando baja disociación del colector KAX.

4.4 Metabisulfito de sodio como depresante de pirita

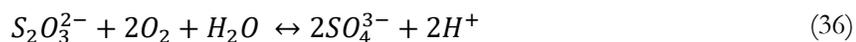
4.4.1 Medidas del potencial redox y del pH en soluciones de metabisulfito de sodio (MBS) y sulfito de sodio (Na_2SO_3)

La Figura 50-A y B presentan respectivamente el potencial redox y pH obtenido en las diferentes soluciones preparadas a diferentes concentraciones de metabisulfito de sodio (MBS) y sulfito de sodio (Na_2SO_3) en agua destilada y agua de mar.

Mediante la Figura 50A es posible observar cómo, independiente del reactivo empleado, el potencial redox disminuyó a medida que aumentó la concentración del mismo, lo cual es característico de un agente reductor, siendo en este caso el sulfito de sodio el reactivo que demostró ser un agente reductor más fuerte que el MBS, dado los bajos potenciales redox obtenidos en presencia de este reactivo independiente del medio presente.

Paralelamente, la Figura 50-B muestra que en relación al pH los reactivos sulfitos tuvieron un comportamiento opuesto en donde el metabisulfito de sodio se comportó como un fuerte agente acidificante, al disminuir el pH de 7 (mínima concentración) a 3,5 (máximas concentración), en agua destilada y de 8 (mínima concentración) 4 (máxima concentración), en agua de mar. Mientras que el sulfito de sodio, tuvo un comportamiento levemente alcalinizante, al aumentar el desde un pH de 8.3 (mínima concentración) a 9.8 (máxima concentración), en agua destilada y de pH 8 (mínima concentración) a 8,7, (máxima concentración), en agua de mar.

Este efecto en el pH de los diferentes reactivos puede explicarse por las siguientes reacciones químicas, en donde se observa, de acuerdo a las Ecuaciones 35 y 36, que el metabisulfito al disolverse en agua resulta en la formación de tiosulfato con la subsecuente oxidación a sulfato lo cual genera un efecto acidificante del medio, mientras que en el caso del sulfito de sodio la alcalinidad del medio se debe la generación de sulfato a partir del sulfito (Ecuación 37).

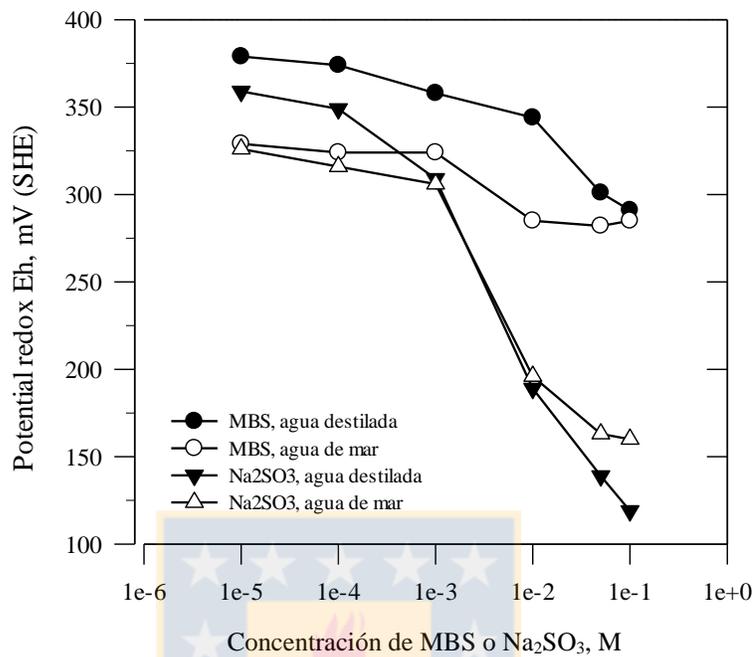


Es importante notar que estas reacciones consumen oxígeno disuelto (lo cual se evidencia con la disminución del potencial), por lo que la presencia de cualquiera de estos dos reactivos podría entonces disminuir formación de dixantógeno debido a la bajas cantidades de oxígeno disponible en solución (Khmeleva, et al., 2005; Illyuvieva, 1984) .

A partir de los potenciales redox y valores de pH obtenidos es posible observar que aunque el sulfito de sodio presente un mayor efecto reductor en ambos medios el empleo del MBS en los procesos de flotación de minerales en agua de mar resulta ser más atractivos, esto teniendo en cuenta que la recuperación de subproductos como la molibdenita aumenta a medida que disminuye el pH lo que se logra en presencia de este reactivo, y de otro lado, teniendo en cuenta que si se empleara sulfito de sodio como reactivo depresante un aumento del pH en agua de mar conllevaría a la generación de productos de hidrólisis que afectan la recuperación de subproductos y contaminan el concentrado de cobre.



A.



B.

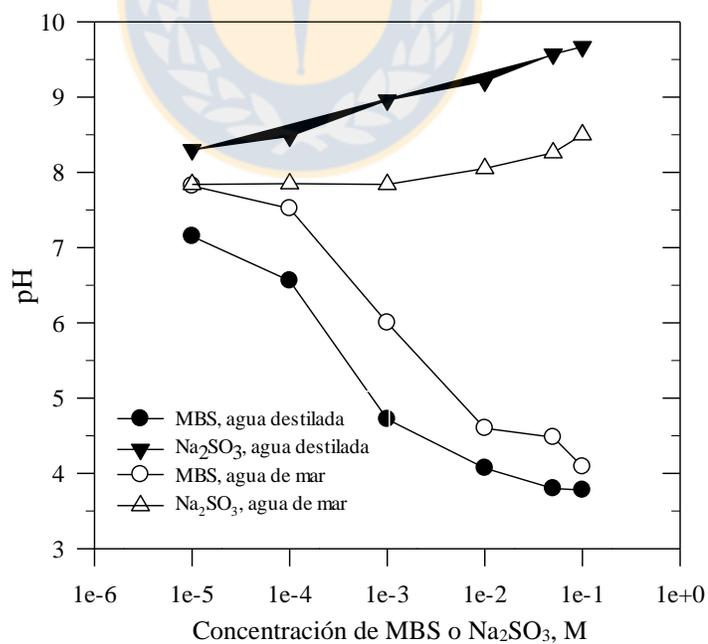


Figura 50. Medidas de potencial (Eh) y pH en soluciones de metabisulfito de sodio (MBS) y sulfito de sodio (Na₂SO₃) preparadas en agua destilada y agua de mar (Fuente: Elaboración propia).

4.4.2 Efecto del orden de adición del reactivo metabisulfito de sodio en la flotabilidad pirita en 0.01 NaCl y agua de mar

La Figura 51 A y B presentan los gráficos correspondientes a la recuperación de pirita en función del pH obtenidas en pruebas de microflotación en NaCl (0.01M) y agua de mar, en presencia de colector xantato (Py+KAX) y diferente orden de adición del metabisulfito de sodio en la solución, metabisulfito antes de la adición del xantato (Py+MBS+KAX) y después de la adición del xantato (Py+KAX+MBS).

En los diferentes medios 0.01M NaCl (A) y agua de mar (B) se observa la importancia del orden de adición de los reactivos. Es de notar que la acción depresante del MBS resultó en un mayor grado a un pH inferior al agregar este reactivo antes de la adición del colector (Py+MBS+KAX). En 0.01 M NaCl se observa que a valores de pH mayores de pH 4 existió una disminución de la recuperación de pirita, siendo el pH 8 al cual se logra una mayor depresión de pirita pasando de una recuperación del 94 % en ausencia de MBS a una recuperación de 60% en presencia de MBS. En agua de mar en cambio, la depresión de pirita debido a la presencia de MBS se comienza a notar desde pH 4, lográndose la mayor depresión debido a la presencia de este reactivo a pH 6 donde se pasa de una recuperación de pirita del 90% en ausencia de este reactivo a una recuperación del 50% en presencia de este. Es importante notar que sumado a la acción de este reactivo, se encuentra la acción del medio, en donde la pirita es fuertemente deprimida en agua de mar debido a su alta carga iónica y especialmente debido a la presencia de magnesio y calcio (ver Sección (4.3.1)).

En cuanto a la adición del MBS al mismo tiempo de la adición del colector KAX, contrario a encontrar una notable depresión, se observó en los diferentes medios un aumento leve en la recuperación de pirita comparada con la recuperación obtenida en presencia de únicamente colector KAX. Sin embargo, es de notar que en 0.01M NaCl a pH 10 se logró una fuerte depresión de pirita pasando de una recuperación del 86% a una recuperación del 46% en presencia de MBS. En agua de mar en cambio, se observó que para los diferentes pHs estudiados la presencia de MBS no logró disminuir la recuperación de pirita, contrario a ello, la presencia de este resultó en un aumento de la recuperación de pirita, especialmente a pH 8 donde se obtuvo una recuperación del 44% en ausencia de MBS a una recuperación del 62% en presencia de este. Es posible que lo anterior se deba a que la concentración empleada de MBS no fue suficiente para competir con el colector por lo que pudo darse formación de dixantógeno en la superficie

de pirita. De otro lado, es posible que además de lo anterior que las condiciones en las que se adicionó la especie sulfoxi a la pulpa de flotación, pudo haber influido en la acción depresante de pirita de este reactivo, esto teniendo en cuenta que en el caso de las especies sulfoxi la generación de especies de sulfuro elemental favorece la flotación del pirita, mientras que la generación de sulfato contribuye a la depresión (Hu, et al., 2009), por lo que la eficiencia de este reactivo depende además de su concentración, de las condiciones pH y del potencial redox de la pulpa (Fuerstenau, 1982; Chander, 1988; Dávila et al., 2011). De acuerdo a lo anterior, es posible que los aumentos de la recuperación de pirita entre pH 6 y 8 que se observan en la curva Py+KAX+MBS en los diferentes medios se asocien con la generación imprevista de sulfuro en la superficie del mineral.

Los resultados anteriores muestran en general que el orden de adición de reactivos influyó en la acción depresante del MBS, presentándose un mayor efecto cuando el reactivo se adicionó antes del colector, este podría deberse a diferentes argumentos entre los que se encuentran:

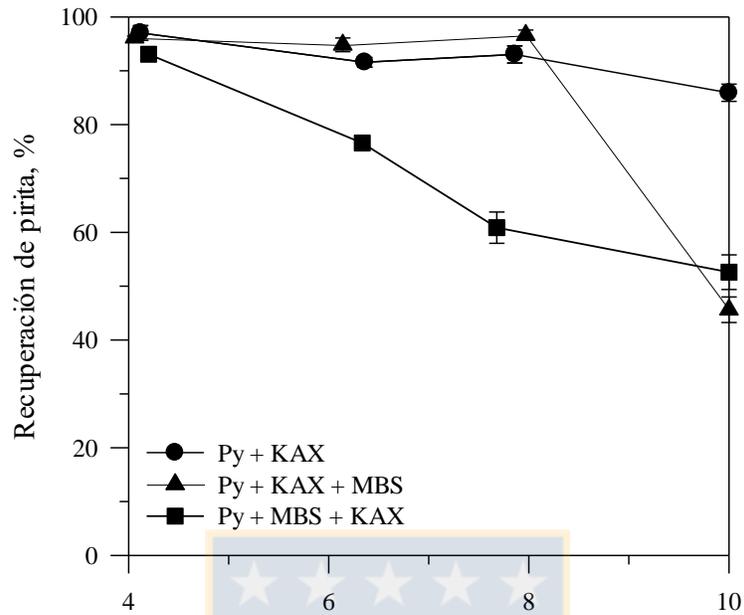
- La adición previa del MBS pudo haber dado lugar a un mayor tiempo de interacción del reactivo con el mineral lo cual favoreció la generación de un recubrimiento hidrofílico en la superficie del mineral debido a la adsorción de estas especies sulfoxi, lo que inhibió la posterior adsorción del colector KAX (Khmeleva et al, 2002.).
- La adición previa de MBS logró consumir una gran parte del oxígeno presente en la suspensión, teniendo en cuenta las características reductoras de este reactivo, lo que causó una baja adsorción del colector KAX en la superficie de pirita debido a una pobre oxidación del xantato a dixantógeno dada la baja cantidad de oxígeno disuelto (Miller 1970),
- Finalmente, la adición de MBS pudo haber descompuesto el colector xantato al momento de su adición formando perxantato en solución (Yamamoto 1980).

De otro lado se observa que el efecto depresante de pirita del MBS al ser adicionado antes del colector fue mayor en agua de mar que en 0.01 M NaCl, notando además que en este medio ocurre una notable depresión de pirita a pH menores de 8. En relación a ello, Misra et al. (1985) encontraron que la presencia de iones de cobre en solución contribuía a una mayor depresión

de pirita en presencia de especies sulfito debido a la formación de una capa hidrofílica formada por especies de sulfito de cobre la cual inhibía la adsorción del colector. Kelebek & Tukul (1999) encontraron que la presencia de iones de calcio favorecía la precipitación de especies sulfoxi en la superficie de minerales como la pirrotita y la penltandita. Dado los argumentos anteriores y teniendo en cuenta los resultados obtenidos, es posible que la fuerte depresión observada en agua de mar en presencia de MBS se deba a que los diferentes cationes metálicos presentes en este medio interactúan con las especies sulfito formando una superficie más hidrofílica que la obtenida en 0.01M NaCl e igualmente, sumado a lo anterior, es posible que este depresante de pirita se aumente en este medio dado la adición previa de MBS consume una gran parte del bajo contenido de oxígeno disponible en este medio, disminuyendo en gran medida la probabilidad de oxidación del xantato. La ocurrencia de uno u ambos efectos afectarían en gran medida la adsorción del colector y por consiguiente la flotabilidad del mineral de pirita.



