



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA  
INSTITUTO DE METALURGIA  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“ Análisis de la química de superficie y mecanismos de reacción involucrados en la separación de sulfuros Cu-Mo por flotación usando NaClO y carboximetil tritiocarbonato ”**

**T E S I S**

que para obtener el grado de:  
**Doctorado en Ingeniería de Minerales**

Presenta:

**M.I. Arait Montoya Mendez**

Asesor:

**Dr. Israel Rodríguez Torres**

Proyecto financiado por:

Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt)

San Luis Potosí, SLP

octubre, 2024



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



FACULTAD DE INGENIERÍA  
INSTITUTO DE METALURGIA  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“ Análisis de la química de superficie y mecanismos de reacción involucrados en la separación de sulfuros Cu-Mo por flotación usando NaClO y carboximetil tritiocarbonato”**

**T E S I S**

que para obtener el grado de:  
**Doctorado en Ingeniería de Minerales**

Presenta:

**M.I. Arait Montoya Mendez**

Asesor:

**Dr. Israel Rodríguez Torres**

SINODALES:

Dra. Dora Alicia Solís Casados

Dr. Juan Luis Reyes Bahena

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dr. Gilberto Rosales Marín

---

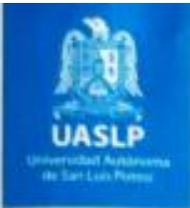
---

---

---

---





19 de septiembre de 2024

**M.I. ARAIT MONTOYA MENDEZ  
P R E S E N T E**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Israel Rodríguez Torres**, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Doctora en Ingeniería de Minerales**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 19 de septiembre del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**"Análisis de la química de superficie y mecanismos de reacción involucrados en la separación de sulfuros Cu-Mo por flotación usando NaClO y carboximetil tritiocarbonato"**

Introducción.

1. Flotación selectiva Cu-Mo y técnicas de análisis de interacciones superficiales.
2. Metodología y sistema experimental.
3. Caracterización y reconstrucción mineralógica.
4. Estudio electroquímico del efecto del agente oxidante NaClO y el depresor carboximetil tritiocarbonato.
5. Determinación del tipo de adsorción del depresor carboximetil tritiocarbonato.
6. Caracterización superficial de la adsorción del depresor carboximetil tritiocarbonato sobre una superficie preoxidada.
7. Efecto de la combinación de NaClO y carboximetil tritiocarbonato en la microflotación de minerales de alta pureza.
8. Efecto de la combinación de NaClO y carboximetil tritiocarbonato en la separación por flotación Cu-Mo.

Conclusiones.

Referencias.

**"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"**

**A T E N T A M E N T E**

**DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN  
DIRECTOR.**

EN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCIÓN

[www.uaslp.mx](http://www.uaslp.mx)

Av. Manuel Nava 6  
Zona Universitaria • CP. 76500  
San Luis Potosí, S.L.P.  
Tel: (444) 826 2336 al 39  
Fax: (444) 826 2336

Copia. Archivo.  
\*etn.

"UASLP, con profesionistas abiertos al mundo"



**UASLP**  
Universidad Autónoma  
de San Luis Potosí



FACULTAD DE  
**INGENIERÍA**



CENTRO DE  
**INVESTIGACIÓN  
Y ESTUDIOS  
DE POSGRADO**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**Área de Investigación y Estudios de Posgrado**

**DECLARACIÓN**

El presente trabajo que lleva por título:

“ Análisis de la química de superficie y mecanismos de reacción involucrados en la separación de sulfuros Cu-Mo por flotación usando NaClO y carboximetil tritiocarbonato”

Se realizó en el periodo agosto de 2020 a agosto de 2024 bajo la dirección del Dr. Israel Rodríguez Torres

**Originalidad**

Por este medio aseguro que he realizado el trabajo reportado, y la escritura de este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este trabajo escrito y asume la responsabilidad total del mismo.

Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento para fines académicos.

El autor del trabajo escrito, Arait Montoya Mendez

Nombre y Firma del autor

\_\_\_\_\_

M.I. Arait Montoya Mendez

## **Agradecimientos.**

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección del Dr. Israel Rodríguez Torres y con el apoyo de Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt) a través de la beca de doctorado número 921280

.

Asimismo, se reconoce el apoyo del siguiente personal del Instituto de Metalurgia quienes con su trabajo contribuyeron en este proyecto:

Al M.I.M. Francisco Galindo Murillo y M.M.I.M. José Manuel Martínez Gutiérrez por su apoyo en la preparación y caracterización de muestras minerales mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en el montaje, adquisición y cotización de material y equipo utilizado en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar por su apoyo en la caracterización de muestras minerales mediante difracción de rayos X.

A la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo para la realización de análisis químicos.

A la M. en C. Melina Tapia-Tapia por su apoyo para la obtención de imágenes 2D con Microscopía de Fuerza Atómica.

Al Dr. Fernando González Zavala por su apoyo en la deconvolución de espectros XPS.

## **Agradecimientos.**

Al Dr. Israel Rodríguez Torres por confiar en mi capacidad para desarrollar este proyecto de investigación bajo su dirección. Gracias por su conocimiento, tiempo, paciencia y dedicación a este proyecto.

A la Dra. Dora Alicia, quien me abrió las puertas de su laboratorio y me brindó su valioso conocimiento en la técnica de caracterización XPS.

A la Dra. María Isabel Lázaro Báez, Dra. Dora Alicia Solís Casados, Dr. Juan Luis Reyes Bahena, Dr. Gilberto Rosales Marín y Dr. Iván Alejandro Reyes, quienes fungieron como mis sinodales, por sus observaciones, correcciones y aportaciones brindadas a esta tesis.

Al Dr. Juan Luis Reyes Bahena, por proporcionarme la muestra de mineral de mena y por reactivos de flotación.

A mis profesores y personal administrativo del Instituto de Metalurgia de la UASLP, por ser parte de mi desarrollo profesional y por su contribución a lo largo de mi estancia en el Instituto de Metalurgia.

A Jenny Zertuche secretaria del posgrado, por toda la ayuda y orientación en todos los trámites requeridos en el posgrado, así como sus palabras de aliento.

A mis compañeros y amigos del Instituto de Metalurgia: Francely, Néstor, Rubicelia, Amanda, Benjamín, Jared y Javier. Gracias por su amistad, apoyo y conocimientos compartidos, sin duda no hubiera sido lo mismo sin ustedes.

## **Dedicatoria.**

Esta tesis de doctorado está dedicada a:

Mi esposo Aaron quien ha estado a mi lado en todo momento motivándome y brindándome su apoyo incondicional para estudiar el doctorado aun cuando empezaba una etapa de tanta incertidumbre como fue la pandemia. No hay palabras suficientes para describir mi agradecimiento y mi amor por ti por lo que te lo demostrare día con día. Te amo infinitamente.

A mis padres Adalberto y Silvia por haberme enseñado que puedo alcanzar mis metas si estoy dispuesta a trabajar por ello. Gracias por todo su amor y apoyo a lo largo de mi vida. Los amo infinitamente.

A mi hermano Daniel por siempre estar conmigo a pesar de la distancia.

A mi suegra Micaela y mi cuñada Jasmín por su apoyo durante esta etapa.

A mis perrijos Maka y Carmelo por acompañarme en muchas noches de desvelo.

## Resumen.

El mineral molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) suele encontrarse en depósitos de pórfidos de cobre, y es recuperado como subproducto durante la producción de cobre. Esta recuperación aporta cerca del 50% de la producción mundial de molibdeno. Para el beneficio del mineral (conjunto de operaciones mecánicas, químicas o biológicas para obtener ciertos elementos metálicos contenidos en un mineral) se realiza un proceso de concentración por flotación de sulfuros de cobre y sulfuro de molibdeno (concentrado bulk Cu-Mo) para después separar selectivamente el  $\text{MoS}_2$  mediante el empleo de reactivos químicos (colectores, depresores y agentes oxidantes) que cambian el carácter superficial de los sulfuros de cobre de hidrofóbico a hidrofílico. Para eficientizar la separación de minerales de Cu-Mo, a partir de concentrados bulk Cu-Mo, se han estudiado las interacciones entre diferentes reactivos químicos y los minerales calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ). No obstante, los estudios no han considerado las interacciones con otros minerales presentes en los concentrados Cu-Mo; por ejemplo, calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ), especies mineralógicas que se encuentran también presentes en los concentrados minerales. Es importante prestar atención a la  $\text{Cu}_2\text{S}$  y la  $\text{FeS}_2$  ya que la presencia de estas especies minerales hace difícil alcanzar grados comerciales de concentrados de molibdeno. Además, la  $\text{Cu}_2\text{S}$  presenta una mayor reactividad que la  $\text{CuFeS}_2$  y la  $\text{FeS}_2$  por lo que las interacciones entre los reactivos de flotación y la superficie es diferente por lo que es necesario establecer la naturaleza de las interacciones entre sulfuros menos estudiados como la  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  con reactivos de flotación como los depresores para la separación Cu-Mo.

A partir de estudios anteriores realizados en el Instituto de Metalurgia se ha demostrado que 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  induce una oxidación sobre calcopirita promoviendo un carácter hidrofílico.

Es por ello que en este trabajo de tesis se consideró la evaluación el uso de un tratamiento, usando  $\text{NaClO}$ , y posterior dosificación del depresor orgánico tritiocarbonato de disodio (Orfom® D8), con el objetivo de modificar superficialmente los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , sin afectar la superficie del mineral  $\text{MoS}_2$ , y lograr una separación selectiva Cu-Mo.

Para establecer los mecanismos de reacción involucrados, durante el tratamiento oxidante con  $\text{NaClO}$  y adición del depresor Orfom® D8 (en condiciones que se usarían en un proceso de separación Cu-Mo por flotación), se realizó un estudio electroquímico. El estudio

comprendió mediciones de potencial mixto (Em) y de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados permitieron establecer el mecanismo de reacción, así como las posibles especies superficiales obtenidas, las cuales fueron confirmadas a través de estudios de caracterización superficial como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés).

Se estableció que una concentración de 1020 g/t de NaClO oxida, posiblemente de manera heterogénea, la superficie de los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , formando especies de carácter hidrofóbico e hidrofílico, predominando estas últimas. Este tratamiento oxidante no afectó significativamente al mineral  $\text{MoS}_2$  debido a que no cambia el carácter hidrofóbico del mineral. La adición de 800 g/t de depresor Orfom® D8 permitió continuar promoviendo un carácter hidrofílico de los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ . Se estableció que la adsorción del depresor sobre la superficie no oxidada de los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  forma complejos de Cu y Fe. Así, las especies formadas durante la etapa oxidación y los complejos de Cu y Fe inducen un carácter hidrofílico, promoviendo la depresión y favoreciendo la separación de sulfuros de Cu y Fe del mineral  $\text{MoS}_2$ . Las especies formadas durante la etapa de oxidación y de adsorción del depresor fueron detectadas mediante XPS, cuyos resultados mostraron señales relacionadas a óxidos de Cu, Fe y al grupo funcional del depresor C=S, a través del cual ocurre el mecanismo de formación de complejos. Además, se estableció la posibilidad de que la adsorción de depresor podría ocurrir también sobre la superficie oxidada de los minerales.

Estudios de la cinética de adsorción y mediciones de ángulo permitieron establecer que, la adsorción del depresor Orfom® D8 no es afectada por el tratamiento con NaClO y es posible el proceso de interacción del depresor con la superficie mineral sin oxidar y oxidada. Esto fue corroborado a través de FTIR ya que se observaron señales correspondientes a la superficie oxidada y a la adsorción del depresor. Se determinó que, el tipo de interacción con el depresor es una adsorción química en una superficie heterogénea a lo largo de la superficie de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , lo cual coincide con lo observado a través de AFM donde se evidenció la heterogeneidad de la superficie (formación de agregados asociados a la

distribución de sitios hidrofílicos). Estos cambios superficiales no fueron significativos para molibdenita confirmando que el carácter hidrofóbico del mineral no cambia.

Al integrar al esquema de tratamiento oxidante (NaClO) y adición de depresor (Orfom® D8) la adición de un colector de MoS<sub>2</sub> y el agregado de un espumante, la recuperación de molibdeno aumentó significativamente. Esto permite establecer que el esquema de reactivos propuesto para la separación Cu-Mo puede ser una alternativa para separar selectivamente MoS<sub>2</sub> por flotación.

## Abstract

The mineral molybdenite ( $\text{MoS}_2$ ) is typically found in copper porphyry deposits and is recovered as a byproduct during copper production. This recovery contributes to approximately 50% of the global molybdenum production. The beneficiation of the mineral (a set of mechanical, chemical, or biological operations to extract specific metallic elements contained in a mineral) involves a concentration process through the flotation of copper sulfides and molybdenum sulfide (bulk Cu-Mo concentrate), followed by the selective separation of  $\text{MoS}_2$  using chemical reagents (collectors, depressants, and oxidizing agents) that alter the surface characteristics of the copper sulfides from hydrophobic to hydrophilic. To enhance the separation of Cu-Mo minerals from bulk Cu-Mo concentrates, interactions between different chemical reagents and the minerals chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) and molybdenite ( $\text{MoS}_2$ ) have been studied. However, previous studies have not considered interactions with other minerals present in Cu-Mo concentrates, such as chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), which are also found in mineral concentrates. It is essential to focus on  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{FeS}_2$  since the presence of these mineral species complicates the achievement of commercial-grade molybdenum concentrates. Furthermore,  $\text{Cu}_2\text{S}$  exhibits greater reactivity than  $\text{CuFeS}_2$  and  $\text{FeS}_2$ , leading to different interactions between flotation reagents and the surface; thus, it is necessary to establish the nature of the interactions between less-studied sulfides like  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{FeS}_2$  with flotation reagents such as depressants for Cu-Mo separation.

Previous studies conducted at the Institute of Metallurgy have demonstrated that 1020 g/t of  $\text{NaClO}$  induces oxidation of chalcopyrite, promoting a hydrophilic character. Therefore, this thesis work aimed to evaluate the use of a treatment involving  $\text{NaClO}$ , followed by the dosing of the organic depressant disodium trithiocarbonate (Orfom® D8), to superficially modify the minerals  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , and  $\text{FeS}_2$  without affecting the surface of  $\text{MoS}_2$ , thereby achieving selective Cu-Mo separation.

To establish the reaction mechanisms involved during the oxidative treatment with  $\text{NaClO}$  and the addition of the depressant Orfom® D8 (under conditions applicable to a Cu-Mo separation process via flotation), an electrochemical study was performed. This study included mixed potential ( $E_m$ ) measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results allowed for the establishment of the reaction mechanism and the possible

surface species formed, which were confirmed through surface characterization studies such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

It was established that a concentration of 1020 g/t of NaClO oxidizes, possibly heterogeneously, the surface of CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, and FeS<sub>2</sub>, forming species with hydrophobic and hydrophilic characteristics, with the latter predominating. This oxidative treatment did not significantly affect the MoS<sub>2</sub> mineral as it did not alter the hydrophobic character of the mineral. The addition of 800 g/t of the depressant Orfom® D8 continued to promote a hydrophilic character in CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, and FeS<sub>2</sub>. It was determined that the adsorption of the depressant onto the unoxidized surface of CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, and FeS<sub>2</sub> forms complexes with Cu and Fe. Thus, the species formed during the oxidation stage and the Cu and Fe complexes induce a hydrophilic character, promoting depression and favoring the separation of Cu and Fe sulfides from MoS<sub>2</sub>. The species formed during the oxidation and adsorption stages were detected via XPS, with results showing signals related to Cu and Fe oxides and the functional group of the depressant C=S, through which the complex formation mechanism occurs. Furthermore, it was established that the depressant's adsorption could also occur on the oxidized surface of the minerals.

Studies on adsorption kinetics and angle measurements established that the adsorption of Orfom® D8 is not affected by the treatment with NaClO and that interaction of the depressant with both unoxidized and oxidized mineral surfaces is possible. This was corroborated through FTIR, where signals corresponding to the oxidized surface and the adsorption of the depressant were observed. It was determined that the type of interaction with the depressant is chemical adsorption on a heterogeneous surface across CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, and FeS<sub>2</sub>, which aligns with observations made via AFM that revealed surface heterogeneity (formation of aggregates associated with the distribution of hydrophilic sites). These superficial changes were not significant for molybdenite, confirming that the hydrophobic character of the mineral remains unchanged.

By integrating the oxidative treatment scheme (NaClO) and the addition of the depressant (Orfom® D8) with the addition of a collector for MoS<sub>2</sub> and the incorporation of a frother,

the recovery of molybdenum significantly increased. This suggests that the proposed reagent scheme for Cu-Mo separation may serve as an alternative for the selective flotation of MoS<sub>2</sub>.

## Contenido

Resumen.....	vi
Abstract.....	ix
Introducción.....	1
1. Flotación selectiva Cu-Mo y técnicas de análisis de interacciones superficiales.....	4
1.1 Antecedentes de la flotación y estudios electroquímicos de sulfuros de cobre.....	4
1.1.1 Flotación.....	4
1.1.2 Flotación selectiva Cu- Mo.....	6
1.2 Reactivos de flotación en la separación Cu-Mo.....	8
1.2.1 Colectores de molibdenita.....	8
1.2.2 Depresores de sulfuros de cobre.....	10
1.2.3 Agentes oxidantes como depresores de sulfuros de cobre.....	13
1.2.4 Espumantes.....	17
1.3 Electroquímica de los sulfuros metálicos en la flotación Cu-Mo.....	19
1.3.1 Potencial mixto (Em).....	19
1.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	20
1.4 Adsorción y espectroscopía de UV-visible en flotación de minerales.....	22
1.4.1. Modelos cinéticos de adsorción.....	23
1.5 Técnicas de análisis superficial.....	25
1.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	25

1.5.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM). .....	27
1.5.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). .....	28
1.6 Ángulo de contacto. ....	31
1.7 Diseño de experimentos. ....	31
Justificación. ....	33
Hipótesis. ....	34
Objetivo. ....	34
Objetivos específicos. ....	34
2. Metodología y sistema experimental. ....	36
2.1. Muestras minerales de estudio. ....	36
2.2. Caracterización mineralógica. ....	36
2.2.1. Análisis químicos. ....	36
2.2.2. Técnicas para la caracterización y reconstrucción mineralógica. ....	37
2.3. Estudios electroquímicos. ....	39
2.3.1. Mediciones de potencial mixto (Em). ....	40
2.3.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). ....	41
2.4. Estudios de adsorción. ....	42
2.4.2. Mediciones de ultravioleta visible (UV-vis) para dos acondicionamientos. ....	43
2.4.3. Cinéticas de adsorción. ....	43
2.5. Caracterización superficial. ....	44

2.5.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).....	44
2.5.2. Caracterización por microscopia de fuerza atómica (AFM). .....	45
2.5.3. Caracterización por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). .....	46
2.5.4. Caracterización por medición de ángulo de contacto. ....	46
2.6 Pruebas de microflotación. ....	47
2.7. Pruebas de flotación.....	49
3. Caracterización y reconstrucción mineralógica.....	52
3.1. Caracterización y reconstrucción mineralógica del concentrado bulk Cu-Mo.....	52
3.2. Caracterización y composición mineralógica de las muestras minerales de alta pureza. .....	57
4. Estudio electroquímico del efecto del agente oxidante NaClO y el depresor carboximetil tritiocarbonato.....	59
4.1 Análisis termodinámico de los sistemas de estudio para la separación Cu-Mo. ....	61
4.2 Mediciones de Em a pH alcalino con hipoclorito de sodio (NaClO). ....	67
4.3. Mediciones de Em a pH alcalino con Orfom® D8. ....	74
4.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). ....	83
4.4.1. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de calcopirita.....	83
4.4.2. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de calcosita.....	91

4.4.3. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de pirita. ....	98
4.4.4. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de molibdenita.....	105
5. Determinación del tipo de adsorción del depresor carboximetil tritiocarbonato.....	113
6. Caracterización superficial de la adsorción del depresor carboximetil tritiocarbonato sobre una superficie preoxidada.....	119
6.1 Mediciones por FTIR. ....	119
6.2 Caracterización por AFM. ....	130
6.3 Caracterización por XPS de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita. ....	140
6.4 Mediciones de ángulo de contacto de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita. ..	168
7. Efecto de la combinación de NaClO y carboximetil tritiocarbonato en la microflotación de minerales de alta pureza. ....	177
8. Efecto de la combinación de NaClO y carboximetil tritiocarbonato en la separación por flotación Cu-Mo. ....	186
8.1 Efecto de la dosificación de colector y espumante.....	192
Conclusiones.....	201
Referencias. ....	204
Anexo 1. Procedimiento de lavado superficial del concentrado bulk Cu-Mo.....	218
Anexo 2. Caracterización y reconstrucción mineralógica para muestras minerales de pureza alta. ....	219
Anexo 3. Reactivos utilizados. ....	223

Anexo 4. Diseño experimental electroquímico. ....	225
Anexo 5. Determinación de la adsorción de D8 en ausencia y presencia de NaClO por UV-visible (UV-Vis). ....	227
Anexo 6. Balances de masa, recuperación, grado y desviación estándar de Cu, Mo y Fe de las cinéticas de flotación.....	238

## Introducción.

El mineral molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) es la especie más importante para la obtención de molibdeno (Mo), elemento que se utiliza ampliamente en aleaciones de alta temperatura, dispositivos eléctricos y electrónicos, equipos médicos, así como en componentes aeroespaciales y de defensa (Yi *et al.*, 2021). Los minerales de molibdenita suelen encontrarse en depósitos metálicos como sulfuros de cobre-molibdeno y es recuperado como subproducto durante la producción de cobre. Aproximadamente 50% de la producción mundial de molibdeno procede de la molibdenita recuperada como subproducto de la flotación de calcopirita (Zanin *et al.*, 2009). Como fuente primaria de molibdeno, la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) desempeña un papel económico importante para que las plantas de procesamiento de cobre-molibdeno (referido como Cu-Mo a partir de este punto) sean económicamente viables (Laskowski *et al.*, 2013). El proceso de concentración por flotación de sulfuros de cobre y de molibdeno consta básicamente de tres etapas: 1) reducción de tamaño para liberar los minerales valiosos y no valiosos; 2) concentración por flotación de Cu-Mo para separar los minerales de Cu-Mo y los residuos (ganga sulfurosa y no sulfurosa); y 3) separación selectiva del Mo mediante el uso de depresores de sulfuros de cobre (Ansari y Pawlik, 2007).

El depresor de sulfuros de cobre más común es el sulfuro ácido de sodio ( $\text{NaHS}$ ), pero presenta algunos inconvenientes tales como producción del gas  $\text{H}_2\text{S}$  (si las condiciones de pH son ácidas), posible contaminación ambiental en caso de derrame, naturaleza corrosiva en tuberías y recuperación imperfecta de la molibdenita, presentando contaminación en los concentrados de sulfuro de cobre por molibdenita (penalización en el valor del concentrado cobre). Asimismo, se puede generar contaminación en el concentrado de molibdeno por la presencia de minerales de sulfuro de cobre (calcosita y covelita) y hierro (pirita) (Abdoillahi *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2012; Zanin *et al.*, 2009). Para sustituir a los depresores inorgánicos de Cu comúnmente usados, varios estudios se han enfocado en el desarrollo de depresores orgánicos como quitosano, Orfom D8, O-CMC, etc. (Li *et al.*, 2015; Timbilla, 2019; Yuan *et al.*, 2019), y en el uso de agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) (Hirajima *et al.*, 2017; Suyantara *et al.*, 2018; Montoya, 2020).

La mineralogía más común de los concentrados bulk Cu-Mo consiste principalmente en contenidos de calcopirita, pirita, calcosita, molibdenita, y cantidades menores de bornita y

covelita (en orden de abundancia); sin embargo, esta mineralogía dependerá del tipo de depósito de sulfuros, ya que para cada uno se presentan interacciones complejas mineralógicas. En este tipo de concentrados también es común encontrar algunas asociaciones binarias de calcopirita-pirita, calcopirita-calcosita, calcopirita-covelita, calcopirita-molibdenita y asociaciones binarias raramente observadas de pirita-molibdenita (Abdoillahi *et al.*, 2020; Montoya, 2020; Bahrami *et al.*, 2018; Abdoillahi, 2009). Para mejorar la eficiencia en la separación Cu-Mo, a partir de concentrados bulk Cu-Mo, se han hecho estudios que abordan las diferentes interacciones que existen entre los depresores de sulfuros de cobre con los minerales calcopirita y molibdenita.

No obstante, estos estudios no evalúan las posibles interacciones con otros minerales presentes en los concentrados Cu-Mo; por ejemplo, calcosita y pirita, minerales que se encuentran en una abundancia considerable presentes en los concentrados. La presencia de las especies minerales  $\text{Cu}_2\text{S}$  y la  $\text{FeS}_2$  dificulta obtener grados comerciales en los concentrados de molibdeno. Se debe de señalar que la  $\text{Cu}_2\text{S}$  presenta una mayor reactividad que la  $\text{CuFeS}_2$  y la  $\text{FeS}_2$  lo que implica que las interacciones entre los reactivos de flotación y la superficie mineral serán diferentes.

Los estudios realizados para determinar los mecanismos involucrados en la depresión selectiva de calcopirita, en la separación Cu-Mo, han aplicado técnicas electroquímicas, a veces en combinación con métodos de caracterización de superficie como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) y ángulo de contacto.

Las mediciones de potencial mixto y la espectroscopia de impedancia electroquímica se han utilizado para describir los cambios en la composición superficial y en la interface debido a la interacción entre los depresores de sulfuros de cobre con los minerales calcopirita; sin embargo, pocos de estos trabajos estudian estas interacciones con la molibdenita y los sulfuros de cobre secundarios (Gardner y Woods, 1978; Chander, 2003; Nicol y Zhang, 2017a; Nicol *et al.*, 2017; Miki *et al.*, 2017; Hong *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2020; Montoya, 2020).

En la mayoría de estos trabajos, para confirmar los cambios en la composición superficial y las interacciones propuestas entre los depresores y los minerales, emplean técnicas como

FTIR, AFM, XPS y ángulo de contacto. Con FTIR se ha establecido el tipo de interacción entre diferentes depresores orgánicos y los minerales calcopirita y molibdenita, habiendo menos estudios de este tipo para la molibdenita (Timbilla, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Cai *et al.*, 2020). AFM ha sido ampliamente utilizado para obtener imágenes de la morfología de los minerales, y relacionar lo observado con diferentes interacciones que ocurren en la flotación. Una de las aplicaciones en la separación Cu-Mo y los minerales calcopirita y molibdenita, ha sido para probar la heterogeneidad de las superficies, mostrando la distribución de sitios hidrofóbicos e hidrofílicos en la misma superficie y en diferentes sustratos (López *et al.*, 2006; Donaldson *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2017a; Xing *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2020b). A partir de XPS varios investigadores determinaron que el uso de tratamientos oxidantes con ozono, plasma y  $H_2O_2$ , se promueve la formación de óxidos superficiales de cobre ( $CuO$  y  $Cu(OH)_2$ ) y hierro ( $FeOOH$ ), confiriéndole un carácter hidrofílico al mineral calcopirita (Hirajima *et al.*, 2014a; Hirajima *et al.*, 2017b; Suyantara *et al.*, 2018). Otra técnica empleada para determinar el carácter hidrofóbico e hidrofílico de los minerales ha sido a través de mediciones de ángulo de contacto. Esta técnica es comúnmente usada debido a que la humectabilidad de la superficie mineral es un factor clave para la flotación. Varios investigadores han establecido que el carácter hidrofóbico natural de la molibdenita no cambia de manera significativa por el uso de depresores de sulfuros de cobre como el Orfom D8 y tratamientos oxidantes como  $H_2O_2$  (Timbilla, 2019; Hirajima *et al.*, 2017). El uso de  $H_2O_2$  requiere dosificaciones altas y tiempos largos de acondicionamiento para obtener grados en los concentrados que sean económicamente vendibles.

Así, los temas de interés, en la separación Cu-Mo para la obtención de molibdenita, son el estudio de los mecanismos de flotación en minerales de calcopirita, molibdenita, y otros minerales menos estudiados, y que se encuentran presentes en el concentrado Cu-Mo, como son calcosita y pirita usando reactivos alternos como el  $NaClO$  y el depresor Orfom D8 para disminuir el uso de depresores inorgánicos, como el  $NaHS$ , que son comúnmente usados en esta separación. Los estudios de flotación actuales sobre esta separación muestran la importancia del uso de técnicas electroquímicas (potencial mixto y espectroscopia de impedancia electroquímica), así como de diferentes técnicas espectroscópicas (FTIR, AFM, XPS) que en conjunto con mediciones de ángulo de contacto permiten una caracterización completa del proceso.

## 1. Flotación selectiva Cu-Mo y técnicas de análisis de interacciones superficiales.

### 1.1 Antecedentes de la flotación y estudios electroquímicos de sulfuros de cobre.

#### 1.1.1 Flotación.

La flotación es un proceso fisicoquímica para la separación y concentración de minerales que aprovecha las propiedades superficiales de estos. Esta operación es usada ampliamente en procesos de beneficio de minerales; básicamente, en esta etapa las partículas de carácter hidrofóbico se adhieren a burbujas de aire, llamado generando agregados partícula-burbuja, las los cuales son llevadas llevados hacia la superficie de una celda de flotación, donde se lleva a cabo la operación de separación. Estos agregados partícula-burbuja constituyen una espuma mineralizada formando una capa superior que desborda de la celda de flotación (Figura 1). Este producto contiene las partículas separadas; mientras que los sólidos, de carácter hidrofílico, permanecen en la celda de flotación y a este producto se le llama generalmente cola (Rao, 2004).

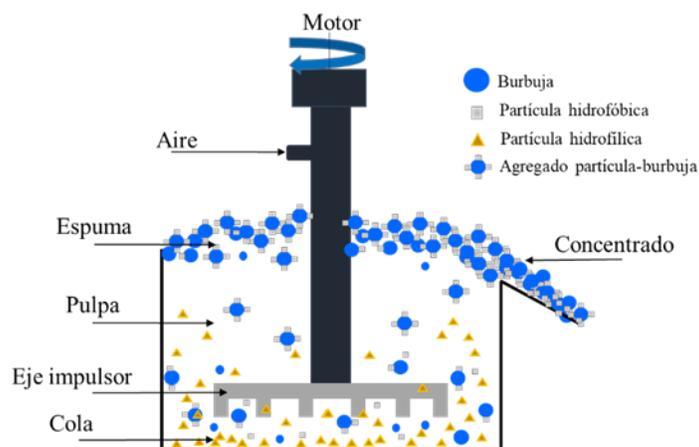


Figura 1. Esquema de una celda de flotación de minerales.

Los términos superficie hidrofóbica o hidrofílica son utilizados para describir el comportamiento del agua sobre una superficie sólida. Una superficie hidrofóbica no es capaz de interactuar con las moléculas de agua, por puentes de hidrógeno o mediante interacciones ion-dipolo. La interacción hidrofóbica puede entenderse cualitativamente como una interacción que permite que las especies hidrofóbicas en contacto con el agua se agreguen o

se agrupan (Figura 2a), para conseguir una mayor estabilidad al disminuir el área superficial de contacto con el agua. Este efecto puede confundirse con una fuerte atracción, pero no es más que una consecuencia del carácter apolar de las sustancias en relación con el solvente (Meyer *et al.* 2006). Esta interacción se observa en películas finas de agua que mojan sustratos hidrofóbicos, dando lugar a una gota con un ángulo de contacto grande (Figura 2b).

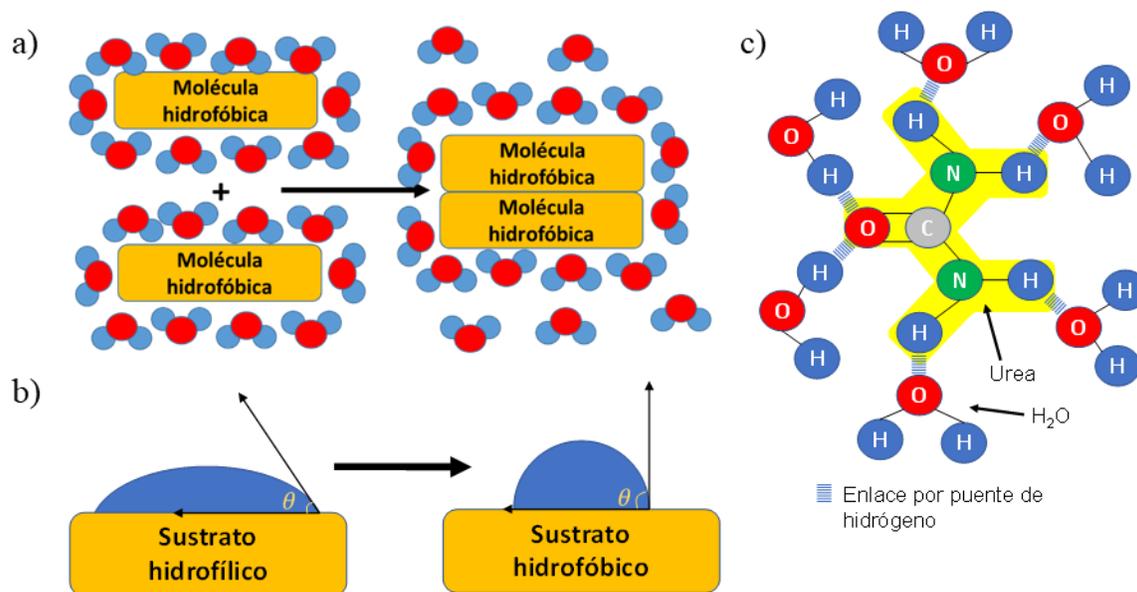


Figura 1. a) Sistema agua + hidrocarburo en dos moléculas de hidrocarburo separadas y juntas cada una con su propia "jaula" de moléculas de agua ordenadas alrededor; b) cambio en el ángulo de contacto por la humectabilidad de diferentes superficies; c) ejemplo urea-agua.

Una superficie hidrofílica se caracteriza por tener una fuerte afinidad por el agua y los solventes polares, por lo que son más fáciles de mojar o humedecer generando un ángulo de contacto menor a  $30^\circ$  (Adamson y Gast, 1997) (Figura 2b). Las sustancias hidrofílicas son compuestos covalentes, lo que significa que sus unidades constan de moléculas y no de redes iónicas, con la capacidad de formar puentes de hidrógeno con las moléculas del agua, como en el caso de urea (Figura 2c) (Drelich *et al.* 2011; Ahmad *et al.* 2018).

Para una operación eficiente de flotación, es necesario aprovechar o conferir características hidrofobas a las partículas minerales de valor para recuperarlas es decir separarlas de los

minerales de menor valor (ganga). Las partículas minerales de valor recuperadas forman un producto llamado concentrado el cual presenta un grado, esto es el contenido mineral o metal dentro del concentrado el cual se expresa como un porcentaje (%). Las propiedades superficiales de los minerales se pueden cambiar mediante el uso de una gama de reactivos químicos, que selectivamente favorecen superficies hidrófobas o hidrófilas, y así hacer una flotación del mineral de interés.

La etapa de separación por flotación puede ser una operación donde todos los minerales de valor se separen simultáneamente, en esta flotación los minerales de valor se adhieren a las burbujas lo que corresponde a una flotación tradicional. También puede hacerse una separación mediante flotación selectiva o diferencial, en la cual los minerales de valor son separados uno a la vez; este proceso es común cuando se tienen dos o más minerales de valor. Una recuperación alta de los minerales de valor no se logra en una sola etapa de flotación ya que el proceso es complejo.

### **1.1.2 Flotación selectiva Cu- Mo.**

Los depósitos de pórfidos de cobre son la fuente más importante de extracción de cobre en el mundo ya que representan cerca del 60% de la producción mundial anual de cobre (John y Taylor 2016). Este tipo de depósitos contienen, en mayor abundancia, calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y trazas de molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), y dependiendo de la región donde son extraídos; a veces calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) (Rao, 2004; Sun *et al.* 2021). El proceso para el beneficio de sulfuros de pórfidos de cobre, conteniendo concentraciones importantes de molibdenita, consta generalmente de tres etapas básicas: 1) reducción de tamaño; 2) concentración por flotación de Cu-Mo y; 3) separación selectiva del Mo. En la primera etapa se lleva a cabo una trituración primaria (trituradora de quijada o giratoria) para posteriormente moler los minerales en molinos de bolas, donde son agregados modificadores de pH ( $\text{CaO}$ ). En la segunda etapa, concentración por flotación de sulfuros de Cu-Mo, se emplean colectores como el xantato o tionocarbamato, compuestos que promueven una mayor hidrofobicidad en las especies minerales de cobre; además, en esta etapa se emplea un colector secundario, el cual es elegido en función de los minerales valiosos que se deseen colectar (Bulatovic, 2007). La decisión para flotar un mineral se basa en su abundancia relativa, generalmente el mineral flotado es aquel que se encuentra en menor proporción. En

la tercera etapa, que corresponde a la flotación selectiva de la molibdenita, se aprovecha la flotabilidad natural del mineral la cual es aumentada mediante la adición de colectores selectivos tipo hidrocarburo, como queroseno y diésel; también, se usan varios reactivos selectivos de calcopirita para incrementar la recuperación de la molibdenita. Estos reactivos químicos son llamados depresores porque al cambiar el carácter superficial del mineral (volver la partícula hidrofílica), disminuyen su capacidad de flotación (depresión).

Una vez obtenido el concentrado del mineral de interés, éste debe refinarse en operaciones posteriores hasta alcanzar la ley o grado requerido (porcentaje que posee determinado elemento -mineral o metal- en relación con otros elementos) para su comercialización; para lograr este cometido, es común realizar etapas subsecuentes de flotación.

La mayoría de los trabajos de investigación, para optimizar el beneficio del concentrado de molibdeno, han sido enfocados en la etapa de separación selectiva donde se han estudiado diversos reactivos para mejorar la depresión de calcopirita y aumentar la flotabilidad de la molibdenita (Guan *et al.* 2018; Zhang *et al.* 2020; Park *et al.* 2020; Yang *et al.* 2020; Yan *et al.* 2021; Yi *et al.* 2021). En los últimos años, las asociaciones de sulfuros de cobre secundarios como la calcosita, con sulfuros primarios como la calcopirita son más frecuentes en los depósitos de pórfidos de cobre, donde el beneficio de estos yacimientos es principalmente la recuperación de sulfuros de cobre y molibdenita (Matsuoka *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2021). Aunque la calcopirita es normalmente el foco de la investigación sobre separación Cu-Mo dado su predominio en los depósitos de pórfidos de cobre, es importante prestar atención a la  $Cu_2S$ , que también es común y conlleva a penalidades económicas. Además, de la calcosita otro sulfuro mineral que se encuentra dentro de los depósitos de pórfidos de cobre en abundancia considerable es la pirita la cual es la ganga sulfurada dominante, que, bajo determinadas condiciones, hace difícil alcanzar grados comerciales de concentrados de molibdeno (Valdiviezo *et al.* 2004; Huang *et al.* 2013). La calcosita es más reactiva que la  $CuFeS_2$  y la  $FeS_2$  puede afectar la calidad de los concentrados de Mo por lo que es necesario establecer la naturaleza de las interacciones entre sulfuros menos estudiados como la  $Cu_2S$  y  $FeS_2$  con los depresores elegidos para la separación Cu-Mo.

## **1.2 Reactivos de flotación en la separación Cu-Mo.**

El esquema químico tradicional para producir un concentrado bulk Cu-Mo es mediante el uso de colectores, como xantato o tionocarbamato que modifican el estado superficial del concentrado, seguido de la adición de un colector secundario para coleccionar los minerales valiosos deseados (Bulatovic, 2007). En el caso de un concentrado bulk Cu-Mo, la molibdenita se recupera mediante una flotación selectiva. Esta flotación se hace vía la adición de colectores de molibdenita, los cuales son esenciales para aumentar la hidrofobicidad de las partículas de  $\text{MoS}_2$ . Otro reactivo fundamental para facilitar la separación de  $\text{MoS}_2$  de sulfuros de Cu y Fe es la dosificación de depresores de sulfuros de cobre (inorgánicos y/o orgánicos) que inhiban la flotación de los minerales de cobre, permitiendo una mayor selectividad en el proceso. Los espumantes, por otro lado, son esenciales para la formación de una espuma estable que transporte las partículas deseadas a la superficie. Una correcta elección en los reactivos de flotación, así como la dosificación de colectores, depresores y espumantes es crucial para optimizar la eficiencia y selectividad de la flotación selectiva Cu-Mo.

### **1.2.1 Colectores de molibdenita.**

La molibdenita posee una estructura cristalina formada por enlaces covalentes Mo-S y fuerzas intermoleculares tipo Van der Waals. Las fuerzas de Van der Waals mantienen unidas las capas de S-Mo-S lo que forma capas consecutivas de S-Mo-S. La ruptura de las fuerzas de Van der Waals forma las superficies hidrofóbicas del mineral, llamadas caras, las cuales confieren su hidrofobicidad natural. Y la ruptura de enlaces covalentes Mo-S genera los bordes, de carácter hidrofílico los cuales son sitios químicamente activos capaces de reaccionar (Figura 3).

