

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesor patrocinante

Dr. Leopoldo Gutiérrez B.

Co-patrocinante

Andrés Ramírez M.



**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE DISPERSANTES EN LA
FLOTABILIDAD DE CALCOPIRITA EN AGUA DE MAR A
pH ALCALINO**

MILTON ANTONIO GARCÉS BINIMELIS

Informe de Memoria de Título

Para optar a título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Mayo de 2018

AGRADECIMIENTOS



RESUMEN

El objetivo central de la presente investigación fue estudiar, analizar e interpretar el efecto producido por dispersantes, específicamente hexametáfosfato de sodio y silicato de sodio sobre la flotabilidad de calcopirita de alta pureza en agua de mar, agua fresca y agua destilada con presencia de iones relevantes.

Para desarrollar el objetivo principal se propuso realizar pruebas de micro-flotación, mediciones de tiempo de inducción, mediciones de turbidez y finalmente mediciones de. Todas ellas se realizaron a diferentes pH y posteriormente a pruebas donde se definió la dosis óptimas de colector, espumante y dispersantes ya mencionados.

Las pruebas de micro-flotación mostraron resultados positivos frente al uso de dispersantes mejorando la flotabilidad de la calcopirita, especialmente en condiciones de operación complejas donde la precipitación de especies secundarias disminuye drásticamente la recuperación del mineral, tanto en agua de mar como en medios acuosos con presencia de iones “nocivos”.

Las mediciones de tiempo de inducción fueron coherentes mostrando disminuciones importantes en los tiempos de inducción para condiciones de experimentación complejas (altas concentraciones de precipitados en solución) especialmente se registraron efectos positivos en agua de mar a pH alcalino.

Las mediciones de turbidez permitieron comparar fenómenos en los medios acuosos, dando indicios de diferentes mecanismos de acción de los dispersantes de acuerdo a las especies presentes, pudiendo tener un efecto dispersor o teóricamente captando iones, reduciendo la posibilidad de interacción de sólidos coloidales con la superficie mineral.

Las mediciones de potencial zeta, mostraron que efectivamente la carga superficial del mineral aumenta negativamente frente a la adición de dispersantes, en medios con iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} disueltos.

Como información extra e igual de relevante, pruebas de control de potencial mostraron que la calcopirita puede flotar de forma natural o mejorar esta condición si se controla de forma correcta el potencial de pulpa. Además el medio de molienda tiene un fuerte impacto sobre la condición hidrofílica o hidrofóbica de la superficie del mineral.

ABSTRACT

The main objective of the current investigation was to study, analyze and interpret the effect produced by dispersants, specifically sodium hexametaphosphate and water-glass in the flotability of high purity chalcopryrite in sea water, fresh water and fresh water with presences of relevant ions for the development of the investigation.

To develop the main objective it was proposed to do micro-flotation tests, induction time tests, turbidity tests and zeta potential tests. All the tests were done after previous tests where there were defined the optimal doses of collector, frother and dispersants previously mentioned.

Micro-flotation tests showed positive results in the use of dispersants improved the flotability of chalcopryrite, especially in complex operation conditions, where the precipitation of secondary species decreases drastically the recuperation.

Induction time tests were coherent, showing important reductions on the induction times for complex experimentation conditions. Positive effects were registered specially at high pH in sea water.

Turbidity tests allowed to compare effects, giving indications about different mechanisms of action of the dispersants, depending on which species is present, acting like a disperser of the media or capturing ions, diminishing the possibility of negative interaction with the mineral surface.

Zeta potential tests showed that the superficial charge of the mineral increases negatively against de addition of dispersants in presence of Ca^{2+} or Mg^{2+} in the solution.

Relevant information was obtained from the test of micro-flotation with potential control, showing that the chalcopryrite can float naturally or improving this condition if the potential is controlled in the right way. Also the grinding stage has a strong impact on the hidrofílic or hidrofóbic condition of the mineral surface.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos.....	2
1.2 Objetivo general	2
1.3 Objetivos específicos	2
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Fundamentos de la flotación	3
2.2 Físicoquímica de superficies.....	4
2.2.1 Mojabilidad y ángulo de contacto	5
2.2.2 Fuerzas hidrofóbicas	6
2.2.3 Fenómenos eléctricos de interfase.....	6
2.2.4 Teoría de la doble capa eléctrica	7
2.2.5 Potencial zeta.....	8
2.3 Reactivos de flotación	8
2.3.1 Colectores	9
2.3.2 Espumantes.....	10
2.3.3 Modificadores	11
2.3.3.1 Modificadores de pH.....	11
2.3.3.2 Dispersantes.....	11
2.4 Calcopirita.....	13
2.5 Efecto slime coating.....	14
2.6 Agua de mar.....	15
2.6.1 Presencia de iones y salinidad del agua de mar	15
2.6.2 Efecto buffer	16
2.6.3 Precipitación coloidal de iones secundarios	18
2.6.4 Efecto depresor	20
2.7 Potencial Oxido-Reductor de pulpa.....	20
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
3.1 Muestras y reactivos.....	22
3.2 Equipos y procedimientos	24
3.2.1 Pruebas de micro-flotación.....	24
3.2.2 Pruebas de micro-flotación con control de potencial	27
3.2.3 Mediciones de tiempo de inducción.....	28
3.2.4 Mediciones de turbidez	31
3.2.5 Medición de potencial zeta.....	32

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	34
4.1 Micro-flotación	34
4.1.1 Pruebas en agua fresca	34
4.1.2 Pruebas de dosificación de dispersante.....	35
4.1.3 Pruebas en agua de mar	38
4.1.4 Pruebas en agua destilada con presencia de iones de Ca^{2+} y Mg^{2+}	39
4.2 Mediciones de tiempo de inducción	43
4.3 Mediciones de turbidez	47
4.4 Mediciones de potencial zeta.....	50
4.5 Pruebas de micro-flotación con control de potencial.....	53
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	58
5.1 Conclusiones.....	58
5.2 Recomendaciones.....	59
6. BIBLIOGRAFÍA	60
7. ANEXOS.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de flotación (Encyclopædia Britannica, 1999).....	4
Figura 2. Ángulo de contacto entre fases, gaseosa, líquida y sólida (Castro, 2011).....	5
Figura 3. Esquema de doble capa eléctrica (Gutiérrez, 2015).	7
Figura 4. Adsorción de colector sobre una partícula mineral (Gutiérrez, 2015).	9
Figura 5. Esquema de adsorción de espumante (Gutiérrez, 2015).....	10
Figura 6. Esquema del efecto slime coating sobre una partícula (Cortés 2016).	14
Figura 7. Consumo de cal respecto al pH en agua fresca y agua de mar (Castro, 2012).	17
Figura 8. Curva de predominancia de especies de magnesio. (Li and Somasundaran, 1991, Laskowski et al., 2013).	19
Figura 9. Curva de predominancia de especies de calcio (Fuerstenau and Palmer, 1976; Tabares et al., 2006).....	19
Figura 10. Celda de micro-flotación y agitador magnético.....	24
Figura 11. Flujómetro y manómetro.	25
Figura 12. Estación de trabajo y equipamiento de medición de tiempo de inducción.	28
Figura 13. Esquema y vista lateral de la estación de trabajo.....	29
Figura 14. Esquema de medición de tiempo de inducción (Keller, 2015).	30
Figura 15. Ejemplificación de tabla de datos para pruebas de tiempo de inducción.....	30
Figura 16. Turbidímetro HACH-2100N junto a recipiente de muestra.	31
Figura 17. Estación de trabajo, computador, ZetaCompact 9000, agitador y pH-metro.	32
Figura 18. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de fresca, en presencia y ausencia de dispersantes. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.	34

Figura 19. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de mar usando diferentes dosis de SHMP. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.	35
Figura 20. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de mar usando diferentes dosis de silicato de sodio. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.....	36
Figura 21. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de mar, en presencia y ausencia de dispersantes. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.	39
Figura 22. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua destilada con presencia de iones de Ca^{2+} en una concentración de 416 ppm, en ausencia y presencia de dispersantes. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, NaOH y HCl.	40
Figura 23. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua destilada con presencia de iones de Mg^{2+} en una concentración de 1295 ppm. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, NaOH y HCl.	42
Figura 24. Tiempo de inducción en función del pH, en ausencia de dispersante.....	45
Figura 25. Tiempo de inducción en función del pH usando silicato de sodio 100 ppm.	45
Figura 26. Tiempo de inducción en función del pH usando SHMP 150 ppm.....	46
Figura 27. Turbidez de pulpas de calcopirita en función del pH sin adición de dispersante.....	48
Figura 28. Turbidez de pulpas de calcopirita en función del pH usando S.S. 100 ppm.	49
Figura 29. Turbidez de pulpas de calcopirita en función del pH usando SHMP 150ppm.	49
Figura 30. Potencial Zeta en función del pH para una muestra de calcopirita en agua fresca, en ausencia y presencia de dispersantes. Rango de tamaño inferior a 35 μm ; 20 ppm de PAX, 20ppm de MIBC, NaOH o cal y HCl.	51
Figura 31. Potencial Zeta en función del pH para una muestra de calcopirita en agua destilada con presencia de iones Ca^{2+} 0.01mol/L, en ausencia y presencia de dispersantes.....	52
Figura 32. Potencial Zeta en función del pH para una muestra de calcopirita en agua destilada con presencia de iones Mg^{2+} 0.053 mol/L, en ausencia y presencia de dispersantes.....	52
Figura 33. Recuperación de calcopirita para diferentes dosis de PAX a pH 9 evaluada en agua fresca. Rango de tamaño 75 a 150 μm , 20 ppm de MIBC, cal y HCl.....	54
Figura 34. Recuperación de calcopirita en función del potencial a pH 10 evaluada en agua fresca y agua destilada en presencia de iones de magnesio 1295ppm.	56
Figura 35. Recuperación de calcopirita para diferentes dosis de MIBC a pH 9 evaluada en agua fresca; rango de tamaño 75 a 150 μm , 20 ppm de PAX, cal y HCl.	63
Figura 36. Diagrama de estabilidad potencial versus pH para calcopirita con sulfuro elemental como fase meta-estable. (Hu, 2009).....	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales iones disueltos en agua de mar.	16
Tabla 2. Análisis químico realizado a una muestra representativa de calcopirita.	22
Tabla 3. Reactivos empleados.	23
Tabla 4. Tabla comparativa entre la concentración de iones en agua de mar y agua destilada con presencia de iones específicos para la realización de diferentes pruebas.	24
Tabla 5. Acondicionamiento de mineral.	26
Tabla 6. Acondicionamiento de mineral controlando el potencial	27

NOMENCLATURA

atm: Atmósferas.

ENH: Potencial medido con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

ms: Mili segundo.

mV: Mili volt.

NTU: Unidades nefelométrías de turbidez.

PAX: Amil xantato de potasio purificado.

ppm: Partes por millón.

rpm: Revoluciones por minuto.

s: Segundo

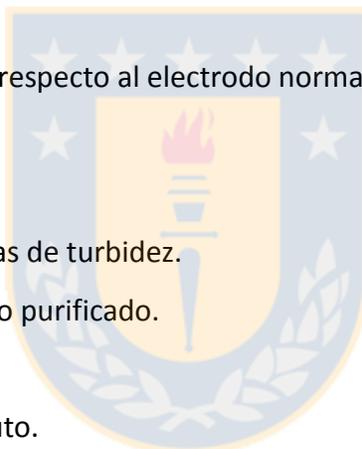
SHMP: Hexametafosfato de sodio.

S.S.: Silicato de sodio.

t_c : Tiempo de contacto.

t_i : Tiempo de inducción.

Agua fresca: Agua destilada con un contenido 0.01 mol/L de NaCl.



1. INTRODUCCIÓN

La presente investigación es parte y continuación de un estudio mayor con ambiciosas metas futuras, colocando como pieza central el uso de agua de mar en los procesos de concentración de minerales con contenido valioso de cobre-molibdeno. El desarrollo de esta línea investigativa tiene lugar en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción, existiendo a la fecha memorias de título con resultados positivos (Melipichún 2014; Cortés 2016; Rebolledo 2016; Rojas 2017), además en paralelo a la redacción, exposición y defensa de este trabajo se continua en la investigación y estudio de diferentes aspectos de interés que aún no han sido abarcados y son fundamentales para solucionar problemas actuales e inconvenientes futuros ya previstos, relacionados a la escasez de agua fresca y su posible reemplazo por agua de mar.

Debido al contexto actual que enfrenta la minería, menos de menor ley a medida que se explotan los yacimientos, presencia de especies minerales que afectan el procesamiento mineral como arcillas y específicamente en zonas de explotación minera de nuestro país se presenta la poca disponibilidad de agua dulce, la cual se estima continuará escaseando con los años venideros. Es por esto que se torna imperativa la búsqueda de soluciones y alternativas por medio de la investigación y el estudio con la finalidad de afrontar la situación actual y desarrollar herramientas para soslayar obstáculos que pueden acaecer más temprano que tarde.

De lo anterior expuesto, se plantea actualmente como alternativa a la escasez de agua dulce el uso de agua de mar sin pre-tratamiento, pero, se deben considerar algunos inconvenientes conocidos y estudiados con respecto al uso de esta en flotación de sulfuros como lo son el carácter buffer de las aguas salinas e iones que generan compuestos coloidales los cuales interactúan con los minerales de interés disminuyendo considerablemente su recuperación.

Sabemos que las aguas salinas con presencia de iones cloruro y sodio por su carácter electrolítico favorece el comportamiento hidrófobo natural de minerales en el proceso de flotación. A pesar de esto también existen especies que generan problemas, específicamente la presencia de cationes como magnesio y calcio los cuales afectan la flotabilidad de la calcopirita por lo que se vuelve necesario investigar el efecto del tipo de agua en la

interacción entre arcillas y distintos tipos de sulfuros. De acuerdo a publicaciones recientes, el uso de hexametáfosfato de sodio en flotación de molibdenita en agua de mar, reporta una disminución en la interacción con hidróxidos complejos de calcio y magnesio, además del uso de dispersantes como soda caustica y silicato de sodio que tienen efectos positivos cuando hay presencia de apatitas en agua de mar. Sin embargo, no se han encontrado muchos avances específicos para la flotación de minerales Cu-Mo, siendo este estudio de apoyo para los procesos mineros de Chile sin necesidad de pre-tratamiento del agua de mar.

1.1 Objetivos

1.2 Objetivo general

El objetivo principal de esta investigación fue estudiar y analizar el efecto de los dispersantes usados mayormente en la industria del caolín, como son el hexametáfosfato de sodio y silicato de sodio sobre la recuperación en la flotación de calcopirita a pH alcalino en agua de mar.

1.3 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de los dispersantes mencionados en pruebas de micro-flotación de calcopirita en el rango de pH de 8 a 11, en agua de mar, agua fresca y agua destilada con presencia de iones calcio y magnesio en concentraciones equivalentes a las encontradas en agua de mar.
- Evaluar el efecto de los dispersantes elegidos en el tiempo de inducción de calcopirita en el rango de pH de 9-10.5, en agua de mar, agua fresca y agua destilada con presencia de iones calcio y magnesio en concentraciones equivalentes a las encontradas en agua de mar.
- Evaluar el efecto de los dispersantes mencionados en la medida de turbidez de los medios donde se realizaron las pruebas de micro-flotación y tiempo de inducción en el rango de pH 9-10.5, en agua de mar, agua fresca y agua destilada con presencia de iones calcio y magnesio en concentraciones equivalentes a las encontradas en agua de mar.
- Evaluar el efecto de los dispersantes estudiados sobre el potencial zeta de la calcopirita a pH 9 y 10.5 en agua fresca y agua destilada con presencia de iones de magnesio y calcio en concentraciones equivalentes a las encontradas en agua de mar.

2. ANTECEDENTES

2.1 Fundamentos de la flotación

Si nos referimos específicamente al procesamiento de minerales de cobre-molibdeno, los circuitos de flotación reciben pulpa mineral de baja ley proveniente de molinos SAG y molinos de bolas previamente clasificada en hidrociclones, el mineral que entra a la etapa de flotación característicamente tiene un $p_{80}=150 \mu\text{m}$, esto implica una distribución de tamaño bastante fina. “Las mezclas heterogéneas de fases sólidas finamente subdivididas frecuentemente requieren una técnica eficiente de separación, estas técnicas explotan las características físicas y fisicoquímicas del material tales como, gravedad específica, forma, tamaño, carga eléctrica, propiedades superficiales etc.” (Rao, 2003).

Tomando en consideración lo anterior tenemos a la flotación, que es un proceso de concentración de minerales que tiene como objetivo separar de forma selectiva elementos de interés de aquellos que no tienen uso o valor, esto se logra por medio de la interacción de burbujas de gas (aire o nitrógeno) con partículas de sólido presentes, la eficiencia que tienen las burbujas para atrapar en forma selectiva las partículas de mineral valiosas y luego ascender cargadas hasta el rebalse donde son colectadas como un concentrado rico en el mineral de interés (Figura 1). Esto depende de múltiples fenómenos que ocurren en la pulpa, principalmente diferencias en las propiedades físico-químicas superficiales de las partículas (Yianatos, 2005).

En este proceso la hidrofobicidad, propiedad superficial que impide la interacción de moléculas con el agua, es la fuerza impulsora de la flotación. Conociendo este concepto el proceso se basa en la individualización de las especies a partir de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas. El proceso se da al interior de las máquinas de flotación, donde en su interior se genera la adhesión de las partículas hidrofóbicas a las burbujas, ascendiendo como par estable el par burbuja-partícula hidrofóbica, saliendo la especie hidrofóbica por la parte superior en forma de agregados denominado espuma y dejando en la zona inferior a las partículas hidrofílicas, que salen como cola o relave del proceso, permitiendo de este modo hacer la separación de las especies. (Gaudin, 1957; Rao, 2004).

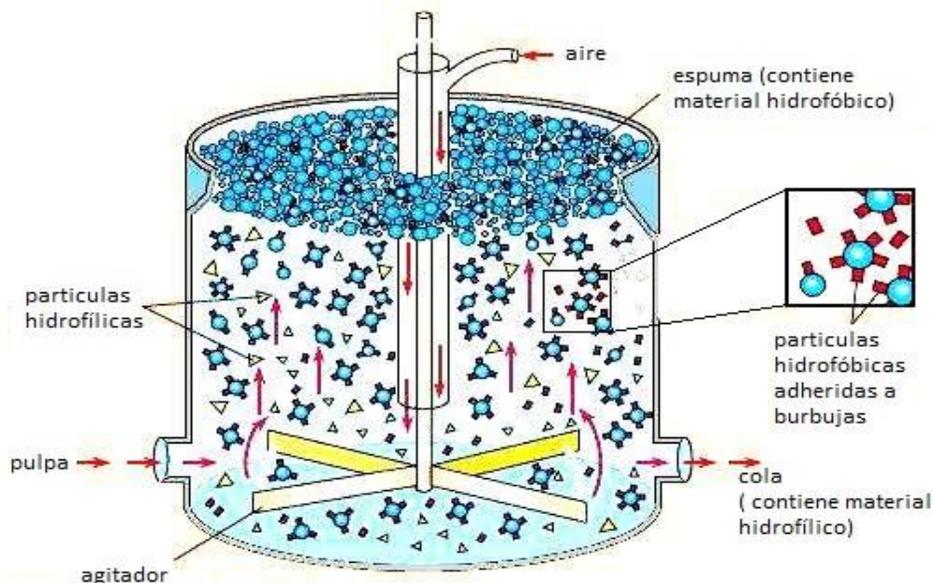


Figura 1. Esquema de flotación (Encyclopædia Britannica, 1999).

2.2 Físicoquímica de superficies

En el proceso de flotación de minerales el conocimiento, control y modificación de las propiedades superficiales e interfaciales de todos los elementos que interactúan (gaseosos, líquidos y sólidos) es fundamental y permite cumplir con los objetivos deseados.