A



B

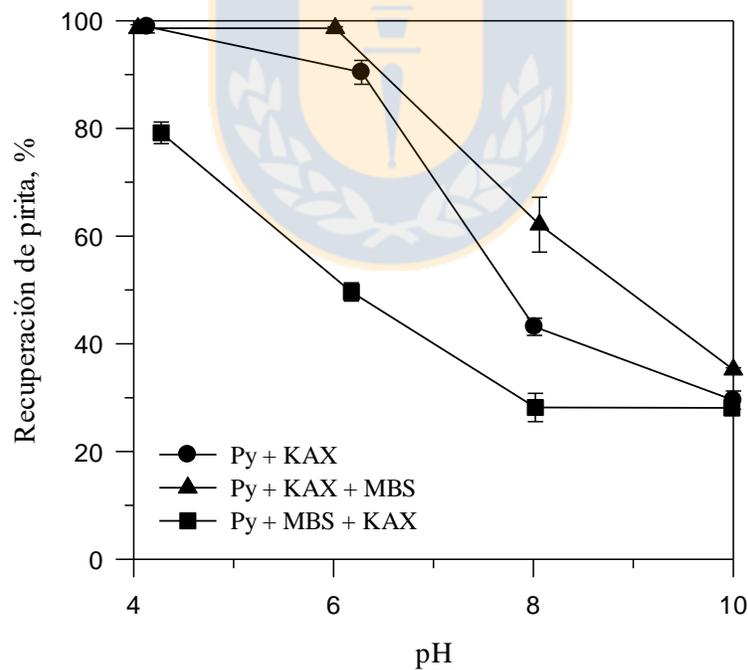
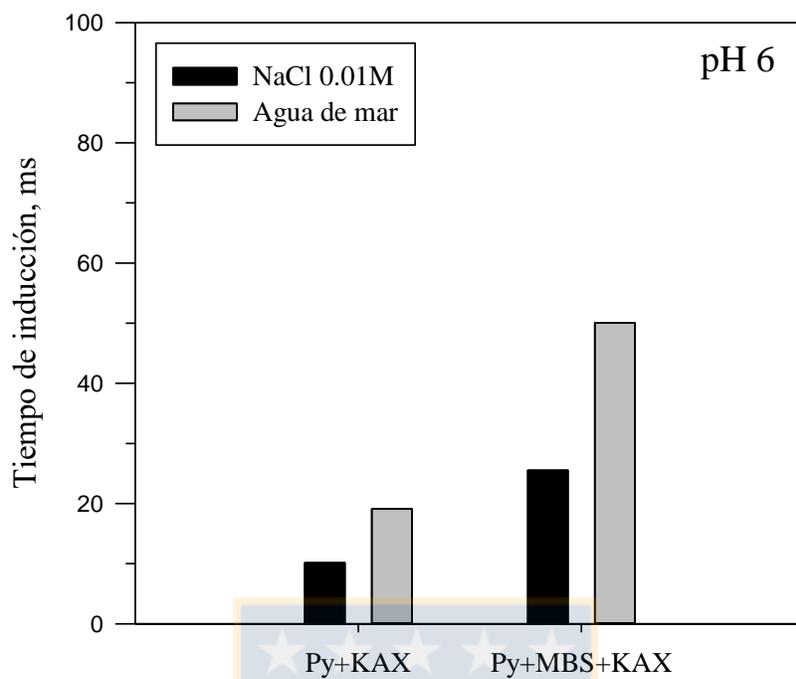


Figura 51. Efecto del orden de adición del MBS en la recuperación de pirita en función del pH en NaCl 0.01M (A) y agua de mar (B). Empleando colector KAX (25 ppm), espumante MIBC (7 ppm) y MBS (2 ppm) (Fuente: Elaboración propia).

4.4.3 Efecto de la presencia de metabisulfito de sodio en el tiempo de inducción de la pirita en 0.01M NaCl y agua de mar

La Figura 52 muestra los tiempos de inducción de pirita obtenidos en presencia y ausencia de MBS en los diferentes medios 0.01 M NaCl y agua de mar a valores de pH 6 y 8. El tiempo de inducción se relaciona con cuan hidrofóbica son las partículas, entre mayor hidrofobicidad menor tiempo de inducción. En el caso de minerales con hidrofobicidad inducida como es el caso de la pirita, este tiempo se puede relacionar con una mayor o menor adsorción del colector. En la Figura se observa como en los diferentes medios, la presencia del reactivo MBS aumentó el tiempo de inducción a los valores de pHs estudiados, lo cual es coherente con los resultados de microflotación obtenidos anteriormente. Específicamente, en 0.01 M NaCl se obtuvieron tiempos de inducción en ausencia de MBS de 10 ms a pH 6 y 8 y en presencia de MBS de 25 ms (pH 6) y 32 ms (pH 8). En agua de mar, se obtuvieron tiempos de inducción en ausencia de MBS de 19 ms a pH 6 y 46 ms a pH 8 y en presencia de MBS de 50 ms y 78 ms, respectivamente. Los resultados muestran que la presencia de MBS en ambos medios contribuyó a una superficie de pirita más hidrofílica la cual dificultó la interacción partícula-burbuja. Es posible que una previa generación de una superficie hidrofílica formada por especies sulfoxi haya generado una menor adsorción del colector (Miller (1970) y Khmeleva et al. (2002)). Sin embargo, no se descarta la idea de que ocurra la degradación del colector debido a la presencia de iones sulfito tal como propone Yamamoto (1980). En el caso de los tiempos de inducción obtenidos en agua de mar, los cuales fueron mayores a tanto en presencia como en ausencia de MBS, además de lo anterior, es posible que la presencia de diferentes cationes contribuya a una mayor dificultad de interacción pirita-colector-burbuja, al conocer que la presencia de cationes interfiere en la adsorción del colector (Wang et al., 2015).

A



B

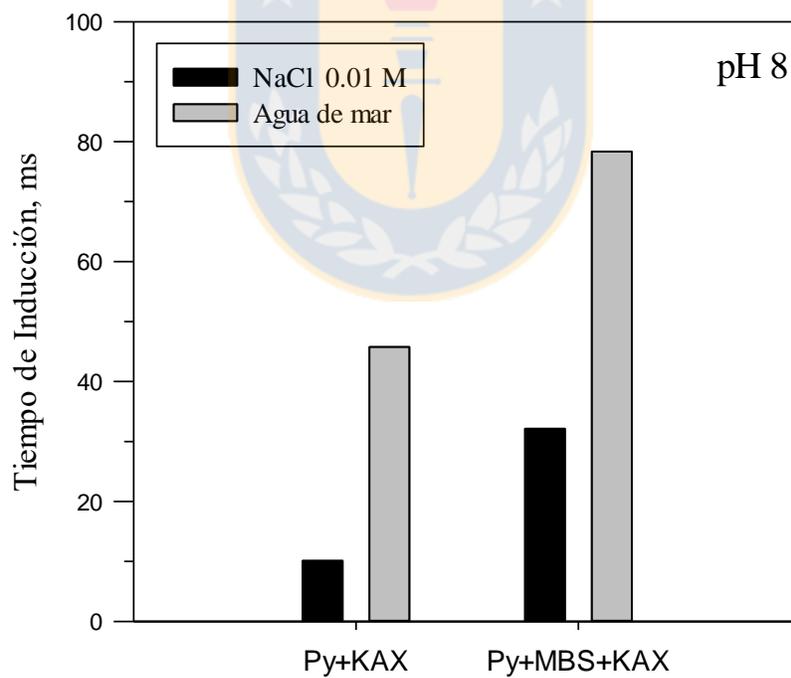


Figura 52. Tiempos de inducción obtenidos en NaCl 0.01M y agua de mar a pH 6 (A) y pH 8(B). Empleando colector KAX-25 ppm y en presencia y ausencia de MBS-2ppm (Fuente: Elaboración propia).

4.4.4 Estudio comparativo mediante UV-Visible de la adsorción de xantato en la superficie de pirita en presencia de metabisulfito en 0.01M NaCl y agua de mar

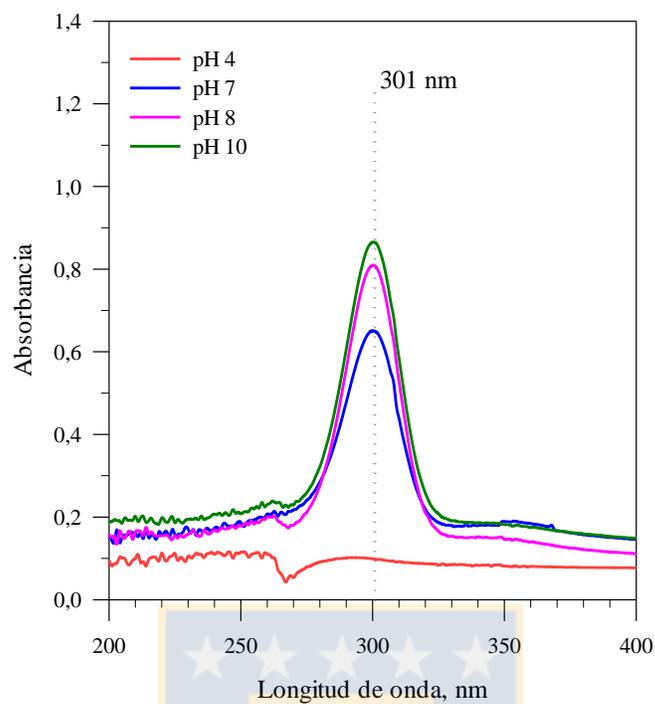
Con el objetivo de evaluar la adsorción del colector en la pirita además de una posible degradación del xantato, se evaluó mediante espectroscopia UV-Visible la presencia de xantato remanente en las diferentes soluciones, en presencia y ausencia de MBS a pH 8. Se tuvo en cuenta que la banda de adsorción característica del xantato se encontraba a 301 nm y el perxantato (producto de degradación del xantato) a 350 nm. Las Figura 53 y Figura 54 presentan respectivamente, los espectros obtenidos en 0.01M NaCl y agua de mar a los pHs 4, 7, 8, 10 en ausencia (A) y presencia de MBS (B) del xantato remanente en solución, luego de haber estado la solución líquida en contacto con las partículas minerales de pirita. Paralelamente, Las Figura 55 A y B muestra la adsorción del colector KAX por gramo de pirita en función del pH obtenida en los diferente medios NaCl 0.01M(A) agua de mar (B) en presencia y ausencia de MBS.

Los espectros UV-Visible obtenidos en NaCl y agua de mar (Las Figura 53 A y B) muestran en general como aumenta la presencia de xantato en solución a medida que aumenta el pH, lo cual se correlaciona con los resultados obtenidos en pruebas de microflotación y tiempo de inducción. Presentándose específicamente, en NaCl (Figura 53 A) una banda de absorbancia a 301 nm máxima de 0.86 a pH 10 en ausencia de MBS y de 1.04 en presencia de este reactivo. La Figura 55. Adsorción de colector KAX por gramo de pirita en función del pH, en ausencia y presencia de MBS- 2 ppm, en NaCl 0.01 M (A) y agua de mar (B) **(Fuente: Elaboración propia)**. A muestra la adsorción de colector en función del pH en presencia y ausencia de MBS, en esta se observa igualmente, cómo en ausencia de MBS se da la mayor adsorción del colector a pH 4 y a medida que aumenta el pH la adsorción del colector disminuye, resultando en un valor mínimo de 1.6 mg/g Py a pH 10, mientras que en presencia de MBS, desde pH 4 existe una pobre adsorción del colector, resultando a pH 10 una adsorción mínima correspondiente a 0.86 mg/g Py. En relación a los espectros UV-Visible obtenidos en agua de mar (Figura 54 A), se muestra igualmente que existe una mayor banda de absorbancia a medida que aumenta el pH. Sin embargo, en este medio se presentan bandas mayores que las obtenidas en 0.01M NaCl, obteniéndose a pH 10 las máximas bandas de absorbancia a 301 nm, correspondientes a 1.11, en ausencia de MBS y 1.15 en presencia de este. Mediante las curvas de adsorción de KAX (Figura 55 B) se observa cómo ocurre una gran diferencia de adsorción en presencia de MBS a pH menores de pH 7, mientras que en cambio, a valores de pH mayores de 6 existe un pobre

adsorción de xantato debido principalmente al medio. Por otro lado, los diferentes espectros obtenidos no mostraron una tendencia clara en cuanto a la banda de absorbancia de perxantato a 350 nm. Debido a lo anterior, se descartó la interpretación de que la depresión de pirita en presencia de MBS se deba a que este reactivo genera la degradación del xantato.

Los resultados en los diferentes medios muestran que la presencia de MBS en las diferentes soluciones inhibió la adsorción del colector debido posiblemente a la formación previa de una capa hidrofílica de especies sulfoxi en la superficie de pirita (Miller, 1970) o debido al consumo de gran parte del oxígeno presente en los diferentes medios que genera la oxidación de sulfito a sulfato lo cual disminuye la probabilidad de formación de dixantógeno. De otro lado, dado que no se observó en los espectros obtenidos mediante esta técnica la generación de peaks correspondientes a productos de degradación del xantato tales como el perxantato (350 nm) al momento de agregar MBS bajo los diferentes pHs estudiados, se descarta la idea de que la acción depresante de MBS se deba a la generación de productos de degradación del xantato postulada por Yamamoto (1980). En relación a los resultados en agua de mar, es importante notar que sobre pH 7 además de lo anterior, el medio genera una menor adsorción de xantato, esto teniendo en cuenta lo estudiado anteriormente (Ver 4.3.1), en donde la presencia de los diferentes iones dificultan la interacción del mineral - colector y su posterior interacción partícula-burbuja y además de ello es posible que los diferentes cationes metálicos presentes en este medio interactúen con las especies sulfito formando una superficie más hidrofílica que la obtenida en 0.01M NaCl.