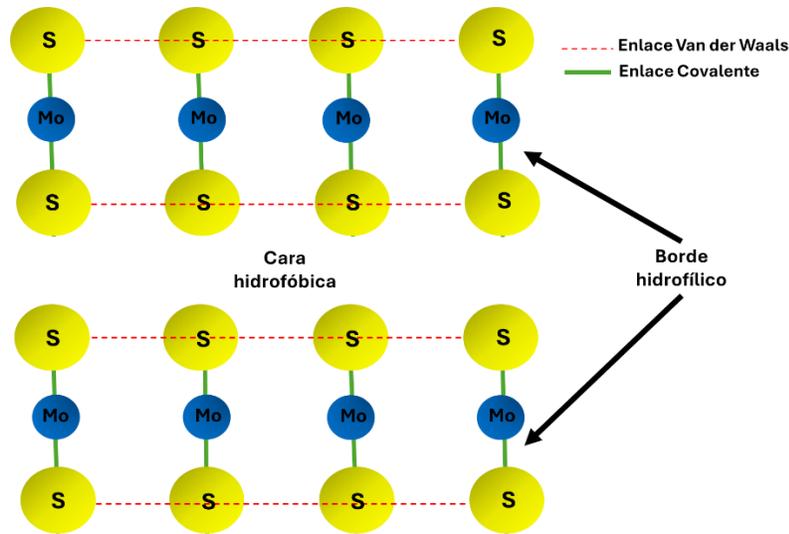


Figura 3. Estructura cristalina de molibdenita, mostrando las caras de carácter hidrofóbico y los bordes de carácter hidrófilo.

Para mejorar la flotabilidad de la molibdenita es común usar aceites de hidrocarburos no polares, dentro de los cuales están el queroseno, diésel, aceite transformado, etc. Estos colectores pueden adsorberse sobre las caras del mineral, a través de fuerzas de dispersión (dipolo inducido-dipolo inducido), y así aumentar su hidrofobicidad.

Lin *et al.* (2017) evaluaron, como colectores, queroseno, diésel y aceite transformado en la recuperación de molibdenita a pH 7. De acuerdo con el estudio, el aceite transformado produce un mejor efecto de flotación que el queroseno y diésel, logrando 92% de recuperación, mientras que el queroseno alcanza 89% y el diésel 90%. Sin embargo, el diésel y el queroseno son más usados y económicos para la separación de molibdenita (He *et al.* 2011). Además, estos dos colectores demandan una menor dosificación que la empleada usualmente con aceite transformado.

Asimismo, debido a que la composición del diésel puede cambiar en función del fabricante (He *et al.* 2011), algunos investigadores se han centrado en el desarrollo de nuevos colectores de molibdenita. Uno de estos colectores es el MC-103, también conocido por su nombre comercial Orfom® MCX, el cual se considera es una mezcla de colector diésel y espumante ftalato de dietilo (Liu *et al.* 2012), pero no existe evidencia de que haya sido caracterizado formalmente; por ejemplo, a través de técnicas espectroscópicas. Este colector ha mostrado mejor recuperación de molibdenita que la obtenida con colector diésel, en el rango de pH de

7–11 (Liu *et al.* 2012; Cao *et al.* 2017). Cao *et al.* (2017) evaluaron la capacidad del colector MC-103 en la flotación de molibdenita a pH 7, la cual se muestra en la Figura 4. En los sistemas de reactivos 1, 2 y 3, de la Figura 4, se observa un incremento en la recuperación y grado del concentrado de molibdenita al incrementar la concentración del colector, obteniéndose una recuperación máxima de 84.14% de molibdenita cuando dosifican 48 g/t (gramo por tonelada de mineral) de MC-103 en la flotación primaria y 16 g/t en la flotación agotativa. Una combinación de colector MC-103 con modificadores de pH, como CaO y el Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, promueven una caída en la recuperación y grado de la molibdenita (sistema 4 y 5). Cuando se usa el colector diésel junto con aceite #2 se obtienen una recuperación baja, con respecto a los sistemas de reactivos que usan únicamente el colector MC-103. Con base en estos resultados, los autores indican que el colector MC-103 tiene una mayor selectividad por la molibdenita que el diésel.

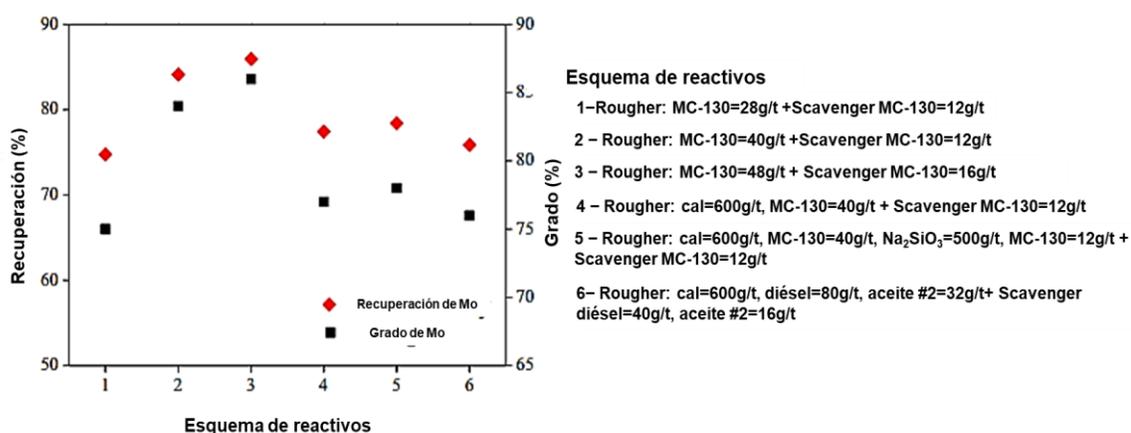


Figura 4. Evaluación de diferentes esquemas de reactivos colectores en la flotación y recuperación de molibdenita a pH 7. Modificado de Cao *et al.* (2017).

### 1.2.2 Depresores de sulfuros de cobre.

Los depresores de sulfuros de cobre pueden agruparse en depresores inorgánicos y depresores orgánicos. En el caso de depresores inorgánicos, el NaHS es un reactivo usado para deprimir actualmente sulfuros de cobre, como calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), en la separación Cu-Mo, y el mecanismo reconocido de depresión es por la desorción del colector usado, normalmente el reactivo xantato. Estudios han demostrado que el ion bisulfuro (HS<sup>-</sup>) es la especie responsable de la depresión. Este ion es más activo en la superficie del metal/mineral que el

ion xantato, lo que proporciona al mineral una carga superficial negativa alta, donde el ion xantato es inestable (Nagaraj *et al.* 1985; Bhambhani *et al.* 2014). La concentración del  $\text{HS}^-$  presente en la solución está relacionada con el valor de pH ya que un cambio modificará la relación de concentraciones de las especies  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{S}^{2-}$ . Para pH menores a 7 la especie predominante es  $\text{H}_2\text{S}$ , lo que conlleva usar concentraciones altas de NaHS para producir una concentración significativa de  $\text{HS}^-$ ; pero el  $\text{H}_2\text{S}$  es considerado una especie que, si es mal manejada o agregada durante la operación de flotación, es tóxica.

Debido a estas condiciones, el uso de depresor NaHS puede representar un problema de salud (Cox y Wark, 1933), además de que su posible descarga, o derrame, sin un control adecuado conlleva una contaminación al medio ambiente, por lo que se ha impulsado el estudio, desarrollo y uso de depresores orgánicos selectivos, como alternativa a los depresores inorgánicos, o por lo menos disminuir su utilización.

Los depresores orgánicos más estudiados para la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), en la flotación selectiva de Cu-Mo, son el ácido pseudo glicol tiourea (PGA), quitosano y Orfom D8<sup>®</sup> (Chen *et al.* 2013; Yin *et al.* 2017; Park *et al.* 2020a).

El PGA ha sido propuesto (Chen *et al.* 2013) para sustituir al sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ); básicamente, el PGA se adsorbe competitivamente junto con el xantato y exhibe mayor afinidad por la superficie de la calcopirita que por la de la molibdenita.

El quitosano, poliamino sacárido biodegradable natural, ha sido utilizado comercialmente en pruebas de separación de Cu-Mo, mostrando una selectividad alta por la calcopirita aun usando concentraciones bajas del reactivo. Algunos investigadores han propuesto la formación de complejos entre el quitosano y iones metálicos, vía una quelación, la cual confiere un carácter hidrofílico a la calcopirita (Huang *et al.* 2012; Li *et al.* 2015).

El Orfom<sup>®</sup> D8 (D8) fabricado por Chevron Phillips<sup>®</sup>, carboximetil tritiocarbonato de disodio, es un depresor de sulfuros de cobre y hierro (Mondragón *et al.* 2018; Timbillah, 2019). La Figura 5 muestra que este depresor posee una estructura con dos grupos funcionales polares. Un grupo funcional es un carboxilato (grupo de carácter hidrofílico), otro un tritiocarbonato (grupo solidofílico de carácter hidrofóbico), y un hidrocarburo de metileno está presente como su columna vertebral.

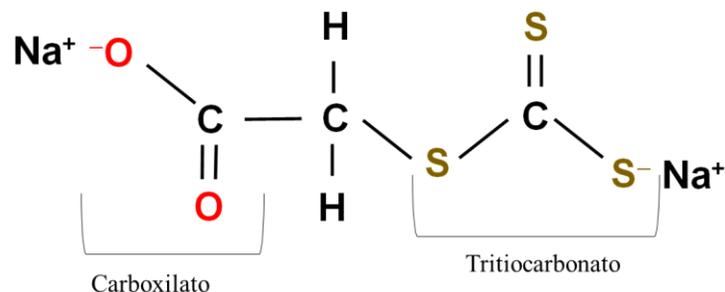
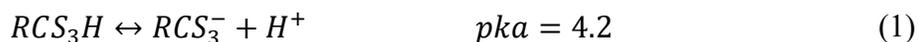


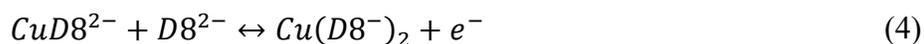
Figura 5. Estructura 2D del depresor Orfom® D8 (carboximetil tritioarbonato de disodio).

En general, los grupos solidofílicos están constituidos por átomos de oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S), los cuales son llamados átomos de afinidad sólida, y se combinan con otros elementos orgánicos como el Carbono (C), el fósforo (P) y el arsénico (As) para formar este tipo de grupos. Es a través del grupo solidofílico que se produce la interacción del depresor Orfom® D8 con el mineral, y el carboxilato al ser afín al agua favorece la depresión.

Timbillah (2019) determinó que el Orfom® D8 presenta 2 pKa. La ecuación (1) indica que este depresor se une a las superficies minerales a través de los azufres del grupo solidofílico, y la ecuación (2) muestra que la depresión del mineral comenzaría a partir de valores de pH ligeramente ácidos; debido a la aparición de los carboxilatos, responsables de conferir un carácter hidrofílico.



Además, Timbillah (2019) a partir de voltamperometría cíclica propuso que, para un intervalo de potencial entre  $-0.5$  y  $-0.3$  V/SHE, ocurre una adsorción química de la especie  $D8^-_{ads}$ , especie formada por la oxidación del D8 ( $pH > 5.6$  existe la forma  $D8^{2-}$ ). A un potencial de  $-0.5$  V/SHE el  $D8^-_{ads}$  se adsorbe sobre la calcopirita, y cuando el potencial es más positivo (anódico), el depresor en solución continúa reaccionando para producir  $CuD8^-$  ( $-0.1$  V/SHE) y  $Cu(D8^-)_2$  ( $0.2$  V/SHE); estas especies precipitarían sobre la superficie de la calcopirita las cuales volverían los sulfuros de cobre hidrofílicos a través de las reacciones (3) y (4):



A partir de pruebas de flotación, Timbillah *et al.* (2018) observaron que a medida que aumenta la dosificación en un rango de 446 a 2550 g/t de Orfom® D8, aumenta el grado del concentrado de Mo lo cual es atribuido a la depresión de Cu y Fe. Para la concentración de 446 y 832 g/t el grado obtenido es similar con valores cercanos a 19 % y cuando aumentan la concentración de depresor a 1291 y 2126 g/t el grado se mantiene entre 20 y 22%, efecto observado en la recuperación ya que se mantiene casi constante en el rango de concentraciones de depresor estudiadas.

### 1.2.3 Agentes oxidantes como depresores de sulfuros de cobre.

Otro método para la flotación selectiva de Cu-Mo, además de la utilización de depresores inorgánicos y orgánicos, puede ser el favorecer algunos procesos de oxidación mediante el uso de agentes oxidantes. La utilización de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como depresor en la separación Cu-Mo ha sido evaluada por Suyantara *et al.* (2018a) y Hirajima *et al.* (2017). Sus estudios muestran que la dosificación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> favorece condiciones oxidantes que permiten alcanzar valores de potencial de pulpa de 1.13 V/SHE a pH 9. Bajo estas condiciones, la superficie de la calcopirita se vuelve hidrofílica debido a la presencia de especies oxidadas superficiales de hierro y cobre. De acuerdo con estos mismos estudios, la flotabilidad de la molibdenita no es afectada gracias a la formación de especies solubles (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Sin embargo, el efecto depresor sólo se logra a tiempos de acondicionamiento de 4.5 h y concentraciones de 2%-wt, lo que aumenta significativamente el costo del proceso de flotación, haciéndolo menos rentable con respecto al método usando NaHS.

Montoya *et al.* (2023) estudiaron el hipoclorito de sodio (NaClO) en la flotación selectiva Cu-Mo, los resultados muestran que una dosificación de 1020 g/t (gramo por tonelada de mineral) de NaClO, con un tiempo de acondicionamiento de 5 min a pH 7, produce un incremento en el valor de potencial de la pulpa, y que bajo estas condiciones se obtiene la mayor depresión de calcopirita (29.65%).

A partir de medidas de potencial mixto y diagramas de Pourbaix, estos autores determinaron la zona de potencial en la que el NaClO oxida a la calcopirita y la molibdenita. Cuando se

añade NaClO, se produce un aumento del potencial mixto ( $E_m$ ) tanto para la molibdenita (Figura 6a) como para la calcopirita (Figura 6b) a medida que aumenta la concentración del agente oxidante. Cuando se añaden 1.020 g/t a 5 min, ambos minerales muestran casi el mismo valor de potencial (1.1 V/SHE) por lo tanto, se esperaría una oxidación similar para ambos minerales.

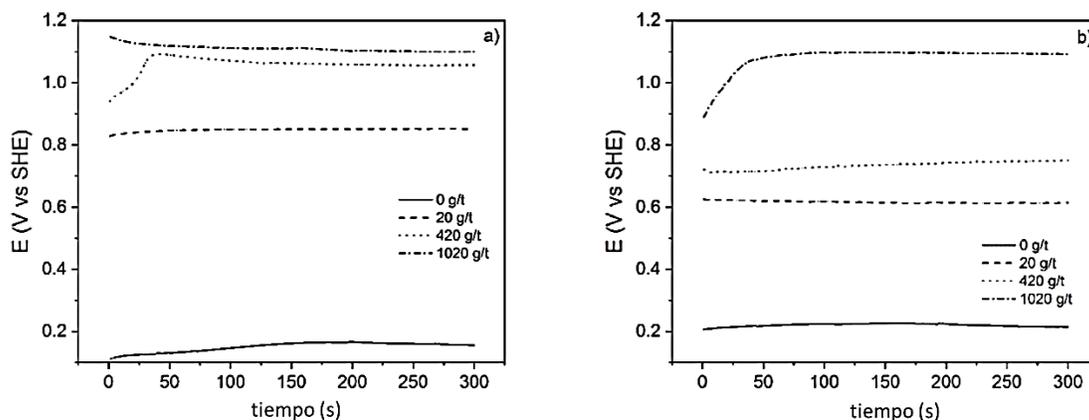


Figura 6. Mediciones de potencial mixto usando diferentes concentraciones de NaClO a pH 7 por 5 min para electrodos de pasta de carbón (CPE) de :a) molibdenita y b) calcopirita (Tomada y modificada de Montoya *et al.* 2023).

De acuerdo con el diagrama Eh-pH de la Figura 7 a), los cambios con respecto al tiempo (0-30 s) para calcopirita son asociados a la formación de diferentes especies metálicas de hidróxido/óxido/oxihidróxidos en la superficie del  $\text{CuFeS}_2$ , siendo estables a partir de potenciales superiores a 0.5 V a pH 7. La formación de óxidos de cobre superficiales de carácter hidrofílico que disminuyen la flotabilidad de este mineral. Para la molibdenita Montoya *et al.* (2023), observaron que el valor de potencial mixto, da lugar a la formación de la especie  $\text{MoO}_4^{2-}$  (Figura 7 b), esta especie es estable en solución y no afecta a la flotación del mineral, por lo que la recuperación de Mo no sufre efectos negativos significativos.

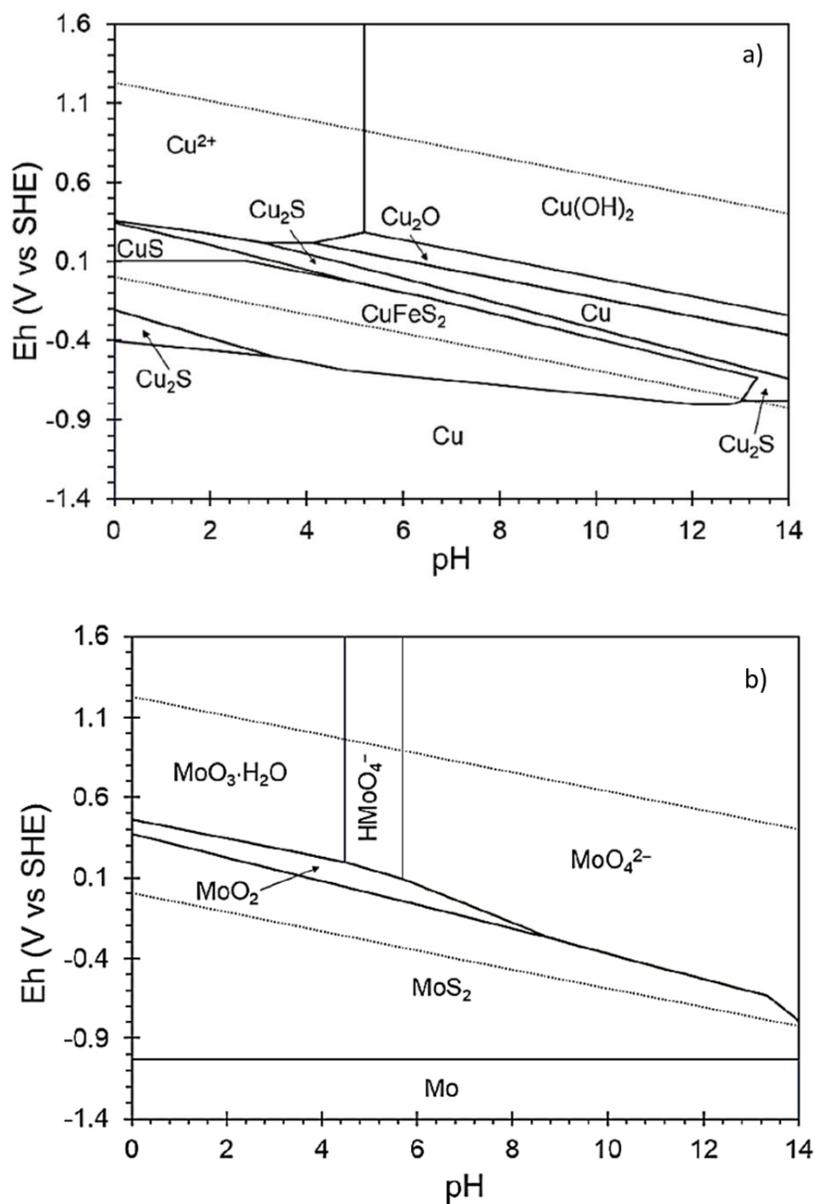


Figura 7. Diagramas Eh-pH para el sistema Cu-S y Mo-S con a) hierro como elemento principal y b) molibdeno como elemento principal (Tomada y modificada de Montoya *et al.* 2023).

Usando voltamperometría cíclica y asociando lo reportado por otros autores (Hirajima *et al.* 2014; Azizkarimi *et al.* 2014; Hirajima *et al.* 2017; Suyantara *et al.* 2018b; Nicol. 2017), en el trabajo de Montoya *et al.* (2023) propusieron que el NaClO permite alcanzar valores de potencial (Eh) para oxidar superficialmente los minerales calcopirita (Figura 8a) y molibdenita (Figura 8b).

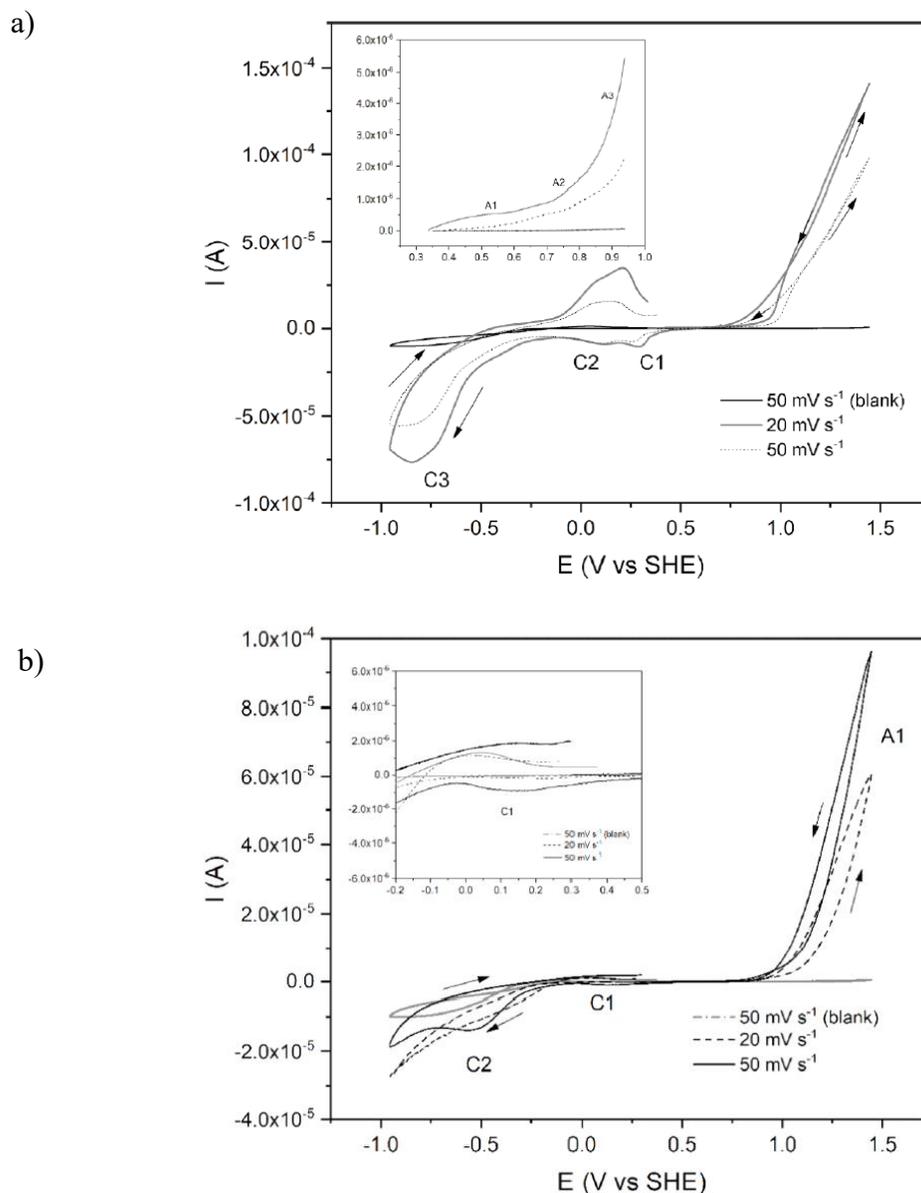


Figura 8. Voltamperogramas utilizando el electrodo a)  $\text{CuFeS}_2$  y b)  $\text{MoS}_2$  a diferentes velocidades de barrido, iniciados desde OCP (0,342 V y 0.279 V) en dirección anódica en solución tampón a pH 7.

Montoya *et al.* (2023) propone que las especies formadas para  $\text{CuFeS}_2$  durante el barrido anódico (Figura 8a), a bajos potenciales se forma sulfuro de cobre no estequiométrico ( $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ ), polisulfuro de cobre ( $\text{CuS}_2$  o  $\text{CuS} + \text{S}$ ) e hidróxido de cobre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . A medida que el barrido de potencial es más anódico se libera hierro de la superficie que precipita heterogéneamente como  $\text{FeOOH}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . El conjunto de estas especies en la superficie le

confieren un carácter hidrofílico al mineral; sin embargo, el efecto depresivo no es tan pronunciado debido a las especies  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$  que son de carácter hidrofóbico.

En la Figura 8b para la molibdenita, durante el barrido anódico se observa un proceso de oxidación global como pico atípico dando lugar a formación la especie formada durante el barrido anódico las posible especie formada es el ion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) que al ser soluble y estable bajo condiciones oxidantes considerando un  $E_h > 0.5 \text{ V/SHE}$ , no se afecta la flotabilidad natural de la molibdenita.

El proceso de oxidación que induce 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  a pH 7 en la flotación sobre la calcopirita podría ser similar para calcosita y pirita . Debido a que la calcopirita contiene Cu y Fe se puede esperar que la calcosita y la pirita presenten similitud en el comportamiento de oxidación. Debido a que la calcopirita y la calcosita contienen cobre en su estructura el proceso de oxidación podría ser similar dando lugar a  $\text{Cu}^{2+}$  que puede precipitar como óxidos o hidróxidos de cobre en la superficie, reduciendo la flotabilidad al ser más hidrofílicos. En el caso de la pirita, al contener hierro, puede formar óxidos o hidróxidos de hierro, productos de oxidación similares a los de la calcopirita, de carácter hidrofílico que inhiben la flotación.

### 1.2.4 Espumantes.

Los espumantes son compuestos heteropolares tensoactivos que contienen un grupo polar (hidrofílico) y un radical hidrocarburo (hidrofóbico). Este compuesto crea condiciones para la estabilización de una espuma, es decir la espuma presenta la capacidad para soportar el peso del mineral, generación de nuevas burbujas y lo suficientemente flexible para permitir el movimiento. El mecanismo de acción de los espumantes se basa en su adsorción selectiva en la interfase líquido-gas, generando una capa líquida alrededor de la burbuja que puede presentar una concentración mayor de espumante en comparación con el volumen general del líquido.

Finch *et al.* (2006) han estudiado el impacto de los espumantes en el proceso de flotación. De acuerdo con su investigación, los autores comentan que, durante la flotación, los espumantes forman una película de espumante rodeado de una capa de agua (Figura 9 a) y esta capa de agua en la celda de flotación estaría representada por todo el bulk de agua (Figura 9 b). La interfase formada entre el agua y la burbuja formando una capa, zona resaltada en

color rojo de la Figura 8 b, y que las propiedades de los espumantes pueden afectar el grosor de esta capa, incluso cuando la concentración estudiada de espumantes es la misma.

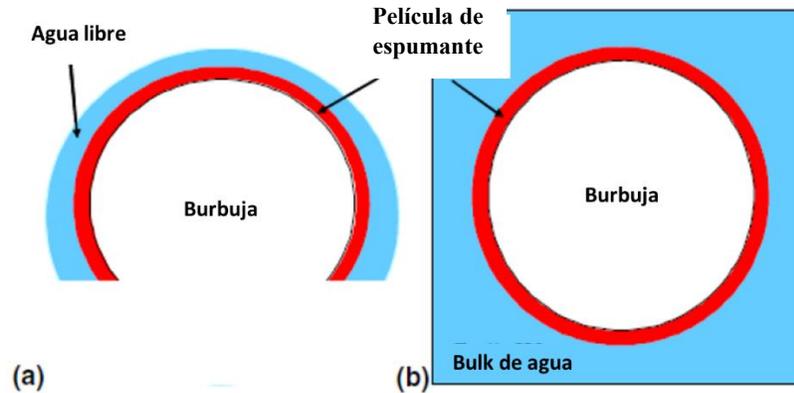


Figura 9. Película líquida de espumante asociado a la burbuja. (Modificado de Finch *et al.* 2006).

El espumante comúnmente empleado en la separación Cu-Mo es el metil isobutil carbinol (MIBC), el cual es un alcohol alifático de cadena corta parcialmente soluble. Laskowski *et al.* (1997) reportaron que el MIBC se adsorbe fuertemente en partículas de molibdenita de tamaño fino (6–9  $\mu\text{m}$ ), en un rango de pH de 8–12, pero esta adsorción disminuye para un pH mayor a 12. Los autores sugieren que la adsorción de este espumante con la molibdenita se lleva a cabo por interacciones hidrofóbicas. Badri *et al.* (2018), a partir de un diseño estadístico, también evaluaron el efecto de este espumante, y el colector gasolina, en la recuperación de molibdenita proveniente de un mineral de uranio. Los autores determinaron que la recuperación de molibdenita depende más de la dosificación del colector que del espumante, ya que se observa un incremento en la recuperación a medida que se incrementa la dosificación de colector. Por otra parte, conforme aumenta la dosificación de espumante disminuye la recuperación del mineral. La recuperación más alta (78.07%) la obtienen al dosificar 600 g/t de colector y 80 g/t (gramo por tonelada) de espumante a pH 9.7, si estas dosificaciones son mayores existe una menor recuperación del mineral.

### 1.3 Electroquímica de los sulfuros metálicos en la flotación Cu-Mo.

Los sulfuros minerales presentan propiedades semiconductoras; el grado de oxidación, la naturaleza de una nueva superficie mineral y las condiciones químicas, donde interactúen los minerales, pueden ser estudiadas a través de técnicas electroquímicas. Los sulfuros minerales pueden actuar como una fuente de electrones, o reacción electroquímica, como la oxidación superficial en la que el oxígeno se reduce, reacción (5), mientras que el mineral se oxida, reacción (6), donde  $M^{n+}$  representa un ion metálico (Kocabağ y Güler 2008).



#### 1.3.1 Potencial mixto (Em).

El potencial mixto (Em) es el potencial que adquiere una superficie reactiva en modo de circuito abierto al interactuar con una solución conteniendo un agente oxidante o reductor. Según la teoría de potencial mixto, este potencial es un valor determinado por el punto donde la suma (positiva) de todas las corrientes anódicas iguala a la suma (negativa) de todas las corrientes catódicas. Este potencial, en la operación de flotación, puede ser afectado por la química de la solución; es decir, por la adición de reactivos químicos como modificadores de pH, colectores, depresores, espumantes, etc. Por otra parte, el potencial a circuito abierto, u OCP por sus siglas en inglés Open Circuit Potential, es el potencial que se mide cuando no se aplica ninguna corriente externa al sistema, es decir, cuando el electrodo está en equilibrio reflejando el estado natural de equilibrio electroquímico en el cual las reacciones de oxidación y reducción ocurren a la misma velocidad en la superficie del electrodo. A partir de mediciones de potencial mixto se puede obtener información sobre la oxidación superficial de minerales, así como interacciones galvánicas y reacciones de adsorción. Cuando un mineral reacciona, el valor del Em cambia debido a que sobre la superficie se forman nuevas fases, por lo que este parámetro es una medición más próxima en flotación de lo que sucede, con respecto a una medición de potencial dentro de la solución (potencial de pulpa -Eh-). Aun cuando la voltamperometría cíclica, técnica electroquímica utilizada en el estudio de la formación de especies superficiales, ha sido ampliamente reconocida en el

estudio de minerales; es el potencial mixto el que indica más apropiadamente la formación de posibles especies en la interfase mineral/solución. Debido a que la oxidación de las especies es impulsada por el potencial electroquímico a través de la interfase entre el mineral y la solución, se ha reportado que la medición del Em es más precisa cuando se requiere saber el valor del potencial al cual se puede formar una especie (Tadie *et al.* 2015). Se ha demostrado que, la selectividad en la flotación puede ser mejorada mediante el control de potencial en flotación basado en valores de Em (Buswell *et al.* 2002; Khan y Kelebek, 2004). No obstante, esta característica, en el caso de la flotación de Cu-Mo, mediciones de potencial mixto orientadas a entender el comportamiento en la flotación de Cu-Mo no han sido aplicadas extensivamente. Tadie *et al.* (2015) emplearon mediciones de Em para determinar el tipo de interacción entre minerales del grupo del platino (Cooperita PtS, Vysotskita PdS, Moncheíta PtTe<sub>2</sub> y Merenskyita PdTe<sub>2</sub>) y el colector xantato de sodio. Las mediciones de Em mostraron un cambio del valor después de la adición del colector, lo cual se debe a la interacción entre el colector y la superficie del mineral. Al final de la medición, el Em final registrado fue 0.265 V, potencial más positivo con respecto al potencial de equilibrio del colector xantato de sodio SEX (0.15 V/SHE). Los autores describen que esta diferencia de potencial favorece la oxidación del colector a dixantógeno sobre la superficie del mineral.

### 1.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica que permite caracterizar la interfase de sistemas electroquímicos. La técnica consiste en suministrar una perturbación de potencial eléctrico, llamado potencial aplicado ( $E$ ), de frecuencia variable, a la muestra de estudio para registrar una respuesta en corriente eléctrica ( $I$ ). La ecuación (7) es una versión generalizada de la Ley de Ohm para representar a la impedancia como una resistencia donde: la impedancia ( $Z$ ) se define como el cociente entre  $E$  y la  $I$  medida. Sin embargo, la variación de la impedancia con la frecuencia suele ser interesante y puede representarse de diferentes maneras (Bard y Faulkner, 2001).

$$Z = \frac{E}{I} \quad (7)$$

La impedancia ( $Z$ ) varía con la frecuencia del potencial aplicado ( $E$ ), debido a la estructura física del material, a los diferentes procesos electroquímicos que ocurran, o a una combinación de ambos. Al ser la  $Z$  un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real ( $Z'$ ) se puede calcular la conductancia ( $G$ ) y de la parte imaginaria ( $Z''$ ) la capacitancia ( $C$ ). Existen dos diagramas para representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un análisis de EIS:

- **Nyquist:** los diagramas de Nyquist representan la parte imaginaria, multiplicada por  $-1(-Z'')$ , vs la parte real ( $Z'$ ). Es la representación más utilizada, y la información obtenida se basa en la forma que adoptan los gráficos obtenidos (espectros). Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia determinada. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos situados a la izquierda representan las altas frecuencias. Este diagrama permite describir el comportamiento de un material frente a diferentes procesos electroquímicos.

- **Bode:** los diagramas Bode-Módulo son una representación del logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log Z$ ) y el desfase ( $\Theta$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log f$ ). Con estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos; por ejemplo,  $R_s$  (resistencia de la disolución) y  $R_p$  (resistencia de polarización).

El análisis de estos diagramas se hace a través de modelos de circuitos eléctricos equivalentes, los cuales permiten ajustar los datos experimentales. Estos circuitos pueden estar conformados por un conjunto de elementos, tales como resistencias, capacitores e inductores. Los elementos de un circuito equivalente representan los posibles procesos involucrados; las resistencias se asocian a la resistencia de la solución y las reacciones de los electrodos como la resistencia a la transferencia de carga. Los capacitores e inductores son asociados generalmente con la carga de la doble capa eléctrica y con procesos de adsorción, respectivamente (Moreno-Medrano *et al.* 2011; Niu *et al.* 2014; Ciucci, 2018).

El circuito equivalente mostrado en la Figura 10 es el más sencillo para representar y ajustar los datos experimentales cuando se considera que existe sólo una transferencia de carga. En este caso  $Z(\omega)$  (función de transferencia teórica), se describe mediante la combinación en paralelo de una capacitancia  $C$  y una resistencia  $R$ , ambas en serie con una resistencia de la solución,  $R_s$ . Es necesario señalar que, a partir de un esquema eléctrico, como el mostrado

en la Figura 10, se pueden representar diversos fenómenos, pero considerando más elementos y arreglos distintos entre ellos.

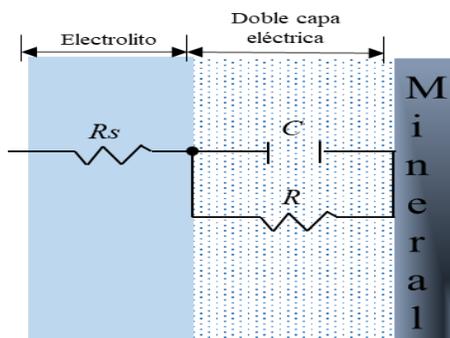


Figura 10. Circuito eléctrico equivalente sencillo.

#### 1.4 Adsorción y espectroscopía de UV-visible en flotación de minerales.

La adsorción de reactivos es fundamental en el proceso de flotación. La adsorción es básicamente la atracción de las moléculas de adsorbato por parte de una superficie adsorbente. Dependiendo de las fuerzas de atracción, se pueden distinguir dos tipos de adsorción: adsorción física y adsorción química. Una adsorción física (fisisorción) ocurre si las fuerzas de atracción son de tipo Van der Waals y éstas son resultado de interacciones intermoleculares débiles entre el sólido y, por ejemplo, una disolución. La adsorción química (quimisorción) ocurre cuando se forman enlaces químicos entre las moléculas de la disolución y la superficie adsorbente. Generalmente, la quimisorción ocurre en monocapas sobre la superficie adsorbente. Es necesario señalar que, la energía de la fisisorción es muy inferior a la quimisorción lo que permite la reversibilidad del proceso, siendo la energía de la fisisorción de 20–40 kJ/mol y la energía de quimisorción de 80–400 kJ/mol (Adamson y Gast 1997).

La espectroscopia de UV-visible es una técnica que permite medir la absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Generalmente, los espectros UV visible muestran bandas anchas que proporciona información cualitativa sobre el entorno de los compuestos químicos de una muestra. Esta técnica es frecuentemente usada para confirmar la identidad de una sustancia mediante la comparación entre un espectro medido y uno de referencia; o partir de la absorción, la cual sea característica de la sustancia, en condiciones definidas de longitud de onda, disolvente y temperatura. Es por ello por lo

que se requiere construir una curva de calibración o curva de trabajo para la sustancia a analizar, utilizando una o dos disoluciones patrón con concentraciones conocidas del analito. Para resultados exactos, la muestra debe contener sólo el componente absorbente para el que se realiza la calibración. Si la muestra es una disolución, debe utilizarse como espectro blanco el disolvente puro. En la separación de sulfuros minerales por flotación, esta técnica ha sido empleada para determinar la adsorción de algunos reactivos sobre la superficie mineral. Khoso *et al.* 2019 evaluaron si la adición de óxido de calcio (CaO) y la combinación del depresor orgánico tricarboxilato de sodio (TCSS) inhibía el efecto del colector xantato de butilo sódico, en un esquema de separación calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )-pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Sus resultados indicaron que, la pirita adsorbió una cantidad significativamente mayor de CaO y TCSS que la calcopirita, este comportamiento lo relacionaron con lo observado en las pruebas de flotación, donde determinaron un mayor efecto depresor para pirita que para calcopirita, logrando una separación selectiva a pH 9. Los autores explican que este comportamiento podría ser debido a que la especie  $\text{Ca}^{2+}$  se adsorbe preferentemente en la superficie de la pirita promoviendo a su vez la adsorción de TCSS.

Jia *et al.* (2019) evaluaron el uso del surfactante tiohexanamida (THA) como colector para sulfuros de minerales. Las pruebas de microflotación demostraron una selectividad mayor por calcopirita, que por pirita y galena (PbS). A partir de los espectros UV-visible, los autores establecieron que el THA puede reaccionar selectivamente con el  $\text{Cu}^{2+}$  ya que el pico de adsorción de THA disminuyó significativamente. En el caso de  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Pb}^{2+}$  no observaron ninguna disminución en la intensidad del pico de adsorción del THA, lo que explicaría el comportamiento mostrado en flotación.

### **1.4.1. Modelos cinéticos de adsorción.**

El análisis cinético de la adsorción permite determinar la velocidad a la que la adsorción se lleva a cabo; además, proporciona información sobre el mecanismo a través del cual se lleva a cabo. Para obtener el tipo de interacción mineral-disolución, es necesario determinar experimentalmente la cantidad adsorbida de adsorbato en la superficie del mineral en función del tiempo. Determinar qué modelo cinético describe el sistema de adsorción, permite obtener información sobre la naturaleza de la interacción; es decir, si es química, física o de otra naturaleza. Para determinar el tipo de adsorción y el mecanismo que controla el proceso,

se usan diferentes modelos cinéticos, algunos de estos modelos son: pseudo-primer orden (Modelo de Lagergren), pseudo segundo orden (Modelo de Ho), segundo orden (Modelo de Elovich) y difusión intrapartícula. El modelo de pseudo-primer orden o modelo de Lagergren, es usado para describir procesos de adsorción física donde la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de soluto en solución (Lagergren, 1898). La ecuación (8) describe este modelo donde:  $q_t$  es la capacidad de adsorción (mg/g) en el tiempo  $t$ ,  $k_1$  es la constante de velocidad de la adsorción de pseudo-primer orden (1/min).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

El modelo de pseudo-segundo orden o modelo de Ho, describe procesos de adsorción química que involucran procesos de transferencia de carga entre el adsorbato y adsorbente, es decir el adsorbato actúa directamente con la superficie del adsorbente formando enlaces químicos específicos, lo que implica una adsorción homogénea (Ho y McKay, 1999). La ecuación (9) describe este modelo donde:  $q_t$  (mg/g) es la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$ ,  $k_2$  (g/mg·min) es una constante de pseudo-segundo orden.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (9)$$

El modelo de segundo orden o modelo de Elovich, implica procesos de adsorción química heterogénea (Boudart y Collin, 1984). Es decir, se forman enlaces químicos para sistemas con superficies de adsorción heterogéneas de materiales o minerales. La ecuación (10) describe el modelo donde:  $a$  es la velocidad de adsorción inicial (mol/ g·min),  $b$  es la constante de desorción (g/mol) relacionada con el área superficial cubierta en el tiempo  $t$ .

