



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería - Programa de Doctorado en Ingeniería Metalúrgica

Comportamiento de la enargita en flotación utilizando agua de mar



Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Metalúrgica

Rodrigo Abner Yepsen Ferreira

CONCEPCIÓN-CHILE

2020

Profesor Guía: Leopoldo Gutiérrez Briones

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción



Autor:

Rodrigo Yepsen Ferreira

Profesor Guía:

Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones

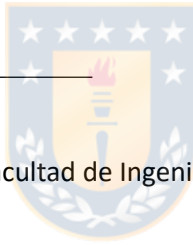
Director del Programa:

Dr. Eduardo Balladares Varela

Esta tesis ha sido revisada por los Señores:

Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones

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



Dr. Óscar Jerez Riveros

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

Dr. Miguel Maldonado Saavedra

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Santiago de Chile

Y ha sido

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Leopoldo Gutiérrez, por su aporte, recomendaciones y apoyo fundamentales para concretar esta tesis doctoral.

Al cuerpo docente, técnicos y administrativos del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción por su total disponibilidad durante el desarrollo de mis estudios.

A mis Padres René Yepsen y Lorna Ferreira y a mi hermano Orlando Yepsen por acompañarme en este gran desafío, por su apoyo incondicional y motivación en todo momento.

Finalmente agradezco el apoyo financiero del Centro de Investigación del Agua para la Agricultura y la Minería (CRHIAM) de la Universidad de Concepción, patrocinado por el proyecto ANID / FONDAP / 15130015.



RESUMEN

Como consecuencia del agotamiento de los yacimientos mineros del tipo pórfidos de cobre, se ha observado una tendencia a la disminución de la ley de cobre y al mismo tiempo, un aumento de la ley de arsénico. El arsénico puede presentarse en la corteza terrestre principalmente en forma de enargita (Cu_3AsS_4). La enargita es una sulfosal de arsénico y cobre cuya presencia en el pórfido cuprífero repercutirá negativamente en las características del concentrado de cobre obtenido por flotación, provocando el incumplimiento de las normas ambientales.

La flotación de enargita ha sido estudiada a nivel experimental y se ha demostrado que responde a los colectores tiólicos de manera similar que la calcopirita en los procesos de flotación convencionales. Para lograr la separación selectiva de la enargita de los concentrados calcopiríticos por flotación se ha propuesto la modificación superficial a través del control del potencial electroquímico de la pulpa. La utilización del control de potencial electroquímico de la pulpa ha mostrado resultados interesantes en flotación diferencial de calcopirita y molibdenita en condiciones oxidantes utilizando H_2O_2 (Hirajima et al., 2016). Del mismo modo se ha demostrado que la separación selectiva de enargita y de calcopirita es factible bajo condiciones estrictamente acotadas de E_h y pH utilizando un medio acuoso con poca carga iónica (Fornasiero et al. 2001; Woods, 2003; Guo and Yen 2005).

En la actualidad uno de los problemas relevantes en la minería chilena está asociado a la escasez de agua fresca, lo que ha impulsado la búsqueda de fuentes alternativas del recurso hídrico, entre las cuales el agua de mar ha resultado ser una de las más atractivas. El uso de agua de mar en procesos de flotación ha resultado eficaz para concentrar minerales de naturaleza hidrofóbica debido a que electrólitos como el cloruro de sodio mejora su flotabilidad. Sin embargo, algunos iones como calcio y magnesio provocan un mal desempeño metalúrgico por precipitar como hidróxidos metálicos hidrofílicos a $\text{pH} > 9$. La adsorción de complejos hidroximetálicos sobre superficies minerales hidrofóbicas puede conducir a menudo a la hidrofiliidad de los minerales y consecuentemente, la depresión en el proceso de la flotación (Fuerstenau et al., 1988).

Para evitar los perjuicios económicos y ambientales provocados por la presencia de enargita en el concentrado de cobre, el trabajo de esta tesis doctoral consistió en estudiar el comportamiento superficial de este mineral en agua de mar bajo distintas condiciones de potencial electroquímico y pH, y comprender como estas variables afectan la recuperación metalúrgica de la enargita y su selectividad respecto a la calcopirita. Cabe destacar que el comportamiento de este mineral no se ha estudiado en agua de mar que es el hecho que da origen a la presente tesis doctoral.

Los resultados de esta tesis muestran que la enargita es fuertemente depresada cuando es flotada en agua de mar a pH superior a 9. Este efecto depresor sobre la enargita es dominado por el Ca^{2+} y el Mg^{2+} debido a la capacidad de estos cationes para hidrolizarse cuando el pH del sistema en que se encuentran es superior a 9. Como resultando se formarán especies tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, los cuales se adhieren en la superficie de la enargita. El análisis SEM-EDS reveló además que no solo precipitarán hidróxidos de calcio y magnesio sobre la superficie de la enargita bajo condiciones alcalinas, sino que además se formarán precipitados como $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ que son muy poco solubles e hidrofílicos. Los resultados obtenidos en las pruebas con control de potencial electroquímico (E_h), revelan que cuando se flota enargita en agua de mar a pH 9 con condiciones altamente oxidantes, la recuperación de disminuye significativamente.

Los procesos de depresión de enargita en agua de mar cuando el pH es superior a 9 son diferentes a los que suceden en la molibdenita y la calcopirita debido que los arseniatos de calcio y magnesio sólo se formarán en presencia de iones como el arseniato (AsO_4^{3-}) o el hidrogenoarseniato (HAsO_4^{2-}) y que, el catión calcio afecta en mayor medida que el catión magnesio la recuperación de la enargita cuando es flotada a pH 9 o superior. Este resultado puede explicarse debido a que los complejos formados por el ion arseniato y el calcio en condiciones altamente oxidantes y alcalinas, son muy poco solubles.

Tabla de Contenido

RESUMEN.....	V
Tabla de Contenido.....	1
Lista de Figuras.....	3
Capítulo 1 Introducción	6
1.1 Objetivo General.....	8
1.2 Objetivos Específicos	8
Capítulo 2 Revisión Bibliográfica.....	9
2.1 Concentración de sulfuros por flotación.....	9
2.1.1 <i>Xantatos como precursores de hidrofobicidad en los sulfuros de cobre</i>	11
2.1.2 <i>Influencia del pH en los procesos de flotación</i>	14
2.1.3 <i>Interacciones electroquímicas en el proceso de flotación</i>	15
2.2 Estado del arte de la enargita en sistemas acuosos ternarios.....	17
2.2.1 <i>Influencia de las condiciones del medio acuoso en la carga superficial de la enargita</i>	19
2.2.2 <i>Efecto del potencial electroquímico sobre la superficie de la enargita</i>	20
2.2.3 <i>Flotación selectiva de enargita</i>	23
2.3 Agua de mar en flotación de sulfuros de cobre	25
2.4 Interacción del arsénico con los iones presentes en el agua de mar	29
Capítulo 3 Metodología Experimental.....	31
3.1 Muestras y reactivos	31
3.2 Pruebas de microflotación.....	33
3.2.1 <i>Protocolo de pruebas de microflotación sin ajuste de E_h</i>	34
3.2.2 <i>Protocolo de pruebas de microflotación con ajuste de E_h</i>	35
3.3 Pruebas de Potencial Zeta	36
3.3.1 <i>Protocolo pruebas de potencial zeta</i>	39
3.4 Espectrofotometría UV/VIS	39
3.5 SEM-EDS.....	40
3.5.1 <i>Protocolo de preparación de muestras SEM-EDS</i>	41
Capítulo 4 Resultados y Discusión.....	43

4.1 Flotación de Enargita en Agua de Mar	43
<i>4.1.1 Flotación de enargita en agua de mar con molienda en seco</i>	43
<i>4.1.2 Flotación de enargita en agua de mar con molienda en húmedo y bolas de acero al carbono</i>	46
4.2 Efecto del potencial electroquímico en la flotación	65
<i>4.2.1 Efecto del control del potencial electroquímico en la recuperación de enargita.....</i>	66
<i>4.2.2 Efecto del control del potencial electroquímico en flotación de enargita en agua de mar.....</i>	68
4.3 Efecto del agua de mar y el potencial electroquímico sobre los colectores.....	82
Capítulo 5 Conclusiones	84



Lista de Figuras

Fig. 1. Esquema del proceso de flotación (Fuente: elaboración propia).....	10
Fig. 2. Estructuras química de los xantatos. [HX]: ácido xántico, [X-]: anión xantato. R: grupo hidrocarburado C_2H_{2n+1} , con $2 \leq n \leq 5$ (Fuente: elaboración propia).....	11
Fig. 3 Esquema de la adsorción química del xantato y recubrimiento hidrofóbico de la partícula de mineral (Fuente: elaboración propia).	13
Fig. 4. Recuperación de distintos sulfuros de cobre en función del potencial electroquímico a pH 9.2 (Richardson and Walker, 1985).	17
Fig. 5. Cristales de enargita (Fuente: Elaboración propia).	18
Fig. 6. pH versus potencial zeta para un mineral de enargita en presencia y ausencia de arsénico (Modificado de: Castro and Honores, 2000).....	20
Fig. 7. Curva de polarización cíclica para enargita a pH 10 (línea negra) y pH 4 (línea azul segmentada) (Extraído de: Plackowski et al., 2013).	23
Fig. 8. Espectros DRX característicos de las muestras de calcopirita (izquierda) y enargita (derecha).	32
Fig. 9. Molino de bolas de acero al carbono utilizado en los experimentos (Fuente: elaboración propia).....	33
Fig. 10. Esquema celda Partridge-Smith de 150 cm^3 (Fuente: elaboración propia).	34
Fig. 11. Esquema del protocolo de las pruebas de micro flotación con control de pH (Fuente: elaboración propia).	35
Fig. 12. Esquema de pruebas de microflotación con acondicionamiento superficial por control de potencial electroquímico (Fuente: elaboración propia).....	36
Fig. 13. Equipo de medición de potencial zeta.	37
Fig. 14. Esquema representativo de la doble capa eléctrica (Fuente: elaboración propia).	38
Fig. 15. Esquema representativo del equipo SEM (Fuente: elaboración propia)	41
Fig. 16. Recuperación de enargita versus pH en agua destilada. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.	45
Fig. 17. Recuperación de enargita versus pH en agua de mar. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.	45
Fig. 18. Recuperación de enargita versus pH en agua fresca, molienda en húmedo con bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.	47
Fig. 19. Recuperación de enargita versus pH en agua de mar, molienda en húmedo y bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.	49
Fig. 20. Recuperación de calcopirita versus pH en agua destilada, molienda en húmedo con bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.	49
Fig. 21. Recuperación de calcopirita versus pH en agua de mar, molienda en húmedo y bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.	50
Fig. 22. Esquema de la interacción galvánica entre las bolas de acero al carbono y un mineral sulfurado (Modificado de Rao and Natarajan, 1988).....	52
Fig. 23. Recuperación de calcopirita y enargita en agua de mar en función del pH.....	54

Fig. 24. Recuperación de enargita versus pH en solución acuosa de calcio sodio potasio y magnesio. 25 ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.	55
Fig. 25. Diagramas de Pourbaix para el calcio (derecha) y el magnesio (izquierda) en agua (Software HSC 6.0).....	57
Fig. 26. Distribución de especies de arseniato en agua de mar para (a) Ca^{2+} y (b) Mg^{2+} (adaptado de Raposo et al. 2004).....	59
Fig. 27. Diagrama de Pourbaix pH a 25°C para el sistema As-Ca- H_2O (Software HSC 6.0). ...	60
Fig. 28. Diagrama de Pourbaix a 25°C para el sistema As-Mg- H_2O (Software HSC 6.0).	60
Fig. 29. Diagrama Pourbaix a 25°C para el sistema As-Ca-Fe- H_2O (Software HSC 6.0).....	61
Fig. 30. Diagrama Pourbaix a 25°C para el sistema As-Mg-Fe- H_2O (Software HSC 6.0).	61
Fig. 31. Potencial zeta de la enargita en función del pH en agua con diferentes iones.	63
Fig. 32. Micrografías SEM de enargita acondicionada en agua de mar a pH 9 y 11 sin colector.	63
Fig. 33. Recuperación de enargita en función del pH en agua de mar natural y pretratada. 25 ppm PAX 30 ppm MIBC.	65
Fig. 34. Recuperación de enargita y calcopirita en una solución buffer a pH 10. 25 ppm PAX, 30 ppm MIBC.	67
Fig. 35. Recuperación de enargita en agua fresca a distintas condiciones de potencial electroquímico en presencia y ausencia de PAX. pH 9, 30 ppm MIBC, 25 ppm PAX.	67
Fig. 36. Recuperación de enargita en agua fresca a distintas condiciones de potencial electroquímico en presencia y ausencia de PAX. pH 11, 30 ppm MIBC, 25 ppm PAX.	68
Fig. 37. Recuperación de enargita y calcopirita en función de Eh en agua de mar a pH 9 usando 25 ppm de PAX y 30 ppm de MIBC.....	69
Fig. 38. Recuperación de enargita y calcopirita en función de Eh en agua de mar a pH 10.5 usando 25 ppm de PAX y 30 ppm de MIBC.	70
Fig. 39. Recuperación de enargita en función del Eh en agua de mar a pH 9 comparados con recuperación en solución buffer.	71
Fig. 40. Recuperación de calcopirita en función del Eh en agua de mar a pH 9 comparados con recuperación en solución buffer.....	72
Fig. 41. Recuperación de enargita en función del potencial electroquímico a pH 9 en calcio, magnesio y solución buffer.	72
Fig. 42. Recuperación de calcopirita en función del potencial electroquímico a pH 9 en calcio, magnesio y solución buffer.	73
Fig. 43. Micrografía SEM de la superficie de la enargita cuando es acondicionada en solución acuosa de calcio a pH 9 con diferentes condiciones de potencial electroquímico.	75
Fig. 44. Micrografía SEM de la superficie de la enargita cuando es acondicionada en solución acuosa de magnesio a pH 9 con diferentes condiciones de potencial electroquímico.	76
Fig. 45. Diagrama de Pourbaix del Sistema Cu-As-S- H_2O a 25°C y 1M de concentración (modificado de HSC 9.0).	79
Fig. 46. Diagrama de Pourbaix del Sistema As- H_2O a 25°C y 1M de concentración (modificado de HSC 9.0).....	79
Fig. 47. Espectro del amil xantato de potasio en el rango UV-VIS. Línea continua representa el espectro en agua destilada, línea segmentada representa el espectro en agua de mar.	83

Lista de Tablas

Tabla 1. Gases disueltos en agua de mar (Floor, 2006).	26
Tabla 2. Propiedades del agua de mar en comparación con las del agua pura (Murray, 2004). .	27
Tabla 3. Minerales disueltos en agua de mar (Floor, 2006).	27
Tabla 4. Análisis EDS a pH 9 sin colector.	64
Tabla 5. Análisis EDS a pH 11 sin colector.	64
Tabla 6. Resultados EDS de las micrografías de la Figura 43.	74
Tabla 7. Resultados EDS de las micrografías de la Figura 44.	74
Tabla 8. Kps de las especies formadas por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en condiciones alcalinas de pH	80



Capítulo 1 Introducción

La economía chilena está fundamentada en sus recursos naturales, de los cuales, la minería destaca por su determinante contribución al crecimiento económico, con un aporte al PIB del 12.5% promedio en los últimos 10 años (Consejo minero, 2019). La base de la minería chilena es la extracción de minerales de cobre desde yacimientos de larga data de explotación. Como consecuencia del agotamiento de los yacimientos, se ha observado una tendencia a la disminución de la ley de cobre y al mismo tiempo, un aumento de la ley de arsénico. El arsénico puede presentarse en la corteza terrestre en estado elemental, sin embargo, está principalmente en forma de compuestos sulfurados como arsenopirita (FeAsS), tenantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) y enargita (Cu_3AsS_4). La enargita es un compuesto del tipo $\text{A}_m\text{B}_n\text{S}_p$ (sulfosal) donde m , n y p son números enteros, A es un metal (Cu), B es un semimetal (As) y S es azufre.

[La presencia de enargita en el pórfido cuprífero repercutirá negativamente en las características del concentrado, provocando el incumplimiento de las normas ambientales debido a que el control del arsénico en la fundición es complejo. La práctica general en la fundición de cobre consiste en realizar una tostación del concentrado para convertir el arsénico presente en los minerales a As_2O_3 gaseoso, sin embargo, la efectividad del proceso está limitada por el desconocimiento de las propiedades termodinámicas de la enargita en condiciones de temperatura elevada. Por esta razón, desarrollar las bases de la separación de la enargita por flotación selectiva del concentrado de cobre es un objetivo a cumplir. La enargita ha sido estudiada a nivel experimental y se ha demostrado que responde a los colectores tiólicos de manera similar que la calcopirita en los procesos de flotación convencionales. Para lograr la separación selectiva de la enargita de los concentrados calcopiríticos por flotación se ha propuesto la modificación superficial de los minerales a través del control del E_h de la pulpa. La utilización de control de potencial electroquímico de la pulpa ha mostrado resultados interesantes en la flotación diferencial de calcopirita y molibdenita en condiciones oxidantes utilizando H_2O_2 (Hirajima et al., 2016). Del mismo modo se ha demostrado que la separación selectiva de enargita de calcopirita es factible bajo condiciones acotadas de potencial y pH (Fornasiero et al. 2001; Woods, 2003; Guo and Yen 2005).

En la actualidad uno de los problemas relevantes en la minería chilena está asociado a la escasez de agua fresca. Al analizar la variación del consumo de agua por proceso minero se observa que la etapa de flotación es la que requiere la mayor cantidad de recurso hídrico. En los últimos cuatro años su consumo en Chile ha visto un aumento a una tasa del 0.4% anual, lo que ha impulsado la búsqueda de fuentes alternativas del recurso hídrico entre las cuales el agua de mar ha resultado ser una de las más atractivas. Según proyecciones realizadas por Cochilco (Comisión Chilena del Cobre, 2019), el consumo esperado de agua de mar mantendría una tasa de crecimiento equivalente al 14.1% anual entre el año 2015 y 2026, justificado por las expansiones de las plantas existentes y por la utilización en los nuevos proyectos en las distintas regiones de la zona norte del país, siendo el principal incremento de la utilización de este tipo de agua en las plantas concentradoras de sulfuros de cobre. Proyectos mineros importantes como Minera Centinela (AMSA) y Sierra Gorda (KHGM) utilizan agua de mar en sus procesos de flotación con bastante éxito.

El agua de mar es una solución acuosa en la que se encuentran disueltas sales, principalmente cloruros, sulfatos y carbonatos. De las especies formadoras del electrólito, la más abundante es el anión cloro, seguida de los cationes secundarios Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ . Su uso en procesos de flotación ha resultado eficaz para concentrar minerales de naturaleza hidrofóbica debido a que electrólitos como el cloruro de sodio mejoran su flotabilidad, sin embargo, algunos iones presentes en el agua de mar como calcio y magnesio provocan un mal desempeño metalúrgico por precipitar como hidróxidos metálicos hidrofílicos a $\text{pH} > 9$. La presencia de complejos de hidroximetalo ha sido durante mucho tiempo conocida por afectar superficies minerales (James and Healy, 1972 a,b,c). La adsorción de tales iones sobre superficies minerales hidrofóbicas puede conducir a menudo a un aumento en la mojabilidad de los minerales y consecuentemente, la depresión en el proceso de flotación (Fuerstenau et al., 1988). Hirajima et al. (2016), proponen que a pH superior a 9 la presencia de los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} provocarán la adsorción de las especies hidrofílicas $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 sobre la superficie de la calcopirita en función de su concentración en el medio acuoso. Por otro lado el efecto buffer del agua de mar eleva los consumos de cal hasta en 10 veces, por lo que la depresión de piritita en este medio se realiza generalmente con metabisulfito de sodio (Castro and Laskowski, 2011; Castro et al., 2016).

Para evitar los perjuicios económicos y ambientales provocados por la presencia de enargita en el concentrado de cobre, resulta imperioso estudiar el comportamiento superficial de este mineral en agua de mar bajo distintas condiciones de potencial electroquímico y pH, y comprender cómo estas variables afectan la recuperación metalúrgica de la enargita y su selectividad respecto a la calcopirita. Cabe destacar que el comportamiento de este mineral no se ha estudiado en agua de mar, que es el hecho que da origen a la presente tesis doctoral.

1.1 Objetivo General

El objetivo de esta tesis doctoral es estudiar el comportamiento de la enargita en el proceso de flotación utilizando agua de mar, caracterizar la fisicoquímica de superficies de este mineral cuando es sometido a distintas condiciones de potencial electroquímico y pH en un medio acuoso de alta concentración de iones, y proponer mecanismos de flotabilidad de la enargita en agua de mar.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudiar la influencia del potencial electroquímico y el pH sobre la recuperación metalúrgica de la enargita cuando es flotada en agua de mar.
- Evaluar el efecto de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} bajo distintas condiciones de potencial electroquímico en la flotación de la enargita.
- Estudiar la selectividad de la flotación de enargita respecto a la calcopirita en agua de mar por control de pH y E_h , utilizando muestras puras de mineral.
- Investigar los cambios en la superficie de la enargita provocados por la variación de potencial electroquímico y pH en agua de mar y como estos afectan la hidrofobicidad del mineral y la adsorción del colector.
- Proponer mecanismo del comportamiento superficial de la enargita en el proceso de flotación utilizando agua de mar.

Capítulo 2 Revisión Bibliográfica

En el presente capítulo se exponen los fundamentos teóricos bajo los cuales se desarrolló esta tesis doctoral. Este capítulo se divide en 4 secciones: aspectos fundamentales de la flotación de sulfuros (2.1), estado del arte de la flotación de enargita (2.2), efecto del agua de mar en los procesos de flotación (2.3) y la interacción del ion arseniato con los cationes del agua de mar (2.4)

La sección 2.1 comienza con una reseña general del proceso de flotación para continuar con una descripción fundamental de los parámetros más importantes para el desarrollo de esta tesis doctoral. Se describe el efecto de los colectores del tipo xantato en la hidrofobicidad de los sulfuros de cobre y cómo estos reactivos son adsorbidos sobre la superficie de los minerales. Luego se describe el efecto del pH y las interacciones electroquímicas que suceden entre los diversos componentes de la pulpa.

A continuación, en la sección 2.2 se presentan los estudios realizados sobre la enargita, en ellos se describe el comportamiento de la carga superficial de la enargita, los procesos de oxidación superficial de este mineral y se repasan algunas alternativas propuestas para circuitos de separación selectiva entre enargita y calcopirita.

La sección 2.3 presenta las propiedades características del agua de mar y cómo este medio acuoso afecta los procesos de flotación de sulfuros de cobre.

Finalmente, la sección 2.4 describe la interacción del ion arseniato como producto de la oxidación superficial de la enargita y su interacción con los cationes del agua de mar.

2.1 Concentración de sulfuros por flotación

En comparación con los sulfuros metálicos de cobre y hierro, tales como la calcopirita o la pirita, para la enargita existe limitada información con respecto a las características superficiales y su comportamiento en los procesos de concentración, más aún, si propiedades como hidrofobicidad, carga superficial y tensión superficial son afectadas cuando la flotación es en medio acuoso con alta carga iónica, como el agua de mar.

La flotación es el proceso más utilizado para concentrar sulfuros de cobre. Esta técnica, consiste en separar el mineral de interés del resto de las especies, mediante la adhesión selectiva de las partículas del mineral a las burbujas. La separación mediante este proceso es el resultado de una serie de procesos fisicoquímicos que ocurren cuando interactúan los minerales, el medio acuoso y las burbujas de gas. Estos tres componentes conforman un sistema ternario que da como resultado la formación de interfaces entre ellas. La propiedad que permite generar la adhesión selectiva de las partículas del mineral a las burbujas es la hidrofobicidad, que se define como el grado de repulsión que un material tiene con el agua. Los minerales presentan distinto grado de hidrofobicidad y esta propiedad puede modificarse por medio de colectores o manipulando las condiciones de E_h y pH de la pulpa. En la Figura 1 se muestra un esquema representativo del proceso de flotación, en el cual, las partículas del mineral valioso (partículas hidrofóbicas) se adhieren a las burbujas de aire, formando un agregado de menor densidad que la pulpa, el cual es empujado a la superficie de la mezcla separándose de las partículas sin valor (partículas hidrofílicas) que componen la ganga.

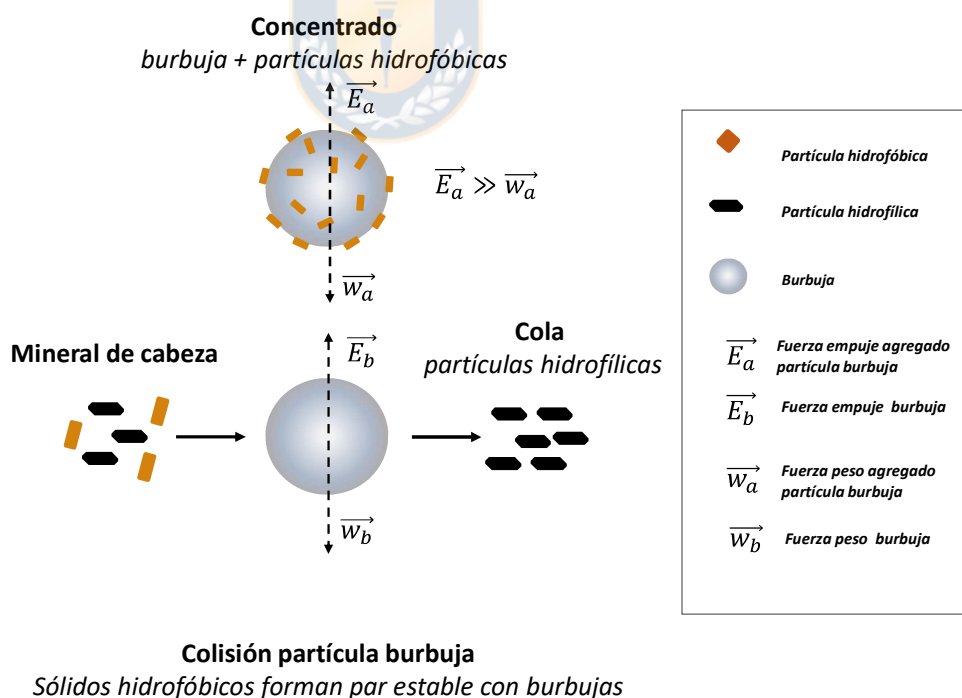


Fig. 1. Esquema del proceso de flotación (Fuente: elaboración propia).

En todas las etapas del proceso de flotación, las especies participantes se encuentran en contacto con distintos minerales, iones y compuestos orgánicos. En la frontera que las separa, ocurren fenómenos de interacción determinados por la naturaleza de la superficie de las fases presentes, el tipo de iones disueltos en la solución acuosa y los reactivos utilizados. El uso de colectores, el control de pH y el control del potencial electroquímico de la pulpa permiten lograr la selectividad alterando las características de la superficie de los minerales, por lo que el efecto de estas propiedades será evaluado sobre la enargita en presencia de agua de mar.

2.1.1 Xantatos como precursores de hidrofobicidad en los sulfuros de cobre

Los colectores corresponden a compuestos orgánicos que tienen la función de inducir la hidrofobicidad sobre las partículas de minerales que no poseen esta característica naturalmente. Estos compuestos, se adsorben selectivamente en la superficie de las partículas del mineral formando una película que incrementa en gran medida el ángulo de contacto, modificando así su carácter hidrofóbico.

La separación selectiva de los minerales sulfurados de cobre se realiza empleando colectores tipo xantato y sus derivados, los cuales son altamente selectivos y permiten la separación eficiente de las especies de interés industrial como la calcopirita. Los xantatos corresponden a sales o ésteres del ácido xántico ($\text{ROC}(=\text{S})\text{SH}$) y o-ésteres del ácido ditiocarbónico (H_2COS_2). En el último caso, los reactivos o-alkilditiocarbonatos, poseen una estructura molecular heteropolar, con una cadena carbonada no polar, un grupo polar sulfhídrico ($-\text{SH}$) y se disocian en agua para dar como producto el ion xantato y H^+ como se muestra en la Figura 2 (Somasundaran and Moudgil, 1988). Estos compuestos se utilizan principalmente en los procesos de flotación de minerales sulfurados, tales como: calcopirita, calcosina, covelina, bornita y enargita (Crozier, 1992).