A



B

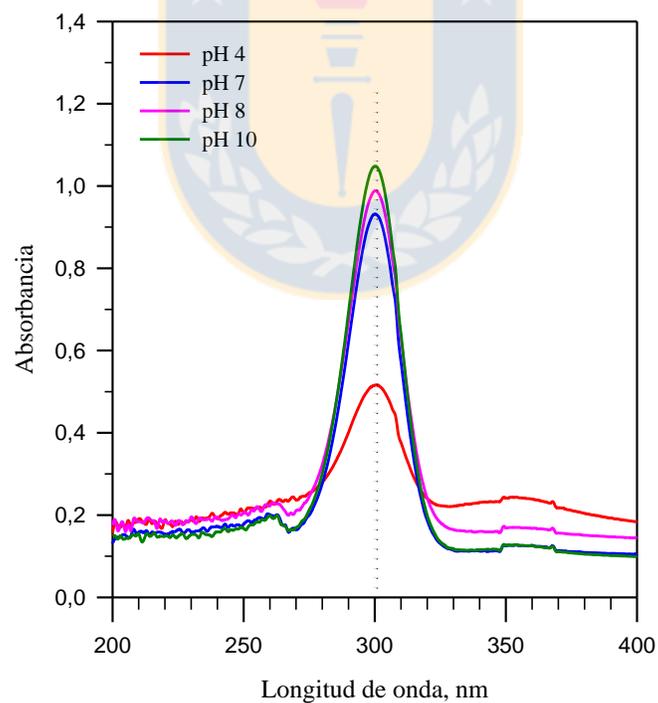
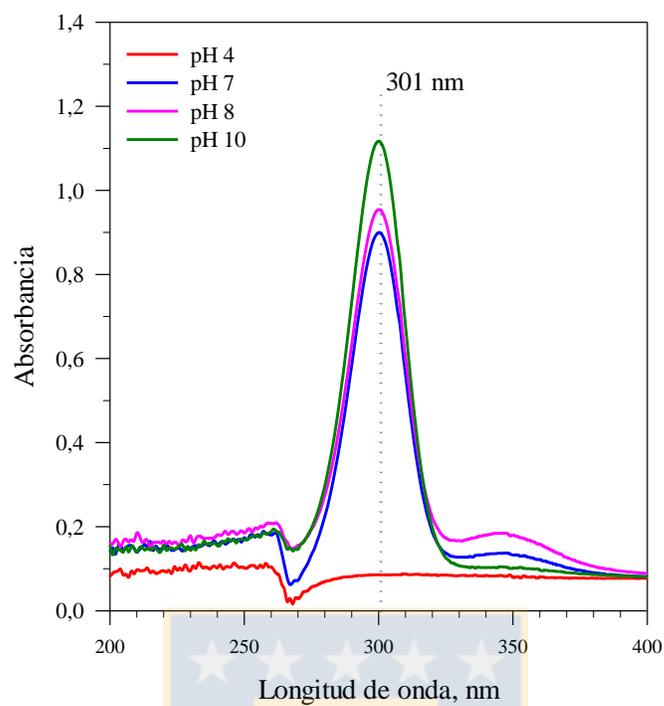


Figura 53. Espectros UV-VIS a 301 nm de KAX en solución en NaCl (0.01M). En ausencia (A) y presencia (B) de MBS-2 ppm. Empleando colector KAX - 25 ppm y espumante MIBC- 7 ppm (Fuente: Elaboración propia).

A



B

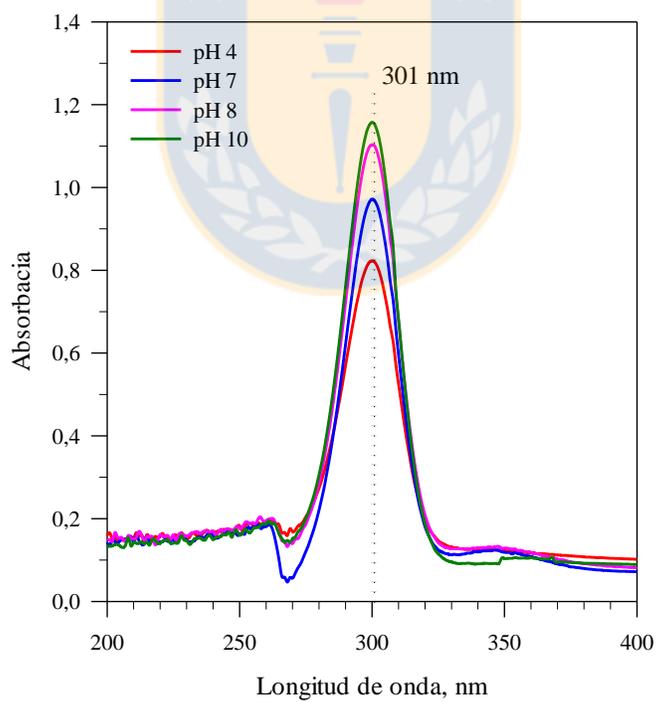
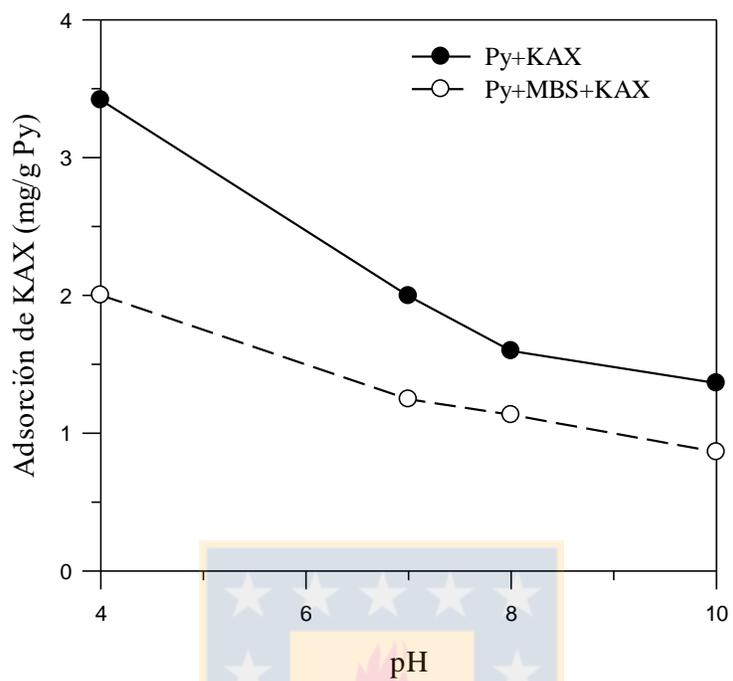


Figura 54. Espectros UV-VIS a 301 nm de KAX en agua de mar. En ausencia (A) y presencia (B) de MBS-2ppm. Empleando colector KAX - 25 ppm y espumante MIBC- 7 ppm (Fuente: Elaboración propia).

A



B

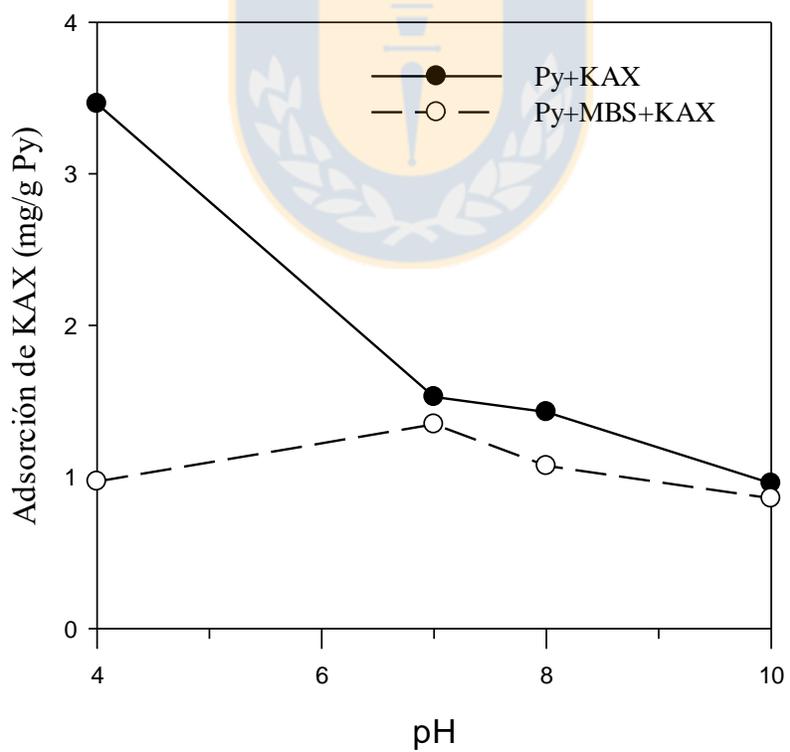
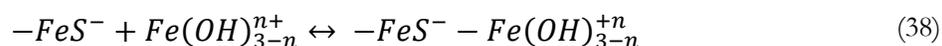


Figura 55. Adsorción de colector KAX por gramo de pirita en función del pH, en ausencia y presencia de MBS- 2 ppm, en NaCl 0.01 M (A) y agua de mar (B) (Fuente: Elaboración propia).

4.4.5 Efecto de la presencia de metabisulfito de sodio en la carga superficial de la pirita

Con el objetivo de analizar el efecto de la presencia de metabisulfito de sodio en la carga superficial de las partículas de pirita se evaluó el potencial zeta de la pirita en función del pH en ausencia de reactivos y en presencia del colector KAX y depresante MBS. En este caso únicamente se consideró el análisis en solución 0.01 M NaCl dado que la alta presencia de cationes en agua de mar afectaría la interpretación de los resultados. La Figura 42 se presenta el potencial zeta del mineral en ausencia de reactivos (Py) en presencia de colector (Py+KAX) y en presencia de colector y depresante (Py+MBS+KAX).

La curva correspondiente a la pirita en ausencia de reactivos (Py) muestra como el potencial zeta de este mineral varió en función del pH, siendo positivo a valores de pH menores del punto de carga isoelectrico el cual correspondió a 6.9 y sobre este valor el potencial se hizo más negativo a medida que aumentó el pH. Lo anterior es coherente con lo reportado en otros estudios en donde se reportó el punto de carga isoelectrico a pH 7 cuando el mineral era acondicionado en atmósfera abierta por un periodo entre 1 y 24 h (Fuerstenau et al., 1990). El potencial zeta observado en función del pH de la pirita es de esperarse dado que la pirita en medio acuoso y en presencia de oxígeno genera la disolución de hierro ($Fe(OH)^{2+}$ y $Fe(OH_2)^+$) presente en la superficie de las partículas y estos iones con cargas positivas pueden adsorberse en la superficie de la pirita como resultado de interacciones electrostáticas con los grupos de la pirita cargados negativamente ($-FeS^-$), formándose el siguiente complejo:



A pH bajo existe mayor presencia de iones de hierro en solución y por consiguiente existe una mayor adsorción de estos hidróxidos en la superficie de pirita y a medida que el pH aumenta esta capa de hidróxido de hierro comienza a eliminarse cambiando así su carga de positiva a negativa (Fornasiero & Ralston, 1992).

Para el caso del potencial de pirita en función del pH en presencia de colector (Py+KAX) se encontró una tendencia similar a la resultante en ausencia colector. Sin embargo, el punto de carga isoeléctrico fue a pH 6.5. Este resultado pudo deberse a que, según Fuerstenau et al., (1968) cuando se agregan xantatos de una cadena hidrocarbonada menor a siete carbonos, se obtiene una misma tendencia de curva que la obtenida en ausencia de xantato, mientras que, si fuera de una mayor cadena de carbonos el potencial zeta comenzaría a ser negativo tanto por encima como por debajo del punto de carga isoeléctrico (Fuerstenau et al., 1990). En presencia de oxígeno, el xantato se oxida a dixantógeno electroquímicamente en la superficie de la pirita y los oxihidróxidos de hierro se reducen tal como se muestra en la siguiente reacción (López et al., 2005).



Estas observaciones son acordes a lo reportado en la literatura anteriormente (Fuerstenau et al., 1990; Majima y Takeda, 1968; Woods, 1976).

Finalmente, en el caso del potencial zeta de la pirita en función del pH en presencia metabisulfito y xantato (Py+MBS+KAX) se logró observar un efecto significativo del metabisulfito en el potencial zeta de la pirita, dado que la presencia de este reactivo cambió levemente el punto isoeléctrico de este mineral pasando de pH 6.9 a 6. Lo anterior soporta la idea de que, bajo estas condiciones, la presencia de especies sulfoxi hace que la superficie de la pirita sea más negativa debido a la adsorción de estas en la superficie del mineral (Miller, 1970).

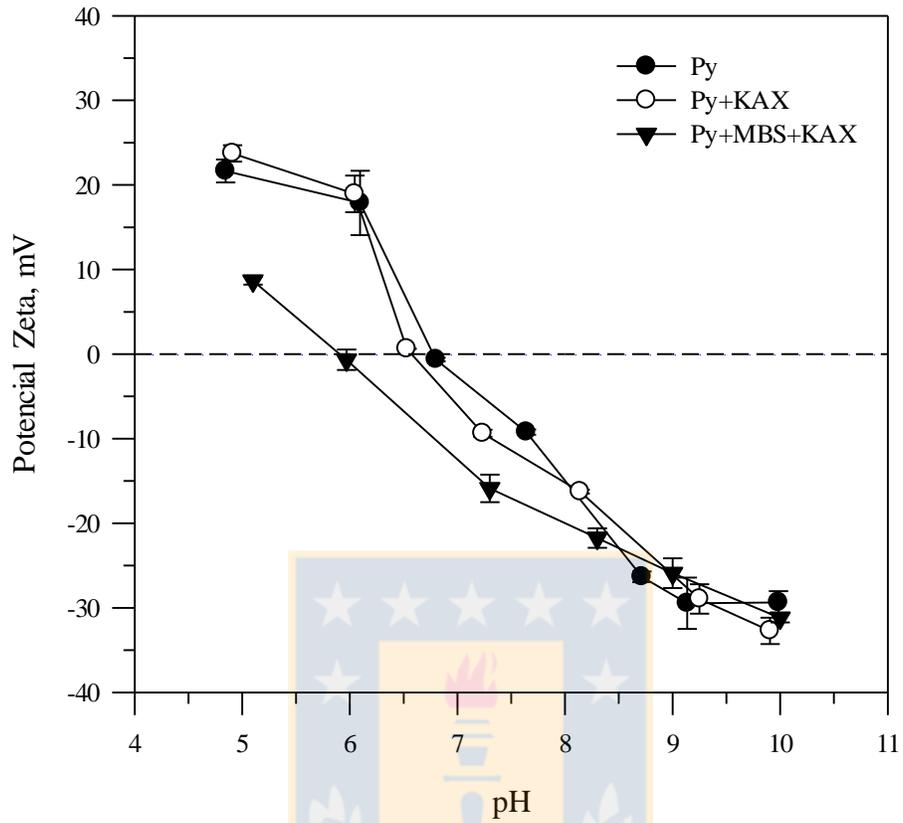


Figura 56. Potencial zeta de la pirita en 0.01M NaCl en función del pH en ausencia de reactivos (Py), presencia de colector (Py+KAX) y presencia de colector y depresante (Py+MBS+KAX). KAX (2.5 mg/L) y MBS (20 mg/L) (Fuente: Elaboración propia).