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (10)$$

El modelo de difusión intrapartícula, describe la difusión del adsorbato dentro de las partículas del adsorbente, donde el procesos de adsorción puede ocurrir dentro de las porosidades del material adsorbente (Boudart y Collin, 1984). La ecuación (11) describe el modelo donde:  $k_{di}$  es la constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg/g·min<sup>2</sup>) y  $C_{di}$  es el intercepto (mg/g) e indica el espesor de la capa límite.

$$q_t = k_{di}t^{1/2} + C_{di} \quad (11)$$

## 1.5 Técnicas de análisis superficial.

### 1.5.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Debido a que la mayoría de las moléculas absorben luz en la región infrarroja del espectro electromagnético convirtiéndola en vibración molecular, se pueden medir las transiciones entre niveles de energía vibracional molecular como resultado de la absorción de la radiación del infrarrojo a través de la espectroscopía infrarroja (espectroscopia IR). Las bandas vibracionales IR se caracterizan por su frecuencia (energía), intensidad (carácter polar o polarizabilidad), y la forma de la banda (entorno de los enlaces). Ya que los niveles de energía vibracional son únicos para cada molécula, el espectro IR proporciona una "huella digital" de una molécula concreta. Las frecuencias de estas vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de sus enlaces químicos (Larkin, 2011). Los espectros obtenidos con esta técnica proporcionan información que permite caracterizar compuestos orgánicos e inorgánicos bajo diferentes condiciones experimentales, así como información de grupos funcionales o tipos de enlaces que presentan las especies químicas adsorbidas sobre la superficie de minerales. Dentro de las ventajas que presenta la espectroscopía FTIR es que ofrece mayor sensibilidad, ya que recolecta diferentes datos espectrales simultáneamente y de manera rápida obteniendo una alta resolución lo que presenta una mayor versatilidad respecto a otras técnicas de infrarrojo.

Timbillah (2019) investigó el mecanismo de adsorción del depresor Orfom® D8 sobre la superficie de mineral calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). En la Figura 11, los espectros FTIR correspondientes a  $\text{CuFeS}_2$  sin tratar,  $\text{CuFeS}_2 + \text{Orfom}^\circledast \text{ D8}$  y  $\text{Orfom}^\circledast \text{ D8}$ , muestran que para  $\text{CuFeS}_2$  sin tratar se presenta una absorbancia infrarroja mínima que muestra 2 bandas anchas centradas cerca de  $1161$  y  $660 \text{ cm}^{-1}$ . Para el caso de  $\text{Orfom}^\circledast \text{ D8}$  se observan 5 bandas; sin embargo, de éstas, las más significativas son las vibraciones C=S de la funcionalidad -CS3- en  $1227$  y  $1011 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Cuando el  $\text{CuFeS}_2$  es tratado con el depresor, las bandas señaladas anteriormente se desplazan a  $1253$  y  $1022 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La banda C=S indica que el depresor se une al cobre a través de la funcionalidad -CS3- y no de

su funcionalidad -COO-. Como se mencionó, -CS<sub>3</sub>- es el grupo solidofílico y el -COO- el grupo hidrofílico que se orienta fuera de la superficie del mineral.

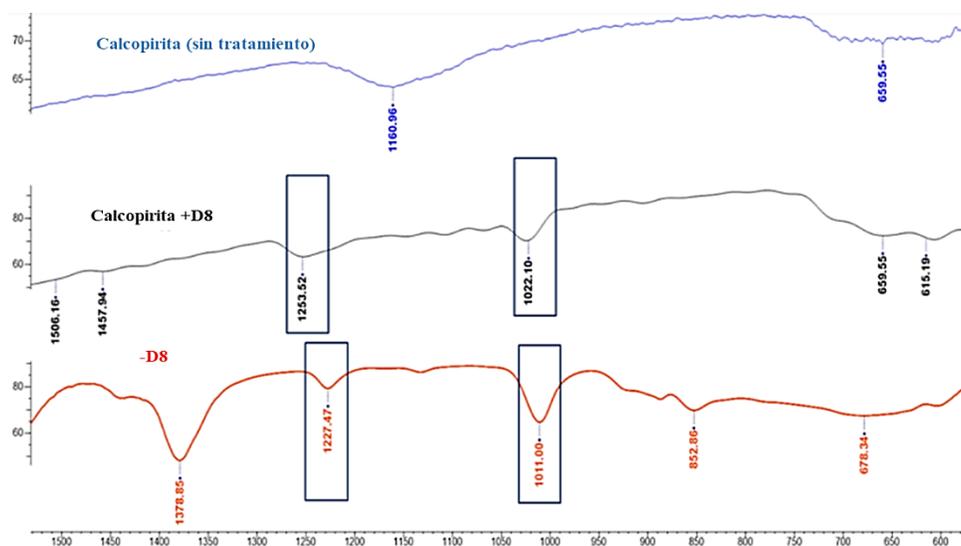


Figura 11. Espectro FTIR a 1500–550  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{CuFeS}_2$  (sin tratamiento),  $\text{CuFeS}_2$  tratado con Orfom® D8 y Orfom® D8. Colectados a 4  $\text{cm}^{-1}$ , resolución para 200 ciclos. Tomada Modificada de Timbillah (2019).

La técnica FTIR también ha sido empleada para determinar algunos mecanismos de activación usando agentes oxidantes, como el hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ). Cai *et al.* (2020) usaron  $\text{NaClO}$  como agente oxidante y modificador de superficie para promover la flotación del mineral ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Los resultados indican que, después de la oxidación del mineral con el agente oxidante y posterior tratamiento con oleato de sodio, aparece un pico de absorción más prominente que el observado para el mineral tratado únicamente con oleato de sodio. Los autores indican que el uso de  $\text{NaClO}$  modifica la superficie mineral formando especies hidrofílicas las cuales promueven un aumento de la intensidad de las interacciones entre el oleato de sodio y la ilmenita, lo que explica un aumento en la recuperación del mineral en las pruebas de flotación después de este tratamiento.

Los antecedentes mostrados anteriormente muestran que la espectroscopia FTIR se ha utilizado para estudiar la interacción entre reactivos de flotación con las superficies minerales debido a la identificación de grupos funcionales específicos en la superficie mineral. Por lo

que el uso de esta técnica no estaría limitado a la detección de cambios en la superficie después del tratamiento con diversos reactivos sobre las superficies minerales en estudio, que pudieran estar alteradas por procesos previos a la interacción con los reactivos de flotación, y que pueden modificar las propiedades de la superficie e influir en la adsorción de reactivos.

### 1.5.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM).

La microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) permite detectar fuerzas atómicas o moleculares, así como imágenes de topografía y rugosidad. Existen dos modos de trabajo: modo de trabajo estático y modo de trabajo dinámico. En el modo estático se coloca un cantiléver suave el cual se pone en contacto con la superficie de la muestra y se mide la deflexión del cantiléver que conduce a una fuerza. El modo dinámico consiste en vibrar el cantiléver y cuando se acerca a la muestra, se producen interacciones elásticas e inelásticas provocando un cambio de amplitud y fase del cantiléver, estos cambios son usados como señal (Giessibl, 2003; Chau, 2009). Varios estudios (López *et al.* 2012; Xie *et al.* 2018c) han reportado que las caras de las partículas de molibdenita son heterogéneas, lo que conduce a zonas hidrofóbicas e hidrofílicas en los planos basales. Algunos investigadores han comprobado que existe un cambio en la morfología de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) y una ligera disminución del ángulo de contacto debido a la oxidación del mineral usando agentes oxidantes (Hirajima *et al.* 2017; Suyantara *et al.* 2018a, 2018b), debido a la formación de especies de carácter hidrofílico en los bordes del mineral.

Yuan *et al.* (2019) estudiaron mediante AFM cambios en la superficie de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{CuFeS}_2$ ; observaron para  $\text{MoS}_2$  la formación de agregados, escasamente distribuidos en los planos basales, producidos por el depresor orgánico O-carboximetil quitosano (O-CMC). En el caso de  $\text{CuFeS}_2$ , los autores detectaron la aparición de varias partículas blancas, las cuales fueron atribuidas a la formación de productos de oxidación como sulfuros deficientes en metal, óxidos e hidróxidos metálicos. Además, indicaron que la adsorción del O-CMC en la superficie del  $\text{CuFeS}_2$  puede ser un proceso de adsorción física, ya que los productos de oxidación pueden ser removidos mediante un lavado con agua. Con respecto a la adsorción del depresor en  $\text{MoS}_2$ , indican que es menos reversible ya que los productos formados no pueden ser removidos con un lavado con agua.

El uso de AFM ofrece una ventaja significativa en la medición de la rugosidad y en la observación de cambios en la topografía de superficies minerales debido a la adsorción de reactivos, ya que esta técnica permite obtener imágenes tridimensionales de alta resolución de la superficie, resaltando detalles a nivel nanométrico haciendo posible identificar pequeñas modificaciones en la morfología de las partículas minerales antes y después de la interacción con reactivos de flotación. Por lo tanto, el uso de esta técnica no estaría limitada la detección de cambios en las superficies minerales que pudieran estar alteradas por procesos previos que pueden modificar las propiedades de la superficie e influir en la adsorción de reactivos, ya que AFM no solo proporciona detalles topográficos, sino que también contribuye a la comprensión de los mecanismos de adsorción al correlacionar estos cambios físicos con las propiedades químicas superficiales inducidos por los reactivos de flotación.

### **1.5.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).**

Los compuestos producidos de la reacción superficial entre los sulfuros minerales y los reactivos de flotación pueden conferir un carácter superficial hidrofóbico o hidrofílico, pero en algunos casos estos compuestos no pueden ser caracterizados debido al alcance de la técnica de análisis empleada. El empleo de una técnica capaz de medir cambios superficiales permite generar conocimiento sobre la composición y química de la superficie. Así, la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una herramienta ideal para la caracterización superficial e interfacial de los minerales (Mikhlin 2020). El principio de esta técnica es el efecto fotoeléctrico, el cual consiste en irradiar una muestra con rayos X; normalmente se utilizan rayos X de  $MgK\alpha$  (1253.6 eV) o rayos X de  $AlK\alpha$  (1486.6 eV). Estos fotones tienen un poder de penetración limitado en un sólido por lo que interactúan con los átomos de la región superficial produciendo la emisión de fotoelectrones. Los fotoelectrones emitidos tienen energías cinéticas definidas, conociendo la energía cinética y empleando una función trabajo es posible calcular la energía de enlace, estas energías de enlace son características de los elementos que conforman la superficie de la muestra y del ambiente químico (Wagner *et al.* 1979; Jeol, 1991).

En la separación Cu-Mo empleando peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y ozono ( $O_3$ ), como agentes oxidantes para deprimir sulfuros de cobre, Hirajima *et al.* (2017) estudiaron la

química superficial de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$  con y sin tratamientos de oxidación (30 min de tratamiento con  $\text{O}_3$  y 10 min de tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 0.1%). En la Figura 12 (A) se muestra el espectro obtenido correspondiente a Cu (2p) para  $\text{CuFeS}_2$ . Los autores comentan que, la calcopirita no tratada presenta un pico de Cu(I) de alta intensidad a 932.6. Después del tratamiento de oxidación, la intensidad del pico de Cu(I) disminuye y un pico correspondiente a Cu (II) aparece debido a la oxidación del cobre en la superficie de la calcopirita. También, observaron picos a energías de enlace de Cu(II) que corresponden a las especies  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu(OH)}_2$ . Respecto al espectro de Fe (2p) de  $\text{CuFeS}_2$  (Figura 12 B), éste disminuye en intensidad tras los tratamientos de oxidación superficial a 708.2 eV. Los autores indican que, bajo estas condiciones, el hierro de la superficie de la calcopirita se oxida, como lo indica el desplazamiento del pico del espectro de Fe (2p) hacia una energía de enlace más alta. Los picos de Fe (2p) de los tratamientos de oxidación localizados a 711 y 713 eV corresponden a especies de oxihidróxidos de hierro ( $\text{FeOOH}$ ) y sulfato de hierro ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), respectivamente. En contraste con la superficie de calcopirita, en los espectros de Mo (3d) (Figura 12 C), la intensidad de los picos aumenta ligeramente después de los tratamientos de oxidación con  $\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El pico de energía de enlace situado en 229.4 eV, los autores mencionan que, corresponde a la especie molibdenita y el pico de energía de enlace a 232.5 al óxido de la especie molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ). Sugieren que la baja energía de enlace del  $\text{MoO}_3$  indicaría una baja concentración del compuesto debido a la disolución de estas especies a iones  $\text{MoO}_4^{2-}$  (especie predominante de acuerdo con el diagrama Eh-pH de molibdenita).

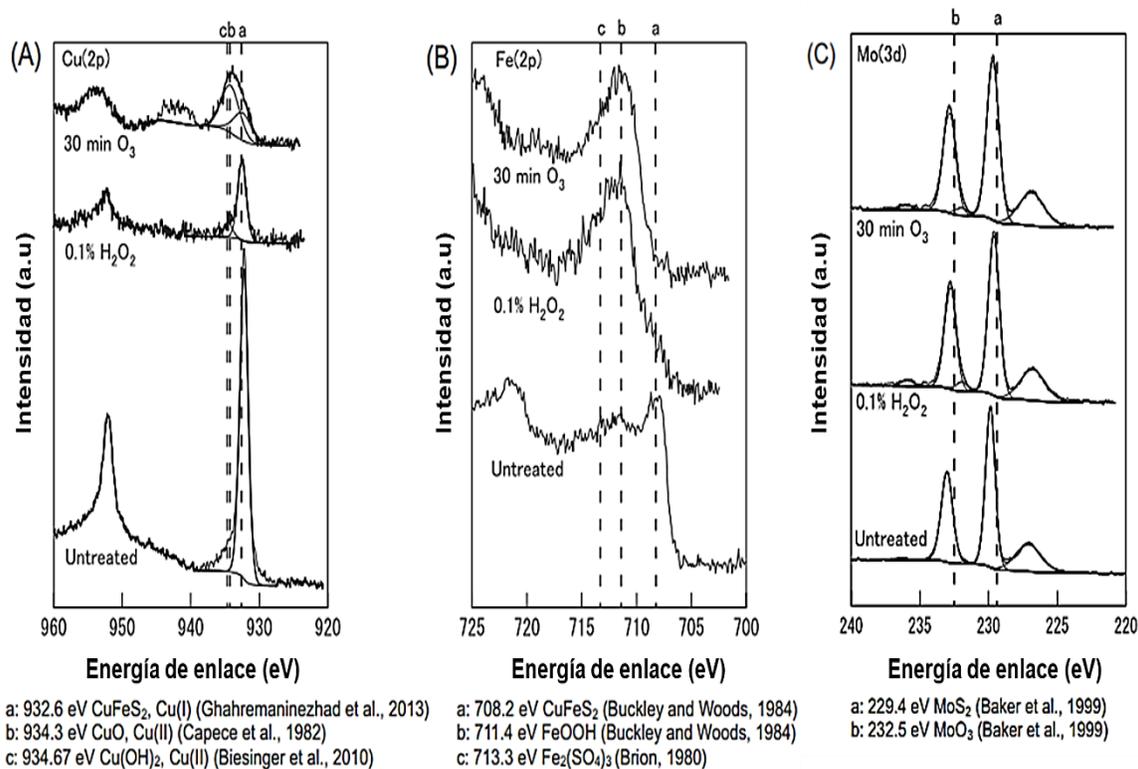


Figura 12. Estudio XPS de calcopirita y molibdenita. Las imágenes XPS de (A) Cu(2p), (B) Fe(2p) y (C) Mo(3d) corresponden a una muestra representativa de polvos de calcopirita y molibdenita después del tratamiento oxidante con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pH 9. Tomada de Hirajima *et al.* 2017.

La espectroscopía XPS es una técnica poderosa para detectar la adsorción de reactivos de flotación orgánicos en superficies minerales debido a su capacidad para proporcionar información química detallada sobre las interacciones superficiales (referencia). Además, XPS es especialmente útil para comparar superficies minerales no alteradas y alteradas (por procesos de oxidación), debido a que en superficies no alteradas, XPS mostraría la adsorción directa del depresor y en superficies alteradas, como las que han sufrido oxidación, XPS puede revelar cambios en la química superficial, como la presencia de óxidos o la disminución de sitios activos disponibles para la adsorción, proporcionando una visión detallada de cómo la oxidación y/o otros procesos superficiales afectan la adsorción de reactivos de flotación.

### 1.6 Ángulo de contacto.

La medición del ángulo de contacto permite establecer los dominios hidrofóbicos o hidrofílicos de un mineral en la flotación bajo una serie de condiciones como pH, colectores y depresores, ya que la actividad superficial de un mineral con los reactivos de flotación depende de las fuerzas que actúan en la superficie (Kebelek y Yoruk 2002). El ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie sólida se define por el equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de tres tensiones interfaciales (Figura 13): sólido-vapor  $\gamma_{sv}$ , sólido-líquido  $\gamma_{sl}$  y líquido-vapor  $\gamma_{lv}$  (Kwok y Neumann 1999). Esta relación de equilibrio se conoce como ecuación de Young (12):

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (12)$$

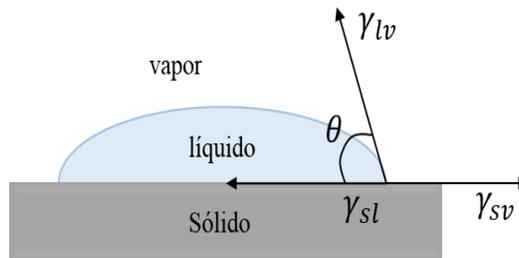


Figura 13. Esquema de un sistema de ángulo de contacto de gota sésil.

La ecuación de Young se compone sólo de dos magnitudes medibles: el ángulo de contacto ( $\theta$ ) y la tensión superficial del líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ). Para determinar  $\gamma_{sv}$  y  $\gamma_{sl}$  se debe buscar un término adicional que relacione estas magnitudes. Para que una superficie sea considerada hidrofóbica el ángulo de contacto debe oscilar entre 70–90°, si el ángulo de contacto se encuentra en el intervalo de 10 a 30° la superficie es considerada hidrofílica.

### 1.7 Diseño de experimentos.

El diseño de experimentos (DoE) es un conjunto de métodos para diseñar y establecer una estrategia experimental que sean lo más informativos posible, bajo un modelo matemático elegido. El diseño estadístico de experimentos se centra en modelos empíricos que son suficientemente flexibles para describir una variedad de sistemas y examinar los factores que pueden influir en él, enfocándose en encontrar las condiciones óptimas. Para llevar a cabo el

análisis de resultados de un DoE se usan pruebas de hipótesis clásicas y el análisis de la varianza (ANOVA) (Lee 2019). En algunas ocasiones, el tipo de investigación demanda estudiar la influencia de dos o más variables independientes, por lo que el método tradicional resulta inapropiado; de esta manera, es más apropiado usar los diseños factoriales. Un diseño factorial es un tipo de diseño de experimento para estudiar los efectos que varios factores pueden tener en una respuesta. Al realizar un experimento y variar los niveles de todos los factores al mismo tiempo, en lugar de uno a la vez, permite estudiar las interacciones entre los factores. Los diseños factoriales  $2^k$  son ampliamente usados en experimentos que incluyen varios factores, cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. Además, es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental que impliquen una investigación de muchos factores (Montgomery, 2004). Este diseño de experimento tipo  $2^k$  factorial proporciona el menor número de corridas experimentales con los que puede estudiarse  $k$  factores en un diseño factorial completo, por lo que estos diseños se usan ampliamente en los experimentos de selección de factores. El análisis de varianza (ANOVA), también conocida como análisis factorial, es usada para el estudio estadístico del efecto de uno o más factores (cada uno con dos o más niveles). Los ANOVA evalúan la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores (Minitab, 2019).

La aplicación de la técnica DoE permite planificar y definir las condiciones para realizar ensayos experimentales controlados, evitando la experimentación por ensayo y error, dando lugar a conjuntos de datos más informativos, accediendo incluso a minimizar el número de pruebas experimentales.

Varios investigadores (Lee, 2019; Garud *et al.* 2017; Marcin *et al.* 2020; Napier-Munn, 2012) han usado el DoE y la ANOVA para evaluar el efecto de diferentes factores de flotación, tales como producto de la molienda, la concentración de colectores, depresores, espumantes y pH de pulpa, en diferentes sistemas minerales.

---

## Justificación.

Actualmente, la separación a nivel industrial de Cu y Mo, a partir de un concentrado bulk Cu-Mo para recuperar molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), se lleva a cabo usando colectores tipo hidrocarburo y depresores de sulfuros de cobre, tales como el NaHS. Un manejo inadecuado de este último podría generar problemas, ya que si se produce una disminución del pH por debajo de 7 se produce  $\text{H}_2\text{S}$ , la cual es una especie que puede provocar riesgos en la salud. Por esta razón y buscando alternativas más amigables con el medio ambiente, se han impulsado estudios orientados al desarrollo y utilización de reactivos alternos al NaHS. Una de estas alternativas es la utilización de depresores orgánicos, tales como el Orfom<sup>®</sup> D8, para separar esencialmente a la calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ , mineral principal de sulfuro de cobre presente en el bulk Cu-Mo. Otra vía es el uso de agentes oxidantes, como peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ), cuyo principio es promover la oxidación superficial de  $\text{CuFeS}_2$  para otorgar un carácter hidrofílico al mineral. Sin embargo, para lograr la depresión de sulfuros de cobre empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  se requiere altas concentraciones del reactivo y tiempos amplios de acondicionamiento, por lo que no sería una opción el uso de este agente oxidante para la separación Cu-Mo a nivel industrial.

Otra opción para mejorar la separación Cu-Mo puede ser el uso combinado de un depresor de carácter orgánico, como el Orfom<sup>®</sup> D8, con un agente oxidante como el  $\text{NaClO}$ . Montoya (2020) propuso que la utilización de  $\text{NaClO}$  durante la flotación del bulk Cu-Mo oxida superficialmente al  $\text{CuFeS}_2$  para formar las especies  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Las dos primeras, de carácter hidrofóbico, mantendrían aún la flotabilidad del  $\text{CuFeS}_2$ ; pero, esta flotabilidad podría disminuirse por la adición de Orfom<sup>®</sup> D8 que, gracias a la adsorción de su grupo funcional solidofílico sobre la superficie no oxidada del  $\text{CuFeS}_2$ , promovería su depresión. La tercera especie,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , al ser de naturaleza hidrofílica contribuiría a la depresión del mineral.

Por otro lado, los estudios sobre separación Cu-Mo, a partir de concentrados bulk Cu-Mo, no estudian las posibles interacciones (oxidación superficial, adsorción de depresor) entre otros minerales presentes en el bulk Cu-Mo, tales como calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y piritita ( $\text{FeS}_2$ ), con los reactivos de flotación. Así, la propuesta del presente trabajo consiste en estudiar las interacciones entre superficies oxidadas de los minerales  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , por el

---

uso NaClO, con el reactivo Orfom® D8; usando técnicas electroquímicas y espectroscópicas de caracterización. Los resultados permitirán establecer el mecanismo de depresión de los sulfuros de cobre y hierro, debido a la utilización del agente oxidante NaClO y posterior adición del depresor Orfom® D8, así como una propuesta de esquema de adición de reactivos y parámetros de flotación para la separación Cu-Mo.

### **Hipótesis.**

La utilización de NaClO y Orfom® D8 promoverá la depresión de calcopirita, calcosita y pirita durante la flotación de un concentrado bulk Cu-Mo mediante un mecanismo de preoxidación, que favorecerá la formación de especies superficiales de Cu y Fe, seguida de una adsorción de Orfom® D8 en superficies no oxidadas de mineral. Mediante un esquema de adición de estos reactivos y el empleo de un colector selectivo de molibdenita, así como un espumante, se logrará una eficiente separación Cu-Mo a partir de un concentrado bulk Cu-Mo.

### **Objetivo.**

Determinar el mecanismo de oxidación-adsorción y productos de oxidación superficial de sulfuros de cobre (calcopirita, calcosita) y hierro (pirita), usando NaClO y Orfom® D8 en la separación por flotación de minerales de Cu-Mo.

### **Objetivos específicos.**

1. Caracterizar mineralógicamente las muestras de estudio, a través de análisis químicos, difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.
2. Determinar cambios en el potencial mixto de electrodos de minerales puros de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita por efecto de la dosificación de NaClO y Orfom® D8, para establecer procesos de oxidación-adsorción.

- 
3. Establecer los procesos redox y de adsorción de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita, preoxidada con NaClO, en un medio conteniendo Orfom® D8, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.
  4. Estudiar cambios en la morfología y rugosidad de los minerales calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita por la acción de NaClO y Orfom® D8, empleando microscopia de fuerza atómica para relacionar estos cambios con procesos de oxidación-adsorción.
  5. Establecer las especies superficiales formadas sobre los minerales calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita, debido al uso de NaClO y Orfom® D8, mediante FTIR y XPS.
  6. Estudiar cambios en la mojabilidad de los minerales calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita por la acción de NaClO y Orfom® D8, empleando mediciones de ángulo de contacto y relacionar estos cambios con procesos de oxidación-adsorción.
  7. Evaluar la flotación del proceso de separación Cu-Mo bajo las condiciones establecidas y determinar la dosificación de depresor, colector y espumante, así como tiempos de acondicionamiento, para una eficiente separación Cu-Mo.

## **2. Metodología y sistema experimental.**

### **2.1. Muestras minerales de estudio.**

Para los estudios, a excepción de pruebas de flotación usando una celda de flotación de laboratorio tipo Denver, se utilizaron muestras naturales con grado alto de pureza de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), las cuales fueron obtenidas de diferentes minas. Las muestras de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{FeS}_2$  provienen de un yacimiento ubicado en Zacatecas, México, la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  se obtuvo de una mina ubicada en Lubin, Polonia, y la muestra de  $\text{MoS}_2$  se obtuvo de un yacimiento ubicado en Sonora, México. Para las pruebas de caracterización mineralógica, electroquímicas, espectroscópicas y de microflotación, las muestras puras fueron molidas hasta malla -200 (tamaños menores a 74  $\mu\text{m}$ ). El tamaño de partícula de acuerdo con el tamaño de liberación que normalmente se tiene para la separación Cu-Mo ( Montoya *et al.* 2023).

Para los estudios de flotación, usando la celda Denver, el concentrado bulk de sulfuros Cu-Mo estudiado proviene de la mina “La Caridad”, mina ubicada en el noroeste del estado de Sonora, a 15 km del sureste del poblado de Nacozari. El concentrado bulk fue lavado para limpiar su superficie, y el procedimiento se describe en el Anexo 1. Posteriormente, el concentrado se homogenizó, mediante la técnica de cuarteo por el método del cono por palada, para obtener muestras representativas. Muestras de 0.5 kg se usaron en las pruebas de flotación, y de 100 g para realizar una reconstrucción mineralógica. Montoya 2020 reporto una ley de cabeza de cobre de 22.9% y de molibdeno de 2.62%. para el concentrado bulk Cu-Mo.

Todas las muestras minerales, puras y concentrado bulk, se almacenaron en recipientes cerrados para evitar su oxidación.

### **2.2. Caracterización mineralógica.**

#### **2.2.1. Análisis químicos.**

Los análisis químicos se realizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica, posterior a un proceso de digestión ácida, usando un equipo Perkin Elmer® modelo

PinAAcle 500 y constaron de tres etapas. La primera etapa fue el análisis de las muestras puras de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita para determinar la concentración de Cu, Fe y Mo en las muestras. La segunda etapa fue el análisis químico de una muestra representativa del concentrado bulk Cu-Mo para determinar la concentración de los elementos Cu, Fe, Mo, Pb, Zn, As, Sb, Bi. La tercera etapa consistió en el análisis de todos los productos obtenidos en las pruebas de flotación, donde los elementos de interés fueron Cu, Fe y Mo.

### **2.2.2. Técnicas para la caracterización y reconstrucción mineralógica.**

Para hacer una reconstrucción mineralógica es necesario identificar y cuantificar las especies minerales contenidas en una muestra. Para ello, las muestras se caracterizaron usando difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica de luz reflejada (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para caracterizar los minerales de alta pureza de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita se emplearon 10 g de cada mineral, de los cuales 5 g fueron usados en DRX, 3 g en MO y 2 g en MEB.

Primeramente, las muestras puras se sometieron a un proceso de limpieza para remover impurezas y alteraciones superficiales. Este proceso consistió en remover con papel abrasivo marca FANDELI® de 200 granos las alteraciones superficiales que tuvieran las muestras minerales, posteriormente el mineral correspondiente se trituró usando un mortero de ágata y se removieron manualmente las impurezas. A continuación, la muestra molida se tamizó para obtener un tamaño de partícula de  $-74\ \mu\text{m}$  (200 mallas Tyler). Las mallas Tyler, son una serie de mallas estandarizadas utilizadas para la clasificación y separación de partículas por tamaño. Posteriormente, la muestra tamizada se añadió a un vaso conteniendo 300 mL de agua desionizada y se sonicó durante 2 min en un equipo marca Haver modelo USC 200; después, se dejó sedimentar durante 5 min y se separó por decantación y filtración usando papel filtro de poro fino marca Whatman®. Finalmente, la muestra se secó a  $50^{\circ}\text{C}$  en un horno Lumistell® serie HTP durante 4 horas. En el caso del concentrado bulk Cu-Mo, la preparación de la muestra fue la misma que la usada para las pruebas de flotación (Anexo 1).

La difracción de rayos X (DRX), que permite analizar cuantitativamente la concentración de compuestos cristalinos, se realizó en un difractómetro Bruker® modelo D8 Advance Da Vinci con límite de detección de especies en proporción menor al 5%. La muestra analizada fue usando partículas menores a 44  $\mu\text{m}$  (325 mallas Tyler). Las condiciones de difracción fueron un step size de 4–90° con un tiempo de 2 min. La misma cantidad de muestra y condiciones de DRX fueron usadas para la difracción de la muestra del concentrado bulk Cu-Mo.

La técnica de microscopía óptica (MO) se utilizó para identificar y determinar la liberación y asociación de los minerales presentes, tanto en las muestras de alta pureza, como en la del concentrado bulk. Para ello, la muestra de interés, con un tamaño de partícula de 74  $\mu\text{m}$  (200 mallas Tyler), se montó en resina epóxica, cuyo procedimiento fue:

1. Se preparó una mezcla de 4 g de resina marca MetLab Corporation® y 1 g de endurecedor MetLab Corporation®, la cual fue agitada suavemente con una varilla de vidrio hasta obtener una mezcla homogénea.
2. Se depositaron 3 g de muestra mineral en un molde de plástico y posteriormente se añadió la mezcla preparada agitando suavemente hasta lograr una consistencia homogénea.
3. La mezcla se dejó secar dentro del molde de plástico por 24 h a temperatura ambiente, después se retiró el molde y la probeta obtenida fue pulida en húmedo con papel abrasivo de 200,400, 600, 800, 1200, 1500 y 2000 granos marca FANDELI®.

A partir de las probetas pulidas se hizo un conteo de partículas, observando las partículas libres y en asociaciones tanto binarias como ternarias, usando un microscopio Leica® modelo DMLP. Este conteo se llevó a cabo identificando los minerales sulfurados y de ganga (minerales sin valor económico), a partir de sus propiedades ópticas características; tales como, color, brillo, clivaje, forma, textura, pleocroísmo y anisotropía.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos, aprovechando que un haz de electrones forma imágenes de la superficie de un objeto. Generalmente, un microscopio MEB está equipado con un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta

resolución, SE (Electrones Secundarios); detector de electrones retrodispersados para lograr imágenes de composición y topografía de la superficie, BSE (Backscattered Electron Image); y detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) para coleccionar los rayos X generados por la muestra y hacer un análisis químico semicuantitativo y de distribución de elementos en superficie (Aragón, 2018).

Las muestras con un tamaño de 74  $\mu\text{m}$ , puras o de concentrado bulk Cu-Mo, se colocaron en soportes de aluminio con cinta adhesiva de carbono para ser recubiertas con oro, utilizando un equipo JEOL ion sprayer™ JFC-1100. El microscopio electrónico de barrido fue un equipo Jeol® modelo 6610LV con resolución nominal de 3.5 nm operando a 20 kV con filamento de tungsteno.

A través de MEB se identificó las especies de baja concentración, que no pudieron ser detectadas mediante la técnica de MO. Además, se identificó y cuantificó las especies minerales de interés y ganga, así como las asociaciones y liberaciones empleando el análisis EDS. Usando los detectores BSE y SE se observó y obtuvo información topográfica superficial. Asimismo, la detección de zonas de diferente composición fue hecha para muestras, antes y después, de las pruebas de microflotación y flotación; usando el detector EDS.

### **2.3. Estudios electroquímicos.**

Las pruebas electroquímicas se realizaron con una celda de tres electrodos a temperatura ambiente, empleando un electrodo de referencia de Hg/HgCl<sub>2</sub> (244 mV/SHE) y una barra de grafito como contraelectrodo. Los electrodos de trabajo (área expuesta de 0.2728 cm<sup>2</sup>) fueron electrodos de pasta de carbono de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita; elaborados con muestras de alta pureza de mineral con un tamaño de partícula de 74  $\mu\text{m}$  (200 mallas Tyler), siguiendo la metodología propuesta por Lázaro *et al.* 1995, Horta *et al.* 2009 y Montoya *et al.* 2024. Primeramente, las muestras se limpiaron, lavaron y secaron, como se describe en la sección 2.2.2. Después, el mineral seco se mezcló con grafito y aceite de silicón Sigma-Aldrich® como aglomerante, aproximadamente 2 mL de aceite por gramo de grafito-mineral manteniendo una proporción de 70% grafito-30% mineral; hasta obtener una mezcla

homogénea pastosa. La pasta se introdujo en una jeringa donde se compactó para eliminar el aire contenido de la jeringa. Para hacer la conexión con la pasta de carbono se introdujo un alambre de platino por uno de los extremos de la jeringa. En cada experimento, la superficie del electrodo de pasta de carbono se renovó, desplazando aproximadamente 1 mm de pasta con la ayuda del embolo de la jeringa, y la pasta desplazada fue removida con papel. La celda, conteniendo los tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo), fue conectada a un potenciostato PAR® Ametek modelo VersaStat, y las medidas electroquímicas fueron registradas mediante el programa VersaStat® 3F.

### 2.3.1. Mediciones de potencial mixto (Em).

Las mediciones de potencial mixto (Em) de los electrodos de pasta de carbono, de los minerales calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita, se realizaron en soluciones con y sin 1020 g/t de NaClO. Esta concentración fue determinada a partir de los estudios de Montoya *et al.* (2020, 2023), donde se estableció que para una dosificación de 1020 g/t de NaClO de NaClO existe un cambio en el Em asociado a la formación de especies hidrofílicas que logran un efecto depresor sobre calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), sin afectar la flotabilidad de la molibdenita (MoS<sub>2</sub>), a pH 7. En este trabajo de tesis se determinó ampliar el rango de pH, a 8, 9 y 10, para evaluar el efecto en las condiciones de oxidación. Las soluciones fueron preparadas con 1020 g/t de NaClO + 10 ml de buffer al pH elegido, aforando con agua desionizada hasta 100 mL. La composición de los buffers empleados fue:

- a) Solución buffer pH 8: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- b) Solución buffer pH 9: 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)
- c) Solución buffer pH 10: 0.05 mol/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + KCl + NaOH)

Las mediciones de Em se efectuaron durante 5 min, tiempo estimado en estudios anteriores (Montoya *et al.* 2020, 2023) sobre la evaluación del efecto de NaClO en la flotación de concentrados bulk Cu-Mo. Posterior a estas mediciones de Em, se realizó un análisis ANOVA para determinar el pH óptimo para las condiciones oxidantes. Una vez determinado el valor óptimo de pH, se elaboró un diseño de experimentos (DoE) para la serie siguiente de mediciones de Em, cuyos factores considerados fueron:

- Tiempo

- Tipo de mineral
- Concentración de depresor Orfom® D8

El DoE empleado fue un diseño factorial completo para generar una matriz de diseño, usando el programa Minitab®, que produjo un total de 2k experimentos. Posteriormente, se realizó un ANOVA de la matriz elaborada para definir las condiciones de dosificación del depresor Orfom® D8, y a partir de esta información se realizó una última medición de potencial mixto (Figura 14).

La última medición de Em consistió en utilizar, para cada electrodo (de trabajo) de pasta de carbono, la solución buffer al pH seleccionado y medir el cambio de potencial durante 10 min. Posterior a este tiempo se agregó 1020 g/t de NaClO a la solución, para continuar midiendo el cambio del Em del electrodo durante 5 min, el cual corresponde al tiempo de acondicionamiento del agente oxidante para la flotación bulk Cu-Mo. Transcurridos los 5 min se añadió la dosificación seleccionada del depresor Orfom® D8 y se continuó midiendo el potencial durante 5 min adicionales, el cual es el tiempo de acondicionamiento de este depresor utilizado por Timbillah (2019) para una flotación selectiva Cu-Mo. La Figura 14 esquematiza las mediciones de Em para los electrodos de pasta de carbono correspondientes.

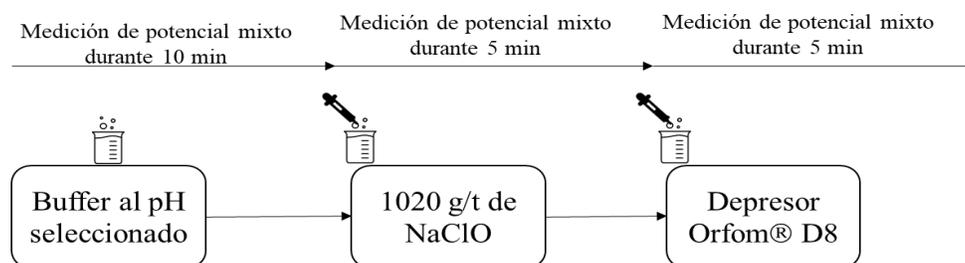


Figura 14. Esquema de adición de reactivos para la medición de potencial mixto (Em).

### 2.3.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Para estudiar, caracterizar e identificar los tipos de interacciones entre los minerales y los reactivos NaClO y Orfom® D8, se realizaron mediciones de EIS. Para ello se usó el mismo

equipo y sistema electroquímico descrito en la sección 2.3. Las soluciones utilizadas para las pruebas fueron:

- pH elegido
- pH elegido + 1020 g/t de NaClO
- pH elegido + Orfom® D8

Con esta técnica se evaluó el efecto de la oxidación, debido al NaClO, de los minerales calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita en la adsorción del depresor Orfom® D8 sobre el mineral correspondiente. Para ello se preoxidó la superficie mineral durante 5 min, con 1020 g/t de NaClO en 100 ml de agua desionizada, y se midió el Em durante esta etapa. Terminado el tiempo, el electrodo se retiró de la solución y se removió cuidadosamente el exceso de solución de la superficie con papel absorbente, inmediatamente después el electrodo fue inmerso durante 60 min en una solución buffer al pH elegido con una determinada concentración de Orfom® D8, y el Em fue nuevamente registrado durante toda la prueba. Después de este tiempo se realizó un barrido de frecuencia para la medición de EIS. El barrido fue desde una frecuencia de 100,000 Hz hasta 0.01 Hz, con una amplitud de excitación de CA de 10 mV y 10 puntos por década. Los datos obtenidos se analizaron y ajustaron con el programa ZView2®.

### **2.4. Estudios de adsorción.**

Estos estudios tuvieron como objetivo establecer si existe un proceso de adsorción antes y después de la adición de NaClO y Orfom® D8.

#### **2.4.1. Curva de calibración.**

Para las pruebas de adsorción, primeramente, se realizó una curva de calibración por triplicado para determinar la concentración de depresor presente en la solución remanente. Para construir la curva de calibración se midió la absorbancia, con un espectrómetro GENESYS® modelo 10S UV-vis, de una solución estándar de concentración conocida de depresor. Para la preparación de las soluciones estándar se partió de una solución madre de 100 mg/L de depresor Orfom® D8. Se tomaron alícuotas, las cuales se colocaron en matraces

de 10 mL y aforaron con agua desionizada, para obtener concentraciones de depresor de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100 y 120 mg/L. La elaboración y validación de la curva de calibración se muestra en el Anexo 5 y las concentraciones de los reactivos se encuentran en el Anexo 1.

### **2.4.2. Mediciones de ultravioleta visible (UV-vis) para dos acondicionamientos.**

Para obtener los espectros de UV-vis se usó un espectrofotómetro Thermo Scientific® UV-visible GENESYS 10S. Para cada medición se utilizó 1 g de mineral de alta pureza a un tamaño de partícula de +74  $\mu\text{m}$  (+200 mallas Tyler) y posteriormente almacenadas como se menciona en la sección 2.1. La muestra fue acondicionada de dos maneras.

El primer acondicionamiento consistió en colocar el mineral en un vaso con 100 mL de agua desionizada, ajustando el pH al valor elegido con HCl (0.1 mol/L) o NaOH (0.1 mol/L) y en agitación durante 2 min, posteriormente se añadió una determinada cantidad de Orfom® D8 con un tiempo de acondicionamiento de 5 min (Montoya *et al.* 2022). Al finalizar el tiempo de acondicionamiento de D8, las muestras se centrifugaron a 3000 rpm por 20 min, usando una centrifugadora Thermo Scientific® modelo Sorvall Biofuge Primo R; y después la absorbancia fue medida empleando una celda de cuarzo.