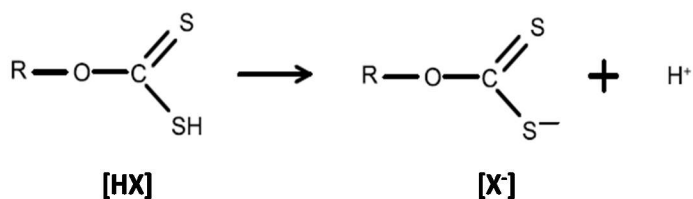


Fig. 2. Estructuras química de los xantatos. [HX]: ácido xántico, [X-]: anión xantato. R: grupo hidrocarburado $\text{C}_2\text{H}_{2n+1}$, con $2 \leq n \leq 5$ (Fuente: elaboración propia).

Existen tres vías descritas para la adsorción de xantatos y la consecuente modificación de las características hidrofóbicas de los minerales, las cuales quedan definidas mediante los mecanismos de adsorción física y adsorción química, además de la oxidación de xantato a dixantógeno. La adsorción física de los xantatos ocurre preferentemente en condiciones de bajo potencial redox y ausencia de oxígeno. Los sitios disponibles en la superficie de los minerales que poseen una densidad de carga positiva atraen a los aniones xantato $[X^-]$. Sin embargo, existe evidencia que indica que la fisisorción de xantatos de cadena corta (etilxantato), no permite modificar suficientemente las capacidades hidrofóbicas necesarias para producir la flotación selectiva de sulfuros metálicos. Por otro lado, la adsorción química de xantatos corresponde a un mecanismo de adsorción que involucra una reacción química entre la superficie y/o los grupos funcionales de la partícula sólida con las especies presentes en la fase líquida (adsorbato). En condiciones levemente oxidantes (E_h moderado) y en presencia de oxígeno, los sulfuros metálicos se oxidan en su superficie, generando productos metálicos y sulfurados (cationes, óxidos metálicos, sulfatos, tiosulfatos, azufre elemental, entre otros). En estas condiciones, ocurre una transferencia y movilidad de los electrones a nivel superficial que da origen a una serie de reacciones redox y a la formación de los productos antes mencionados. Como se muestra en la Figura 3, los xantatos presentes reaccionan con los cationes metálicos producidos mediante un intercambio iónico, para formar compuestos sólidos o precipitados que se adsorben en la superficie de los minerales, estos precipitados que recubren la superficie libre de los sulfuros metálicos le confieren propiedades hidrofóbicas a las partículas del mineral. Se ha descrito también, que en determinadas condiciones de potencial redox de la pulpa y de los potenciales superficiales de los minerales presentes, puede ocurrir una reacción de oxidación del anión xantato $[X^-]$, produciendo el dixantógeno. Éste compuesto orgánico insoluble en agua y de alto carácter hidrofóbico, se adsorbe en las zonas recubierta por el MX_2 , mejorando considerablemente las propiedades hidrofóbicas de las partículas, aumentando la recuperación. La estabilidad de los xantatos ha sido estudiada en condiciones alcalinas y ácidas, y se han reportado una serie de productos de descomposición del colector a través de espectrofotometría UV-Vis (Jones and Woodcock, 1988). Existen 6 etapas generalizadas para la descomposición química del xantato descritas por las Ecuaciones 1 a 6 (Rao and Leja, 2004). Este comportamiento está regido por las condiciones de pH y potencial electroquímico al que sea expuesto el colector.

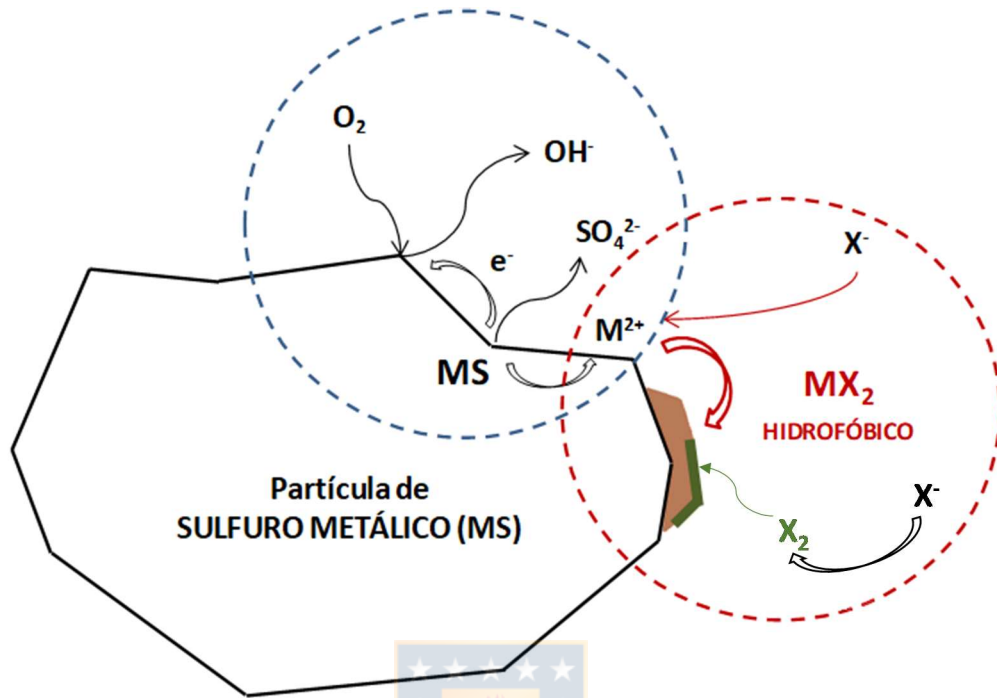
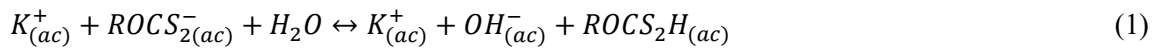


Fig. 3 Esquema de la adsorción química del xantato y recubrimiento hidrofóbico de la partícula de mineral (Fuente: elaboración propia).

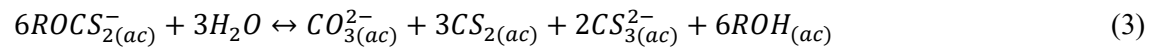
Primera etapa: Hidrólisis de ion xantato y formación del ácido xántico.



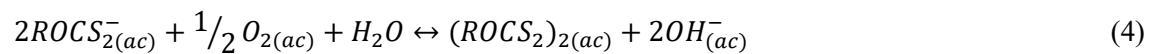
Segunda etapa: Descomposición de ácido xántico en alcohol y disulfuro de carbono.



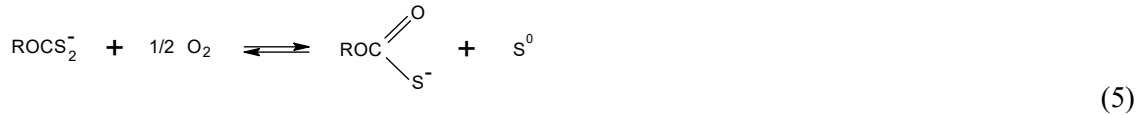
Tercera etapa: Descomposición hidrolítica del ion xantato.



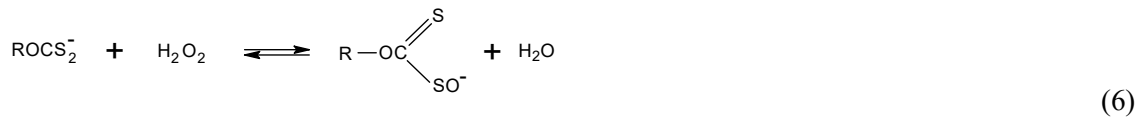
Cuarta etapa: Oxidación a dixantógeno.



Quinta etapa: Oxidación a monotiocarbonato.



Sexta etapa: Oxidación a perxantato:



Sin embargo, no existen estudios concluyentes que expliquen el comportamiento de dichos colectores en sistemas de alta fuerza iónica y de alta complejidad como el agua de mar. La presencia de sales cloruradas de metales alcalinos monovalentes además de iones divalentes presenta un nuevo escenario para la interacción de la enargita con el colector en medio acuoso que las teorías existentes acerca de los mecanismos de oxidación de enargita, adsorción de colector y mecanismos de reacción requieren de una revisión en mayor profundidad.

2.1.2 Influencia del pH en los procesos de flotación

La flotación de sulfuros de cobre es afectada por los cambios en el pH, en general algunas especies mineralógicas pueden ser depresadas en soluciones alcalinas y de esta forma generar selectividad. Usualmente, es posible manipular las fuerzas de interacción entre las especies presentes en la pulpa debido a que los minerales adquieren una carga superficial positiva cuando el medio acuoso en el que se encuentran posee pH ácido y su carga es negativa cuando el pH es alcalino (Rao and Leja, 2004). También, la estabilidad de los colectores y por lo tanto los procesos de adsorción sobre las partículas minerales está sujeta al valor de pH de la pulpa. El control de pH permite además generar modificaciones superficiales para alterar la hidrofobicidad de los minerales. Tal es el caso de minerales de ganga como la pirita que se separa del concentrado de cobre elevando el pH de la pulpa a valores superiores a 10. Miller et al., (2002) reportaron que cuando la superficie de la pirita es expuesta a una solución acuosa alcalina, sufriría una oxidación superficial y este proceso sería más notorio a media que aumenta

el pH. La capa de óxidos estaría compuesta por $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y externamente de una capa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ transformando la superficie de la pirita en hidrofílica.

2.1.3 Interacciones electroquímicas en el proceso de flotación

Diversos investigadores han demostrado que existe una correlación entre el potencial electroquímico de la pulpa y la flotación (Chander, 1991; Cheng and Smith, 1993). En general, los minerales sulfurados son materiales semiconductores, lo que implica que actúan como aceptadores o donadores de electrones y esta propiedad es la que da lugar a las reacciones de óxido-reducción que producirán cambios a nivel superficial.

Los procesos de óxido-reducción suceden cuando dos sustancias con distinto potencial electroquímico de reposo entran en contacto. Un caso de interés en el proceso de flotación es el par redox formado por un sulfuro y el oxígeno. En esta interacción el O_2 actuará como agente oxidante y el mineral actuará como ánodo. La forma general de la disolución de un mineral sulfurado a nivel superficial está determinada por las Ecuaciones 7, 8 y 9, donde M es el ion metálico, S es el azufre y n es el número de moles de la especie que acompaña.

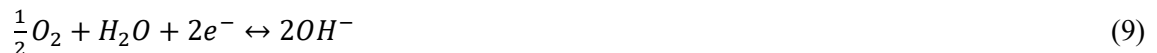
Semi reacción de oxidación para un medio ácido;



Semi reacción de oxidación para un medio alcalino;



Semi reacción de reducción;



Estas reacciones químicas son características de cada mineral sulfurado y su factibilidad de ocurrir está referenciada por el potencial electroquímico de reposo, que está en función de la actividad del ion metálico formador de la especie, como se describe en la Ecuación 10, donde E es el potencial electroquímico del mineral, E° es el potencial en condiciones estándar, R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, T es la temperatura y M^{2+} es el ion metálico formador del sulfuro.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{2+}} \quad (10)$$

El potencial electroquímico de un sistema acuoso determina primariamente la valencia o estado de oxidación de metales y ligandos, y esto a su vez determina en muchos casos si las especies son solubles o insolubles. Todos los metales, las aleaciones y la mayoría de los sulfuros metálicos deben ser oxidados para hacerse solubles. En el caso de suspensiones minerales como las pulpas que se alimentan a flotación, el potencial electroquímico medido corresponde tanto a los iones en la fase acuosa, a las partículas de mineral y al oxígeno disuelto en la pulpa. El potencial electroquímico de la pulpa puede ser manipulado a través de la inclusión de reactivos químicos modificadores de potencial como el peróxido de hidrógeno y el sulfhidrato de sodio, el control del pH, el tiempo de acondicionamiento y a través de la molienda por la formación de pares galvánicos, y controlando el aporte de oxígeno a través de la aireación. En la realidad, estas interacciones son complejas de estudiar, debido a la gran cantidad de especies presentes en el sistema, que inevitablemente interactúan unas con otras. Diversos autores han utilizado el control del potencial electroquímico para caracterizar el efecto que éste tiene sobre la flotabilidad de los minerales (Heyes and Trahar, 1977, Heyes and Trahar, 1984, Woods, 1984, Trahar, 1984, Chander, 2003, Guo and Yen, 2003). La diferencia en la flotabilidad de algunos minerales sulfurados a diferentes condiciones de potencial electroquímico de pulpa se muestra en la Figura 4 (Richardson and Walker, 1985). Las características del proceso de flotación requieren que las partículas de mineral tengan una distribución de tamaño adecuada para lograr la liberación de las especies mineralógicas de interés y que el agregado partícula burbuja pueda ascender por la fuerza de empuje a través de la pulpa, por lo que resulta necesario realizar varias etapas de molienda. Debido a las particularidades del proceso de conminución, las distintas especies mineralógicas entran en contacto entre ellas y con los medios de molienda produciendo un par galvánico cuando el potencial de reposo de las especies es diferente. El mineral de mayor potencial de reposo actuará como un cátodo, mientras que el de menor potencial será el ánodo. Como resultado de las interacciones galvánicas aparecerán los productos de oxidación, que pueden ser compuestos conformados por los iones metálicos liberados de los minerales como hidróxidos metálicos. La precipitación de hidróxidos de hierro sobre la superficie de un mineral puede tener un efecto depresor o activador en la flotación. Si bien los estudios han indicado que las muestras de calcopirita pura flotan sin colector (Heyes and Trahar, 1977), su flotabilidad natural se reduce drásticamente en presencia de otros minerales sulfurados (Hayes and Ralston,

1988). Además, se descubrió que la flotabilidad de la calcopirita es mayor después de la molienda con bolas de acero inoxidable que con bolas de acero con alto contenido de carbono (Cheng and Iwasaki, 1992).

Por otro lado, dependiendo de las condiciones de potencial electroquímico y pH de la pulpa durante el proceso de conminución, se depositarán especies hidrofóbicas como azufre elemental o polisulfuros sobre la superficie de los sulfuros (Senior and Trahar, 1991).

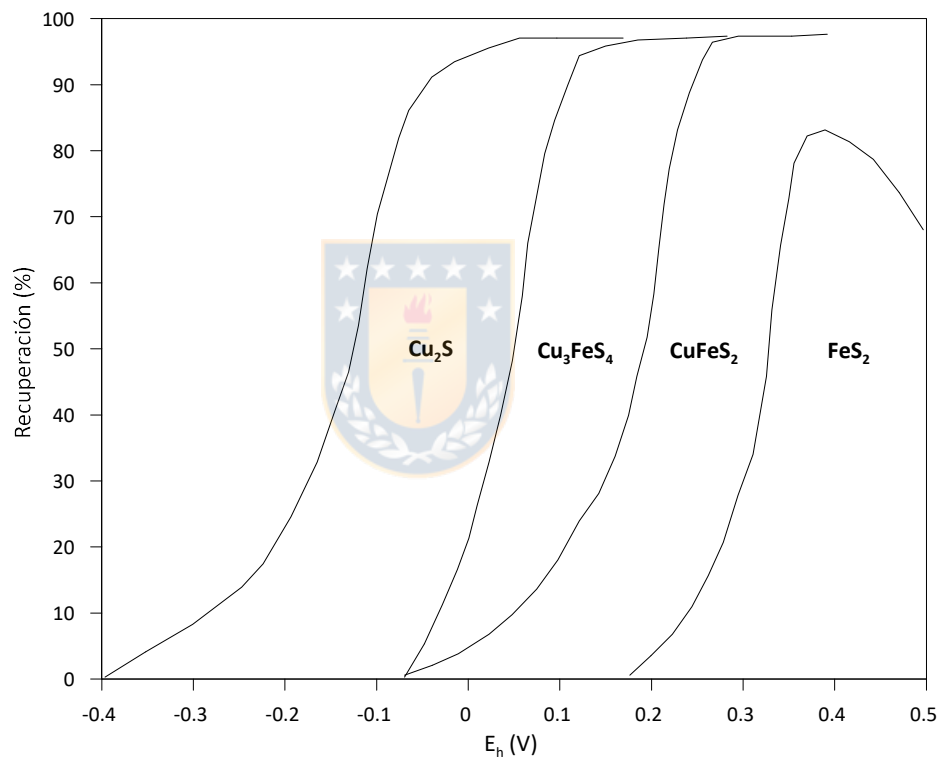


Fig. 4. Recuperación de distintos sulfuros de cobre en función del potencial electroquímico a pH 9.2 (Richardson and Walker, 1985).

2.2 Estado del arte de la enargita en sistemas acuosos ternarios

La enargita es un sulfuro de arsénico y cobre de fórmula química Cu_3AsS_4 , se presenta en cristales de color gris con punta rosácea y brillo casi metálico (Figura 5), sus propiedades semiconductoras corresponden a un semiconductor tipo p debido a un leve exceso

estequiométrico de azufre. Químicamente, la enargita es un tetratioarseniato de cobre, es decir, un compuesto donde la valencia de los átomos de cobre y arsénico varían entre (I)/(II) y (III)/(V), respectivamente. La enargita es un mineral de origen hidrotermal de temperatura media, que se encuentra asociado a minerales como cuarzo y sulfuros de interés económico como calcopirita y la galena. Aparece en yacimientos mineros de Estados Unidos, México, noreste de Argentina, Chile, Perú y Filipinas.



Fig. 5. Cristales de enargita (Fuente: Elaboración propia).

A continuación, se entrega una lista con las propiedades características de la enargita que son de interés para el procesamiento de este mineral.

- Contiene 48.4% de Cu, 19.0% As y 32.6% de S.
- Soluble en ácido nítrico y agua regia.
- Dureza 3 en escala de Mohs.
- Raya negra grisácea.
- Fractura desigual, clivaje perfecto [110], Distinta [100] y [010].
- Densidad 4.45 t/m³.
- Cristales alargados tubulares con rayado vertical, columnar, granular, masivo.
- Sistema ortorrómbico, clase mm².

2.2.1 Influencia de las condiciones del medio acuoso en la carga superficial de la enargita

La carga superficial de una partícula está determinada por la fuerza iónica del medio acuoso y por las características fisicoquímicas de la superficie del mineral. Esta propiedad permite determinar el comportamiento coloidal de los sistemas particulados y la adsorción específica de iones. Debido a que medir directamente el potencial superficial es complejo, se realizan mediciones de carga eléctrica al medio que rodea la partícula, es decir, mediciones de potencial zeta. Para el caso de la enargita, Fullston et al. (1999a) estudiaron el potencial zeta para distintos valores de pH y medios de acondicionamiento de distintas condiciones oxidantes. Demostraron que cuando el mineral es sometido a un acondicionamiento con oxígeno o nitrógeno gaseosos el potencial zeta permanece siempre negativo para los valores de pH medidos, sin embargo, cuando el acondicionamiento es llevado a cabo con un agente oxidante como H_2O_2 , registraron un punto isoeléctrico a pH 8. Este comportamiento es un indicador de la existencia de cambios en la composición de la superficie del mineral bajo ciertas condiciones, posiblemente la formación de una delgada capa de productos de oxidación deficiente en metal, directamente relacionada con las variaciones del pH y del potencial electroquímico del medio en el cual se lleva a cabo el proceso. Luego, mediante pruebas de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, de ahora en adelante XPS por sus siglas en inglés, se descubrió que el producto de oxidación principal en la superficie de la enargita es una capa formada por óxido/hidróxido de cobre, con una fase rica en azufre compuesta por un sulfuro/polisulfuro deficiente en metal, y también por el óxido/hidróxido de arsénico y especies de sulfito. Las principales especies de arsénico encontradas en la superficie de la enargita fueron As_4S_4 y As_2S_3 (Fullston et al. 1999b). Castro y Honores (2000) usando mediciones micro electrocinéticas y pruebas de microflotación investigaron las propiedades superficiales de la enargita para distintos valores de pH. Probaron que no existe un punto isoeléctrico para este mineral para valores de pH entre 2 y 12 como muestra la Figura 6.

Particularmente se observa la aparición de peaks de potencial zeta cuando los valores de pH son 5.5 y 11. Dicha fluctuación es un indicio de la presencia de especies iónicas como arseniatos generados por la disolución superficial de la enargita. Además, al agregar arseniato de sodio a la solución acuosa, los autores detectaron un aumento en el potencial zeta para todo el rango de pH y la aparición de otro pico formado a pH 6.5. Para confirmar la ausencia de un punto isoeléctrico Castro y Baltierra (2005) realizaron pruebas utilizando KCl y $NaNO_3$ como

electrólito a una concentración de 0.001 M. En ambos casos, el potencial zeta disminuyó a medida que se aumentó el pH. Se encontraron valles de potencial a pH 4.5 y 9.0. Utilizando un diagrama de Pourbaix para el sistema As-Cu-S-H₂O como indicativo de las especies de arsénico que podrían ser estables bajo las distintas condiciones experimentales, el autor interpretó los valles de potencial zeta como una alteración de la carga superficial debido a la adsorción de complejos iónicos de arsénico sobre la superficie de la enargita y los picos debido a la aparición de iones arseniato.

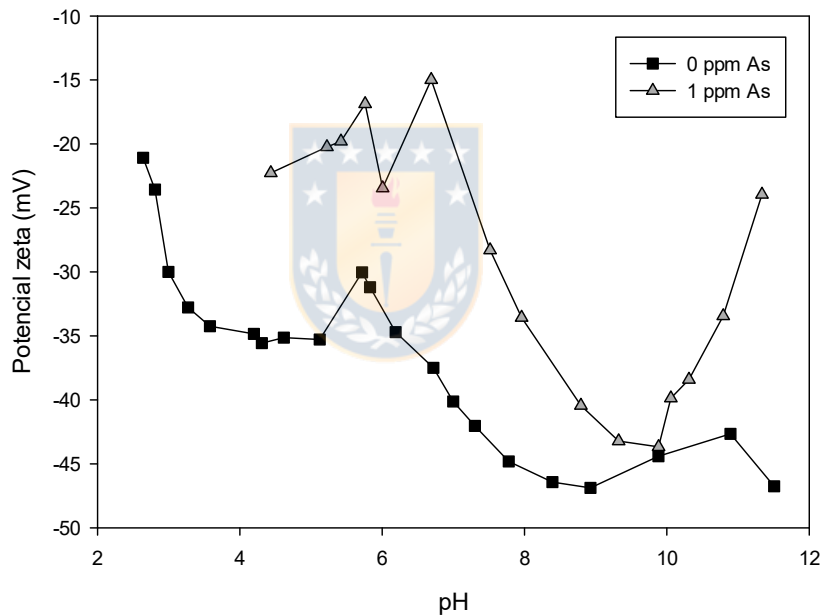
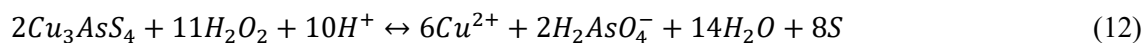
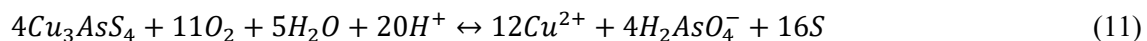


Fig. 6. pH versus potencial zeta para un mineral de enargita en presencia y ausencia de arsénico (Modificado de: Castro and Honores, 2000).

2.2.2 Efecto del potencial electroquímico sobre la superficie de la enargita

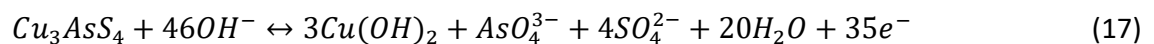
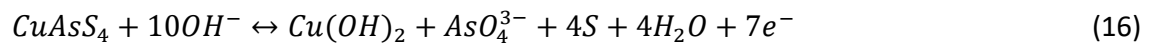
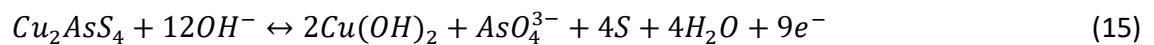
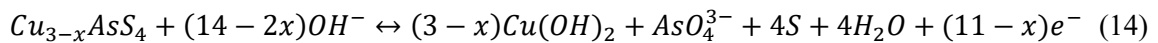
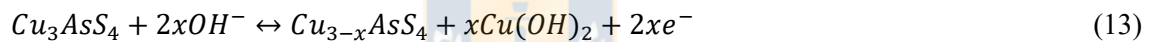
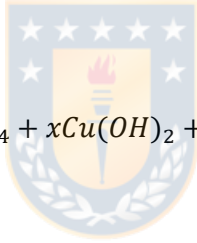
Papourté y Schuhmann (1996) estudiaron la electroquímica de la enargita natural en un buffer alcalino de borato. Ellos observaron que la variación en la impedancia medida coincidía con la formación y disolución de una capa superficial. Los resultados de la voltametría en la dirección anódica mostraron peaks que decrecen en magnitud a medida que se realizan escaneos.

Con estos antecedentes, los autores sugirieron que ocurre una reacción de 2 etapas, la aparición de cobre superficial en una primera etapa seguida de la formación de especies solubles en una segunda etapa. Posteriormente Asbjornsson et al. (2004) estudiaron la oxidación y reducción electroquímica de la enargita usando voltamperometría cíclica y cronoamperometría asociadas a XPS y espectroscopía de Raman para la superficie, mientras que para el análisis de la fase líquida se empleó un método de plasma acoplado inductivo con espectrometría de absorción atómica ICP-AES. Se observó que a potenciales mayores que 0.2 V con respecto al electrodo de calomelano, de ahora en adelante denominado SCE por sus siglas en inglés, predominan las especies de Cu (II) asociados con sulfatos o cloruros, mientras que a potenciales menores que 0.6 V(SCE) se detectó la oxidación de arsénico. El análisis del electrolito reveló que la concentración de H₂S se incrementa en potenciales bajos, mientras que la concentración de cobre disuelto aumenta en potenciales mayores que 0.0 V (SCE), no observándose un comportamiento semejante para el arsénico disuelto. En este mismo orden de ideas, Guo y Yeng (2008) a través de pruebas voltamperométricas detectaron cambios significativos en el comportamiento electroquímico de la superficie de la enargita al variar el pH, la dirección y velocidad de escaneo y la magnitud de corriente. Para las pruebas en condiciones ácidas, fue necesario un mayor potencial electroquímico para lograr oxidación superficial de la enargita, siendo este comportamiento un indicio de la formación de una capa superficial pasivadora. Cuando este valor es inferior a 570 mV respecto al electrodo normal de hidrógeno, de ahora en adelante denominado SHE por sus siglas en inglés, se formó hidróxido de cobre, a potenciales cercanos a 760 mV (SHE) se formó azufre elemental y a potenciales mayores se detectó la formación de Cu₂O. Enfocados en los efectos de tratamientos oxidativos de la superficie del mineral Sasaki et al. (2010) compararon la respuesta física y química de la enargita, la tenantita y la calcopirita. Mediante espectroscopía de rayos X lograron identificar la formación de azufre elemental en la superficie de la enargita debido al proceso de oxidación. Las reacciones propuestas para la oxidación superficial de la enargita son las siguientes:



La evidencia muestra un incremento en la proporción de azufre elemental después de la oxidación de la muestra de mineral a pH 2 en proporción de azufre elemental del azufre total. Así mismo, Plackowski et al. (2013) contrastaron pruebas voltamperométricas realizadas a pH 4 y 10, con mediciones XPS para la enargita.

Los picos anódicos de la Figura 7, generados por la polarización cíclica de la enargita a pH 10 representan un proceso de disolución progresiva de cobre desde la superficie del mineral a la forma Cu^{2+} , óxidos de arsénico, azufre elemental y sulfatos. Los picos 1, 2, 3, 4 y 5 de la Figura 8 se pueden asociar a las siguientes reacciones químicas producidas en el escaneo anódico. Estas reacciones van desde una débil oxidación para la reacción 13 hasta la disolución completa del mineral para la Reacción 17, además en las reacciones intermedias se puede apreciar la formación de azufre elemental.



Para el escaneo catódico se tiene:



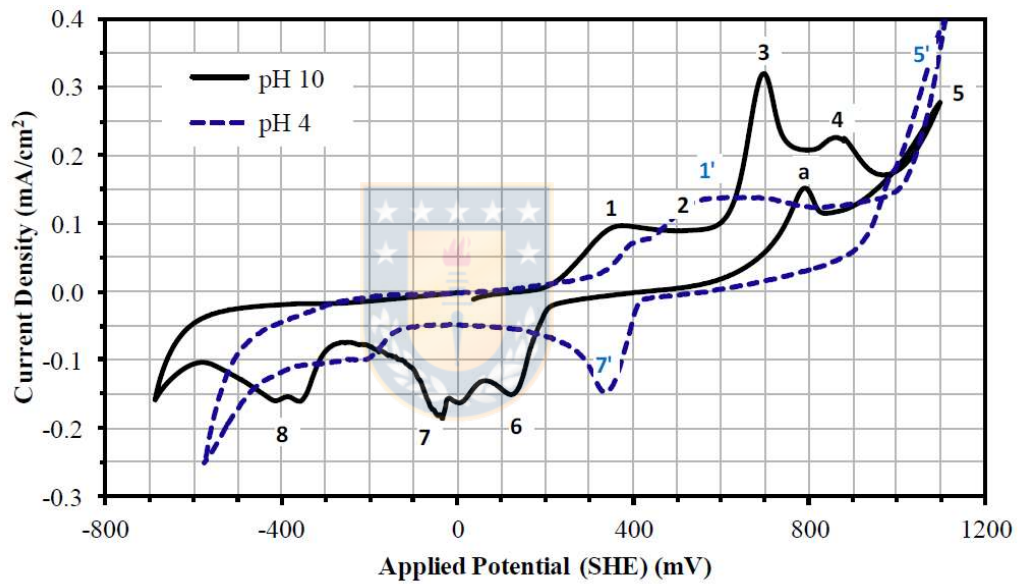


Fig. 7. Curva de polarización cíclica para enargita a pH 10 (línea negra) y pH 4 (línea azul segmentada) (Extraído de: Plackowski et al., 2013).