Sumario

Los resultados obtenidos en presencia y ausencia de MBS en los diferentes medios, muestran que la presencia de MBS afectó significativamente la recuperación de pirita siempre y cuando este reactivo tuviera un tiempo de acondicionamiento previo con el mineral y se agregara antes del colector. Bajo estas condiciones, en el caso de la solución NaCl 0.01M, la recuperación de pirita pasó de un 93% a un 61% en presencia de MBS a pH 8, mientras que, en el caso del agua de mar, la recuperación de pirita pasó de un 90% a un 50% en presencia de MBS a pH 6. De acuerdo a lo anterior, el MBS resultó ser un reactivo depresante alternativo a la cal capaz de deprimir pirita a pH relativamente bajos comparados con los requeridos con el uso de cal.

Frente a los mecanismos propuestos en relación a la depresión de minerales por especies sulfito. Yamamoto (1980) encontró que los iones sulfito descomponían al colector xantato en solución formando perxantato. Miller (1970) registró desorción de especies colectoras adsorbidas tales como dixantógeno por la presencia de iones sulfito debido a las propiedades reductoras de estos iones. Ilyuviva et al. (1984) propuso un mecanismo que involucra el consumo de oxígeno disuelto por la presencia de especies sulfito. Khmeleva et al. (2002) sugirió que la depresión de pirita por presencia de especies sulfito se debía la formación de un recubrimiento hidrofílico en la superficie de este mineral. Por otro lado, en relación a la presencia de iones en solución y la interacción con las especies sulfito, Misra et al. (1985) encontraron que la presencia de iones de cobre en solución contribuían a una mayor depresión de pirita en presencia de estas especies sulfito debido a la formación de especies de sulfito de cobre en la superficie de pirita las cuales podían representar una superficie más hidrofílica. Kelebek & Tukul (1999) encontraron que la presencia de iones de calcio favorecía la precipitación de especies sulfoxi en la superficie de minerales como la pirrotita y la pentlandita.

Teniendo lo anterior los resultados de absorbancia y de tiempo de inducción obtenidos en los diferentes medios muestran que las principales causas de depresión de pirita en presencia de MBS se deben a una pobre adsorción de colector, la cual se manifiesta en una mayor cantidad de xantato remanente en solución y en mayores tiempos de inducción. Con base a lo anterior y de acuerdo a las medidas de potenciales redox obtenidas a diferentes concentraciones de MBS, se propone que la acción depresante del sulfito podría deberse a que la presencia de este reactivo

previene la adsorción del colector en la superficie de pirita dado un previo consumo de oxígeno requerido para la oxidación de sulfito a sulfato y la posterior generación de una capa hidrofílica en la superficie de la pirita la cual se sustenta por la disminución del potencial zeta de las partículas de pirita al momento de agregar MBS. En relación a ello, se conoce que los iones sulfito (SO_3^{2-}) interactúan con los átomos de azufre elemental que se encuentran en la superficie del mineral de pirita para generar una superficie hidrofílica de sulfatos (SO_4^{2-}) (Luthy y Bruce, (1979); Li, Miller, & Wang, (1995)). Además del mecanismo anterior, se propone que en agua de mar la presencia de iones sulfito favorece la formación de sales hidrofílicas (Misra & Miller, 1985; Bayraktar et al., 1991) e hidróxidos (Khmeleva, et al., 2005; Kelebek & Tukul, 1999) de los diferentes cationes presentes en este medio. Todo lo anterior podría sustentar las razones por las cuales ocurrió una mayor depresión de pirita en agua de mar, sin dejar de lado que a valores de pH mayores de pH 8, es importante recordar que el mismo medio, agua de mar, genera un fuerte efecto depresante de pirita debido principalmente a la presencia de cationes metálicos hidrolizables los cuales inhiben aún más la adsorción del colector.

Los resultados obtenidos muestran que el reactivo MBS como depresante de pirita alternativo a la cal logró reducir la flotación de este mineral a pHs entre pH 6 y pH 8, lo que favorecería la recuperación de subproductos tales como molibdeno y oro. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales de mezclas de minerales, para conocer que la presencia de este reactivo no afecte la recuperación de otros minerales de interés.

Capítulo 5 Conclusiones

La depresión de calcopirita en presencia de caolinita en agua de mar puede ser atribuida a fenómenos de heterocoagulación que ocurren entre ambos minerales, las cuales dificultan la interacción partículas- colector – burbujas y se manifiestan en una pérdida de flotabilidad, aumento en el tiempo de inducción y reducción de la turbidez

Se encontró que la depresión de calcopirita en presencia de caolinita observada en agua de mar se relaciona en gran medida por la presencia de calcio y magnesio en esta solución, debido a la capacidad de estos cationes de hidrolizarse e hidratarse, formando especies $\text{Ca}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$, los cuales se adsorben en la superficie de los minerales arcillosos promoviendo en mayor grado los fenómenos de heterocoagulación entre estas especies minerales.

Los resultados obtenidos de tiempo de inducción, pruebas de microflotación y medidas de potencial zeta, en molibdenita en presencia de calcio y magnesio, mostraron que la pérdida de flotabilidad de la molibdenita en agua de mar a pH alcalinos se relaciona con la generación de productos de hidrólisis de estos cationes. De acuerdo a ello, se plantea que una pérdida la depresión de molibdenita se debe a la adsorción de productos de hidrólisis de estos cationes en las caras hidrofóbicas del mineral.

Se demostró que la pérdida de flotabilidad de la molibdenita en agua de mar se debió principalmente a la presencia del magnesio en este medio, esto teniendo en cuenta que los productos de hidrólisis de este catión ($\text{Mg}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$) se presentan a pH más bajos, la concentración de iones magnesio en agua de mar es mayor que la del calcio y que el producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es menor ($K_{ps} = 6 \times 10^{-6}$).

En relación a los diferentes cationes estudiados presentes en agua de mar, se encontró que la fuerte depresión de pirita observada en este medio, se debe a una acción conjunta de los diferentes cationes, siendo más influyentes el calcio y el magnesio, los cuales poseen la característica de generar estructuras de agua rígidas que dificultan la interacción partícula-colector y que a pH alcalinos generan productos de hidrólisis los cuales inducen a una mayor

depresión de este mineral debido a la formación de una capa hidrofílica de estas especies en la superficie del mineral lo cual impide en mayor medida la adsorción del colector xantato.

Los diferentes resultados obtenidos en presencia y ausencia de MBS mostraron que la presencia de MBS afectó significativamente la recuperación de pirita siempre y cuando este reactivo tuviera un tiempo de acondicionamiento previo con el mineral y se agregara antes del colector. Bajo estas condiciones, en el caso de la solución NaCl 0.01M, la recuperación de pirita pasó de un 93% a un 61% en presencia de MBS a pH 8, mientras que, en el caso del agua de mar, la recuperación de pirita pasó de un 90% a un 50% en presencia de MBS a pH 6. De acuerdo a lo anterior, el MBS resultó ser un reactivo depresante alternativo a la cal capaz de deprimir pirita a pH bajos. Lo anterior muestra que es posible que la acción depresante de pirita del MBS se deba a la formación previa de una capa hidrofílica de sulfatos en la superficie de la pirita la cual inhibe la adsorción del colector. En agua de mar además de lo anterior, se propone que la presencia de iones sulfito favorece la formación de sales hidrofílicas y la generación de hidróxidos de cationes presentes en agua de mar lo cual podría inducir a una mayor depresión de este mineral.



Referencias

- Aaltonen, A., Liipo, J. & Nevalato, L., 2011. *Outotec internal publication*.
- Abratis, P.K., Patrick, R.A. & Vaughan, D.J., 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *Inter. J. Miner. Process.*, 74, pp.41-59.
- Adams, R.W. & Matthew, I.G., 1981. Leaching of metal sulphide concentrates at atmospheric pressure using SO₂/O₂ mixtures. *Proc. Aust. Int. Min. Met.*, 280, pp.41-53.
- Akcil, A. & Ciftci, H., 2003. Metal recovery from multimetal sulphide concentrates (CuFeS₂-PbS-ZnS): Combinations of thermal process and pressure leaching. *Inter. J. Miner. process.*, 71, pp.233-46.
- Ali, S.A., Gauglitz, P.A. & Rossen, W.R., 2000. Stability of solids-coated liquid layers between bubbles. *Ind. Eng. Chem.*, 39, pp.2742-45.
- Alvarez, J. & Castro, S., 1976. Chalcocite and chalcopyrite flotation in seawater and highly saline media. *Proceedings IV Encontro Nacional de Tratamento de Minerios*, 1, pp.39-44.
- Ametov, I., Grano, S.R., Zanin, M. & Gredelj, S., 2008. Copper and molybdenite recovery in plant and batch laboratory cells in porphyry copper rougher flotation. In *XXIV International Mineral Processing Congress (IMPC)*. Beijing, 2008.
- Angove, M.J., Johnson, B.B. & Wells, J.D., 1997. Adsorption of cadmium (II) on kaolinite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 126, pp.137-47.
- Anon., 1971. *Production of sulphur from iron sulphide and sulphur dioxide*. Aust..
- Anon., n.d. http://www.ctabr.hawaii.edu/buen/clay_structures.htm. [Online].
- Arinaitwe, E., 2013. *The dispersing action of polysaccharides in oil sand slurries*. *PbD thesis*. Canadá: Universidad British Columbia.
- Arnold, B.J. & Aplan, F.F., 1986. The effect of clay slimes on coal flotation, Part II: the role of water quality. *Inter. J. Miner. Process.*, 17 (3-4), pp.243-60.
- Ata, S., 2012. Phenomena in the froth phase of flotation. *Inter.IJ. Min.Process.*, 102-103, pp.1-12.
- Atesok, G., Somasundaran, P. & Morgan, L.J., 1988. Adsorption properties of Ca²⁺ on Na-Kaolinite and its effect on flocculation using polyacrylamides. *Colloids Surf*, 32, pp.127-38.
- Ball, B. & Rickard, R.S., 1976. The chemistry of pyrite flotation and depression. *Fnerstenau, M.C. (Ed.), Flotation A.M., Gaudin Memorial*, 1, pp.458-484.
- Banfield, , 1997. Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals. *Mineralogical Society of America*, p.448.
- Bankoff, S.G., 1943. Experiments with slime coatings. *Trans. ATME*, 153, pp.473-78.
- Bayraktar, I., Ipekoglu, V.A. & Tolun, R., 1991. In *Innovations in Flotation Technology*. Dordrecht.
- Bicak, O. & Ekmekci, Z.M.C.Y.O., 2012. The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu-Zn sulfide ore. *Int. J. Miner, Process*, 102-103, pp.32-37.

- Bıçak, Ö., Ekmekçi, Z., Can, M. & Öztürk, Y., 2012. The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu–Zn sulfide ore. *Int. J. Miner. Process.*, 102–103, pp.32–37.
- Blake, T.D. & Kitchener, J.A., 1974. Stability of aqueous films on hydrophobic methylated silica. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1: Phys. chem. Condens. Phases*, 12, p.12.
- Boulton, A., Fornasiero, D. & Ralston, J., 2003. Characterization of Sphalerite and Pyrite flotation by XPS and ToF-SIMS. *Inter. J. Miner. Process.*, 70, pp.205-19.
- Bozkurt, V., Xu, Z. & Finch, J.A., 1999. Effect of depressants on xanthate adsorption on pentlandite and pyrrhotite: single vs mixed minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38(2), pp.105-12.
- Buckley, A.N. & Woods, R., 1984. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the surface oxidation of sulfide minerals, Electrochemistry in Mineral Metal Processing. *Electro. Chem. Soc. Proceedings*, pp.286-302.
- Buckley, A.N. & Woods, R., 1987. The surface oxidation of pyrite. *Applied Surface Sciences*, 27, pp.437–452.
- Bulatovic, S., 2007. *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice-Flotation of sulfide ores*. Elsevier.
- Bulatovic, S.M., Wyslouzil, D.M. & Kant, C., 1998. Operating practices in the beneficiation of major porphyry copper/molybdenum plants from Chile: Innovation technology and opportunities, a review. *Minerals Engineering*, 11 (4), pp.313-31.
- Cao, M., Gan, W. & Liu, Q., 2007. Effect of hydrolyzable metal cations on the coagulation between hexadecane and mineral particles. *J. Coll. Interf. Sci.*, 310, pp.489–97.
- Carretero, M. & Pozo, M., 2008. *Mineralogía aplicada salud y medio ambiente*. España: Paraninfo.
- Castro, S.H.M.E., 1994. A kinetics approach to the effect of particle size on the flotation of molybdenite. In *III Latin American congress on froth flotation*. Concepción, Chile, 1994. Castro, S., Alvarez, J.
- Castro, S., 2003. *Flotación: Fundamentos y aplicaciones*. Concepción-Chile: Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
- Castro, S., 2012a. Challenges in flotation of Cu-Mo Sulfide Ores in Sea Water I. *Water in Mineral Processing*, pp.29-40.
- Castro, S.H. & Henríquez, C., 1998. By product Molybdenite Recovery in Chile. Chemical Factors in the Selective Flotation of Molybdenite. Orlando, Florida, USA, 1998.
- Castro, S. & Laskowski, J.S., 2011. Froth Flotation in Saline Water. *KONA Powder and Particle Journal*, 29, pp.4-15.
- Castro, S., López-Valdivieso, A. & Laskowski, J.S., 2016. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability. *Int. J. Miner. Process.*, 148, pp.48-58.
- Castro, S.H., Mayta, P. & Melani, P., 1993. Depresión de Molibdenita por Exceso de Ca. *Anales IV Encuentro Minero de la Región de Tarapacá*, pp.1-11.
- Castro, S., Miranda, C., Toledo, P. & Laskowski, J.S., 2013. Effect of frothers on bubble coalescence and foaming in electrolyte solutions and seawater. *Inter. J. Miner.Process.*, 124, pp.8-14.