El segundo acondicionamiento constó en oxidar inicialmente el mineral. Para ello, la muestra se colocó en un vaso con 100 mL de agua desionizada ajustando el pH al valor elegido con HCl (0.1 mol/L) o NaOH (0.1 mol/L) en agitación durante 2 min, después se añadió 1020 g/t de NaClO con un tiempo de acondicionamiento de 5 min, y enseguida se agregó una determinada concentración de Orfom® D8 con un tiempo de acondicionamiento de 5 min. Terminando el tiempo de acondicionamiento del depresor, las muestras se centrifugaron a 3000 rpm por un tiempo de 20 min, usando el mismo equipo que en el primer acondicionamiento, y la absorbancia se midió usando una celda de cuarzo.

### **2.4.3. Cinéticas de adsorción.**

Para los experimentos de la cinética de adsorción del depresor se consideraron tipo de mineral (calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita) y de acondicionamiento (Orfom® D8, NaClO +

Orfom® D8), siguiendo la metodología descrita en la sección anterior y usando las concentraciones señaladas en el Anexo 3. Sin embargo, el tiempo de acondicionamiento del depresor Orfom® D8 se varió considerando tiempos de 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30 min, con el fin de ajustar los datos experimentales a modelos cinéticos de adsorción y determinar el tipo de adsorción.

Para todos los tiempos, tipo de mineral y de acondicionamiento, las pruebas se hicieron por duplicado y los resultados se muestran en el Anexo 5. La lectura de la absorbancia del depresor no adsorbido se midió a una longitud de onda máxima de 209 nm (Anexo 5). Para evaluar la cantidad adsorbida de depresor se calculó la capacidad de adsorción,  $q_i$ , como:

$$q_i = V * \frac{(C_i - C_t)}{m} \quad (13)$$

Donde  $V$  (L) es el volumen de la solución,  $C_i$  es la concentración inicial de depresor (mg/L),  $C_t$  es la concentración remanente de depresor en la solución (mg/L) y  $m$  (mg) es la masa de la muestra mineral. Las cinéticas fueron ajustadas con modelos no lineales que fueron simulados en el software Origin 8.

### **2.5. Caracterización superficial.**

La caracterización permitió detectar los cambios de la superficie de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), debidos a la interacción con el  $\text{NaClO}$  y el depresor Orfom® D8. La concentración usada de depresor fue determinada a partir los estudios electroquímicos.

#### **2.5.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).**

Para determinar el efecto de  $\text{NaClO}$ , Orfom® D8 y  $\text{NaClO} + \text{Orfom® D8}$  en  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ , se midieron las transmitancias después del acondicionamiento con cada uno de los reactivos, utilizando un espectrómetro FT-IR Nicolet™ iS™ 10, analizando con el

método DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) para muestras sólidas y ATR (Attenuated Total Reflectance) para líquidos.

El acondicionamiento para estos experimentos fue usando 1 g de mineral puro con un tamaño de partícula menor a 74  $\mu\text{m}$  (–200 mallas Tyler), el cual fue introducido a un vaso con 100 mL de agua desionizada con una concentración de 1020 g/t NaClO, una concentración determinada de Orfom® D8 y una combinación de NaClO+ Orfom® D8 al valor de pH elegido. La suspensión se agitó magnéticamente durante los tiempos de acondicionamiento de 5 y 10 min a temperatura ambiente, después el sólido fue filtrado y secado en un horno a 40°C durante 20 min. Los espectros se obtuvieron en la región entre 500–4000  $\text{cm}^{-1}$ , región que corresponde a la huella dactilar del depresor Orfom® D8.

### **2.5.2. Caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM).**

En este estudio se obtuvieron imágenes e información de la topografía de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ , antes y después de la interacción con NaClO, Orfom® D8 y NaClO + Orfom® D8. Las muestras seleccionadas de cada mineral exhibieron una superficie limpia, lisa y plana. Las muestras fueron cortadas para tener una forma cuadrada con una superficie de  $1 \times 1$  cm, y colocadas en resina epóxica. Después, fueron pulidas manualmente con papel abrasivo, como se describe en la sección 2.2.2, así como con un paño y pasta de diamante hasta obtener un acabado espejo. Para cada prueba de AFM, la superficie se renovó puliendo con paño y pasta de diamante.

El primer acondicionamiento consistió en sumergir las muestras minerales durante 2 min en un vaso con 100 mL de agua desionizada al pH deseado. Terminado el tiempo de acondicionamiento, la muestra fue retirada y el exceso de agua se retiró con nitrógeno hasta que la muestra quedó perfectamente seca, posteriormente se pegó en una porta muestra circular con cinta adhesiva doble cara. Este procedimiento de secado y montaje fue hecho después de cada acondicionamiento.

El segundo acondicionamiento constó en sumergir las muestras minerales durante 5 min en 100 ml de agua desionizada a un pH previamente ajustado y una concentración determinada de Orfom® D8. Terminado el tiempo de acondicionamiento, la muestra se secó y montó.

El tercer acondicionamiento consistió en sumergir las muestras minerales en un vaso con 100 ml de agua desionizada al pH deseado con una concentración de 1020 g/t de NaClO durante 5 min, al terminar el tiempo de acondicionamiento se agregó una concentración seleccionada de Orfom® D8 durante 5 min. Terminado el segundo tiempo de acondicionamiento las muestras fueron secadas y montadas.

Para las mediciones de AFM se empleó un cantiléver de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) aplicando el modo contacto, para el barrido, en un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ; las imágenes e información de la topografía se obtuvieron empleando un equipo Digital Instruments® Multimode AFM-4. Para el procesamiento, visualización y análisis de datos de las imágenes obtenidas se usó el programa de uso libre Gwyddion®.

### **2.5.3. Caracterización por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).**

Para determinar los cambios inducidos por el NaClO y el depresor Orfom® D8 debido a la oxidación-adsorción del depresor en el ambiente para los estudios de XPS se utilizó 1 g de mineral de alta pureza de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ , los cuales fueron sometidos a un acondicionamiento similar al descrito al 2.5.1. Las muestras una vez acondicionadas, se montaron en un soporte metálico de aluminio con cinta de carbono. Las condiciones del análisis fueron estándar, empleando un equipo Jeol® JPS-9200: fuente de monocromatizado  $\text{Al K}\alpha$  (1486.6 eV) con una energía de paso de 50 eV y presión base en la cámara analítica de  $1 \times 10^{-8}$  Pa. El área de análisis fue de  $5 \times 5$  mm. Primero hizo un barrido amplio (50 eV de energía de paso del analizador) para identificar todos los elementos presentes, posteriormente se analizaron distintas regiones elementales (30 eV de energía de paso del analizador) con la finalidad de extraer información sobre el ambiente químico y los estados de oxidación.

### **2.5.4. Caracterización por medición de ángulo de contacto.**

Para las mediciones de ángulo de contacto se utilizó un goniómetro Ramé-hart® 90-U3-CA, usando muestras de alta pureza de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ , con un área aproximada de  $1.5 \times 1.5$  cm, las cuales fueron montadas en resina epóxica y pulidas siguiendo el método

descrito en la sección 2.2.2 y finalmente se dio un acabado espejo con pasta de diamante y un paño.

Las muestras fueron acondicionadas con soluciones de NaClO, Orfom® D8 y NaClO + Orfom® D8 a un valor de pH elegido, siguiendo el mismo método descrito en la sección 2.5.1. Terminado el acondicionamiento, las muestras fueron secadas con nitrógeno durante 1 min y enseguida se colocó una gota de agua desionizada utilizando una micro jeringa (método de la gota sésil). Las lecturas, realizadas por triplicado, fueron durante 10 s para obtener una medición estable.

Debido a que la flotación de MoS<sub>2</sub> es función de las características anisotrópicas de la superficie del mineral; es decir, presenta una superficie hidrofóbica asociada a las caras (plano basal), y otra de naturaleza hidrofílica en los bordes del cristal; se analizó el valor del ángulo de contacto tanto de la cara como el borde. Para obtener la cara y el borde del MoS<sub>2</sub> se seleccionaron dos muestras de mineral, con un área aproximada de 1.5×1.5 cm, cuales exhibieron una cara lo más plana y limpia posible. Las muestras de MoS<sub>2</sub> se montaron en resina epóxica siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.2. Una de las muestras fue cortada a la mitad, con una cortadora de metales marca Makita modelo LW1401, en dirección perpendicular al plano basal para exponer la superficie del borde. Ambas muestras fueron pulidas con papel abrasivo, de #200, #400, #600, #800, #1200, #1500 y #2000 granos marca FANDELI®, así como con pasta de diamante y un paño hasta obtener un acabado espejo.

### **2.6 Pruebas de microflotación.**

Las pruebas de microflotación de las muestras de alta pureza permitieron evaluar: pH, tiempos de acondicionamiento y concentración de reactivos. Los experimentos de microflotación se realizaron utilizando 1 g de mineral en 100 mL de agua desionizada a un pH elegido, ajustando con 0.1 mol/L HCl o 0.1 mol/L NaOH, con un tiempo de acondicionamiento de 2 min. A continuación, se añadió al sistema 1020 g/t de NaClO, concentración determinada a partir de los estudios de Montoya et al. (2020, 2023) para la depresión de sulfuros de Cu y Fe a través de una oxidación superficial heterogénea. Además,

también se añadieron diferentes concentraciones Orfom® D8 (300 y 800 g/t), con un tiempo de acondicionamiento de 5 min (Figura 15). Las concentraciones de depresor propuestas fueron seleccionadas a partir de las pruebas de Timbilla *et al.* (2018). Es crucial destacar que el proceso de adición de reactivos debe comenzar con la evaluación de 1020 g/t de NaClO para establecer su efecto oxidante y por el efecto depresor. Luego se debe analizar el efecto del depresor Orfom® D8, ya que la hipótesis indica que la inclusión de NaClO promoverá una oxidación heterogénea y que Orfom® D8 podría adsorberse en las áreas no oxidadas. Alterar el orden de adición de los reactivos podría influir en la eficacia de Orfom® D8.

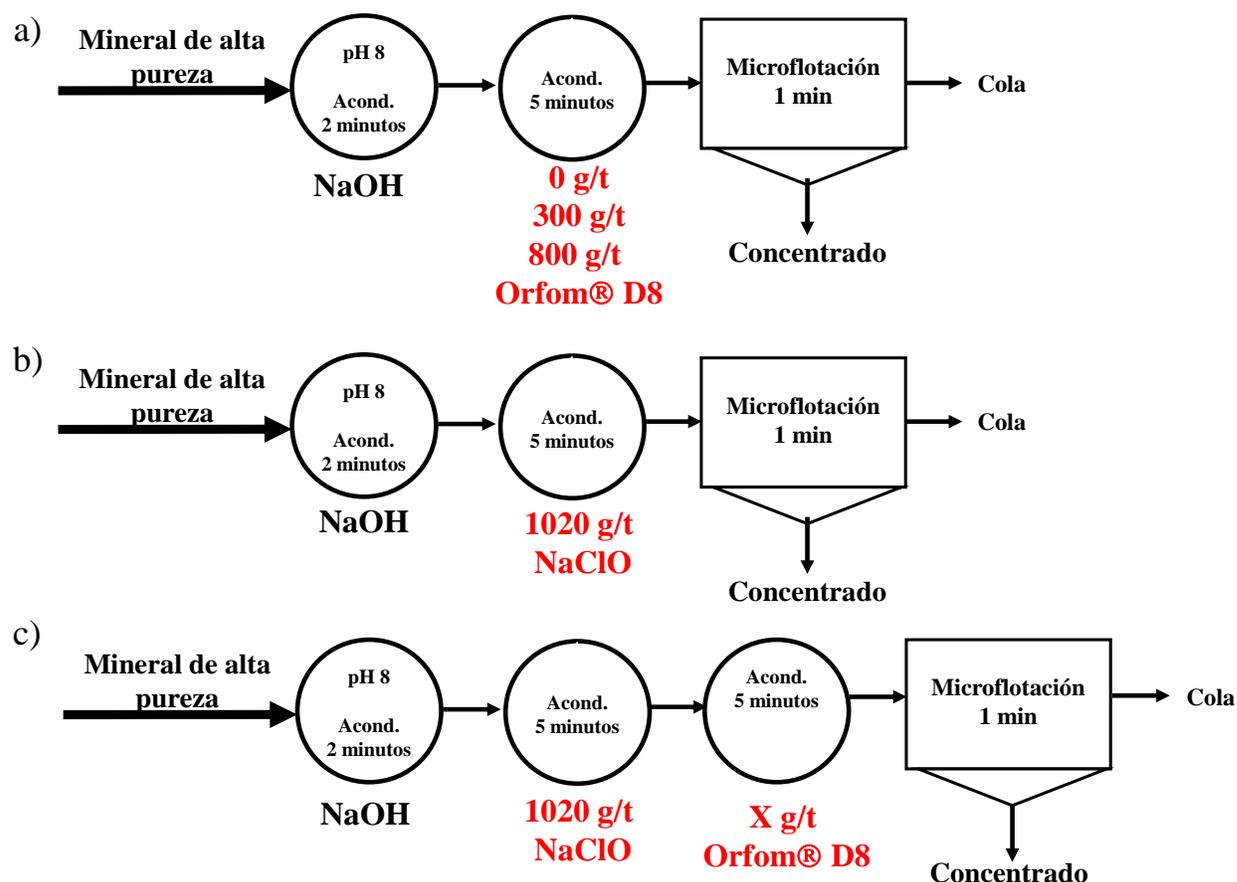


Figura 15. Esquema de adición de reactivos para pruebas de microflotación.

Las microflotaciones se realizaron en una celda tipo Hallimond (Figura 16) manteniendo condiciones hidrodinámicas constantes de solución, aplicando un flujo de nitrógeno de 14 ml/L, y una velocidad de agitación magnética de 360 rpm, con un tiempo de flotación de 1

min. Terminada la flotación, los productos (concentrado y colas) se filtraron, secaron y pesaron para calcular las recuperaciones.

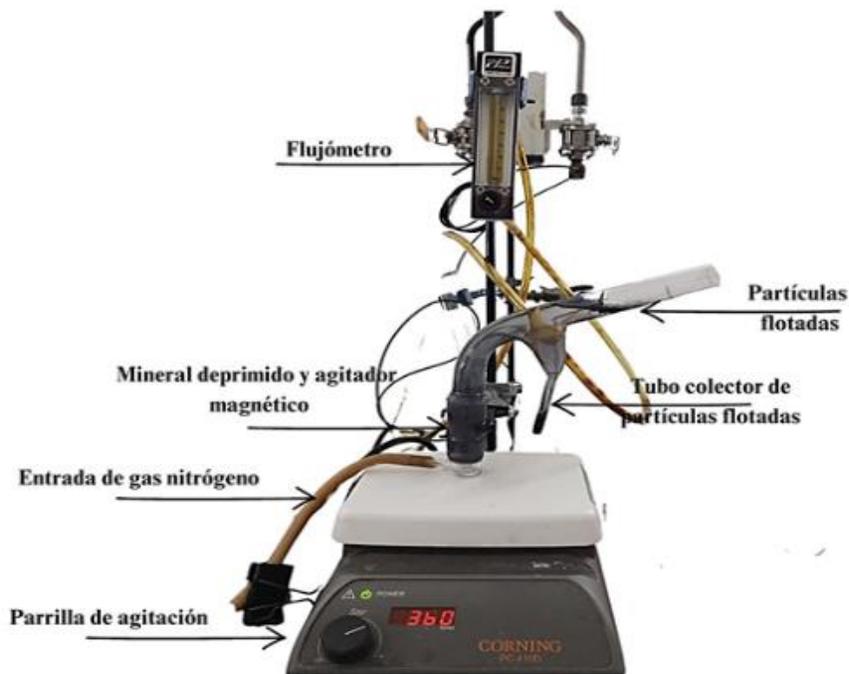


Figura 16. Fotografía que muestra el sistema experimental para pruebas de microflotación.

## 2.7. Pruebas de flotación.

Para determinar si el comportamiento observado de los minerales puros en las pruebas de microflotación es similar a una flotación bulk Cu-Mo, y al mismo tiempo evaluar la rapidez de flotación de las especies minerales en la separación Cu-Mo, se utilizó una celda de flotación tipo Denver®.

El sistema se constituyó de un recipiente de 2 L y un potenciómetro Thermo Scientific® para medir el pH, manteniendo la hidrodinámica del sistema sin cambios. Esto se logró manteniendo un flujo constante de aire de 10 L/min y una velocidad de agitación del rotor de la celda de 1250 rpm. El flujo de aire suministrado fue monitoreado con un flujómetro que mantuvo la misma velocidad de entrada de gas para todas las pruebas de flotación. En la Figura 17 se esquematiza las pruebas de flotación para evaluar el uso de la combinación de

NaClO + Orfom® D8, como depresores de sulfuros de cobre y hierro. Los parámetros de dosificación de reactivos y pH fueron establecidos a partir las técnicas electroquímicas, y para cada prueba se utilizaron 500 g del concentrado bulk. Montoya (2020), realizó pruebas de flotación donde evaluó el orden de adición del NaClO y el depresor Orfom® D8 y determino al agregar primero el depresor Orfom® D8 y posteriormente 1020 g/t de NaClO se tiene una baja recuperación de Mo respecto a cuando el orden de adición es primero 1020 g/t de NaClO y después el depresor Orfom® D8, concluyendo que la mejor depresión de Cu y recuperación de Mo ocurre cuando se agrega 1020 g/t de NaClO y diferentes concentraciones de depresor a pH 7. Es fundamental señalar que el orden de adición de reactivos radica en primero evaluar el efecto de 1020 g/t de NaClO para determinar el efecto oxidante y posteriormente se analizó el efecto del depresor Orfom® D8, debido a que la hipótesis sugiere que la adición de NaClO facilitará una oxidación heterogénea y que Orfom® D8 podría adsorberse en las superficies no oxidadas. Cambiar el orden de adición de los reactivos podría afectar la eficacia del Orfom® D8.

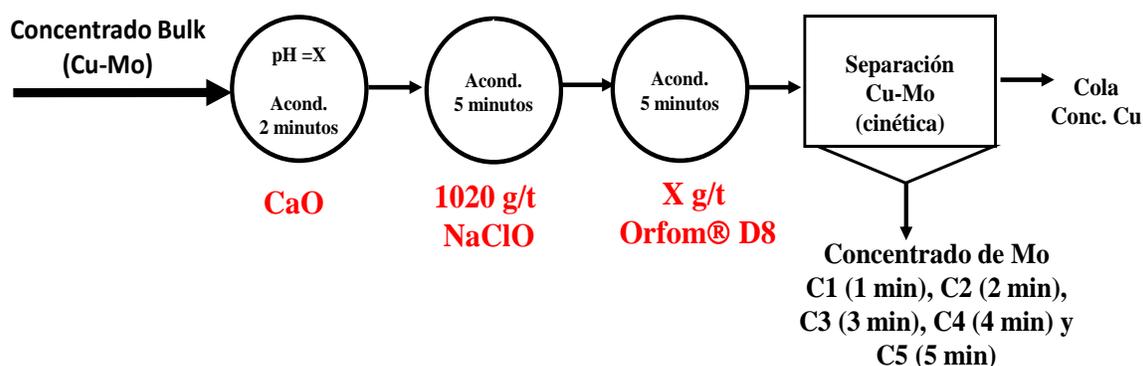


Figura 17. Esquema de flotación para determinar el efecto de la combinación de NaClO y Orfom® D8 como depresores de sulfuros de cobre y hierro.

Posteriormente se evaluaron los posibles cambios en la cinética de flotación por la adición de un colector y un espumante. El colector usado fue el colector de molibdenita Orfom® MCX evaluando en el esquema de reactivos las concentraciones de 20 y 80 g/t. Las

concentraciones del colector fueron elegidas a partir de los estudios de Cao *et al.* (2017) y Timbillah (2019) , donde utilizan este colector en un rango de concentración de 28 g/t hasta 447 g/t, a pH 8.5 y 9, alcanzando una recuperación superior a 90 % y similar para bajas y altas concentraciones de colector. El espumante usado en el esquema de reactivos fue MIBC en concentraciones de 20 y 80 g/t, las cuales fueron elegidas a partir del estudio de Badri *et al.* (2018) y Timbillah (2019). El orden de dosificación de reactivos se muestra en la Figura 18.

Es importante señalar que las concentraciones de colector y espumante no fueron sistemáticamente estudiadas por técnicas electroquímicas y de caracterización espectroscópica, pero se consideró importante observar la recuperación y grado de mineral que puede lograrse después de la depresión de CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S y FeS<sub>2</sub>, en la flotabilidad de MoS<sub>2</sub> usando colector y espumante.

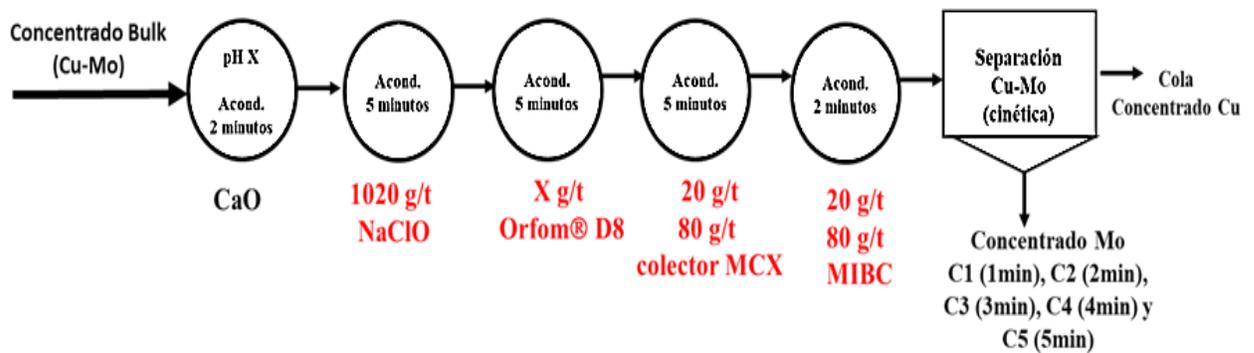


Figura 18. Esquema de flotación para determinar el efecto de la adición del colector MCX y espumante MIBC.

### 3. Caracterización y reconstrucción mineralógica.

#### 3.1. Caracterización y reconstrucción mineralógica del concentrado bulk Cu-Mo.

Para caracterizar la muestra del concentrado bulk Cu-Mo se usaron las técnicas de análisis químico, DRX, MO y MEB. En la Tabla 1 se reporta una concentración de cobre de 22.09% y 2.62% de molibdeno. Los ensayos mostraron también la presencia de metales de valor, como oro y plata, comerciales como plomo y zinc, y elementos no deseables como arsénico, antimonio y bismuto.

Tabla 1. Análisis químico del concentrado bulk Cu-Mo.

Concentrado bulk Cu-Mo									
%Cu	%Fe	%Mo	%Pb	%Zn	%As	%Sb	%Bi	Au (g/t)	Ag (g/t)
22.09	26.45	2.19	0.148	1.17	0.0522	0.0135	0.1572	0.26	200

Mediante DRX se identificaron las especies minerales presentes en el concentrado, cuyo espectro de difracción, de la Figura 19, muestra la presencia de minerales sulfurosos de valor, como calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ); así como minerales de ganga de pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Para calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) la DRX no mostró la presencia del mineral debido a que su porcentaje se encuentra probablemente por debajo del límite de detección.

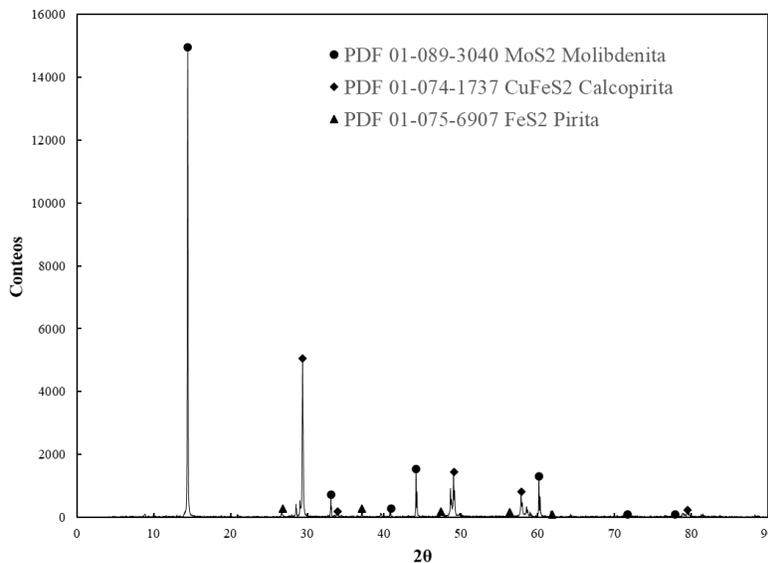


Figura 19. Espectro de difracción de rayos X del concentrado bulk Cu-Mo.

Usando MO y MEB se analizaron las especies minerales presentes y la manera en la cual están asociadas. La Figura 20, obtenida por MO a 100X para un tamaño de partícula de 74  $\mu\text{m}$  (200 mallas Tyler), muestras minerales de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ ; los cuales es posible diferenciar gracias a sus propiedades ópticas.

El mineral  $\text{CuFeS}_2$  presenta un color amarillo latón con textura rugosa, se observan partículas libres y una en asociación con  $\text{MoS}_2$  (Figura 20, cuadro punteado rosa). En la misma Figura se observan partículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  de color azul intenso y diferentes asociaciones de este mineral con  $\text{CuFeS}_2$  (Figura 20, cuadro punteado azul).

El  $\text{FeS}_2$  presenta un color amarillo, superficie lisa y con bordes más rectos que los de  $\text{CuFeS}_2$ ; asimismo, se observa (cuadro punteado amarillo) una asociación de este mineral con  $\text{Cu}_2\text{S}$ . El  $\text{MoS}_2$  exhibe un color plateado, y se aprecian ligeras líneas que pasan a lo largo de la superficie (clivaje); además, se observan diferentes partículas libres.

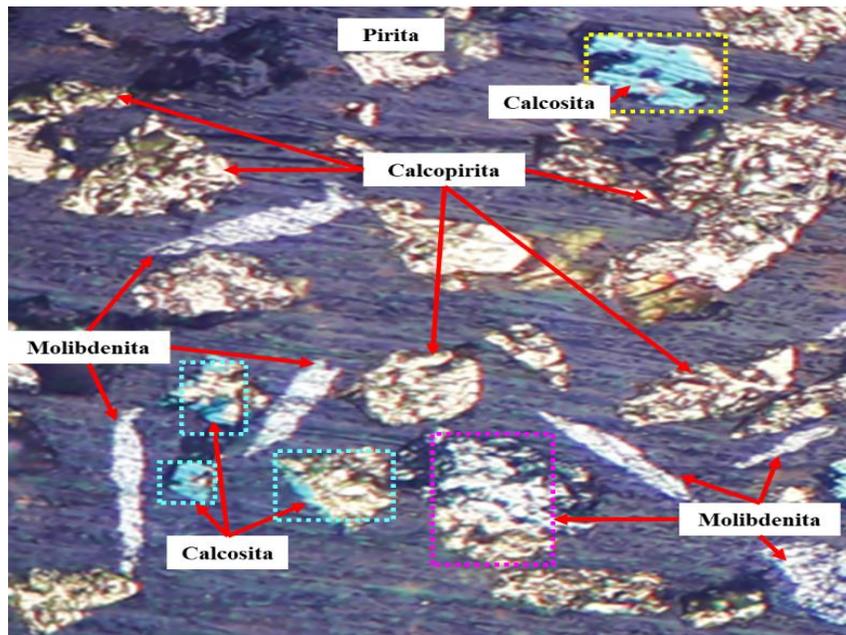


Figura 20. Fotografía obtenida por MO. Partículas libres de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Se observan partículas en asociación binaria de  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ . El tamaño de las partículas observadas fue de 74  $\mu\text{m}$ .

Los resultados obtenidos a través de MEB usando el detector BSE se muestran en la Figura 21, donde se observa que las especies minerales que se encuentran dentro del concentrado bulk son:  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  y ganga no sulfurosa. La composición de estas partículas fue analizada mediante EDS:  $\text{CuFeS}_2$  (Figura 21 a), ganga no sulfurosa como cuarzo (Figura 21 b),  $\text{MoS}_2$  (Figura 21 c) y  $\text{FeS}_2$  (Figura 21 d).

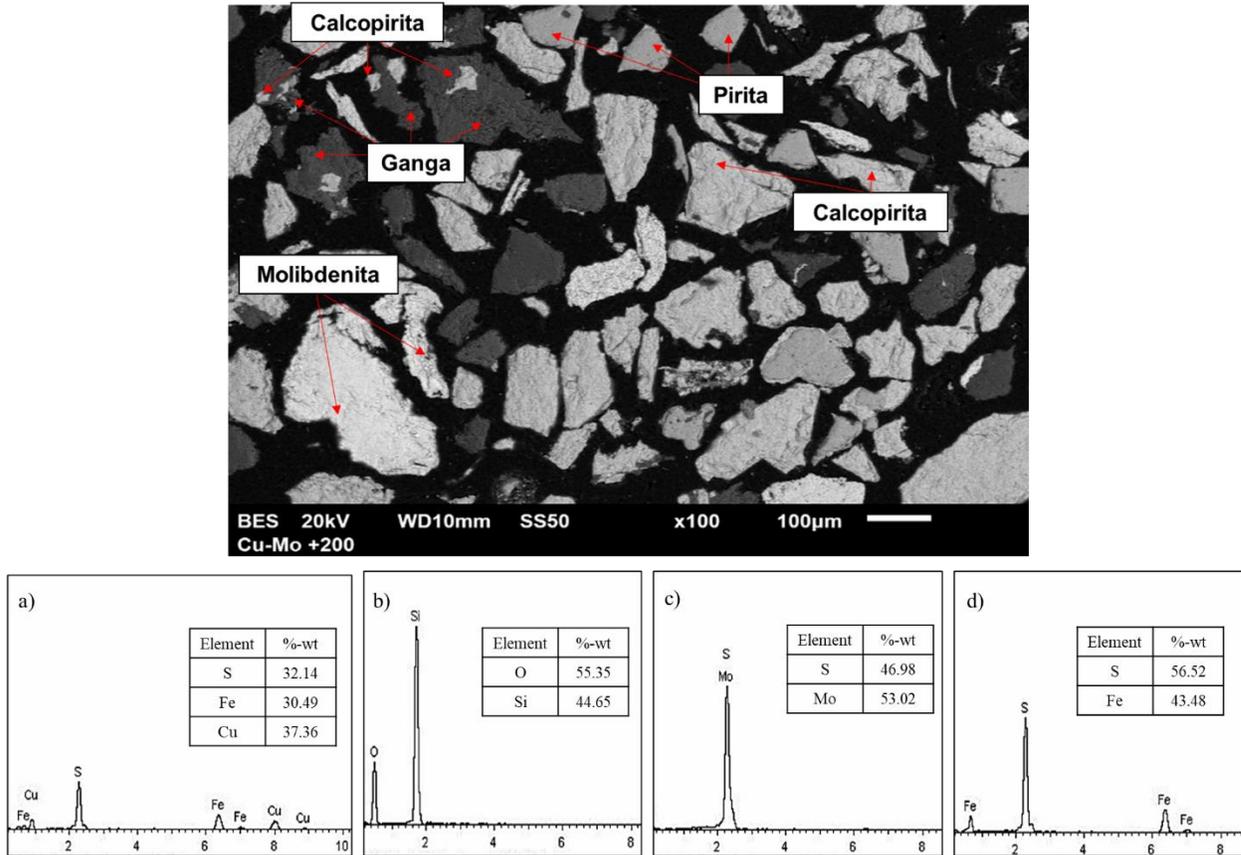


Figura 21. Fotomicrografías de partículas libres de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y ganga no sulfurosa. a) espectro de  $\text{CuFeS}_2$ ; b) espectro de ganga no sulfurosa; c) espectro de  $\text{MoS}_2$  y; d) espectro de  $\text{FeS}_2$ . El tamaño de las partículas observadas fue de  $\sim 74\mu\text{m}$ .

En la Figura 22 a) se muestra una partícula de  $\text{Cu}_2\text{S}$  (calcosita) en asociación binaria con  $\text{FeS}_2$  (pirita), así como partículas libres de  $\text{MoS}_2$  (molibdenita) y  $\text{CuFeS}_2$  (calcopirita). Y en la Figura 22 b) se observa una partícula de  $\text{CuFeS}_2$  en asociación con ganga no sulfurosa de cuarzo.

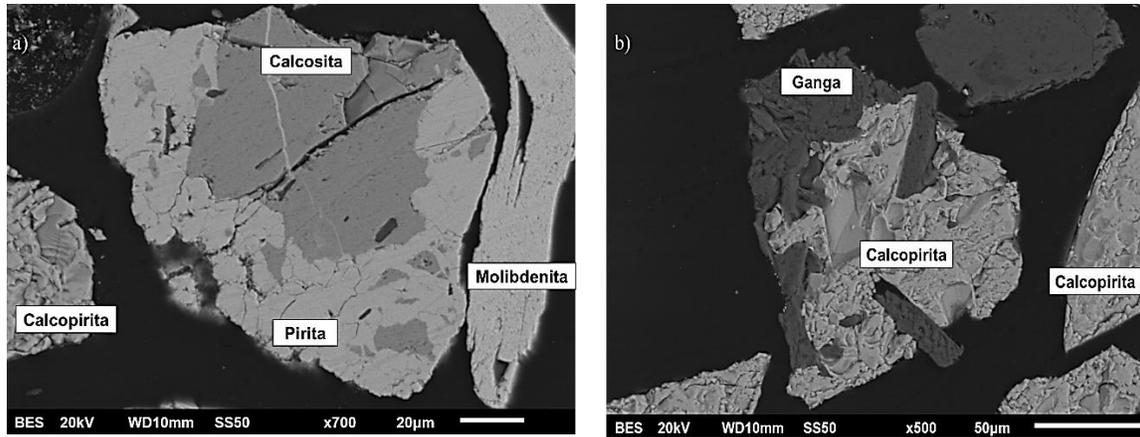
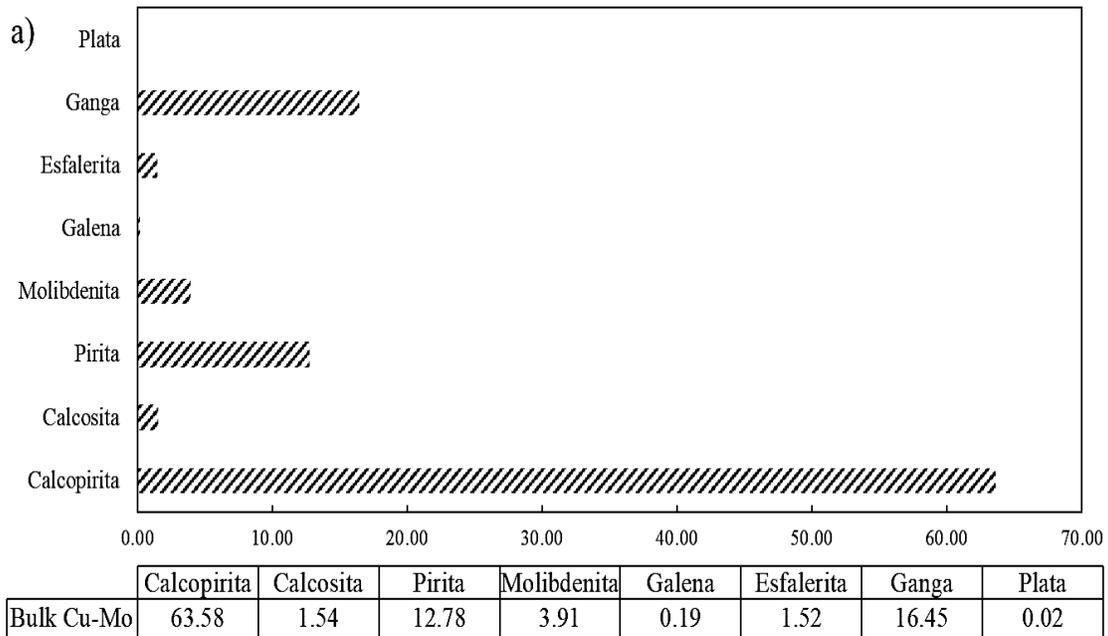


Figura 22. Fotomicrografías de a) partículas libres dentro del concentrado bulk; y b) partículas libres y en asociación. El tamaño de las partículas observadas fue de 74µm.

Posteriormente, el porcentaje de abundancia relativa (Figura 23 a) se hizo a través de una reconstrucción mineralógica, para la cual se usaron los datos de análisis químicos de la Tabla 1 y un conteo de partículas por MO para tamaños de partícula de 74, 43, 33 y -33 µm (mallas Tyler 200, 325, 400 y -400, Anexo 2).



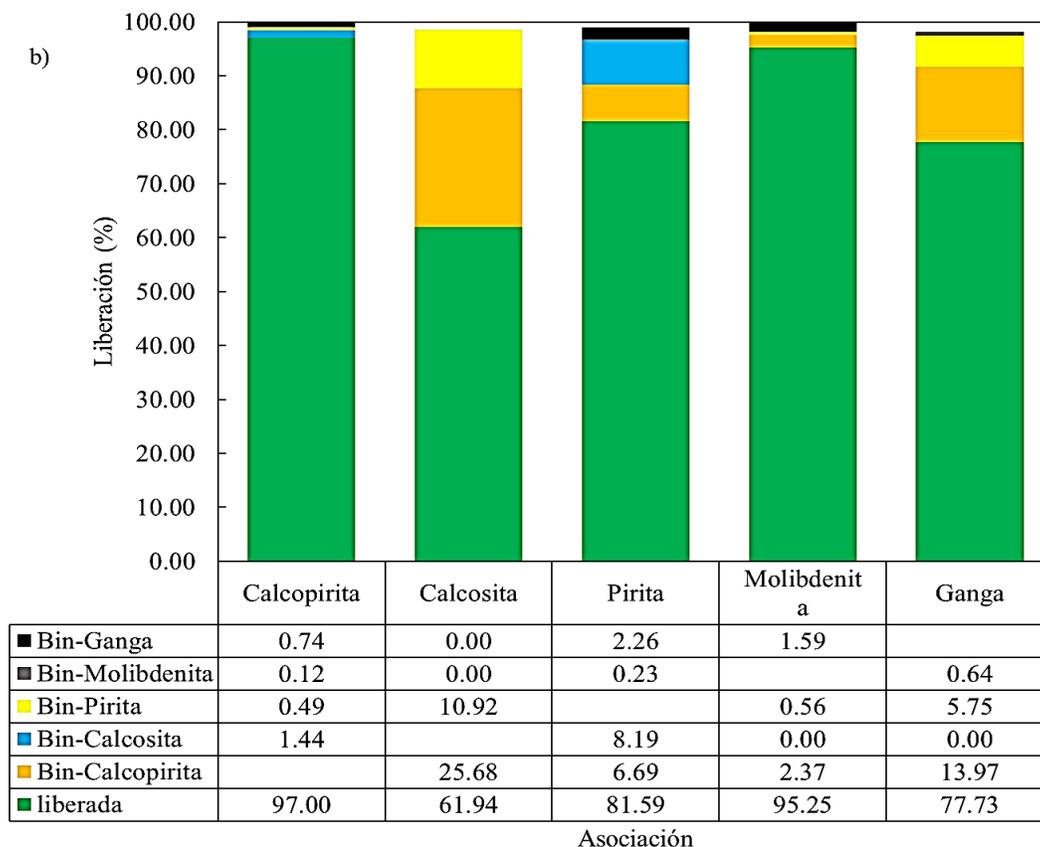


Figura 23. Abundancia, liberación y asociación mineralógica de las especies minerales muestra de cabeza, donde se observan las asociaciones binarias: calcopirita, calcosita, pirita, molibdenita y ganga.

En la Figura 23 a) y b) se muestra la abundancia y liberación de cada una de las partículas, cuyo orden es: calcopirita, pirita, molibdenita y calcosita. Se puede observar que se tiene también en abundancia considerable ganga y el mineral esfalerita (ZnS); sin embargo, en este trabajo de investigación no se estudiaron las interacciones de los reactivos depresores con estos minerales. La presencia de esfalerita no afectaría el efecto depresor del esquema de reactivos propuesto ya que existe la posibilidad de que se presente un efecto similar sobre este mineral. Se puede presentar una oxidación superficial sobre la esfalerita a través de la dosificación de NaClO que formaría especies de carácter hidrofílico que favorezcan la depresión del mineral o que estas especies puedan formar complejos con el depresor D8.

Posteriormente, se calculó la distribución en porcentajes donde se tomaron únicamente en cuenta los tamaños correspondientes a las mallas 100, 200, 325 y 400 de la serie Tyler

(149–37  $\mu\text{m}$ ). Para ello se empleó un equipo MASTERSIZER modelo 3000 marca Malvern. El tamaño al cual se encuentra el 80% de las partículas dentro del concentrado bulk Cu-Mo, ( $D_{80}$ ) fue de  $\sim 77\mu\text{m}$  (Figura 24) lo que indica que no es conveniente efectuar una operación adicional de disminución de tamaño de partícula (remolienda) debido a que a tamaños por debajo del  $D_{80}$  la  $\text{MoS}_2$  presenta mayor dificultad para ser flotada (Lin *et al.* 2018).