Para poder tener control sobre dichas propiedades superficiales e interfaciales se usan herramientas y conocimientos que entrega la sub-disciplina de la química llamada físicoquímica, esta estudia las propiedades de las interfases existentes cuando se ponen en contacto los estados de la materia sólido, líquido y gas.

Los diferentes minerales existentes generan una carga superficial en el medio, dichas cargas superficiales se generan por los enlaces incompletos que existen en la superficie producto de la fractura de los minerales y la generación de nuevas superficies en los procesos de conminución, estas cargas superficiales al interactuar con otros elementos involucrados en el proceso generan fuerzas intermoleculares donde las propiedades de cada una de las interfases dependen de la existencia de éstas.

2.2.1 Mojabilidad y ángulo de contacto

El término mojabilidad describe la preferencia de un sólido por estar en contacto con un fluido y que este se infiltre en la superficie del sólido. Dependiendo de la condición de mojabilidad del sólido, sea esta fuerte o débil, dará como resultado un ángulo de contacto (θ), entre el fluido y la superficie sólida. La mojabilidad se mide por medio de este ángulo de contacto, el cual se define como una propiedad superficial de los sólidos que se utiliza para cuantificar la afinidad que éste tiene por el medio líquido en el que se encuentra, teniendo así directa relación con la hidrofocidad del material sólido. La forma de medir este ángulo es a través de la fase líquida entre la interfase sólido líquido hasta la tangente que se forma desde el punto triple de contacto con la interfase líquido gas a través del líquido (Dettre and Johnson, 1964; Adamson and Gast, 1967; Rao, 2004).

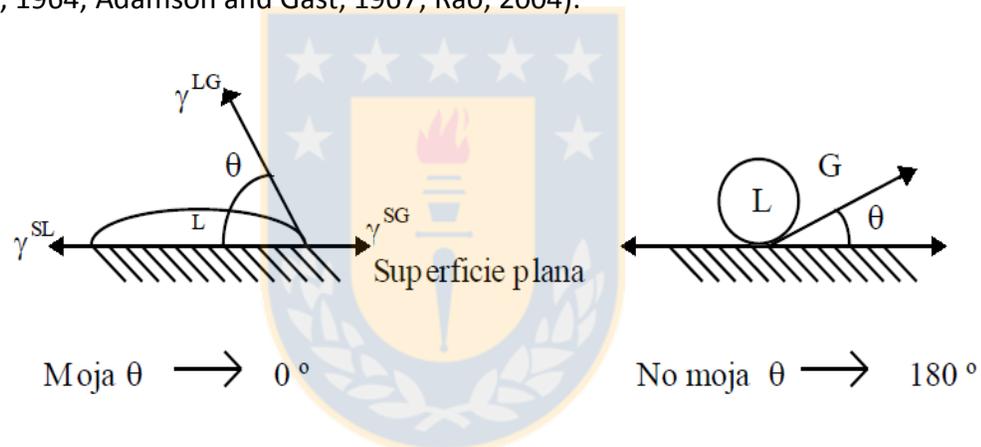


Figura 2. Ángulo de contacto entre fases, gaseosa, líquida y sólida (Castro, 2011).

En este sentido Thomas Young, en 1805, propuso una ecuación que describe el ángulo de contacto en función del equilibrio de fuerzas en el punto triple de contacto (sólido, líquido, gas).

$$\gamma^{SG} = \gamma^{SL} + \gamma^{LG} \cos \theta \quad (1)$$

Donde γ^{LG} , γ^{SG} , γ^{SL} se definen como energía libre superficial de la interfase líquido-gas, sólido-gas y sólido-líquido, mientras θ es el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido.

Si el valor del ángulo de contacto es superior a 90° la superficie es hidrofóbica, mientras que si es menor la superficie del sólido es mojable por el líquido, siendo más hidrofílica a medida que θ es más agudo como se muestra en la Figura 2.

2.2.2 Fuerzas hidrofóbicas

La eficiencia de la flotación en gran medida se basa en la diferencia de hidrofobicidad entre partículas valiosas y ganga con el ángulo de contacto como medida de esta diferencia.

La interacción entre superficies hidrofóbicas se ha relacionado con la existencia de fuerzas hidrofóbicas, esto explicaría la adhesión partícula-burbuja siendo estas fuerzas de atracción de una magnitud superior a las fuerzas de Van de Waals, donde la clave de la adhesión es disminuir la energía libre superficial sólido-gas y aumentar la energía libre superficial sólido-líquido reduciendo así la afinidad entre estos últimos impidiendo su interacción.

2.2.3 Fenómenos eléctricos de interfase

Primero que todo se debe mencionar que cualquier partícula mineral o no mineral en un medio acuoso adquiere carga eléctrica en su superficie, esta carga así mismo depende de ciertas condiciones del medio, como lo es el pH, lo que implica que el valor de esta carga superficial puede variar en función de pH en un mismo medio acuoso. Estas carga eléctricas tiene directa relación con la interacción de las partículas con el medio acuoso, mientras más cargada la superficie más probabilidades tiene de interactuar con el medio.

Esta carga eléctrica superficial se genera por la ionización de grupos superficiales, estos existen debido a enlaces incompletos producto de la fractura del mineral a causa de los procesos de conminución, esto lleva a entender que los materiales superficialmente se comportan de manera diferente, formándose grupos superficiales muy dependientes del pH.

2.2.4 Teoría de la doble capa eléctrica

Al estar inmersas en un medio líquido con disponibilidad de iones, como es el agua, las cargas eléctricas tienden a ser neutralizadas por los iones de carga contraria generándose así la doble capa eléctrica o capa de Stern y una capa difusa de iones que van neutralizando las cargas que se generan hasta tener la carga de la solución (Adamson and Gast, 1967; Zukoski, and Saville, 1986), Esto resulta en un perfil de concentración de iones que se desarrolla alrededor de la partícula, iones de igual carga son repelidos de la superficie e iones de carga opuesta son atraídos formando una capa compacta (Figura 3).

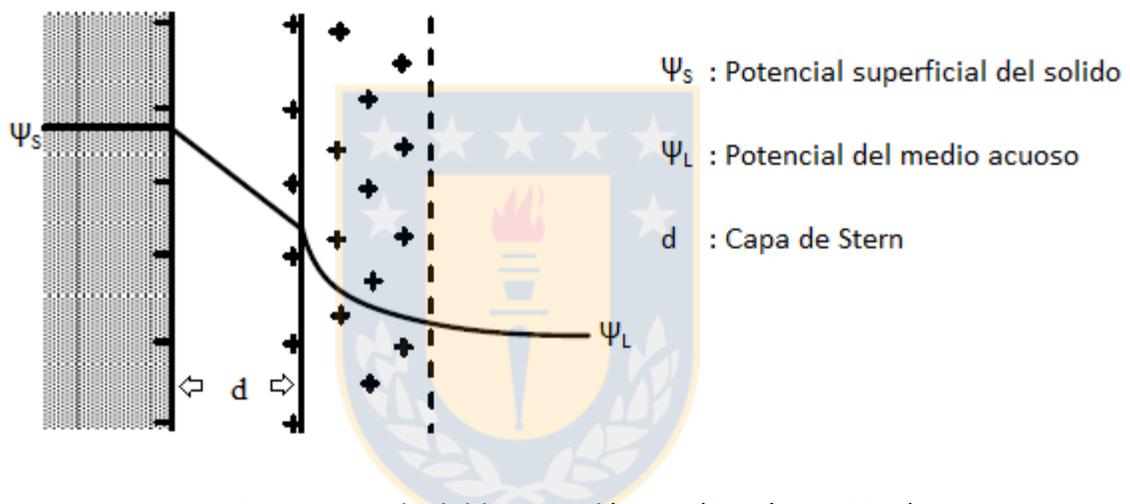


Figura 3. Esquema de doble capa eléctrica (Gutiérrez, 2015).

Al adquirir carga superficial y existir disponibilidad de iones, la superficie atrae un número finito de aquellos iones con carga contraria (capa de contra iones) los cuales se pueden acercar a una distancia máxima d formando un condensador de capas paralelas con el sólido, por extensión se genera una diferencia de potencial eléctrico el cual cae en forma lineal a través de esta doble capa compacta. Seguida a la capa compacta se encuentra una capa difusa donde la concentración de cargas contrarias decrece en forma exponencial a medida que aumenta la distancia a la superficie del mineral, hasta alcanzar la carga perteneciente al medio. (Stern 1924).

2.2.5 Potencial zeta

Conocer el potencial superficial de una partícula sólida en un medio acuoso es sumamente útil para caracterizar o predecir el comportamiento de ésta. Aunque la premisa parece sencilla, medir en forma directa la carga de la partícula no es posible, es por esto que se mide la carga superficial percibida o potencial zeta, este valor da una referencia de la carga superficial del sólido y la intensidad de ésta. El potencial zeta describe la intensidad del campo eléctrico estático de la doble capa eléctrica en el límite entre la partícula sólida y el fluido. El conocimiento de este valor es útil para realizar comparaciones relativas con otros sólidos o el comportamiento en otros medios acuosos, útil para la selección de colectores y para predecir comportamientos de carácter coloidal. Cabe destacar que el potencial zeta es dependiente del pH, incluso cambiando su signo.

2.2.6 Tiempo de inducción

Para que el proceso de flotación sea eficiente se debe asegurar y propiciar la formación de agregados sólido-burbuja los cuales ascienden formando la espuma en la parte superior de las máquinas de flotación y son colectados como un concentrado rico en el mineral de interés. El tiempo de inducción (t_i) se define como, el tiempo mínimo necesario para adelgazar la película de agua existente entre la partícula sólida y la burbuja de aire, hasta permitir la adhesión entre ambas. Para que la adhesión sea efectiva el tiempo que deben estar en contacto (t_c) la partícula sólida con la burbuja de aire debe ser mayor al tiempo de inducción.

2.3 Reactivos de flotación

Como fue señalado en 2.2 el proceso de flotación aprovecha las condiciones y propiedades superficiales de todos los componentes involucrados en el proceso, es por esto que tener control sobre estas propiedades superficiales y poder modificarlas permite generar las condiciones adecuadas para que el proceso de concentración sea exitoso. Para esto se han desarrollado diferentes reactivos químicos que se pueden clasificar a grandes rasgos en los siguientes grupos.

2.3.1 Colectores

Los colectores son compuestos químicos orgánicos heteropolares que tienen como objetivo inducir hidrofobicidad a la superficie de las partículas minerales. Las moléculas del colector están formadas por un extremo polar y una cola hidrofóbica. El extremo polar se adsorbe sobre la superficie de la partícula y el extremo no-polar hidrofóbico queda expuesto al agua formando un recubrimiento hidrofóbico (Figura 4).

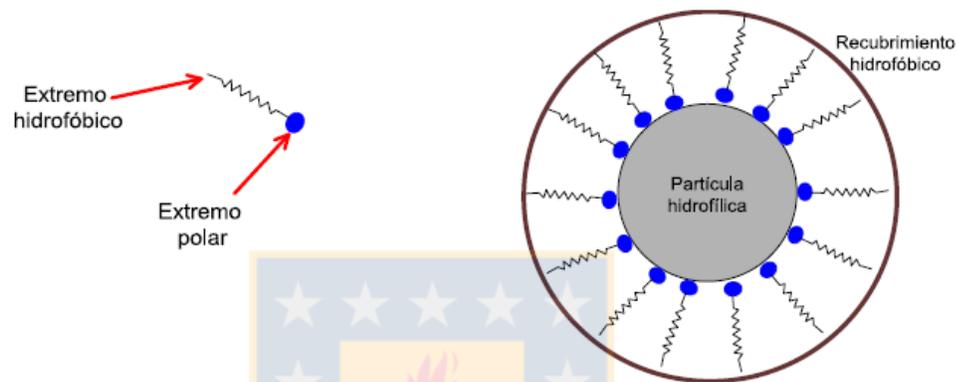


Figura 4. Adsorción de colector sobre una partícula mineral (Gutiérrez, 2015).

La formación de este recubrimiento hidrofóbico permite que la partícula sea más afín con las burbujas permitiendo la interacción y adsorción con estas, formando agregados partícula-burbuja que posteriormente son colectados como espuma.

Dentro de los colectores ionizables aniónicos se encuentran los xantatos derivados del ácido xántico, colectores usados en el desarrollo de esta investigación. Específicamente se usó amil xantato de potasio purificado, esta decisión se tomó debido al hecho que, al elegir un colector este debe ser selectivo a un tipo de partícula, como se muestra en investigaciones anteriores (Leja, 1982; Rao, 2004), el grupo de los xantatos resulta efectivo en la flotación de sulfuros de cobre, como lo es la calcopirita, ya que el extremo polar del xantato se forma un compuesto con un producto de solubilidad muy bajo con el cobre, así cualquier átomo de cobre alrededor de la partícula reaccionará con el colector formando un recubrimiento hidrofílico.

2.3.2 Espumantes

Los espumantes son compuestos orgánicos y agentes tenso-activos, con una distribución dispereja de grupos polares (hidrofílicos) y grupos no-polares (hidrofóbicos), al estar en contacto con la solución reaccionan adsorbiéndose en la interfase entre el agua y el aire, orientando la zona polar hacia el líquido y la zona no polar hacia el aire, esto disminuye la tensión superficial del líquido, aumentando la estabilidad de la burbuja en el medio acuoso, lo que a su vez permite generar burbujas más pequeñas aumentando el área de contacto con las partículas de mineral (Figura 5).

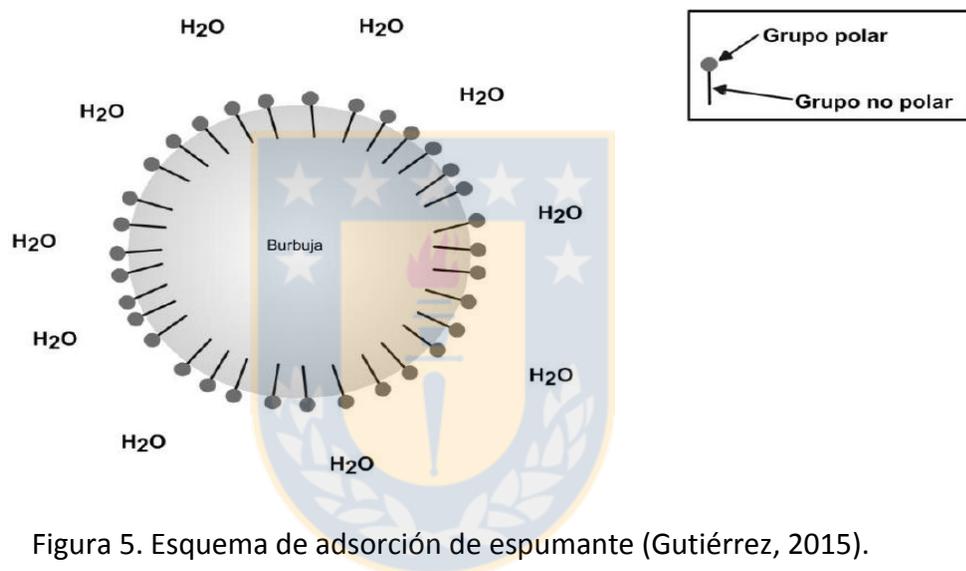


Figura 5. Esquema de adsorción de espumante (Gutiérrez, 2015).

Otro objetivo de estos reactivos es mejorar las condiciones hidrodinámicas para la flotación, permitiendo que la probabilidad de colisión entre burbujas y partículas hidrofóbicas se incremente al mismo tiempo que propicia la disminución en los tiempos de inducción, esto aumenta la probabilidad de formación de pares estables, favoreciendo la probabilidad de colección y flotación de los minerales. (Laskowski, 1989, 1993). Si bien las burbujas deben tener la capacidad de transportar el mineral a la zona de colección, la espuma formada no debe ser extremadamente persistente ya que al salir de la máquina de flotación debe destruirse rápidamente facilitando la evacuación de la misma, debe también maximizar la generación de burbujas con pequeñas dosis de reactivo además de no presentar afinidad por la colección de ganga.

2.3.3 Modificadores

Las burbujas y las propiedades superficiales de sólidos no son las únicas variables relevantes para lograr un proceso de flotación exitoso, existen otras propiedades que al modificarse permiten un mayor control sobre diferentes aspectos físicos y químicos importantes para la flotación. Esta función la cumplen los reactivos químicos llamados modificadores, los cuales dependiendo del efecto que produzcan se clasifican en diferentes grupos.

2.3.3.1 Modificadores de pH

Estos gracias a su composición al agregarse a la pulpa, ya sea en forma de sólido o como una dilución, alteran la concentración del ion hidrógeno en el medio, generando condiciones básicas o ácidas.

Como sabemos dependiendo del pH que posea el medio, diferentes minerales presentarán propiedades superficiales diferentes, o se formarán de forma preferente diferentes grupos superficiales, teniendo en cuenta esta información, por ejemplo es posible modificar el pH de tal manera que de incrementar la adsorción de colector sobre la superficie de un mineral de interés.

2.3.3.2 Dispersantes

De forma general, los dispersantes se definen como productos químicos que pueden tener carácter orgánico o inorgánico, estos tienen la capacidad de disminuir la viscosidad de una suspensión, mediante el aumento de fuerzas de repulsión entre partículas, lo que deriva en un sistema más disperso, facilitando el proceso. (Andreola et al., 2006).

Polifosfatos como el hexametáfosfato de sodio y silicatos como el silicato de sodio, tienen la capacidad de disminuir la viscosidad aparente.

En la investigación relacionada con el molibdeno se ha encontrado algunos trabajos como es el caso de Park and Jeon (2010) que estudian el efecto del silicato de sodio como modificador de pH y dispersante en la flotación de molibdenita, reportando buenos resultados al utilizar este reactivo en conjunto con la cal y como modificador de pH, generando una disminución

de recubrimiento hidrofílico sobre las partículas de molibdenita ayudando positivamente a la recuperación de dicho mineral.

En el caso del hexametáfosfato existe un trabajo reciente realizado en la Universidad de Concepción donde se evalúa el efecto del hexametáfosfato de sodio en la flotación de molibdenita en agua de mar (Rebolledo, et al. 2017), concluyendo que existe una mejora en la flotabilidad de este mineral en este medio, ya que el dispersante actúa sobre los hidroxicomplejos de calcio y magnesio, impidiendo que interactúen con la superficie de la molibdenita.

Hexametáfosfato de sodio

El hexametáfosfato de sodio (SHMP) es un compuesto inorgánico de fórmula química $(\text{NaPO}_3)_n$ (con $n=6$), se presenta como un polvo blanco, cristalino e inodoro. Posee una densidad de 2.48 g/cm^3 , se disuelve lentamente en agua a pesar de tener una solubilidad infinita en ella, siendo insoluble en solventes orgánicos. Es usado tanto como regulador de pH, agente quelante, dispersante entre otros usos, ha sido ampliamente usado en la industria de los cerámicos como defloculante o dispersante, dándoles plasticidad a éstos o con la intención de controlar las propiedades macroscópicas como lo es la viscosidad aparente.

Silicato de sodio

El silicato de sodio es un compuesto inorgánico de fórmula química Na_2SiO_3 , se encuentra generalmente como una solución acuosa, es soluble en agua y posee un carácter alcalino.

Ampliamente usado en la industria del caolín como defloculante siendo usado también en procesos de flotación como dispersante y además como modificador de pH para flotación de molibdenita. (Park and Jeon, 2010; Valderrama et al 2004).

2.4 Calcopirita

La calcopirita es un sulfuro primario de hierro, con fórmula química CuFeS_2 , tiene un porcentaje de 34.63% en peso de cobre aproximadamente, posee una densidad promedio de 4.2 g/cm^3 . En la industria del cobre es la mena más abundante y generalmente se encuentra en depósitos de tipo pórfido.