- Castro, S., Rioseco, P. & Laskowski, J.S., 2012b. Depression of molybdenite in seawater. In *26th Int. Mineral Processing Congress*. New Delhi, 2012b.
- Cazerlend, K.A. & Uork, L.B., 1958. *Flotation principals Metallurgizdaf*. Russia.
- Chander, S., 1988. Inorganic depressants for sulphide minerals. In Somasundaran, P. & Moudgil, B.M. *Reagents in mineral processing*. New York: Marcel Dekker. pp. 429-469.
- Chander, S., 1991. Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties, with special referent to chalcopyrite and pyrite. *Inter. J. Miner. Process.*, 33(1-4), pp.121-34.
- Chander, S. & Fuerstenau, D., 1972. On the natural floatability of molybdenite. *Trans. AIME*, 252, pp.62-69.
- Chander, S., Hogg, R. & Fuerstanau, D.W., 2007. Characterization of the wetting and dewetting behavior of powders. 25, pp.56-75.
- Chandra, A.P. & Gerson, A.R., 2009. A review of the fundamentla studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in colloid and interface science*, 145, pp.97-110.
- Cheng, X. & Iwasaki, I., 1992. Pulp potential and its implications to sulphide flotation. *Mineral Processing Extractive Metallurgic Review*, 11, pp.187-210.
- Cochilco, 2008. *Best practices and efficient use of water in the mining industry*. Santiago.
- Cochilco, 2009. *Gestión del recurso hídrico y la minería en Chile*. Santiago.
- Cochilco, 2011. *Consumo de agua en la minería del cobre*. Santiago.
- Cochilco, 2013. *Actualización de la información sobre el consumo de agua en la minería del cobre al año 2012*. Santiago-Chile.
- Corin, K.C. et al., 2011. the effect of ionic strength of plant water on valuable mineral and gangue recovery in a platinum bearing ore from the Merensky reef. *Miner. Eng.*, 24 (2), pp.131-37.
- Craig, V.S.J., 2004. Bubble coalescence and specific-ion effects. *J. Colloid Interface Sci.*, 9, pp.178-84.
- Craig, V.S.J., Ninham, B.W. & Pashley, R.M., 1993. The effects of electrolytes on bubble coalescence in water. *Journal of physical chemistry*, 97(39), pp.10192-97.
- Dávila, G.I. & Uribe, A., 2011. Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu(II) y Pb(II). *Revista de Metalurgia*, 47 (4), pp.329-40.
- Dávila, G.I., Uribe, A. & Espinosa, R., 2011. Comparison of the depressant action of sulfide and metabisulfite for Cu-activated sphalerite. *Inter. J. Miner. Process.*, 101, pp.71-74.
- De Donato, P. et al., 1989. Stability of the amyixanthate ion as a function of pH: Modelling and comparison with the ethyl-xanthate ion. *Inter. J. Miner. Process.*, 25(1-2), pp.1-16.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussmann, J., 1978. *Rock Forming Minerals*. London: Longmans.
- Devuyst, E.A., Mosoiu, A. & Krause, E., 1982. Oxidising properties and applications of the SO₂/O₂ system. In K. Osseo-Asare & J. Miller, eds. *Hydrometallurgy Research, Development and Plant Practice*. New York, USA: The Metallurgical Society of AIME. pp.391–403.

- Dickson, A.G., 1984. pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, pp.2299-2308.
- Dovenfeld, A.C., 1953. Slime coatings: how to explain and control them. *Eng. Min. J.*, 154, pp.87-91.
- Duan, Z. & Sun, R., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 193, pp.257-71.
- Ekmekci, I.Z. & Demirel, H., 1997. Effect of the galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. *Inter. J. Miner. Process.*, 1 (52), pp.31 – 48.
- Elgillani, D.A. & Fuerstenau, M.C., 1968. Mechanisms Involved in Cyanide Depression of Pyrite. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineers*, 241, pp.437-45.
- Elmahdy, A.M., Mirnezami, M. & Finch, J.A., 1989. zeta potential of air bubbles in presence of frothers. *Int. J. Min. Proc.*, pp.40-43.
- Engwayu, J., 2015. *Agragation and dispersion phenomena in the quartz-hematite system in the presence of polymers (PhD Thesis)*. Vancouver: Universiti of British Columbia.
- Farrokhpay, S. & Ndlovu, B., 2013. Effect of phyllosilicate minerals on the rheology, colloidal and flotation behaviour of chalcopyrite mineral. In *Australasian conference on chemical engineering*. Brisbane, Australia, 2013.
- Farrokhpay, S. & Zanin, M., 2012. An investigation into the effect of water quality on froth stability. *Adv. Powder Technol.*, 23, pp.493–97.
- Farrow, J.B., 1989. The effect of alkali and alkaline earth cations on the rheology of concentrated quartz suspensions. *Journal of Rheology*, 33 (8), pp.1213-30.
- Finkelstein, N.P., 1997. The activation of sulphide minerals for flotation: a review. *Inter. J. Miner. Process.*, 52(2-3), pp.81 -120.
- Floor, A.J., 2006. *The chemical composition of sea water*. [Online].
- Forbes, E., Davey, K.J. & Smith, L., 2014. Decoupling rheology and slime coatings effect on the natural flotability of chalcopyrite in a clay-rich flotation pulp. *Miner. Engineering*, 56, pp.136-44.
- Fornasiero, D. & Ralston, J., 1992. The interaction of ethyl xanthate with pyrite Proceedings. In R. Wood & P. Richardson, eds. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*. pp.191-220.
- Fornasiero, D. & Ralston, J., 2002. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite. *Inter. J. Min, Process.*, 76, pp.75-81.
- Franks, G.V., 2002. Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes: Isoelectric point shift and additional attraction. *J. Colloid Interface Sci.*, 249, pp.44-51.
- Franks, G.V. et al., 1999. *Langmuir*, 15, p.2836.
- Fuentealba, F. et al., 2010. *Técnicas bioquímicas, cromatografía de intercambio iónico*. Chile: Universidad católica de la santísima concepción. Facultad de medicina departamento de bioquímica.
- Fuerstenau, D.W., 1958. Iron oxide slime coatings in flotation. *Trans. ATME*, 211, pp.792-93.
- Fuerstenau, D.W., 1982. Activation in the flotation of sulphide minerals. In R.P. King, ed. *Principles of Flotation*. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy. pp.183-99.

- Fuerstenau, M.C., 2007. *Froth Flotation a century of innovation*. Colorado, USA,; SME.
- Fuerstenau, M.C., Lopez-Valdivieso, A. & Fuerstenau, D.W., 1988. Role of hydrolyzed cations in the natural hydrophobicity of talc. *Int. J. Miner. Process.*, 23, pp.161-70.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D. & Kuhn, M.C., 1985. Chemistry of Flotation. *Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 1-5, pp.15-90.
- Fuerstenau, M.C., Misra, M. & Palmer, B.R., 1990. Xhantate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, part 2. *International Journal of Mineral Processing*, 29, pp.111-19.
- Fuerstenau, D.W. & Pradip, 2005. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advanced in colloid and Interface Science*, 114-115, pp.9-26.
- Fuerstenau, D.W., Rosenbaum, J.M. & Lawskowski, J., 1983. Effect of surface functional groups on the flotation coal. *Colloids Surfaces*, 8 (2), pp.153-73.
- Fuerstenau, D.W. & Urbina, R.H., 1988. Reagents in Mineral Processing. In Somasundaran, P. & Moudgil, B.M. *Flotation fundamentals*. New York: Marcel Dekker. pp.1-38.
- Fullston, D., Fornasiero, D. & Ralston, J., 1999. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 146 (1-3), pp.113-21.
- Gan, W., Crozier, B. & Liu, Q., 2009. Effect of citric acid on inhibiting hexadecane–quartz coagulation in aqueous solutions containing Ca²⁺, Mg²⁺ and Fe³⁺ ions. *Int. J. Miner. Process.*, 92, pp.84–91.
- Gan, W. & Liu, Q., 2008. Coagulation of bitumen with kaolinite in aqueous solutions containing Ca²⁺, Mg²⁺ and Fe³⁺; Effect of citric acid. *Colloid and Interface Science*, 324, pp.85-91.
- Gardner, J.R. & Woods, R., 1979. An electrochemical investigation of the natural floatability of Chalcopyrite. *Inter. J. Miner. Process.*, 6, pp.1–16.
- Gaudin, A.M., 1957. *Flotation, 2nd Edition*. New York.
- Glembotsky, V.A., 1953. The time of attachment of bubbles to solid particles in flotation and its measurement. *Izv. Akad Nauk USSR otdel. Tekhn, Nauk*, pp.1524-31.
- Goh, R., Leong, Y.K. & Lehane, B., 2010. Bentonite slurries—zeta potential, yield stress, absorbed additive and time-dependent behaviour. *Rheol. Acta*, 50, pp.29-38.
- Goktepe, F. & Williams, K.P., 1995. Electrochemical effects in flotation of a Turkish complex sulphide ore. *Minerals Engineering*, 8(9), pp. 1035-1048.
- Grano, S.R. et al., 1997. Surface modification in the chalcopyrite–sulfite ion system: II. Dithiophosphate collector adsorption study. *Inter. J. Miner.Process.*, 50, pp.27–45.
- Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D. & Marrot, B., 2009. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today’s challenges. *Water Research*, 43, pp.2317–48.
- Gungor, N., 2000. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Nabentonite slurries. *J. of Applied Polymer Science*, 75, pp.107-10.
- Gupta, V. & Miller, J.D., 2010. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. *J. Coll. Inter.*, 344, pp.362-71.

Gutierrez, L., 2016. *Presentaciones curso de flotación*. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Gutierrez, L.E. & Melipichun, C.D., 2014. Influence of clays on induction time, flotability and foam stability in the process of flotation of copper sulphide minerals. *Int. Min. Process. Congress*.

Guy, P.J. & Trahar, W.J., 1985. The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation. In Forssberg, V.S. *Flotation of Sulphide Minerals*. Amsterdam: Elsevier. pp.91-100.

Han, M.Y., Ahn, H.J., Shin, M.S. & Kim, S.R., 2004. The effect of divalent ions on the zeta potential of bubbles. *Water Science and Technology*, 50, 8, pp.49-56.

Hancer, M., Celik, M.S. & Miller, J.D., 2001. The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems. *J. Colloid Interface Science*, 235, pp.150-61.

Hansson, I., 1973. A new set of pH-scales and standard buffers for seawater. *Deep Sea Research*, 20, pp.479-91.

Harvey, P.A., Nguyen, A.V. & Evans, G.M., 2002. Influence of electrical double-layer interaction on coal flotation. *J. Colloid Interface Sci.*, 250 (2), pp.337-42.

He, S., 2006. *Depression of pyrite in the flotation of copper ores*. Australia: PhD. Thesis, University of South Australia.

He, M., Wang, Y. & Forssberg, E.2.S.r.i.w.u.g.o., 200.

He, M., Wang, Y. & Forssberg, E., 2004. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. *Powder Technol*, 147 (1-3), pp.94-112.

Heyes, G.W. & Trahar, W.J., 1977. The natural floatability of chalcopyrite. *Inter. J. Miner. Process.*, 4, pp.317-44.

Hicyilmaz, C., EmreAltun, N., Ekmekci, Z. & Gokagac, G., 2004. Quantifying hydrophobicity of pyrite after copper activation and DTPI addition under electrochemically controlled conditions. *Miner Eng*, 17, pp.879-90.

Holuszko, M.E. et al., 2008. The effect of surface treatment and slime coating on ZnS hydrophobicity. *Minerals Engineering*, 21, pp.958-66.

Hoover, M.R.(.), 1980. *Water chemistry effects in the flotation of sulphide ores-a review and discussion for molybdenite*. In: *Complex Sulphide Ores*. London: IMM.

Houot, R. & Duhamet, D., 1990. Importance of oxygenation of pulps in the flotation of sulfide ores. *Inter.I.J. Min. Process.*, 29(1-2) , pp.77-87.

Hoyack, M.E. & Raghavan, S., 1987. Interaction of aqueous sodium sulphite with pyrite and sphalerite. in: *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy (Section C: Mineral Process and Extractive Metallurgy)*, 96, pp.173-78.

Hsu, L.K.L., 1982. *Surface chemistry of molybdenite (MoS₂) with special reference to its floatability from porphyry copper ores*(Master of Science Thesis). USA: The University of Arizona.

Huang, G. & Grano, S., 2005. Galvanic interaction of grinding media with pyrite and its effect in flotation. *Minerals Engineering*, 18, pp.1152-63.