2.2.3 Flotación selectiva de enargita

La factibilidad de separar enargita de los sulfuros de cobre primarios y secundarios ha sido estudiada previamente a partir de la selección de reactivos adecuados, control del potencial electroquímico y control de pH sobre la pulpa. Los resultados de investigaciones previas se muestran a continuación.

Guo y Yen (2005) estudiaron y compararon el comportamiento en flotación de la enargita y la calcopirita natural y sintetizada en laboratorio. Para ello, realizaron estudios electroquímicos, midieron ángulo de contacto e hicieron pruebas de microflotación con y sin colector. Del estudio electroquímico observaron que la calcopirita natural y la sintética comienzan a oxidarse rápidamente a partir de un potencial cercano a 0.3 V (SCE), mientras que para valores cercanos a 0.72 V (SCE) la enargita disminuye su reactividad. La marcada diferencia en el potencial de oxidación de los minerales estudiados es debida a la mayor capacidad de la calcopirita para conducir electricidad, lo que facilita el transporte de carga para la oxidación del mineral.

Posteriormente se estudió la relación entre el porcentaje de recuperación y potencial electroquímico a pH 2. A medida que el potencial aumenta se observa un incremento drástico en el valor de la recuperación para valores entre 0.3 y 0.7 V, donde se obtiene la máxima recuperación. Para las pruebas de flotación con colector, se utilizó etil xantato de sodio a pH 10.5, controlando el porcentaje de recuperación versus el potencial electroquímico. La recuperación depende fuertemente del potencial, más específicamente, la recuperación es cercana a 100% para un potencial entre 0.15 y 0.27 V y es menor a 10% para potenciales distintos. A partir de estos datos el autor propone la formación de un xantato cuproso debido a la quimisorción del colector y la formación de dixantógeno en el rango de potencial donde la recuperación es mayor. A potenciales mayores a 0.4 V el xantato metálico CuX pasa a ser óxido de cobre (CuO) que es hidrofílico. Finalmente, al estudiar la dependencia de la recuperación en función del pH en presencia de colector se observa una disminución en la recuperación desde valores cercanos a 100% para pH 5 hasta una recuperación menor a 10% a pH 10.7. Se propone la descomposición completa del CuX a CuO (Ecuación 22) como precursor de la disminución en la recuperación.



Plackowski et al. (2013) estudiaron los efectos del potencial sobre la recuperación de enargita con colector. Midieron tres valores de potencial electroquímico debido a la complejidad de controlar este parámetro. La recuperación está directamente relacionada con el aumento del potencial, pues se obtuvo una recuperación de un 82% para un potencial de 500 mV, 52% para

100 mV y 11% para -400 mV. Estos resultados respaldan los hallazgos de XPS donde la adsorción del colector se confirmó después del acondicionamiento a 516 mV pero no a 400 mV, y también con los resultados publicados por Smith et al. (2007) y Bruckard et al. (2010), con tendencias similares.

Fornasiero et al. (2001) estudiaron la oxidación selectiva de minerales sulfurados de cobre con contenido de arsénico (enargita, tenantita) con el fin de lograr su separación por flotación de los sulfuros de cobre de mayor interés económico (calcosina, covelina y calcopirita). Obtuvieron una mejor separación a pH 5 después de acondicionar con peróxido de hidrógeno a pH 11, oxidando la superficie y luego eliminando los productos de oxidación superficial con EDTA, lo que produjo un aumento de la recuperación de los sulfuros sin contenido de arsénico, una mayor adsorción de colector y una menor cantidad de especies oxidadas en comparación con los sulfuros con contenido de arsénico. Algunos investigadores han propuesto líneas de procesamiento para la separación de la enargita desde las menas de cobre, como el caso de Tayebi-Khorami et al. (2017), que a través del control del potencial electroquímico y pH propusieron la separación diferencial de la enargita de los otros sulfuros de cobre presentes en una mena. Lograron identificar que para pH 11 y potencial reductor de -200 mV (SHE) se logra separar el mineral con una recuperación cercana al 90% para la enargita, cuando la mena presenta un bajo contenido de pirita para disminuir la interacción galvánica entre ambos minerales y, en consecuencia, evitar una interferencia significativa en el potencial electroquímico de la pulpa. En base a los datos obtenidos los autores proponen un flowsheet que consta de diferentes etapas en las que se depresa o flotan las distintas especies mineralógicas presentes para generar un concentrado rico en cobre y pobre en arsénico. Sin embargo, las condiciones están sujetas a características de la mena altamente específicas y a la utilización de nitrógeno como gas para la generación de burbujas, convirtiéndolo en un método poco factible.

2.3 Agua de mar en flotación de sulfuros de cobre

En la actualidad, la escasez del recurso hídrico es uno de los problemas más relevantes en la minería chilena. Al analizar la variación del consumo de agua por proceso minero se observa que la etapa de concentración es la que requiere la mayor cantidad de agua. En los últimos cuatro años su consumo ha visto un aumento a una tasa del 0.4% anual lo que ha

impulsado la búsqueda de fuentes alternativas del recurso hídrico entre las cuales el agua de mar ha resultado ser una de las más atractivas.

El agua de mar está formada por un 96% de agua pura y un 4% de compuestos iónicos como el cloruro de sodio (Tabla 3). De acuerdo al principio de Marçet, la proporción de las sales presentes en el agua de mar se mantiene constante en toda su extensión. Además de las sales, se encuentran disueltos en menor proporción los gases presentes en la atmosfera (Tabla 1), cuya concentración relativa depende de la solubilidad de cada gas, que está relacionada con la concentración del electrólito y temperatura (Wang and Peng 2014).

La fisicoquímica de superficies de una burbuja en un medio acuoso puede ser descrita como la de una partícula sólida. Se ha demostrado que las burbujas de aire llevan carga negativa en su superficie cuando el pH es superior a 2 (Oliveira and Rubio, 2011). Por consiguiente, se formará una doble capa eléctrica alrededor de la superficie de la burbuja cuando entra en la pulpa. Si una burbuja y una partícula se encuentran próximas, comienza una interacción eléctrica dando lugar a una barrera de energía que para ser superada debe existir un equilibrio favorable entre las fuerzas atractivas y la energía cinética para formar el agregado (Fuerstenau et al., 1983). Esto hace que las fuerzas atractivas de van der Waals se conviertan en dominantes en la interacción entre burbujas y partículas en condiciones de alta salinidad, favoreciendo la formación de agregado para algunas partículas con baja hidrofobicidad (Fuerstenau et al., 1983; Laskowski et al. 1991). La presencia de agua de mar en la pulpa de flotación provoca la compresión de la doble capa eléctrica generada alrededor de las partículas afectando de manera negativa la magnitud las fuerzas de atracción y repulsión por lo que el comportamiento de los minerales en la pulpa es cercano al de una partícula sin carga. Este efecto es sinérgico con la recuperación, pues permite reducir los efectos de slime coating a partir de la remoción de las fuerzas atractivas entre la ganga y los sulfuros debidos a las cargas opuestas (Uribe et al., 2017).

Tabla 1. Gases disueltos en agua de mar (Floor, 2006).

<i>molécula de gas</i>	<i>% atmosfera</i>	<i>% en superficie de agua</i>	<i>ppm en agua</i>
<i>Nitrógeno</i>	78.0	47.5	12.5
<i>Oxígeno</i>	21.0	36.0	7.0
<i>Dióxido de carbono</i>	0.03	15.1	90.0
<i>Argón</i>	1.0	1.4	0.4

Tabla 2. Propiedades del agua de mar en comparación con las del agua pura (Murray, 2004).

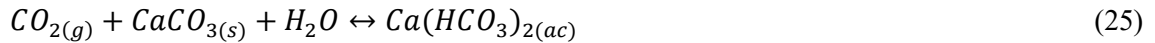
Propiedad	Agua de mar	Agua pura
<i>densidad 25°C, g/cm³</i>	10.241	10.029
<i>Conductividad específica a 25°C □Scm⁻¹</i>	56000	0.055
<i>Viscosidad a 25°C mPas</i>	9.02	8.9
<i>Presión de Vapor 20°C, mmHg</i>	17.4	17.34
<i>Compresibilidad isotérmica 0°C, Vol/atm</i>	46.4x10-6	50.3x10-6
<i>Punto de congelamiento °C</i>	-1.91	0
<i>Tensión superficial 25°C, dyna cm⁻¹</i>	72.74	71.97
<i>Calor específico a 17.5°C, J g⁻¹ °C</i>	3.898	4.182

Tabla 3. Minerales disueltos en agua de mar (Floor, 2006).

Especie iónica	valencia	Concentración, ppm
<i>Cloruro</i>	-1	19345
<i>Sodio</i>	1	10755
<i>Sulfato</i>	-2	2702
<i>Magnesio</i>	2	1295
<i>Calcio</i>	2	416
<i>Potasio</i>	1	390
<i>Bicarbonato</i>	-1	145
<i>Bromuro</i>	-1	66
<i>Borato</i>	-3	27
<i>Estroncio</i>	2	13
<i>Fluoruro</i>	-1	1

Debido a sus características, el agua de mar presenta un comportamiento buffer. Esto se debe a que su contenido de iones provoca la formación de los pares iónicos carbonato / bicarbonato, y ácido bórico / borato. Estos complejos iónicos realizan reacciones de equilibrio con OH⁻, H⁺ que afectan la concentración de Ca²⁺ al tratar de ajustar el pH de forma externa, lo que resulta en un efecto de buffer sobre el pH (Pytkowicz and Atlas, 1975). Castro (2012) indicó que la captación de cal para lograr un cambio en el pH de neutro a 11 en agua de mar es diez veces mayor que en agua dulce.





La presencia de complejos de hidrox-metal ha sido durante mucho tiempo conocida por afectar superficies minerales a través de la adsorción (James and Healy, 1972). La adsorción de tales iones sobre superficies minerales hidrofóbicas puede conducir a menudo a la hidrofilidad de los minerales y consecuentemente, la depresión en el proceso de la flotación (Fuerstenau et al., 1988). Álvarez y Castro (1976) encontraron que el uso del agua de mar tiene poco o ningún efecto en la flotación de la calcopirita pura y posteriormente Castro (2012) lo confirmó. Del mismo modo, Smith y Heyes (2012) examinaron el efecto de la calidad del agua en la flotación de mineral de calcopirita / bornita y encontraron que la presencia de agua de mar no mejoró la recuperación global de calcopirita, pero ha tenido un efecto de mejorar ligeramente la cinética de flotación. Posteriormente Hirajima et al. (2016), proponen que a pH superiores a 9 la presencia de los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} provocarán la adsorción de las especies hidrofílicas $Mg(OH)_2$ y $CaCO_3$ sobre la superficie de la calcopirita en función de su concentración en el medio acuoso. Ramos et al. (2013) concuerda en que la recuperación de la calcopirita usando agua de mar resulta afectada levemente, debido al efecto hidrofílico de los precipitados de calcio y magnesio y a que el sodio y el potasio provocan una capa hidratada más estable en la superficie de la calcopirita. La calcosina parece ser afectada negativamente por el agua de mar (Álvarez and Castro, 1976). Las recuperaciones de cobre de calcosina pura y un mineral rico en calcosina / covelina mostraron un pico claro alrededor de pH 10, con una fuerte caída en la recuperación a valores de pH superiores e inferiores. De forma similar, se encontró que el agua de mar tenía un efecto perjudicial sobre la flotabilidad de la bornita (Smith and Heyes, 2012). Las razones por las cuales la calcosina y la bornita son tan fuertemente afectadas por el agua de mar a diferencia de la calcopirita es incierta. Una posibilidad es que estos tres minerales muestren diferentes grados de oxidación, que pueden o no estar influenciados por el agua de mar. Fullston et al. (1999) usaron mediciones de potencial zeta para clasificar el grado al cual los minerales sulfuros que contienen cobre se oxidan. Encontraron que la susceptibilidad a la oxidación es en el siguiente orden decreciente: calcosina > bornita > covellina > calcopirita. En otras palabras, la calcosina y la bornita son mucho más propensas a la oxidación que la calcopirita. La alteración de la especie mineral en agua destilada en función del pH se atribuyó a la disolución de la capa superficial de

hidróxido de cobre cuando el $\text{pH} < 8$ y a la precipitación de hidróxido de cobre en la superficie mineral cuando el $\text{pH} > 6$. Otros problemas importantes que ocurren con minerales sulfurados son los efectos galvánicos sobre especies sulfuradas de cobre y hierro. En particular, en agua de mar la pirita tiende a oxidarse y liberar iones ferrosos que pueden producir la flotación inadvertida de la pirita y/o afectar la flotabilidad y la recuperación de los sulfuros de cobre como la calcosina (Álvarez and Castro, 1976).

Pese a todos los estudios acerca del efecto del agua de mar en los procesos de flotación, hasta la fecha de la realización de esta tesis doctoral no hay información respecto a cómo la enargita se comporta cuando se utiliza un medio de alta carga iónica como el agua de mar.

2.4 Interacción del arsénico con los iones presentes en el agua de mar

En los sistemas ternarios como el de la flotación de sulfuros, las fases minerales presentes estarán sometidas a reacciones electroquímicas de oxidación-reducción, lo que provocará una serie de cambios a nivel superficial como la formación de complejos o la liberación de especies iónicas al medio. Los estados de oxidación que puede presentar el arsénico en la naturaleza son As^{-3} , As^{+3} y As^{+5} . De estos iones, los más comunes son el arsénico trivalente As^{+3} y el arsénico pentavalente As^{+5} . El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por la electroquímica y pH del sistema. Como aproximación, en condiciones oxidantes el estado As^{+5} predomina sobre As^{+3} , encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH inferiores a 7, mientras que a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En condiciones reductoras a pH inferior a 9.2, predominará la especie neutra (Brookins, 1988; Yan et al., 2000). Otros factores, como la concentración de determinados elementos, también controlarán la especiación de arsénico. Por ejemplo, en presencia de concentraciones altas de azufre, predominan las especies acuosas de azufre y arsénico. Si en ese caso se establecen condiciones reductoras y ácidas, precipitarán sulfuros de arsénico (oropimente, As_2S_3 , y realgar, AsS). Por otra parte, la cinética de las reacciones redox para especies que contienen arsénico es muy lenta, por lo que las relaciones $\text{As(V)}/\text{As(III)}$ observadas en muchas ocasiones no corresponden exactamente con las condiciones redox del medio, reflejando desequilibrio termodinámico (Kuhn and Sigg, 1993).

En los procesos de molienda se utilizan bolas de acero al carbono que poseen un potencial electroquímico de reposo superior a todas las especies mineralógicas, además los minerales presentes en la flotación como la calcopirita y la pirita poseen hierro en su estructura, por lo que al ser molidos o ser sometidos a procesos redox como lo que sucede en la pulpa liberarán iones hierro que afectarán el desempeño de los minerales en la flotación. Los metales alcalinos tienen una importante influencia en la interacción del arsénico y su distribución cuando ambos están en solución acuosa. Algunos autores consideran que las especies $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ son los precipitados que controlan la solubilidad del ion arseniato en solución (Sillen and Martell, 1964; Sadiq et al., 1983; Golovnev and Egizaryan, 1994). Sin embargo, otros estudios dicen que se formarán precipitados hidratados más estables termodinámicamente, como son el caso de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Guerin, 1941) y $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Voigt and Brantley, 1996).



Capítulo 3 Metodología Experimental

En esta sección se explica el enfoque experimental y metodología empleados para obtener la data experimental, la preparación de muestras y las técnicas de análisis químico y mineralógico utilizadas.

El estudio de los objetivos propuestos en la sección 1.2, se realizó a través de un programa experimental que comenzó con el análisis del comportamiento en flotación de la enargita de manera individual para distintas condiciones de pH y de potencial electroquímico en distintos medios acuosos, posteriormente se analizaron los cambios en la superficie del mineral provocados por las diferentes condiciones de E_h y pH del sistema para finalizar con un análisis del comportamiento del colector en agua de mar.

La primera parte de este estudio se realizó en una celda Partridge-Smith de 150 cm³ para evaluar la respuesta de la enargita cuando se utilizan distintos valores de pH y potencial electroquímico en la flotación en agua de mar. También se consideró el efecto de los medios de molienda sobre la recuperación en micro flotación lo que incluyó el diseño y confección de un molino de bolas para cantidades pequeñas de mineral.

A partir de los resultados mostrados en el estudio de la flotación de la enargita mostrados en el capítulo anterior, se realizaron pruebas para determinar cómo son alteradas la topografía y la composición química superficial cuando el mineral es expuesto a las distintas condiciones de pH y E_h . Para cumplir este objetivo se realizaron mediciones con el microscopio electrónico de barrido SEM acoplado a un EDS.

Finalmente, para determinar el efecto de agua de mar sobre el colector, se realizaron pruebas de espectrofotometría UV/Vis para el amil xantato de potasio en agua de mar y agua destilada.

3.1 Muestras y reactivos

Las muestras de enargita se obtuvieron de la mina Quiruvilca en Perú, y las muestras de calcopirita provinieron de la Ward's Natural Science. Estas muestras minerales fueron inicialmente trituradas y luego se concentraron a través de recolección manual. El material resultante fue seleccionado para obtener una muestra final de alta pureza de enargita y

calcopirita en la fracción de tamaño $-2 +1.41$ mm. La composición mineral se analizó mediante difracción de rayos X utilizando un equipo Bruker® D4 Endeavor, operado con radiación de Cu y filtro de radiación de Ni K β . Su análisis mostró una pureza del 98.9% de calcopirita (Figura 8, izquierda) con niveles bajos de pirita y cuarzo, y una pureza del 99.8% para la enargita (Figura 8, derecha) con niveles bajos de tenantita y calcopirita.

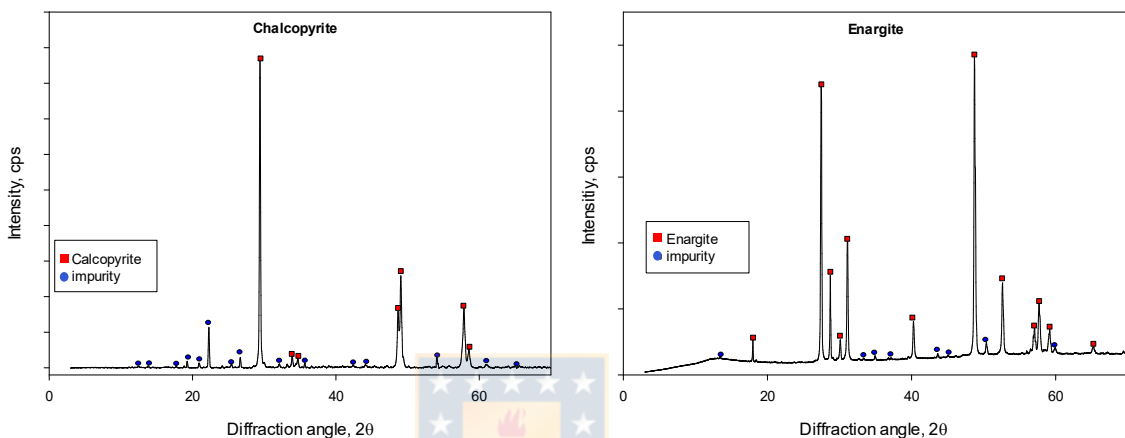


Fig. 8. Espectros DRX característicos de las muestras de calcopirita (izquierda) y enargita (derecha).

Se utilizó amil xantato de potasio (PAX) como colector, previamente purificado con éter y acetona según el protocolo desarrollado por Pomianowski y Leja (1963). Metil isobutil carbinol (MIBC) de Cytec Chile Ltda. se utilizó como espumante. El agua de mar se obtuvo de las costas de Concepción en la Región del Biobío y se filtró con papel filtro de tipo cualitativo. El Agua Milli-Q utilizada en los experimentos se obtuvo con el sistema de purificación de agua Simplicity® de Merck, Alemania. El pH se ajustó utilizando hidróxido de sodio y ácido clorhídrico de grado analítico de Merck, Alemania.

La molienda mineral se realizó en húmedo usando bolas de acero al carbono (12 bolas de 13 mm de diámetro y 8 bolas de 17 mm de diámetro) y molino de acero inoxidable de 90x70 mm (Figura 9) de diseño propio, validado mediante ensayos de molienda a partir de análisis granulométricos. Las muestras de minerales se molieron a P80 de 74 μ m con un tiempo de molienda de 5 min. y 57 seg. para enargita y 6 min. y 32 seg. para la calcopirita.



Fig. 9. Molino de bolas de acero al carbono utilizado en los experimentos (Fuente: elaboración propia).

3.2 Pruebas de microflotación

La flotación se realizó con el fin de evaluar la respuesta en la recuperación metalúrgica de la enargita al ser sometida a los parámetros fisicoquímicos que influyen en las condiciones superficiales del mineral. Las pruebas fueron llevadas a cabo en una celda Partridge-Smith de 150 cm³, de vidrio que en su base posee una frita por donde es alimentado el gas para generar las burbujas de colección de mineral, como se muestra en el esquema de la Figura 10. El flujo de gas fue controlado por un flujómetro que está conectado a la válvula de la bombona de nitrógeno. La pulpa se mantuvo en suspensión utilizando una base agitadora y una barra magnética de agitación puesta en el interior de la celda. El concentrado formado por las burbujas y el mineral adherido fue removido de forma manual a intervalos de tiempos determinados y colectado en un vaso precipitado.

En consideración de los objetivos de esta tesis doctoral se realizaron dos protocolos diferentes para las pruebas de microflotación. El primero fue para determinar el efecto del pH en la flotación de la enargita en agua de mar y sus iones, y el segundo se realizó para determinar el efecto del potencial electroquímico sobre la flotación de enargita en agua de mar y los iones calcio y magnesio.

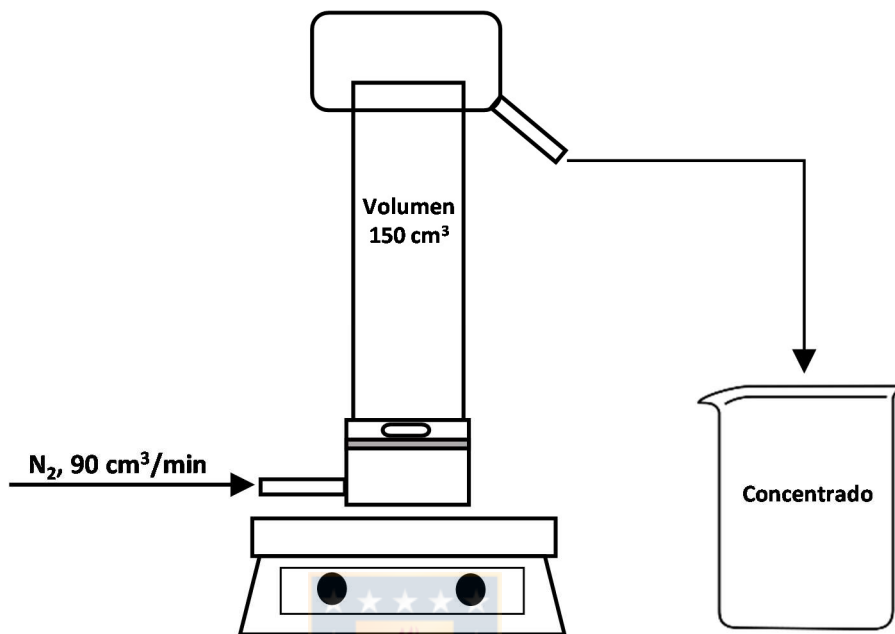


Fig. 10. Esquema celda Partridge-Smith de 150 cm³ (Fuente: elaboración propia).

3.2.1 Protocolo de pruebas de microflotación sin ajuste de E_h

El procedimiento experimental se realizó en la celda Partridge-Smith utilizando 150 cm³ de pulpa con un contenido de 0.7% de sólido y nitrógeno como gas con un flujo de 90 cm³/min. Se molieron en mortero cerámico en seco 3 g de enargita y calcopirita hasta alcanzar una distribución de tamaño en el intervalo -2 +1.41 mm. Este mineral fue alimentado al molino de laboratorio para ser molido en húmedo con un porcentaje de sólidos de 25% con una carga bolas de acero al carbono de 270 g, para obtener un P80 de 74 μm. La pulpa fue dividida en 3 muestras que fueron enrazadas con 150 cm³ de solución acuosa (agua de mar, 0.01 M NaCl o agua tratada). Después el pH fue ajustado a las condiciones experimentales requeridas y se acondicionó durante 3 minutos. A continuación, 25 ppm de PAX y 30 ppm de MIBC fueron agregados y se acondicionó por otros 3 minutos adicionales manteniendo el pH constante. Las pruebas tuvieron una duración de 2 minutos, con paletéos cada 10 segundos. El nivel de la pulpa en la celda de microflotación se mantuvo constante agregando solución acuosa con las mismas características de composición y pH de la utilizada en la pulpa. Finalmente, el concentrado y la

cola fueron secados en una estufa a 105°C por 5 h. La Figura 11 muestra un esquema del procedimiento para las pruebas de microflotación con ajuste de pH.

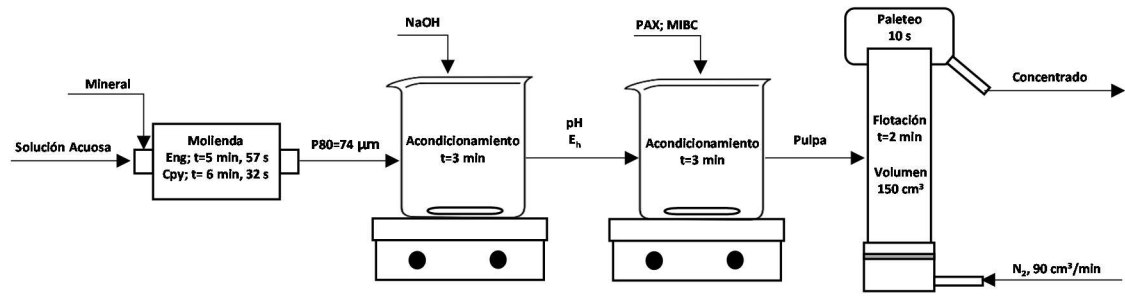


Fig. 11. Esquema del protocolo de las pruebas de micro flotación con control de pH (Fuente: elaboración propia).

3.2.2 Protocolo de pruebas de microflotación con ajuste de E_h

Las pruebas de flotación con control de potencial electroquímico se realizaron en la celda Partridge-Smith donde se introdujo 150 cm³ de pulpa con un 0.7% de sólido y se usó nitrógeno como gas generador de burbujas, con un flujo de 90 cm³/min. Se molieron en mortero cerámico en seco 3 g de enargita y calcopirita hasta alcanzar un tamaño de -2 +1.41 mm. Este mineral fue alimentado al molino de laboratorio para ser molido en húmedo con un porcentaje de sólidos de 25% con una carga bolas de acero al carbono de 270 g, para obtener un P80 de 74 μm. El acondicionamiento del mineral fue realizado en cuatro pasos descritos a continuación. En primer lugar, la pulpa fue cortada en 3 muestras y mezclada con 150 cm³ de solución acuosa para obtener una pulpa para las pruebas. En segundo lugar, el pH de la pulpa fue ajustado a los valores requeridos experimentalmente. En tercer lugar, el potencial electroquímico de la pulpa fue ajustado con peróxido de hidrógeno cuando se requerían condiciones oxidantes y sulfhidrato de sodio para condiciones reductoras, y se acondicionó por 10 minutos manteniendo el potencial electroquímico de la pulpa constante. Finalmente, el pH fue ajustado al valor del paso dos y se agregaron 25 ppm de PAX y 30 ppm de MIBC, y se acondicionó por 3 minutos. Las pruebas de microflotación fueron realizadas durante 2 minutos con paleteos periódicos cada 10 segundos. El nivel de la pulpa se mantuvo constante agregando agua de la misma composición y condiciones de pH y E_h del sistema. Finalmente, el concentrado y la cola fueron secados en una estufa a

105°C por 5 h. La Figura 12 muestra un esquema del protocolo experimental de las pruebas de microflotación con control de potencial electroquímico.