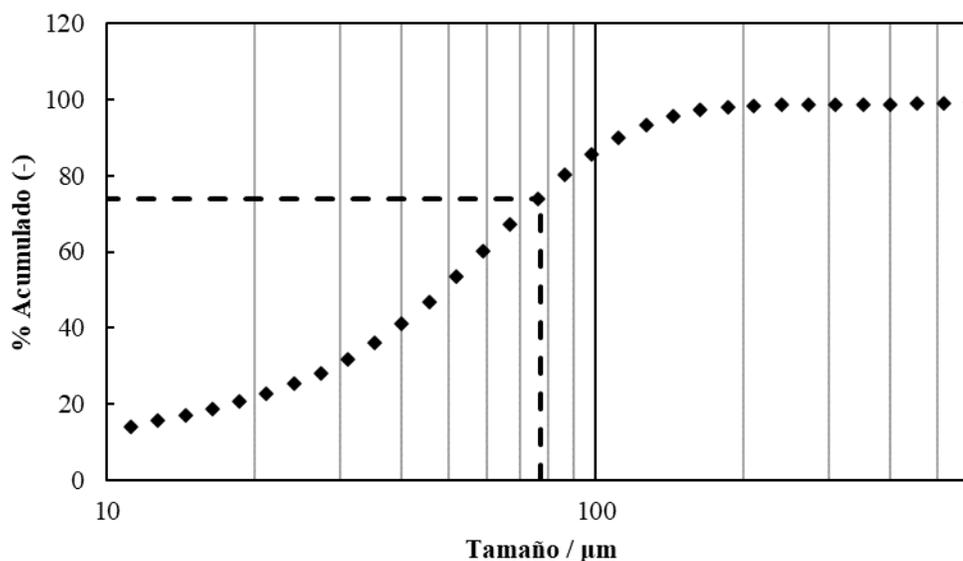


Figura 24. Análisis de tamaño de partícula del concentrado bulk Cu-Mo.

### 3.2. Caracterización y composición mineralógica de las muestras minerales de alta pureza.

Para caracterizar y determinar la pureza de los minerales empleados en los electrodos de trabajo para las pruebas electroquímicas, se utilizaron las técnicas de análisis químico, DRX, MO y MEB. Los resultados del análisis químico de los minerales calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) se muestran en la Tabla 2. Los elementos analizados para determinar su concentración fueron Cu, Fe, Mo, Pb, Zn, As, Sb, Bi; ya que estos pueden encontrarse dentro de los yacimientos de donde provienen las muestras de estudio, y también podrían estar presentes en el concentrado bulk Cu-Mo. En la Tabla 2 se observa que algunos elementos son ajenos a la matriz del mineral correspondiente, debido

probablemente a que pueden existir impurezas que contengan estos elementos dentro de la misma muestra mineral.

Tabla 2. Análisis químico para muestras minerales de calcopirita, molibdenita, calcosita y pirita de alta pureza.

<b>Calcopirita</b>							
<b>%Cu</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Mo</b>	<b>%Pb</b>	<b>%Zn</b>	<b>%As</b>	<b>%Sb</b>	<b>%Bi</b>
34.54	29.35	0	0.223	0.095	0	0	0.2484
<b>Calcosita</b>							
<b>%Cu</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Mo</b>	<b>%Pb</b>	<b>%Zn</b>	<b>%As</b>	<b>%Sb</b>	<b>%Bi</b>
73.98	0.7	0	0.7	0	0	0	0.014
<b>Pirita</b>							
<b>%Cu</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Mo</b>	<b>%Pb</b>	<b>%Zn</b>	<b>%As</b>	<b>%Sb</b>	<b>%Bi</b>
0	44.75	0	0	0	0	0	0.244
<b>Molibdenita</b>							
<b>%Cu</b>	<b>%Fe</b>	<b>%Mo</b>	<b>%Pb</b>	<b>%Zn</b>	<b>%As</b>	<b>%Sb</b>	<b>%Bi</b>
0.226	0.23	55.6	0	0.085	0	0	0.0072

Para realizar la reconstrucción mineralógica y determinación del porcentaje de abundancia de las muestras se realizó la DRX para determinar cuantitativamente la especie predominante. Posteriormente, usando los resultados de análisis químicos (Tabla 2) y los resultados de técnicas de MO y MEB se determinó la abundancia relativa de todas las especies minerales (Anexo 2). Para calcopirita se tiene 96.06% de abundancia, otros minerales dentro de la muestra fueron  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y ganga no sulfurada. La muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  presenta una abundancia de 91.98% y también se identificaron  $\text{FeS}_2$  y ganga no sulfurada. En la muestra de  $\text{FeS}_2$  la abundancia fue del 92.13% y otros minerales identificados fueron cuarzo como ganga no sulfurada. La muestra de  $\text{MoS}_2$  exhibe 92.76% de abundancia relativa y otros minerales identificados fueron  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ , esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y ganga no sulfurada.

#### 4. Estudio electroquímico del efecto del agente oxidante NaClO y el depresor carboximetil tritiocarbonato.

Para hacer las mediciones electroquímicas y determinar el efecto de cada factor (concentración de NaClO, concentración de Orfom® D8, valor de pH) sobre los parámetros electroquímicos, se aplicó un diseño de experimentos factorial 2k completo.

Para cada mineral, los niveles de pH se eligieron con base en lo reportado para la separación Cu-Mo (Yin *et al.* 2017; Guan *et al.* 2018; Zhao *et al.* 2018; Zanin *et al.* 2021 ); los cuales muestran que para la separación selectiva Cu-Mo, a medida que el pH se hace más alcalino disminuye la recuperación de Cu y Mo siendo más evidente este cambio en un rango de pH de 8–10. Es por lo que para los estudios de potencial mixto los valores de pH evaluados fueron de 8–10. Montoya *et al.* (2020, 2023) propusieron que, en la separación Cu-Mo, una concentración de 1020 g/t de NaClO, con un tiempo de acondicionamiento de 5 min, produce valores de potencial mixto (Em) para oxidar superficialmente CuFeS<sub>2</sub> sin afectar significativamente el MoS<sub>2</sub>. De acuerdo con lo anterior, se realizó un diseño factorial completo el cual considera todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores en estudio, lo que permite evaluar los efectos individuales de cada factor como las interacciones entre ellos sobre la variable respuesta Em. Los factores considerados en el DoE fueron: mineral de alta pureza, pH y concentración de NaClO. Los niveles para cada factor se observan en la Tabla 3 y se describen a continuación:

- Mineral de alta pureza: CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, FeS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>
- pH :8, 9 y 10
- Concentración de NaClO: 0 y 1020 g/t

Tabla 3. Factores y niveles que usar para el diseño de experimentos para mediciones de potencial mixto.

Factor	Niveles			
	Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	Calcosita (Cu <sub>2</sub> S)	Pirita (FeS <sub>2</sub> )	Molibdenita (MoS <sub>2</sub> )
pH	8, 9 y 10	8, 9 y 10	8, 9 y 10	8, 9 y 10

Concentración de NaClO	0 y 1020 g/t			
------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Aunque un DoE factorial completo crece exponencialmente con cada factor añadido, incrementando el número de experimentos, estos DoE proporcionan información detallada sobre los efectos de cada factor y sus interacciones.

La Tabla A2 en el Anexo 4 presenta los resultados del diseño de experimentos factorial, los cuales muestran el orden de experimentación, condiciones y número pruebas (48) para medir el Em de cada mineral, la cual es la variable respuesta. Una vez obtenidos los resultados de las mediciones, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) usando el programa Minitab® para establecer el valor de pH que más afecta la respuesta (Em). Como se demostrará en la sección siguiente, el valor seleccionado fue un pH 8.0.

Con el pH seleccionado para cada mineral y tomando en cuenta el depresor Orfom® D8, se realizó un diseño factorial completo, para realizar nuevamente las mediciones de potencial mixto en presencia del depresor durante un tiempo de 5 min. Los factores considerados fueron: concentración de Orfom® D8 y mineral. Los niveles para cada factor se observan en la Tabla 4 y se describen a continuación:

- Mineral de alta pureza: CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, FeS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>
- Concentración de Orfom® D8: 300 y 800 g/t

Tabla 4. Factores y niveles para usar en el diseño de experimentos para mediciones de potencial mixto.

Factor	Niveles			
Concentración de Orfom® D8	300 g/t		800 g/t	
Mineral de alta pureza	Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	Calcosita (Cu <sub>2</sub> S)	Pirita (FeS <sub>2</sub> )	Molibdenita (MoS <sub>2</sub> )

El nivel de concentración se eligió con base en lo estudiado por Timbillah *et al.* 2018 y Timbillah (2019), quien reporta que en un intervalo de 300–800 g/t existe una depresión de alrededor 75% de Cu y Fe.

En el Anexo 4, la Tabla A3 muestra el resumen de los factores, niveles y codificación utilizados en el diseño de experimentos factorial, resultando una matriz de pruebas ejecutadas aleatoriamente. A partir de los resultados de Em, bajo las condiciones indicadas en la Tabla

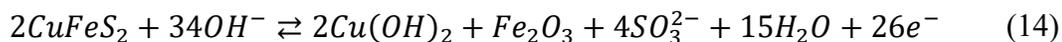
A3 del Anexo 4, se realizó un ANOVA usando el programa Minitab® para evaluar el efecto de la concentración del depresor Orfom® D8.

Es necesario resaltar que se tiene que evaluar primero el efecto del hipoclorito de sodio ya que se requiere determinar la condición de pH donde se tiene el mayor efecto oxidante por la dosificación de 1020 g/t y posteriormente se realizó el diseño para evaluar el efecto del depresor Orfom® D8 ya que la hipótesis plantea que la adición de NaClO promoverá una oxidación heterogénea y que en la superficie sin oxidar se podría adsorber el Orfom® D8 cambiar el orden de adición de reactivos alteraría la eficiencia del depresor Orfom® D8.

#### 4.1 Análisis termodinámico de los sistemas de estudio para la separación Cu-Mo.

Los diagramas Eh -pH, también conocidos como diagramas de Pourbaix, son una herramienta indispensable en la química de superficies y electroquímica para estudiar la estabilidad de las especies químicas en función del pH y del potencial (Eh). Estos diagramas son útiles para entender el comportamiento de los minerales en solución acuosa bajo diferentes condiciones ya que permiten predecir la formación de especies antes de realizar el experimento (Garrels y Christ 1965). Si se conocen los diagramas Eh-pH pueden establecerse las posibles especies bajo las condiciones de potencial y pH estudiadas. En esta sección se presentan los diagramas Eh-pH para condiciones estables, para los minerales CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, FeS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> en los sistemas Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cu-S-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O y Mo-S-H<sub>2</sub>O, elaborados utilizando el programa HSC® Chemistry 6, que involucra consideraciones de balance de masa.

En la Figura 25 se presentan los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O, con énfasis en especies de Cu (Figura 25 a) y Fe (Figura 25 b). De acuerdo con la región de pH de 8–10 para este estudio y un potencial de 1.1 V inducido a través de la dosificación de 1020 g/t para calcopirita (Montoya *et al.* 2023), las posibles especies de formación corresponden a Cu(OH)<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; especies de carácter hidrofílico que favorecerían la depresión del mineral. De acuerdo con Montoya *et al.* (2023), la formación de Cu(OH)<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocurre a través de las reacción (14):



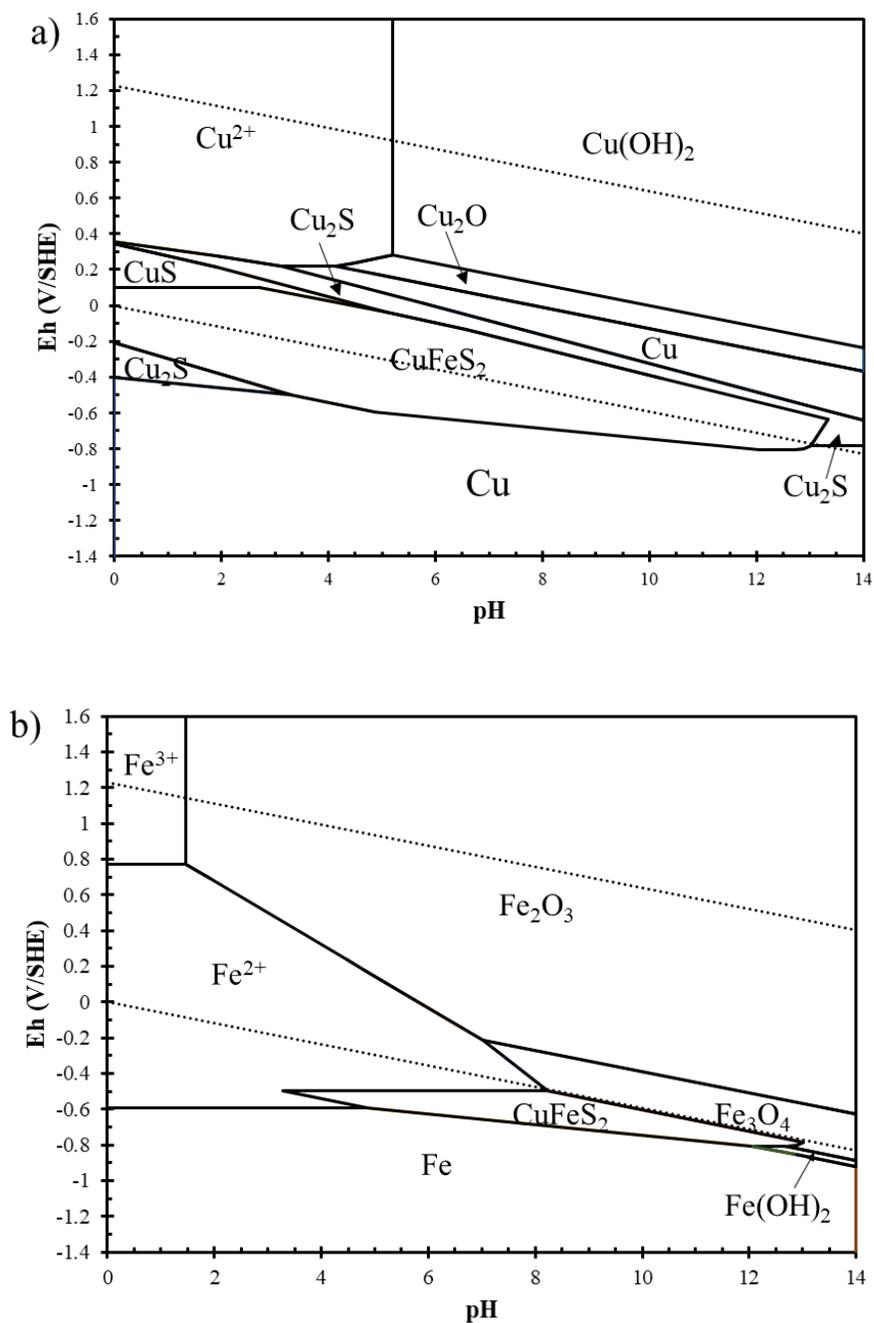
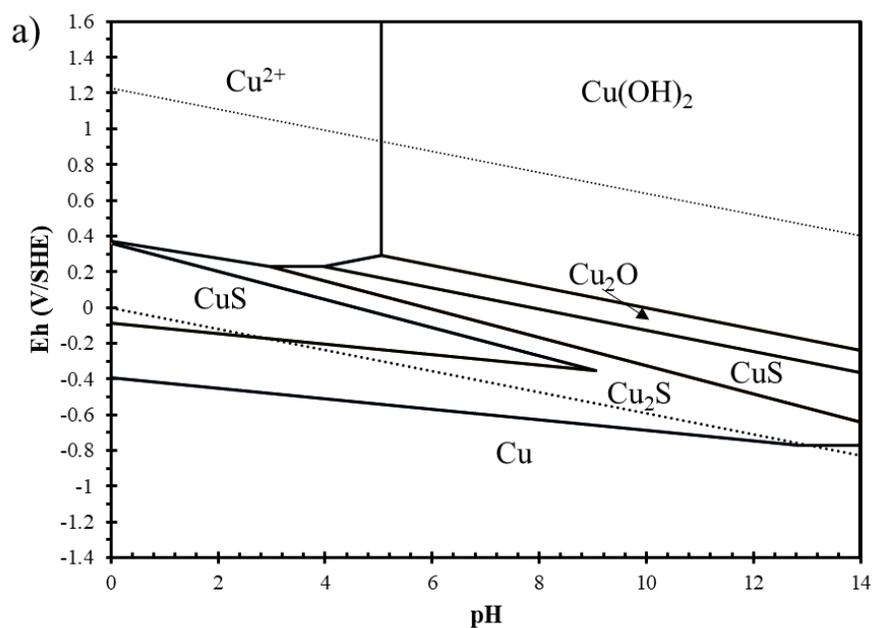
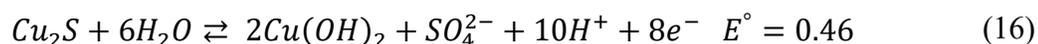
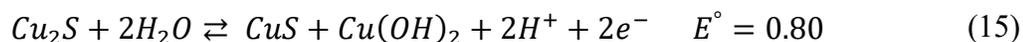


Figura 25. Diagramas Eh-pH para el sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O calculados con el software HSC<sup>TM</sup> Chemistry 6 usando concentraciones de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para cobre y hierro, y una concentración de  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para azufre con a) cobre como elemento principal y b) hierro como elemento principal.

Para el mineral  $\text{Cu}_2\text{S}$  se presentan los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$ , con énfasis en especies de Cu (Figura 26 a) y S (Figura 26 b). Considerando un potencial de 1.1 V logrado al dosificar 1020 g/t (Montoya *et al.* 2023), el potencial será similar para  $\text{Cu}_2\text{S}$  en la región de pH de 8–10 produciendo las especies  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; especies de carácter hidrofílico que favorecerían la depresión del mineral. La oxidación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  para la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  puede ocurrir través de las reacciones (15) y (16).



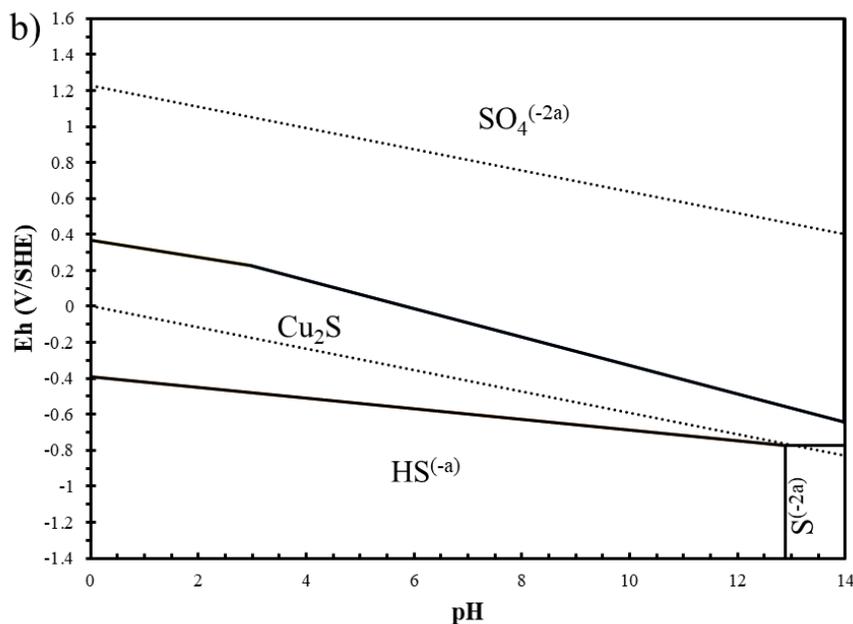
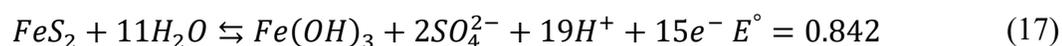


Figura 26. Diagramas Eh-pH para el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O calculados con el software HSC<sup>TM</sup> Chemistry 6 usando concentraciones de  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para cobre y una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para azufre con a) cobre como elemento principal y b) azufre como elemento principal.

Para el mineral FeS<sub>2</sub> se presentan los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O, con énfasis en especies de Fe (Figura 27 a) y S (Figura 27 b). Así como para la Cu<sub>2</sub>S, si se supone que el potencial alcanzado para CuFeS<sub>2</sub> (1.1 V) sería un potencial similar para FeS<sub>2</sub>, al dosificar 1020 g/t en la región de pH de 8–10, se pueden formar Fe(OH)<sub>3</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; especies de carácter hidrofílico que favorecerían la depresión del mineral. El ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> promovería la depresión del mineral en caso de existir un contra ion que permita la precipitación del compuesto formado y que por lo tanto modifique la hidrofobicidad natural del mineral. La formación de la especies Fe(OH)<sub>3</sub> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se describe a través de la reacción (17):



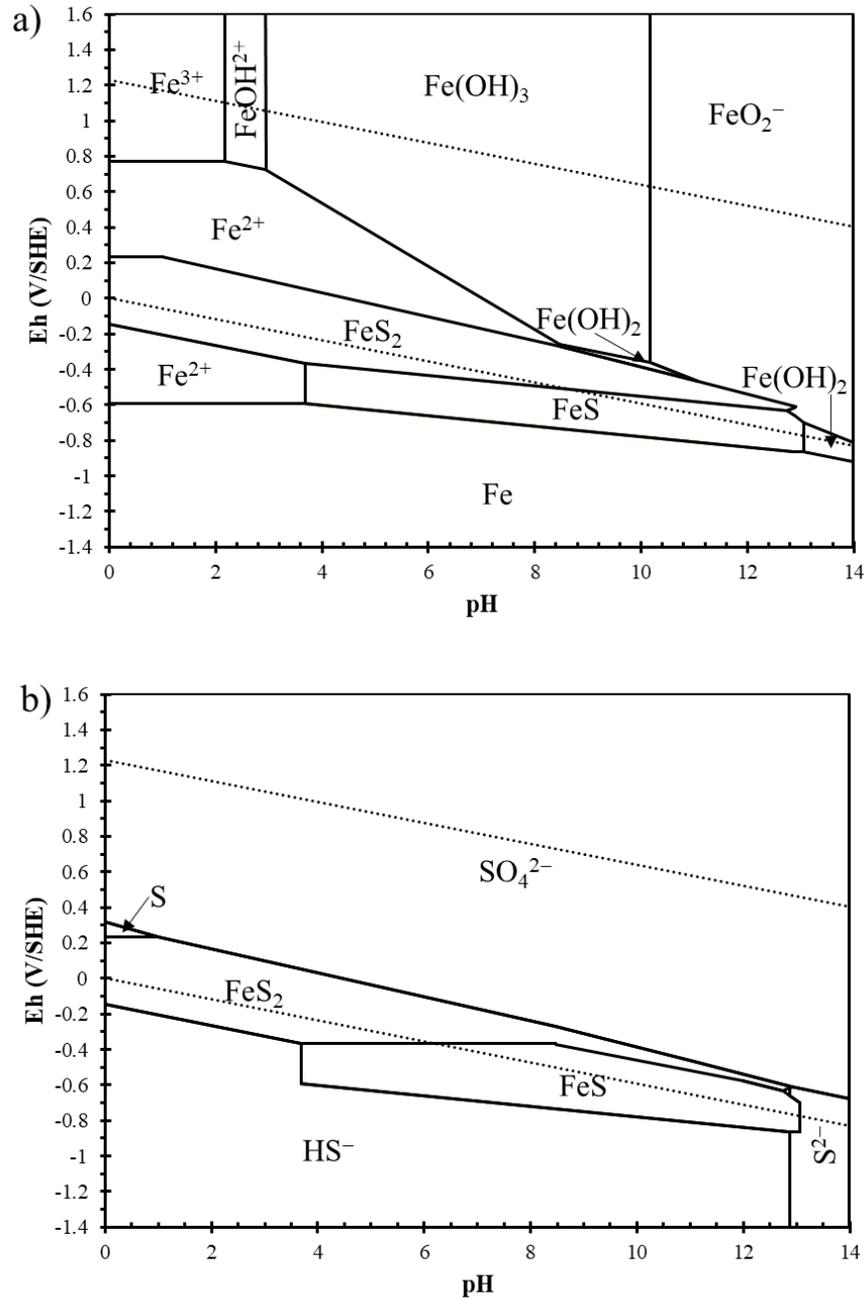
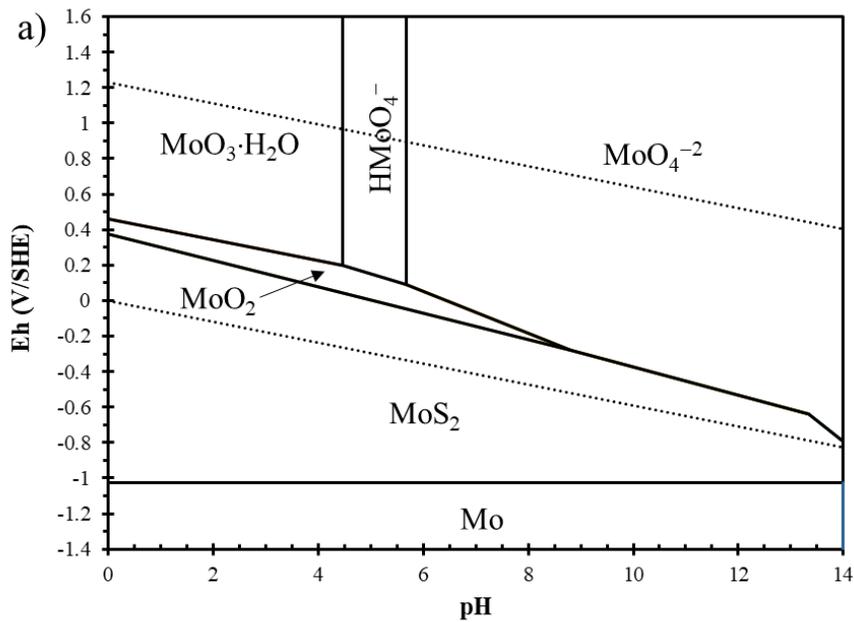
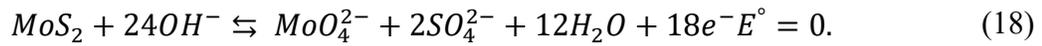


Figura 27. Diagramas Eh-pH para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O calculados con el software HSC<sup>TM</sup> Chemistry 6 usando concentraciones de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para hierro y una concentración de  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para azufre con a) hierro como elemento principal y b) azufre como elemento principal.

Para el mineral  $\text{MoS}_2$ , Montoya *et al.* 2023 determinaron que, al dosificar 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  se alcanza un valor de potencial de 1.1 V, valor similar al de  $\text{CuFeS}_2$  a pH 7. Si se considera que el valor de potencial no cambia de manera significativa en un rango de pH, y de acuerdo con los diagramas Eh-pH para el sistema Mo (Figura 28 a) y S (Figura 28 b) de  $\text{MoS}_2$ , las posibles especies formadas serían  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , las cuales son de carácter hidrofílico. La formación de  $\text{MoO}_4^{2-}$  se describe a través de la reacción (18) (Montoya *et al.* 2023).



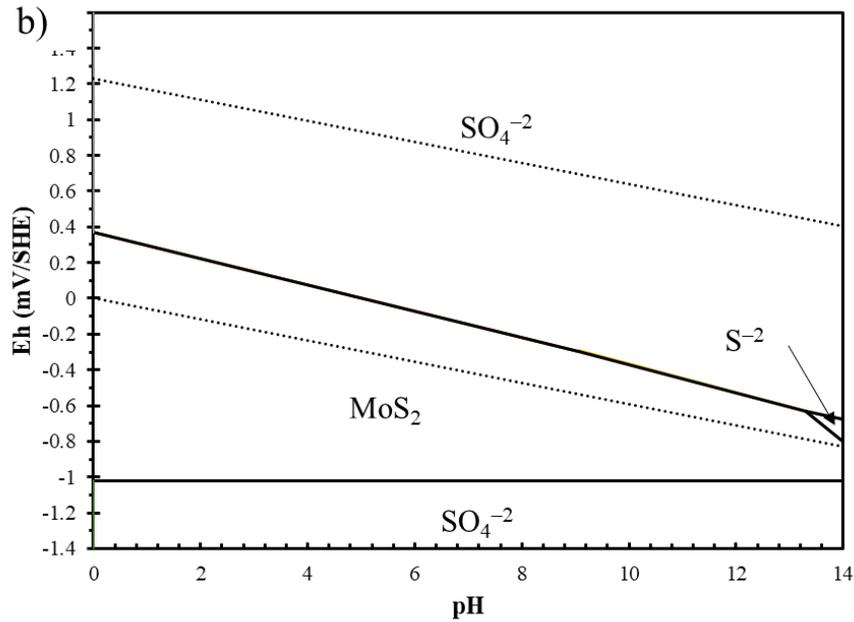


Figura 28. Diagramas Eh-pH para el sistema Mo-S-H<sub>2</sub>O calculados con el software HSC<sup>TM</sup> Chemistry 6 usando concentraciones de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para molibdeno y una concentración de  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para azufre con a) molibdeno como elemento principal y b) azufre como elemento principal.

Sin embargo, se debe de señalar que el uso de estos diagramas para el procesamiento de minerales puede presentar algunas limitaciones ya que en el procesamiento de minerales los tiempos de interacción entre los minerales y los reactivos de flotación son generalmente cortos y pueden ocurrir diferentes reacciones que promuevan la formación de fases metaestables, y los diagramas Eh-pH muestran generalmente fases estables (Woods, Yoon y Young, 1987).

#### 4.2 Mediciones de Em a pH alcalino con hipoclorito de sodio (NaClO).

Partiendo de la matriz experimental de la Tabla A2 (Anexo 4), se midió el Em con NaClO para definir la región de potencial en la cual los minerales son oxidados a pH 8, 9 y 10. La Figura 29 muestra la variación de Em para el electrodo de CuFeS<sub>2</sub>, a diferentes valores de pH. Cuando el pH incrementa, en ausencia de NaClO, disminuye el valor de Em; este comportamiento es similar al observado por Yin *et al.* (1995), el cual puede ser asociado a

que la superficie del electrodo cambia debido a la formación de capas de óxidos o hidróxidos. Estos cambios pueden influir en la capacidad del electrodo para intercambiar cargas y, por lo tanto, se observa un cambio en el potencial mixto.

Al dosificar 1020 g/t de NaClO, a los diferentes pH, el Em es más anódico; se observa que durante los primeros 70 s existe una tendencia del valor del potencial mixto a incrementarse rápida y posteriormente se estabiliza. Este comportamiento puede ser asociado a que, durante este periodo de tiempo ocurre una rápida oxidación de la superficie mineral permitiendo la formación de especies de carácter hidrofílico, tales como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a través de la reacción (14). La formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  coincide con los diagramas de Pourbaix reportados por Montoya *et al.* 2023 para el sistema Fe-Cu-S con la diferencia de que el óxido de Fe formado corresponde a FeOOH. En consecuencia, el incremento en el valor de potencial mixto en presencia de 1020 g/t de NaClO indica que es posible oxidar superficialmente  $\text{CuFeS}_2$  a diferentes valores de pH, alcanzando el valor de Em más anódico cuando el pH de la solución es 8.0.

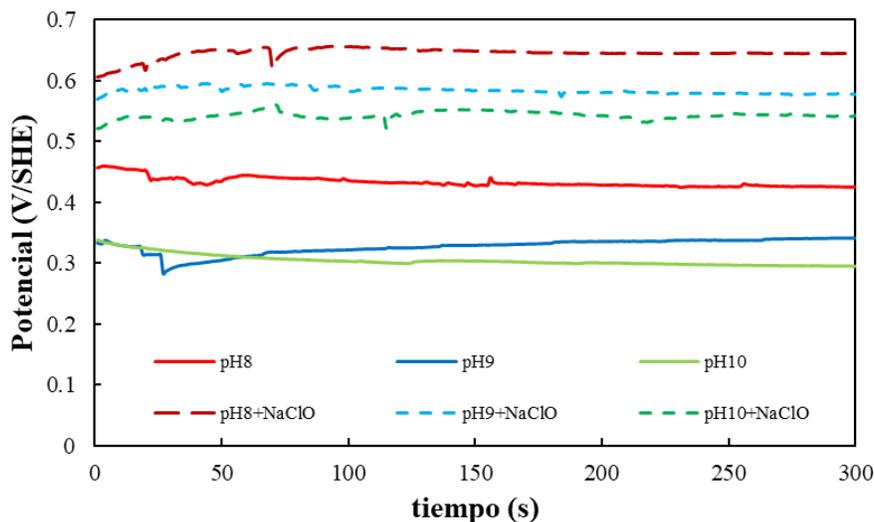


Figura 29. Mediciones de Em para electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $\text{CuFeS}_2$ , pH 8–10, sin y con 1020 g/t de NaClO.

En la Figura 30 se presenta la variación de Em para el electrodo de pasta de carbono de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , a diferentes pH.

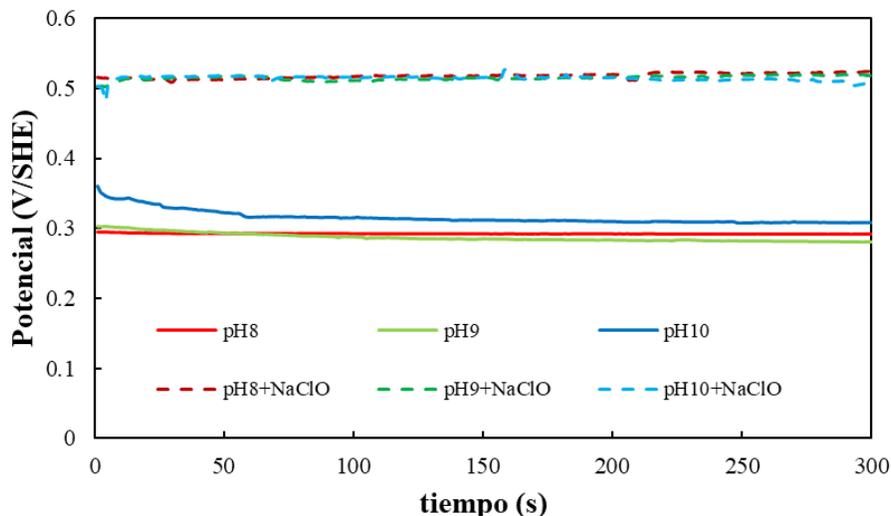
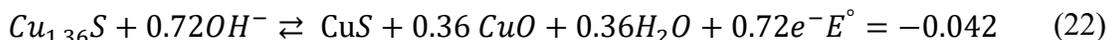
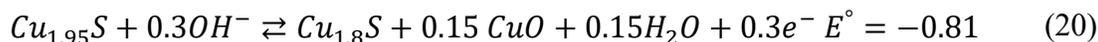
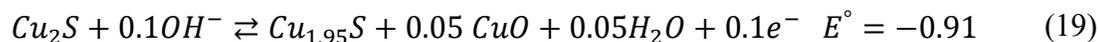


Figura 30. Mediciones de Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , pH 8–10, sin y con 1020 g/t de NaClO.

El electrodo de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , a diferencia del de  $\text{CuFeS}_2$  (Figura 29), en ausencia de NaClO registra un ligero aumento en el Em a medida que el pH se incrementa, este comportamiento indicaría que el cambio superficial sobre la superficie del mineral es el mismo. Cuando la concentración de NaClO es 1020 g/t aumenta el valor de potencial; sin embargo, para todos los valores de pH con NaClO se alcanza un intervalo similar de potencial, lo que muestra que el mismo valor de Em para  $\text{Cu}_2\text{S}$  puede ser alcanzado a cualquier valor de pH, en presencia de 1020 g/t de NaClO. El incremento en el potencial hacia valores más anódicos (0.5 V) y de acuerdo al diagrama Eh-pH de la Figura 26 la oxidación superficial de  $\text{Cu}_2\text{S}$  da lugar a la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , especie de carácter hidrofílico que favorecería la depresión. La propuesta de la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  coincide con el estudio de Berdakh *et al.* 2024 quienes establecieron el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como tratamiento oxidante para la separación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{MoS}_2$ , planteando que la oxidación superficial de  $\text{Cu}_2\text{S}$  implica la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  la cual favorece la depresión del mineral. La formación de esta especie para  $\text{Cu}_2\text{S}$  será verificada en estudios posteriores. Sin embargo, también es probable que la oxidación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  pueda dar lugar a la formación de sulfuros de cobre metaestables a través de las reacciones 19–20 (Montoya *et al.* 2024).



En el caso de FeS<sub>2</sub>, Figura 31, en ausencia de NaClO se observa que, de la misma forma que para CuFeS<sub>2</sub>, el Em tiene un valor menos anódico (disminuye) a medida que el pH se incrementa. Esta tendencia puede ser asociada a que, a pH alcalinos el hierro puede ser liberado de la superficie y precipitar como una capa de hidróxidos, la cual puede ser mayor a pH 10 inhibiendo la transferencia electrónica lo que implicaría un valor menor de Em con respecto al OCP. Este efecto es similar al observado para CuFeS<sub>2</sub> (Figura 29). Cuando se adiciona 1020 g/t de NaClO aumenta el Em para todos los valores de pH; durante los primeros segundos de la medición se alcanza el valor máximo de Em, lo que indicaría una rápida oxidación superficial. De acuerdo con los diagramas de Eh-pH de la Figura 27 a un potencial superior a 0.5 V se puede formar la especie de carácter hidrofílico Fe(OH)<sub>3</sub> a través de la reacción (17)., tales como. La formación de la especie Fe(OH)<sub>3</sub> coincide con lo reportado por Bai et al. 2019 quienes reportaron la formación de la especie durante la oxidación superficial de FeS<sub>2</sub> con hipoclorito de calcio (Ca(ClO)<sub>2</sub>). Así, la mayor oxidación superficial es para pH de 8 con 1020 g/t de NaClO.

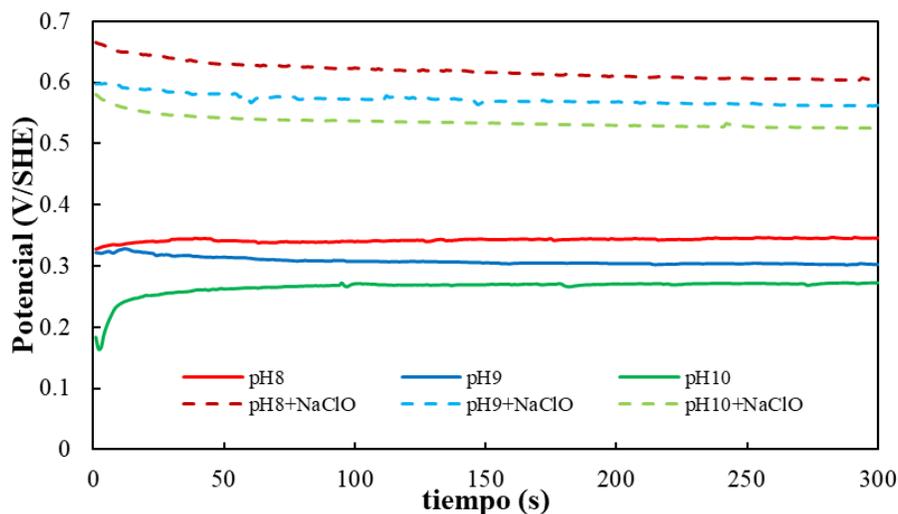


Figura 31. Mediciones de Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de FeS<sub>2</sub>, pH 8–10, sin y con 1020 g/t de NaClO.

Finalmente, en el caso de MoS<sub>2</sub> (Figura 32), la variación de potencial en ausencia de NaClO muestra una disminución a medida que el pH incrementa, como en los casos de CuFeS<sub>2</sub> y FeS<sub>2</sub>. En la curva a pH 8 se observa que, durante los primeros 50 s el potencial aumenta rápidamente, lo que indica que durante ese tiempo habría una rápida oxidación del mineral para ese intervalo de tiempo. Después, el potencial mixto decrece gradualmente, probablemente porque la posible formación de óxidos es más lenta o disminuye, hasta alcanzar un valor de potencial de 0.37 V/SHE. Para pH 9 y 10 el potencial es más estable permaneciendo casi constante. Este comportamiento sugiere que a pH 8 se tendría la mayor oxidación de molibdenita. Cuando se agrega 1020 g/t de NaClO el Em aumenta para los tres valores de pH, mostrando que es posible oxidar al MoS<sub>2</sub>. De acuerdo con el diagrama Eh-pH de la Figura 28 y a un potencial superior de 0.7 V la oxidación de MoS<sub>2</sub> da lugar a la formación de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a través de la reacción (18), el cual es un ion acuoso que no modificaría la hidrofobicidad natural del mineral. La formación de esta especie coincide con lo reportado por Montoya et al. 2023. Al igual que para CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S y FeS<sub>2</sub>, el valor de potencial mixto más anódico alcanzado es a pH 8 y 1020 g/t de NaClO.

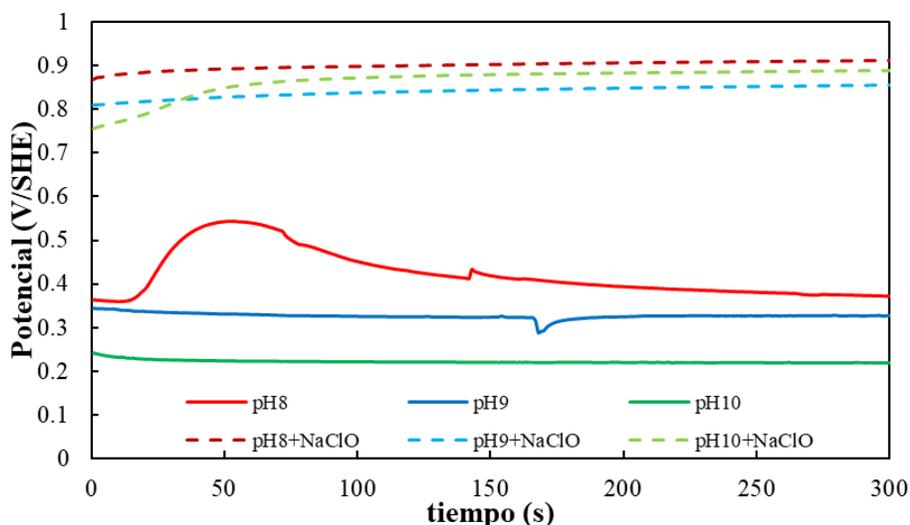


Figura 32. Mediciones de Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de MoS<sub>2</sub>, pH 8–10, sin y con 1020 g/t de NaClO.