- Hu, Y., Sun, W. & Wang, D., 2009. *Electrochemistry of flotation of sulphide Minerals*. Springer.
- Hu, Y. et al., 2005. The anomalous behavior of kaolinite with dodecyl amine collector as explained from crystal structure considerations. 76, pp.163-72.
- Il'yuvieva, G.V..G.A.E..T.M.N., 1984. Role of sulphide and thiosulphide ions in the copper-nickel sulphide ore flotation process. *Chyemical abstracts*, p.101.
- James, R.O. & Healy, T.W.J., 1972a. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface: Part I. *J. Colloid Interface Sci.*, 40, pp.42–52.
- James, R.O. & Healy, T.W.J., 1972b. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface: Part II. *J. Colloid Interface Sci.*, 40, pp.53–63.
- James, R.O. & Healy, T.W.J., 1972c. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface: Part III. *J. Colloid Interface Sci.*, 40, pp.65–81.
- Johansson, G. & Pugh, R.L., 1992. The influence of particle size and hydrophobicity on the stability of mineralized froths. *Int. J. Miner. Process.*, 34 (1-2), pp.1-21.
- Johnson, S.B., Franks, G.V., Scales, P.J. & Healy, T.W., 1999. *Langmuir*, 15, p.2836.
- Johnson, S.B., Russell, A.S. & Scales, P.J., 1998. Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 141, pp.119-30.
- Jones, M.H. & Woodcock, J.T., 1984. Principles of Mineral Flotation.. In H., J.M. & T., W.J., eds. *The Wark Symposium*. Aus. [IMM., Melbourne] , 1984.
- Kau, P.M.H., Smith, D.W. & Binning, P., 1998. Experimental sorption of fluoride by. *Geoderma*, 84, pp.89-108.
- Kawatra, K., 2001. *Coal Desulfurization High-Efficiency preparation methods*. Taylor and Francis, New York.
- Kelebek, S. & Tukul, C., 1999. The effect of sodium metabisulfite and triethylenetetramina system on pentlandite- pyrrhotite separation. *Inter. J. Min. Process.*, 57, pp.135-52.
- Kelebek, S., Wells, P.F. & Fekete, S.O., 1996. Differential flotation of chalcopyrite, pentlandite and pyrrhotite in Ni-Cu sulphide ores. *Can. Metall. Q.*, 35(4), pp.329-36.
- Kelm, U. & Helle, S., 2005. Acid leaching of malachite in synthetic mixtures of clay and zeolite-rich gangue. An Experimental approach to improve the understanding of problems in heap leaching operations. *Appl. Clay Sci.*, 29, pp.187-98.
- Khmeleva, T.N., Skinner, W., Beattie, D.A. & Georgiev, T.V., 2002. The effect of sulphite on the xanthate induced flotation of copper-activated pyrite. *Physicochemical problems of mineral processing*, 36, pp.185-95.
- Khmeleva, T.N., Skinner, W. & Bettie, D.A., 2005. Depressing mechanisms of sodium bisulphite in the collectorless flotation of copper-activated sphalerite. *Int. J. Miner. Process*, 76, pp.43-53.
- King, R.P., 1982. *Principles of flotation*. South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg.
- Kitchener, J.A., 1969. Colloidal Minerals: Chemical aspects of their dispersion, flocculation and filtration. pp.553-60.

- Klassen, V.I. & Mokrousov, V.A., 1963. *An introduction to the theory of flotation*. Second ed. London.
- Klein, C. & Dutrow, B., 2008. *Manual of Mineral Science*. 23rd ed. New York.
- Klein, C. & Hurlbut, C.S., 1993. *Manual of mineralogy (after J.D. Dana)*. New York: John Wiley & Sons.
- Koh, P. et al., 2009. The effect of particle shape and hydrophobicity in flotation. *Int. J. Miner. Process.*, 93, pp.128-34.
- Kongolo, M. et al., 2004. The comparison between amine thioacetate and amyl xanthate collector performances for pyrite flotation and its application to tailings desulphurization. *Minerals Engineering.*, 17, pp.505-15.
- Kosmulski, M., 2001. *Chemical properties of material Surfaces, surfactant science series*. New York: Marcel Dekker.
- Kwong, Y.T.J., Swerhone, G.W. & Lawrence, J.R., 2003. Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 3, pp.337-43.
- Kydros, K.A. & Matis, K.A., 1995. Processing an auriferous pyrite concentrate in the presence of reducing agents. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 34, pp.15-20.
- Lagaly, G. & Zeisler, S., 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 100-102, pp.105-25.
- Landero, S.A., 2010. *Efecto del agua de mar sobre la flotación de minerales sulfurados de cobre*. Concepción-Chile: Memoria de Título (Ingeniería civil metalúrgica), Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
- Larsen, J., 2009. *Investigation of Shear Yield Stress, Zeta Potential and particle size in kaolinite and bentonite suspension*. Melbourne: University of Melbourne.
- Laskowski, J.S., 1965. Coal flotation in solution with a raised concentration of inorganic salts. *Coal Int.*, p.361.
- Laskowski, J.S. & Castro, S., 2008. Flotation in concentrated aqueous electrolyte solutions. In *11th International Mineral Processing symposium*. Belek-Antalya, Turkey, 2008.
- Laskowski, J.S., Cho, Y.S. & Ding, K., 2003. Effect of frothers on bubble size and foam stability in potash ore flotation systems. *Can. J. Chemical Engineering*, 81, pp.299-305.
- Laskowski, J.S. & Iskra, J., 1970. Role of capillary effects in bubble-particle collision in flotation. *Trans. Inst. Min. Met.*, 79, pp.C1-C6.
- Laskowski, J.S., Yordan, J.L. & Yoon, R.H., 1989. Electrokinetic potential of microbubbles generated in aqueous solutions of weak electrolyte type surfactants. *Langmuir*, 5, pp.373-76.
- Leja, J., 1982. *Surface chemistry of the froth flotation*. New York: Plenum Press.
- Lekki, J. & Laskowski, J., 1972. Influencia del NaCl sobre la flotación de minerales sulfurados de cobre. *Minerales*, 27, pp.3-7.
- Lenkovskaya, G.L. & Stepanov, B.A., 1968. Effect of the ion composition of the pulp on molybdenite flotation. *Obogash. Rud*, 13, 1, pp.6-9.

- Leppinen, J.O., 1990. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals. *Inter. J. Miner. Process.*, 30, pp.245-63.
- Leppinen, J.O., Basilio, C.I. & Yoon, R.H., 1989. In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential. *Inter. J. Miner. Process.*, 26(3-4), pp.259-74.
- Lessard, R.R. & Zieminski, S.A., 1971. Bubble coalescence and gas transfer in aqueous electrolytic solutions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10 (2), pp.260-69.
- Li, J., Miller, J.D. & Wang, R.Y.L.V.M., 1995. The ammoniacal thiosulfate system for precious metal recovery. In *Proceedings XIX International Mineral Processing Congress*. Colorado, 1995. SME.
- Linkson, P.B., 1978. Sulphur dioxide as a chemical precipitant for copper leach liquors containing chloride: comparison of laboratory optimization and plant operating data. In Jones, M.J., ed. *11th Common wealth Mines and Metallurgical Congress.*, 1978.
- Li, C. & Somasundaran, P., 1991. Reversal of Bubble Charge in Multivalent Inorganic Salt Solution, Effect of Magnesium. *J. Colloid Interface Sci.*, 146 (1).
- Li, C. & Somasundaran, P. |., 1993. Role of electrical doubles layer forces and hydrophobicity in coal flotation in sodium chloride solutions. *Energy Fuels*, 7 (2), pp.244-48.
- Little, L.H., Poling, G.W. & Leja, J., 1961. Infrared Spectra of Xanthate compounds. II. Assignment of vibration- al frequencies. *Can. J. Chem.*, 39 , p.745.
- Liu, W., Moran, C.J. & Vink, S., 2013. A review of the effect of water quality on flotation. *Minerals Engineering*, 53, pp.91-100.
- Liu, W. et al., 2015. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOH. *Min. Eng.*, 79, pp.40-46.
- Liu, J., Zhou, Z., Xu, Z. & Masliyah, J., 2002. Bitumen-Clay interactions in aqueous media studied by zeta potential distribution measurement. *J. Coll. and Int. Sci.*, 82, pp.655-66.
- López, A. et al., 2004. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. In *Inter. J. Miner. Process.*, 2004.
- López, A. et al., 2006. Propiedades de la interfase molibdenita/solución acuosa y su relación con la flotabilidad del mineral. In *XVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*. Saltillo, Coah, México, 2006.
- López, A., Sánchez, A.A. & Song, S., 2005. On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface. In *Inter. J. Miner. Process.*, 2005.
- López-Valdivieso, A., 1980. *A study of the electrokinetics and flotation properties of talc and molybdenite (Master of Science)*. South Dakota: South Dakota of Mines and Technology.
- López-Valdivieso, A., 2004. *Design of a chemical scheme for the flotation of porphyry copper ore with high contents of biotite*. México: Internal Technical Report, Ins. de Metalurgia-Mexicana de Cobre.
- López-Valdivieso, A., Madrid-Ortega, I.V.-P.D., Yang, B. & Song, S., 2012. The heterogeneity og the basal plane of molybdenite: Its effect on molybdenite floatability and calcium ion adsorption. In *9th International Mineral Processing Conference, PROCEMIN*. Santiago, 2012.
- Luckham, P.F. & Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, pp.47-92.

- Luthy, R.G. & Bruce, S.G., 1979. Kinetics of reaction of cyanide and reduced sulphur species in aqueous solution. *American Chemical Society*, 13(12), pp.1481-87.
- Madrid, I., 2005. *Efecto de iones de calcio, pH, tamaño de partícula y colectores no polares en la flotabilidad de la molibdenita*(Tesis de Maestría en Ingeniería de minerales). Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP.
- Majima, H. & Takeda, M., 1968. Electrochemical studies of the xanthate dixanthogen system on pyrite. *Trans. AIME, Society of Mining Engineers*, 241, pp.431-36.
- Manukonda, V.R. & Iwasaki, I., 1987. Control of Calcium ion via chemical precipitation-ultrasonic treatment in selective flocculation. *Miner. and Metall. Process*, 4, pp.217-22.
- Marruci, G. & Nicodemo, L., 1967. Coalescence of gas bubbles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Chem. Eng. Sci*, 22(9), pp.1257-65.
- McFarlane, A., Bremmell, K. & Addai-Mensah, J., 2005. Microstructure, rheology and dewatering behaviour of smectite dispersions during orthokinetic flocculation. *Min. Eng.*, 18, pp.1173-82.
- Melipichún, C., 2014. *Efecto de la presencia de caolinita y montmorillonita en la flotación de minerales sulfurados de cobre en agua convencional y agua de mar*. Concepción: Universidad de Concepción.
- Mermillod-Blondin, R. et al., 2005. Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions- Application to environmental desulfurisation. In *Centernay flotation symposium*. Brisbane, QLD, 2005.
- Miller, J.D., 1970. *Pyrite depression by reduction of solution potential*. EPA Water Quality Office. Grant No. 12010 DIM.
- Millero, F.J., Huang, F. & Laferiere, A.L., 2002. The solubility of oxygen in the major sea salts and their mixtures at 25°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 66 (13), pp.2349-59.
- Misra, M. & Miller, J.S.Q., 1985. The effect of SO₂ in the flotation of sphalerite and chalcopyrite. Amsterdam: Elsevier. pp.175-96.
- Moolmsn, D., Eksteen, J., Alldrich, C. & Van Deventer, J., 1996. The significance of flotation froth appearance for machine vision control. *Int. J. Miner. Process*, 48, pp.135-58.
- Moreno, P. et al., 2011. The use of seawater as process water at Las Lucas copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). *Minerals Engineering*, 24, pp.852-58.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S. & Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric ion. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51, pp.1561-71.
- Mpofu, P., Addai-Mensah, J. & Ralston, J., 2003. Influence of hydrolyzable metal ions on the interfacial chemistry, particle. *J. Colloid Interface Sci.*, 261, pp.349-59.
- Murray, J., 2004. *Properties of water and Seawater*. Washington: Chemical Oceanography, University of Washington.
- Murr, L.E. & Mehta, A.P., 1983. The role of iron in metal sulfide leaching by galvanic interaction. *Biotechnology and Bioengineering*, 25, pp.1175-79.
- Nakazawa, H. & Iwasaki, I., 1985. Effect of pyrite-pyrrhotite contact on their floatabilities. *Miner. Metall. Process*, 2, pp.206-11.

- Ndlovu, B., Farrokhpay, S. & Bradshaw, D., 2013. The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *Inter. J. Min. Process.*, 125, pp.149-56.
- Nishkov, I., Lazarov, D., Martinov, M. & Beas, E.H.C., 1994. *Surfactant-hydrocarbon oil emulsions for molybdenite flotation*. Concepción, Chile: A Sutulov Memorial Volume. Vol II. IV Meeting of the Southern of the hemisphere on mineral technology, and III Latin American Congress on froth flotation. Castro, S., Alvarez, J.
- Olhero, S.M. & Ferreira, J.M.F., 2004. Influence of particle size distribution on rheology and the particle packing of silica-based suspensions. *Powder Technol.*, 139(1), pp.69-75.
- Onoda, G.Y. & Fuerstenau, D.W., 1964. Amine flotation of quartz in the presence of inorganic electrolytes. In *Int. Mineral Processing Congress*. Gordon and Beach, 1964.
- Ozkan, A., Ucbeyiay, H. & Duzyol, S., 2009. Comparison of stages in oil agglomeration process of quartz with sodium oleate in the presence of Ca(II) and Mg(II). *Colloid and Interface Science*, 329, pp.81-88.
- Paineau, E., Michot, L.J., Bihannic, I. & Baravian, C., 2011. Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. *Rheological characterization*. *Langmuir*, 27, pp.7806-19.
- Paramguro, R.K. & Nayak, B.B., 1996. "Galvanic interaction between manganese dioxide and pyrite. *Journal of Electrochemical Society*, 143, pp.3987-91.
- Parolis, L., Van der Merwe, R. & Groenmeyer, P., 2008. The influence of metal cations on the behaviour of carboxymethyl celluloses as talc depressants. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, pp.109-15.
- Parraguez, L. & Bernal, L., 2009. Chemical study for selectivity and recovery of metals sulphides by flotation using seawater. In *Proc. PROCEMIN 2009*. Santiago, Chile, 2009.
- Paulson, O. & Pugh, R.J., 1996. Flotation inherently hydrophobic particles in aqueous solutions of inorganic electrolytes. *Langmuir*, 12 (20), pp.4808-13.
- Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F. & J.A., F., 2006. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems. *Mineral Engineering*, 19, p.172.
- Peng, Y. & Bradshaw, D., 2012. Mechanisms for the improved flotation of ultrafine pentlandite and its separation from lizardite in saline water. *Minerals Engineering*, 36-38, pp.284-90.
- Peng, Y., Grano, S., Fornasiero, D. & Ralston, J., 2003. Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *Inter. J. Miner. Process.*, 69, pp.87-100.
- Peng, Y. & Zhao, S., 2011. The effect of surface oxidation of copper sulfide minerals on clay slime coating in flotation. *Min. Engineering*, 24, pp.1687-93.
- Philippe, R., Dixon, R. & Dal Pozzo, S., 2010. Sal or desal; Seawater supply option for the mining industry. In *II International Congress on Water Management in the Mining Industry*. Santiago-Chile, 2010.
- Pugh, R.J., 1989. Macromolecular organic depressants in sulphide flotation-A review, 1. Principles, types and applications. *Inter. J. Miner. Process.*, 25(1-2), pp.101-30.
- Pugh, R.J., Weissenborn, P. & Paulson, O., 1997. Flotation in inorganic electrolytes; the relationship between recover of hydrophobic particles, surface tension, bubble coalescence and gas solubility. *Int. J. Miner. Process.*, 51 (1-4), pp.125-38.