En general, la calcopirita tiene flotabilidad natural cuando su superficie está oxidada, esta propiedad depende del potencial de la pulpa, el pH, las especies iónicas que estén en solución, especies producto de etapas de conminución o especies agregadas durante el procesamiento del mineral y como estas interactúan con la superficie de este mineral (Valdivieso et al., 2005). En cuanto a la flotación de calcopirita en agua de mar se ha encontrado que, si bien existe un efecto nocivo por parte de algunos iones en la flotación de la calcopirita, en el agua de mar en general se ha reportado que efectivamente existen pérdidas de la recuperación de este mineral a pH entre 8 y 9.5 (Castro and Laskowski, 2011), pero igualmente se han reportado por estos mismos autores que los efectos depresores no son fuertes (Laskowski et al., 2013; Laskowski and Castro, 2015), siendo un sistema acuoso que se puede utilizar para este proceso a nivel industrial, teniendo experiencias en el ámbito chileno como las mineras Las Luces, Michilla y Centinela.

2.5 Efecto slime coating

El efecto llamado slime coating hace referencia a la formación de un recubrimiento hidrofílico sobre los minerales de interés, impidiendo la acción del colector, lo cual obviamente es nocivo para el proceso de flotación. De forma simplificada se puede describir de la siguiente forma: Partículas más pequeñas que las de mineral valioso recubren en forma parcial o total a este, “eliminando” su hidrofobicidad o impidiendo inducirla por medio de reactivos (Figura 6)

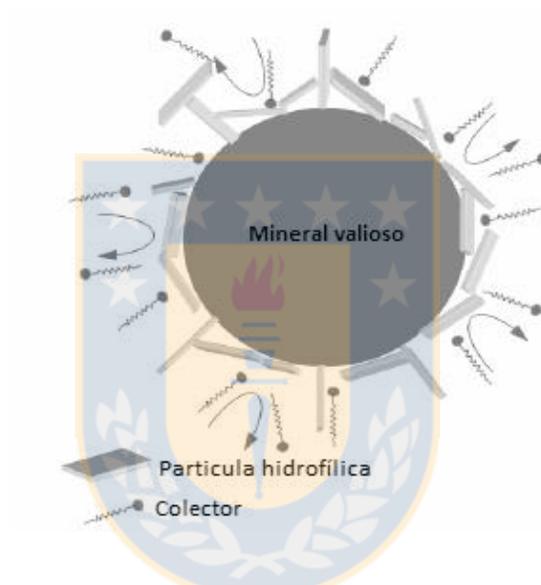


Figura 6. Esquema del efecto slime coating sobre una partícula (Cortés 2016).

Este efecto ha sido estudiado con mayor énfasis para arcillas hidrofílicas que en determinados medios se comportan de tal forma que generan recubrimientos hidrofílicos sobre minerales que se desean concentrar. Se cree que el mecanismo responsable de este efecto puede ser atracción electrostática entre partículas minerales de carga opuesta.

2.6 Agua de mar.

En la actualidad, la gran mayoría de las operaciones mineras chilenas se ubican en lugares que presentan limitados recursos hídricos, a pesar que el agua utilizada en el proceso es recirculada de manera bastante eficiente mediante diferentes medios tecnológicos y rigurosos sistemas de control, los volúmenes necesarios para una óptima operación son difíciles de satisfacer y se prevé que en el corto plazo estos recursos hídricos no serán suficientes. Si se considera que un número importante de faenas se encuentran en zonas costeras donde existe disponibilidad de agua de mar, esta se convierte en una alternativa a la problemática planteada pero, si bien el agua de mar en la flotación podría convertirse en una solución sostenible, esta sería positiva sólo si las recuperaciones de los elementos de interés son comparables a las obtenidas en agua dulce (Laskowski., et al, 2013).

2.6.1 Presencia de iones y salinidad del agua de mar

Una de las principales características del agua de mar es su alta concentración de iones, debido a la alta cantidad de sales disociadas que contiene. Gracias a estudios de Gay-Lussac, entre los años 1824 al 1836 se estableció que el contenido de estas sales en mar abierto es aproximadamente constante.

Las variaciones posibles tienen relación con la ubicación geográfica y condiciones climáticas, con esto se ha establecido que el valor de las sales disueltas puede fluctuar entre 3.5% y 4% en peso (Anthoni, 2006).

Por medio de métodos gravimétricos se ha determinado el porcentaje de cada componente en masa en muestras de agua de mar (Tabla 1).

Tabla 1. Principales iones disueltos en agua de mar.

Ión presente en agua de mar	Concentración, ppm
Cloruro (Cl^-)	19345
Sodio (Na^+)	10752
Sulfato (SO_4^{2-})	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
Otro	<1

Aunque la salinidad puede variar de un lugar a otro, la razón que existe entre la cantidad de iones mayoritarios disueltos en el agua de mar se mantiene aproximadamente constante (Libes, et al., 2011).

2.6.2 Efecto buffer

La química del agua de mar es compleja debido a la importante presencia de iones que tienen efectos tanto negativos como positivos para la concentración de minerales. Esto implica que la flotación de sulfuros de cobre-molibdeno en este medio tiene resultados distintos a los encontrados en agua dulce.

Naturalmente el agua de mar tiene un pH que oscila entre 7.5 a 8.5 regulado por el equilibrio que existe dentro del sistema entre el dióxido de carbono (CO_2), bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}).

El problema con el agua de mar es la complejidad que se presenta al querer ajustar el pH a valores de operación necesarios en flotación tradicional de sulfuros, valores que van desde 9 a 11. Al mover el pH a valores más altos, el consumo del regulador de pH aumenta de manera significativa en relación con la cantidad adicionada al operar la etapa de flotación con agua dulce, esto es causado debido a la fuerte condición buffer que posee el agua de mar(Figura 7).

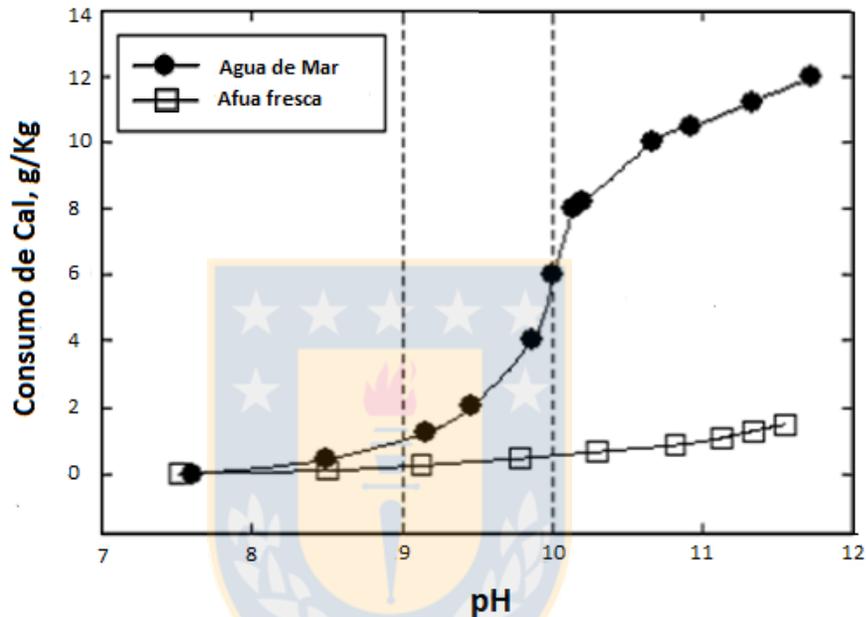


Figura 7. Consumo de cal respecto al pH en agua fresca y agua de mar (Castro, 2012).

El efecto buffer está relacionado con la relación bicarbonato/carbonato, si esta relación aumenta, disminuirá el pH y en caso contrario el pH aumentaría. Al relacionar esto con el uso de modificadores de pH se tiene que la adición de ácido es neutralizada por el carbonato, formando bicarbonato, en caso de que la concentración de (H^+) disminuya al agregar una base, el ion bicarbonato se disociará formando carbonato siendo las variaciones de pH muy pequeñas.

Las reacciones que describen este comportamiento se presentan a continuación.



2.6.3 Precipitación coloidal de iones secundarios

Como se mencionó en (2.6.1) el agua de mar contiene importantes cantidades de iones secundarios como sulfato, magnesio, calcio, bicarbonato, etc. Estos iones no son indiferentes al proceso de flotación y a las condiciones del medio. Con respecto a lo anterior, se ha encontrado que las dificultades en la modificación del pH se presentan en el rango 9-12 (Castro et al, 2012), esto es debido principalmente a la formación de precipitados de complejos de diferentes iones presentes en el agua de mar, principalmente las especies que se forman a partir de iones calcio y magnesio ya que dificultan el cambio de pH. Evidencia presentada por el investigador Castro (2012) muestra el consumo excesivo de cal para el uso de agua de mar como medio acuoso para el procesamiento de minerales (Figura 7).

La explicación al excesivo consumo de cal y dificultad en el cambio de pH sería que, sumado al carácter buffer del agua de mar existe precipitación de iones de calcio y magnesio en forma de hidroxicomplejos, se observa las figuras 9 y 10 que a pH superior a 9 se forma $Mg(OH)_2$ como sólido coloidal, mientras que a pH superiores a 11 se forma el $Ca(OH)_2$ sólido. La formación de estas especies dificulta el cambio del pH en el agua de mar, teniendo grandes consumos de cal, lo que a su vez introduce iones de calcio a la solución, estos forman hidróxidos teniendo así una gran cantidad de sólidos en suspensión que claramente modifican la dinámica de la flotación.

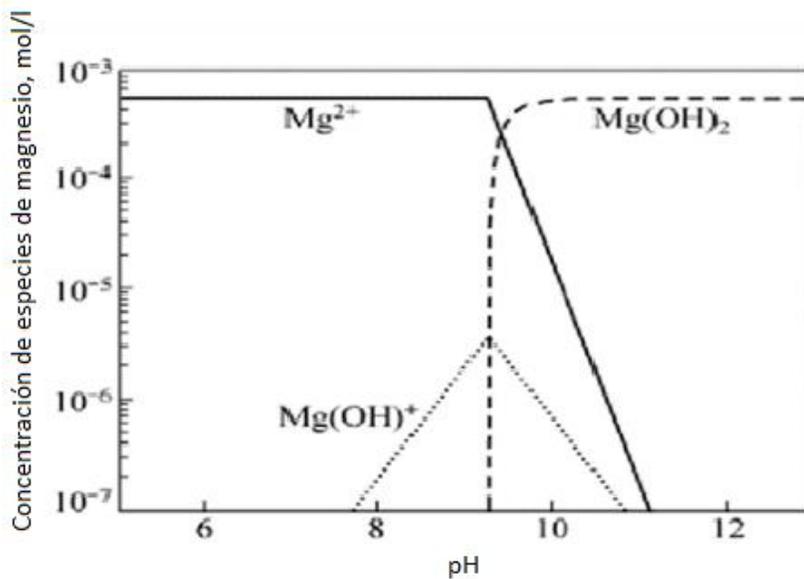


Figura 8. Curva de predominancia de especies de magnesio. (Li and Somasundaran, 1991, Laskowski et al., 2013).

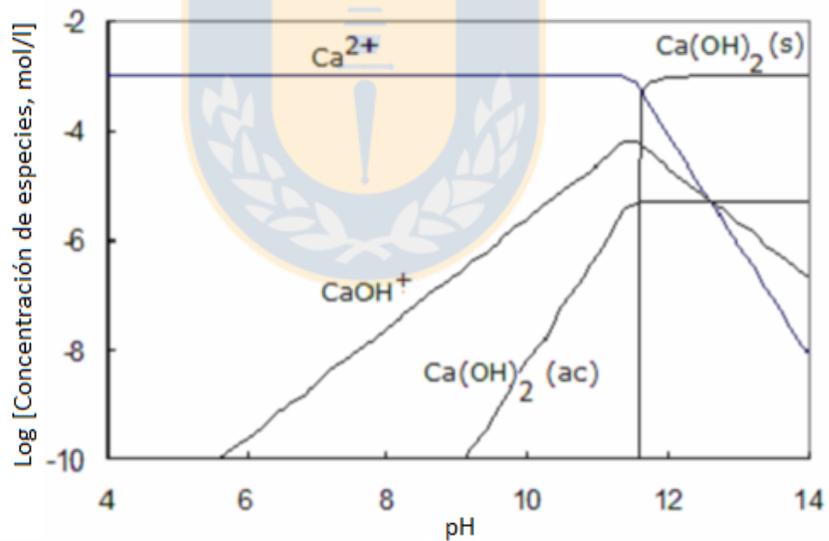


Figura 9. Curva de predominancia de especies de calcio (Fuerstenau and Palmer, 1976; Tabares et al., 2006).

2.6.4 Efecto depresor

Si bien la flotabilidad natural de minerales mejora en soluciones concentradas de electrolitos (Klassen and Mokrousov, 1963) indicando que la salinidad no sería un obstáculo, sino un aspecto positivo para la formación de pares estables partícula-burbuja en flotación (Laskowski and Castro, 2008; Castro and Laskowski, 2011) además de mejorar la espumabilidad y prevenir la coalescencia, ambos efectos positivos para el proceso (Castro et al., 2010).

Por otro lado se tiene que, los compuestos anteriormente mencionados, hidroxicomplejos de calcio y magnesio, reaccionan con las diferentes superficies disponibles en el medio acuoso, generando problemas como la formación de recubrimientos, similar a lo que describe el efecto slime coating (2.5), o produciéndose hetero-coagulación modificando las propiedades superficiales.

Lo expuesto en el párrafo previo puede traducirse en la depresión de ciertas especies de interés, o la inhibición y aumento en el consumo de reactivos al no encontrar superficies disponibles para cumplir con su función.

En el caso de la calcopirita diferentes fuentes reportan resultados opuestos, (Hirajima et al., 2016), reporta en su trabajo efectos negativos en la flotabilidad de este mineral, mientras que el resto de autores afirman que no tiene implicaciones negativas considerables (Laskowski and Castro et al.,).

2.7 Potencial Oxido-Reductor de pulpa.

Estudios previos (Buckley et al., 1985; Buckley and Woods, 1987; Buckley y Woods, 1984; Chandler, 1991; Fornasiero et al., 1994; Jones et al., 1992; Pratt et., al 1994) mostraron que todos los minerales sulfurados de metales, al ser expuestos al aire o ambientes acuosos, sufren alteraciones en su superficie formando especies con diferentes propiedades a las que posee el mineral originalmente. Esto es importante debido a que en función de las especies que existan superficialmente en el mineral se determinará por ejemplo la naturaleza de interacción con el colector y la posibilidad de que esta interacción se lleve a cabo.

El control del potencial redox (Eh) puede jugar un papel crítico durante la flotación, de minerales sulfurados, favoreciendo ciertas reacciones en la superficie de los minerales lo que consecuentemente cambiaría el comportamiento del proceso de flotación. Siempre se debe considerar que esto puede dar lugar a la formación de especies que no aporten o dificulten el proceso en si mismo, en estos casos se sugiere no emplear control de potencial.

Es de conocimiento general que los minerales sulfurados flotan sólo si se encuentran en un ambiente redox adecuado (Heyes and Trahar, 1979), durante la flotación los minerales sulfurados interactúan con colectores tiólicos donde por medio de reacciones electroquímicas se forman entidades hidrofóbicas en la superficie del mineral (Finkelstein and Goold, 1972; Rand and Woods, 1984). Los minerales sulfurados son semiconductores y su interacción con colectores involucra transferencia de electrones. Esto se produce debido a la existencia de una diferencia de potencial.

Al entrar el mineral al medio se genera esta diferencia de potencial la cual responsable de conducir los electrones entre las especies que reaccionan (Fuerstenau et al., 2007).

La magnitud de la diferencia de potencial, en un sistema mixto mineral/solución depende en gran medida de los potenciales que existan entre las interfases de estos, lo cual es crítico para el proceso de flotación (Chander, 2003; Hu et al., 2009; Woods, 2003).

El potencial óxido-reductor (Eh) generalmente es función de parámetros como, concentración de oxígeno disuelto, pH y medios de molienda como lo son molinos SAG y de bolas al emplear bolas de acero generando un ambiente reductor para las especies que entran al equipo. Estos parámetros pueden afectar en diferentes maneras tales como la naturaleza de las reacciones óxido-reductoras en la superficie del mineral, la estabilidad del colector y la precipitación o disolución de especies en la superficie del mineral. Un método alternativo para alterar el potencial redox de la pulpa es usar modificadores, reactivos químicos que cambien el potencial sin interferir con la fisicoquímica de superficie.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Muestras y reactivos

El mineral ocupado para el desarrollo de esta investigación fue calcopirita de alta pureza, proveniente de Ward's Science, México, la cual fue molida en seco y de forma manual en mortero metálico, luego se tamizó también en seco mediante el uso de mallas y vibrador ultrasónico, se seleccionó el rango de tamaños 75 a 150 μm como el adecuado para la realización de las pruebas.

Para asegurar la máxima pureza posible, se realizó una flotación de limpieza y posteriormente se lavó el concentrado con ácido clorhídrico y NaHS, para eliminar los reactivos usados en la limpieza de la superficie del mineral.

Para conocer de manera más exacta la composición química del mineral que se usó se realizó un análisis químico de una muestra representativa del mineral posterior a su reducción y clasificación de tamaño, mediante el cual se obtuvieron los resultados expuestos en Tabla 2.

Tabla 2. Análisis químico realizado a una muestra representativa de calcopirita.

Elementos	Cu (%)	Fe (%)	S (%)
Concentrado	34.40	30.53	35.06

En la Tabla 3 se especifican los reactivos utilizados, las pruebas en que fueron adicionados y la dosis respectiva que se utilizó en cada experiencia.

Tabla 3. Reactivos empleados.

Reactivo	Clasificación	Dosis, ppm	Pruebas
Metil isobutil carbinol (MIBC)	Espumante	20	Micro-flotación Tiempo de inducción Turbidez Potencial zeta
Amil xantato de potasio purificado (PAX)	Colector	20	Micro-Flotación Turbidez Potencial zeta
Amil xantato de potasio purificado (PAX)	Colector	0.1	Tiempo de inducción
Hexametáfosfato de sodio (SHMP) Silicato de sodio	Dispersante	50,100 y 150	Micro-flotación Tiempo de inducción Turbidez Potencial zeta
Cal (CaO) Ácido clorhídrico (HCl) Hidróxido de sodio (NaOH)	Modificador de pH	Diluido/a	Micro-flotación Tiempo de inducción Turbidez Potencial zeta
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂), oxidante Sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃), reductor	Modificador de potencial	Diluido	Micro-flotación

Los medios acuosos utilizados para las diferentes pruebas fueron, agua de mar, proveniente de la Caleta Lengua, esta se filtró para quitar sedimentos y partículas presentes que pudieran afectar en cualquier manera las pruebas que se realizaron. Se utilizó agua destilada con presencia de iones de sodio (Na⁺), cloro (Cl⁻), calcio (Ca²⁺), y magnesio (Mg²⁺), mediante la adición de sales, NaCl, CaCl₂·2H₂O y MgCl₂·6H₂O, respectivamente, todos los reactivos que se usaron son de grado pro-análisis. En la Tabla 4 se especifica y compara las concentraciones de iones presentes en los medios acuosos.

Tabla 4. Tabla comparativa entre la concentración de iones en agua de mar y agua destilada con presencia de iones específicos para la realización de diferentes pruebas.