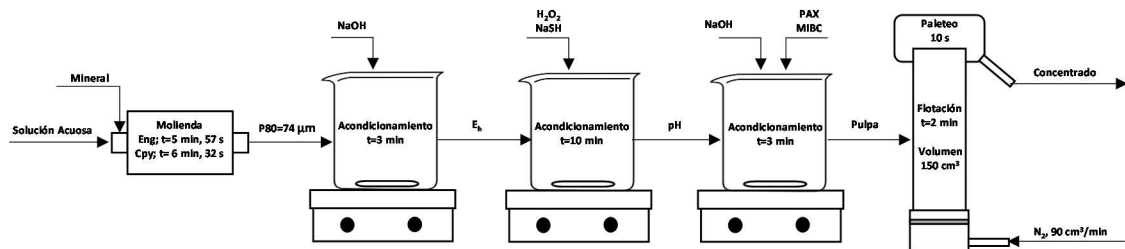


Fig. 12. Esquema de pruebas de microflotación con acondicionamiento superficial por control de potencial electroquímico (Fuente: elaboración propia).

Terminado el proceso de secado, las muestras obtenidas de las pruebas de flotación se pesaron y la recuperación metalúrgica se calculó considerando el cociente entre la masa del concentrado y la masa del concentrado más la masa de la cola (Ecuación 27).

$$\%R = \frac{\text{concentrado}(g)}{\text{cola}(g) + \text{concentrado}(g)} \cdot 100\% \quad (27)$$

3.3 Pruebas de Potencial Zeta

El potencial zeta es una forma adecuada de obtener información de manera indirecta de las características de la carga superficial de una partícula dispersa en un medio acuoso. Medir la carga superficial de una partícula resulta tecnológicamente muy complicado, por lo que se mide la carga eléctrica del medio que la rodea a través del potencial zeta. Cuando el pH, el E_h y la fuerza iónica en el medio acuoso donde está sumergida la partícula son cambiadas sucederán fenómenos de precipitación y disolución de distintas especies en la superficie del mineral, que debido a sus características tendrán incidencia en la carga eléctrica de la partícula. Las pruebas fueron realizadas en el equipo Zetacompact Z9000, que mide el potencial zeta por electroforesis (Figura 13).



Fig. 13. Equipo de medición de potencial zeta.

En todas las etapas del proceso de flotación, las especies participantes se encuentran en contacto con distintos minerales, iones y compuestos orgánicos. En la frontera que las separa, ocurren fenómenos de interacción determinados por la naturaleza de la superficie de las fases presentes, el tipo de iones disueltos en la solución acuosa y los reactivos utilizados. Cuando el disolvente es agua, las moléculas de agua pueden estar libres o formando una esfera de solvatación alrededor de los iones o del sólido.

La orientación de las moléculas de agua dependerá a su vez de la carga del ion o del sólido; si es positiva las moléculas de agua se orientarán con el oxígeno hacia la carga y si es negativa se orientarán con los hidrógenos hacia la carga. Respecto a los iones, además de distribuirse en función de la carga del sólido (los de signo contrario se acercarán más en promedio al electrodo), pueden sufrir procesos específicos de quimisorción dependiendo de la naturaleza de la superficie con el material que tengan contacto. Debido a la atracción electrostática los iones contrarios a la carga de la superficie sólida tienden a agruparse en las cercanías de la superficie del sólido, mientras que los iones de carga similar tienden a ser repelidos. Esta distribución de carga sobre la superficie del sólido y la solución es la llamada

doble capa eléctrica. En el modelo de Stern, se asume que los iones pueden acercarse a una distancia mínima “d” de la superficie del sólido y que poseen dimensión finita. En la distancia “d”, que va desde la superficie del sólido, el potencial eléctrico decae en forma lineal (Figura 14).

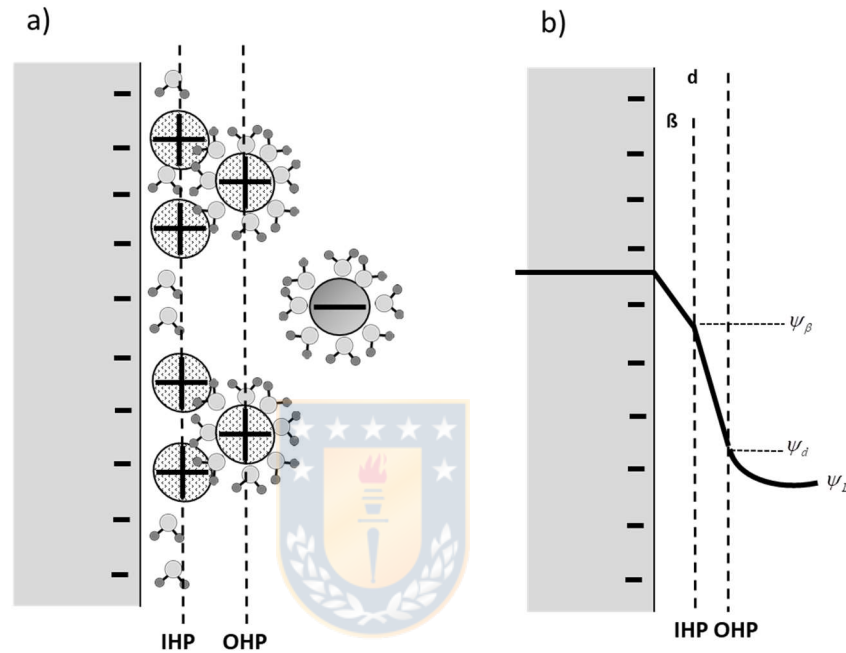


Fig. 14. Esquema representativo de la doble capa eléctrica (Fuente: elaboración propia).

Cuando hay movimiento de la solución con relación a la superficie mineral, ocurre un esfuerzo cortante en un plano próximo al límite comprendido entre las capas de Stern y difusa. Esto significa que los iones de la capa de Stern permanecen “adheridos” a la superficie mineral, mientras que los iones de la capa difusa son arrastrados con la solución. El potencial eléctrico en este plano de esfuerzo cortante se conoce como el potencial zeta. El potencial zeta es una manera efectiva para determinar cambios en la superficie de los minerales. En efecto, cuando un mineral es sometido a distintas condiciones de potencial electroquímico y pH se formarán distintas especies sobre su superficie que alterarán las características eléctricas de la doble capa de Stern generando variaciones en el potencial zeta. Debido a que si se aumenta de manera excesiva la concentración de iones en la solución acuosa la doble capa eléctrica se compactará de tal forma que no se podrá registrar la carga superficial con el equipo a utilizar, se proponen

concentraciones bajas de calcio, magnesio, sulfato y potasio. En este sentido, Romero et al. (2018) realizaron pruebas de potencial zeta para estudiar el efecto del agua de mar en las suspensiones coloidales de sílice. Ellos utilizaron concentraciones de 0.03, 0.1 y 0.3 M, hicieron las pruebas por separado para cada sal y utilizaron un 0.05% en peso de sílice. Grzadka y Chivowski (2008) estudiaron el efecto del tipo de electrolito en un sistema poliacrilamida-MnO₂ y para ello utilizaron concentraciones entre 0.03 y 0.3 M para las sales. En consideración de los antecedentes anteriores, en esta investigación se utilizaron concentraciones de 0.01 M para cada una de las sales.

3.3.1 Protocolo pruebas de potencial zeta

Se estudió el potencial zeta de la enargita en diferentes condiciones, utilizando un equipo Zetacompact Z9000 de CAD instrument. Estas mediciones se realizaron utilizando partículas de enargita 100% - 20 µm que se molieron previamente en el molino de bolas utilizado en las pruebas de microflotación. Se estudió el efecto de los iones Mg y Ca sobre el potencial zeta de la enargita utilizando soluciones 0.005 M de estos iones disueltos en agua milli-Q.

3.4 Espectrofotometría UV/VIS

La espectrofotometría basa su funcionamiento en la capacidad de las moléculas para absorber la radiación. La longitud de onda que una molécula puede absorber depende de su estructura molecular. Cada molécula posee un perfil espectral definido por sus niveles energéticos, y la relación existente entre la señal inherente de cada molécula y su concentración en una muestra permiten analizarla cuantitativamente. La espectrofotometría UV-Vis se utiliza con frecuencia en forma cuantitativa para determinar la concentración usando la ley de Beer-Lamber para el caso de soluciones diluidas.

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (28)$$

Donde A es la absorbancia, I₀ es la intensidad de luz incidente a una determinada longitud de onda, c es la concentración de la muestra y ε es el coeficiente de extinción. Para realizar el análisis del colector por espectrofotometría se utilizó el espectrofotómetro UV/VIS modelo

OPTIZEN POP de Mecasys, Corea. Los experimentos se realizaron entre 190 y 350 nm debido a que el amil xantato de potasio y sus productos de degradación exhiben sus espectros característicos entre estas longitudes de onda antes mencionadas (Pomianowski and Leja, 1963).

3.5 SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite examinar la topografía superficial en dos dimensiones de una muestra a una resolución no alcanzada por el microscopio óptico, por lo que en este estudio se utilizó para observar la superficie de la enargita después de haber sido expuesta a distintas condiciones de pH y potencial electroquímico en agua de mar. En la microscopía electrónica de barrido, las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra son de naturaleza elástica, inelástica y de emisión de radiación de frenado. El resultado de estas colisiones es la emisión de electrones secundarios y retrodispersados. La cantidad de electrones secundarios producto de la incidencia del haz de electrones sobre de la muestra, varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. En cambio, el número de electrones retrodispersados aumenta con el número atómico. Por consiguiente, en muestras rugosas cada sector enviará hacia los detectores una cantidad de electrones secundarios que depende de su inclinación y esta asociación es la que da la sensación de relieve de la muestra. El número de electrones del haz incidente que son retrodispersados depende de la composición química promedio del mineral excitado. De este modo, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados. Cuando un átomo es excitado por una fuente de emisión como la del SEM, provocará un salto de los electrones presentes en su estructura a sitios de vacancia libres. Durante cada salto, el átomo puede emitir rayos X cuya energía es única para cada elemento, lo que permite identificar los elementos que componen la muestra analizada. El microscopio electrónico de barrido cuenta con una fuente emisora de electrones, lentes electromagnéticas del tipo condensadoras y de enfoque, y sensores para los electrones secundarios, retrodispersados y rayos X como se muestra en el esquema de la Figura 15.

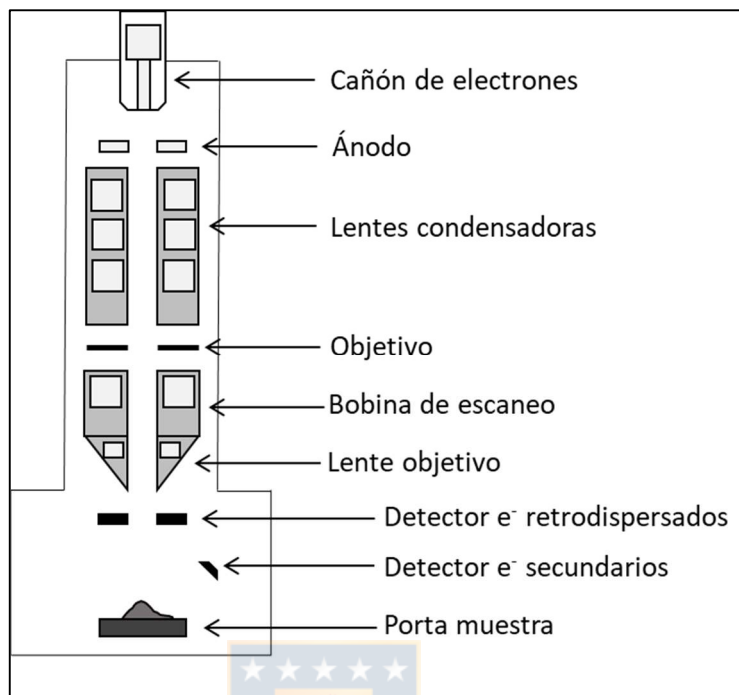


Fig. 15. Esquema representativo del equipo SEM (Fuente: elaboración propia)

3.5.1 Protocolo de preparación de muestras SEM-EDS

Muestras con ajuste de pH.

Para las micrografías y el análisis EDS se utilizó el equipo JEOL JSM-6380 LV acoplado al software Digital Micrograph™. La preparación de las muestras se realizó de acuerdo al protocolo desarrollado por Smart (1991), para realizar mediciones a nivel superficial de minerales. Consistió en tomar la muestra de mineral desde una pulpa acondicionada al valor de pH requerido y secar con nitrógeno gaseoso dentro de un tubo porta muestra durante 15 minutos. Luego, los tubos que contienen las muestras fueron sellados con un tapón de silicona para mantener la atmosfera de nitrógeno en su interior. Las muestras fueron refrigeradas para su conservación por un periodo máximo de 30 minutos, finalmente fueron montadas en el porta muestra del equipo con cinta conductora de carbón y se recubrieron con oro para generar las condiciones óptimas de conducción eléctrica.

Muestras con ajuste de potencial

Para las micrografías y el análisis EDS se utilizó el equipo JEOL JSM-6380 LV acoplado al software Digital Micrograph™. Se seleccionaron muestras de enargita de 5 mm para hacer briquetas. Estas briquetas fueron pulidas utilizando papel de lija 240, 320, 400 y 600 seguido de pulido en disco rotatorio de marca Struers LaboSystem con alúmina de 1 μm de tamaño de partícula. Luego las briquetas recién pulidas fueron acondicionadas en solución acuosa de calcio y solución acuosa de magnesio al potencial electroquímico y pH requeridos por 10 minutos. Una vez acondicionadas las muestras fueron lavadas con agua Milli-Q y secadas con nitrógeno durante 15 minutos en un recipiente porta muestra. Luego, los tubos contenedores de muestra fueron sellados con un tapón de silicona para mantener la atmosfera de nitrógeno en su interior. Las muestras fueron refrigeradas para su conservación por un periodo máximo de 30 minutos. Finalmente fueron montadas en el porta muestra del equipo con cinta conductora de carbón y fueron recubiertas con oro.



Capítulo 4 Resultados y Discusión

El objetivo de este capítulo es presentar los resultados de esta tesis doctoral y asociarlos con un desarrollo teórico para describir el comportamiento de la enargita.

En la sección 4.1 se describe el comportamiento de la enargita en el proceso de flotación cuando el medio acuoso utilizado es una solución de alta carga iónica como el agua de mar. Para este propósito, se realizaron pruebas en agua destilada, agua de mar y electrólitos compuestos por magnesio, calcio, potasio y sodio. También se realizaron pruebas para determinar la influencia del tipo de molienda y la reactividad de los medios utilizados para este proceso.

En la sección 4.2 se describe el efecto del potencial electroquímico sobre la enargita cuando es flotada en agua de mar. Para este propósito se realizaron pruebas de flotación con acondicionamiento del mineral a distintos valores de potencial electroquímico en agua de mar en los iones calcio y magnesio. Además, se realizaron pruebas SEM-EDS para estudiar la superficie del mineral luego de ser acondicionada a distinto E_h .

Finalmente, en la sección 4.3 se explica el efecto que el agua de mar tiene sobre la estabilidad del amil xantato de potasio. Para este propósito se realizaron pruebas espectrofotometría UV/Vis para soluciones de PAX en agua de mar y agua fresca.

En este capítulo, todos los valores de potencial electroquímico presentados se encuentran referenciados con respecto al electrodo normal de hidrogeno, en caso contrario se mencionará cual es el electrodo de referencia utilizado, además la concentración de los elementos considerada para los diagramas de Pourbaix es 1 molal.

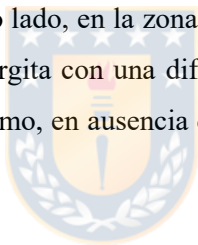
4.1 Flotación de Enargita en Agua de Mar

4.1.1 Flotación de enargita en agua de mar con molienda en seco

La Figura 16 muestra los resultados de las pruebas de microflotación de enargita de manera individual, utilizando como medio acuoso agua destilada en un rango de pH entre 8 y 11 con molienda en seco en mortero cerámico. Los resultados obtenidos en las pruebas muestran que la recuperación de enargita permanece constante en todo el rango de pH estudiado y se

mantiene sobre el 90%, cuando se utiliza amil xantato de potasio como agente colector. Investigaciones previas también mostraron resultados similares en la recuperación de enargita en el proceso de flotación con colectores del tipo xantato y utilizando agua fresca o destilada (Castro et al., 2003; Plackowski et al., 2012). En ausencia de colector y utilizando metil isobutil carbinol como espumante, el porcentaje de recuperación de la enargita disminuye a medida que el pH se torna más alcalino y es siempre inferior al 60%.

Para evaluar el efecto del agua de mar en la recuperación de la enargita, se realizaron pruebas de microflotación con las mismas condiciones experimentales de pH, colector y espumante usadas en el caso de agua destilada de la Figura 16. Los resultados de las pruebas de microflotación de enargita en agua de mar muestran que se pueden distinguir 2 zonas bien definidas al utilizar colector (Figura 17). En la primera zona, que abarca desde pH 8 hasta 10, la recuperación de enargita se mantiene sobre un 85% y disminuye en aproximadamente un 5% con respecto al agua destilada. Por otro lado, en la zona de pH superior a 10, existe una disminución drástica en la recuperación de enargita con una diferencia de hasta 70 puntos porcentuales con respecto al agua destilada. Así mismo, en ausencia de colector la recuperación es inferior a 25% en todo el rango de pH.



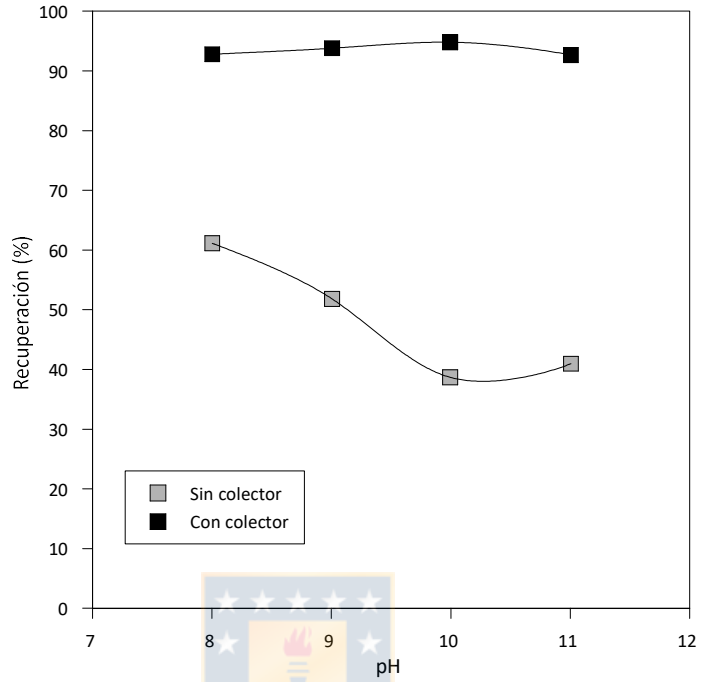


Fig. 16. Recuperación de enargita versus pH en agua destilada. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.

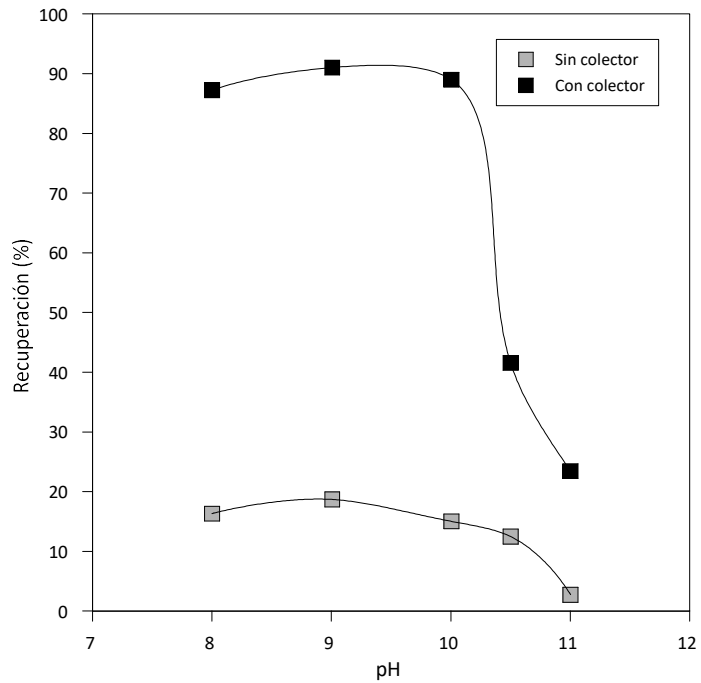


Fig. 17. Recuperación de enargita versus pH en agua de mar. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.

4.1.2 Flotación de enargita en agua de mar con molienda en húmedo y bolas de acero al carbono

Las propiedades superficiales relacionadas con la mojabilidad de la enargita son susceptibles a los cambios en las condiciones fisicoquímicas de la pulpa. Dentro de estas condiciones, resulta de gran interés conocer cómo la enargita reaccionará cuando además de un medio acuoso de alta carga salina, existan agentes altamente reactivos como los medios de molienda de acero al carbono, ampliamente utilizados en la conminución de minerales previa a la flotación. Para tales efectos se desarrolló un molino de bolas a escala de la celda de microflotación para moler el mineral en húmedo con bolas de acero al carbono de tal forma de replicar las condiciones de planta. La Figura 18 muestra los resultados de las pruebas de microflotación de enargita de manera individual, utilizando como medio acuoso agua fresca en un rango de pH entre 8 y 11.5 después de haber sido molida en húmedo con bolas de acero al carbono. Las bolas de acero al carbono son altamente reactivas con los sulfuros de cobre debido a que forman pares galvánicos en función de su potencial electroquímico de reposo. También el oxígeno presente en la pulpa actuará como reactivo para la semireacción de reducción involucrada en los procesos de oxidación del colector, de la superficie de los minerales y los medios de molienda. Por estos motivos, además de cuantificar la recuperación de enargita, se midió el potencial electroquímico de la pulpa y el contenido de oxígeno para las condiciones experimentales analizadas. Los resultados muestran que la enargita presenta buena flotabilidad bajo estas condiciones experimentales, con valores de recuperación sobre el 85% para el rango de pH en el cual se realizaron las pruebas. Si bien estos resultados concuerdan con los estudios anteriormente realizados sobre la flotación de enargita, se observó una disminución de 10 puntos porcentuales en la recuperación al comparar estos valores con los obtenidos cuando el proceso de molienda es realizado en seco y en un mortero cerámico (Figura 16). En la Figura 18 el potencial electroquímico de la pulpa en función del pH se muestra en triángulos azules.

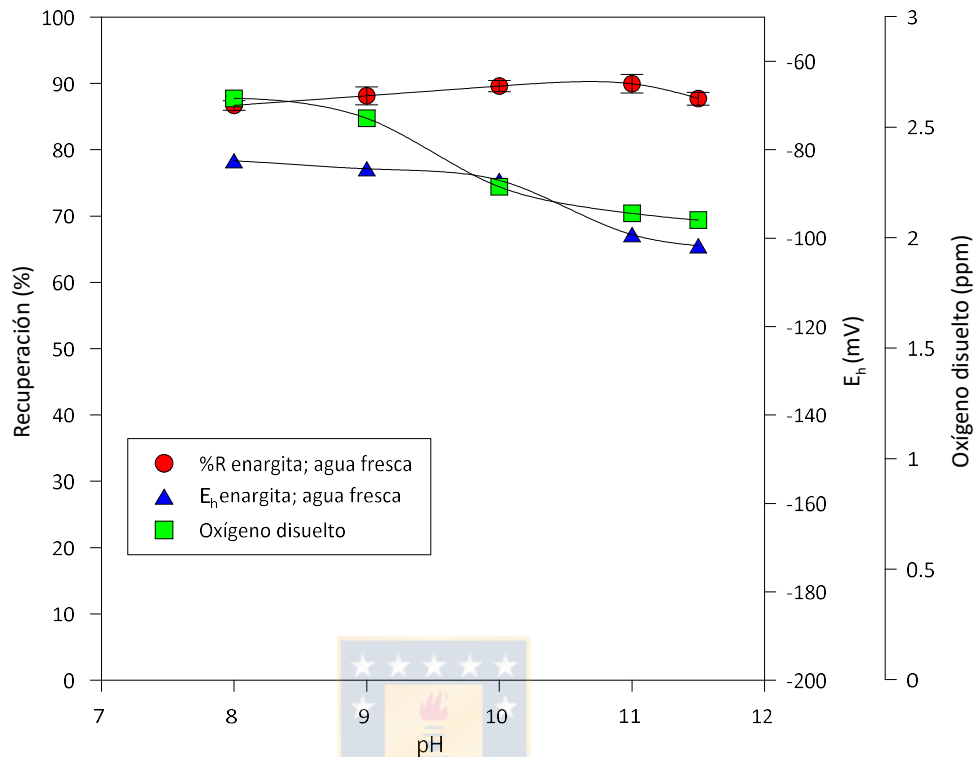


Fig. 18. Recuperación de enargita versus pH en agua fresca, molienda en húmedo con bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.

Se observa que a medida que el pH se torna más alcalino el E_h disminuye desde -65 mV a pH 8 hasta -95 mV a pH 11. El oxígeno, al igual que el potencial electroquímico de la pulpa, disminuye a medida que el pH aumenta, llegando a su valor mínimo a pH 11 (Figura 18, cuadrados verdes). Una vez caracterizada la recuperación de la enargita en agua fresca cuando es molida en húmedo, se realizaron pruebas en agua de mar bajo las mismas condiciones experimentales que en el caso anterior. La Figura 19 muestra la recuperación de enargita en función del pH en agua de mar, cuando este mineral es molido en húmedo con bolas de acero al carbono. También se muestra la variación del potencial electroquímico de la pulpa y la concentración de oxígeno en función del pH. Bajo estas condiciones se observan 2 intervalos de pH en los cuales la recuperación de enargita es marcadamente diferente. Por un lado, cuando el pH es inferior a 10 la recuperación de este mineral se mantiene constante en torno a un 70%. Luego, cuando el pH es superior a 10, existe una drástica disminución en la recuperación de enargita. Al mismo tiempo se observa que en general para todo el rango de pH estudiado, la recuperación de enargita es menor cuando se realiza la molienda en húmedo con bolas de acero

al carbono, que cuando se utiliza un mortero cerámico y se muele en seco. Por otro lado, el potencial electroquímico de la pulpa disminuye a medida que el pH del sistema se torna más alcalino. También se observó una disminución similar de la pendiente en la curva del oxígeno en la pulpa a medida que el pH aumentó. De la comparación entre E_h de la pulpa con agua de mar con la pulpa con agua fresca resulta que el potencial electroquímico de la pulpa con agua de mar es menor que el de la pulpa con agua destilada y muestra la misma tendencia a la disminución a medida que aumenta el pH. Hasta el momento se ha descrito cómo el agua de mar influye en la recuperación de la enargita cuando es flotada en este medio, sin embargo, es necesario realizar una comparación con la flotación de la calcopirita para determinar las semejanzas en sus reactividades en un medio acuso de alta carga iónica como es el agua de mar. Para tal propósito se realizaron pruebas de microflotación para la calcopirita utilizando las mismas condiciones experimentales que para la enargita. La Figura 20 muestra los resultados de las pruebas de microflotación de calcopirita utilizando agua fresca en un rango de pH entre 8 y 11.5 con molienda en húmedo con bolas de acero al carbono. Los resultados obtenidos muestran que, para todo el rango de pH estudiado, la recuperación calcopirita es superior al 80%, en concordancia con Fuerstenau (1985), quien reportó buenas recuperaciones de calcopirita al flotarla en agua destilada utilizando colectores tiólicos. También, el potencial electroquímico de la pulpa formada por la calcopirita en agua fresca decrece a medida que el pH se torna más alcalino de forma semejante que la enargita. El oxígeno disuelto permanece constante hasta llegar a pH 11, donde disminuye levemente.