- Quinn, J.J. et al., 2007. Comparing the Effect of salts and frother (MIBC) on gas dispersion and froth properties. *Minerals Engineering*, 20, pp.1296-302.
- Raghavan, S. & Hsu, L.L., 1984. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite. *International Journal of Mineral Processing*, 12, pp.145-162.
- Raghavan, S. & Hsu, L.L., 1984. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores. *Int. J. Miner. Process*, 12, pp.145-62.
- Ralston, J., 1991. Eh and its consequences in sulphide mineral flotation. *Minerals Engineering*, 4 (7-11), pp.859-78.
- Ralston, J. et al., 2007. Reducing uncertainty in mineral flotation—flotation rate constant prediction for particles in an operating plant ore. *Inter. J. Min. Process.*, 84, pp.89–98.
- Ran, B. & Melton, I.E., 1977. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions: I. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homoionic sodium kaolinite suspensions. *J. Coll. Inter. Sci.*, 60(2), p.30.
- Rao, S.R. & Finch, J.A., 1988. Galvanic interaction Studies on sulphide minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 27, pp.253-59.
- Rao, S.R. & Finch, J.A., 1989. A review of water re-use in flotation. *Minerals Engineering*, 2, pp.65-85.
- Rao, S.R. & Leja, J., 2004. *Surface chemistry of Froth Flotation*. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers.
- Rath, R.K., Subramanian, S. & Pradeept, T., 2000. Surface chemical studies on pyrite in the presence of polysaccharide-based flotation depressants. *J. Colloid Interface Sci.*, 229, pp.82-91.
- Rey, M. & Formanek, V., 1960. Some factors affecting selectivity in the differential flotation of lead—zinc ores, particularly in the presence of oxidized lead minerals Institute of Mineral Me. In *International Mineral Processing Congress*. London, 1960. Institute of Mineral Metallurgic.
- Rioseco, P., 2011. *Estudio del Efecto de aguas salinas sobre la flotación de especies puras: calcocita, calpirita, pirita y molibdenita*. Concepción-Chile: Memoria de Título (Ingeniero Civil Metalúrgico) Universidad de Concepción.
- Sato, M., 1992. Persistency-field Eh-pH diagrams for sulphides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulphide ore bodies. *Geochimica Cosmochimica*, 56, pp.3133-56.
- Schwarz, S. & Grano, S., 2005. Effect of particle hydrophobicity on particle and water transport across a flotation froth. *Colloids Surfaces A: physicochem. Eng. Aspects*, 256 (2-3), pp.157-64.
- Senior, G.D. & Thomas, S.A., 2005. Development and implementation of new flowsheet for the flotation of a low grade nickel ore. *Int. J. Process*, 78 (1), pp.49-61.
- Sernageomin, 2015. *Anuario de la minería de Chile 2015*. Santiago.
- Shen, W.Z., Fornasiero, D. & Ralston, J., 1998. Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite. *Minerals Engineering*, 11(2), pp.145-58.
- Shen, W.Z., Fornasiero, D. & Ralston, J., 2001. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite. *Inter. J. Miner. Process.*, 63(1), pp.17-28.

- Sikka, D.B., Petruk, W., Nehru, C.E. & Zhang, Z., 1991. Geochemistry of secondary copper minerals from a Proterozoic porphyry copper deposit Malanjhand, India. *Ore Geology Reviews*, 6, pp.257-90.
- Skinner, M.F. et al., 2001. Measuring the cation exchange capacity of forest soils. *Communications in soil science and plant analysis*, 32:11-12, pp.1751-64.
- Somasundaran, P. & Moudgil, B.M., 1988. *Collectors for sulfide mineral flotation. In Reagents*. New York.
- Sonnefeld, J., Gobel, A. & Vogelsberger, W., 1995. *Colloid Polym. SCI*.
- Sprycha, R., 1989. *J. Colloid Interface Sci.*, 127, p.1.
- Sun, S.C., 1943. The mechanism of slime coating. *Trans. AIME*, 153, pp.479-92.
- Sun, S., Wang, D. & Li, B., 1991. An electro and quantum-chemical investigation on the collectorless flotation of pyrite. *J. Cent. South. Inst. Min. Metall.*, 22(3), pp.43-48.
- Sun, S., Wang, D. & Li, B., 1992. Principle of collectorless flotation of sulphides and design of separation. *Schemes Nonferrous Metals (Bimonthly)*, 6, pp.4 - 8.
- Sven-Nilsson, I., 1934. Effect of contact time between mineral and air bubbles on flotation. *Kolloid-Z*, 69 (2), pp.230-32.
- Swartzen-Allen, S.L. & Matijevic, E., 1974. Surface and colloid chemistry of clays. *Chem. Rev.*, 74 (3), pp.385-400.
- Tabares, J. et al., 2006. Surface properties and floatability of molybdenite. In *Proceedings of 2006 China-Mexico Workshop on Minerals Particle Technology*, 2006.
- Tadros, T.F. & Lyklema, J., 1967. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations. *Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, pp.267-75.
- Tadros, T.F. & Lyklema, J.J., 1968. *J. Electroanal. Chem.*, 17, p.267.
- Trahar, W.J., 1984. The influence of pulp potential in sulphide flotation. In *The Wark Symposium: Principles of Mineral Flotation*. Australia, 1984. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.
- Tschpek, M., Wasowski, C. & R.M., T., 1976. *J. Electroanal. Chem.*, 74, p.167.
- Uribe, L., Gutiérrez, L. & Jerez, O., 2016. The depressing effect of clay minerals on the floatability of chalcopyrite. *Mineral processing and extractive metallurgy review*, pp.227-35.
- Vanerek, A., Alince, B. & Van de Ven, T.G.M., 2006. Delamination and flocculation efficiency of sodium activated kaolin and montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects*, 273, pp.193–201.
- Veki, L., 2013. *The use of seawater as process water in concentration plant and the effects on the flotation performance of Cu-Mo ore (Master.s thesis)*. University of Oulu Faculty of Technology.
- Visser, P.R., Coetzee, M.L. & Kendall, S.G., 1994. Flotation of autogenously milled material. *Minerals Engineering*, 7 (2-3), pp.357-69.
- Voigt, S., Szargan, R. & Suoninen, E., 1994. Interaction of copper (II) ions with pyrite and its influence on ethyl xanthate adsorption. *Surface and Interface Analysis*, 21, pp.526-36.

- Wang, X.H. & Forssberg, K.S.E., 1996. The solution electrochemistry of sulfide-xanthate-cyanide systems in sulfide mineral flotation. *Minerals Engineering*, 9(5), pp.527-46.
- Wang, B. & Peng, Y., 2013. The behaviour of mineral matter in fine coal flotation using saline water. *Fuel*, 109, pp.309-15.
- Wang, B. & Peng, Y., 2014. The effect of saline water on mineral flotation – A critical review. *Minerals Engineering*, 66-68, pp.13-24.
- Wang, Y., Peng, Y., Nicholson, T. & Lauten, R., 2015. The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation. *Applied Clay Science*, 114, pp.48-52.
- Wang, L.K., Shamma, N.K., Selk, W.A. & Aulenbach, D.B., 2010. *Flotation Technology: Handbook of Environmental Engineering*. Springer – Humana Press.
- Wang, J., Xie, L., Liu, Q. & Zeng, H., 2015. Effects of salinity on xanthate adsorption on sphalerite and bubble-sphalerite interactions. *Minerals Engineering*, 77, pp.34-41.
- Wark, I.W. & Cox, A.B., 1934. Principles of flotation, I. An experimental study of the effect of xanthates on contact at mineral surfaces. *Trans. AIME*, 112, pp.189-244.
- Weisener, C. & Gerson, A., 2000. Cu(II) adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study. *Surf. Interface Anal.*, pp.30-45.
- Weissenborn, P.K., 1993. *Selective flocculation of ultrafine iron ore*. Ph.D. Thesis, Curtin University of Technology.
- Wen, W.W. & Sun, S.C., 1977. An electrokinetic study of an amine flotation of oxidized coal. *Trans. AIME*, 262, pp.174-84.
- Wen, W. & Sun, S., 1977. Electrokinetic study on the amine flotation of oxidized coal. *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*.
- Williams, D.J.A. & Williams, K.P., 1978. Electrophoresis and zeta potential of kaolinite. *J. Coll. and Inter. Sci.*, 65(1), pp.79-87.
- Woods, R., 1976. Electrochemistry of sulphide flotation. In Fuerstenau, M.C. *Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume*. Australia: Australian Institute of Mining Engineers, N. J. pp.298-333.
- Woods, R., 2003. Electrochemical potential controlling flotation. *Inter. J. Miner. Process.*, 72(1-4), pp.151-62.
- Xu, M., Finch, J.A., Rao, S.R. & Lin, D., 1995. Reverse flotation of pyrite from a zinc-concentrate using nitrogen. *Minerals Engineering*, 8(10), pp.1159 -1173.
- Xu, Z. & Yoon, R.-H., 1990. A study of hydrophobic coagulation. *J. Colloid Interface Sci.*, 134 (2), pp.427-34.
- Yamamoto, T., 1980. *Mechanism of Depression of Pyrite and Sphalerite by Sulphite, in Complex Sulphide Ores*. London: Inst. Miner. Metall.
- Yelloji Rao, M.K. & Natarajan, K.A., 1989. Electrochemical effect of mineral-interactions on the flotation of chalcopyrite and sphalerite. *Inter. J. Miner. Process.*, 27, pp.279-93.

Yelloji Rao, M.K. & Natarajan, K.A., 1990. Studies on chalcopyrite ore grinding with respect to ball wear and effect on flotation. *Mineral Metallurgical Processing*, 7, pp.35–37.

Yildiz, N. & Calimli, A., 2002. Iteration of three Turkish bentonites by treatment with Na₂CO₃ and H₂SO₄. *Turk J. Chem*, 26, pp.393-401.

Yoon, R.H. & Basilio, C.I., 1993. Adsorption of thiol collectors on sulphide minerals and precious metals a new perspective. In *XVIII Int. M. Proc. Congress*. Sydney, 1993.

Yoon, R.H. & Sabey, J.B., 1989. Coal flotation in inorganic salt solution. In G. Botsari & Y.M. Glazman, eds. *Interfacial phenomena in coal technology*. Dekker, New York. pp.87-114.

Zhang, M., Peng, Y. & Ning, X., 2015. The effect of sea water on copper and gold flotation in the presence of bentonite. *Minerals Engineering*, 77, pp.93-98.

Zhang, Q., Rao, S.R. & Finch, J.A., 1992. Flotation of sphalerite in the presence of iron ions. *Colloids and Surfaces*, 66, pp.81–89.

Zhang, Q., Z., X. & Bozkurt, J.A., 1997. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite. *Inter. J. Miner. Process.*, 52, pp.187-201.

Zhao, S. & Peng, Y., 2012. The oxidation of copper sulfide minerals during grinding and their interactions with clay particles. *Powder technology*, 230, pp.112-17.