Ion presente	Agua de mar ppm	Agua destilada ppm
Cloruro (Cl^-)	19345	354
Sodio (Na^+)	10752	230
Magnesio (Mg^{2+})	1295	1295
Calcio (Ca^{2+})	416	416

3.2 Equipos y procedimientos

3.2.1 Pruebas de micro-flotación

Las pruebas de micro-flotación se realizaron para comparar la recuperación de mineral al agregar o no dispersantes, estas se realizaron en diferentes medios, agua de mar filtrada, agua fresca y agua destilada con presencia de iones calcio y magnesio en las concentraciones especificadas en la Tabla 4.

El equipamiento utilizado para realizar estas pruebas fue, una celda Partridge-Smith de 150 mL, plancha de agitación magnética junto a su respectivo agitador, vasos precipitados y diversos matraces para contener los reactivos necesarios (Figura 10).

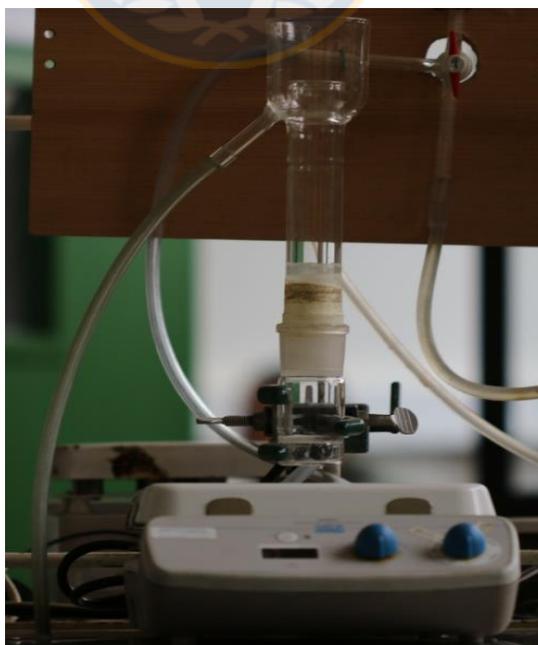


Figura 10. Celda de micro-flotación y agitador magnético.

Para poder realizar las pruebas de micro-flotación se conectó en la parte inferior de la celda un conducto de goma el cual en su otro extremo se conectó a una bombona de nitrógeno, el flujo de gas hacia la celda era regulado mediante un manómetro directamente conectado a la bombona de gas junto a su respectiva llave de paso y un flujómetro, en un punto intermedio entre la celda y el recipiente del gas al alcance del experimentador, el cual permitió regular el flujo cuando se produjeron variaciones (Figura 11).



Figura 11. Flujómetro y manómetro.

Para realizar las pruebas se ocupó en todos los casos 1.00 g de mineral, 150 mL del tipo de agua respectiva y se definió un protocolo de acondicionamiento de mineral previo a la micro-flotación, esto se definió con la finalidad que las pruebas fuesen consistentes, reproducibles y que en todos los casos el mineral interactuase con el medio y los reactivos en igual medida. El acondicionamiento se llevó a cabo en un vaso precipitado de 300 mL, donde se agregó un volumen de agua ya fuese de mar u otra en un volumen determinado con la finalidad que la suma total de volúmenes tanto del medio como los reactivos fuese el mismo de la celda de micro-flotación teniendo cuidado de mantener la concentración de los diferentes reactivos. De acuerdo a lo estipulado, el acondicionamiento se llevó a cabo en todo momento bajo agitación sobre la plancha magnética.

En la Tabla 5 se muestra el orden cronológico que se siguió en el acondicionamiento del mineral previo a la micro-flotación.

Tabla 5. Acondicionamiento de mineral.

Tiempo	-	Minuto 0	Minuto 2	Minuto 3	Minuto 4	Minuto 5	Minuto 8
	Ajuste de pH hasta alcanzar el valor deseado	Adición del mineral a la solución	Adición del dispersante	Adición del colector	Adición del espumante	Ajuste de pH	Micro-flotación

Tras acondicionar el mineral, la pulpa se vertió dentro de la celda Partridge-Smith junto con el agitador magnético, luego se posicionó la plancha de agitación magnética bajo la celda, se ajustó el flujo de gas y se procedió a dar paso a este, cada prueba de micro-flotación tuvo una duración de dos minutos, se paleteó cada 10 segundos para coleccionar la espuma y se agregó agua de relleno, para mantener el nivel de agua y altura de espuma en la celda, cabe destacar que el agua de relleno poseía las mismas características que la pulpa con respecto a la dosificación de reactivos y pH.

Una vez finalizada la micro-flotación, el concentrado y cola quedan depositados en vasos precipitados diferentes, las soluciones que los contienen se llevaron a un filtro, donde por medio de un papel filtro, se separó el líquido del mineral, luego el papel junto con el mineral previamente marcados para no confundir cola de concentrado, se llevaron a un horno para eliminar humedad. Una vez secos, se procedió a masar cola y concentrado, obteniendo por diferencia de masas, (con la masa del papel filtro registrada), la cantidad de mineral que se recuperó en el concentrado y la cantidad de mineral que quedó en la cola.

Como se mencionó en el primer párrafo la finalidad de estas pruebas fue calcular y comparar la recuperación de mineral bajo distintas condiciones, es así que la recuperación se calculó mediante las siguientes ecuaciones.

$$\% \text{Recuperación de calcopirita} = \frac{\text{Masa de mineral en el concentrado}}{\text{Masa de mineral acondicionado}} \quad (6)$$

$$\% \text{Recuperación de corregida} = \frac{\text{Masa de mineral en el concentrado}}{\text{Masa de mineral en (concentrado + cola)}} \quad (7)$$

Las condiciones experimentales generales bajo las cuales se trabajó en cada prueba de micro-flotación fueron, 22-26°C, agitación de acondicionamiento 1100 rpm, agitación de flotación 700 rpm, flujo de gas 85 cm³/s, aproximadamente y presión de gas 1 atm.

Se realizaron pruebas en cuatro medios, agua de mar, agua fresca, y agua destilada con presencia de iones de magnesio y calcio por separado. Se definió como rango de estudio para el pH desde 8 a 11, haciendo diferentes subdivisiones dependiendo del medio, se ocupó como dispersante hexametáfosfato de sodio, silicato de sodio en tres dosis, 50, 100 y 150 ppm.

3.2.2 Pruebas de micro-flotación con control de potencial

La estructura general de estas pruebas es idéntica a la descrita en el punto anterior, con la excepción del acondicionamiento de pulpa y la adición de reactivos para el control de potencial. Se usó como oxidante, peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y como reductor sulfito de sodio (Na₂SO₃), ambos diluidos.

Tabla 6. Acondicionamiento de mineral controlando el potencial

Tiempo	-	Minuto 0	Minuto 20	Minuto 21	Minuto 25
	Ajuste inicial de potencial	Adición mineral y ajuste de potencial	Adición de MIBC + PAX + dispersante	Se ajusta pH	Micro-flotación

Cabe destacar que el período de ajuste de potencial y acondicionamiento del mineral en estas experiencias se definió de esta forma con la finalidad de asegurar posibles cambios superficiales en el mineral, el pH sólo se ajustó al final debido a que el potencial es sensible al uso del hidróxido de sodio usado como modificador.

Todas estas pruebas se realizaron a pH 10, en agua destilada con presencia de iones de magnesio y en agua fresca, el rango de potencial que se estudio fue aproximadamente 0 a 400 mV, con respecto al electrodo normal de hidrógeno y este parámetro fue medido por medio de un electrodo plata/cloruro de plata.

3.2.3 Mediciones de tiempo de inducción

Para medir el tiempo de inducción se realizó un set de pruebas utilizando la idea de Glembotsky (1953), por medio de un equipo construido por la National Instrument, cuyo diseño está basado en trabajo desarrollados previamente (Sven y Nilsson, 1934, Yoon y Yordan, 1991), (Figura 12 a 13).

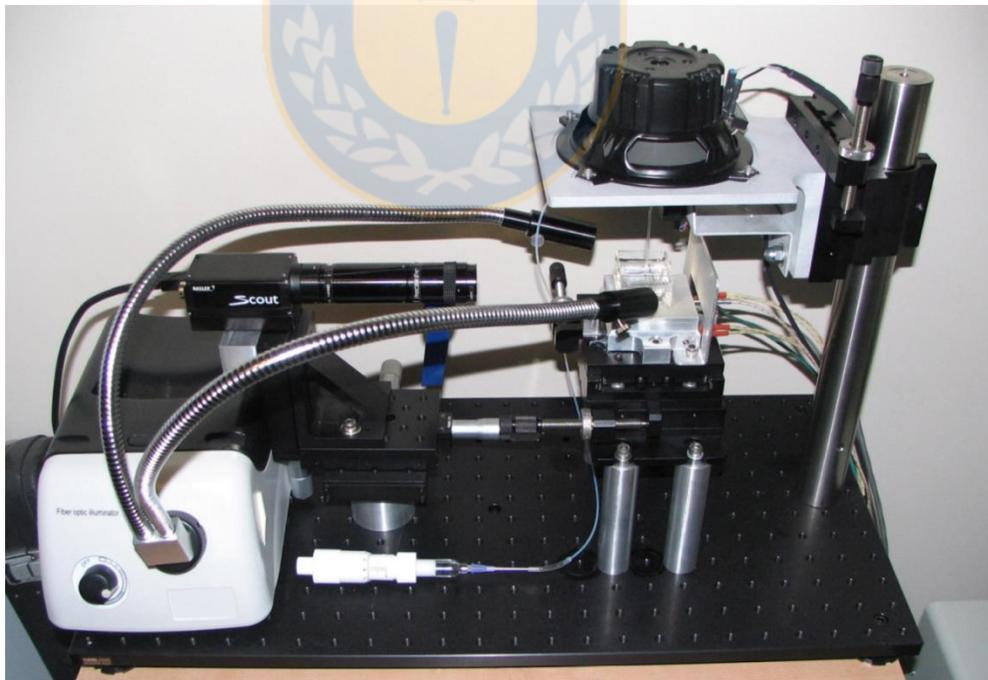


Figura 12. Estación de trabajo y equipamiento de medición de tiempo de inducción.

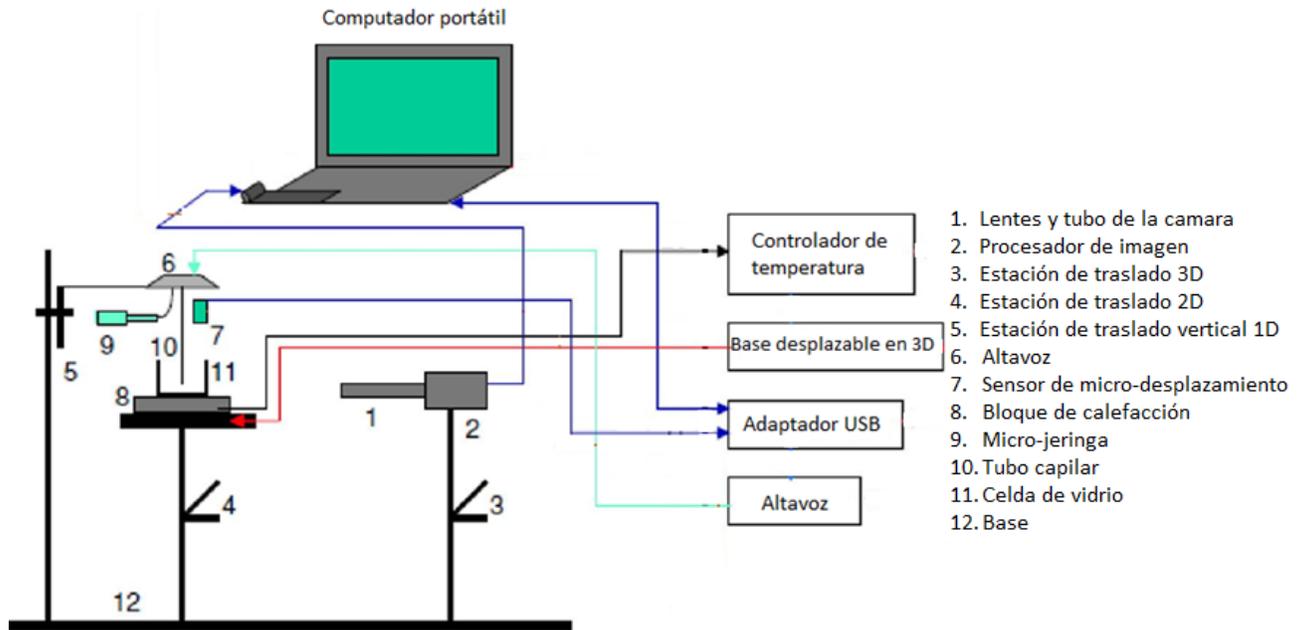


Figura 13. Esquema y vista lateral de la estación de trabajo.

La metodología empleada para realizar las pruebas se resume como sigue.

En cada prueba se utilizó 3.00 g de mineral y este debió pasar por un período de acondicionamiento idéntico al que se realizó en las pruebas de micro-flotación (3.2.1), con la excepción que la dosis de colector para estas pruebas fue de 0.1 ppm y en ausencia de espumante.

Terminado el período de acondicionamiento de mineral, este se trasvasió completamente a una celda de vidrio de aproximadamente 25 cm^3 , junto con unos 15 a 20 mL, de solución, luego haciendo uso de una paleta plástica se procedió a emparejar el lecho de partículas de la forma más homogénea posible, con esto logrado, la celda de vidrio se posicionó sobre el bloque de calefacción, por medio de la estación de traslado vertical se posicionó el capilar, se ajustó el lente de la cámara para que pudiera captar capilar y lecho de mineral sin que la estructura de la celda de vidrio interfiriera. Para realizar las mediciones de tiempo de inducción el procedimiento general fue el siguiente.

Con el capilar dentro de la solución se generó una burbuja fresca, el tamaño se controló por medio de la micro-jeringa (Figura 14–a, b). Esta burbuja se contactó con el lecho de partículas, durante un tiempo definido y controlado desde el computador, este es el tiempo de contacto, transcurrido este tiempo, la burbuja se separó de forma automática del lecho de partículas, finalmente se observó en la pantalla, realizando una inspección visual de la burbuja en busca de partículas minerales adheridas a esta (Figura 14-c).

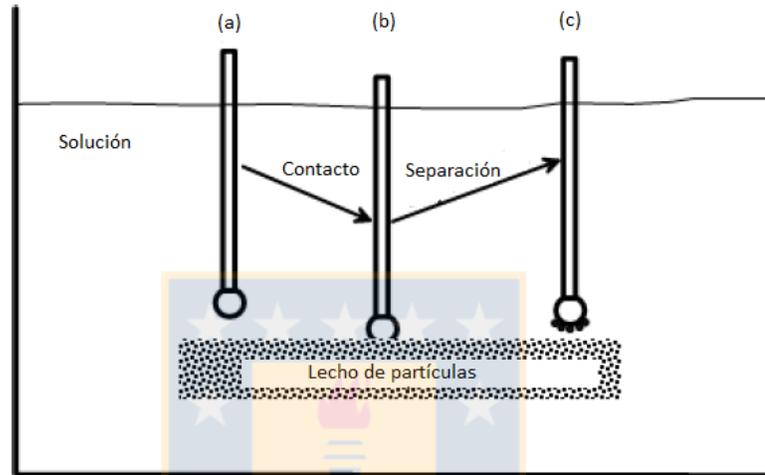


Figura 14. Esquema de medición de tiempo de inducción (Keller, 2015).

Para cada tiempo de contacto la medición debió realizarse 10 veces en diferentes posiciones del lecho de partículas, y se registró cuantos contactos efectivos existieron para las 10 pruebas con un tiempo de contacto definido (Figura 15).

Repeticiones t_c (ms)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Nº contactos efectivos
5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	0
10	√	x	x	x	x	x	x	x	x	x	1
15	x	x	√	x	x	x	x	√	x	x	2
20	x	x	√	x	x	√	√	x	x	x	3
30	√	√	x	x	x	x	√	√	x	x	4
50	x	√	x	√	√	√	x	√	√	x	6
75	√	√	x	√	x	√	√	√	√	√	8
100	√	√	√	x	√	√	√	√	√	√	9
150	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	10
200	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	10

√= Si hubo adhesión partícula-burbuja (tres o más partículas).
x= No hubo adhesión partícula-burbuja (dos o menos partículas).

Figura 15. Ejemplificación de tabla de datos para mediciones de tiempo de inducción.

Para calcular el tiempo de inducción (t_i), se utilizó una correlación entre el número de contactos efectivos (N_{sc}) y el tiempo de contacto (t_c) definido para la prueba.

El tiempo de inducción, para este método, se definió como tiempo de contacto en el cual el 50% de los contactos fueron efectivos. Los datos experimentales se ajustaron mediante la ecuación.

$$N_{sc} = k_1 \cdot (1 - \exp(-k_2 \cdot t_c^{k_3})) \quad (8)$$

N_{sc} : Número de contactos efectivos.

t_c : Tiempo de contacto.

k_1, k_2, k_3 : Parámetros

3.2.4 Mediciones de turbidez

Las mediciones de turbidez se realizaron con dos objetivos, verificar la formación de precipitados coloidales, tanto en agua de mar como en agua con presencia de iones. Como segundo objetivo, observar si los dispersantes alteran la turbidez, considerando la capacidad que tienen estos de generar sistemas más dispersos y así relacionar los resultados con la posible hetero-coagulación o recubrimientos hidrofílicos (Figura 16).

Para realizar las mediciones se utilizó un turbidímetro HACH-2100N



Figura 16. Turbidímetro HACH-2100N junto a recipiente de muestra.

Para realizar las mediciones de turbidez, se procedió a acondicionar el mineral como si se tratara de una prueba de micro-flotación (3.2.1), terminado esto y sin detener la agitación se retiró la solución del vaso precipitado por medio de una jeringa de 50 mL, con esta solución se rellenó un recipiente de muestras especial para realizar la medición de turbidez. Se cerró el recipiente y se agitó tres veces, esto debe ser igual en todas las experiencias, luego el recipiente se ingresó en el turbidímetro, y se registró la medida de turbidez. El recipiente se sacó del turbidímetro y se realizaron dos mediciones más con la misma solución, siempre agitando antes de ingresar el recipiente al equipo.

Se consideró sacar la muestra apenas terminó el tiempo de acondicionamiento, ya que en caso contrario, tanto el mineral como los precipitados, decantan impidiendo visualizar los fenómenos deseados.

3.2.5 Medición de potencial zeta

El objetivo de las mediciones de potencial zeta, fue medir y comparar la carga superficial de la calcopirita en diferentes medios acuosos, a diferentes pH y en presencia o ausencia de dispersantes. De forma paralela se realizaron mediciones de potencial zeta sin mineral bajo condiciones en que precipitaron sólidos coloidales.

Las mediciones se realizaron en el equipo ZetaCompact9000 en conjunto con un agitador magnético, un medidor de pH extra y controlando todo desde un computador que además procesaba los datos (Figura 17).



Figura 17. Estación de trabajo, computador, ZetaCompact 9000, agitador y pH-metro.

El mineral que se ocupó fue 100% menor a 35 μm , se tomó parte del mineral utilizado en las pruebas anteriores y mediante mortero de porcelana se redujo su tamaño y se tamizó en seco. Cada prueba se realizó con 0.01 gramos de mineral por cada 100 mL, de solución.

Primero se agregó el mineral al volumen de agua necesario para cada caso, luego el recipiente junto con el mineral se llevó a un baño ultrasónico durante 15 minutos, para que las partículas se disgregaran y dispersaran de forma homogénea. Posteriormente se acondicionó el mineral en solución, siguiendo el procedimiento descrito en (3.2.1).

Una vez terminado el acondicionamiento se procedió a realizar las mediciones de potencial zeta.

Desde el vaso precipitado donde se acondicionó el mineral, se extrajo por medio de una jeringa 50 mL, de la solución sin detener la agitación, se hizo pasar todo el contenido de la jeringa a través de los conductos del ZetaCompact 9000.