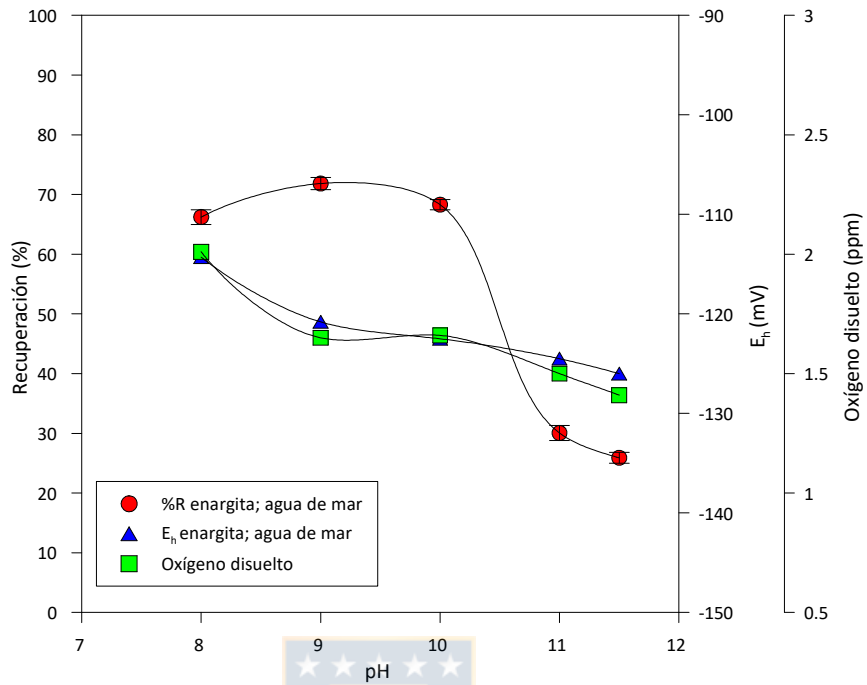


Fig. 19. Recuperación de enargita versus pH en agua de mar, molienda en húmedo y bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.

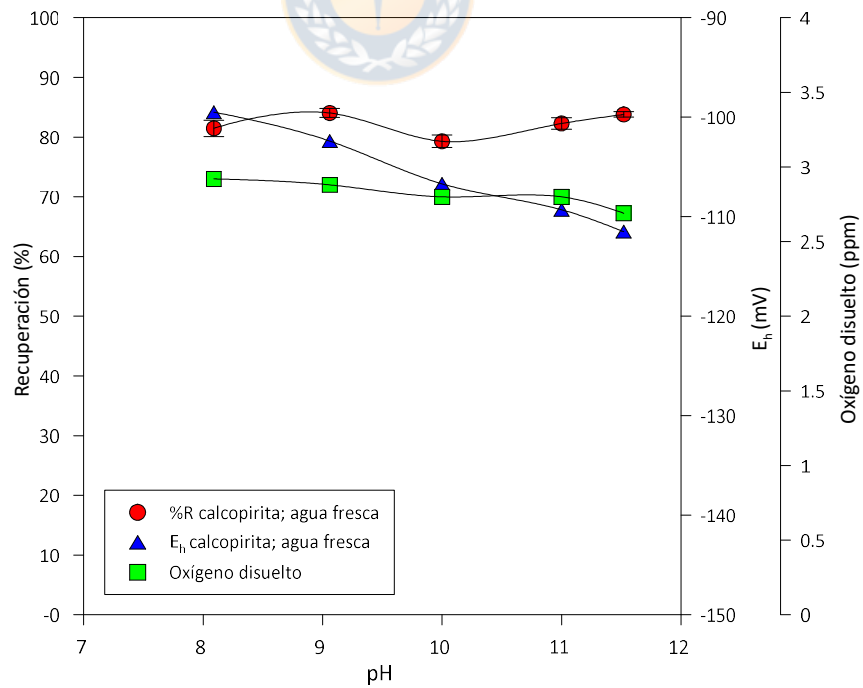


Fig. 20. Recuperación de calcopirita versus pH en agua destilada, molienda en húmedo con bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.

En la Figura 21 se observa la recuperación de calcopirita en función de pH cuando es flotada en agua de mar y se utiliza molienda en húmedo. Al igual que lo sucedido con la enargita cuando es flotada bajo las condiciones experimentales de las pruebas de la Figura 20, el valor 10 de pH marca un punto de inflexión en la recuperación de este sulfuro. En efecto, cuando el pH es inferior a 10 la recuperación se mantiene constante y superior al 70%. Por otro lado, cuando el pH es superior a 10, la recuperación disminuye a valores cercanos del 40%. Se observa que a medida que el pH se torna más alcalino el E_h disminuye en aproximadamente 20 mV. El oxígeno disuelto, al igual que el potencial electroquímico de la pulpa, disminuye a medida que el pH aumenta, llegando a un valor mínimo a pH 11.

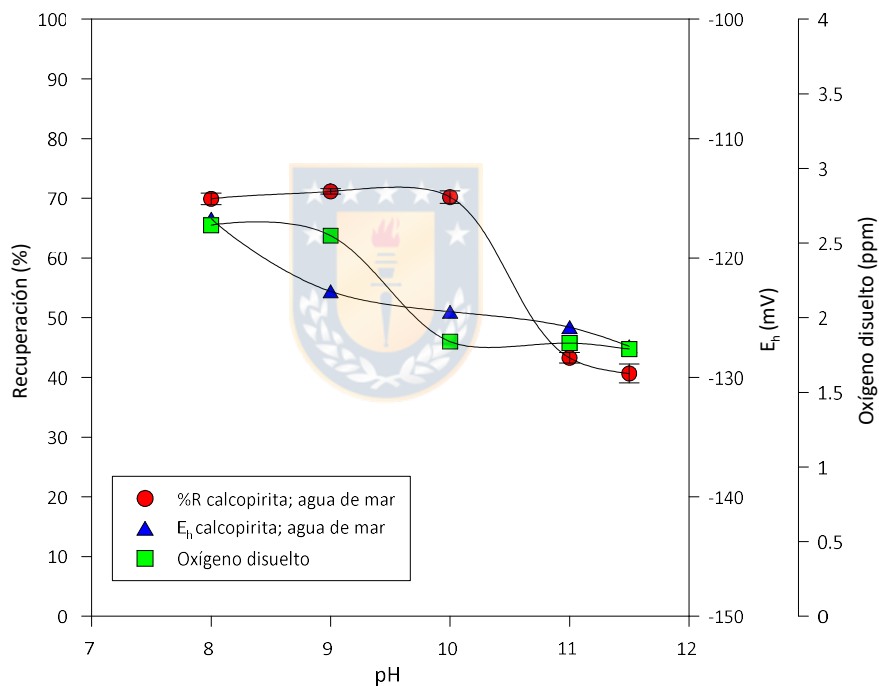


Fig. 21. Recuperación de calcopirita versus pH en agua de mar, molienda en húmedo y bolas de acero al carbono. 25ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.

Los resultados obtenidos de las pruebas de microflotación en agua de mar, indican que la molienda en húmedo con bolas de acero al carbono afecta la recuperación de la enargita y de la calcopirita. La molienda de los minerales de mena es esencial para lograr una concentración por flotación exitosa. Por una parte, se necesita generar una liberación adecuada de los sulfuros de interés de los minerales de ganga, y por otra parte las interacciones dentro de la celda de flotación requieren de un tamaño adecuado de partícula para su óptimo funcionamiento. Los

procesos de conminución de los minerales sulfurados de cobre se realizan utilizando molinos de bolas autógenos o semi autógenos. En ambos tipos de molinos los medios de molienda utilizados están constituidos por acero al carbono. Las bolas de acero al carbono interactúan electroquímicamente con los minerales debido a que su potencial electroquímico de reposo es inferior que el de la mayoría de los sulfuros. Al comparar los resultados de los experimentos realizados en agua destilada con los distintos medios de molienda, se observa que la recuperación de la enargita con molienda en seco en un mortero cerámico es superior en torno a 10 puntos porcentuales con respecto a las mismas condiciones experimentales, pero con el mineral molido en húmedo con bolas de acero al carbono. De la misma forma, cuando el medio acuoso es agua de mar, la recuperación de enargita en el rango de pH inferior a 10 también disminuye en un valor cercano a 10 puntos porcentuales cuando se utilizan bolas de acero al carbono. Es conocido que el contacto entre especies con diferente potencial electroquímico de reposo genera una interacción del tipo galvánica. Este tipo de interacción se produce cuando existe contacto entre dos fases sólidas en la que una actúa como ánodo y la otra como cátodo, por lo que será más favorable cuando exista una mayor diferencia en el potencial de reposo entre ambas fases. El medio de molienda empleado tiene incidencia directa en la flotación de los minerales, sobre todo si son altamente reactivos como las bolas de acero al carbono (Huang and Grano, 2006). Para la flotación de calcopirita, medios de molienda de acero al carbono resultan en una baja en la recuperación respecto a medios de molienda de acero inoxidable en presencia y ausencia de colector (Rao et al., 1976). Este comportamiento fue atribuido a la presencia de hidróxidos de hierro en la superficie de la calcopirita inducida por la oxidación anódica del acero al carbono tal como se aprecia en la Figura 22 (Rao and Natarajan, 1988). En particular, la molienda de minerales sulfurados con bolas de acero al carbono en medio acuoso provoca la liberación de iones férricos a la solución.

En condiciones alcalinas y en presencia de oxígeno, el ion ferroso presente en la pulpa puede formar hidróxidos e iones férricos como se indica en las Ecuaciones 28, 29 y 30. También, el oxígeno puede actuar como agente catódico para las reacciones electroquímicas que suceden en la pulpa según la ecuación 31. Los hidróxidos formados por los iones férricos son hidrofílicos y provocan el recubrimiento de la superficie de la calcopirita lo que provocará una disminución en su recuperación (Li and Iwasaki 1992).



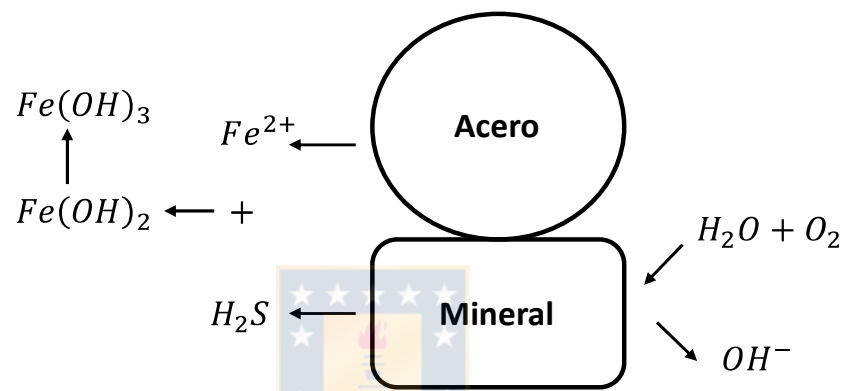


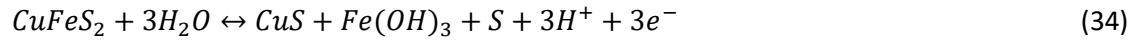
Fig. 22. Esquema de la interacción galvánica entre las bolas de acero al carbono y un mineral sulfurado (Modificado de Rao and Natarajan, 1988).

También se ha demostrado que una serie de reacciones químicas presentes en una pulpa de mineral pueden consumir parte del oxígeno presente en este sistema y además generar como producto de reacción agentes oxidantes. Nooshabadi y Rao (2013) demostraron que las reacciones 32 y 33 ocurren cuando la calcopirita natural es molida en húmedo con bolas de acero al carbono para formar una pulpa.

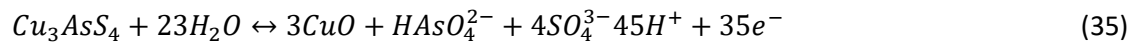


La reacción 33 muestra que la formación de peróxido de hidrógeno depende tanto del radical súper óxido como la concentración de protones, por lo que se propone que esta reacción

química tendría lugar en medio alcalino a nivel superficial provocada por la presencia de protones que aparecen como producto de la oxidación de la calcopirita en medio alcalino. Diversos investigadores han estudiado el comportamiento superficial de la calcopirita y han demostrado que en un medio con pH alcalino, la descomposición de este mineral es como sigue:



Análogamente, en condiciones alcalinas, la descomposición e la enargita está representada por la ecuación 35.



Debido a que son reacciones del tipo oxidación-reducción, existe una alteración del potencial electroquímico de la pulpa cuando estas suceden y que depende de la concentración de los iones involucrados. Luego al desarrollar las ecuaciones de Nernst para la semirreacción de reducción de la calcopirita y la semi reacción de reducción de la enargita a 25°C se obtiene una relación directa entre la variación del potencial electroquímico y el pH.

$$E_h = 0.536 - 0.059pH \quad (36)$$

$$E_h = 1.685 \cdot 10^{-3} \log[HAsO_4^{2-}] + 6.743 \cdot 10^{-3} \log[SO_4^{2-}] - pH \quad (37)$$

En consideración a las ecuaciones 36 y 37, el potencial electroquímico disminuirá al aumentar el pH tanto para la calcopirita como para la enargita, de acuerdo con lo descrito en las Figuras 18, 19, 20 y 21. Además, el consumo de oxígeno disuelto es causado por la interacción entre la semi reacción de reducción del oxígeno con las semi reacciones de la calcopirita y enargita. En efecto, Tolum y Kitchener (1964) encontraron que el oxígeno es indispensable como componente reductor de las reacciones electroquímicas ocurridas en la superficie de los sulfuros. En conclusión, a partir de las pruebas de laboratorio se determinó que la disminución en la recuperación que experimenta la enargita cuando se utilizan bolas de acero al carbono respecto de la utilización de mortero cerámico se debe principalmente a la formación de hidróxidos de hierro en la superficie del mineral.

El aspecto más significativo de la utilización de agua de mar en los procesos de flotación, es su efecto depresor sobre algunos minerales cuando el pH es superior a 9. La Figura 23 muestra el comportamiento de la enargita y la calcopirita cuando ambas son flotadas en agua de mar, en un intervalo de pH entre 8 y 11.5. Se observa que cuando el pH de la pulpa es superior a 10, tanto la enargita como la calcopirita experimentan una disminución drástica en su recuperación. La similitud en la disminución de flotabilidad de ambos minerales sugiere que los mecanismos depresores de la calcopirita se replican en la enargita. La flotación de sulfuros de cobre en agua de mar ha sido ampliamente estudiada por diversos autores (Castro et al., 2012; Hirajima et al. 2016; Jeldres et al., 2017). Estos investigadores, han demostrado que la calcopirita es depresada en agua de mar en condiciones altamente alcalinas. Un caso de particular interés es el presentado por Hirajima et al. (2016), quienes demostraron que la recuperación de calcopirita es afectada fuertemente por los iones calcio y magnesio cuando el pH es superior a 9.

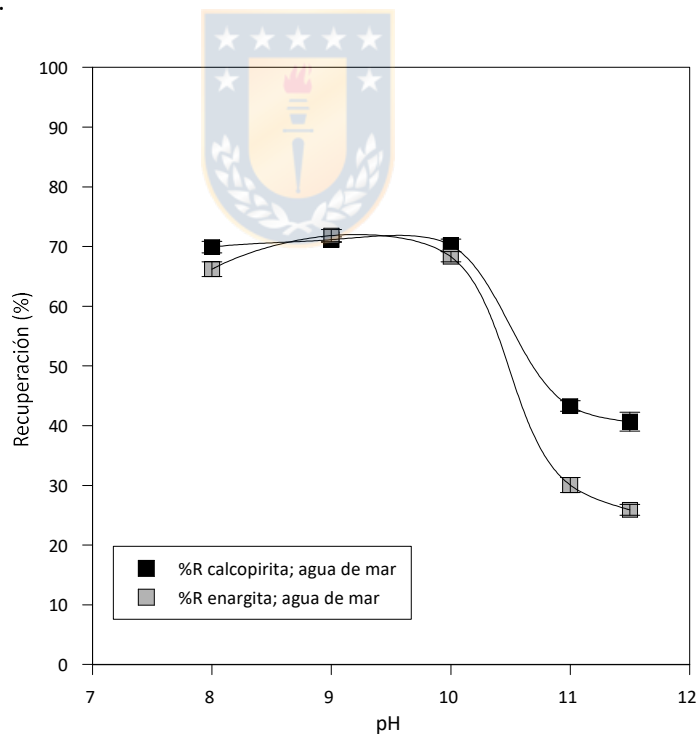


Fig. 23. Recuperación de calcopirita y enargita en agua de mar en función del pH.

Para comprender el comportamiento de la enargita en agua de mar a $\text{pH} > 10$, primero es necesario conocer cómo actúan los iones secundarios de esta solución acuosa bajo distintas

condiciones de alcalinidad. El agua de mar es una solución acuosa compuesta por cationes y aniones que están presentes en ella con distinta concentración. De las especies formadoras del electrolito, la más abundante es el anión cloro, seguida de los cationes secundarios Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ . Diversos autores han reportado que la disminución en la recuperación de sulfuros como calcopirita y molibdenita en agua de mar, se debe a efectos en la doble capa eléctrica, la formación de coloides y el comportamiento amortiguador de pH (buffer). En consecuencia, resulta de gran interés cuantificar el efecto de los iones secundarios sobre la recuperación de la enargita. Para esto se prepararon electrolitos conteniendo cada uno de los iones secundarios mencionados anteriormente, con la concentración característica que tienen en el agua de mar según lo descrito en la sección 2.3.

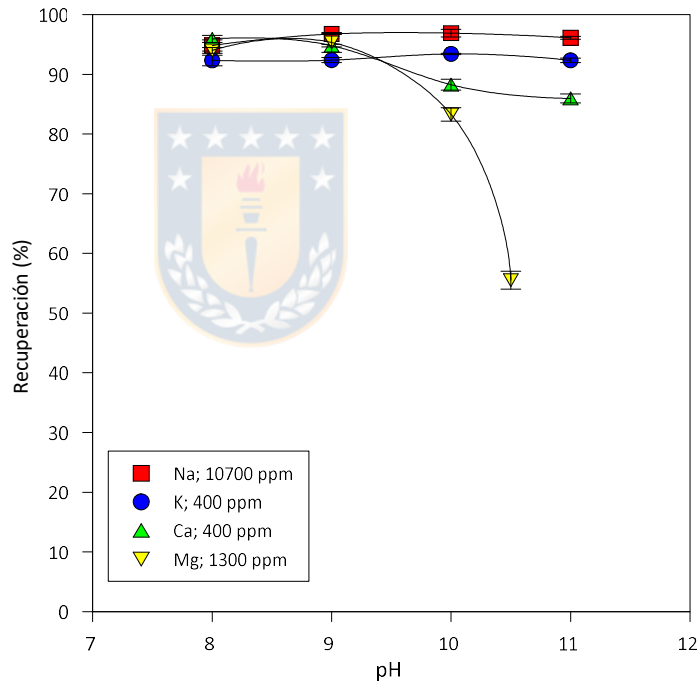
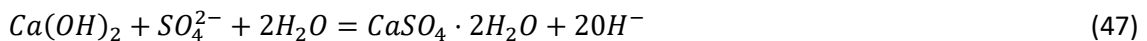


Fig. 24. Recuperación de enargita versus pH en solución acuosa de calcio sodio potasio y magnesio. 25 ppm de PAX, 30 ppm de MIBC.

La Figura 24 muestra la recuperación en función del pH de la enargita cuando es flotada en un electrolito compuesto por agua destilada y cada uno de los iones secundarios del agua de mar. Los resultados muestran que existe una marcada diferencia entre el efecto que ejerce cada uno de los iones en la recuperación de enargita bajo las condiciones experimentales estudiadas.

En el caso del sodio, la recuperación se mantiene constante por todo el rango de pH estudiado, de forma similar a los resultados obtenidos cuando la enargita se flota en agua destilada. Por otro lado, el potasio provoca un detrimento cercano a 5 puntos porcentuales con respecto a la recuperación en agua destilada, pero aún se mantiene constante en condiciones de pH alcalino. Resulta de gran interés el efecto causado por los iones calcio y magnesio en la recuperación de enargita. A diferencia del efecto de los iones sodio y potasio, el calcio y el magnesio muestran una disminución en la recuperación de la enargita a partir de pH 9.

El agua de mar es un electrólito de alta fuerza iónica y está compuesta por una gran cantidad de iones que están presentes en diferente proporción. Por una parte, la presencia de carbonatos, bicarbonatos y boratos genera un efecto buffer característico de este tipo de agua y por otro lado los iones secundarios como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , y CO_3^{2-} pueden formar precipitados coloidales en función del pH del medio. Las reacciones químicas que describen el comportamiento de estos iones en un sistema acuoso se describen a continuación (Castro, 2012):





En efecto, las reacciones anteriores muestran que en presencia del ion hidroxilo se formarán una serie de precipitados con los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , específicamente, aparecerán hidróxidos de calcio (ecuación 43) e hidróxidos de magnesio (ecuación 45). Si se considera el principio de Le'Chatelier para las ecuaciones 42, 43 y 45, se tiene que al aumentar la concentración de cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , el equilibrio de las reacciones mencionadas se desplazará hacia la derecha. Luego, cuando se aumenta el pH en un sistema existirá un aumento proporcional de la concentración de iones hidroxilo, y por lo tanto, se desplazará el equilibrio de 43 y 45 a la derecha, propiciando la formación de los precipitados de calcio y magnesio.

Siguiendo este razonamiento se construyeron los diagramas de potencial electroquímico versus pH para el calcio y el magnesio en agua que se muestran en la Figura 25. De aquí resulta evidente que el hidróxido de magnesio se encuentra en estado sólido cuando el pH es superior a 10 y bajo un amplio rango de potencial electroquímico. Por otro lado, para lograr la hidrólisis del calcio es necesario llevar el pH de la solución acuosa a 11 o superior.

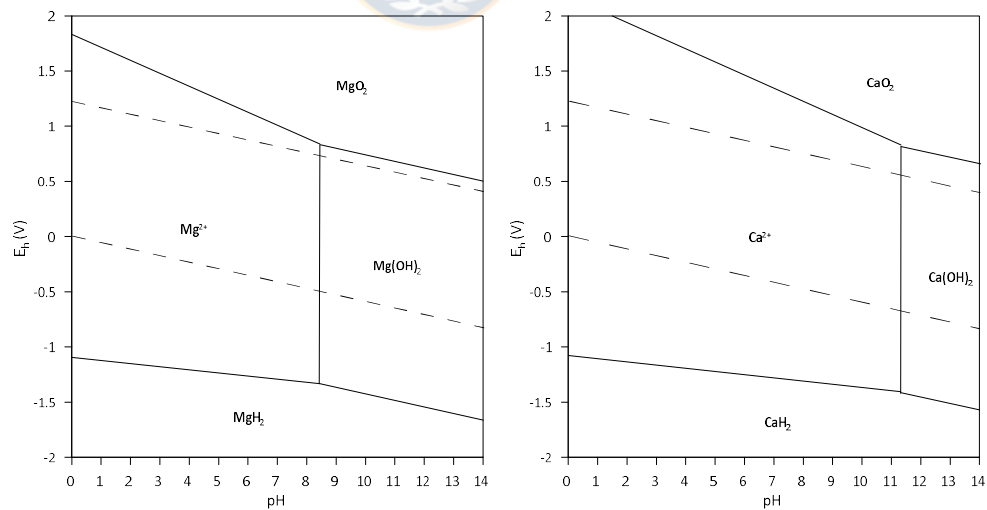


Fig. 25. Diagramas de Pourbaix para el calcio (derecha) y el magnesio (izquierda) en agua (Software HSC 6.0).

Es de esperar entonces que estos precipitados formados por los iones secundarios presentes en el agua de mar interactúen con los minerales presentes en la flotación, provocando alteraciones a nivel superficial generando una baja considerable en la recuperación como se

puede apreciar en las Figura 24. Las estimaciones anteriores han sido realizadas asumiendo que el agua de mar es un sistema aislado, es decir, se consideraron sólo los iones que están presentes en el agua de mar con sus respectivas concentraciones. Por otro lado, cuando en el sistema hay presencia de gran cantidad de iones, los equilibrios de las especies formadas pueden ser alterados por la serie de reacciones que se llevarán a cabo entre los nuevos componentes del sistema.

Para el caso de la enargita se espera que, bajo las condiciones de pH y potencial electroquímico de la pulpa, exista disolución de iones arsénico, iones de cobre y diversas especies de azufre desde la superficie del mineral, y también se espera la liberación de iones hierro al sistema por parte de las bolas de acero al carbono. Es necesario entonces conocer cómo el calcio y el magnesio interactúan con los complejos iónicos generados a partir de la enargita cuando es sometida a las distintas condiciones de potencial electroquímico y pH del sistema. Por otro lado, los estados de oxidación que puede presentar el arsénico en la naturaleza son As^{-3} , As^{+3} y As^{+5} . De estos iones, los más comunes son el arsénico trivalente As^{+3} y el arsénico pentavalente As^{+5} . El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controlados fundamentalmente por la electroquímica y pH del sistema. Como aproximación, en condiciones oxidantes el estado As^{+5} predomina sobre As^{+3} , encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 7), mientras que a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . Otros factores, como la concentración de determinados elementos, también controlan la especiación de arsénico. Por ejemplo, en presencia de concentraciones altas de azufre, predominan las especies acuosas de azufre y arsénico. Si en ese caso se establecen condiciones reductoras y ácidas, precipitarán sulfuros de arsénico.

El calcio y el magnesio interactúan con el arsénico para formar diversos complejos inorgánicos en función de las condiciones químicas y electroquímicas del sistema en el cual se encuentren presentes. Diversos autores plantean la formación de complejos inorgánicos. Guerin (1941) propuso la formación de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ así como Voigt y Brantley (1996) propusieron la formación de la especie $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Desde otra perspectiva, diversos autores proponen que la precipitación del arsénico en una solución acuosa con metales alcalinos será a partir de la formación de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Sillen and Martell, 1964; Sadiq et al., 1983; Golovnev and Egizaryan, 1994). Estas afirmaciones pueden ser confirmadas al construir los diagramas de potencial electroquímico y pH que describen las zonas donde las diferentes especies estarán en

forma de precipitados sólidos y de los diagramas de distribución de especies para el ion arseniato. La Figura 26 muestra las zonas de estabilidad de los precipitados formados por los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} con el anión arseniato bajo distintas condiciones de pH. Se observa que en las condiciones en que se realizaron las pruebas de microflotación de enargita en agua de mar precipitará el calcio y el magnesio con el ion arseniato.

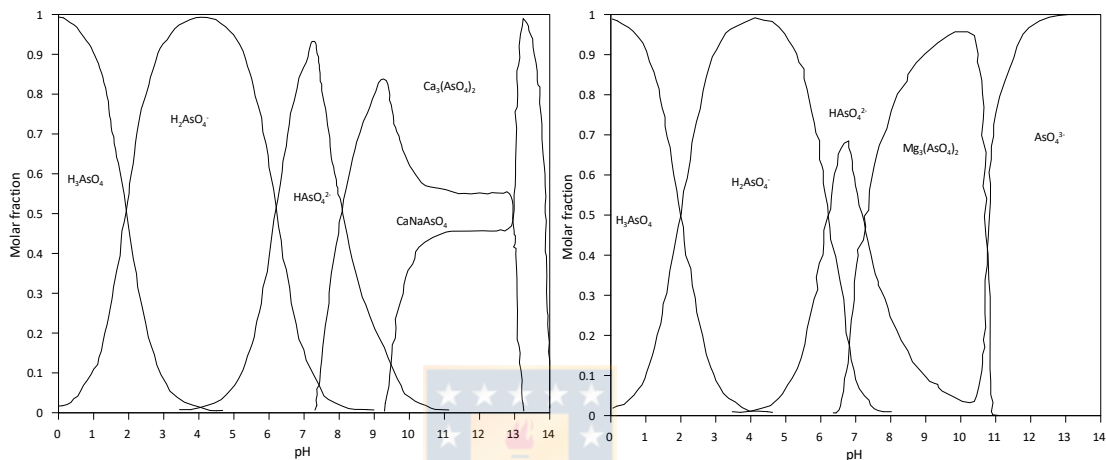


Fig. 26. Distribución de especies de arseniato en agua de mar para (a) Ca^{2+} y (b) Mg^{2+} (adaptado de Raposo et al. 2004).

Las Figuras 27 y 28 muestran los diagramas de Pourbaix para el sistema As-Ca- H_2O y para el sistema As-Mg- H_2O con concentraciones de 1 M. En el diagrama del sistema As-Ca- H_2O de la Figura 28, existen 2 zonas de estabilidad bien definidas para los precipitados propuestos en un rango de pH entre 5 y 14, y un intervalo de potencial electroquímico entre 1.5 y -0.5V. Para el sistema As-Mg- H_2O de la Figura 28, se observa que el precipitado será estable en un rango de pH superior, aunque el intervalo de potencial electroquímico disminuye con respecto a lo que sucede para el caso del calcio. Por otro lado, cuando en el sistema hay presencia de Fe, como es el caso de la molienda en húmedo con bolas de acero al carbono, no existe una alteración sustantiva de la zona de estabilidad de los precipitados de calcio y magnesio, sin embargo, aparecen nuevos complejos formados con el hierro como se puede observar en los diagramas de los sistemas As-Ca-Fe- H_2O y As-Mg-Fe- H_2O de las Figuras 29 y 30.