En la Tabla 5 se muestra un resumen de lo cambios de Em para los cuatro minerales. Se observa que para todos existe un aumento de potencial en presencia de NaClO, debido a que la superficie de cada mineral está siendo oxidada por acción del NaClO. El orden en el cual se observaría un mayor efecto oxidante y, por lo tanto, un mayor efecto depresor es:



Esto indica que la  $\text{MoS}_2$  es más susceptible a oxidarse; sin embargo, debido al tipo de producto de oxidación (especie soluble) no se tendría un efecto depresor sobre el mineral, por lo que el mineral más susceptible a la depresión en la separación Cu-Mo debido a la oxidación superficial sería  $\text{CuFeS}_2$  seguido de  $\text{FeS}_2$  y por último  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Además, estas mediciones permiten establecer el valor del potencial al cual una especie de oxidación puede formarse y, con base al tipo de, predecir el comportamiento dentro de la celda de flotación.

Tabla 5. Resumen de los valores de Em (mV/SHE) para calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) después de 5 min, pH 8–10 con y sin 1020 g/t de NaClO.

<b>pH 8</b>							
$\text{CuFeS}_2$		$\text{Cu}_2\text{S}$		$\text{FeS}_2$		$\text{MoS}_2$	
0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO
0.4249	0.6445	0.2912	0.5243	0.3458	0.6043	0.3731	0.9110
<b>pH 9</b>							
$\text{CuFeS}_2$		$\text{Cu}_2\text{S}$		$\text{FeS}_2$		$\text{MoS}_2$	
0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO
0.3409	0.5770	0.2808	0.5191	0.3025	0.5629	0.3277	0.8558
<b>pH 10</b>							
$\text{CuFeS}_2$		$\text{Cu}_2\text{S}$		$\text{FeS}_2$		$\text{MoS}_2$	
0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO	0 g/t NaClO	1020 g/t NaClO

0.2946	0.5408	0.3077	0.5111	0.2725	0.5252	0.2203	0.8880
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Los valores registrados de Em para cada electrodo se analizaron estadísticamente con el fin de identificar los factores que tienen un mayor impacto. La Tabla 6 muestra el ANOVA generado a partir de las mediciones de Em para los 4 minerales, así como los factores significativos para valores de  $p < 0.05$ ; es decir, aquellos valores de  $p$  que cumplen con esta condición y tienen significancia sobre la respuesta Em. De acuerdo con los valores  $p$ , para todos los valores de pH se tiene significancia sobre los factores mineral y NaClO, por lo que se llevó a cabo una evaluación adicional para determinar en qué valor de pH se presenta el mayor efecto sobre Em (análisis del valor  $F$ ). Los valores de  $F$  en el ANOVA que corresponde a pH 8 son mayores a los observados para los otros pH (9 y 10), esto indica que se presenta un mayor efecto a pH 8.0 sobre el Em, lo que está en relación con lo observado en la Tabla 5 ya que a pH 8 y 1020 g/t de NaClO se tiene un valor más anódico de potencial mixto para todos los minerales.

Tabla 6. ANOVA generados con el programa Minitab® a pH 8, 9 y 10, empleando los datos de Em después de 5, con y sin presencia de 1020 g/t de NaClO.

<b>pH 8</b>						
Factor	GL	SC sec	SC ajust	MC ajust	F	p
Mineral	3	0.32046	0.32046	0.10682	170.78	0
NaClO	1	0.47123	0.47123	0.47123	753.39	0
Mineral*NaClO	3	0.06169	0.06169	0.02056	37.88	0
Error	8	0.005	0.005	0.00063		
Total	15	0.85839				
	S	R-cuad	R-cuad.(ajustado)			
	0.025	99.42%	98.91%			
<b>pH 9</b>						
Factor	GL	SC sec	SC ajust	MC ajust	F	p
Mineral	3	0.082368	0.082368	0.027456	41.18	0
NaClO	1	0.385802	0.385802	0.385802	578.62	0

Mineral*NaClO	3	0.074733	0.074733	0.024911	32.36	0
Error	8	0.005334	0.005334	0.000667		
Total	15	0.548238				
	S	R-cuad	R-cuad.(ajustado)			
	0.0258	99.03%	98.18%			
<b>pH 10</b>						
Factor	GL	SC sec	SC ajust	MC ajust	F	p
Mineral	3	0.065033	0.065033	0.21678	12.62	0.002
NaClO	1	0.439967	0.439967	0.439967	256.22	0
Mineral*NaClO	3	0.168777	0.168777	0.056259	32.76	0
Error	8	0.013737	0.013737	0.001717		
Total	15	0.687515				
	S	R-cuad	R-cuad.(ajustado)			
	0.0414	98.00%	96.25%			

#### 4.3. Mediciones de Em a pH alcalino con Orfom® D8.

A partir del diseño estadístico para las mediciones Em con NaClO, se determinó que a pH 8 existe el mayor efecto sobre el valor de potencial cuando se emplea 1020 g/t de NaClO, por lo que se eligió este valor para la siguiente etapa de mediciones.

Las mediciones se llevaron a cabo con base en la Tabla A3 del Anexo 4, que corresponde al diseño de experimentos para estudiar la dosificación del depresor Orfom® D8. En la Figura 33 se muestra el Em para los electrodos de trabajo de pasta de carbono: CuFeS<sub>2</sub>, pH 8 con 300 g/t y 800 g/t de depresor Orfom® D8, con un tiempo de 5 min. Sin depresor, el Em disminuye a medida que transcurre el tiempo, este comportamiento es debido a que los OH<sup>-</sup>, de la solución pueden promover un ligero cambio superficial tal y como se propuso para la Figura 29 a pH 8. Cuando se agrega el Orfom® D8, para ambas concentraciones, el Em al final de la medición disminuye nuevamente. Esta tendencia es asociada a la adsorción del depresor sobre la superficie mineral. Se ha reportado que, durante la flotación, los cambios del Em de CuFeS<sub>2</sub> son asociados a la adsorción de los reactivos sobre la superficie del mineral (Güler *et al.* 2013), lo cual también ha sido observado en minerales PGM (Platinum Group

Minerals) (Tadie *et al.* 2015). No obstante que, para ambas concentraciones el Em disminuye con respecto a la medición inicial; para 300 g/t, durante los primeros 50 s, el valor de potencial comienza con un ligero aumento y posteriormente disminuye gradualmente, esto indicaría que inicialmente habría una ligera oxidación superficial, previa a la adsorción del depresor. Cuando se emplean 800 g/t de D8, el incremento en el potencial sólo ocurre durante los primeros 21 s y después disminuye rápidamente. Este comportamiento indicaría que una mayor concentración de depresor inhibe más rápido el proceso de oxidación superficial, y por lo tanto existiría mayor adsorción. Bajo esta premisa, se puede establecer que se favorece una mayor adsorción de depresor sobre calcopirita cuando la concentración es 800 g/t de D8, y por lo tanto presentaría mayor carácter hidrofílico. Esto último se reflejaría en las pruebas de microflotación y flotación a través de una mayor depresión de este mineral.

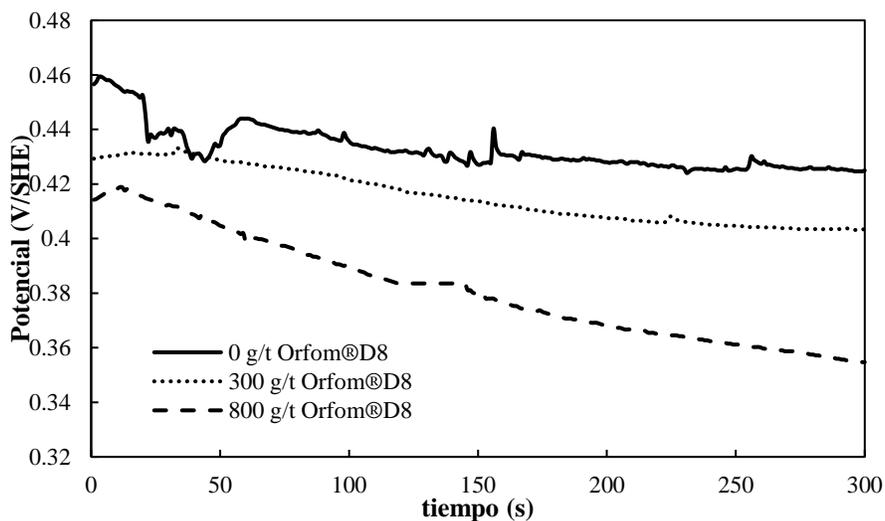


Figura 33. Mediciones de Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $\text{CuFeS}_2$ , pH 8, con 300 g/t y 800 g/t de Orfom® D8.

En la Figura 34 se presenta la variación del Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , pH 8, con 300 g/t y 800 g/t del depresor Orfom® D8 por un tiempo de 5 min. Se nota un comportamiento similar al de  $\text{CuFeS}_2$  ya que el valor disminuye cuando se agrega el depresor; sin embargo, es mayor la caída de potencial para calcosita, lo cual indicaría una mayor interacción del depresor sobre este mineral que sobre  $\text{CuFeS}_2$ . Para ambas concentraciones (300 g/t y 800 g/t), durante los primeros 80 s el Em disminuye de manera gradual indicando que durante ese tiempo podría ocurrir el proceso de adsorción del

depresor. Con el comportamiento observado, se puede establecer que se obtendría una mayor adsorción de depresor a 800 g/t de D8 y, por lo tanto, un mayor carácter hidrofílico.

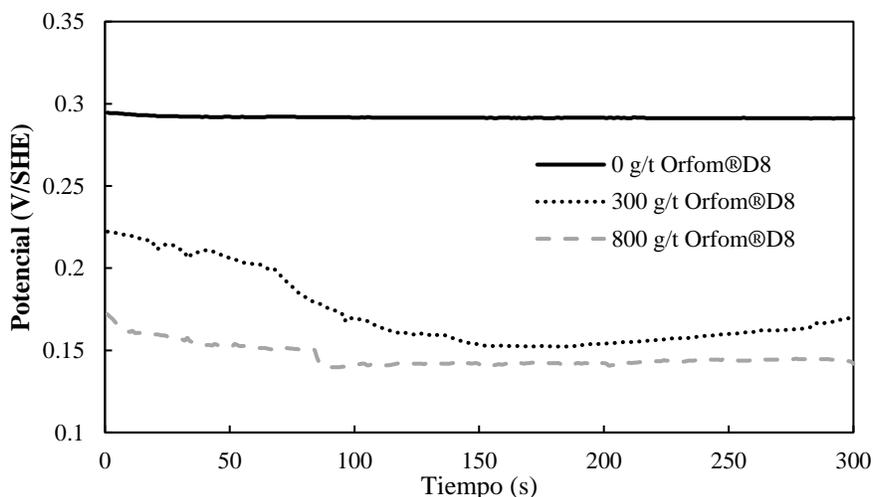


Figura 34. Mediciones de Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , pH 8, con 300 g/t y 800 g/t de Orfom® D8.

El cambio de Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $\text{FeS}_2$  a pH 8 con 300 g/t y 800 g/t del depresor Orfom® D8 por un tiempo de 5 min, se presenta en la Figura 35. El comportamiento observado para  $\text{FeS}_2$  es similar al mostrado para  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , donde el potencial mixto disminuye en presencia de depresor. No obstante, para 800 g/t, después de 60 s, el potencial se incrementa de manera gradual, tendencia no observada para 300 g/t. Este comportamiento indicaría que para 800 g/t, durante los primeros 60 s podría ocurrir el proceso de adsorción directa del depresor en la superficie de  $\text{FeS}_2$ , y posterior a este tiempo se estarían llevando a cabo otros procesos; por ejemplo, una oxidación del mineral o la adsorción a través de otros mecanismos. Los productos de oxidación del mineral, pueden ser especies de carácter hidrofílico como  $\text{Fe(OH)}_2$  y  $\text{Fe(OH)}_3$  (Zhu *et al.* 1994), los cuales no impedirían la adsorción del depresor D8, permitiendo así la interacción del depresor con la superficie. En el caso de 300 g/t, el Em aumenta desde el inicio, indicando nuevamente una posible oxidación del mineral; pero, también, estos productos de oxidación no limitarían la adsorción del depresor, y apuntando a lograr también una depresión del mineral. Finalmente, al ser más negativo el Em para 800 g/t, el efecto depresor será mayor a esta concentración.

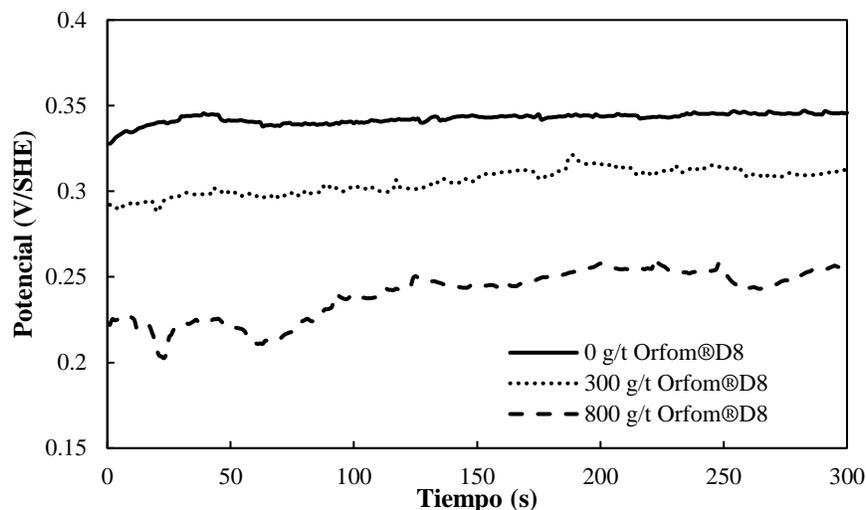


Figura 35. Mediciones de  $E_m$  para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $FeS_2$ , pH 8, con 300 g/t y 800 g/t de Orfom® D8.

El efecto, a pH 8 con 300 g/t y 800 g/t, del depresor Orfom® D8 por un tiempo de 5 min sobre el  $E_m$  para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de  $MoS_2$  se muestra en la Figura 36. El comportamiento para  $MoS_2$  sigue la misma tendencia que la observada para los tres minerales anteriores, el cual es una disminución del valor de potencial una vez que el depresor está presente en solución. Aunque para ambas concentraciones (300 g/t y 800 g/t) se tiene una disminución en el valor de  $E_m$  durante los primeros 20 s, tiempo en el cual podría estar ocurriendo la adsorción directa del depresor; posterior a este tiempo el potencial se incrementa, lo cual puede ser asociado también a un proceso de oxidación. Ha sido reportado que la oxidación de  $MoS_2$  produce iones molibdato ( $MoO_4^{2-}$ ), los cuales, al ser afines al medio acuoso, no permanecen en la superficie mineral y no modifican el carácter hidrofóbico del mineral. A partir de este comportamiento se puede inferir que, aunque exista una adsorción del depresor sobre la superficie mineral, ésta sería mínima y no modificaría la flotabilidad natural del mineral y, por lo tanto, no se esperaría un gran efecto depresor sobre el  $MoS_2$ .

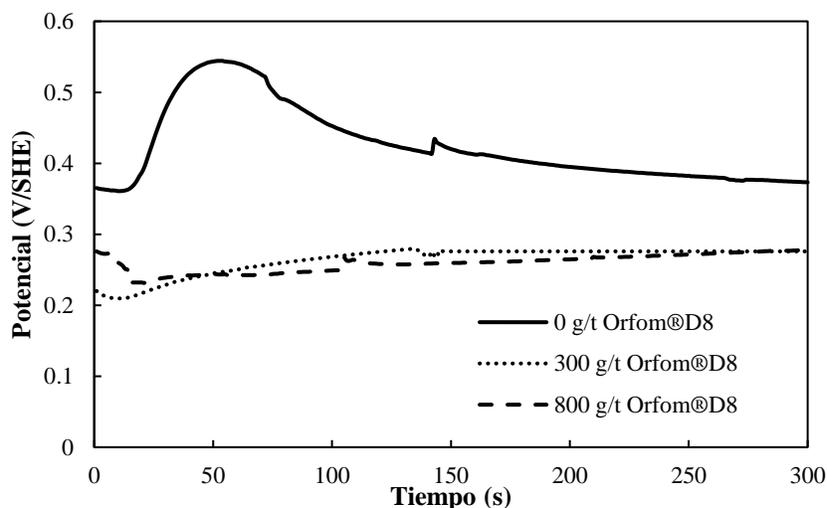


Figura 36. Mediciones de Em para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de MoS<sub>2</sub>, pH 8, con 300 g/t y 800 g/t de Orfom® D8.

En la Tabla 7 se muestran los valores de Em alcanzados después de 5 min de acondicionamiento para 300 y 800 g/t. Para todos los electrodos, una vez que se agrega el depresor, existe una disminución en el valor de potencial, y con base en los valores, la mayor depresión sería para 800 g/t y el orden en el cual se observaría un mayor efecto depresor es:



Tabla 7. Resumen de los valores de Em para CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, FeS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> después de 5 min, pH 8, a diferentes concentraciones de Orfom® D8.

CuFeS <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> S	FeS <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub>
Em (mV/SHE) a una concentración de 0 g/t			
0.4246	0.2913	0.3458	0.3731
Em (mV/SHE) a una concentración de 300 g/t			
0.4031	0.1691	0.3114	0.2758
Em (mV/SHE) a una concentración de 800 g/t			
0.3547	0.1418	0.2556	0.2783

Sin embargo, como se estableció que la afectación de MoS<sub>2</sub> por parte del depresor sería mínima, se puede establecer que el depresor sólo afectará a los sulfuros de Cu y Fe. Esta suposición será corroborada más adelante con EIS, pruebas de microflotación y UV-visible.

A partir de los valores de Em para todos los electrodos minerales estudiados bajo las condiciones de acondicionamiento y tiempo, a una concentración de 800 g/t se observa el mayor efecto en el potencial ya que se alcanzan los valores más negativos. Para verificar este supuesto se realizó un ANOVA, el cual fue generado con los datos obtenidos a 5 min (Tabla A3). Para establecer que un factor es significativo; es decir, que tiene efecto sobre la respuesta, en este caso el Em, se debe de cumplir  $p < 0.05$ , lo cual se cumple para ambas concentraciones de depresor. Por lo que, para determinar qué concentración de D8 afecta más el Em se evaluó el valor de F. Los valores de F correspondientes a 800 g/t de depresor D8 son mayores a los observados para 300 g/t, indicando que esta concentración tiene un mayor efecto sobre el Em. Con los datos presentados en el ANOVA se confirma que a para una concentración de 800 g/t existe un mayor efecto sobre el potencial y por lo tanto es la variable por mantener para los estudios posteriores.

Tabla 8. ANOVA generados con el programa Minitab® a pH 8 empleando los datos de Em después de 5, con y sin la presencia de 300 y 800 g/t de D8.

<b>300 g/t Orfom® D8</b>						
Factor	GL	SC sec	SC ajust	MC ajust	F	p
Mineral	3	0.109210	0.109210	0.036403	1367.20	0
Tiempo	1	0.015990	0.015990	0.015990	600.52	0
Mineral*Tiempo	3	0.043430	0.043430	0.014477	543.69	0
Error	8	0.000213	0.000213	0.000027		
Total	15	0.168842				
	S	R-cuad	R-cuad.(ajustado)			
	0.0051	99.87%	99.76%			
<b>800 g/t Orfom® D8</b>						
Factor	GL	SC sec	SC ajust	MC ajust	F	p
Mineral	3	0.075727	0.075727	0.025242	2410.78	0
Tiempo	1	0.004459	0.004459	0.004459	625.85	0
Mineral*Tiempo	3	0.007708	0.007708	0.002569	545.39	0
Error	8	0.000084	0.000084	0.000010		
Total	15	0.087978				
	S	R-cuad	R-cuad.(ajustado)			

	0.0032	99.90%	99.82%
--	--------	--------	--------

Una vez establecidas las condiciones de estudio, se procedió a evaluar el efecto de un tratamiento oxidativo previo a la dosificación de 800 g/t de depresor Orfom® D8. Para ello se realizaron mediciones de Em donde inicialmente se midió el OCP (potencial del electrodo sin ningún reactivo de flotación) durante 5 min, posteriormente se agregó 1020 g/t de NaClO, que correspondería a el tratamiento oxidante, midiendo el Em por 5 min, y una vez que finaliza este tiempo se dosificó 800 g/t de D8. La Figura 37 muestra que para CuFeS<sub>2</sub> se alcanza un OCP de 0.3317 V después de transcurrir 600 s. En este tiempo se agrega 1020 g/t de NaClO y se observa un incremento casi instantáneo hasta 0.3823 V, este cambio es asociado a la oxidación de la superficie mineral.

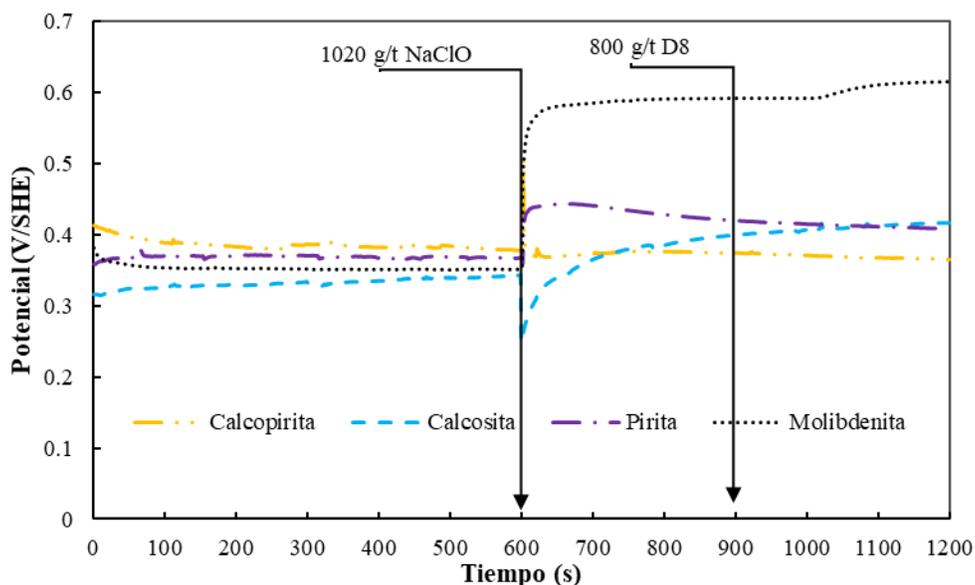


Figura 37. Mediciones de Em para los electrodos de trabajo de pasta de carbono de CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, FeS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>, pH 8, 1020 g/t de NaClO y 800 g/t de Orfom D8.

A partir del diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema Cu-Fe-S, Figuras 25 a) y b), se establece que para CuFeS<sub>2</sub> (Figura 37) las posibles especies formadas bajo el potencial alcanzado a pH 8 corresponderían a Cu(OH)<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; especies de carácter hidrofílico que favorecerían la depresión del mineral. Posteriormente, el potencial disminuye gradualmente hasta alcanzar un valor de 0.3639 V a un tiempo de 900 s y este potencial correspondería aún a una zona donde se formarían las especies hidrofílicas antes mencionadas. A un tiempo de 900 s se agregó 800 g/t de D8 y el valor de Em se mantuvo casi constante, pero después de

20–50 s comenzó a disminuir ligeramente hasta alcanzar un valor de 0.3590 V, para un tiempo de 1200 s. Estas mediciones de  $\text{CuFeS}_2$  muestran que es posible oxidar superficialmente el mineral lo que promovería la formación de especies de carácter hidrofílico, antes de la adición del depresor D8, y que éste posiblemente se adsorbería sobre los sitios no oxidados ya que se tiene una ligera disminución en el valor de potencial. Por lo que, para este mineral, después del tratamiento con el agente oxidante y el depresor D8, se espera un comportamiento hidrofílico en las pruebas de microflotación y flotación

Para el mineral  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Figura 37) se observa que el OCP alcanzado fue de 0.2498 V después de 600 s. En este tiempo se agrega 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  y se observa una caída casi instantánea del potencial hasta 0.2498 V, después el valor empieza a incrementarse gradualmente hasta alcanzar un valor de 0.3991 V. Este comportamiento está ligado a una oxidación de la superficie mineral. De acuerdo con los diagramas de Eh-pH para el sistema Cu-S, de las Figuras 26 a) y b), se puede establecer que las especies formadas bajo el potencial alcanzado, a pH 8, corresponderían a las especies hidrofílicas  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  que favorecerían la depresión del mineral. El ion  $\text{SO}_4^{2-}$  promovería la depresión del mineral en caso de existir un contra ion que permita la precipitación del compuesto formado y que por lo tanto modifique la hidrofobicidad natural del mineral. En 900 s se agregó una concentración de 800 g/t de D8 y no se observó un efecto notable ya que el valor de potencial aumentó hasta alcanzar un valor de 0.4106 V a 1200 s. Este comportamiento indicaría que el efecto del depresor sobre el mineral es casi imperceptible ya que no hubo cambios en el Em y que cuando se agrega, podría existir una menor adsorción con respecto a  $\text{CuFeS}_2$ . A pesar de esto para  $\text{Cu}_2\text{S}$  después del tratamiento con el agente oxidante y el depresor D8, se espera un comportamiento hidrofílico en las pruebas de microflotación y flotación.

En la Figura 37, para el mineral  $\text{FeS}_2$  el OCP alcanzado fue de 0.368 V después de 600 s, y cuando se adiciona 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  se observa un aumento casi instantáneo en el valor de potencial, alcanzando 0.420 V para un tiempo de 900 s. Este rápido incremento, después de la adición de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , está asociado a una rápida oxidación del mineral. De acuerdo con el diagrama de Eh-pH para el sistema Fe-S, de las Figuras 27 a) y b), bajo el potencial alcanzado a pH 8, se puede establecer que las posibles especies formadas corresponderían a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; especies de carácter hidrofílico que favorecerían la

depresión del mineral. Como se mencionó para el mineral  $\text{Cu}_2\text{S}$ , el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  modificaría la superficie en caso de existir un contraíón que permita la precipitación del compuesto formado modificando la hidrofobicidad del mineral. A 900 s se agregó 800 g/t de D8, para el cual el potencial empezó a disminuir gradualmente hasta alcanzar un valor de 0.409 V para 1200 s; ahora, este comportamiento indicaría que existe un efecto del depresor sobre el mineral. A partir de estas mediciones, se puede inferir que es posible una oxidación del  $\text{FeS}_2$  promoviendo la formación de especies de carácter hidrofílico, y posteriormente el depresor D8 se podría adsorber sobre los sitios no oxidados ya que se observa una disminución en el potencial. Por lo que, para este mineral después del tratamiento con el agente oxidante y el depresor D8, se espera un comportamiento hidrofílico en las pruebas de microflotación y flotación.

Para el mineral  $\text{MoS}_2$ , en la Figura 37, se observa que el OCP alcanzado fue 0.3522 V después de 600 s. Cuando se agrega 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  existe un incremento rápido, casi instantáneo, alcanzando un valor de 0.5930 V para un tiempo de 900 s. Este comportamiento también está asociado a una rápida oxidación. De acuerdo con los diagramas Eh-pH para el sistema Mo de las Figuras 28 a) y b) de  $\text{MoS}_2$ , bajo el potencial alcanzado a pH 8, las posibles especies formadas serían  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , las cuales son de carácter hidrofílico.

No obstante, el  $\text{MoO}_4^{2-}$  es una especie soluble y no estaría sobre la superficie del mineral; por lo que, la única especie que modificaría la hidrofobicidad natural sería el  $\text{SO}_4^{2-}$  en caso de existir un contraíón que induzca la precipitación de un compuesto, sobre los bordes del mineral (Yuan *et al.* 2019). A 900 s se agregó 800 g/t de D8, para el cual el  $E_m$  se mantuvo constante para después aumentar gradualmente hasta 0.6163 V, a un tiempo de 1200 s. Este aumento, después de adicionar el depresor, fue observado también para el  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Esto indica que el efecto del depresor sobre el mineral es imperceptible ya que el  $E_m$  se mantuvo casi constante durante 100 s. Así, existirá una ligera disminución en la hidrofobicidad natural del  $\text{MoS}_2$  en caso de formar algún compuesto insoluble hidrofílico de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cuando se agrega el depresor podría no existir adsorción sobre los sitios no oxidados o que ésta sea muy pequeña ya que no se observa un aumento del  $E_m$ . Bajo esta premisa, el  $\text{MoS}_2$  después del tratamiento con  $\text{NaClO}$  y adición del depresor D8 presentaría una ligera disminución en su recuperación durante las pruebas de microflotación y flotación.

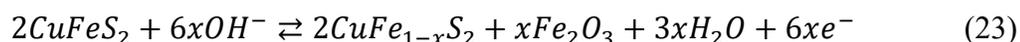
#### 4.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

##### 4.4.1. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de calcopirita.

A partir de las condiciones establecidas en los estudios de potencial mixto (Em) se realizaron estudios de EIS, en soluciones con y sin 1020 g/t de NaClO, con y sin 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, a pH 8; usando electrodos de pasta de carbono de calcopirita, CuFeS<sub>2</sub> y un tiempo de estabilización de 60 min.

La Figura 38 muestra un gráfico de Nyquist, para el cual, como se mencionó en la sección 1.3.2, los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos situados a la izquierda representan las altas frecuencias.

En la Figura 38 se observa que, para 1020 g/t de NaClO se tiene la presencia de un bucle que inicia en la zona de bajas impedancias (frecuencias medias a altas) y termina en la zona de altas impedancias (bajas frecuencias). Ese bucle se asocia a la oxidación superficial debido al NaClO, lo cual coincide con los resultados obtenidos en potencial mixto. Las especies que se pueden formar serían Cu(OH)<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acuerdo con el diagrama Eh-pH de la Figura 35, a través de las reacciones (14) y (23); pero de acuerdo con Montoya *et al.* (2023), también podría formarse CuS<sub>2</sub> (polisulfuro de cobre, CuS+S) y FeOOH a través de las reacciones (24) y (25):



Para 800 g/t de Orfom® D8 se observan dos bucles; el primero ubicado en la zona de bajas impedancias que puede ser asociado a la oxidación del depresor D8 dando lugar a la formación de D8<sub>ads</sub><sup>-</sup> (reacción 26), permitiendo la adsorción del depresor a través del grupo solidofílico con los átomos de cobre y simultáneamente podría ocurrir la formación de una capa superficial debido a una ligera oxidación del mineral.

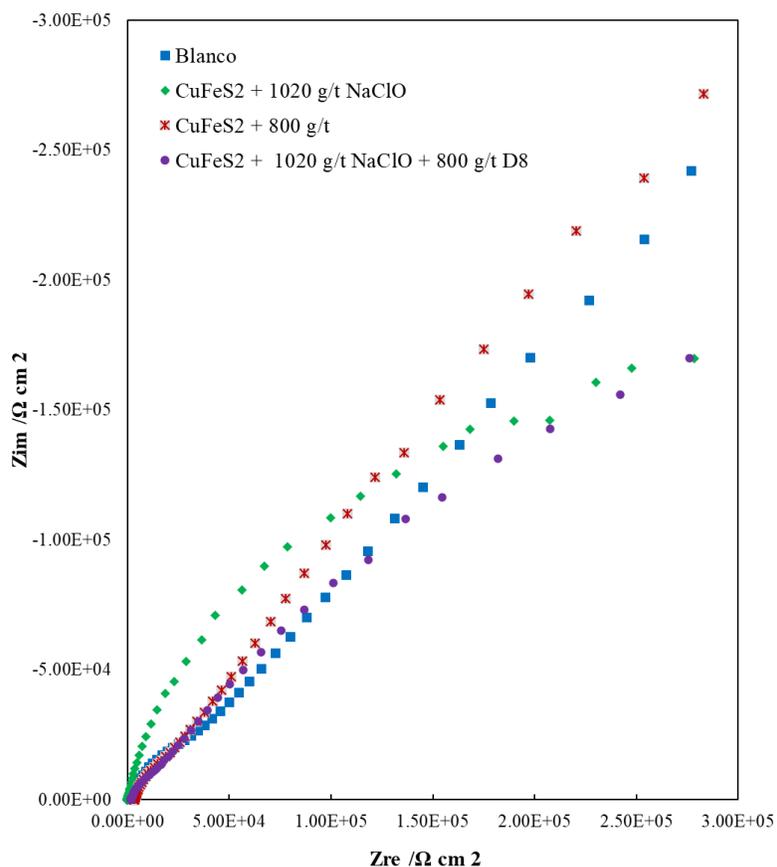
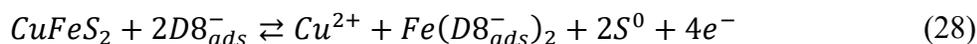
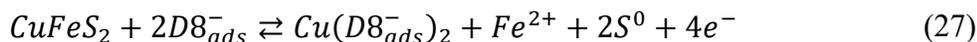


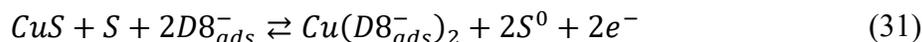
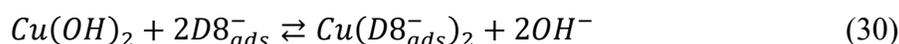
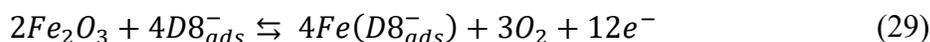
Figura 38. Gráficos de Nyquist obtenidos con un electrodo de pasta de carbono de CuFeS<sub>2</sub> en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min a pH 8.

El segundo bucle ubicado en la zona de altas impedancias es asociado a la adsorción del depresor a través de la formación de complejos de Cu y Fe. La interacción ocurriría entre el producto de oxidación  $D8_{ads}^{-}$  con la superficie mineral no oxidada a través de las reacciones (27) y (28), formando complejos de Cu(II) y/o Fe(II) a través de los cuales puede ocurrir el proceso de adsorción



Para la combinación de 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8 se presentan dos bucles; el primer bucle está asociado a la oxidación superficial del mineral debido al NaClO y ubicado en la zona de bajas impedancias. El segundo bucle es asociado a la adsorción de depresor a través de la oxidación de este y la formación de complejos de Cu y Fe a través de las reacciones (27) y (28).

A partir de los gráficos, se observa que la magnitud de la impedancia con 800 g/t de D8 es ligeramente mayor que la observada sin depresor. Este comportamiento es debido a la adsorción del depresor sobre la superficie mineral. Este incremento en la impedancia también ha sido observado para otros reactivos que se adsorben sobre calcopirita (Yu *et al.* 2011). También, se nota que la magnitud de la impedancia a 1020 g/t de NaClO es similar a la de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, lo que sugiere que el depresor inhibe la oxidación superficial por parte del NaClO y que la adsorción del depresor se llevaría a cabo también en la superficie oxidada de mineral, a través de la especie  $D8_{ads}^-$ , vía las reacciones (29–31), formando complejos de  $Cu(D8_{ads}^-)_2$  y  $Fe(D8_{ads}^-)$ .



También existe la posibilidad de que el depresor al estar presente en la solución podría ocurrir la formación de complejos a través de  $D8^{2-}$  con la superficie oxidada y adsorberse a través de una reacción de intercambio con el grupo hidroxilo dando lugar a los complejos de CuD8 a través de la reacción (32).



La Figura 39 corresponde a los gráficos Bode-Fase para blanco, con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, a pH 8. Cuando existe 1020 g/t de NaClO se

observa una única  $\tau$  ubicada a  $73.65^\circ$  en una frecuencia de 19.95 Hz con una fase grande, esta amplitud de fase indica que el proceso de oxidación es fuertemente favorecido por la presencia de NaClO, lo que coincide con la propuesta a través de potencial mixto. Se ha reportado que, los bucles ubicados en la zona de medias frecuencias a una fase cercana a  $80^\circ$  pueden ser asociados a la disolución de capas no estequiométricas ricas en cobre y azufre (Rafsanjani-Abbasi *et al.* 2016), lo que confirma la propuesta de Montoya *et al.* (2023) sobre la fractura de las capas pasivas de sulfuro deficiente en hierro ( $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ ) y polisulfuro de cobre ( $\text{CuS}_2$  o  $\text{CuS}+\text{S}$ ) que permitiría la liberación de iones cúpricos para formar hidróxidos de cobre y hierro en condiciones alcalinas.

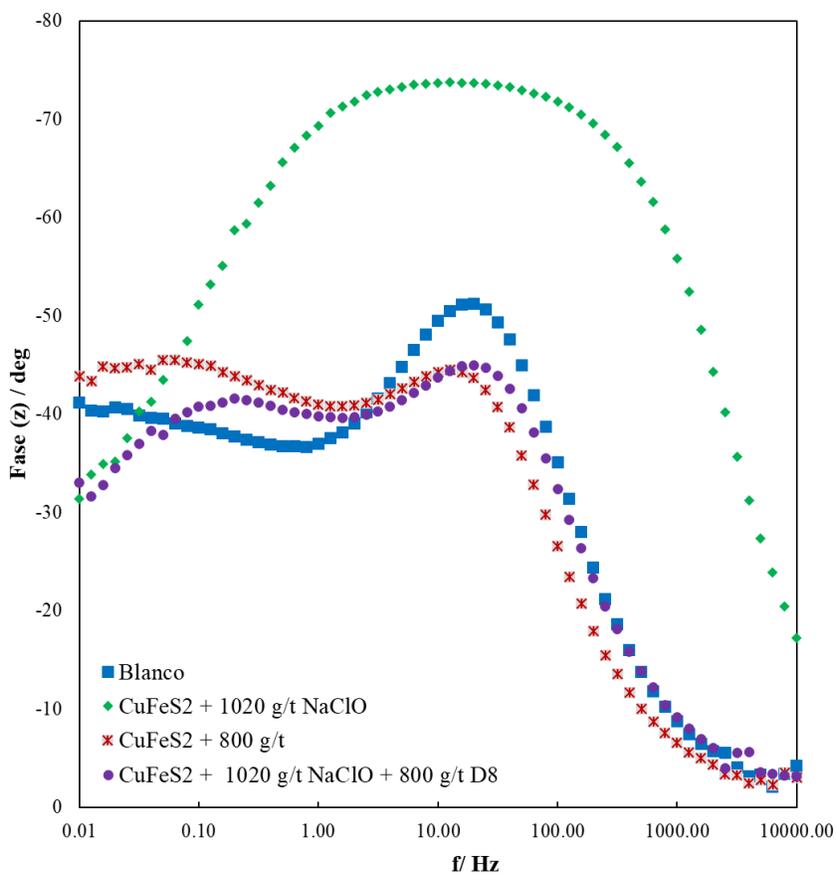


Figura 39. Gráficos Bode-Fase para el electrodo de pasta de carbono  $\text{CuFeS}_2$  en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min a pH 8.

En el caso de 800 g/t de Orfom®D8 se observa un primer  $\tau_1$  a  $44.37^\circ$  en una frecuencia de 12.58 Hz, el cual se atribuye a la oxidación del depresor, y un  $\tau_2$  a  $45.22^\circ$ , pero en una frecuencia baja de 0.06 Hz, el cual puede ser atribuido a la adsorción del depresor ya que se ha reportado que la zona de bajas frecuencias puede ser asociada a procesos de adsorción (Castillo-Magallanes *et al.* 2023). Esta adsorción sería a través de la formación de complejos de Cu y Fe.

Para 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8,  $\tau_1$  se ubica a  $44.96^\circ$ , ángulo parecido al observado a 800 g/t D8; sin embargo, el máximo del bucle está ligeramente desplazado hacia frecuencias medias (25.11 Hz). Este desplazamiento del máximo del bucle indicaría que es posible la oxidación del depresor y la oxidación de la superficie mineral, estando menos favorecida la oxidación del mineral si se compara el tamaño del bucle con el observado para 1020 g/t NaClO.  $\tau_2$  presenta un ángulo de  $41.55^\circ$  el cual es menor al observado a 800 g/t con un desplazamiento en la frecuencia a 0.25 Hz. Estas condiciones sugieren que, durante la formación de complejos, la interacción con el depresor es diferente en presencia de NaClO. Esta interacción implicaría la formación de complejos insolubles de Cu y Fe, provenientes de superficie oxidada y no oxidada, con  $D8_{ads}$ :

Se debe de señalar que, la tendencia de las curvas en la zona de altas frecuencias (100 a 100000 Hz), para el blanco, 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t D8, es similar; presentando un traslape que indica que la capacitancia de la doble capa eléctrica es similar para todas las curvas (Mu *et al.* 2017).

Los circuitos eléctricos equivalentes ajustados para representar el comportamiento del electrodo de pasta de carbón de  $CuFeS_2$  sin dosificación de reactivos (blanco), con 1020 g/t de NaClO, con 800 g/t de Orfom® D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, todos a pH 8; se muestran en la Figura 40. Todos los valores eléctricos ajustados a los datos experimentales se consideraron con un error estadístico  $\chi^2$  inferior a  $1 \times 10^{-3}$ .