Con esto se dio la orden desde el computador de realizar tres mediciones a los elementos en la solución. Una vez terminado se procedió a realizar un duplicado para corroborar resultados.

Los resultados de la medición se almacenaron en dos formatos por el software del equipo de medición de potencial zeta, uno de estos fue un promedio del potencial zeta, y el segundo formato fue un histograma, donde se muestra el valor de potencial zeta, medido para cada partícula que captó la cámara del equipo.

Para realizar las comparaciones se trabajó a pH 8 y 10 considerados como los puntos relevantes para el análisis, temperatura ambiente, usando dosis de SHMP y silicato de sodio de 150 ppm y 100 ppm, respectivamente. Además solo se midió potencial zeta, en agua fresca, agua con presencia de magnesio y calcio en las concentraciones encontradas en agua de mar. No se realizaron mediciones en agua de mar debido a su altísima concentración de sales, lo que impide realizar mediciones ya que la doble capa eléctrica (2.2.4) se compacta imposibilitando medir la carga superficial del mineral presente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Micro-flotación

4.1.1 Pruebas en agua fresca

En la Figura 18 se presenta la recuperación de calcopirita en función del pH en ausencia de dispersantes y en presencia de hexametáfosfato de sodio y silicato de sodio en agua fresca. Se observa que la recuperación de calcopirita en ausencia de dispersante es alta, y que el uso de dispersante no beneficia de forma significativa a esta, obteniendo resultados cercanos al 97% de recuperación en todo el rango de pH independiente al uso de dispersante.

Estos resultados concuerdan con el medio en el cual se realizaron las pruebas, con esto se hace referencia a que en agua fresca no existen elementos que puedan interactuar de manera negativa con la flotación de la calcopirita y debido a que no posee un carácter buffer que incremente en forma desmedida la adición de modificador de pH (cal).

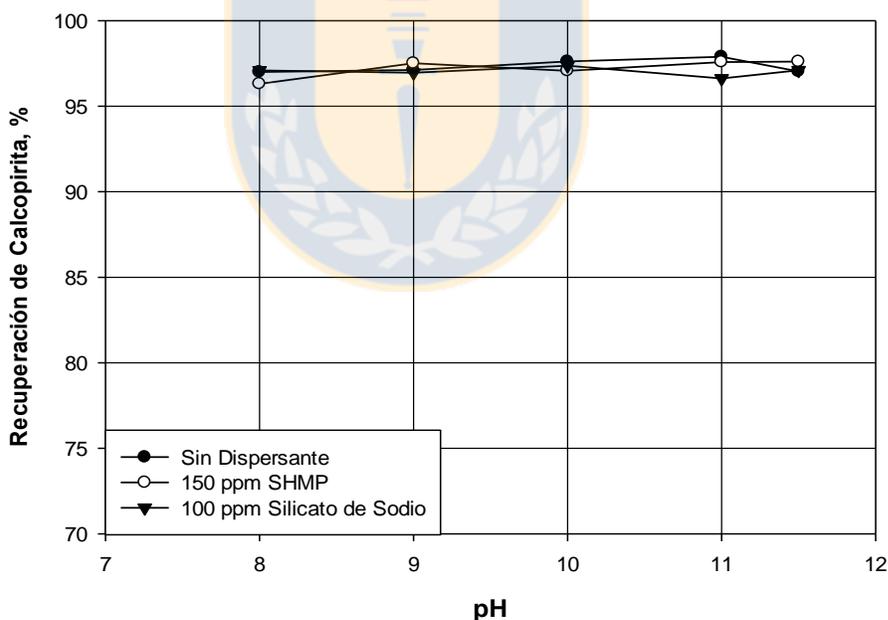


Figura 18. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de fresca, en presencia y ausencia de dispersantes. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.

4.1.2 Pruebas de dosificación de dispersante

En la Figura 19 se presenta la recuperación de calcopirita en función del pH, para cuatro dosis de hexametáfosfato de sodio. Se puede apreciar desde el pH 10 en adelante que el uso de este dispersante mejora la recuperación del mineral acentuándose este efecto en el pH 10.5 y 11. La finalidad de estas pruebas fue definir la dosis óptima de dispersante a utilizar en las experiencias siguientes, es así que se determinó como dosis óptima 150 ppm de hexametáfosfato de sodio. La decisión se tomó en función de la escasa diferencia existente al aumentar la dosis de 100 ppm a 150 ppm. A pesar que se observó un aumento apreciable de recuperación a pH 11, se le restó importancia a este resultado debido a la dificultad de llegar a este pH en agua de mar, este fenómeno será desarrollado de mejor forma más adelante.

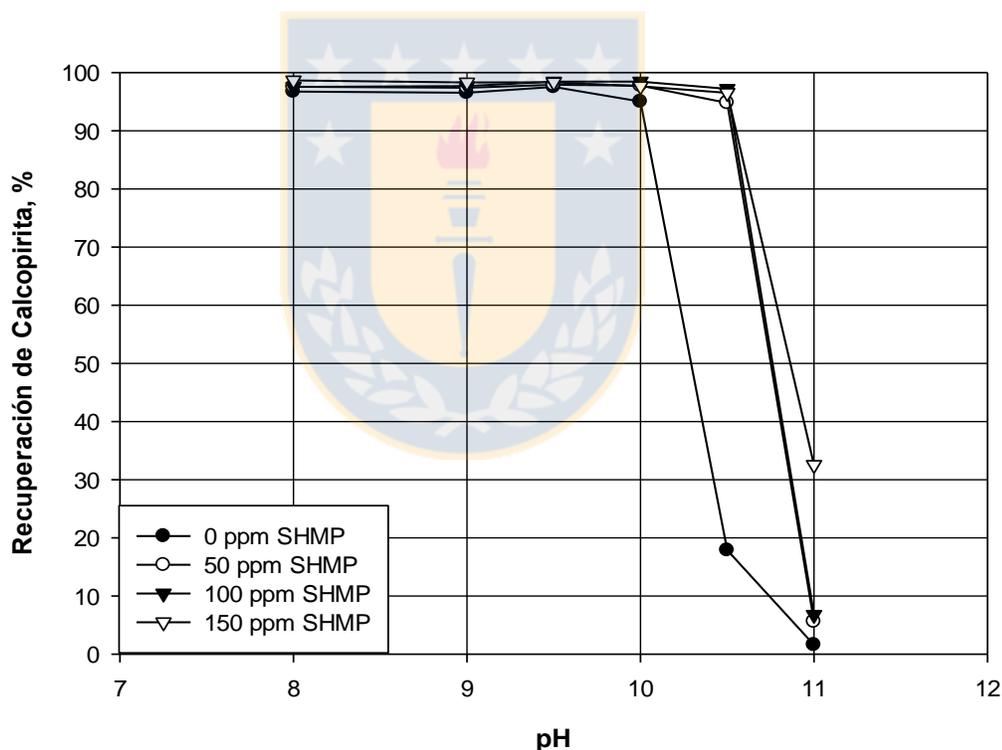


Figura 19. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de mar usando diferentes dosis de SHMP. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.

En la Figura 20 se presenta la recuperación de calcopirita en función del pH, para cuatro dosis de silicato de sodio. Se observó un leve aumento en la recuperación del mineral a pH 10.5 y 11, aunque la diferencia no es tan importante como en el caso anterior, se pudo distinguir que para una dosis de 100 ppm del dispersante se produjo un aumento de aproximadamente 10 puntos porcentuales de recuperación. Por otro lado para dosis menores o superiores a 100 ppm no hay cambios apreciables. Con lo anterior se definió como dosis óptima de silicato de sodio 100 ppm.

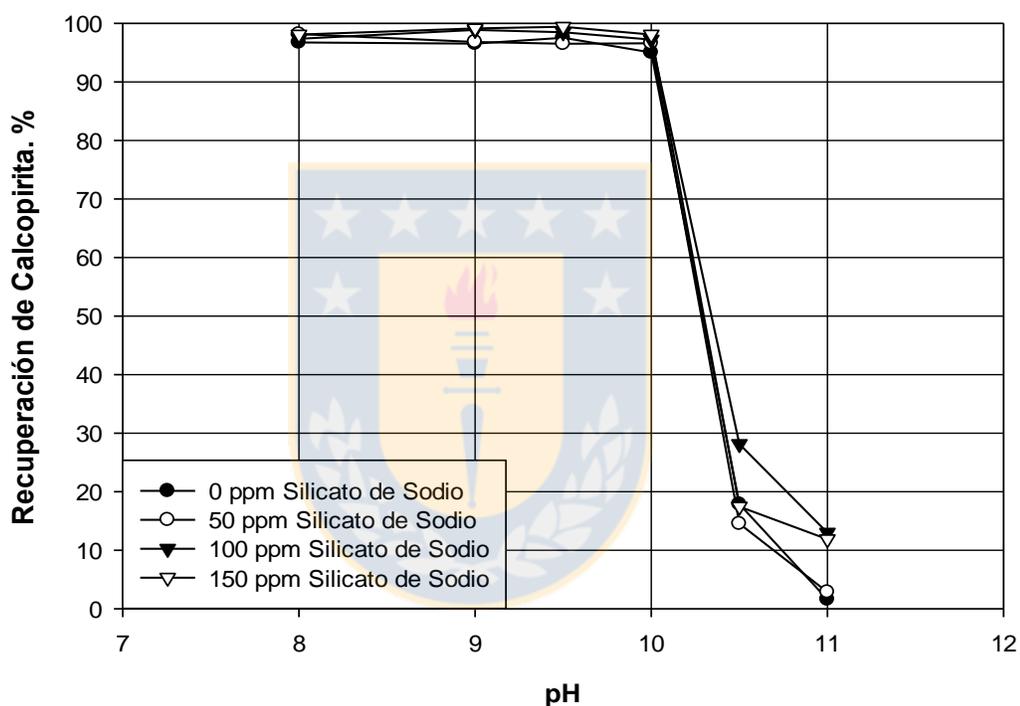


Figura 20. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de mar usando diferentes dosis de silicato de sodio. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.

Como puntos importantes en esta primera etapa cabe destacar que, la dosis de hexametáfosfato de sodio y silicato de sodio óptima encontrada fue, 150 ppm y 100 ppm respectivamente, las fueron utilizados para todas las pruebas restantes.

Es notoria la gran disminución en la recuperación de mineral que se produjo tanto a pH 10.5 como a pH 11. Si se tiene en consideración la formación de precipitados coloidales de magnesio sobre pH 9 y de calcio a pH cercano al 11 (Figura 8 y 9). Esta disminución en la recuperación indicaría que estas especies pudieron interferir en la dinámica del proceso de flotación, la formación de pares estables partícula-burbuja y la gran dificultad que se encontró al querer elevar el pH a valores superiores a 9.

Por otro lado cabe destacar el impacto positivo que tuvieron los dispersantes, mayormente el SHMP en la recuperación de calcopirita con valores cercanos a 75 puntos porcentuales de mejora a pH 10.5 y 25 puntos porcentuales a pH 11. Al relacionar los efectos de los dispersantes versus el efecto slime coating (2.5) y en conjunto a los resultados obtenidos, se podría entender que los coloides podrían tener un comportamiento depresor en el mineral, por medio de recubrimientos hidrofílicos y hetero-coagulación, y que los dispersantes estarían teniendo efectos positivos sobre estos como si se tratara de arcillas, resultados similares a lo visto por (Rebolledo et al., 2017) y su estudio de dispersantes en la recuperación de molibdenita en presencia de arcillas donde se mostraron resultados positivos en el uso de dispersantes.

Aunque se lograron obtener resultados a pH 11, alcanzar este valor en agua de mar es bastante complejo por medio del uso de cal y plantea la posibilidad de errores experimentales importantes, debido a las altas dosis que se debe adicionar al acondicionar el mineral, esto se puede apreciar de mejor forma en la Figura 8. No se utilizó NaOH como modificador con la finalidad de simular un proceso de flotación un poco más cercano a los métodos usados en la industria y ser consistente con otras investigaciones realizadas en paralelo en del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Concepción en el área de flotación.

4.1.3 Pruebas en agua de mar

En la Figura 21 se muestra la recuperación de calcopirita en función del pH comparando resultados en presencia y ausencia de dispersantes en agua de mar. Se observa que desde el pH 10 en adelante, en el caso que no se adicionó dispersante, existe una disminución en la recuperación acentuándose de forma evidente en los pH 10.5 y 11.

Al contrastar estos resultados con las pruebas realizadas en agua fresca, es claro que el medio, o más bien los elementos presentes en este deben tener algún tipo de implicación en este fenómeno depresor de la calcopirita. Es clara la relación que existe en la disminución observada en la recuperación en similares condiciones de pH en que, según los diagramas de estabilidad (Figura 8 y 9) tienen lugar la formación y precipitación de sólidos coloidales de iones presentes en el agua de mar, como los son el ion Mg^{2+} y Ca^{2+} . También se observa que en el punto crítico donde la recuperación baja abruptamente, pH 10.5, al adicionar dispersantes, se registra una mejora, en el caso del silicato de sodio es cercana a los 10 puntos porcentuales mientras que al usar hexametáfosfato de sodio es mucho mayor, aproximadamente 75 puntos porcentuales.

Tomando en cuenta los dos argumentos expuestos en los párrafos anteriores, la precipitación de sólidos coloidales en las condiciones en que las recuperaciones bajan y el efecto positivo de los dispersantes, muy similar al efecto estudiado frente a las arcillas hidrofílicas, se propone que, probablemente, los hidroxicomplejos tanto de calcio como de magnesio, estarían influyendo de forma negativa en el proceso de flotación de forma similar al comportamiento que tienen las arcillas hidrofílicas en la flotación de sulfuros de cobre y molibdeno, donde además de dificultar la dinámica de flotación, causa del aumento de sólidos en suspensión, podría estar teniendo lugar una versión del efecto slime coating pero a causa de coloides en suspensión, mediante hetero-coagulación y recubrimientos hidrofílicos. Una forma de corroborar esta hipótesis es considerar la capacidad que tienen los dispersantes de generar sistemas más dispersos.

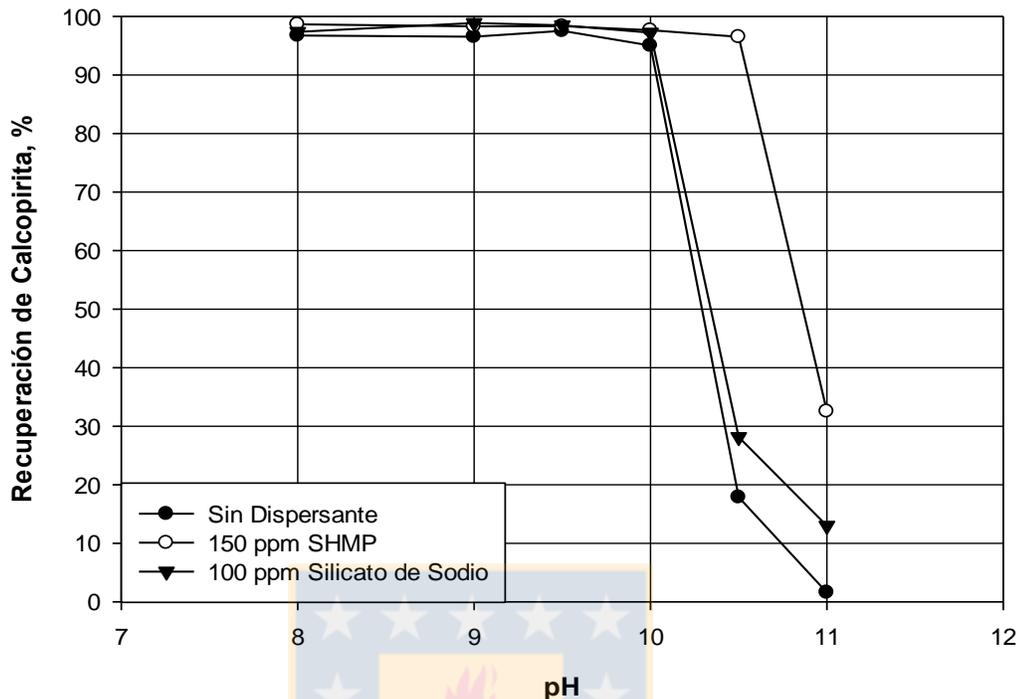


Figura 21. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua de mar, en presencia y ausencia de dispersantes. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, cal y HCl.

4.1.4 Pruebas en agua destilada con presencia de iones de Ca^{2+} y Mg^{2+}

En la Figura 22 se muestra la recuperación de calcopirita en función del pH en agua destilada con presencia de iones de calcio (Ca^{2+}) por medio de la adición de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como sal. Si bien las recuperaciones son altas y las curvas tienen un comportamiento similar a las mostradas en la Figura 18, las pequeñas diferencias entregan información relevante.

Se observó que la recuperación alcanza un valor máximo a pH 10 y disminuye al aumentar a 11 y 11.5, hasta este punto no existe gran diferencia con respecto a las micro-flotaciones realizadas en agua fresca, pero al observar con detención y considerando que, la formación de hidroxicomplejos de calcio tienen lugar desde el pH 11 en adelante, se podría justificar este comportamiento, ya que no se tienen otros iones presentes en el medio que puedan interactuar con el mineral alterando la recuperación del mismo.

Además de esto se observó que en el pH 11, al adicionar hexametáfosfato de sodio la recuperación aunque no en gran medida, aumenta, teniendo consistencia con los resultados encontrados en agua de mar y respaldando la hipótesis referente al efecto de los dispersantes sobre las especies de calcio como si se tratase de arcillas, volviendo al sistema más disperso y reduciendo la concentración de iones de calcio para evitar la formación de los hidroxicomplejos que podrían hidrofilar la superficie del mineral.

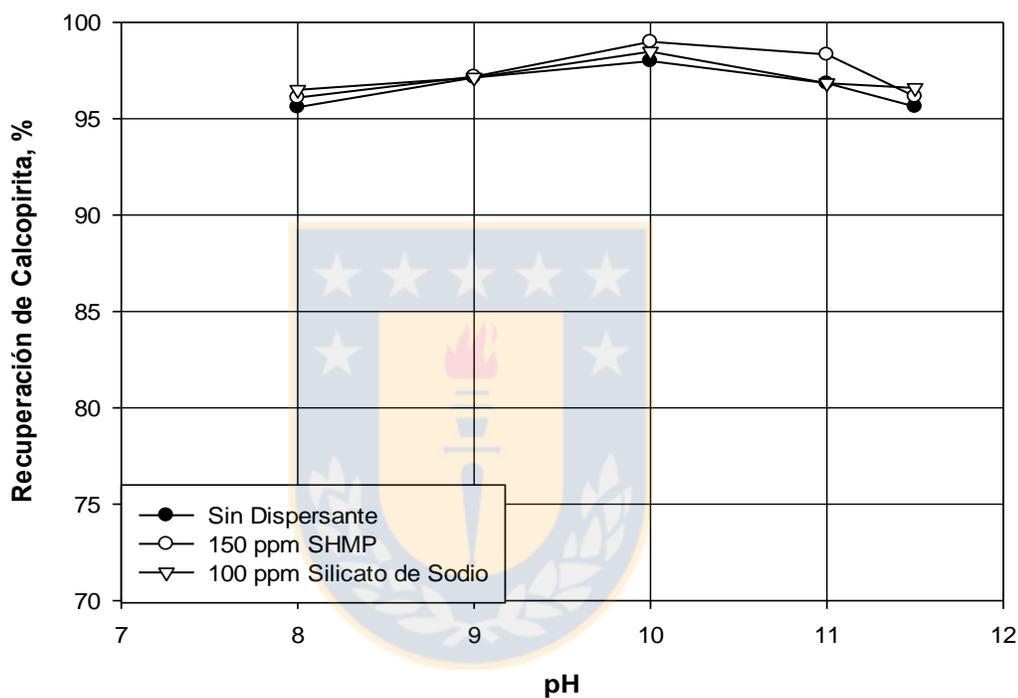


Figura 22. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua destilada con presencia de iones de Ca^{2+} en una concentración de 416 ppm, en ausencia y presencia de dispersantes. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, NaOH y HCl.