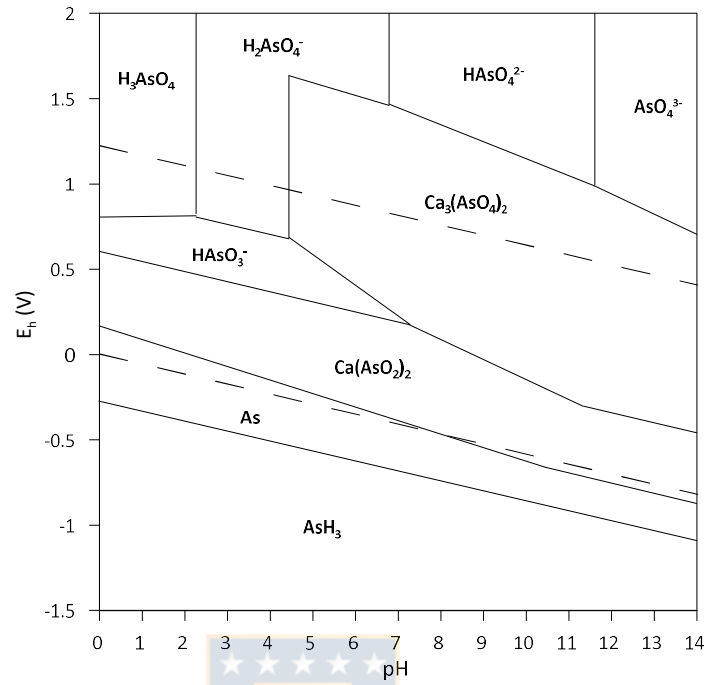


Fig. 27. Diagrama de Pourbaix pH a 25°C para el sistema As-Ca-H₂O (Software HSC 6.0).

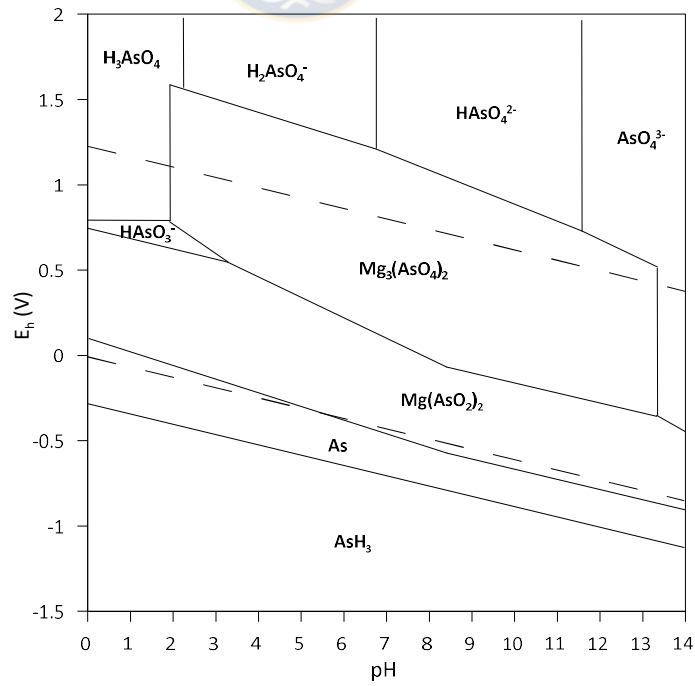


Fig. 28. Diagrama de Pourbaix a 25°C para el sistema As-Mg-H₂O (Software HSC 6.0).

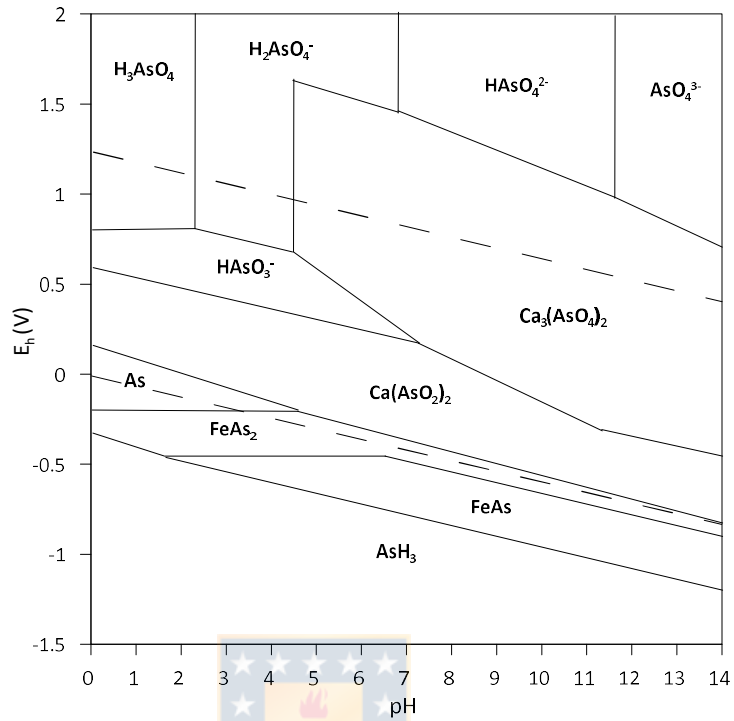


Fig. 29. Diagrama Pourbaix a 25°C para el sistema As-Ca-Fe-H₂O (Software HSC 6.0).

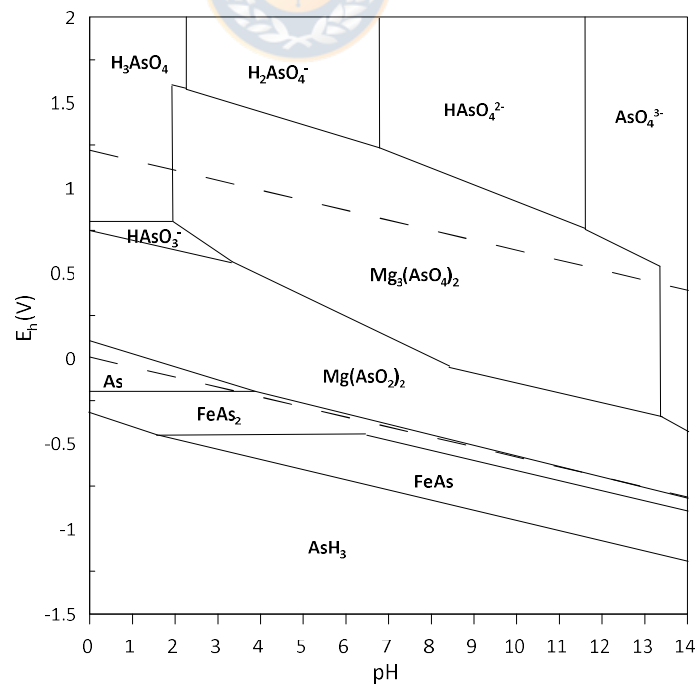


Fig. 30. Diagrama Pourbaix a 25°C para el sistema As-Mg-Fe-H₂O (Software HSC 6.0).

El potencial zeta permite predecir el comportamiento coloidal de sistemas particulados. Indica el signo de la carga eléctrica superficial de un mineral. Partículas con valores de potencial zeta opuesto tenderán a agregarse y aquellas de signo igual se repelerán. Colectores catiónicos se adsorberán en partículas de potencial zeta negativo. La Figura 31 muestra el potencial zeta de la enargita medido por electroforesis cuando se utiliza agua Milli-Q y electrolitos de calcio y magnesio con concentración 0.01 M. Los resultados muestran que cuando se utiliza agua Milli-Q para formar la suspensión de mineral, el potencial zeta de la enargita es negativo en todo el rango de pH estudiado y disminuye a medida que aumenta el pH. Estos resultados concuerdan por lo descrito por Castro y Baltierra (2005). Por otra parte, para el caso de electrolito de magnesio, también hay dos cambios de signo en el valor potencial y máximo a pH 11. El valor del potencial zeta máximo en estas condiciones también coincide con la recuperación mínima obtenida en las pruebas de flotación en agua de mar a pH 11, aún más, la zona de estabilidad de los precipitados de hidróxidos de calcio y carbonatos y complejos propuestos por Raposo et al. (2004) se encuentra en estos valores de pH. Finalmente, los resultados de las pruebas en el electrolito de calcio también mostraron un aumento en el potencial zeta de la enargita en todo el rango de pH estudiado y además se aprecian dos valores de pH donde hay punto isoeléctrico. De acuerdo con estos resultados, existe la aparición de especies en la superficie de la enargita que cambian las propiedades de la superficie a un pH mayor que 10, en concordancia con las condiciones bajo las cuales precipita el calcio y magnesio según lo descrito por raposo et al. (2004) y por los diagramas de Pourbaix de las Figuras 27-30.

Para confirmar la formación de precipitados, se realizaron análisis SEM-EDS a la superficie de la enargita, acondicionada en agua de mar a pH 9 y 11 en ausencia de colector. La Figura 32 y las Tablas 3 y 5 muestran que los resultados obtenidos cuando la muestra es preparada sin colector a pH 9 aparece una concentración de arsénico, cobre y azufre en proporciones similares a la de la enargita. Los análisis de los puntos 1 y 2 de la enargita acondicionada a pH 11 revelan la presencia de oxígeno, magnesio y calcio. La aparición de estos elementos está relacionada con la adsorción de productos de hidrólisis como los hidróxidos de calcio y magnesio entre otros. En ese sentido, la aparición de especies hidrofílicas sobre la superficie de la enargita sería la causante de la drástica disminución en la recuperación en agua de mar cuando el $\text{pH} > 10$.

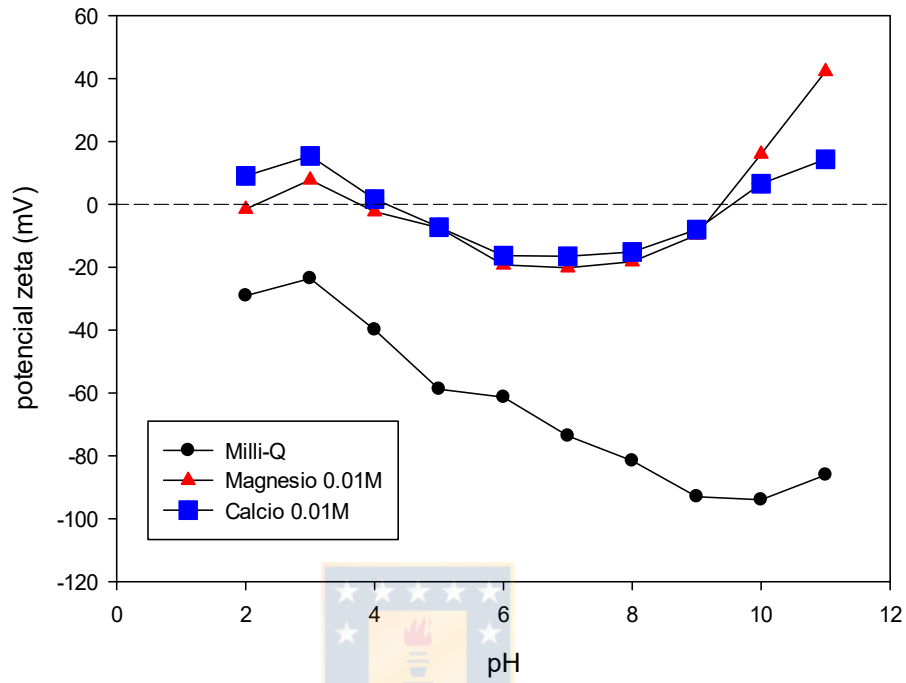


Fig. 31. Potencial zeta de la enargita en función del pH en agua con diferentes iones.

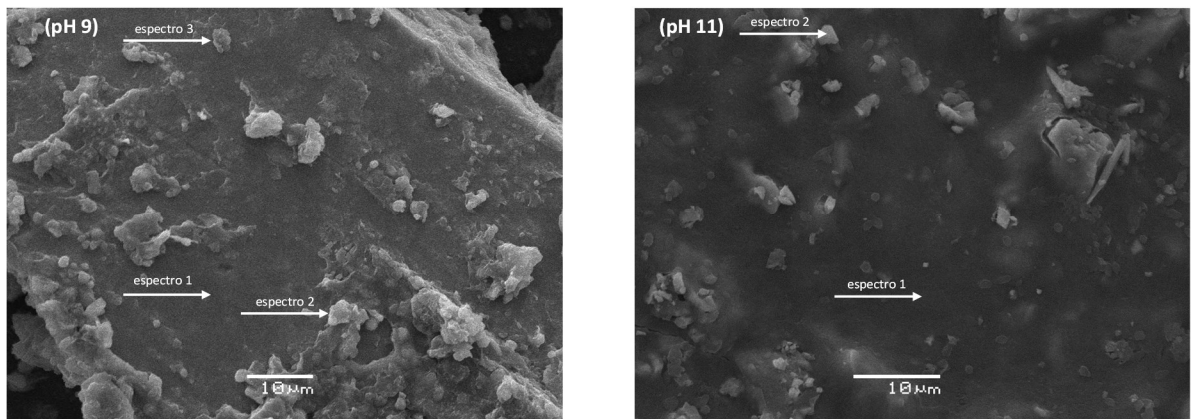


Fig. 32. Micrografías SEM de enargita acondicionada en agua de mar a pH 9 y 11 sin colector.

Tabla 4. Análisis EDS a pH 9 sin colector.

pH 9			
Elemento (%)	espectro 1	espectro 2	espectro 3
<i>Cu</i>	41.15	44.85	45.01
<i>As</i>	37.44	38.41	36.92
<i>S</i>	17.42	16.71	18.07

Tabla 5. Análisis EDS a pH 11 sin colector.

pH 11		
Elemento (%)	espectro 1	espectro 2
<i>O</i>	66.67	18.08
<i>Na</i>	3.52	41.15
<i>Mg</i>	18.46	3.66
<i>S</i>	1.44	14.49
<i>Cl</i>	6.42	0.71
<i>Cu</i>	1.49	15.83
<i>Ca</i>	0.00	0.14
<i>As</i>	0.00	5.93

Considerando que las interacciones de los cationes magnesio y calcio con la superficie de la enargita causan un efecto depresor en este mineral, una posible opción para evitar este efecto negativo es tratar el agua de mar antes de su uso en la flotación. Castro (2010) propuso un método que consiste en remover los iones calcio y magnesio presentes en el agua de mar a través de la precipitación de complejos hidrolizados de estos cationes ajustando el pH de la solución acuosa a 11. La Figura 33 muestra la recuperación de enargita en agua de mar natural y en agua de mar pre tratada según el método descrito por Castro (2010). Los resultados indican que a valores de pH de 8 y 9, no existen diferencias en la recuperación en ambos medios acuosos, mientras que a pH 11 la recuperación de enargita es mucho mayor en el agua de mar pre tratada.

Estos resultados refuerzan la idea de que los compuestos de Mg y Ca hidrolizados se adsorben en la superficie de la enargita y causan un efecto depresor.

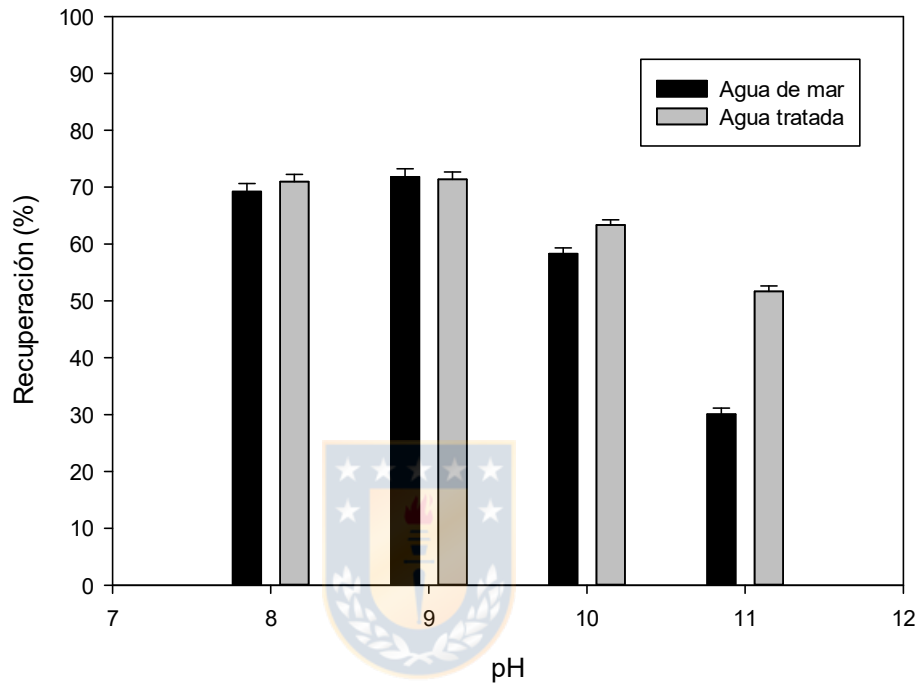


Fig. 33. Recuperación de enargita en función del pH en agua de mar natural y pretratada. 25 ppm PAX 30 ppm MIBC.

4.2 Efecto del potencial electroquímico en la flotación

La enargita es una sulfosal de cobre arsénico, que presenta una respuesta similar que la calcopirita a los colectores tiólicos en los procesos convencionales de flotación. La presencia de enargita en el pórfido repercutirá negativamente en las características del concentrado, generando penalizaciones económicas e incumplimiento de las normas ambientales. Por esta razón, encontrar alternativas efectivas para la separación selectiva de la enargita de los concentrados de cobre es un objetivo a cumplir. Un método promisorio para lograr la separación selectiva de la enargita de los concentrados calcopiríticos por flotación es la modificación superficial de los minerales a través del control del potencial electroquímico de la pulpa. Diversos autores a través de la construcción de diagramas de Pourbaix y estudios

voltamperométricos han demostrado que existe correlación entre el potencial electroquímico de la pulpa y la flotación de sulfuros. Se ha estudiado el efecto del control del potencial electroquímico para lograr la flotación sin colector de minerales sulfurados como; calcopirita, calcosina, galena y esfalerita entre otros. La característica principal asociada al control de E_h es la formación de azufre elemental a partir de la disociación de las superficies de estos minerales (Heyes and Trahar, 1984; Woods, 2003; Guo and Yen, 2005). Es necesario entonces estudiar el comportamiento de la enargita en flotación cuando la pulpa formada por este mineral y agua de mar es sometida a control de potencial electroquímico utilizando agentes oxidantes y reductores.

4.2.1 Efecto del control del potencial electroquímico en la recuperación de enargita

La Figura 34 muestra la recuperación de enargita y calcopirita a distinto potencial electroquímico usando una solución buffer pH 10. Los resultados muestran que la recuperación de la enargita es cercana a 90% en un rango de potencial electroquímico entre -100 y 500 mV, sin embargo, en condiciones reductoras inferiores a -150 mV y en condiciones oxidantes a $E_h > 400$ mV, la recuperación de enargita disminuye. Por otra parte, la recuperación de calcopirita permanece cercana a 75% en un rango de E_h entre -200 y 200 mV. Además, la recuperación de la calcopirita comienza a decaer a valores de potencial electroquímico inferiores que la recuperación de enargita cuando ambos minerales son acondicionados en el rango de potencial electroquímico oxidante. Todos los resultados mostrados en la Figura 34 concuerdan con los reportados por Guo y Yeng (2005) y son la base para estudiar la separación selectiva entre enargita y calcopirita a través del control del potencial electroquímico y pH de la pulpa.

Las Figuras 35 y 36 muestran la recuperación de enargita cuando es flotada en agua fresca a distinto potencial electroquímico en ausencia y presencia de colector a pH 9 y 11, y con molienda en seco en mortero cerámico. Se observa que la recuperación de enargita a pH 9 es superior a 80% cuando el potencial electroquímico del sistema está entre 0 y 300 mV. Sin embargo, cuando las condiciones son altamente oxidantes o reductoras, la recuperación de enargita decrece drásticamente. De igual forma, cuando el pH del sistema es 11 existe una meseta entre 0 y 300 mV en la que la recuperación del mineral es igual o superior 90%. En ausencia de colector la flotabilidad de la enargita es baja para todas las condiciones de potencial electroquímico y pH estudiadas. Este comportamiento es debido a que la enargita es un mineral parcialmente hidrofóbico y requiere de un reactivo externo para ser flotada.

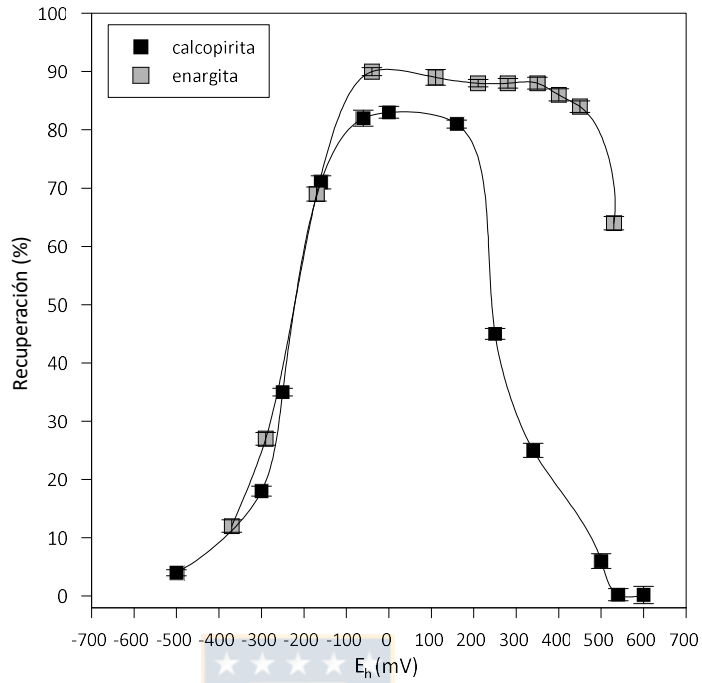


Fig. 34. Recuperación de enargita y calcopirita en una solución buffer a pH 10. 25 ppm PAX, 30 ppm MIBC.

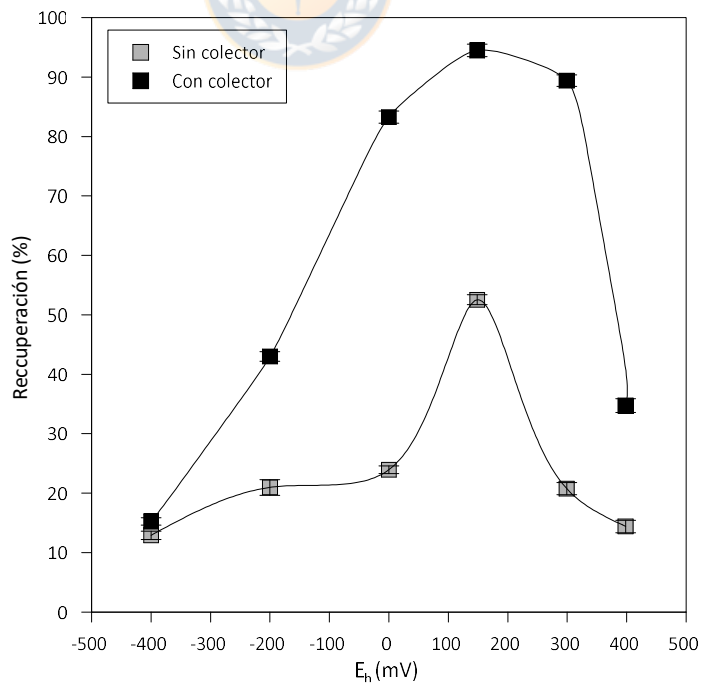


Fig. 35. Recuperación de enargita en agua fresca a distintas condiciones de potencial electroquímico en presencia y ausencia de PAX. pH 9, 30 ppm MIBC, 25 ppm PAX.

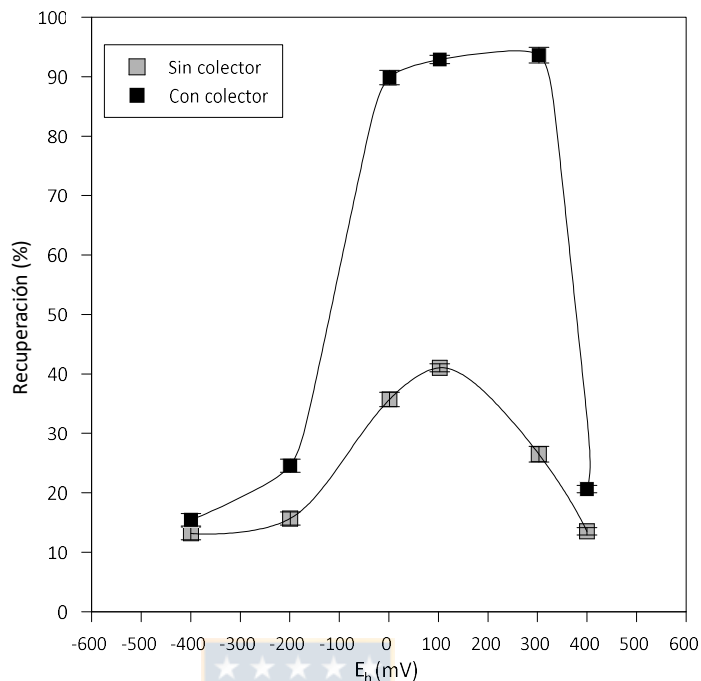


Fig. 36. Recuperación de enargita en agua fresca a distintas condiciones de potencial electroquímico en presencia y ausencia de PAX. pH 11, 30 ppm MIBC, 25 ppm PAX.

4.2.2 Efecto del control del potencial electroquímico en flotación de enargita en agua de mar

Para estudiar el efecto del control del potencial electroquímico de la pulpa sobre la flotación de enargita y calcopirita en agua de mar, se realizaron pruebas de microflotación a pH 9 y 10.5 con control de potencial electroquímico. La Figura 37 muestra la recuperación de enargita y calcopirita en agua de mar a pH 9 a distintos valores de potencial electroquímico. La recuperación de la calcopirita comienza a disminuir a 200 mV, a diferencia de lo que ocurre con la enargita cuya recuperación disminuye cuando el potencial de la pulpa es superior a 0 mV. Además, la recuperación de calcopirita es similar a la de enargita cuando el potencial electroquímico es superior a 200 mV. La Figura 38 muestra la recuperación de enargita y calcopirita en función del potencial electroquímico a pH 10.5. La recuperación de enargita y de calcopirita en todo el rango de E_h estudiado es inferior al 30%. La enargita presenta una recuperación aún menor que la calcopirita, con un máximo de 25% a 240 mV. Estos resultados concuerdan por lo descrito por Hirajima et al. (2016) y Yepsen et al. (2019) sobre la

recuperación en pruebas de microflotación de enargita y calcopirita en agua de mar a $\text{pH} > 9$ sin control de potencial electroquímico.

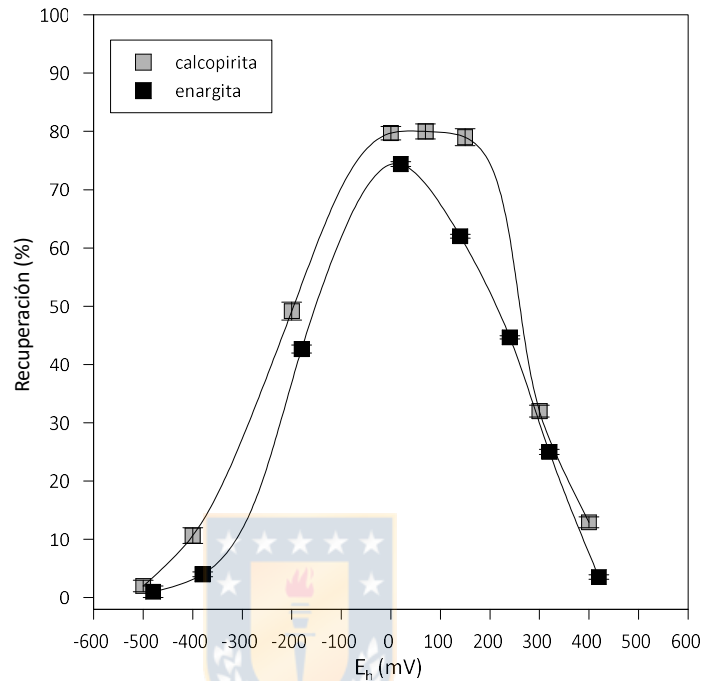


Fig. 37. Recuperación de enargita y calcopirita en función de E_h en agua de mar a $\text{pH} 9$ usando 25 ppm de PAX y 30 ppm de MIBC.