En la Figura 40 a) se presenta el circuito eléctrico que describe la ausencia de depresor y agente oxidante (blanco), donde  $R_s$  es la resistencia de la solución,  $CPE1$  es la doble capa eléctrica,  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga,  $C_d$  representa la capacitancia producto de la oxidación superficial del mineral a pH alcalino,  $W_s$  es un elemento de Warburg

asociado a la movilidad de los iones  $\text{OH}^-$  en la solución a la superficie mineral y  $R_{sl}$  representa la resistencia de la superficie heterogénea.

La Figura 40 b) corresponde al circuito eléctrico con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , el cual presenta similitud al del inciso a), con la diferencia de que  $C_d$  corresponde a la capacitancia de los productos de oxidación formados por la presencia del agente oxidante y se omite el elemento Warburg ( $W_s$ ) ya que existe difusión de las especies formadas en la superficie del mineral. Se debe señalar que los elementos  $W_s$  no son ideales y su comportamiento difusional puede variar significativamente dependiendo de factores como la composición y la concentración de la solución, así como la velocidad de reacción en la interfaz electrodo-electrolito, por lo que esto justifica porque no se observa este elemento en el circuito, en este caso.

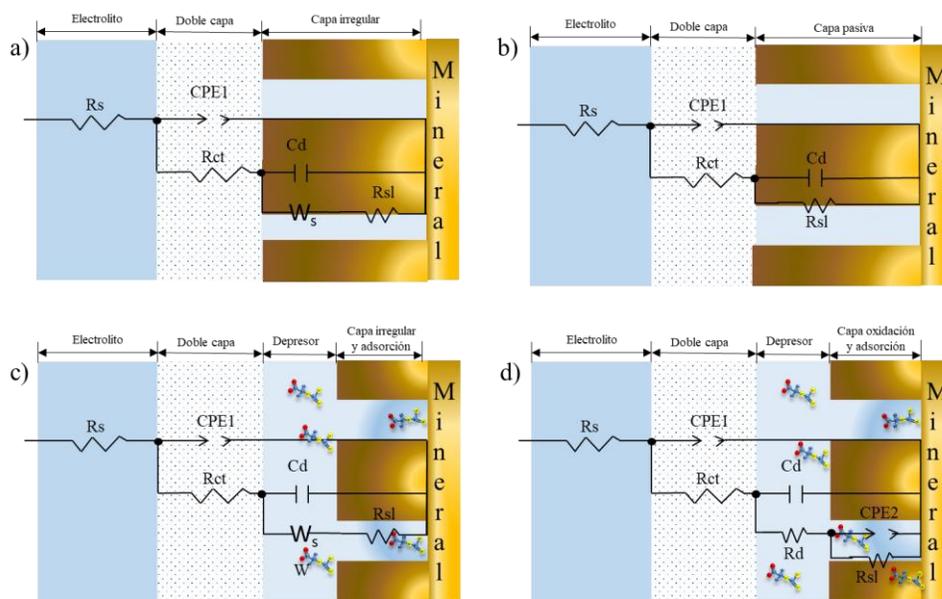


Figura 40. Circuitos equivalentes que representan: a) blanco; b) 1020 g/t  $\text{NaClO}$ ; c) 800 g/t D8 y; d) 1020 g/t  $\text{NaClO}$  + 800 g/t D8 para el electrodo de pasta de carbono de  $\text{CuFeS}_2$ , pH 8.

La Figura 40 c) muestra el circuito con 800 g/t de Orfom® D8, los elementos eléctricos son similares a los descritos en a), pero en este ajuste  $C_d$  representa la capacitancia asociada a la adsorción del depresor,  $R_{sl}$  es la resistencia de la capa superficial formada por la adsorción del depresor y la formación de la capa pasiva, y  $W_s$  es un elemento de Warburg asociado a la

difusión de especies del depresor. Este circuito ha sido usado para representar superficies de  $\text{CuFeS}_2$  con la adsorción de reactivos de flotación (Yu *et al.* 2011).

La Figura 40 d) corresponde al circuito eléctrico de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8, el cual es similar al del inciso b). Pero cuando existe la preoxidación con  $\text{NaClO}$  y el electrodo es inmerso en la solución de D8,  $C_d$  representa la capacitancia asociada a la adsorción del depresor,  $R_d$  describe la resistencia de los complejos formados debido a la adsorción del depresor,  $CPE_2$  y  $R_{sl}$  describen la oxidación superficial, así como la adsorción del depresor sobre la superficie mineral.

La Tabla 9 muestra los valores ajustados de cada componente propuesto para los circuitos equivalentes de la Figura 40.  $R_s$  que representa la resistencia a la solución para 1020 de  $\text{NaClO}$  disminuye, y para 800 g/t de D8 y la combinación de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t D8 vuelve a aumentar, estos cambios en la resistencia a la solución son debido a los diferentes productos superficiales formados debido a los reactivos que se encuentran dentro de la solución que cambian la conductividad y por lo tanto la resistencia.

El valor de  $CPE_1$  se mantiene en el mismo orden de magnitud para el blanco, 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , 800 g/t de D8 y 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t D8; este comportamiento indicaría que la doble capa eléctrica tendría un ordenamiento similar.

El elemento  $R_{ct}$  presenta para 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  la mayor resistencia a la transferencia de carga lo cual puede ser debido a la menor disposición de sitios activos una vez formados los óxidos superficiales inhibiendo considerablemente la transferencia de carga; es decir, se requiere una mayor transferencia electrónica para que la formación de los productos de oxidación de las reacciones (14–17) sean más favorecidas. A 800 g/t la resistencia a la transferencia de carga es menor que el blanco y 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , esto puede ser debido a la complejidad molecular del depresor D8; es decir, la molécula del depresor es más grande que la del  $\text{NaClO}$  haciendo que la resistencia a la transferencia de carga sea menor, lo que se podría traducir en que el proceso de adsorción del depresor es más lento que el proceso de oxidación superficial. Para la combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8, el elemento  $R_{ct}$  presenta un valor menor comparado cuando se usan independientemente 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  y 800 g/t de D8; esto sugiere que la adsorción de depresor inhibe la oxidación de la superficie mineral.

El valor de Cd para 1020 g/t de NaClO es mayor con respecto al blanco debido a la oxidación superficial que promueve la formación de diferentes especies hidrofóbicas e hidrofílicas. Para 800 g/t de D8 el valor disminuye en un orden de magnitud con respecto a NaClO, lo que puede ser debido al tipo de especies superficiales. El valor de Cd para la combinación NaClO + D8 presenta el valor más pequeño lo que indica una menor formación de especies de oxidación con NaClO debido a la presencia de depresor.

El elemento de Warburg,  $W_s$ , relacionado con procesos de difusión, sólo se presenta en el blanco y 800 g/t de D8, disminuyendo en un orden de magnitud en presencia de D8 debido a que el depresor D8 al ser una molécula grande, con respecto a los  $OH^-$ , se dificulta su difusión hacia la superficie mineral.

El valor de  $R_{sl}$  para 1020 g/t es mayor que la obtenida en el blanco indicando una menor cantidad de sitios activos debido a la oxidación superficial del mineral. A 800 g/t D8, la  $R_{sl}$  disminuye respecto al blanco como consecuencia del bloqueo de sitios activos debido a la adsorción del depresor. Y, la combinación NaClO + D8 presenta la mayor resistencia de la capa superficial debido a la formación de óxidos superficiales y complejos de Cu y Fe con la especie  $D8_{ads}^-$  sobre la calcopirita oxidada y no oxidada; es decir, hay una menor disponibilidad de sitios activos con la combinación de reactivos.

Tabla 9. Parámetros eléctricos obtenidos de los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 40 en diferentes soluciones.

Reactivo	pH 8			
	Blanco	1020 g/t NaClO	800 g/t D8	1020 g/t NaClO + 800 g/t D8
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	2542	34.52	3332	1781
$CPE1 / \mu\text{S sn}^2 \text{ cm}^{-2}$	$2.09 \times 10^{-6}$	$8.22 \times 10^{-6}$	$2.71 \times 10^{-6}$	$4.34 \times 10^{-6}$
$n1$	0.80	0.82	0.78	0.70
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	53858	277840	42021	1085
$Cd / \mu\text{S cm}^{-2}$	$5.55 \times 10^{-6}$	$6.06 \times 10^{-5}$	$3.60 \times 10^{-6}$	$1.93 \times 10^{-7}$
$W_s / \Omega \text{ s}^{-0.5} \text{ cm}$	$5.84 \times 10^5$	-	$1.94 \times 10^6$	-

Rsl / $\Omega \text{ cm}^2$	41,127	255,090	24,086	487,250
CPE2 / $\mu\text{S sn}^2 \text{ cm}^{-2}$				$9.82 \times 10^{-6}$
n1				0.70
Rd / $\Omega \text{ cm}^2$	-	-	-	29,993

#### 4.4.2. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de calcosita.

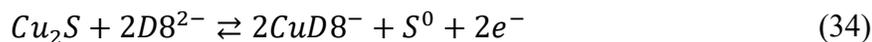
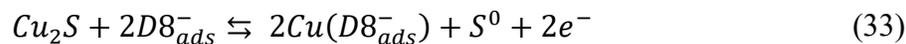
Los estudios EIS para el electrodo de pasta de carbono de calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) se realizaron en soluciones blanco, con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, a pH 8 (Figura 41). Para el diagrama de Nyquist, los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos situados a la izquierda representan las altas frecuencias.

En la Figura 41 se observa que el espectro para 1020 g/t de NaClO (inserto de la Figura 41) presenta dos bucles. El primer bucle, ubicado a bajas frecuencias, tiene una forma aplanada, lo que sugiere un comportamiento capacitivo. Se ha reportado que bucles con las condiciones descritas son asociados a procesos de transferencia de carga rápidos debido a la reactividad de la superficie mineral. Estos procesos pueden ser asociados a la formación de capas superficiales como consecuencia de la oxidación del mineral a través de las reacciones 19–22 (Montoya *et al.* 2024).

El segundo bucle es similar al primero; es decir, el inicio de un bucle aplanado a valores bajos de impedancia. Este comportamiento indicaría que la calcosita estaría oxidándose superficialmente dando lugar a la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a través de las reacciones (15) y (16). La formación de esta especie coincide con el valor de potencial alcanzado en la sección 4.2 y con la región de potencial de los diagramas Eh-pH de Figura 26 para la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

El gráfico de Nyquist correspondiente a 800 g/t de D8 presenta sólo un bucle con una impedancia mayor a la del blanco. Este incremento es relacionado a la adsorción del depresor sobre la superficie mineral, a través de la reacción (26) y la formación de complejos de  $\text{Cu}(\text{I})$

con  $D8_{ads}^-$  y  $D8^{2-}$  mecanismos correspondientes a las reacciones (33) y (34), reportados por Montoya *et al.* (2024).



Además, este comportamiento en el incremento en la impedancia ha sido también observado para otros reactivos que se adsorben sobre sulfuros minerales (Liu *et al.* 2013; Moreno-Medrano *et al.* 2011).

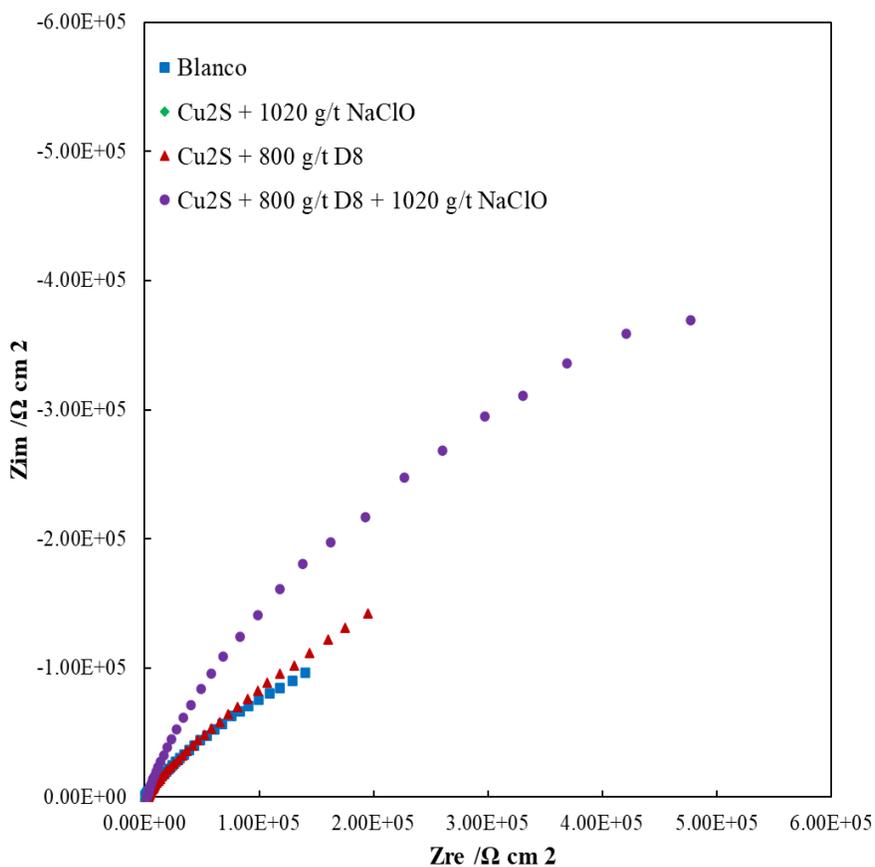
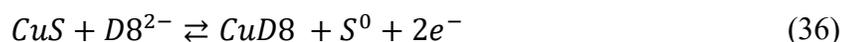
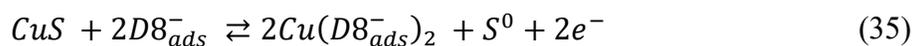


Figura 41. Gráficos de Nyquist obtenidos con un electrodo de calcosita en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min a pH 8.

El gráfico de Nyquist para 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8 muestra una magnitud mayor en impedancia que los gráficos de 1020 g/t de NaClO y 800 g/t de D8, en la zona de altas impedancias (bajas frecuencias). El inicio de la forma del gráfico de Nyquist se encuentra en una zona de impedancia similar a la observada para el segundo bucle de 1020 g/t de NaClO lo que puede ser un indicio de que la oxidación promovería la formación de CuS y Cu(OH)<sub>2</sub> a través de las reacciones (29) y (30). Posteriormente incrementa de manera considerable la impedancia lo que sugiere que el proceso de oxidación superficial no sería el proceso predominante y que la adsorción del depresor se podría llevar a cabo sobre los productos de oxidación a través de las reacciones (32), (35) y (36).



La Figura 42 corresponde a los gráficos Bode-Fase con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8. La diferencia entre los sistemas es más evidente en esta Figura ya que se observa el desplazamiento en el ángulo máximo de  $\tau_1$ .

Para 1020 g/t de NaClO  $\tau_1$  presenta un ángulo máximo en 47.43° en una frecuencia de 79.43 Hz, condiciones de ángulo y frecuencia menores a las del blanco. Este desplazamiento en el ángulo y frecuencia hacia valores menores se puede relacionar a procesos rápidos en la interfase; en este caso correspondería a la oxidación superficial que ocurriría más rápido debido al NaClO, lo cual coincide con las mediciones de potencial mixto donde se estableció que este proceso correspondía a la oxidación del mineral, a través de las reacciones 25–28.  $\tau_2$  presenta un ángulo de 7.75 a una frecuencia de 0.050 Hz, estas condiciones son normalmente asociadas a procesos capacitivos, lo cual coincide con lo observado en el gráfico de Nyquist y que fue asociado a la formación de Cu(OH)<sub>2</sub>.

El gráfico correspondiente a 800 g/t de D8  $\tau_1$  presenta un ángulo de 46.82° a una frecuencia de 3.98 Hz; un bucle en la zona de bajas frecuencias con un ángulo grande está relacionado a procesos de adsorción; sin embargo, el ángulo con depresor es menor al observado al blanco lo cual es debido a una falta de homogeneidad en la superficie (Liu *et al.* 2016).

Para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 se observa un ángulo máximo a  $63.63^\circ \tau_1$ , este ángulo es mayor al obtenido al blanco, 1020 g/t de NaClO y 800 g/t de D8. Este incremento en el ángulo implicaría que hay interacciones complejas entre los componentes capacitivos y resistivos; es decir, que se puede llevar a cabo la oxidación superficial y posteriormente la adsorción del depresor a través de la formación de complejos de Cu, que sería el proceso predominante. Además, se observa que en la zona de altas frecuencias (100 a 100000 Hz), para 800 g/t de D8, así como para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t D8, la forma de la curva es similar, presentando un traslape, el cual indicaría que el ordenamiento de la doble capa eléctrica es similar.

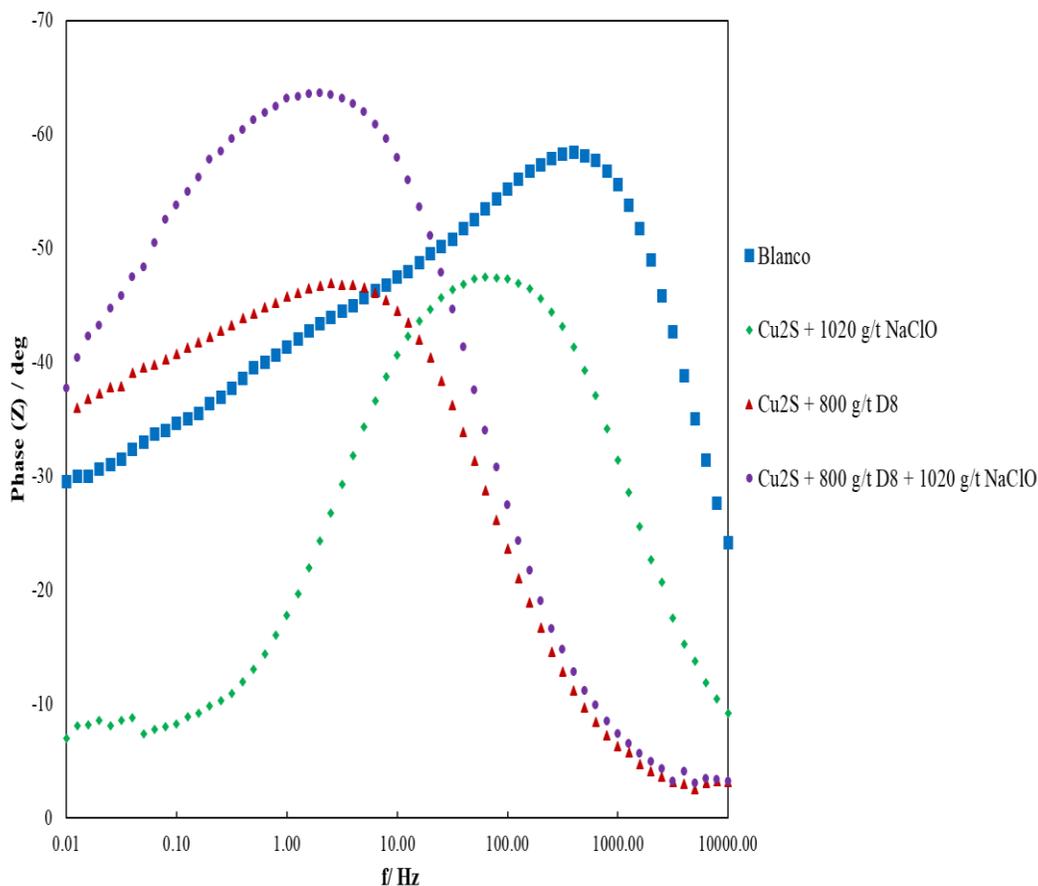


Figura 42. Gráficos Bode-Fase obtenidos con un electrodo de pasta de carbono de Cu<sub>2</sub>S en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min a pH 8.

Los circuitos eléctricos equivalentes propuestos para representar el ajuste a los gráficos de Nyquist y de Bode-Fase, se muestran en la Figura 43 considerando que todos los valores eléctricos son ajustados a los datos experimentales con un error estadístico  $\chi^2$  inferior a  $1 \times 10^{-3}$ .

Para el circuito de la Figura 43 a) que representa el blanco,  $R_s$  es la resistencia de la solución, CPE1 corresponde a la capacitancia de doble capa,  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga, CPE2 está asociado a una capa superficial irregular y  $R_{sl}$  es la resistencia de la capa superficial. Este circuito ha sido usado para representar superficies minerales con imperfecciones físicas o cubierto heterogéneamente por capas pasivas (Hanson y Fuerstenau 1991; Castillo-Magallanes *et al.* 2020). La Figura 43 b) muestra el comportamiento con NaClO, donde  $C_{sl}$  es asociado a la capacitancia de la capa irregular formada por la oxidación superficial,  $R_{sl}$  es la resistencia de la capa irregular de oxidación,  $C_{ox}$  representa la capacitancia de los óxidos formados y  $R_{ox}$  es la resistencia de la capa de oxidación.

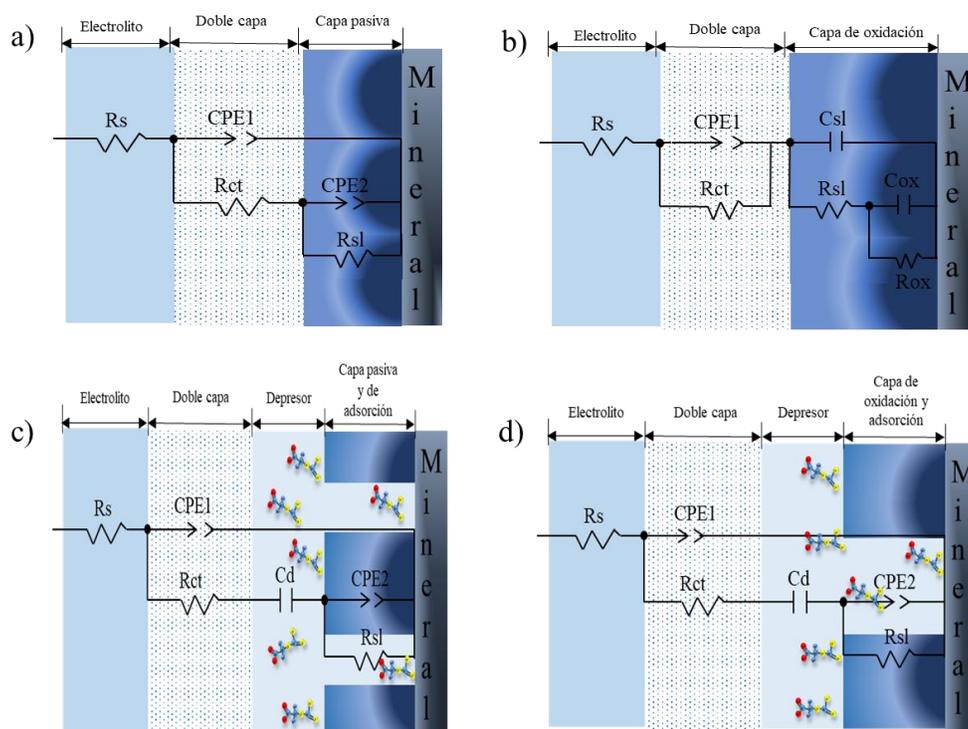


Figura 43. Circuitos equivalentes que representan: a) blanco; b) 1020 g/t NaClO; c) 800 g/t D8 y; d) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8 para el electrodo de pasta de carbón de  $Cu_2S$  a pH 8.

La Figura 43 c) ilustra la interacción con 800 g/t de Orfom® D8 tiene los elementos: Cd asociado a la capacitancia del depresor debido a la adsorción, CPE1 que describe la capa de superficial irregular debido a la adsorción del depresor y Rsl es la resistencia de la capa superficial formada.

La Figura 43 d) representa el comportamiento de la combinación de NaClO + D8. El circuito eléctrico es parecido al mostrado en 42 c): Cd está asociado a la capacitancia del depresor debido a la adsorción, CPE2 es relacionado a una capa superficial irregular compuesta por los productos de oxidación y los complejos de Cu formados por la adsorción del depresor, mientras que Rsl es la resistencia de la capa superficial formada por los productos de oxidación y de adsorción.

La Tabla 10 muestra los valores ajustados de cada componente propuesto para los circuitos equivalentes de la Figura 43. La Rs que describe la resistencia a la solución para 1020 de NaClO disminuye y para 800 g/t de D8 y la combinación de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t D8 vuelve a aumentar respecto al blanco; estos cambios en la resistencia a la solución son debido a los diferentes reactivos que se encuentran dentro de la solución, este comportamiento es similar al observado en la Tabla 9 para calcopirita.

CPE1 para 1020 g/t de NaClO presenta un orden de magnitud menor respecto al blanco lo que indicaría una compactación mayor de la doble capa eléctrica. En el caso de 800 g/t de D8 y la combinación de NaClO + D8, el ordenamiento en la doble capa eléctrica sería similar ya que el valor de CPE1 presenta el mismo orden de magnitud.

La magnitud a 1020 g/t de NaClO para Rct es menor a la del blanco, lo cual puede ser porque es más fácil oxidar la superficie mineral por el potencial alcanzado en solución. El valor de Rct para 800 g/t es mayor a la del blanco y 1020 g/t de NaClO, este comportamiento puede describir una menor disposición de sitios activos debido a la adsorción del depresor. Para la combinación de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, el valor de Rct es el de mayor valor numérico, lo que señalaría una menor disposición de sitios activos debido a la formación de complejos de Cu sobre la superficie oxidada y no oxidada del mineral inhibiendo considerablemente la transferencia de carga.

El CPE2 para blanco, 800 g/t D8 y NaClO + D8, presentan valores similares (casi en el mismo orden de magnitud) indicando que la adsorción de depresor se llevará a cabo independientemente de si la superficie se encuentra oxidada o no.

La Rsl para 1020 g/t presenta el menor valor, lo cual puede ser debido a que la oxidación superficial con NaClO promueve la formación de especies de carácter hidrofóbico que corresponden a las especies formadas a través de las reacciones 25–28, que siguen siendo sitios activos. Para 800 g/t de D8 y la combinación de NaClO + D8, la Rsl presenta el mismo orden de magnitud lo cual indica que sería un número similar de sitios activos y por lo tanto el proceso de adsorción sería similar sin y con la preoxidación de NaClO.

El elemento Cd en el ajuste para 800 g/t de D8 y NaClO + D8, contempla que el proceso de adsorción del depresor ocurrirá en una superficie no oxidada y oxidada, ya que el elemento Cd ha sido asociado a procesos de adsorción o capas superficiales (Liu *et al.* 2016; Garcia-Garnica *et al.* 2022).

El circuito que describe 1020 g/t de NaClO presenta dos elementos capacitivos, Csl y Cox, que son asociados a la formación de capas pasivas que pueden ser sulfuros de cobre secundarios de carácter hidrofóbico y/o hidróxidos de cobre (reacciones 23–28). El valor de Cox es más pequeño, en un orden de magnitud, que Csl lo cual puede ser asociado a una mayor presencia de óxidos generados por la contribución del agente oxidante, lo cual se puede ver reflejado en la Rox ya que ésta es mayor que la Rsl.

Tabla 10. Parámetros eléctricos obtenidos con el circuito equivalente de la Figura 43 en diferentes soluciones .

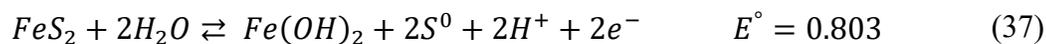
Reactivo	pH 8			
	Blanco	1020 g/t NaClO	800 g/t D8	1020 g/t NaClO + 800 g/t D8
Rs / $\Omega \text{ cm}^2$	351.9	29.59	2,855	1701
CPE1 / $\mu\text{S sn}^2 \text{ cm}^{-2}$	$4.60 \times 10^{-6}$	$8.27 \times 10^{-5}$	$5.88 \times 10^{-6}$	$5.66 \times 10^{-6}$
n1	0.8	0.69	0.6982	0.76

Ret / $\Omega \text{ cm}^2$	16,035	1317	66,912	524,060
CPE2 / $\mu\text{S s}^{n2} \text{ cm}^{-2}$	$15 \times 10^{-6}$	-	$9.47 \times 10^{-6}$	$1.06 \times 10^{-5}$
n2	0.5	-	0.5	0.86
Rsl / $\Omega \text{ cm}^2$	486,040	210.3	437,520	349,130
Cd / $\mu\text{S cm}^{-2}$			$3.60 \times 10^{-6}$	$6.34 \times 10^{-5}$
Csl / $\mu\text{S cm}^{-2}$	-	$2.28 \times 10^{-3}$	-	-
Cox / $\mu\text{S cm}^{-2}$		$1.18 \times 10^{-2}$		-
Rox / $\Omega \text{ cm}^2$	-	662.2	-	-

#### 4.4.3. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de pirita.

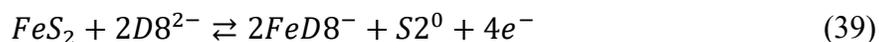
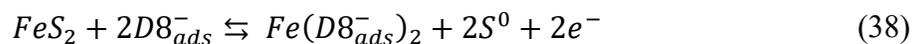
Los estudios EIS para el electrodo de pasta de carbono de pirita se realizaron en soluciones sin reactivos de flotación, con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de Orfom® D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, a pH 8 (Figura 44) y un tiempo de estabilización de 60 min. Para el diagrama de Nyquist, los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos situados a la izquierda representan las altas frecuencias.

En el inserto de la Figura 44 se observa que para 1020 g/t de NaClO el valor de impedancia es pequeño con la presencia de 2 bucles, los cuales pueden ser atribuidos a la oxidación superficial del mineral. El primer bucle puede ser asociado a la formación de  $\text{Fe(OH)}_2$  de acuerdo con la reacción (37) (Zhu *et al.* 1994) y el segundo bucle podría corresponder a la formación de  $\text{Fe(OH)}_3$  a través de la reacción (17), la formación de la especie  $\text{Fe(OH)}_3$  coincide con el valor de potencial alcanzado en la sección 4.1 y la región de potencial del diagrama E-pH de la Figura 36:

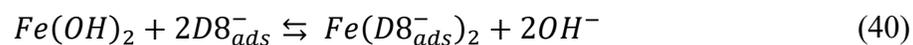


Para 800 g/t de D8 se observa un bucle con una magnitud de impedancia considerablemente mayor que la observada para el blanco y con 1020 g/t NaClO; este comportamiento es debido a la formación de  $\text{D8}_{\text{ads}}^-$  para producir compuestos con metales con estados de oxidación

similar, a través de la reacción (38), además el depresor en solución podría seguir interaccionando con la superficie mineral de acuerdo con la reacción (39). Los incrementos en los valores de impedancia también han sido asociados a la adsorción de colectores sobre pirita (Smith *et al.* 2007).



Para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t D8, el diagrama muestra un incremento importante en el valor de la impedancia, el cual estaría atribuido a la adsorción del depresor en los sitios no oxidados por el NaClO a través de la reacción (38) y probablemente en los sitios oxidados del mineral a través de la reacción (40).



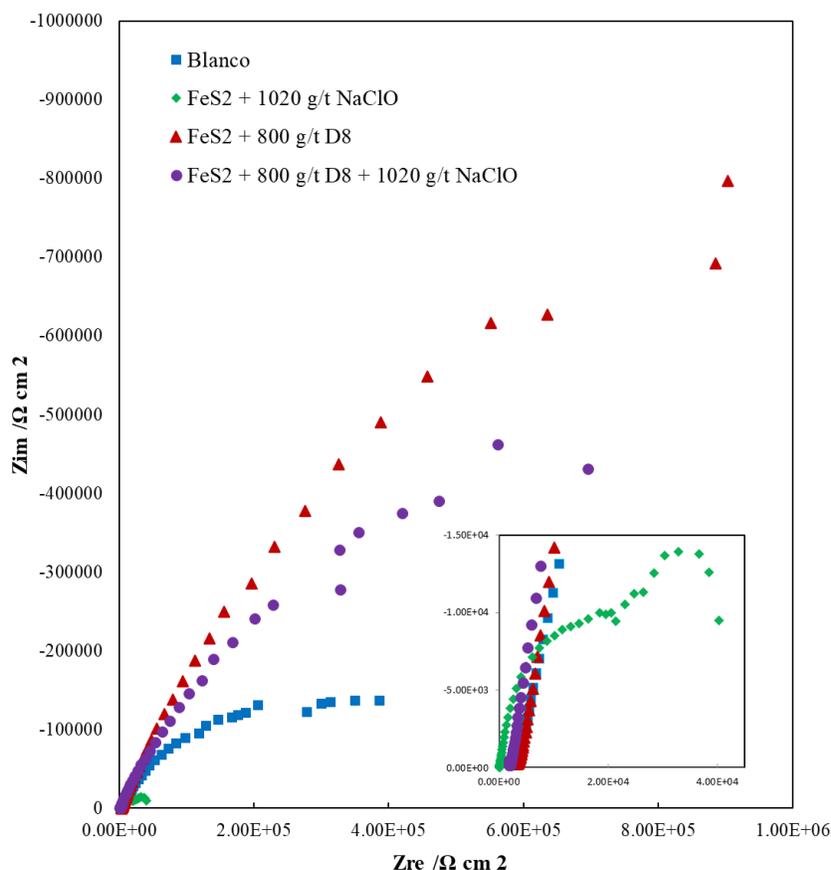


Figura 44. Gráficos de Nyquist obtenidos con un electrodo de pasta de carbono de FeS<sub>2</sub> en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min a pH 8.

La Figura 45 corresponde a los gráficos Bode-Fase del blanco, 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, a pH 8.

Para 1020 g/t de NaClO se presenta una primera  $\tau_1$  con un ángulo máximo a 64.28° en una frecuencia de 10 Hz, la zona de medias frecuencias puede ser asociada a procesos capacitivos de transferencia de carga por lo que estaría describiendo la formación de Fe(OH)<sub>2</sub>. La segunda  $\tau_2$  presenta un ángulo máximo a 23.78°, en una frecuencia de 0.03 Hz, que sería asociado a la formación de Fe(OH)<sub>3</sub>. La ubicación de las constantes de tiempo en la zona de bajas frecuencias es normalmente asociada a procesos de adsorción; sin embargo, ya que está sólo está presente el NaClO, se puede atribuir a un cambio en la composición superficial que cambiaría el ordenamiento de la doble capa eléctrica.

Para 800 g/t de D8 se tiene una  $\tau_1$  con un ángulo máximo de  $61.04^\circ$  en una frecuencia 0.079 Hz, la ubicación de esta  $\tau_1$  apunta a que el proceso es la adsorción del depresor. Un comportamiento similar al descrito es observado para el sistema 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 ya que el ángulo máximo de  $\tau_1$  se ubica a  $60.93^\circ$  en una frecuencia de 1.99 Hz, lo que indicaría que el proceso de adsorción del depresor es posible en los sitios no oxidados por el NaClO, también existiendo la posibilidad de la interacción del depresor con la superficie oxidada. Se debe señalar que la tendencia de las curvas para el blanco, 800 g/t D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 en la zona de altas frecuencias (100 a 10000 Hz) es parecida; es decir, las curvas se traslapan, indicando que el ordenamiento de la doble capa eléctrica para estos sistemas es similar (Mu *et al.* 2017).

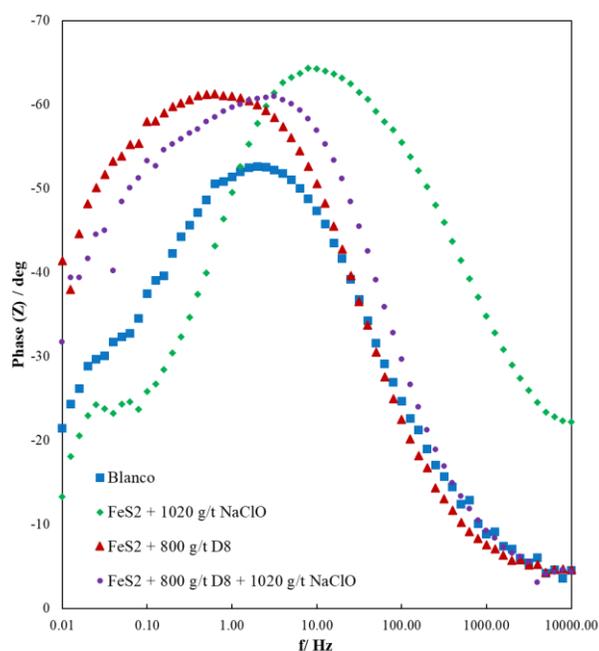


Figura 45. Gráficos Bode-Fase obtenidos con un electrodo de pasta de carbono de FeS<sub>2</sub> en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min a pH 8.

Los circuitos eléctricos equivalentes propuestos que se ajustan a los gráficos de Nyquist y de Bode-Fase se muestran en la Figura 46, considerando todos los valores eléctricos ajustados a los datos experimentales con un error estadístico  $\chi^2$  inferior a  $1 \times 10^{-3}$ .

Para el blanco (Figura 46 a), el circuito comprende  $R_s$  que es la resistencia de la solución,  $C_{dl}$  corresponde a la capacitancia de doble capa,  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga,  $CPE1$  está asociado a una capa irregular debido a las imperfecciones naturales de la superficie mineral y  $R_{sl}$  es la resistencia de la capa irregular. El circuito de la Figura 46 b), para 1020 g/t de  $NaClO$ , es similar al blanco con la diferencia de que  $C_o$  es la capacitancia de la capa superficial irregular producto de la oxidación, y  $R_o$  la resistencia capa superficial irregular formada.

Para 800 g/t de D8, el circuito de la Figura 46 c) es similar al del blanco, pero con dos elementos adicionales.  $C_d$  representa la capacitancia asociada a la adsorción del depresor, y  $W$  es un elemento de Warburg asociado a la difusión del depresor. El circuito para la combinación de 1020 g/t de  $NaClO$  + 800 g/t de D8 (Figura 46 d) es igual al de 800 g/t de D8 con la diferencia de que  $CPE1$  está asociado a una capa superficial irregular producto de la oxidación superficial y formación de complejos de Fe con  $D8_{ads}^-$ , además los valores de los elementos eléctricos de cada circuito son diferentes ya que cada uno describe procesos distintos. A partir del circuito del inciso d) es posible observar que el mecanismo de interacción entre el depresor y la pirita es diferente al que se observó para calcopirita (Figura 40 d). Una de las principales diferencias es que para pirita se presenta el elemento de Warburg el cual nos indica la difusión del depresor hacia el seno de la solución mientras que para calcopirita este elemento no aparece lo cual puede ser debido a una mayor interacción del depresor sobre la superficie mineral.

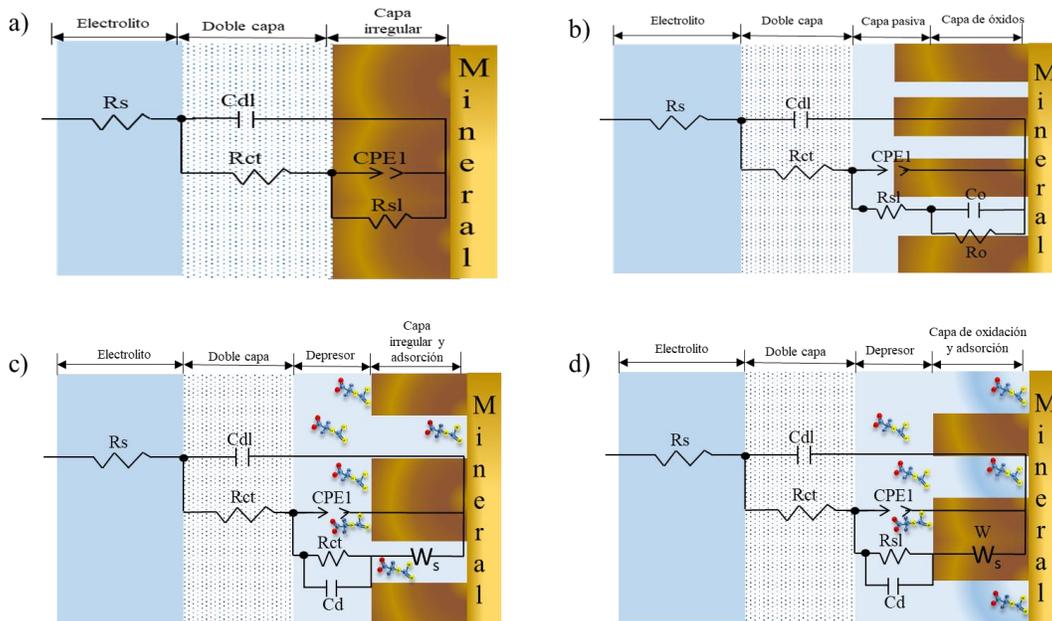


Figura 46. Circuitos equivalentes que representan: a) blanco; b) 1020 g/t NaClO; c) 800 g/t D8 y; d) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8 para el electrodo de pasta de carbono de  $\text{FeS}_2$  a pH 8.

La Tabla 11 muestra los valores ajustados de cada componente propuesto para los circuitos equivalentes de la Figura 46.

La  $R_s$  describe que la resistencia a la solución para 1020 de NaClO y la combinación 1020 g/t de NaClO + 800 g/t D8 disminuye, para 800 g/t de D8 vuelve a aumentar respecto al blanco. Estos cambios en la resistencia de la solución son debido a los diferentes reactivos, este comportamiento es similar al observado en las Tablas 9 y 10 para calcopirita y calcosita.

La  $C_{dl}$ , capacitancia de la doble capa eléctrica, para 1020 g/t NaClO y 800 g/t D8 se mantiene en el mismo orden de magnitud, lo que indica que para ambos sistemas el ordenamiento de la doble capa será similar. Para 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8 se presenta el valor más pequeño de  $C_{dl}$  lo que apuntaría a que la doble capa eléctrica sería más compacta.