En la Figura 23 se muestra la recuperación de calcopirita en función del pH en agua destilada con presencia de iones de magnesio (Mg^{2+}) por medio de la adición de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como sal. Se observó que a pH inferior a 9.5 indistintamente del uso de dispersantes la recuperación de calcopirita no tiene cambios apreciables. A pH 10 se registró una marcada disminución en la recuperación de calcopirita cuando no se adicionó dispersante, al igual que a pH 10.5 donde las recuperaciones disminuyeron aún más siendo casi nulas, por otra parte no fue posible alcanzar el pH 11 debido a que el volumen de reactivo necesario para alcanzar este valor interferiría de forma negativa en la precisión de las experiencias. Se observó un efecto importante en la recuperación de calcopirita al usar tanto hexametáfosfato de sodio como silicato de sodio a pH 10 pero no así al trabajar a pH 10.5.

De acuerdo a los diagramas de estabilidad que muestran la formación de hidroxicomplejos de magnesio se observa que estos aparecen cuando el pH es mayor a 9. Tomando lo anterior como referencia y analizando los resultados se tiene que, a pH 9.5 la recuperación no se vió afectada debido a la baja concentración de coloides en el medio, pero al acercarse a pH 10 y por sobre este valor, existe una gran presencia de sólidos en suspensión, lo cual se podía evidenciar a simple vista y fue corroborado posteriormente por medio de mediciones de turbidez.

Con estas pruebas es más claro el efecto de los reactivos dispersantes, en comparación a los resultados obtenidos en las micro-flotaciones realizadas en agua destilada con presencia de iones de calcio ya que la recuperación de calcopirita en presencia de sólidos coloidales aumenta cuando dispersantes son agregados, lo que corrobora que el efecto nocivo observado en agua de mar tiene directa relación con los iones de calcio y magnesio presentes en ella, ya que se estudió el efecto de estos iones en forma aislada, además se corrobora el efecto positivo del uso de dispersantes en presencia de estos sólidos, suponiendo un comportamiento similar al de las arcillas hidrofílicas gracias a los resultados obtenidos al agregar dispersantes.

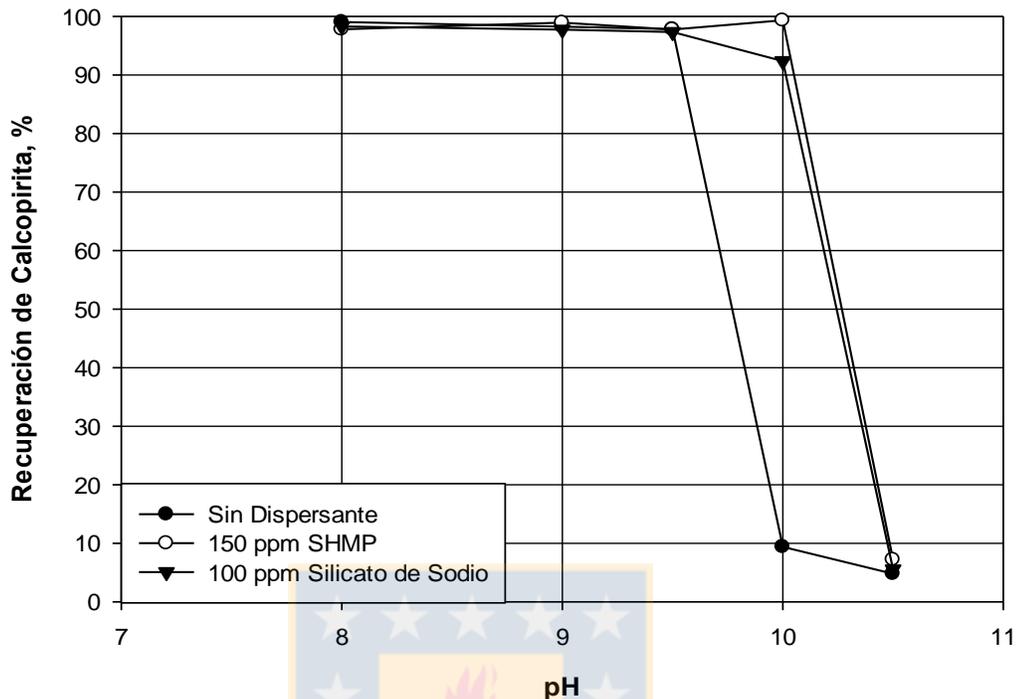


Figura 23. Recuperación de calcopirita en función del pH evaluada en agua destilada con presencia de iones de Mg^{2+} en una concentración de 1295 ppm. Rango de tamaño 75 a 150 μm ; 20 ppm de PAX y 20 ppm de MIBC, NaOH y HCl.

Se debe tener en consideración la concentración de cationes divalentes presentes en estas pruebas, ya que obviamente la formación de especies de calcio y magnesio tiene directa relación con la cantidad de iones disponibles en el medio, por esto se argumenta que al aumentar el pH la recuperación disminuye porque aumenta la presencia de precipitados y, siguiendo esta lógica se debe considerar que la presencia de iones magnesio es al menos tres veces mayor que la presencia de iones de calcio, por esto el efecto observado puede ser menos nocivo en el caso del calcio, junto a que los precipitados de este ion son mucho más estables a pH más elevado (11) que los de magnesio (9) existiendo concentraciones menores en el rango de estudio que interesa en esta investigación.

Finalmente, se justifica el uso de hidróxido de sodio (NaOH) como modificador de pH en vez de la cal, con la finalidad de aislar el efecto de los iones, sobre la recuperación de la calcopirita, sin cambiar su concentración y eliminando la posibilidad de que exista competencia entre la interacción de uno u otro ion con el mineral.

4.2 Mediciones de tiempo de inducción

En las Figuras 24 a 26 se muestran los tiempos de inducción obtenidos en función del pH, en cuatro medios acuosos diferentes, agua fresca, agua de mar, agua destilada con presencia de iones calcio y agua destilada con presencia de iones magnesio. Se presentan tres casos, mediciones de tiempo de inducción sin dispersantes, con adición de 100 ppm de silicato de sodio y con adición de sodio 150 ppm de hexametáfosfato. Las condiciones experimentales solo cambian en cuanto al uso del modificador de pH, para agua fresca y agua de mar se usó cal y para agua destilada con presencia de iones se usó NaOH, de acuerdo a lo descrito en el párrafo final del punto (4.1.4)

De los resultados obtenidos se destaca lo siguiente, los tiempos de inducción obtenidos tanto en agua fresca como en agua destilada con presencia de iones de calcio no se alteran de manera significativa con la modificación del pH y aunque existen pequeñas disminuciones en el tiempo de inducción con el uso de dispersantes estas no superan en promedio los 7 ms.

Muy diferente es el caso del agua de mar y el agua destilada con presencia de iones de magnesio, para el agua de mar se pudo observar que al pasar de pH 9 a 10 sin usar dispersante alguno el tiempo de inducción incrementa de 6 ms, a más de 250 ms, esto es un incremento de aproximadamente 40 veces y al realizar mediciones a pH 10.5 el tiempo necesario para que se produzca adhesión efectiva supera los 10,000 ms.

Algo similar ocurre cuando el medio acuoso contiene iones de magnesio, pero el aumento en los tiempos de inducción es mucho más drástico, se registró un aumento de 5.5 ms, a 1260 ms, al pasar de pH 9 a 10 y nuevamente a pH 10.5 el tiempo supera los 10,000 ms.

Con respecto al uso de dispersantes para estos casos si se obtuvieron resultados interesantes, para el agua de mar ambos dispersantes tuvieron efectos positivos el silicato de sodio redujo el tiempo de inducción de 250 ms, a 210 ms, a pH 10, pero no tuvo ningún efecto a pH 10.5 registrando tiempos superiores a 10,000 ms, sin embargo el uso de hexametáfosfato de sodio fue mucho más efectivo disminuyendo el tiempo de inducción de 250 ms, a 8 ms, a pH 10 y disminuyendo de más de 10,000 ms, a 13 ms, a pH 10.5.

Para las mediciones realizadas en agua destilada con presencia de iones de magnesio, al usar dispersantes se registró una disminución en el tiempo de inducción solo a pH 10, donde el silicato de sodio redujo el tiempo de inducción de 1260 ms, a 1140 ms, mientras que el hexametáfosfato logró disminuirlo hasta 610 ms. A pH 10.5 indiferentemente al uso de dispersantes los valores de tiempo de inducción superaron los 10,000 ms.

A pesar que puede no ser tan evidente los resultados obtenidos con estas experiencias estos son muy relevantes y corroboran parcialmente algunos resultados e hipótesis planteadas al realizar las pruebas de micro-flotación.

Primero que todo, se distingue que las altas recuperaciones encontradas para la micro-flotación en agua fresca y agua destilada con presencia de iones de calcio, se corresponden con bajísimos tiempos de inducción en los mismos medios siendo el 95% de las mediciones inferiores a 10 ms.

Si observamos detenidamente la Figura 21 en agua de mar notamos que a pH 10 la recuperación de calcopirita tiende a disminuir levemente y cae al llegar a pH 10.5 si no hay adición de dispersante, al contrastarlo con los resultados de las mediciones de tiempo de inducción es evidente la tendencia, aumentando de forma abrupta el valor de tiempo de inducción a pH 10.5 y de forma más suave a pH 10, al igual que en la micro-flotación se evidencia un gran cambio al usar el hexametáfosfato de sodio tal como las recuperaciones aumentaban casi en 75 puntos porcentuales aquí se distingue que el uso de este dispersante disminuye drásticamente el tiempo de inducción teniendo coherencia esto con la mejora en la recuperación de la calcopirita a pH 10 y 10.5 en conjunto con el uso de SHMP.

Finalmente en el medio con iones magnesio, al hacer un análisis similar al caso del agua de mar, y observar que el gran punto de inflexión es el pH 10 donde el tiempo de inducción aumenta más de 200 veces al compararlo con el pH 9 además de registrar tiempos de inducción elevadísimos a pH 10.5 y comparar con las recuperaciones logradas en micro-flotación, la correlación entre ambas pruebas es obvia, ya que estos valores se ven afectados de forma negativa a los mismos pH y se registran efectos positivos con el uso de dispersantes

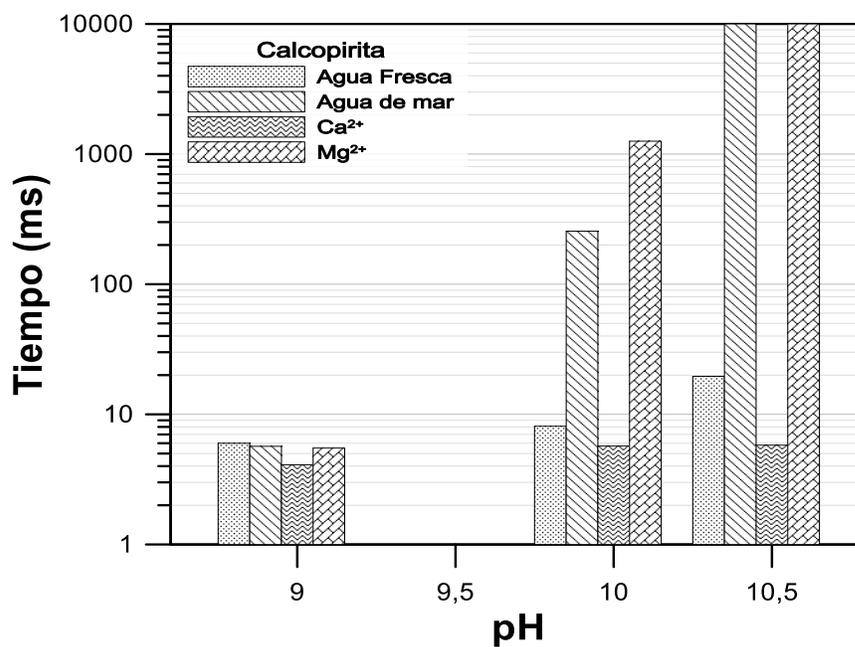


Figura 24. Tiempo de inducción en función del pH, en ausencia de dispersante. T_i evaluado en agua fresca, agua de mar y agua destilada con presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por separado en concentraciones de 416 ppm y 1295 ppm, respectivamente.

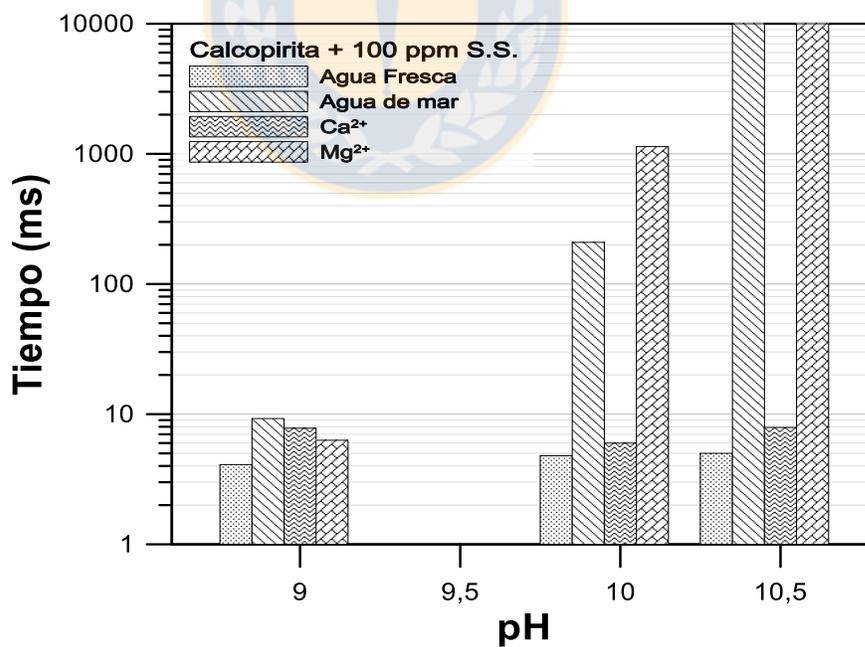


Figura 25. Tiempo de inducción en función del pH usando silicato de sodio 100 ppm. T_i evaluado en agua fresca, agua de mar y agua destilada con presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por separado en concentraciones de 416 ppm y 1295 ppm, respectivamente.

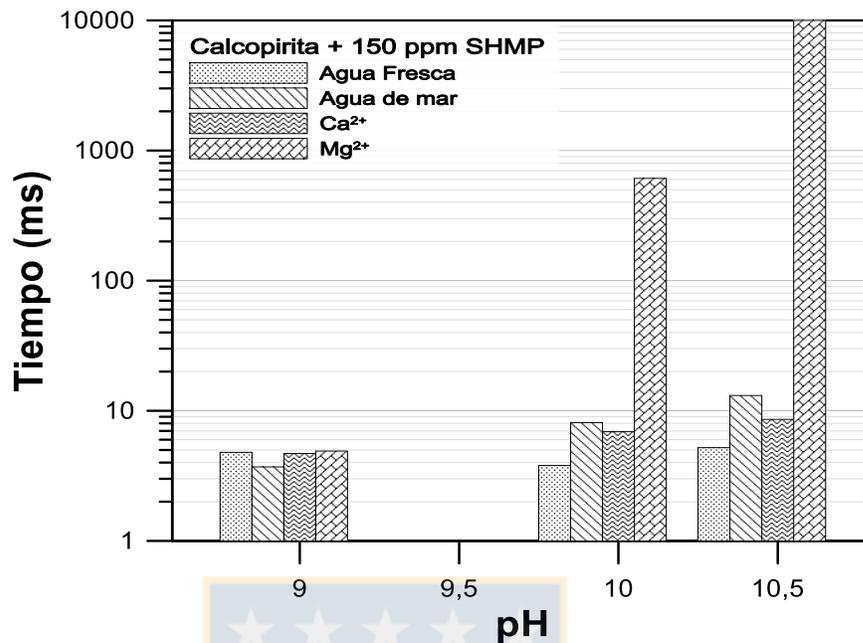


Figura 26. Tiempo de inducción en función del pH usando SHMP 150 ppm. T_i evaluado en agua fresca, agua de mar y agua destilada con presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} por separado en concentraciones de 416 ppm y 1295 ppm, respectivamente.

Los resultados obtenidos en estas pruebas apoyan lo obtenido en las experiencias de microflotación, sosteniendo la teoría que se formuló sobre la capacidad que tienen los dispersantes por diferentes medios de contrarrestar el efecto depresor de los hidroxicomplejos que pueden precipitar bajo ciertas condiciones del medio.

Se sabe que la disminución del tiempo de inducción deriva directamente en la disminución del tiempo de contacto necesario para que burbujas y partículas sólidas se adhieran, lo que en el caso expuesto produciría mayores recuperaciones de calcopirita.

Con los resultados obtenidos por medio de estas pruebas se obtuvo una justificación a la disminución de recuperación de calcopirita en ciertos puntos, ya que los tiempos de inducción se volvían altísimos y así mismo se registró como el uso de dispersantes redujo los tiempos de inducción en total coherencia con el aumento de recuperación en las pruebas anteriores.

4.3 Mediciones de turbidez

En las Figuras 27 a 29 se muestran resultados de las mediciones de turbidez en función del pH, se realizaron mediciones en cuatro medios acuosos diferentes, agua fresca, agua de mar, agua destilada con presencia de iones de calcio y agua destilada con presencia de iones de magnesio. Se presentan tres experiencias para todos los medios acuosos, en ausencia de dispersantes, con adición de 100 ppm de silicato de sodio y con adición de 150 ppm de hexametáfosfato de sodio. Las condiciones experimentales solo cambian en cuanto al uso del modificador de pH, para agua fresca y agua de mar se usó cal y para agua destilada con presencia de iones se usó NaOH, de acuerdo a lo descrito en el párrafo final del punto (4.1.4.) Los objetivos principales de estas pruebas fueron, confirmar la precipitación de sólidos coloidales, bajo las condiciones de pH anteriormente señaladas, tanto en agua de mar, y en presencia de iones de magnesio y calcio, además de verificar si existe un efecto dispersante al adicionar hexametáfosfato de sodio o silicato de sodio.

Como caso base se realizaron pruebas en agua fresca, donde se pudo observar valores bastante bajos de turbidez y sin cambios importantes con el aumento del pH, el aumento en la medida de turbidez tiene relación con la adición de cal como modificador de pH. Resultados interesantes se obtuvieron en las mediciones realizadas en agua de mar, la medida de turbidez aumenta significativamente a pH 10.5 aproximadamente de 170 NTU, a más de 1,000 NTU, con o sin adición de dispersante. En el caso del agua con presencia de iones magnesio, al llegar a pH 10.5 también se obtienen valores de turbidez más elevados, pero, estos son menores a los registrados en agua de mar bajo las mismas condiciones.

Esto se explica debido a que en agua de mar existen más especies iónicas disueltas, por lo que la cantidad de sólidos que pueden precipitar es mucho mayor, se debe considerar que si bien se ha hablado solo de las especies calcio y magnesio, en el agua de mar existen muchos otros iones que pueden interactuar con el medio como se muestra en la Tabla 1, con estas medidas es posible confirmar la formación de sólidos, ya que al encontrarse en suspensión alteran la turbidez del medio.

Por otro lado, el uso de dispersantes tanto en el caso base como en el agua de mar incrementó los valores de turbidez medidos, esto implica que efectivamente los reactivos cumplen con su función generando un sistema más disperso, lo que beneficiaría la dinámica del proceso de flotación.