Si se comparan los resultados en agua de mar de la Figura 38 con los de agua fresca de la Figura 36, se observa que existe una disminución en la recuperación de enargita cuando se utiliza agua de mar. Además, en agua de mar la recuperación de enargita comienza a decaer drásticamente cuando el potencial electroquímico es superior a 100 mV a diferencia de lo ocurrido en agua fresca que se mantiene constante y sobre 90% hasta un E_h de 300 mV. A $\text{pH} 11$ existe una marcada diferencia entre ambos medios acuosos. En agua fresca se mantiene una buena recuperación, mientras que en agua de mar disminuye drásticamente. La baja recuperación debido a la presencia de especies altamente hidrofílicas, a $\text{pH} 10.5$ se favorece debido a la formación de precipitados de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, también, se favorece la formación de arseniatos de calcio y magnesio hidratados.

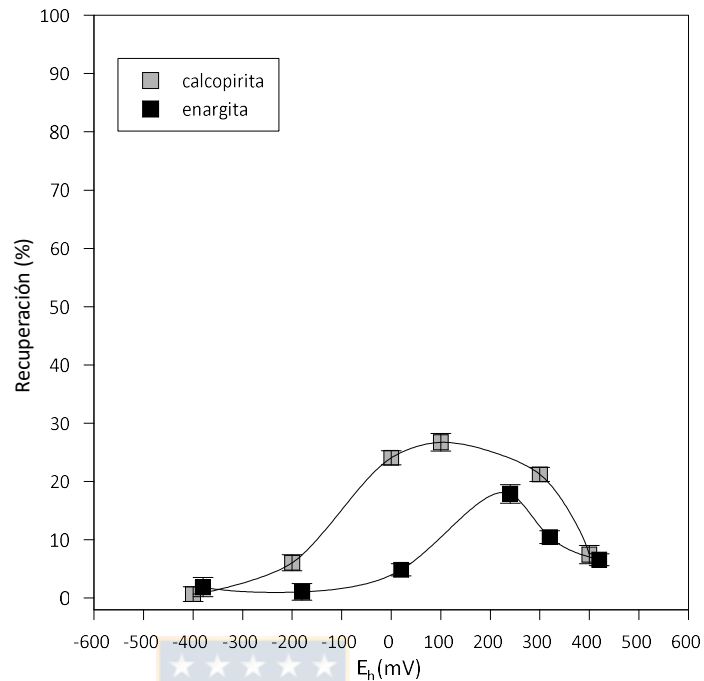


Fig. 38. Recuperación de enargita y calcopirita en función de Eh en agua de mar a pH 10.5 usando 25 ppm de PAX y 30 ppm de MIBC.

La comparación entre los valores de recuperación obtenidos en agua de mar y en solución buffer se muestran en la Figura 39. Los resultados a pH 9 muestran que cuando se usa agua de mar en el proceso de flotación, la recuperación de enargita se ve fuertemente afectada en los rangos reductores y oxidantes del potencial redox de la pulpa, a diferencia de lo observado en la solución buffer. Cuando la pulpa es acondicionada en condiciones oxidantes de potencial electroquímico, la recuperación de enargita en agua de mar disminuye fuertemente para valores de $E_h > 100$ mV. Por otro lado, si el acondicionamiento es realizado en el rango reductor de potencial electroquímico, la recuperación de enargita en agua de mar es inferior que la observada en solución buffer. Resulta interesante que el peak de recuperación en agua de mar es 15 puntos porcentuales inferior que lo obtenido en la solución buffer.

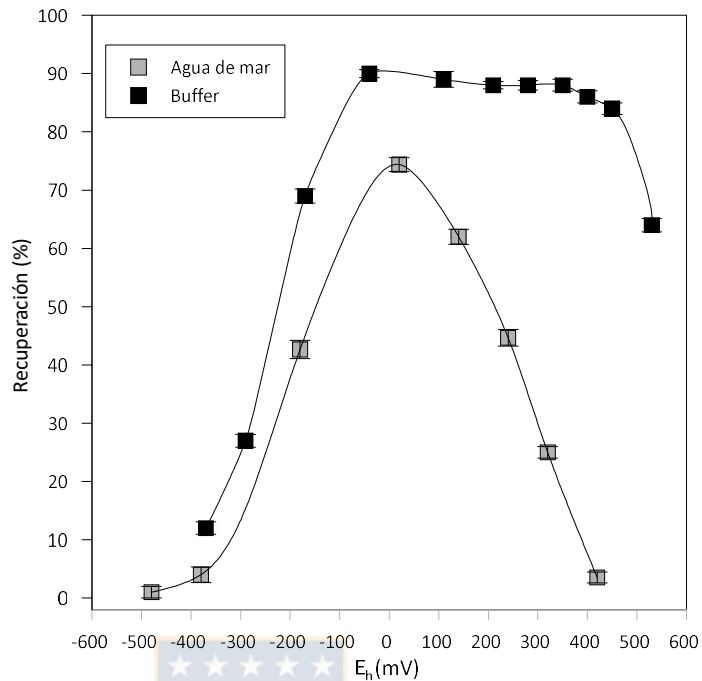


Fig. 39. Recuperación de enargita en función del E_h en agua de mar a pH 9 comparados con recuperación en solución buffer.

Por otra parte, la Figura 40 muestra la comparación entre los resultados obtenidos cuando el proceso de flotación de calcopirita se realiza en agua de mar a pH 9 y en solución buffer. Los efectos del control del potencial electroquímico de la pulpa muestran que tanto en agua de mar como en solución buffer la recuperación de calcopirita es similar en todo el rango de E_h estudiado. Como se ha mencionado en la sección 4.1.2, el calcio y el magnesio son los iones presentes en el agua de mar que más afectan la recuperación de la enargita. La Figura 41 muestra la recuperación de enargita en función del potencial electroquímico usando soluciones acuosas de 1300 ppm de Mg y 300 ppm de Ca a pH 9 y se incluye también los datos obtenidos para la solución buffer a pH 10. Los resultados muestran que la recuperación de enargita es fuertemente afectada en presencia de ambos iones cuando el potencial electroquímico de la pulpa está en el rango oxidante. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos cuando las pruebas se realizaron en agua de mar. Otra observación importante es que el efecto depresor de los iones de calcio es más fuerte que el de los iones de magnesio, a pesar de que la concentración de calcio en la solución es menor.

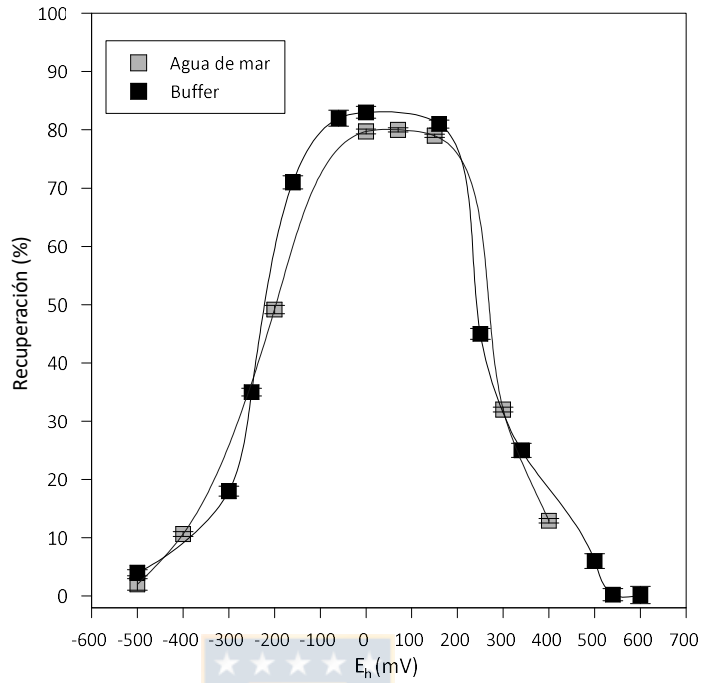


Fig. 40. Recuperación de calcopirita en función del Eh en agua de mar a pH 9 comparados con recuperación en solución buffer.

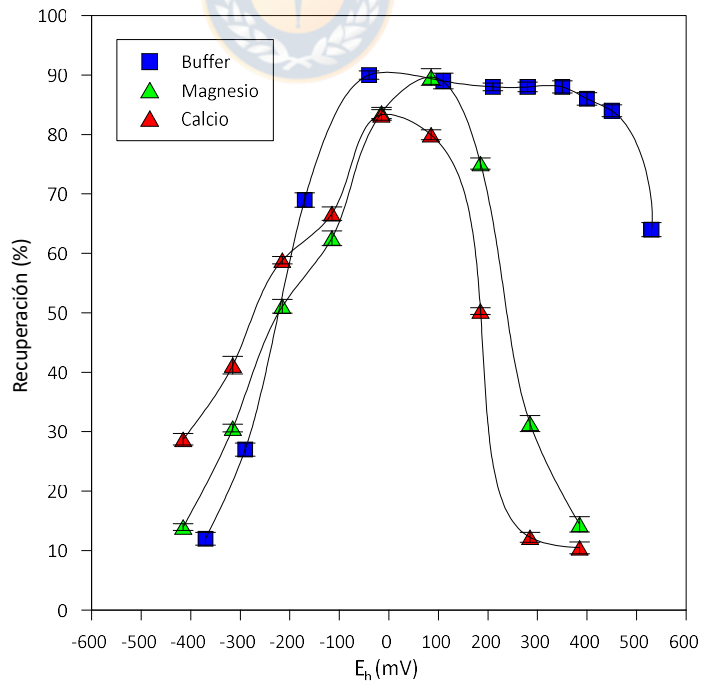


Fig. 41. Recuperación de enargita en función del potencial electroquímico a pH 9 en calcio, magnesio y solución buffer.

La Figura 42 muestra la recuperación de calcopirita en función del potencial electroquímico en presencia de calcio y magnesio a pH 9. Los resultados también indican que la calcopirita es fuertemente depresada en ambas soluciones acuosas en el rango oxidante de potencial electroquímico. En este caso, el ion magnesio tiene un efecto depresor mayor que el ion calcio, a diferencia con lo que ocurre con la enargita.

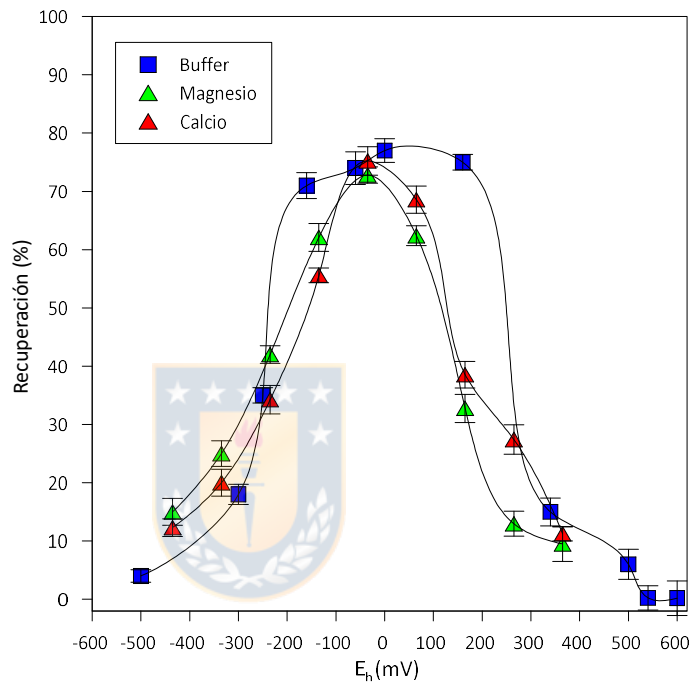


Fig. 42. Recuperación de calcopirita en función del potencial electroquímico a pH 9 en calcio, magnesio y solución buffer.

Otro aspecto importante a considerar para el estudio del efecto del potencial electroquímico sobre la flotación de la enargita en agua de mar es el cambio a nivel superficial que experimenta este mineral cuando es sometido a distintas condiciones de E_h y pH. Para este cometido se realizaron pruebas SEM-EDS a la superficie de la enargita acondicionada a distintas condiciones de potencial electroquímico y pH. La Figura 43 muestra las micrografías SEM de la enargita acondicionada en una solución acuosa de 300 ppm de calcio a pH 9 y potencial electroquímico de -100, 300 y 450 mV. Los resultados muestran que la presencia de precipitados ricos en calcio son detectados en todos los valores de potencial electroquímico estudiado. La Tabla 6 muestra el análisis EDS de la superficie de la enargita de la Figura 43. Los resultados

indican que los precipitados formados a 450 mV tienen una alta concentración de calcio (62.2% Ca, 24.4% O) en comparación con aquellos formados a potenciales más bajos que tienen mayor concentración de oxígeno (18-24% Ca, 63-75% O a -100 y 300 mV).

La Figura 44 muestra las micrografías SEM de la enargita acondicionada en una solución acuosa con 1300 ppm de Mg a pH 9 y E_h de -100, 300 y 450 mV y la Tabla 7 muestra los análisis EDS de la micrografías de la Figura 44. En este caso, no se observa la formación de precipitados de magnesio bajo ninguna de las condiciones experimentales. Por otro lado, cuando el E_h de acondicionamiento es de 450 mV la concentración de oxígeno sobre la superficie del mineral es mayor que para las otras condiciones estudiadas. Este comportamiento puede ser explicado por la formación de óxidos a nivel superficial.

Tabla 6. Resultados EDS de las micrografías de la Figura 43.

Análisis EDS							
Elemento (%)	Imagen A			Imagen B		Imagen C	
	<i>espectro 1</i>	<i>espectro 2</i>	<i>espectro 3</i>	<i>espectro 1</i>	<i>espectro 2</i>	<i>espectro 1</i>	<i>espectro 2</i>
<i>Cu</i>	45.50	2.70	2.00	45.10	6.80	43.90	7.50
<i>As</i>	17.00	1.30	0.00	17.10	3.90	18.00	2.80
<i>S</i>	35.70	3.60	0.00	37.80	8.10	29.90	3.10
<i>Ca</i>	0.00	23.50	22.60	0.00	18.00	0.00	62.20
<i>O</i>	0.00	68.90	75.40	0.00	63.30	8.20	24.40

Tabla 7. Resultados EDS de las micrografías de la Figura 44.

Análisis EDS				
Elemento (%)	Imagen A	Imagen B	Imagen C	
	<i>espectro 1</i>	<i>espectro 1</i>	<i>espectro 1</i>	<i>espectro 2</i>
<i>Cu</i>	44.90	40.40	43.10	42.50
<i>As</i>	18.40	179.00	17.50	16.90
<i>S</i>	36.70	41.70	21.30	25.40
<i>Mg</i>	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>O</i>	0.00	0.00	13.40	15.30

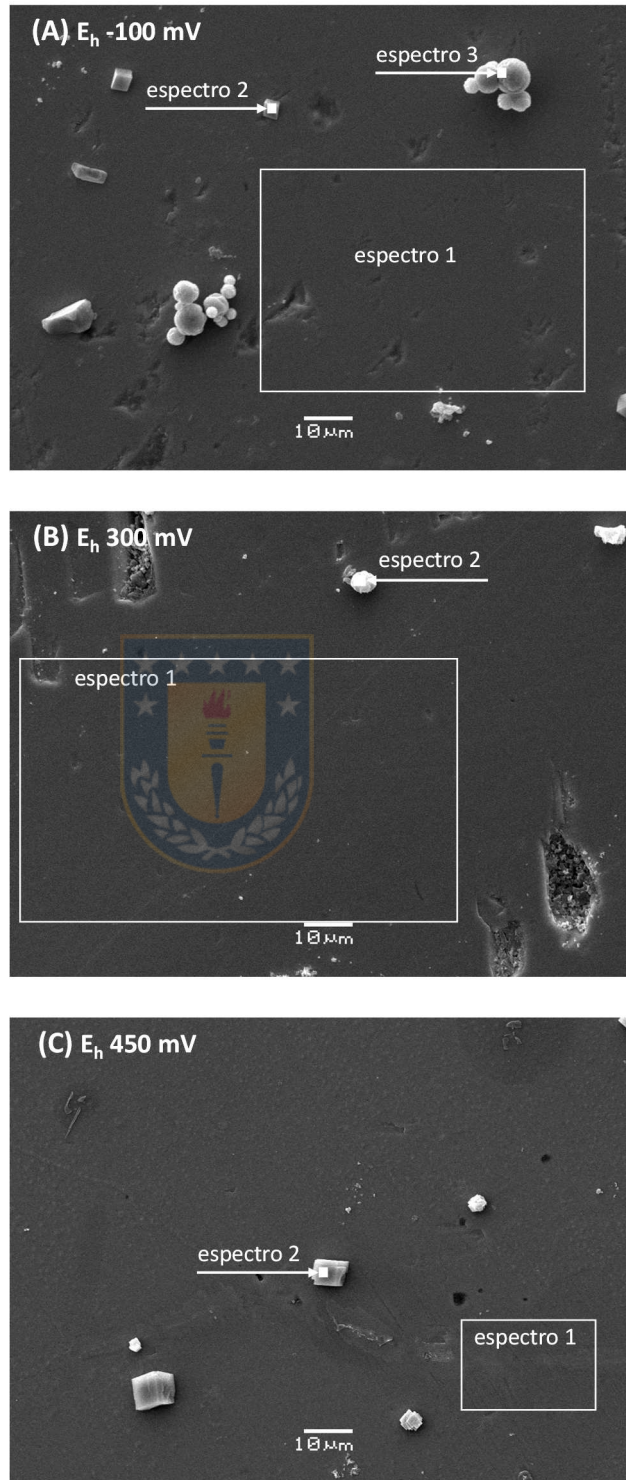


Fig. 43. Micrografía SEM de la superficie de la enargita cuando es acondicionada en solución acuosa de calcio a pH 9 con diferentes condiciones de potencial electroquímico.

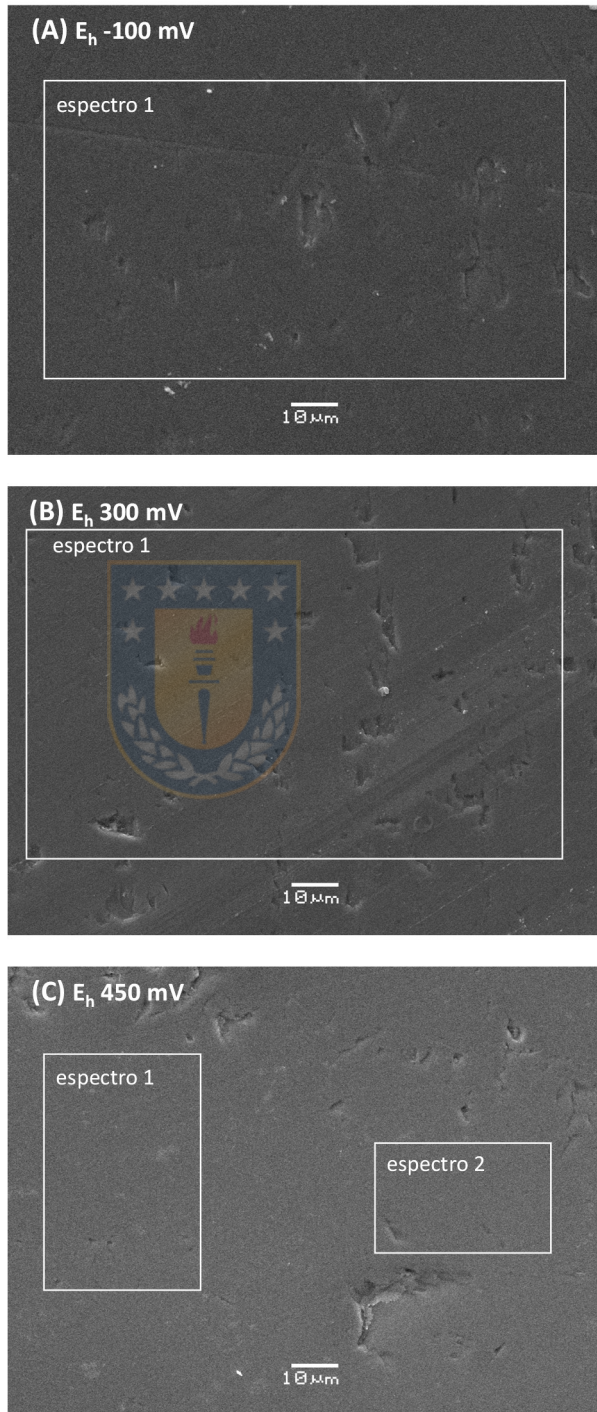
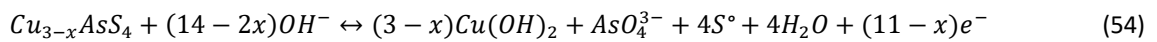
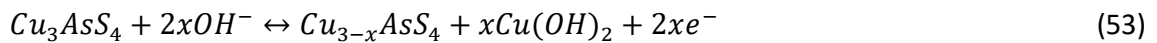
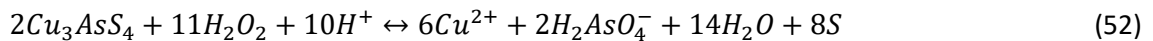
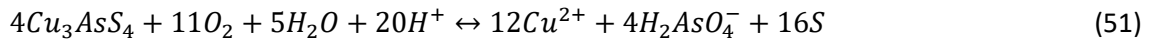


Fig. 44. Micrografía SEM de la superficie de la enargita cuando es acondicionada en solución acuosa de magnesio a pH 9 con diferentes condiciones de potencial electroquímico.

Los resultados presentados en la sección anterior muestran que el comportamiento de la enargita en agua de mar tiene algunas diferencias respecto a lo reportado previamente para la calcopirita y la molibdenita. Diversos autores proponen que la flotación de molibdenita en agua de mar ha mostrado ser afectada por la presencia de magnesio, depresando fuertemente este sulfuro a $\text{pH} > 9.5$. Ellos atribuyen el efecto depresor a las interacciones físicas entre los hidroxicomplejos de magnesio hidrofílicos y la superficie de la molibdenita por un fenómeno tipo slime coating (Castro, 2010; Castro, 2012; Castro et al., 2012). Más tarde se demostró que el efecto depresor que tienen los precipitados de magnesio sobre la molibdenita cuando es flotada en agua de mar a $\text{pH} > 9.5$ podría reducirse con el uso de agentes dispersantes como el hexametáfosfato de sodio (SHMP) (Rebolledo et al., 2017). También se ha propuesto que la adsorción de los iones calcio sobre la superficie de la molibdenita podría depresarla (Chanders and Fuerstenau, 1972). En ese marco, la flotación de calcopirita en agua de mar también se vio afectada por el magnesio cuando el proceso se realizó a $\text{pH} > 9.5$, lo que también se explicó por las interacciones físicas (Hirajima et al., 2016; Li et al., 2018). El efecto del magnesio en este caso también se relacionó con el potencial redox de la pulpa (Ramirez et al., 2018). En definitiva, la mayor parte de los estudios sobre la flotación de molibdenita y calcopirita en agua de mar sugieren que los productos de hidrólisis de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} se adhieren a la superficie de los minerales por medios físicos, lo que explica la depresión observada de estos sulfuros. Sin embargo, el efecto de importantes cationes del agua de mar como el calcio y el magnesio en el comportamiento de flotación de la enargita parece agregar otro mecanismo de adsorción.

La enargita es un tetra-tioarseniato de Cu (I) y en consecuencia las reacciones a nivel superficial para esta especie mineralógica involucran iones arseniatos, tioarseniato y oxotioarseniatos. Por lo tanto, es necesario considerar reacciones de hidrólisis, desprotonación y precipitación para entender como las propiedades superficiales de la enargita y en consecuencia su flotabilidad serán afectadas por los cambios en el potencial electroquímico y pH del sistema (Castro et al., 2005). Sasaki et al. (2010) estudiaron el comportamiento superficial de la enargita y lo compararon con otros sulfuros como la tenantita y la calcopirita, y propusieron las reacciones 51 a 54 para explicar los procesos de oxidación de la superficie de enargita en medio ácido y alcalino. Como se puede ver, las reacciones de disolución, hidrólisis, desproporción y precipitación juegan un papel importante en el comportamiento superficial de la enargita. Por ejemplo, se pueden formar especies hidrofílicas a partir de los productos de la disolución de la enargita como óxidos de cobre que precipitarán en condiciones alcalinas y oxidantes. Las zonas

de estabilidad de las especies formadas a partir de los productos de disolución de la enargita a nivel superficial se muestran en el diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-As-S-H₂O de la Figura 45.



La Figura 46 muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema As-H₂O, donde se observa que a medida que aumenta el pH del sistema en condiciones oxidantes, el H₃AsO₄ se desprotonará hasta llegar a la forma de AsO₄³⁻ en condiciones de alta alcalinidad. Al someter la enargita a condiciones oxidantes en un ambiente alcalino, parte del arsénico se disuelve a la forma de arseniato (AsO₄³⁻) y arseniatos protonados (HAsO₄²⁻), estas especies reaccionan con los iones divalentes del agua de mar para generar los arseniatos de magnesio y calcio. La enargita sometida a oxidación en medio alcalino consumiría el agente oxidante en reacciones de conversión superficial a ion arseniato y formaría un residuo sulfurado que le permitiría conservar su buena flotabilidad. Los metales alcalinos tienen una importante influencia en la interacción del arsénico y su distribución cuando ambos están en solución acuosa. Algunos autores consideran que las especies Ca₃(AsO₄)₂ y Mg₃(AsO₄)₂ son los precipitados que controlan la solubilidad del ion arseniato (Sillen et al., 1964; Sadiq et al., 1983; Golovnev and Egizaryan, 1994). Sin embargo, otros estudios dicen que se formarían precipitados hidratados más estables termodinámicamente como son el caso de Ca₃(AsO₄)₂·10H₂O y Mg₃(AsO₄)₄·8H₂O (Raposo et al., 2004). Estudios previos han mostrado que los iones calcio y magnesio presentes en el agua de mar depresan la enargita y la calcopirita a pH>9 debido a la formación de precipitados hidrofílicos sobre la superficie del mineral, tal como se describe en la sección 4.1.2.

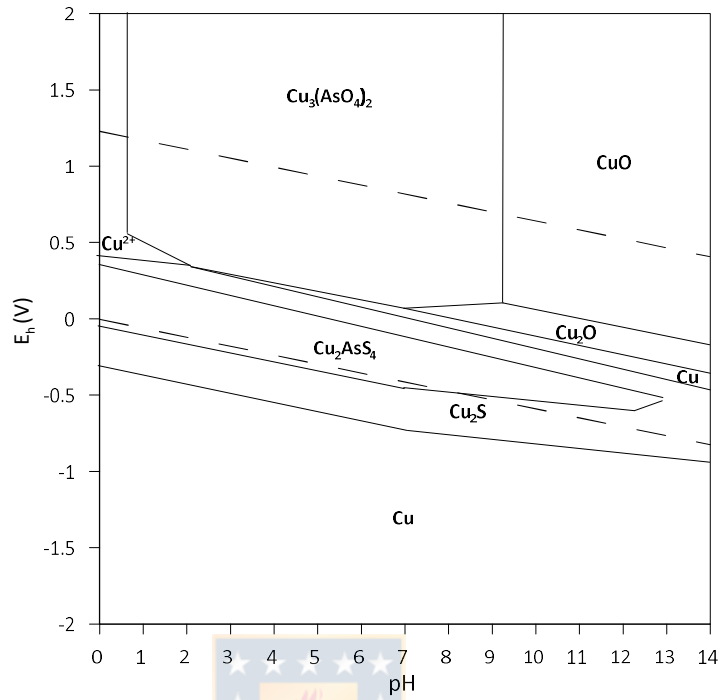


Fig. 45. Diagrama de Pourbaix del Sistema Cu-As-S-H₂O a 25°C y 1M de concentración (modificado de HSC 9.0).