ANEXO 1. Purificación del xantato

- **Reactivos**

- Éter etílico
- Acetona
- Colector Xantato

- **Materiales y equipos**

- Balanza analítica
- Mortero de porcelana
- Tubo refrigerante de espiral
- Placa calefactora con agitación magnética y regulador de temperatura
- Bomba de vacío compuesta por matraz Kitasato y embudo Büchner
- Material de vidrio: Vidrio reloj, embudo, matraz esférico de 250 mL
- Papel de filtro

- **Procedimiento**

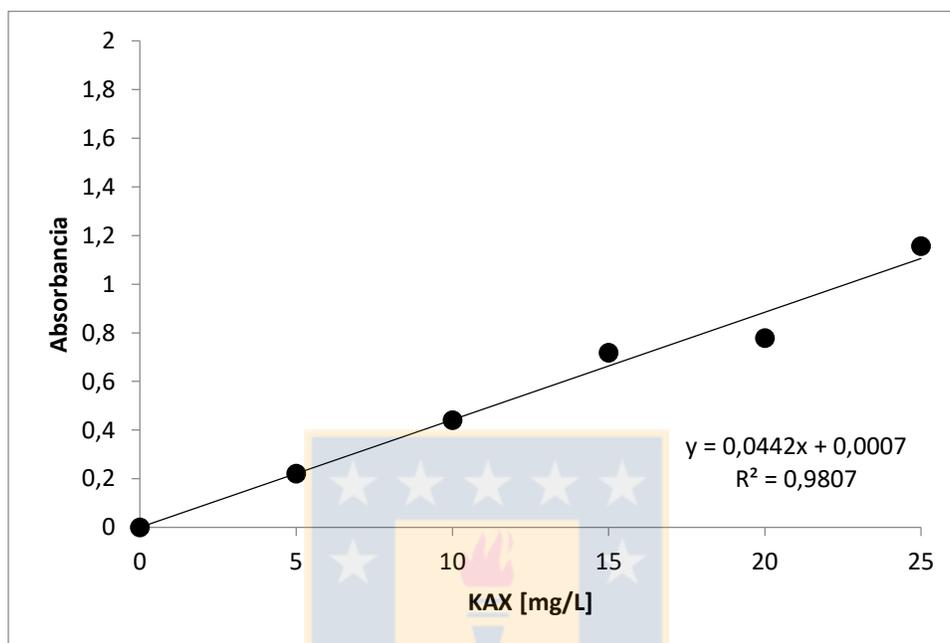
La purificación del colector xantato amílico de potasio consistió en un proceso de re-cristalización mediante éter etílico y acetona el cual sigue los siguientes pasos:

1. Verter en un matraz de fondo redondo 5 g de xantato previamente pulverizado.
2. Agregar 100 mL de acetona de manera tal de cubrir completamente el soluto.
3. Montar el matraz en una placa calefactora e instalar sobre el un tubo refrigerante con la finalidad de condensar los gases tóxicos de la acetona.
4. Calentar y agitar lenta y constantemente la suspensión, durante 20 min, a una temperatura de 60°C aprox.
5. Proceder a filtrar en caliente la solución, mediante vacío, con los componentes: matraz kitasato y embudo Büchner previamente calentados a una temperatura aproximada de 60 ° C.
6. Descartar el residuo insoluble en acetona y dejar en reposo la solución contenida en el matraz, hasta enfriar completamente.
7. Agregar a la solución éter etílico (500 mL aprox) hasta lograr la precipitación total del xantato.
8. Filtrar y lavar el precipitado con éter. Finalmente, envasar al vacío y almacenar en Freezer para así evitar la oxidación del colector.

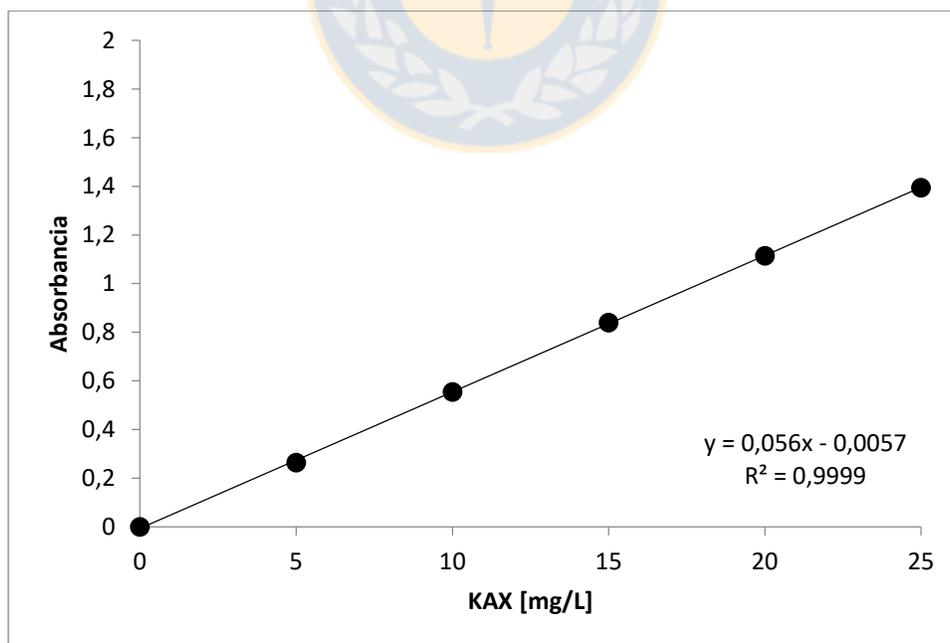
ANEXO 2. Curvas de calibración UV-Visible (Colector amil xantato de potasio-KAX)

- NaCl 0.01M

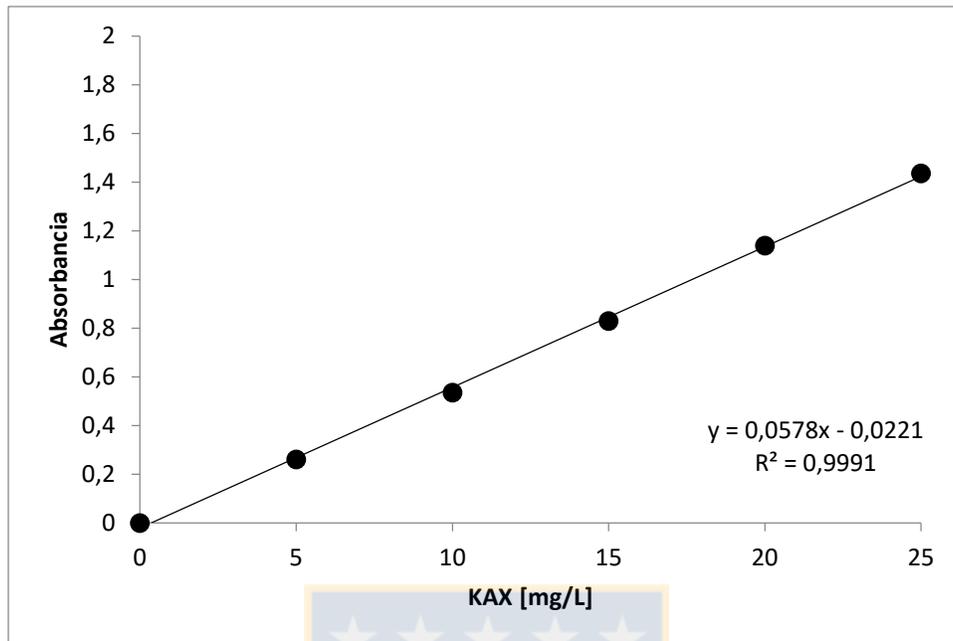
pH 4



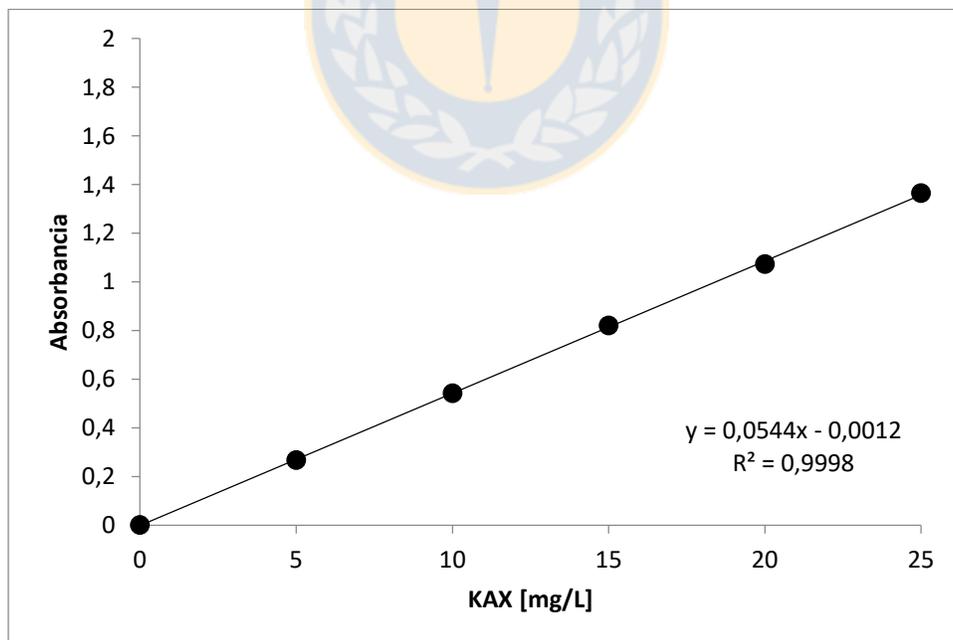
pH 7



pH 8

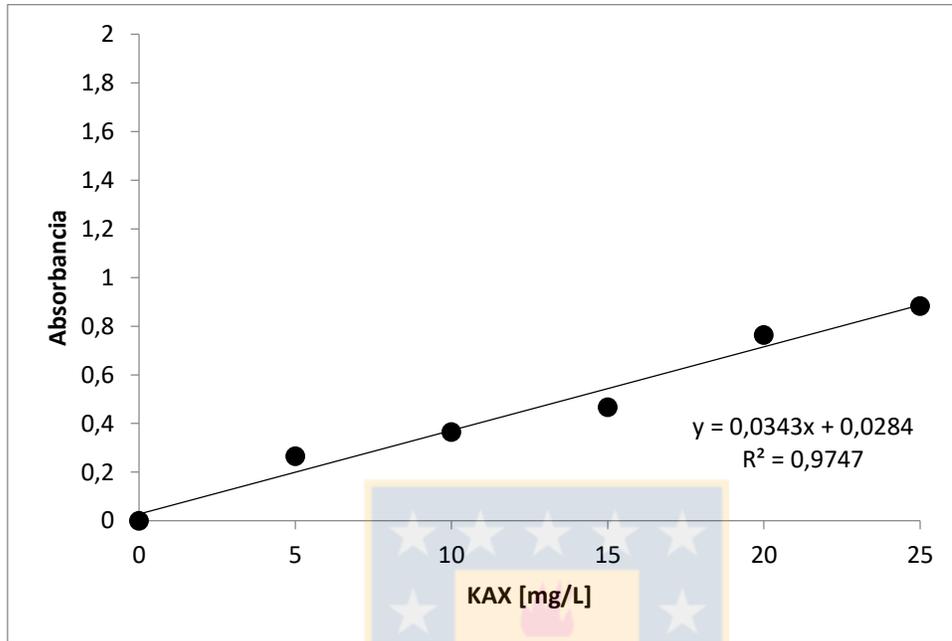


pH 10

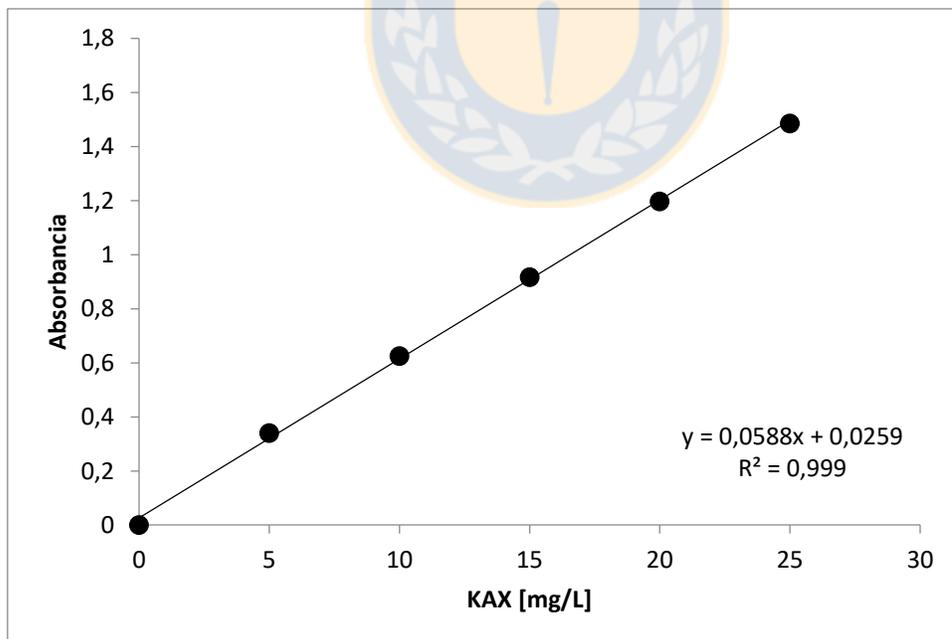


- Agua de mar

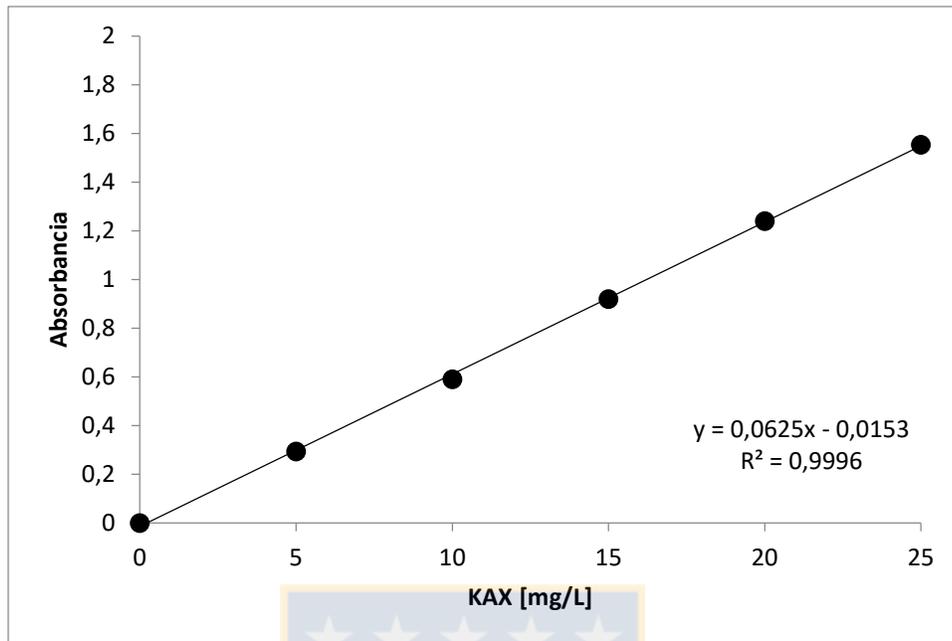
pH 4



pH 7



pH 8



pH 10