Al analizar los valores obtenidos para el caso del agua destilada con presencia de iones de magnesio se observó que el uso de dispersantes no aumentó la turbidez. Al adicionar dispersantes bajo las mismas condiciones de pH, específicamente a pH 10 y 10.5 la turbidez disminuye, esto se explica debido al segundo efecto relevante que tienen los dispersantes utilizados, el cual es captar cationes divalentes presentes en el medio, si esto ocurre, la disponibilidad de iones que pueden formar sólidos coloidales y quedar en suspensión disminuye resultando en un medio acuoso menos turbio.

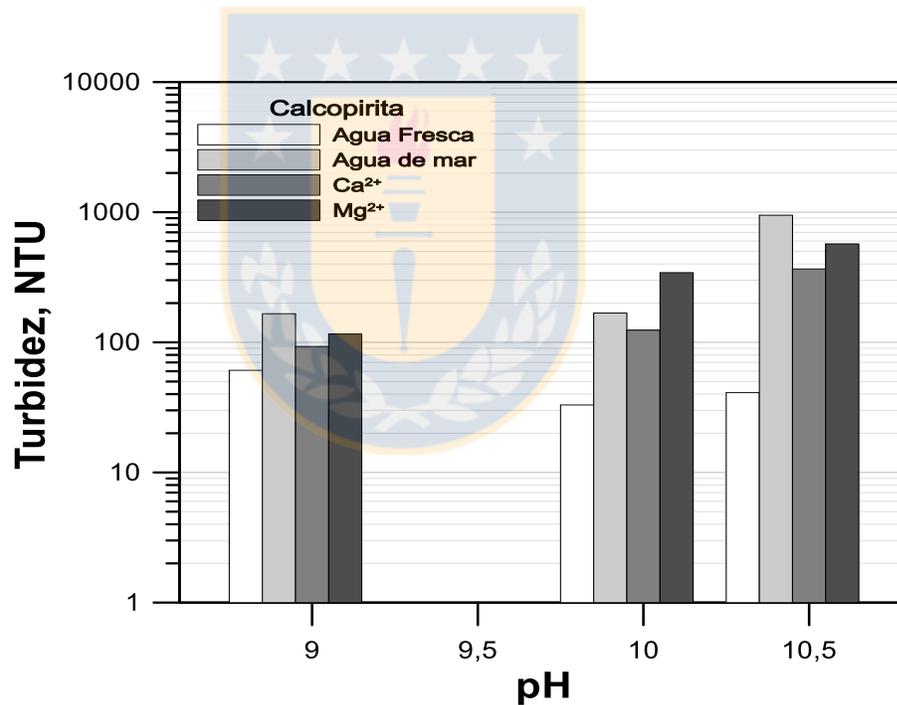


Figura 27. Turbidez de pulpas de calcopirita en función del pH sin adición de dispersante. Turbidez evaluada en agua fresca, agua de mar y agua destilada con presencia de iones Ca²⁺ 416 ppm y agua destilada con presencia de iones Mg²⁺ 1295ppm.

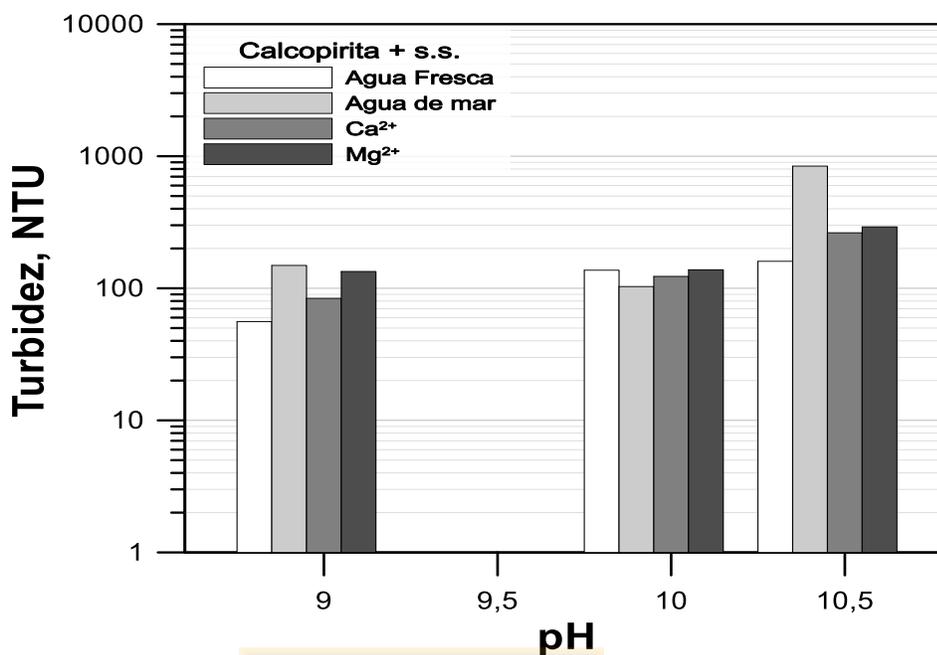


Figura 28. Turbidez de pulpas de calcopirita en función del pH usando S.S. 100 ppm. Turbidez evaluada en agua fresca, agua de mar y agua destilada con presencia de iones Ca²⁺ 416 ppm y agua destilada con presencia de iones Mg²⁺ 1295 ppm.

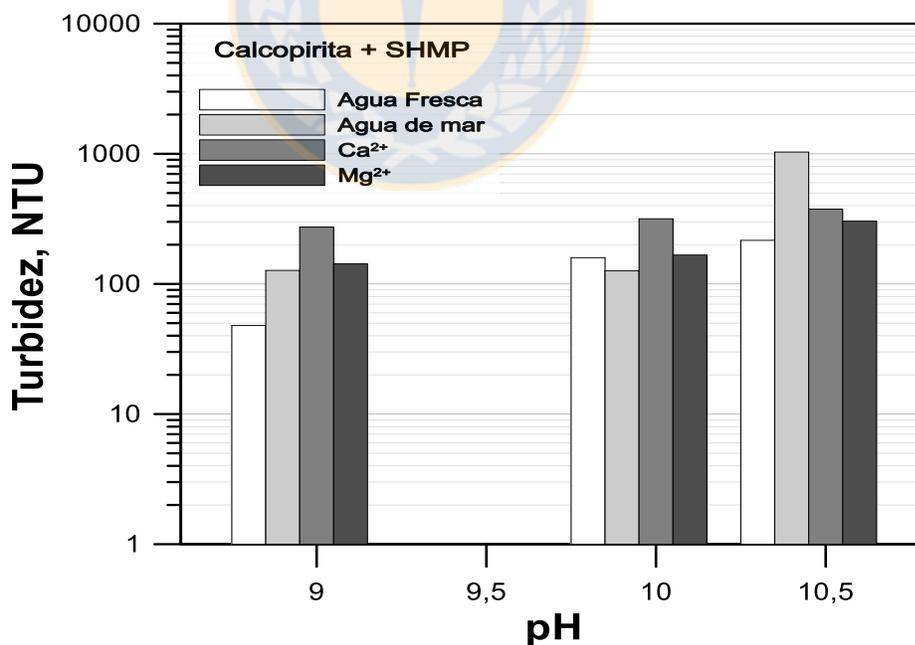


Figura 29. Turbidez de pulpas de calcopirita en función del pH usando SHMP 150ppm. Turbidez evaluada en agua fresca, agua de mar y agua destilada con presencia de iones Ca²⁺ 416 ppm y agua destilada con presencia de iones Mg²⁺ 1295ppm.

4.4 Mediciones de potencial zeta

En las Figuras 30 a 32 se muestran los resultados de las mediciones de potencial zeta para una muestra de calcopirita 100% menor a 35 μm , para dos pH, 8 y 10, considerados como los puntos de interés de acuerdo a los resultados obtenidos en las experiencias anteriores. Se realizaron pruebas en tres medios acuosos diferentes, agua fresca, agua destilada 0.011 mol/L de iones Ca^{2+} , y agua destilada 0.053 mol/L de iones Mg^{2+} . Para cada medio se realizaron experiencias en ausencia de dispersantes y adicionando silicato de sodio y hexametáfosfato de sodio 100 ppm y 150 ppm, respectivamente.

En todas las experiencias el modificador de pH utilizado fue hidróxido de sodio (NaOH) diluido y no cal (CaO), con la finalidad de no agregar iones al medio.

Al igual que para las mediciones de turbidez, las experiencias en agua fresca sirvieron como una caso base para comparar, los cambios de potencial zeta medidos en los medios con iones de calcio y magnesio.

Primero que todo se debe considerar que el potencial zeta de un mineral sumergido en un medio acuoso dependerá directamente del medio y las especies que estén presentes, esto justifica la diferencia existente al medir potencial sin dispersantes en los diferentes medios.

De las Figuras 31 a 32 se pueden obtener dos resultados relevantes, primero que todo se observó que, al no agregar dispersantes en agua con presencia de iones de calcio existe un leve aumento en el potencial zeta al aumentar el pH, mientras que en el caso del medio acuoso con presencia de iones de magnesio al aumentar el pH el potencial zeta se vuelve mucho más positivo cambiando desde aproximadamente -5 mV, a 30 mV. Esta tendencia se repite al adicionar dispersantes volviéndose más positivo el potencial zeta tanto en el medio con iones de calcio así como en el medio con iones de magnesio en función del aumento del pH. Si bien existe una tendencia en función del pH también existe una tendencia en el uso de dispersantes, si se compara para un mismo pH al adicionar silicato de sodio el potencial zeta medido disminuye y al adicionar hexametáfosfato de sodio se registran potenciales zeta mucho más negativos.

Esta tendencia a aumentar la carga negativa del potencial zeta con la adición de dispersantes tendría relación con la capacidad de estos reactivos de dispersar cationes divalentes como lo son Ca^{2+} y Mg^{2+} los cuales por medio de fuerzas de atracción al tener una carga opuesta a la de la calcopirita tenderían a ser atraídos hacia esta, pero al agregar dispersantes la concentración de estos en las cercanías se reduce y los coloides son dispersados, limitando la cantidad de cationes disponibles que pueden interactuar por medio de fuerzas eléctricas con la calcopirita, disminuyendo el potencial zeta medido para la el mineral.

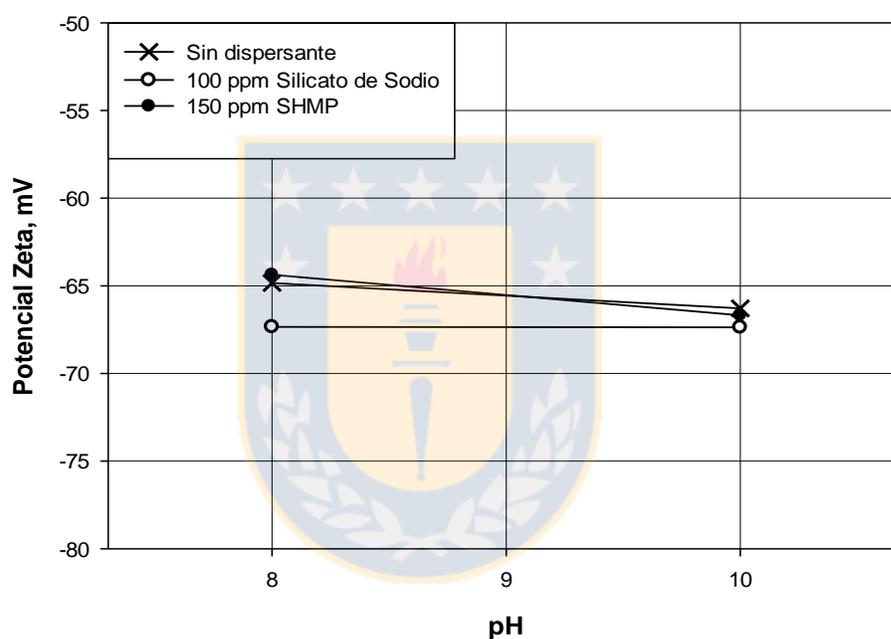


Figura 30. Potencial Zeta en función del pH para una muestra de calcopirita en agua fresca, en ausencia y presencia de dispersantes. Rango de tamaño inferior a $35 \mu\text{m}$; 20 ppm de PAX, 20ppm de MIBC, NaOH o cal y HCl.

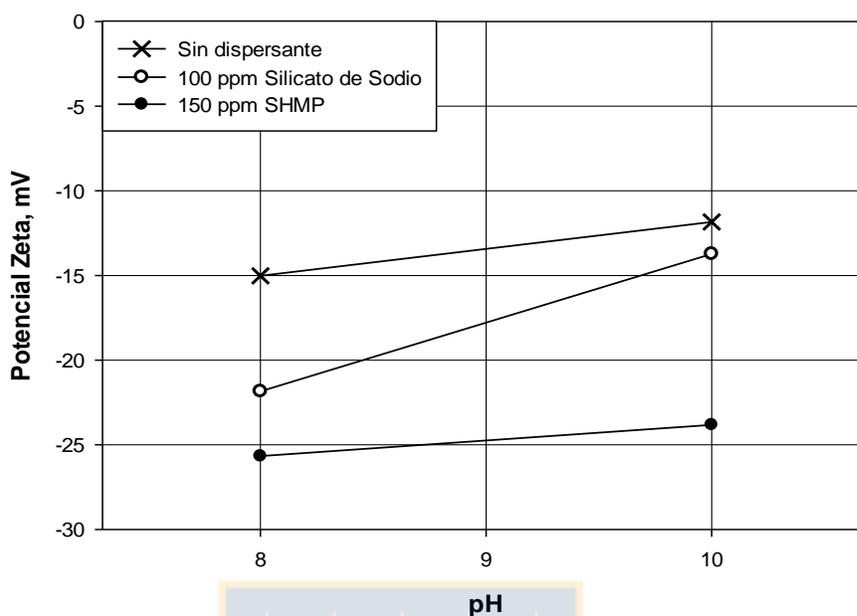


Figura 31. Potencial Zeta en función del pH para una muestra de calcopirita en agua destilada con presencia de iones Ca^{2+} 0.01mol/L, en ausencia y presencia de dispersantes. Rango de tamaño inferior a μm ; 20 ppm de PAX, 20ppm de MIBC, NaOH o cal y HCl.

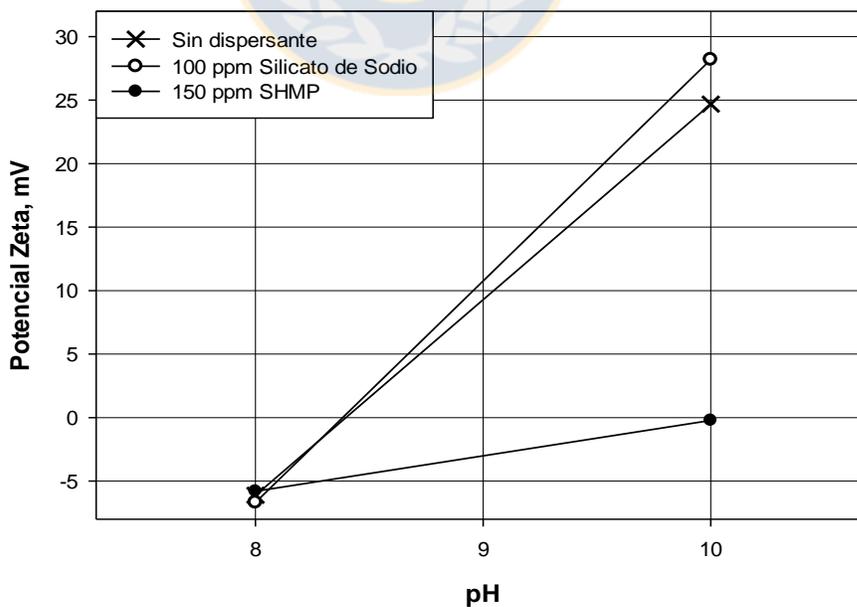


Figura 32. Potencial Zeta en función del pH para una muestra de calcopirita en agua destilada con presencia de iones Mg^{2+} 0.053 mol/L, en ausencia y presencia de dispersantes. Rango de tamaño inferior a $35 \mu\text{m}$; 20 ppm de PAX, 20ppm de MIBC, NaOH o cal y HCl.

4.5 Pruebas de micro-flotación con control de potencial

Antes de comenzar cualquiera de las experiencias, se realizaron pruebas de dosificación de reactivos, espumante (MIBC) y colector (PAX). En particular en las pruebas de dosificación de colector se observó un comportamiento interesante en la flotabilidad de la calcopirita.

En la Figura 33 se muestra la recuperación de calcopirita en función de diferentes dosis de amil xantato de potasio purificado (PAX) a pH 9.

Al observar con cuidado la curva notamos que en ausencia de colector y a dosis muy bajas de este, las recuperaciones de calcopirita son altas solo 10 puntos porcentuales menor a la recuperación registrada con la dosis óptima de colector 20 ppm, esto indica un comportamiento hidrofóbico natural en la calcopirita, lo cual no sucede en la flotación convencional de este mineral, teniendo recuperaciones mucho más bajas 20% a 30% cuando no existe adición de colector al proceso.

La forma de justificar este comportamiento fuertemente hidrofóbico se encuentra en la forma en que el mineral fue molido previamente a las pruebas expuestas en esta investigación. Como se explicó en la sección de preparación de muestras, el mineral fue reducido de tamaño y clasificado en seco, por medio de mortero y tamices.

Es ampliamente conocido que el proceso de reducción de tamaño previo a flotación se realiza en húmedo por medio de molinos de bolas, las bolas utilizadas en esta etapa son generalmente de hierro, esto implica que el mineral molido en húmedo mediante bolas de hierro se encuentra en un medio reductor.

Tal y como se expuso en la sección (2.2.3) al introducir un sólido en un medio acuoso este adquiere una carga superficial, la cual depende de variados factores, entre ellos el potencial de pulpa, en el caso de los sulfuros por su naturaleza semi-conductora se producen alteraciones superficiales, teniendo lugar diferentes reacciones que permiten la formación de diferentes compuestos en la superficie de los minerales. Esta lógica lleva a pensar que en función al potencial que posea la pulpa llevada a flotación, la hidrofobicidad del mineral en forma natural puede o no existir y el potencial debe tener estrecha relación con los medios de molienda utilizados.

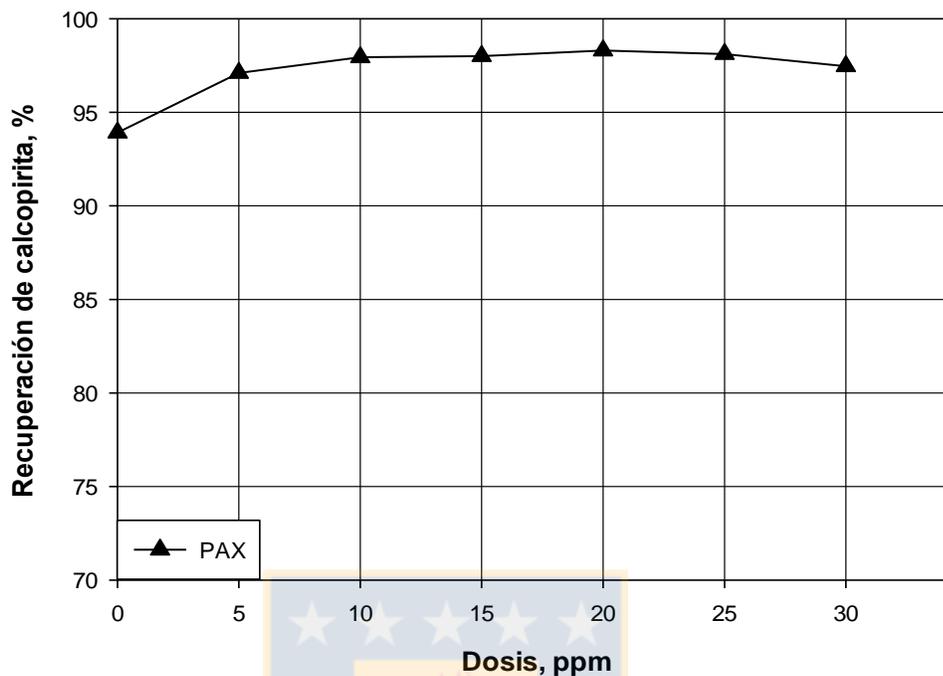


Figura 33. Recuperación de calcopirita para diferentes dosis de PAX a pH 9 evaluada en agua fresca. Rango de tamaño 75 a 150 μm , 20 ppm de MIBC, cal y HCl.