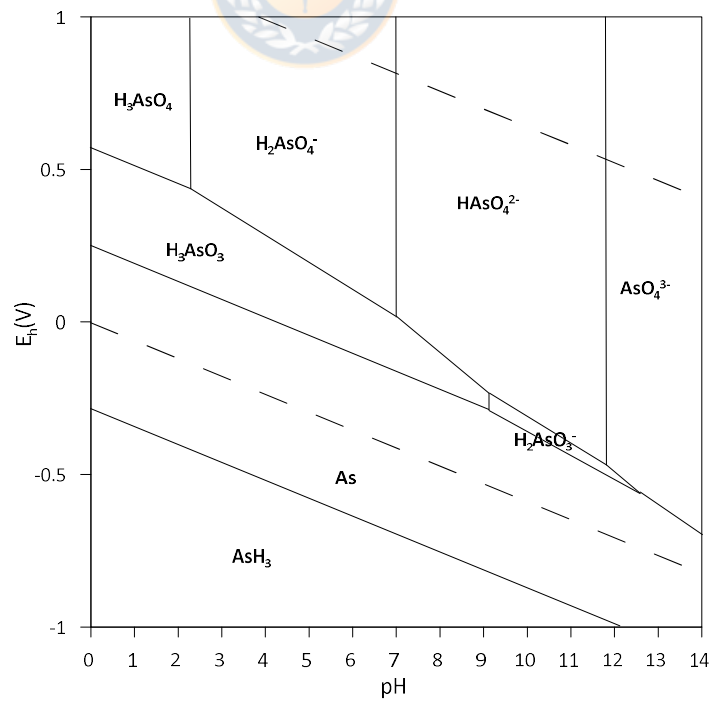


Fig. 46. Diagrama de Pourbaix del Sistema As-H₂O a 25°C y 1M de concentración (modificado de HSC 9.0).

Al comparar los productos de solubilidad de las especies que podrían formarse a partir del calcio y magnesio, se observa que los arseniatos, formados a partir de productos de degradación de la enargita en condiciones alcalinas, son mucho más estables que los hidróxidos (Tabla 3).

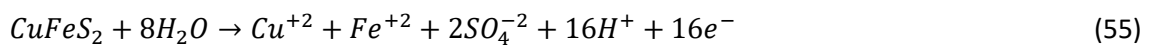
Tabla 8. Kps de las especies formadas por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en condiciones alcalinas de pH

Arseniatos de calcio	Kps	Autor
$\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$10^{-29.20}$	Bothe and Brown (1999)
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$	$10^{-38.04}$	Bothe and Brown (1999)
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3.66\text{H}_2\text{O}$	$10^{-21.00}$	Bothe and Brown (1999)
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4.25\text{H}_2\text{O}$	$10^{-21.00}$	Bothe and Brown (1999)
$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$10^{-31.49}$	Bothe and Brown (1999)
$\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$10^{-4.79}$	Bothe and Brown (1999)
Arseniatos de magnesio	Kps	Autor
MgHAsO_4	$10^{-5.66}$	Garcia-Lara and Montero-Ocampo (2010)
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$10^{-22.3}$	Garcia-Lara and Montero-Ocampo (2010)

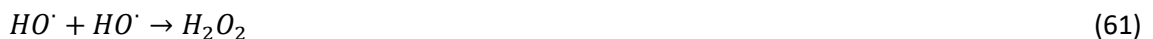
Al comprar la recuperación de la enargita con la calcopirita en agua de mar se observa que a medida que las condiciones del sistema acuoso se vuelven más oxidantes la recuperación de calcopirita disminuye más drásticamente que para la enargita en todos los casos estudiados. Investigaciones anteriores proponen que las diferencias en la recuperación podrían estar asociadas a las diferencias en las propiedades de resistividad eléctrica de ambos minerales (Guo and Yen, 2005). La resistencia eléctrica de la calcopirita es 3 Ohms, mientras que para un volumen igual de enargita, la resistencia eléctrica es de 1000 Ohms (Guo and Yen, 2005). Una resistencia eléctrica más baja implica una conductividad más alta que mejora el transporte de carga en la superficie del mineral, favoreciendo así la oxidación y, por lo tanto, los cambios en las propiedades de la superficie.

Las diferentes respuestas de flotación observadas entre calcopirita y enargita también pueden estar asociadas con la formación de radicales entre peróxido de hidrógeno e iones ferrosos en la superficie de la calcopirita (Brillas et al., 2009; Schoonen et al., 2010; Gil-Lozano

et al., 2017). Como resultado de la oxidación superficial de la calcopirita (Ecuación 55), se liberan iones Fe^{2+} , generando la formación de radicales que provocan condiciones altamente oxidantes, colaborando con la degradación de la superficie de la calcopirita, a diferencia de lo que sucede en la superficie de la enargita que no posee hierro en su composición química. La facilidad de oxidación rápida de la calcopirita a un potencial más bajo indica no solo que la calcopirita es más susceptible de oxidar que la enargita, sino también que la película de pasivación en la superficie de la calcopirita es fácil de destruir.

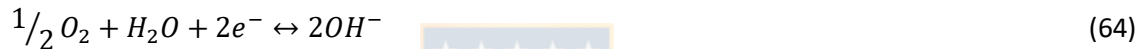


En condiciones oxidantes, estos radicales se formarán debido a la interacción del peróxido de hidrógeno con el ion ferroso de la superficie de la calcopirita. En efecto, el H_2O_2 puede producir radicales hidroxilo y superóxido en presencia de iones metálicos, principalmente el Fe^{2+} como se muestra en las ecuaciones 56 a 61.



4.3 Efecto del agua de mar y el potencial electroquímico sobre los colectores

Los xantatos usados en los procesos de flotación de cobre también son afectados por el potencial electroquímico de la pulpa. Rao (2004) describe la adsorción del colector sobre la superficie del mineral como una reacción redox, una reacción anódica para la formación del xantato metálico o el dixantógeno y una reacción catódica entre el oxígeno y el agua para formar el ion hidroxilo.



Sin embargo, para conocer el comportamiento de estos reactivos es necesario profundizar en su estabilidad y reactividad cuando están en solución acuosa sometidos a diferentes condiciones electroquímicas. La baja recuperación en condiciones de alta oxidación se debe principalmente a que el incremento del potencial electroquímico descompone el xantato cuproso y previene la oxidación del xantato. Bajo condiciones oxidantes, el xantato constituirá un par redox con el oxígeno para formar dixantógeno que se adsorbe por fuerzas hidrofóbicas en la superficie del mineral, mejorando la flotabilidad de la enargita. Allison et al. (1972) concluyeron que el xantato cuproso inicialmente quimisorbido puede ser oxidado a óxido de cobre por la exposición al oxígeno. Entonces, el dixantógeno producido a altos potenciales no se adhiere a los productos de oxidación. Por otro lado, en condiciones reductoras los complejos formados por sulfito, bisulfito, metabisulfito y NaSH inhiben la formación de dixantógeno (Senior et al., 2006). Las reacciones de descomposición del xantato mostradas en la sección 2.1.1, aportan un indicio acerca de los posibles productos de disociación que resultarían como producto de las reacciones químicas que sufre el xantato en una solución acuosa de agua destilada. Sin embargo, no existen estudios concluyentes de como los iones primarios y secundarios del agua de mar afectarán esta descomposición.

La Figura 47 muestra el espectro del amil xantato de potasio a una concentración de 25 ppm, en agua de mar y agua destilada. Como se puede observar, el espectro demarcado por la línea continua, corresponde a la solución acuosa de PAX con agua destilada. En ella se distinguen claramente los dos picos que son característicos para el PAX en agua destilada, uno de ellos es a 301 nm y el otro es a 226 nm (Pomianowski and Leja, 1963). Para el caso del PAX en agua de mar, también se distinguen sus picos característicos. Sin embargo, resulta interesante que en todo el rango de longitud de onda estudiado, la absorbancia es siempre menor. Esto sugiere que existe una disminución en la estabilidad del xantato provocado por el agua de mar. En efecto, estudios previos muestran que el amil xantato de potasio puede ser degradado por el calcio (Davila-pulido et al., 2015).

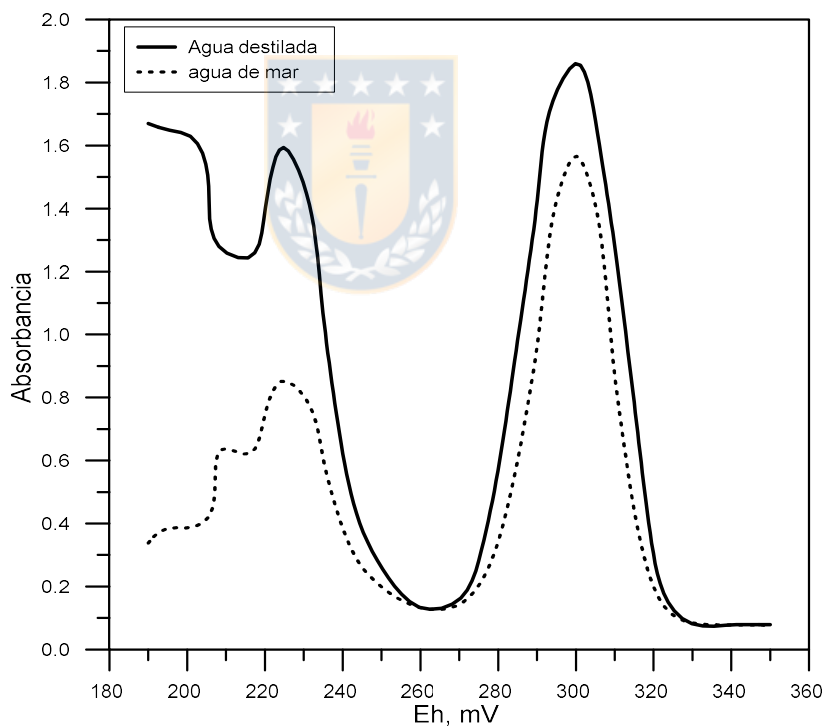


Fig. 47. Espectro del amil xantato de potasio en el rango UV-VIS. Línea continua representa el espectro en agua destilada, línea segmentada representa el espectro en agua de mar.

Capítulo 5 Conclusiones

El trabajo de investigación de esta tesis doctoral consistió en un estudio sistemático del comportamiento de la enargita en el proceso de flotación cuando se utiliza agua de mar, evaluando el efecto del pH y potencial electroquímico, además de la influencia de iones calcio y magnesio sobre la recuperación de este mineral.

Se comprobó que la recuperación de enargita cuando es flotada en agua de mar, es fuertemente afectada cuando el pH es superior a 9. Al considerar los principales iones presentes en el agua de mar, se encontró que el efecto depresor sobre la enargita es dominado por los iones calcio y magnesio provocando la depresión de este mineral debido a la formación de una capa hidrofílica superficial. Esto es consecuencia en primer lugar, de la presencia del calcio y magnesio en esta solución, debido a la capacidad de estos cationes para hidrolizarse cuando el pH del sistema en que se encuentran es superior a 9. Como resultado se forman especies tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, las cuales se adsorben en la superficie de la enargita.

El análisis SEM-EDS reveló además que no sólo precipitan hidróxidos de calcio y magnesio sobre la superficie de la enargita bajo condiciones alcalinas, sino que además se forman precipitados a partir del ion arseniato y los cationes calcio. Compuestos como $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ son muy poco solubles bajo las condiciones de potencial electroquímico y pH bajo las cuales se realiza la flotación, por lo que también se formarán en la superficie de la enargita. Un punto importante que se desprende de este estudio es que los procesos de depresión de enargita en agua de mar cuando el pH es superior a 9 pueden ser selectivos respecto a los sulfuros de cobre debido a la formación de arseniatos de calcio en la superficie de la enargita.

Los resultados obtenidos en las pruebas con control de potencial electroquímico en agua de mar, revelan que la flotabilidad de la enargita es afectada significativamente cuando varía el E_h de la pulpa. En efecto, cuando se flota en agua de mar a pH 9 en condiciones altamente oxidantes, la recuperación de la enargita disminuye significativamente. Por otro lado a pH 10.5 se tiene una recuperación inferior a 30% en todo el rango de potencial electroquímico estudiado.

A diferencia de otros sulfuros como la calcopirita y la molibdenita, el catión calcio afecta en mayor medida que el catión magnesio la recuperación de la enargita cuando es flotada a pH 9. Este resultado puede explicarse debido a que los complejos formados por el ion arseniato y el calcio en condiciones altamente oxidantes y alcalinas, son muy poco solubles.



Referencias

Allison, S.A., Goold, L.A., Nicol, M.J., Granville, A., 1972. A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials. *Metall. Trans.* 3, 2613–2618.

Alvarez, J., Castro, S., 1976. Chalcocite and chalcopyrite flotation in seawater and highly saline media. *Proceedings IV Encontro Nacional de Tratamento de Minerios.* 1, 39-44.

Asbjornsson, J., Kelsall, G.H., Patrick, R.A.D., Vaughan, D.J., Wincott, P.L., Hope, G.A., 2004. Electrochemical and surface analytical studies of enargite in acid solution. *J. Electrochem. Soc.* 151(7), E250–E256.

Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999. The stabilities of calcium arsenates at 23°C. *J. Hazard. Maer.* B69, 197-207.

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109(12), 6570-6631.

Brookins, D.G., 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry.* Berlin: Springer.

Bruckard, W.J., Davey, K.J., Jorgensen, F.R.A., Wright, S., Brew, D.R.M., Haque, N., Vance, E.R., 2010. Development and evaluation of an early removal process for the beneficiation of arsenic-bearing copper ores. *Miner. Eng.* 23(15), 1167– 1173.

Bulatovic, S. M., 2007. *Handbook of flotation reagents. Chemistry, theory and practice: Flotation of sulfide ores.* New York: Elsevier Science.

Castro, S. Laskowski, J.S., 2011. Froth Flotation in Saline Water. *KONA Powder and Part. J.* 29, 4-15.

Castro, S., 2010. Proceso para pre-tratar agua de mar y otras aguas salinas para su utilización en procesos industriales. Universidad de Concepción. Chilean Patent, No. 00475/INAPI (May 12, 2010).

Castro, S., López-Valdivieso, A. Laskowski, J.S., 2016. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability. *Int. J. Miner. Process.* 148, 48-58.

Castro, S., Uribe, L., Laskowski, J.S., 2012. Depression of inherently hydrophobic minerals by hydrolysable metal cations: molybdenite depression in seawater. In: 27th Int. Mineral Processing Congress IMPC 2014, Santiago, October 20-24, 207-217.

Castro, S.H., Baltierra, L., 2005. Study of the surface properties of enargite as a function of pH. *Int. J. Miner. Process.* 77 (2), 104–115.

Castro, S.H., Baltierra, L., Hernandez, C., 2003. Redox conditions in the selective flotation of enargite. In: *Proceedings of Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VI*, 27-36.

- Castro, S.H., Honores, S., 2000. Surface properties and floatability of enargite. In: Massacci, P. (Ed.), Proceedings of the XXI International Mineral Processing Conference. Elsevier Science B.V., Rome, Italy, B8b-47–B8b-53.
- Chander, S., 1991. Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties, with special reference to chalcopyrite and pyrite. *Int. J. Miner. Process.* 33(1-4), 121-134.
- Chander, S., 2003. A brief review of pulp potentials in sulfide flotation. *Int. J. Miner. Process.* 72(1-4), 141-150.
- Chander, S., Fuerstenau, D. W., 1972. On the natural floatability of molybdenite. *Trans. AIME.* 252, 62-69.
- Cheng, X. and Iwasaki, I., 1992. Pulp potential and its implications to sulphide flotation. *Min. Proc. Ext. Met. Rev.* 11, 187-210.
- Cheng, X., Smith, K. A., Iwasaki, I., 1993. Electrochemistry of chalcopyrite-pyrrhotite-mild steel interactions and its relevance to the flotation of complex sulphide ores. *Extractive Metallurgy of copper, Nickel and Cobalt.* 1, 971-991.
- Comisión Chilena del Cobre, 2019. Proyección de consumo de agua en la minería del cobre 2019-2030. Recuperado de: <http://www.cochilco.cl>.
- Consejo minero, 2019. Plan nacional de depósitos de relaves para una minería sostenible. Recuperado de http://www.minmineria.cl/plan_relaves/Plan_Nacional_de_Despositos_de_Relaves_para_una_Mineria_Sostenible.pdf.
- Crozier, R.D., 1992. Flotation: Theory, reagents and ore testing. Great Britain: Pergamon Press.
- Dávila-Pulido, G.I., Uribe-Salas, A., Álvarez-Silva, M., López-Saucedo, F., 2015. The role of calcium in xanthate adsorption onto sphalerite. *Min. Eng.* 71, 113-119.
- Floor, A.J., 2006. The chemical composition of sea water. Recuperado de <http://www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm#composition>.
- Fornasiero, D., Fullston, D., Li, C., Ralston, J., 2001. Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution. *Int. J. Miner. Process.* 61(2), 109-119.
- Fuerstenau, D.W. Urbina, R.H., 1988. Reagents in Mineral Processing. In Somasundaran, P., Moudgil, B.M. Flotation fundamentals. New York and Basel: Marcel Dekker.
- Fuerstenau, D.W., Pradip, Khan, L.A., Raghavan, S., 1983. An alternate reagent scheme for the flotation of mountain pass rare earth ore. Proceedings of XIV International Mineral Processing Congress, Toronto, Canada, IV. Canadian Institute of Mining and Metallurgy (CIM), Toronto, Canada, 6.1 – 12.

- Fuerstenau, M.C., Lopez-Valdivieso, A., Fuerstenau, D.W., 1988. Role of hydrolyzed cations in the natural hydrophobicity of talc. *Int. J. Miner. Process.*, 23, 161-70.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Kuhn, M.C., 1985. *Chemistry of Flotation*. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1-5, 15-90.
- Fullston, D., Fornasiero, D., Ralston, J., 1999a. Oxidation of synthetic and natural samples of enargite and tennantite: 1. Dissolution and zeta potential study. *Langmuir*, 15(13), 4524-4529.
- Fullston, D., Fornasiero, D., Ralston, J., 1999b. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 146(1-3), 113-121.
- García-Lara, A.M., Montero-Ocampo, C., 2010. Improvement of arsenic electro-removal from underground water by lowering the interference of other ions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1-4), 237.
- Gil-Lozano C., Davila A.F., Losa-Adams E., Fairén A.G., Gago-Duport L., 2017. Quantifying Fenton reaction pathways driven by self-generated H₂O₂ on pyrite surfaces. *Sci. Rep.* 7, 1-11.
- Golovnev, N.N., Egizaryan, M.B., 1994. Solubility of calcium arsenate in carbonate solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 39(1), 43-44.
- Grządka, E., Chibowski, S., 2008. Influence of a kind of electrolyte and its ionic strength on the conformation changes of polyacrylic acid during its coming from the bulk solution to the surface of MnO₂. *Physicochem. Probl. Mi.* 42, 47.
- Guerin, H., 1941. Action of certain solutions of salts on alkaline earth arsenates. *Ann. Chim.* 16, 101-153.
- Guo, H., Yen, W. T., 2003. Pulp potential and floatability of chalcopyrite. *Miner. Eng.* 16(3), 247-256.
- Guo, H., Yen, W.T., 2005. Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control. *Miner. Eng.* 18(6), 605-612.
- Guo, H., Yen, W.T., 2008. Electrochemical study of synthetic and natural enargite. *Proc. Int. Miner. Process, Congr. 24th*, 1, 1138-1145.
- Hayes, R.A., Ralston, J., 1988. The collectorless flotation and separation of sulphide minerals by E_h control. *Inter. J. Miner. Process.* 23, 55-84.
- Heyes, G.W., Trahar, W.J., 1977. The natural floatability of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process*, 6:229-252.
- Heyes, G.W., Trahar, W.J., 1984. The flotation of pyrite and pyrrhotite in the absence of conventional collectors. In: P.E. Richardson et al. eds., *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*. Electro. Chem. Soc. 84-10, 19-232.

- Hirajima, T., Suyantara, G.P.W., Ichikawa, O., Elmahdy, A.M., Miki, H., and Sasaki, K., 2016. Effect of Mg^{2+} and Ca^{2+} as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite. *Miner. Eng.* 96, 83–93.
- Huang, G., Grano, S., Skinner, W., 2006. Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: Part II. Effect of grinding on flotation. *Int. J. Miner. Process.* 78(3), 198-213.
- James, R.O., Healy, T.W.J., 1972b. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface: Part II. *J. Colloid Interface Sci.* 40, 53–63.
- James, R.O., Healy, T.W.J., 1972c. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface: Part III. *J. Colloid Interface Sci.* 40, 65–81.
- James, R.O., Healy, T.W.J., 1972a. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide–water interface: Part I. *J. Colloid Interface Sci.* 40, 42–52.
- Jeldres, R. I., Arancibia-Bravo, M. P., Reyes, A., Aguirre, C. E., Cortes, L., Cisternas, L. A., 2017. The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores. *Miner. Eng.* 109, 10-13.
- Jeldres, R. I., Concha, F., Toledo, P. G., 2015. Population balance modelling of particle flocculation with attention to aggregate restructuring and permeability. *Adv. Colloid Interface.* 224, 62-71.
- Jeldres, R. I., Forbes, L., Cisternas, L. A., 2016. Effect of seawater on sulfide ore flotation: A review. *Min. Proc. Extractive Met. Rev.* 37(6), 369-384.
- Jones M.H., Woodcock J.T., 1988. Reagents in mineral technology, surfactant science series volume 27. New York and Basel: Marcel Dekker.
- Kuhn, A., Sigg, L. 1993. Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland: Influence of seasonal redox processes. *Limnol. Oceanogr.* 38(5), 1052-1059.
- Laskowski, J. S., Liu, Q., Bolin, N. J., 1991. Polysaccharides in flotation of sulphides. Part I. Adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces. *Int. J. Miner. Process.* 33(1-4), 223-234.
- Li, W., Li, Y., Wei, Z., Xiao, Q., Song, S., 2018a. Fundamental Studies of SHMP in Reducing Negative Effects of Divalent Ions on Molybdenite Flotation. *Minerals.* 8(9), 404.
- Li, X., Iwasaki, I., 1992. Effect of cathodic polarization on the floatability of chalcopyrite in the absence of oxygen. *Mining, Metallurgy and Exploration.* 9(1), 1-6.
- Miller, J. D., Du Plessis, R., Kotylar, D. G., Zhu, X., Simmons, G. L., 2002. The low-potential hydrophobic state of pyrite in amyl xanthate flotation with nitrogen. *Int. J. Miner. Process.* 67(1-4), 1-15.
- Murray, J., 2004. Properties of water and Seawater. Washington: Chemical Oceanography, University of Washington. Recuperado de https://www.ocean.washington.edu/courses/oc400/Lecture_Notes/CHPT3.pdf.

- Nooshabadi, A. J., Rao, K. H., 2013. Formation of hydrogen peroxide by chalcopyrite and its influence on flotation. *Mining, Metallurgy and Exploration*. 30(4), 212-219.
- Oliveira, C., Rubio, J., 2011. Zeta potential of single and polymer-coated microbubbles using an adapted microelectrophoresis technique. *Int. J. Miner. Process.* 98(1-2), 118-123.
- Pauporté, T., Schuhmann, D., 1996. An electrochemical study of natural enargite under conditions relating to those used in flotation of sulphide minerals. *Colloids Surf.* 111 (1-2), 1-19.
- Plackowski, C., Hampton, M. A., Nguyen, A. V., Bruckard, W. J., 2013. Fundamental studies of electrochemically controlled surface oxidation and hydrophobicity of natural enargite. *Langmuir*. 29(7), 2371-2386.
- Plackowski, C., Nguyen, A. V., Bruckard, W. J., 2012. A critical review of surface properties and selective flotation of enargite in sulphide systems. *Miner. Eng.* 30, 1-11.
- Pomianowski, A., Leja, J., 1963. Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions. *Can. J. Chem.* 41(9), 2219-2230.
- Pytkowicz, R.M., Atlas, E., 1975. Buffer intensity of seawater 1. *Limnol. Oceanogr.* 20(2), 222-229.
- Ramirez, A., Rojas, A., Gutierrez, L., Laskowski, J.S., 2018. Sodium hexametaphosphate and sodium silicate as dispersants to reduce the negative effect of kaolinite on the flotation of chalcopyrite in seawater. *Miner. Eng.* 1 (4), 281-294.
- Ramos, O., Castro, S., Laskowski, J. S., 2013. Copper-molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability. *Miner. Eng.* 53, 108-112.
- Rao, M. Y., Natarajan, K. A., 1988. Influence of galvanic interaction between chalcopyrite and some metallic materials on flotation. *Miner. Eng.* 1(4), 281-294.
- Rao, S. R. 1971. Xanthates and related compounds. New York and Basel: Marcell Dekker, Inc.
- Rao, S. R., Leja, J., 2004. Surface chemistry of froth flotation, volume 1: Fundamentals (2nd. ed.). New York: Springer Science.
- Rao, S.R., Moon, K.S., Leja, J., 1976. Effect of grinding media on the surface reactions and flotation of heavy metal sulphides. In: Flotation. A.M. Gaudin Memorial Volume (M.C. Fuerstenau ed.), 509-522.
- Raposo, J.C., Zuloaga, O., Olazabal, M.A., Madariaga, J. M., 2004. Study of the precipitation equilibria of arsenate anion with calcium and magnesium in sodium perchlorate at 25 C. *Appl. Geochem.* 19(6), 855-862.
- Rebolledo, E., Laskowski, J.S., Gutierrez, L., Castro, S., 2017. Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater. *Miner. Eng.* 100, 71-74.

- Richardson, P.E. and Walker, G.W., 1985. The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical-flotation cell. 15 th Inter. Miner. Process Congr., Cannes, France. 2, 198-210.
- Romero, C. P., Jeldres, R. I., Quezada, G. R., Concha, F., Toledo, P. G., 2018. Zeta potential and viscosity of colloidal silica suspensions: Effect of seawater salts, pH, flocculant, and shear rate. *Colloid Surface A*. 538, 210-218.
- Sadiq, M., Zaidi, T.H., Mian, A.A., 1983. Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical. *Water Air Soil Pollut.* 20(4), 369-377.
- Sasaki, K., Takatsugi, K., Ishikura, K., Hirajima, T., 2010. Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values. *Hydrometallurgy*. 100(3-4), 144-151.
- Schoonen M.A., Harrington A.D., Laffers R., Strongin D.R., 2010. Role of hydrogen peroxide and hydroxyl radical in pyrite oxidation by molecular oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 74(17), 4971-4987.
- Senior, G. D., Trahar, W. J., 1991. The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.* 33(1-4), 321-341.
- Senior, G.D., Guy, P.J., Bruckard, W.J., 2006. The selective flotation of enargite from other copper minerals - a single mineral study in relation to beneficiation of the Tampakan deposit in the Philippines. *Int. J. Miner. Process.* 81, 15–26.
- Sillen, L.G., Martell, A.E., Bjerrum, J., 1964. Stability constants of metal-ion complexes. London: Chemical Society.
- Smart, R.S.C., 1991. Surface layers in base metal sulphide flotation. *Miner. Eng.* 4 (7-11), 891-909.
- Smith, L. K., Heyes, G. W., 2012. The effect of water quality on the collectorless flotation of chalcopyrite and bornite. In *Third International Congress on Water Management in the Mining Industry*.
- Smith, L.K., Bruckard, W.J., 2007. The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper-gold ore using controlled-potential flotation. *Int. J. Miner. Process.* 84 (1–4), 15–24.
- Somasundaran, P., Moudgil, B. M., 1988. *Reagents in Mineral Technology*. New York and Basel: Marcel Dekker, Inc.
- Tayebi-Khorami, M., Manlapig, E., Forbes, E., Bradshaw, D., Edraki, M., 2017. Selective flotation of enargite from copper sulphides in Tampakan deposit. *Miner. Eng.* 112, 1-10.
- Tipman, R. N., Leja, J., 1975. Reactivity of xanthate and dixanthogen in aqueous solution of different ph. *Colloid Polym. Sci.* 253, 4- 10.
- Trahar, W.J., 1984. The influence of pulp potential in sulphide flotation. In: *Principles of Mineral Flotation. The Wark symposium. Australia's INst. Min. Metal, Australia.*

Voigt, D. E., Brantley, S. L., Hennessey, R. J. C., 1996. Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *J. Appl. Geochem.* 11(5), 633-643.

Wang, B., Peng, Y., 2014. The effect of saline water on mineral flotation – A critical review. *Miner. Eng.* 66-68, 13-24.

Woods, R., 1984. Electrochemistry of sulphide flotation. In: M. H. Jones and J.T. Woodcock (Eds.), *Principle of Mineral Flotation. The Wark Symposium, Australia's Inst. Min. Metal, Australia.*

Woods, R., 2003. Electrochemical potential controlling flotation. *Int. J. Miner. Process.* 72, 151-162.

Yan, X. P., Kerrich, R., Hendry, M. J., 2000. Distribution of arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64(15), 2637-2648.

Yepsen, R., Gutierrez, L., Laskowski, J., 2019. Flotation behavior of enargite in the process of flotation using seawater. *Miner. Eng.* 142, 1-9.