En la Figura 34 se muestra la recuperación de calcopirita en función del potencial de pulpa a pH 10, en dos medios acuosos diferentes, agua fresca y agua destilada con 1295 ppm de iones de magnesio en ausencia y presencia de colector, se usó como oxidante peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y como reductor se usó sulfito de sodio (Na_2SO_3).

Estas pruebas se realizaron con el objetivo de comprender mejor los resultados obtenidos en las pruebas de dosificación de colector, donde se registraron recuperaciones superiores a 95% en ausencia de colector.

La hipótesis inicial se centró en que el medio de molienda ocupado para reducir de tamaño el mineral fue diferente a los métodos convencionales encontrados en minería, donde la molienda previa a la etapa de flotación, se lleva a cabo en molinos de bolas, bolas de acero las cuales al entrar en el medio acuoso le dan características reductoras a este, en cambio la molienda realizada previa a las pruebas realizadas en esta investigación se realizaron en seco.

La importancia de este punto recae en que en función del medio, como ya se citó anteriormente, la carga eléctrica superficial del mineral cambia dando lugar a diferentes reacciones electroquímicas superficiales las cuales forman especies superficiales beneficiosas o nocivas para la flotación del mineral.

En la Figura 34 se presentan tres curvas de recuperación de calcopirita, en agua fresca con colector como curva de control y en agua destilada con presencia de iones de magnesio, siendo este medio en el cual se observaron los mayores impactos en la recuperación del mineral durante el estudio realizado con dispersantes, realizaron pruebas en presencia y ausencia de colector para verificar si es el potencial de pulpa tiene un impacto potente en la recuperación de mineral, especialmente en este medio donde la precipitación de sólidos coloidales mostró ser un gran inconveniente, todas las pruebas se realizaron en ausencia de dispersantes.

El potencial de pulpa también fue medido en las pruebas convencionales de micro-flotación sin control de este para pH 10 en agua destilada con presencia de iones de magnesio, obteniéndose valores cercanos a los 400 mV. Se observa que a potenciales reductores cercanos y menores a cero la recuperación es bastante baja y a pesar de adicionar colector esta no supera el 60%, mientras que a potenciales más oxidantes cercanos a los 200 mV, las recuperaciones incluso en ausencia de colector son casi de un 80%, teniendo en consideración la ausencia de reactivos dispersantes y que el medio presenta condiciones adversas para la flotación como se puede observar en la curva de recuperación de calcopirita en función del pH sin dispersante de la Figura 24.

Finalmente a potenciales más oxidantes la recuperación cae estrepitosamente, teniendo esto coherencia con el potencial medido en las pruebas sin control de potencial de pulpa. Por otro lado observamos la recuperación en función del potencial en agua fresca donde existe una clara tendencia en el incremento de la recuperación bajo las mismas condiciones de potencial aplicadas al medio acuoso con presencia de iones de magnesio.

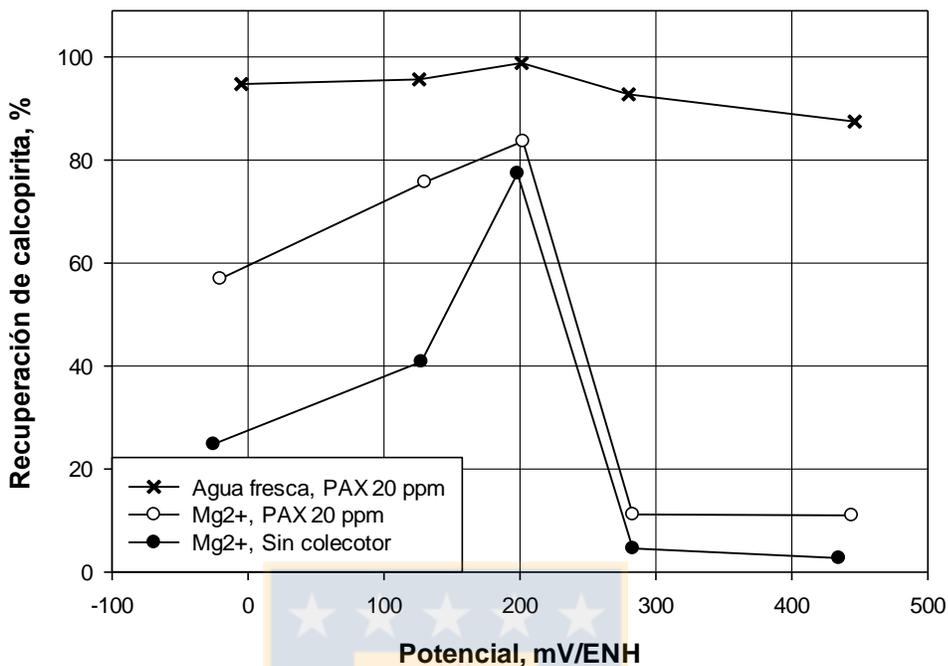


Figura 34. Recuperación de calcopirita en función del potencial a pH 10 evaluada en agua fresca y agua destilada en presencia de iones de magnesio 1295ppm. 20 ppm de MIBC, H₂O₂, Na₂SO₃, NaOH y HCl.

Reportes previos han mostrado que la calcopirita tiene flotabilidad natural en condiciones de potencial oxidante y que este disminuye en condiciones de potencial reductoras. A pesar que la visión general aceptada es que los minerales sulfurados incluyendo a la calcopirita, son hidrofílicos (Sutherland and Wark, 1955) existen reportes en la literatura (Lepetic, 1974; Finkelstein et al., 1975) donde la calcopirita flotó en ausencia de colector bajo determinadas condiciones.

Heyes y Trahar demostraron que la calcopirita puede flotar en ausencia de colector bajo ciertas condiciones experimentales, la flotabilidad responde al medio de molienda ocupado, el gas usado en la flotación y la presencia de agentes oxidantes en la pulpa de flotación.

Investigaciones de carácter electroquímico verificaron que el factor crítico en la flotabilidad natural de la calcopirita fueron las reacciones químicas superficiales que tenían lugar en función del potencial superficial del mineral y no los reactivos utilizados para alterar este.

Finalmente se concluyó que el fenómeno responsable de los cambios superficiales desde una condición hidrofílica a hidrofóbica es causado por las reacciones anódicas, siendo el ánodo la superficie del mineral. Estudios mostraron que los productos de la reacción anódica pueden ser CuS , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y S° . La presencia de azufre en la superficie del mineral es considerada como un factor crítico para que la calcopirita pueda flotar, ya que posee hidrofobicidad natural (Gardner and Woods, 1979).



5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En las pruebas de micro-flotación el uso de dispersantes mostró efectos positivos, donde la adición del SHMP 150 ppm produjo mejores resultados alcanzando una mejora en la recuperación de aproximadamente 80 puntos porcentuales a pH 10.5 en agua de mar comparado al silicato de sodio 100 ppm que alcanzó una mejora de 10 punto porcentuales bajo la misma condición, respecto a una recuperación inicial de 18%.

Se corrobora lo reportado por otros investigadores (Hirajima, et al., 2016). Acerca del efecto negativo del magnesio sobre la flotabilidad de la calcopirita a pH superior a 9.5. Además se observó que los dispersantes tienen un impacto positivo en la recuperación en este medio registrándose mejoras de más de 80 puntos porcentuales a pH 10. Para el medio con presencia de iones calcio no se observaron efectos significativos, aun así la flotabilidad mejoró o se mantuvo frente a la adición de dispersantes.

Los resultados de las mediciones de tiempo de inducción son coherentes con los resultados de las pruebas de micro-flotación, se observó aumentos exponenciales en el tiempo de inducción bajo las mismas condiciones en que la recuperación registrada en las pruebas de micro-flotación se desplomaba. El uso de dispersantes redujo los tiempos de inducción bajo todas las condiciones estudiadas, teniendo un impacto fuertemente positivo por sobre todo a pH crítico llegando a reducir el tiempo de inducción de más de 1000 ms, a 14 ms, a pH 10.5 en agua de mar.

De las mediciones de potencial zeta se pudo concluir que los dispersantes aumentan la carga negativa superficial de la calcopirita cuando se encuentra en medios con presencia de cationes divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}), lo que indicaría que estos son capaces de dispersar los precipitados coloidales evitando que interactúen con la superficie del mineral.

Las pruebas de control de potencial mostraron que la condición hidrofílica o hidrofóbica de la superficie del mineral está fuertemente determinada por el medio de molienda utilizado. Esto se corroboró por medio de las pruebas de micro-flotación con control de potencial de pulpa donde se obtuvieron recuperaciones cercanas al 80% en ausencia de colector a potenciales oxidantes, esto en un medio hostil como lo es el agua destilada con presencia de iones de magnesio a pH 10, que se demostró en esta investigación, reduce la recuperación a valores menores al 10% sin presencia de dispersantes y en presencia de colector.

Finalmente las mediciones de turbidez no fueron concluyentes, pero dieron indicios que los dispersantes surten efectos positivos mediante dos mecanismos, captar cationes en solución y efectivamente generar un sistema más disperso, mejorando la dinámica del proceso de flotación.

5.2 Recomendaciones

- Realizar pruebas de micro-flotación con mineral tratado por medio de molienda húmeda, para comparar resultados obtenidos en esta investigación.
- Realizar baterías de prueba similares a las presentadas en este informe pero con la adición de dispersantes modificados.
- Realizar pruebas para calcopirita con presencia de arcillas.
- Realizar pruebas de flotación en celdas de mayor tamaño con mineral sintético, para comparar los resultados obtenidos en las pruebas de micro-flotación.
- Estudiar el comportamiento de la pirita bajo las mismas condiciones definidas en esta investigación.

Se recomienda que todas las pruebas anteriormente citadas se lleven a cabo en agua de mar, con la finalidad de continuar con la línea investigativa.

6. BIBLIOGRAFÍA

Andreola, F., Castellini, E., Ferreira, J.MF., Olhero, S., & Romagnoli, M. (2006). Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behavior of kaolin dispersions. *Applied Clay Science Journal*, 31(1), 56-64.

Anthoni, J.F. (2006). The chemical composition of seawater. 2018, de Seafriends. Sitio web: Seafriends.org.nz

Castro, S., & Laskowski, J.S. (2011). Froth flotation in saline water. *KONA Powder and Particle Journal*, 29, 4-15.

Chander, S. (2003). A brief review of pulp potentials in sulfide flotation. *International Journal of Mineral processing*, 72, 141-150.

Chimoyo, W., Corin, K.C., Wiese, J.G., O'Connor, C.T. (2017) Redox potential control during flotation of sulphide mineral ore. *Minerals Engineering*, 100, 57-64.

Drelich, J., & Miller, J.D. (2012). Induction time measurements for air bubbles on chalcopyrite, bornite and gold in seawater. *Water in mineral processing* (73-85). SME, Englewood, Colorado.

Finkelstein, N.P., Goold, L. (1971). The reaction of sulphide minerals with thiol compounds. *National Institute of Metallurgy*, South Africa.

Fuerstenau, M., Graeme, J., Roe-Hoan, Y. (2007). Froth Flotation: A Century of Innovation. *SME*, Littleton, Colorado.

Gaudin, A.M. (1957). Flotation. *McGraw-Hill*, New York.

Glembotsky, V.A. (1953). Rate of adhesion of air bubbles to mineral particles during flotation and methods for its measurements. 1524-1531

Gutiérrez, L., Melipichún, C. (2014). "Influence of clays on induction time, flotability and foam stability in the process of flotation of copper sulphide minerals. *Proceedings of the XXVII International Mineral Processing Congress-IMPC 2014*, 20-24 Santiago, Chile.

- Gutiérrez, L. (2016). Curso de flotación. *Departamento de Ingeniería Metalúrgica*. (1- 4, 8, 11). Universidad de Concepción, Chile.
- Heyes, G.W., Trahar, W.J. (1979). Oxidation-Reduction effects in the flotation of chalcocite and cuprite. *International Journal of Mineral Processing*, 6(3), 229-252.
- Hirajima, T., Suyantara, G.P.W., Ishikawa, O., Elmahdy, A.M., Miki, H., & Sasaki, K. (2016). Effect of Mg^{2+} and Ca^{2+} as divalent seawater cations on the flotability of molybdenite and chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 96, 83-93.
- Hu, Y., Sun, W., Wang, D. (2009) Electrochemistry of flotation of sulphide minerals. *Tsinghua University Press*.
- Jeldres, R.I., Forbes, L., & Cisternas, L.A. (2016). Effect of seawater on sulphide ore flotation: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(6), 369-384.
- Yianatos, J. (2005). Flotación de minerales. *Universidad técnica Federico Santa María*, Chile.
- Gardner, J.R., & Woods, R. (1979). An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 6, 1-16.
- Klassen, V.I., Mokrousov, V.A. (1963). An introduction to the theory of flotation. Butterworths. *University of California*.
- Laskowski, J.S. (1989). Thermodynamic and kinetic flotation criteria. *Mineral processing and Extractive Metallurgy Review*, 5(1-4), 25-41.
- Laskowski, J.S., & Castro, S. (2008). Flotation in concentrated aqueous electrolyte solutions. *The 11th International Mineral Processing Symposium*, 21-23. Antalya, Turkey.
- Laskowski, J., Castro, S. and Ramos, O. (2013). Effect of seawater main components on flotability in the flotation of Cu-Mo sulphide ore. *Physicochemical Problems of minerals Processing*, 17-29.
- Laskowski, J., & Castro, S. (2015). Flotation in concentrated electrolyte solutions". *International Journal of Mineral Processing*, 144,50-55.

Leja, J., (1982). Surface chemistry of the froth flotation. *Plenum Press*, 759. NewYork.

Mangelsdorf, C.S., & White, L.R. (1990) Effects of stern-layer conductance on electrokinetic transport properties of colloidal particles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(16), 2859-2870.

Park, C.H., & Jeon, H.S. (2010). The effect of sodium silicate as pH modifier and depressant in the froth flotation of molybdenite ores. *Metallurgical and Materials Transactions*, 51(7), 1367-1369.

Ramos, O., Castro, S., & Laskowski, J. S. (2013). Copper–molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability”. *Minerals Engineering*, 53, 108-112.

Rao, S.R. (2004). Surface Chemistry of Froth Flotation, Volume 1: Fundamentals. *Springer Science and Business Media*. New York.

Rebolledo, E., (2017). Efecto del hexametáfosfato de sodio sobre la flotación de molibdenita en agua fresca, agua de mar e iones, con presencia de caolinita. *Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Departamento de ingeniería metalúrgica*. Concepción, Chile

Valderrama, L., Toledo, H., Gómez, I., Berríos M. (2004). Efecto de dispersantes en la flotación de molibdenita. *Revista de la facultad de ingeniería, Universidad de Atacama*, 17, 53-58.

Wang, B., & Peng, Y. (2014). The effect of saline water on mineral flotation a critical Review. *Minerals Engineering*, 66, 13-24.

Zukoski, C.F., & Saville, D.A. (1986). The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the stern layer: The dynamic model”. *Journal of colloid and interface science*, 114(1), 32-44.

7. ANEXOS

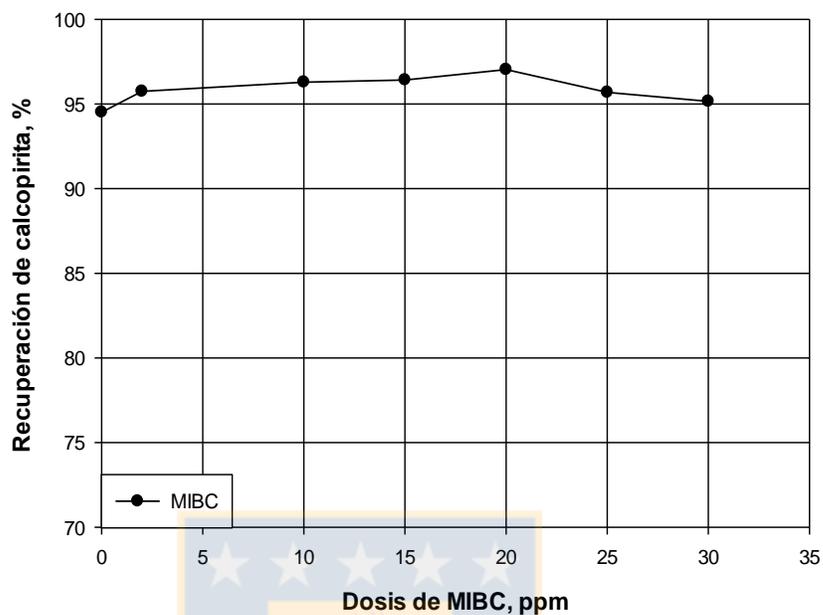


Figura 35. Recuperación de calcopirita para diferentes dosis de MIBC a pH 9 evaluada en agua fresca; rango de tamaño 75 a 150 μm , 20 ppm de PAX, cal y HCl.

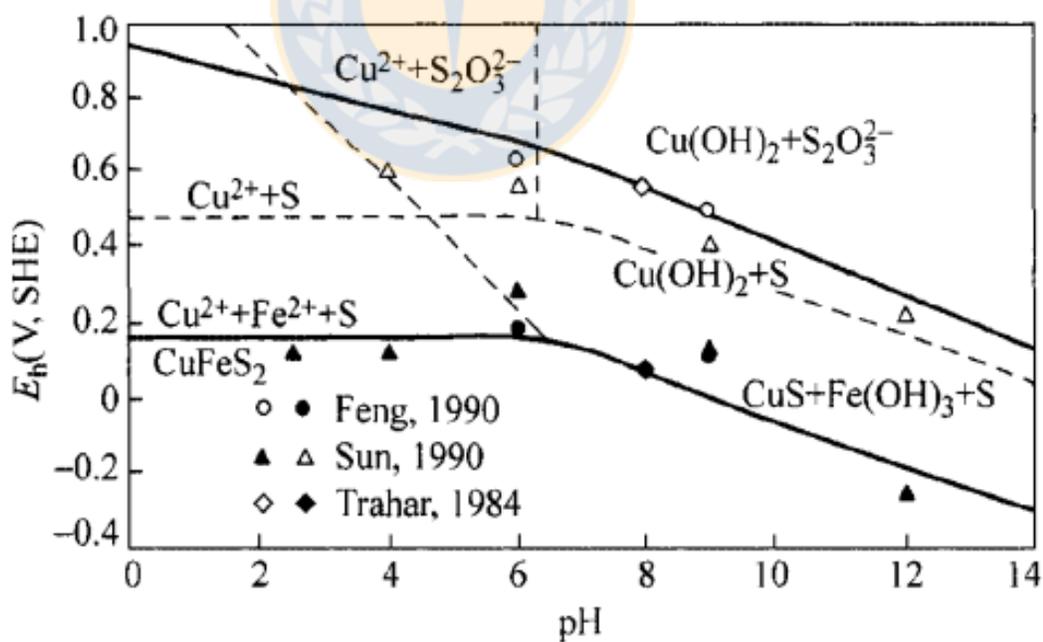


Figura 36. Diagrama de estabilidad potencial versus pH para calcopirita con sulfuro elemental como fase meta-estable. (Hu, 2009).