Para  $R_{ct}$ , la magnitud a 1020 g/t de NaClO es menor a la del blanco lo cual mostraría que es más fácil oxidar la superficie mineral por el potencial alcanzado en solución a través de la dosificación de NaClO, comportamiento similar al observado para calcosita. El valor de  $R_{ct}$  para 800 g/t es mayor que a 1020 g/t lo que describiría una menor disposición de sitios activos debido a la adsorción de productos de reacción del depresor; es decir, la formación de complejos de Fe. La  $R_{ct}$  para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 es la de mayor magnitud

debido a que se presentan menos sitios activos por la formación de complejos de Fe sobre la superficie oxidada (reacción 39) y no oxidada del mineral (reacción 38) inhibiendo la transferencia de carga.

Los valores de CPE1 se mantienen en el mismo orden de magnitud, pero con un incremento ligero cuando hay depresor D8, lo cual es debido al proceso de adsorción del depresor que genera una capa superficial diferente a la del blanco o con 1020 g/t de NaClO, esto podría ser relacionado a una menor oxidación del mineral en presencia del depresor. Si CPE1 en el blanco representa una capa irregular debido a las imperfecciones superficiales naturales del mineral, cuando se agrega NaClO el aumento en el valor apunta a que los productos de la oxidación incrementan la irregularidad. En el caso de D8 se propuso la formación de compuestos de adsorción entre el mineral y el depresor, y ya que el valor de CPE1 aumenta respecto a 1020 g/t de NaClO, debido a un aumento en la rugosidad o heterogeneidad debido a la adsorción del depresor, lo cual será corroborado con AFM. Este mismo compartimiento se observa, a través del valor de CPE1 para 1020 g/t NaClO + 800 g/t de D8, ya que el valor decrece, confirmando una disminución en la irregularidad de la capa, a través de la formación de complejos adsorbidos sobre la superficie no oxidada y posiblemente sobre la superficie oxidada.

El parámetro que corresponde a la adsorción del depresor es relacionado a través del capacitor, Cd, cuya asociación ha sido propuesta a procesos de adsorción o capas formadas (Smith *et al.* 2007). Este valor es mayor a 800 g/t que para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, lo que supone que se tiene una mayor adsorción del depresor cuando se tiene la ausencia del agente oxidante, lo cual se refleja en una mayor resistencia Rsl a 800 g/t debido a la contribución de los óxidos superficiales y la adsorción del depresor.

El elemento de Warburg propuesto, W, es relacionado con un proceso de difusión del depresor hacia la superficie mineral, y ya que el valor a 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 es mayor que el observado a 800 g/t de D8, se intuye que existe una mayor difusión de especies y que por lo tanto la adsorción de depresor sería menor en presencia del agente oxidante.

Tabla 11. Parámetros eléctricos obtenidos con el circuito equivalente de la Figura 46 en diferentes soluciones.

Reactivo	pH 8			
	Blanco	1020 g/t NaClO	800 g/t D8	1020 g/t NaClO + 800 g/t D8
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	3101	6.237	3292	$2.98 \times 10^{-3}$
$Cdl / \mu\text{S cm}^{-2}$	$1.40 \times 10^{-7}$	$4.28 \times 10^{-8}$	$6.70 \times 10^{-8}$	$1.85 \times 10^{-10}$
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	718	53.34	591	2020
$CPE1 / \mu\text{S sn}^2 \text{ cm}^{-2}$	$5.37 \times 10^{-6}$	$2.46 \times 10^{-5}$	$3.95 \times 10^{-6}$	$4.61 \times 10^{-6}$
$n1$	0.65	0.73	0.71	0.71
$R_{sl} / \Omega \text{ cm}^2$	472990	30166	880350	619400
$Cd / \mu\text{S cm}^{-2}$			$3.18 \times 10^{-6}$	$2.52 \times 10^{-6}$
$W / \Omega \text{ s}^{-0.5} \text{ cm}$			$1.39 \times 10^6$	$7.31 \times 10^6$
$Co / \mu\text{S cm}^{-2}$		$4.43 \times 10^{-5}$		
$Ro / \Omega \text{ cm}^2$		18422		

#### 4.4.4. Estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica con electrodos de pasta de carbono de molibdenita.

Los estudios EIS para el electrodo de molibdenita se realizaron en soluciones con y sin 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de D8 y la mezcla de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8 (Figura 47) y un tiempo de estabilización de 60 min. los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos situados a la izquierda representan las altas frecuencias.

El gráfico de Nyquist correspondiente a 1020 g/t de NaClO muestra un comportamiento capacitivo al exhibir un semicírculo (bucle) de gran diámetro, el cual puede ser relacionado a un proceso de transferencia de carga como etapa controlante que correspondería a la oxidación del electrodo. Asimismo, este bucle para bajas frecuencias muestra una apariencia inductiva que llega a cortar ligeramente al eje real, lo cual podría ser asociado a un proceso de difusión de las especies de oxidación, que como se propuso a través de los diagramas Eh-

pH de la Figura 28 y las mediciones de Em (sección 4.2), es  $\text{MoO}_4^{2-}$ , descrito por la reacción (18).

La forma de los bucles inductivos en la zona de bajas frecuencias ha sido relacionada a procesos de difusión a través de una capa de productos, en el caso de la corrosión para aceros inoxidable (Polo-Sanz *et al.* 1999).

Para 800 g/t de D8 se tiene un bucle con una impedancia alta mostrando un perfil resistivo, la forma de este gráfico es similar a la del blanco por lo que este comportamiento es asociado a una nula o baja adsorción del depresor sobre la superficie mineral, la cual si llegase a ocurrir sería en los bordes del mineral

Para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 se presenta un primer bucle que forma un semicírculo ligeramente aplanado en la zona de altas frecuencias, este bucle puede asociarse a la formación de productos de oxidación debido al agente oxidante, posteriormente se forma un segundo bucle con un incremento en la impedancia en línea recta a  $45^\circ$ , en la zona de medias a bajas frecuencias, lo que se describe como un elemento de Warburg asociado a la difusión de especies, que podría corresponder a la difusión del depresor hacia el seno de la solución.

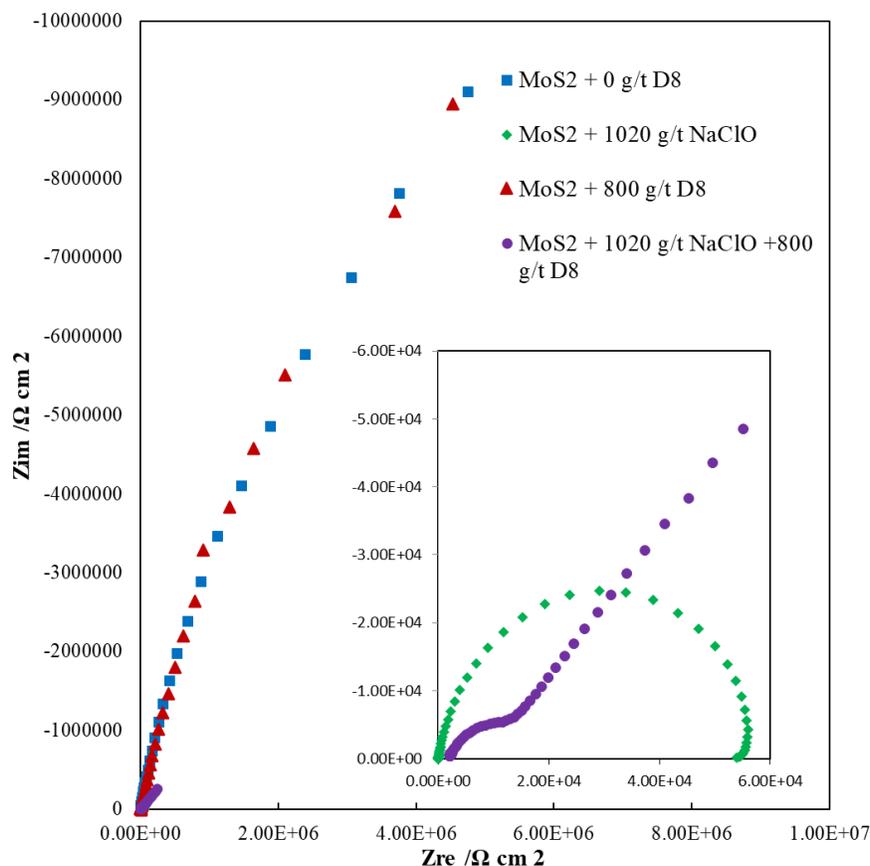


Figura 47. Gráficos de Nyquist obtenidos con un electrodo de pasta de carbono de MoS<sub>2</sub> en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min a pH 8.

La Figura 48 corresponde a los gráficos Bode-Fase del blanco, 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, a pH 8.

Para 1020 g/t de NaClO se observa una  $\tau_1$  con un ángulo máximo de  $75.82^\circ$  a una frecuencia de 79.43 Hz, las condiciones de ubicación en la zona de medias frecuencias indicaría que se tratan de procesos de transferencia de carga (Liu *et al.* 2016b), en este caso corresponderían a la oxidación del electrodo mineral por el agente oxidante dando lugar a una especie soluble que difundiría hacia la solución.

A 800 g/t se observa una  $\tau_1$  con un ángulo máximo de  $75.47^\circ$  a una frecuencia de 0.50 Hz de comportamiento similar al del blanco; es decir, ambos espectros tienen formas parecidas. Los cambios en la zona de bajas frecuencia (zona derecha del diagrama) son relacionados a

procesos de adsorción; sin embargo, debido a la similitud del ángulo en la  $\tau_1$  se puede establecer que el depresor no estaría interaccionado con la superficie mineral y por lo tanto no debería existir adsorción del depresor; no obstante, el diagrama de Nyquist sugiere lo contrario.

El gráfico de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 presenta dos constantes de tiempo,  $\tau_1$  y  $\tau_2$ .  $\tau_1$  se ubica con un ángulo de  $34.48^\circ$  a una frecuencia de 398.10 Hz, la ubicación de esta constante de tiempo en una zona de frecuencias altas es asociada a la difusión de iones, en este caso a la formación y difusión de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . A  $41.25^\circ$  y 0.31 Hz se ubica  $\tau_2$  que podría ser asociado a la interacción del depresor con el mineral; no obstante, a partir del gráfico de Nyquist se asoció la difusión del depresor hacia el seno de la solución debido a la poca o nula interacción con la superficie mineral.

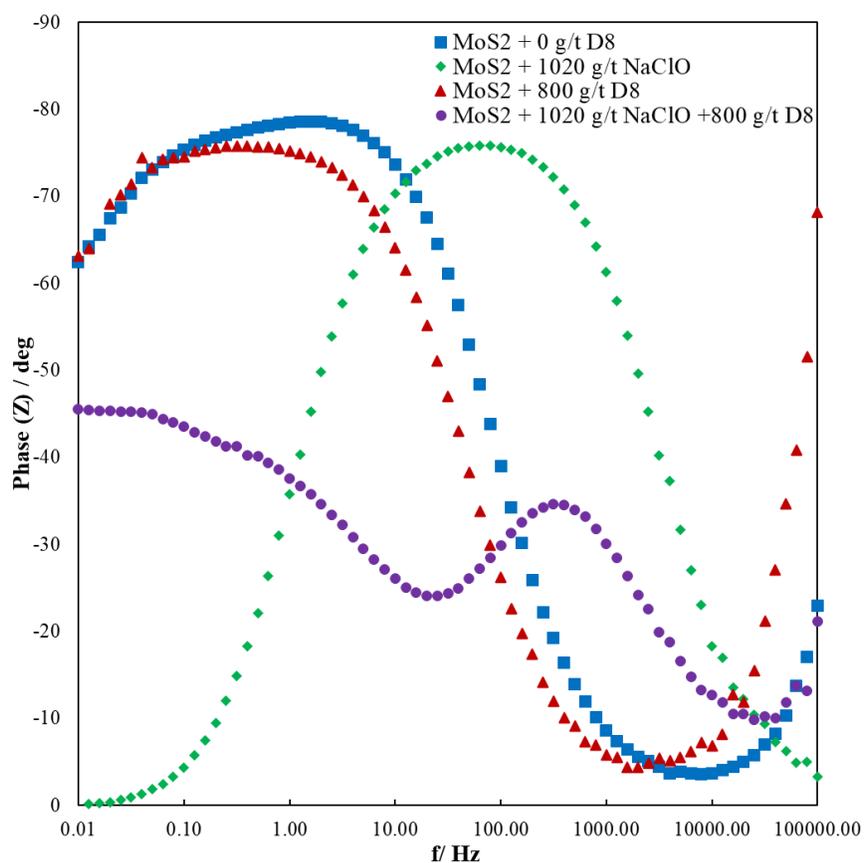


Figura 48. Gráficos Bode-Fase para el electrodo de pasta de carbono de  $\text{MoS}_2$ , en diferentes soluciones para un tiempo de estabilización de 60 min.

Los circuitos eléctricos equivalentes que se ajustan a los gráficos las Figuras 47 y 48 se muestran en la Figura 49, considerando todos los valores eléctricos ajustados a los datos experimentales con un error estadístico  $\chi^2$  inferior a  $1 \times 10^{-3}$ .

El circuito para 1020 g/t de NaClO (Figura 49 b) se tiene  $R_s$  la cual es la resistencia de la solución, CPE1 la capacitancia de doble capa,  $R_{ct}$  resistencia de transferencia de carga,  $C_{ox}$  la capacitancia del proceso de oxidación,  $R_{ox}$  es la resistencia de los productos de oxidación,  $W_s$  que es un elemento de Warburg asociado a la difusión de los especies solubles producto de la oxidación,  $R_d$  la resistencia de los productos de difusión y L1 un inductor que describe el movimiento de iones a través de la solución.

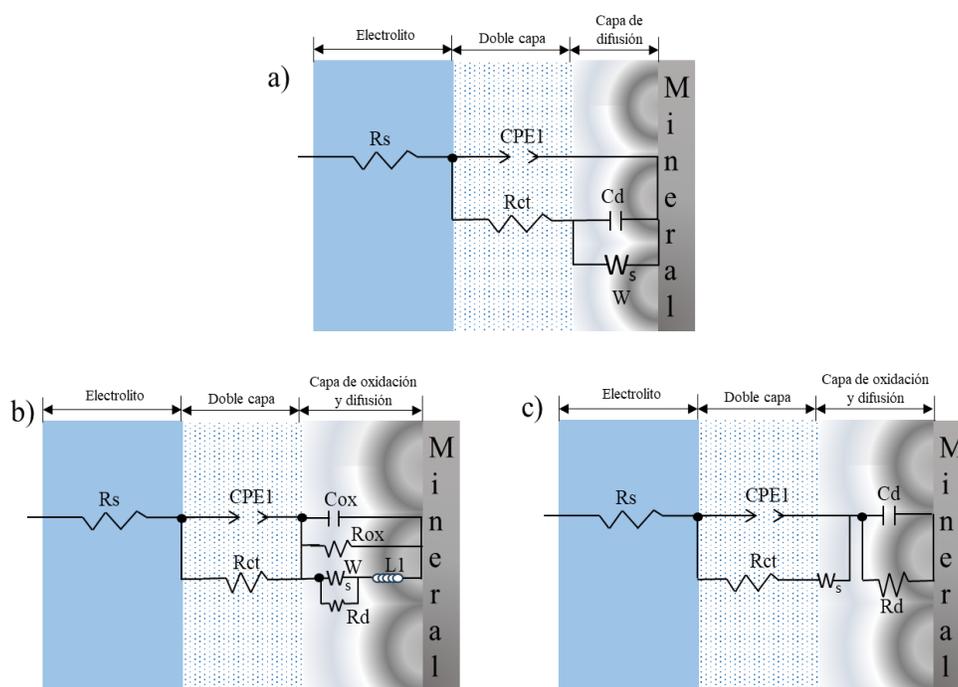


Figura 49. Circuitos equivalentes que representan: a) blanco y 800 g/t de D8; b) 1020 g/t NaClO; c) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8 para el electrodo de pasta de carbono de  $MoS_2$  a pH 8.

Para 800 g/t de depresor el circuito eléctrico equivalente contiene los mismos elementos que el blanco por lo que la representación se muestra en la Figura 49 a).  $R_s$  es la resistencia de la

solución, CPE1 corresponde a la capacitancia de doble capa eléctrica, Rct es la resistencia de transferencia de carga, Cd podría asociarse a una difusión de los productos de la oxidación superficial del mineral debido al potencial de la solución.

El circuito de la Figura 49 c) describe 1020 g/t de NaClO + 800g/t de D8, el cual es similar al circuito de 49 a), con la diferencia de que W que es un elemento de Warburg relacionado a la difusión de los productos de oxidación y depresor, Cd está asociado a una difusión del depresor y Rd que corresponde a la resistencia de los productos de difusión.

La Tabla 12 muestra los valores ajustados de cada componente propuesto para los circuitos equivalentes de la Figura 49. Todos los valores eléctricos ajustados a los datos experimentales consideran un error estadístico  $\chi^2$  inferior a  $1 \times 10^{-3}$ .

Rs presenta un comportamiento similar al observado para calcopirita, calcosita y piritita en el blanco, 1020 de NaClO, 800 g/t D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t D8. Este comportamiento indica que la resistencia de la solución será parecida para todos los sistemas de reactivos independientemente del electrodo mineral empleado.

Los valores de CPE1 se mantienen en el mismo orden de magnitud, pero con un decremento ligero cuando hay NaClO, lo que describe que la doble capa eléctrica sería similar.

La magnitud Rct para el blanco y 800 g/t tienen el mismo orden de magnitud lo que significa que la transferencia de carga sería parecida, pero al ser valores similares no existiría un proceso de adsorción del D8. La Rct para 1020 g/t de NaClO y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 presentan el mismo orden de magnitud por lo que el proceso de oxidación con NaClO ocurriría aun en presencia de depresor.

El parámetro Cd, y cuya asociación ha sido propuesta a los procesos de adsorción (Smith *et al.* 2007) del D8 para los tres electrodos de mineral anteriores; muestra que el valor es mayor para 800 g/t de D8 que para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8. Esto supone que existiría una mayor adsorción de D8 en ausencia del agente oxidante, lo cual se refleja

El elemento de Warburg propuesto, Ws, es relacionado con un proceso de difusión, y dado que el valor a 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 es mayor que el observado para 800 g/t de D8 se puede intuir habrá mayor difusión de especies solubles y que, por lo tanto, la adsorción de depresor sería menor en presencia del NaClO. Cd que presenta casi el mismo orden de

magnitud para 800 g/t de D8 y la combinación de NaClO + D8 por lo que la difusión de los productos de oxidación ocurriría sin y con la adición de depresor, además de mostrar que no existe adsorción del depresor o que esta sería muy pequeña. El valor de W para 1020 g/t de NaClO es mayor que el de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t, lo que sugiere una menor difusión de la especie acuosa  $\text{MoO}_4^{2-}$  con la combinación de reactivos debido tal vez a una posible adsorción de depresor.

El valor del elemento Rd que corresponde la resistencia de los productos de difusión, para 1020 g/t es mayor que el observado para 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, lo cual indica que hay una mayor difusión de productos desde la superficie mineral hacia la solución, lo cual es debido a formación del ion molibdato por la oxidación de la molibdenita.

Tabla 12. Parámetros eléctricos obtenidos con el circuito equivalente de la Figura 49 en diferentes soluciones.

Reactivo	pH 8			
	Blanco	1020 g/t NaClO	800 g/t D8	1020 g/t NaClO + 800 g/t D8
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	3737	54.87	7284	2034
$\text{CPE1} / \mu\text{S sn}^2 \text{ cm}^{-2}$	$8.75 \times 10^{-7}$	$4.37 \times 10^{-6}$	$9.64 \times 10^{-7}$	$7.91 \times 10^{-7}$
n1	0.88	0.85	0.85	0.71
$R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$	$2.56 \times 10^7$	28908	$3.97 \times 10^7$	3364
$C_d / \mu\text{S cm}^{-2}$	$1.29 \times 10^{-6}$		$9.97 \times 10^{-6}$	$2.47 \times 10^{-7}$
$C_{ox} / \mu\text{S cm}^{-2}$		$5.68 \times 10^{-6}$		
$R_{ox} / \Omega \text{ cm}^2$		28253		
$W_s / \Omega \text{ s}^{-0.5} \text{ cm}$		$2.01 \times 10^7$	$8.05 \times 10^{10}$	$1.08 \times 10^6$
$R_d / \Omega \text{ cm}^2$		280470		4699
L1		$1.11 \times 10^7$		

El tratamiento preoxidante con 1020 g/t de NaClO tiene un impacto en la adsorción del depresor para todos los minerales evaluados ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$ ). Para  $\text{CuFeS}_2$ ,

$\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , durante el tratamiento oxidante se forman especies de carácter hidrofílico, y cuando se adiciona el depresor, éste inhibe la oxidación superficial inducida por el  $\text{NaClO}$  y promueve la formación de complejos estables de  $\text{Cu}$  y  $\text{Fe}$  sobre la superficie no oxidada; además, se plantea la formación de estos mismos complejos, pero con los productos de oxidación. Para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , la formación de las capas superficiales de oxidación y de complejos, con superficie no oxidada y oxidada, es relacionada a través de circuitos eléctricos equivalentes, descritos con los elementos eléctricos  $R_{sl}$  y  $C_{sl}$  para la formación de capas superficiales de oxidación y  $R_d$  y  $C_d$  para la adsorción del depresor.

En el caso particular de  $\text{FeS}_2$  se observa un elemento de Warburg que indica la difusión del depresor hacia la solución, lo cual es un indicio de un mecanismo adicional de difusión que no se observa para los otros minerales. Dicho mecanismo podría ser una menor o nula interacción del depresor con la superficie oxidada de pirita, estableciendo que la adsorción del depresor sobre pirita sería preferencialmente sobre los sitios no oxidados.

En el caso de  $\text{MoS}_2$  se determinó que, la oxidación superficial da lugar a especies solubles que no modifican la superficie mineral y éstas no influyen en los mecanismos de adsorción del depresor como en los otros minerales. La principal diferencia entre  $\text{MoS}_2$  y los otros minerales es el proceso de difusión del producto de oxidación hacia la solución (indicado por el elemento de Warburg); es decir, el comportamiento electroquímico para la  $\text{MoS}_2$  está regido por la difusión de especies, lo que hace minimiza el proceso de adsorción directa del depresor sobre la superficie de este mineral.

## 5. Determinación del tipo de adsorción del depresor carboximetil tritiocarbonato.

Para aproximar el tipo y mecanismo que controla la adsorción para el sistema 800 g/t de Orfom® y la combinación de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de Orfom® D8, se realizaron ajustes cinéticos con los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (6), pseudo-segundo orden (7), segundo orden (8) y difusión intrapartícula (9).

La Figura 50 muestra el ajuste de los modelos cinéticos para CuFeS<sub>2</sub> (Figura 50 a), Cu<sub>2</sub>S (Figura 50 b), FeS<sub>2</sub> (Figura 50 c) y MoS<sub>2</sub> (Figura 50 d) en medio acuoso de 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8 a pH 8.

Para la cinética de adsorción de calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) se observa un incremento gradual durante los primeros 10 min alcanzando un valor de  $q_t = 0.15 \text{ mg/g}$ , posteriormente se alcanza un aparente equilibrio; sin embargo, después de 20 min el mineral aún tiene capacidad de adsorción mostrando un ligero incremento en el valor de  $q_t = 0.18 \text{ mg/g}$ . Este comportamiento en la cinética es parecido al observado en la Figura A13 a) del Anexo 5, lo que indicaría que el tratamiento de preoxidación a través de NaClO no afecta el proceso de adsorción del depresor D8, y que sustenta que la adsorción se lleva a cabo sobre sitios no oxidados, y oxidados del mineral CuFeS<sub>2</sub> a través de las reacciones (29)–(32).

En la Figura 50 b) para Cu<sub>2</sub>S, se observa una cinética rápida durante los primeros 5 min alcanzando un valor de  $q_t = 0.17 \text{ mg/g}$ , después de este tiempo se estabiliza y después de 20 min, se presenta un aumento en  $q_t = 0.18 \text{ mg/g}$  indicando que el mineral aún tendría capacidad de adsorción. Este comportamiento es distinto al observado en la Figura A13 b) del Anexo 5, lo cual para el sistema NaClO-D8 puede ser debido a la formación de capas superficiales por la reacción de NaClO; no obstante, como se propuso a través de EIS, existe la posibilidad de que el depresor se adsorba preferencialmente sobre estos productos de oxidación a través de las reacciones (32) (35) y (36).

La cinética de adsorción para Fe<sub>2</sub>S de la Figura 50 c) muestra una cinética de adsorción rápida durante los primeros 5 min obteniendo un valor de  $q_t = 0.11 \text{ mg/g}$  y posteriormente sigue incrementando hasta  $q_t = 0.20 \text{ mg/g}$  durante todo el experimento sin alcanzar el equilibrio. Este comportamiento es similar al observado para FeS<sub>2</sub> en medio de 800 g/t de D8, Figura

A13 c) del Anexo 5. Esto indicaría que la formación de especies oxidadas por el NaClO no inhibiría la adsorción del depresor D8 y que podría ser posible la adsorción sobre la superficie no oxidada, reacción (38) y oxidada mediante la reacción (40) propuesta con EIS.

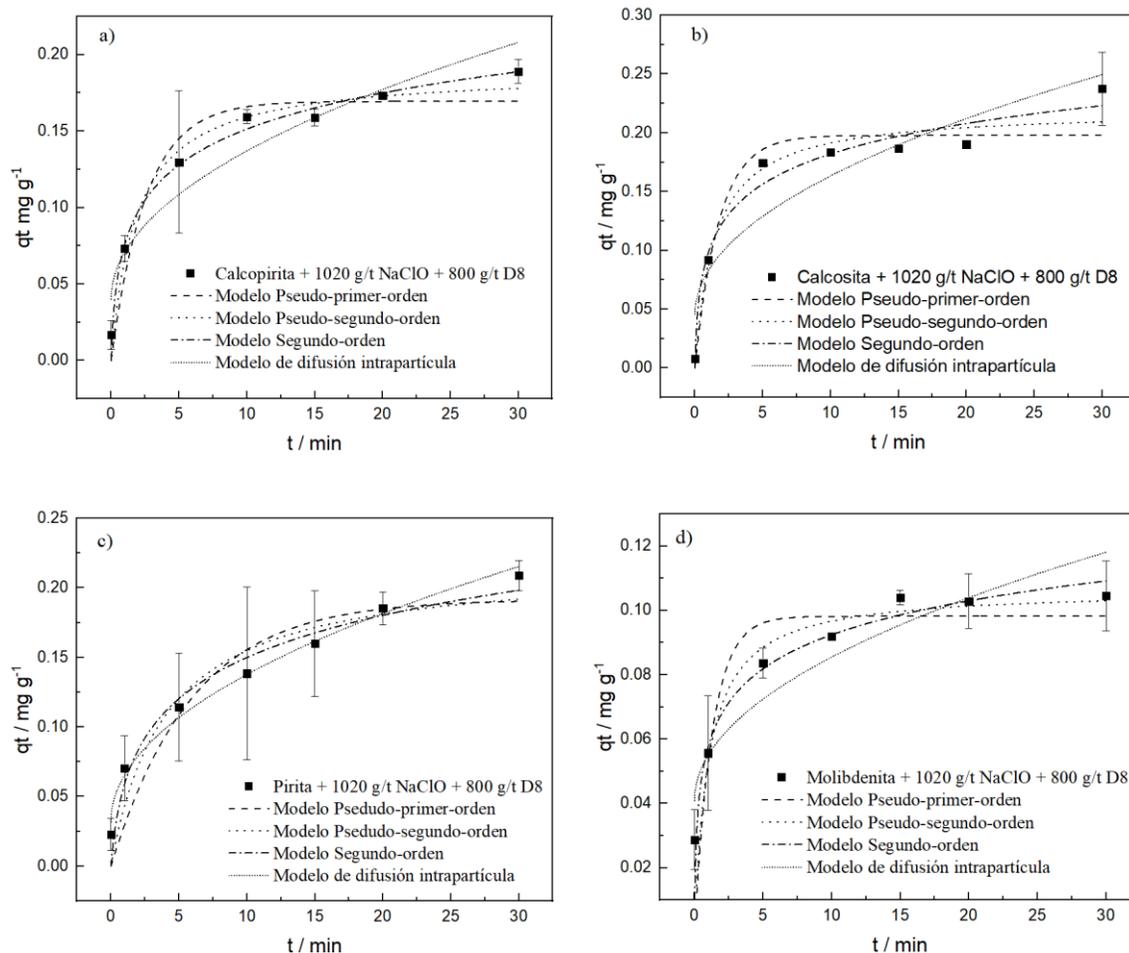


Figura 50. Cinética de adsorción de 1020 g/t de NaClO+ 800 g/t de depresor Orfom® D8 a pH 8 donde; a) CuFeS<sub>2</sub>, b) Cu<sub>2</sub>S, c) FeS<sub>2</sub> y d) MoS<sub>2</sub>.

En la Figura 50 d) para MoS<sub>2</sub> se observa una cinética rápida durante los primeros 5 min alcanzando un valor de  $q_t = 0.08 \text{ mg/g}$ , posterior a este tiempo la adsorción se vuelve lenta y alcanza el equilibrio después de 20 min, obteniendo un valor de  $q_t = 0.10 \text{ mg/g}$ , este comportamiento es similar al observado en la Figura A13 d) del Anexo 5, lo que sugiere que independientemente del sistema de reactivos el proceso en la superficie es parecido, que en este caso, y como se describió a partir de EIS, sería la oxidación de molibdenita formando la

especie soluble  $\text{MoO}_4^{2-}$ , con poca o nula adsorción de depresor. La pequeña adsorción que podría existir en el mineral  $\text{MoS}_2$  ocurriría en a través de los bordes. Al ser estos producto de la ruptura de enlaces covalentes Mo-S, en los bordes, los átomos de Mo están expuestos creando superficies polares que son sitios químicamente activos. Estos sitios activos serian susceptibles a la interacción con el depresor lo que explicaría el cambio en el valor de  $q_t$  lo que implica que en las pruebas de flotación puede presentarse una ligera disminución en la recuperación del mineral. Sin embargo, es necesario resaltar que, la capacidad de adsorción,  $q_t$ , observada en la Figura 50 d) es menor que la mostrada por  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{MoS}_2$ .

La Tabla 13 muestra los ajustes de los datos experimentales a los modelos cinéticos de adsorción. En la Tabla, el valor de  $R^2$  más alto para  $\text{CuFeS}_2$  fue de 0.982 que corresponde al modelo de segundo orden, el cual es el mejor que describe la adsorción del Orfom® D8 después del tratamiento preoxidante con  $\text{NaClO}$ , corroborado también a partir de los valores de RSS y  $\chi^2$ . Este modelo también ajustó correctamente los datos para a 800 g/t de D8 (Tabla A5, Anexo 5) lo que indicaría que el tratamiento preoxidante no tendría un efecto negativo sobre la adsorción del depresor. Es así como el tipo de adsorción que se tendría con la combinación de  $\text{NaClO} + \text{D8}$  sería una adsorción química heterogénea, como se propuso en la sección 4.3.1.

Para  $\text{Cu}_2\text{S}$ , los mejores valores de  $R^2$  (0.97), RSS y  $\chi^2$ , corresponde al modelo de segundo orden indicando que el proceso de adsorción será químico y tendrá lugar a través de superficies heterogéneas; este modelo es distinto al observado para sólo 800 g/t de D8 (Tabla A5 Anexo 5). Esta propuesta de una adsorción química heterogénea corroboraría la propuesta hecha en la sección 4.3.3 respecto a que es posible que la adsorción del depresor con la combinación de  $\text{NaClO} + \text{D8}$  puede ocurrir en la superficie oxidada y no oxidada formando una capa de oxidación y adsorción heterogénea (Figura 50 d), sin embargo, esta adsorción sería preferencialmente sobre los sitios oxidados.

En el caso de  $\text{FeS}_2$ , el mejor ajuste con base en los valores de  $R^2$  (0.96), RSS y  $\chi^2$  fue con el modelo de segundo orden, modelo que también ajustó para el sistema considerando sólo Orfom D8 (Figura A13 c), Anexo 5). A partir de este modelo se establece que la adsorción del depresor D8 es mediante adsorción química sobre superficies heterogéneas; es decir este proceso también ocurriría sobre la superficie oxidada y no oxidada mediante las reacciones

(38) y (40); coincidiendo con la propuesta de la formación de una capa de oxidación y adsorción heterogénea mostrada en el circuito eléctrico equivalente de la Figura 46 d).

Para MoS<sub>2</sub> el valor de R<sup>2</sup> más alto fue de 0.825 que corresponde al modelo de segundo orden. Dicho modelo indica que el proceso de adsorción es de tipo químico. Sin embargo, a partir de la sección 4.3.4 y la Figura 49 d) se estableció que la adsorción del depresor sería mínima por lo que el carácter hidrofóbico del mineral no cambiaría y la presencia de Orfom® D8 no afectará la flotabilidad de la molibdenita.

Otro parámetro importante es  $q_e^a$  que corresponde a la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente del depresor. Como se puede observar en la Tabla 13 el valor más alto de  $q_e^a$  es para Cu<sub>2</sub>S lo cual indica que después de la etapa de preoxidación este mineral tendría la mayor adsorción de depresor del depresor. Este comportamiento podría ser debido a que durante la etapa de preoxidación se pueden formar especies de carácter hidrofóbico como Cu<sub>1.80</sub>S y CuS especies propuestas en la sección 4.2 y 4.4.2 a través de las reacciones 21 y 22 (Montoya *et al.* 2024), las cuales pueden interactuar con el depresor formando complejos de Cu. Estos resultados indican que puede ser más probable la formación de complejos sobre la superficie oxidada de Cu<sub>2</sub>S y sería menos la probabilidad de la formación de estos complejos sobre la superficie oxidada de los minerales CuFeS<sub>2</sub> y FeS<sub>2</sub>.

Por otra parte, el valor más bajo de  $q_e^a$  es para MoS<sub>2</sub>, este resultado indica una menor adsorción del depresor lo cual está en relación con la disminución en el valor de Em durante los primeros 20 s (Figura 36), que fue asociado a una pequeña adsorción del depresor. Además, los estudios de EIS mostraron que el comportamiento electroquímico del mineral está regido por procesos de difusión de especies, lo que minimiza el proceso de adsorción del depresor sobre la superficie de este mineral y que coincide con el bajo valor de  $q_e^a$  observado en la Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros cinéticos de adsorción de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de depresor Orfom® D8 sobre los minerales: calcopirita, calcosita, piritita y molibdenita a pH 8.

Parámetros cinéticos	CuFeS <sub>2</sub> ( $q_e^a=0.189$ mg/g)	Cu <sub>2</sub> S ( $q_e^a=0.237$ mg/g)	FeS <sub>2</sub> ( $q_e^a=0.211$ mg/g)	MoS <sub>2</sub> ( $q_e^a=0.124$ mg/g)
----------------------	--	---	--	--

Pseudo-primer-orden				
$q_e^b$ (mg/g)	0.169 ± 0.008	0.197 ± 0.010	0.191 ± 0.019	0.098 ± 0.006
$k_1$ (1/min)	0.388 ± 0.112	0.560 ± 0.177	0.167 ± 0.060	0.771 ± 0.341
$R^2$	0.939	0.939	0.877	0.777
RSS	0.001	0.002	0.003	0.001
$\chi^2$	0.0003	0.0004	0.0006	0.0002
Pseudo-Segundo-orden				
$q_e^b$ (mg/g)	0.434 ± 0.010	0.468 ± 0.012	0.466 ± 0.026	0.326 ± 0.013
$k_2$ (g/mg·min)	0.761 ± 0.193	0.998 ± 0.318	0.361 ± 0.026	1.306 ± 0.720
$R^2$	0.973	0.963	0.921	0.821
RSS	0.0006	0.001	0.002	0.0009
$\chi^2$	0.0001	0.0003	0.0004	0.0002
Segundo-orden				
$a$ (mol/ g·min)	0.276 ± 0.112	0.476 ± 0.304	0.121 ± 0.057	0.648 ± 1.98
$b$ (mol/ g·min)	29.08 ± 3.319	26.66 ± 4.293	22.227 ± 3.933	65.50 ± 21.89
$R^2$	0.982	0.97	0.96	0.825
RSS	0.0004	0.001	0.001	0.0009
$\chi^2$	0.00008	0.0002	0.0002	0.0002
Modelo de difusión intrapartícula				
$k_{di}$ (mg/g·min <sup>2</sup> )	0.0306 ± 0.0040	0.037 ± 0.006	0.033± 0.0014	0.014 ± 0.002
$C_{di}$ (mg/g·min)	0.040 ± 0.0138	0.045 ± 0.021	0.0319 ±0.048	0.040 ± 0.007
$R^2$	0.918	871.000	0.991	0.886
RSS	0.0018	0.005	0.0002	0.0006
$\chi^2$	0.0004	0.0009	0.0005	0.0001

<sup>a</sup> Experimental

<sup>b</sup>Calculado

A partir de estos resultados se determinó que, para CuFeS<sub>2</sub> Cu<sub>2</sub>S y FeS<sub>2</sub> el modelo de segundo orden describe el mecanismo de interacción del depresor sobre una superficie preoxidada, donde la adsorción es química heterogénea, en contraste con MoS<sub>2</sub>, donde la adsorción es mínima. Además, se observaron cambios en los valores de  $q_t$  (capacidad de adsorción), parámetro que refleja la cantidad de depresor D8 que es adsorbido en la superficie del

mineral. Para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  se observa un cambio rápido en el valor  $q_t$  durante los primeros 5 min, alcanzando valores entre 0.11 y 0.17 mg/g; valores superiores a los alcanzados para  $\text{MoS}_2$  (0.08 mg/g). Este comportamiento indica que existe una mayor adsorción del depresor sobre los sulfuros de Cu y Fe, modificando la química superficial debido a la formación de complejos, como se propuso a través de EIS. Esto se puede traducir a que un aumento en  $q_t$  significa que más depresor está cubriendo la superficie, lo que afectará la interfase, lo cual fue observado con las mediciones de  $E_m$  (Figura 37). Cuando se adsorbe el depresor hay un cambio en el valor de  $E_m$  y, por lo tanto, un cambio en las especies presentes en la superficie formando complejos de Cu y Fe sobre la superficie no oxidada y posiblemente sobre la superficie oxidada.

## 6. Caracterización superficial de la adsorción del depresor carboximetil tritiocarbonato sobre una superficie preoxidada.

### 6.1 Mediciones por FTIR.

Los espectros FTIR para verificar la adsorción del depresor Orfom® D8 en la superficie mineral, en ausencia y presencia de 1020 g/t de NaClO; se obtuvieron en la región de 3800–600  $\text{cm}^{-1}$ .

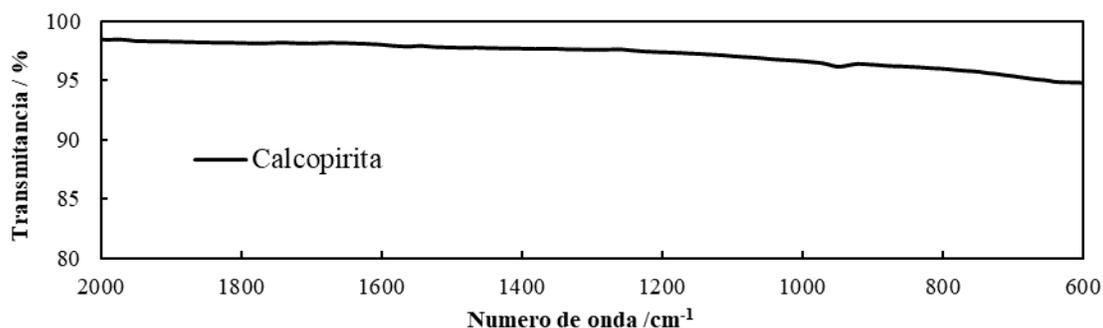
El espectro de  $\text{CuFeS}_2$  (Figura 51, línea negra) no presenta ninguna señal en el rango estudiado debido a que los compuestos inorgánicos no absorben en este intervalo de longitudes de onda.

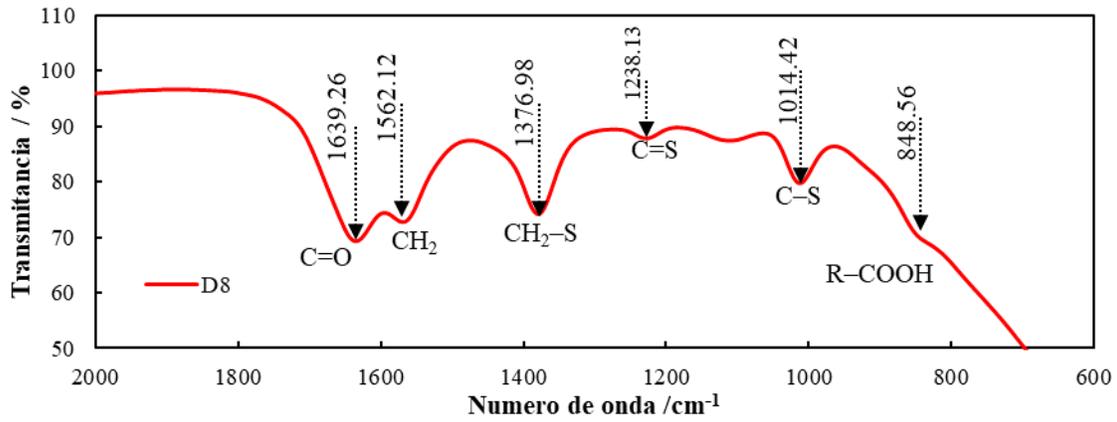
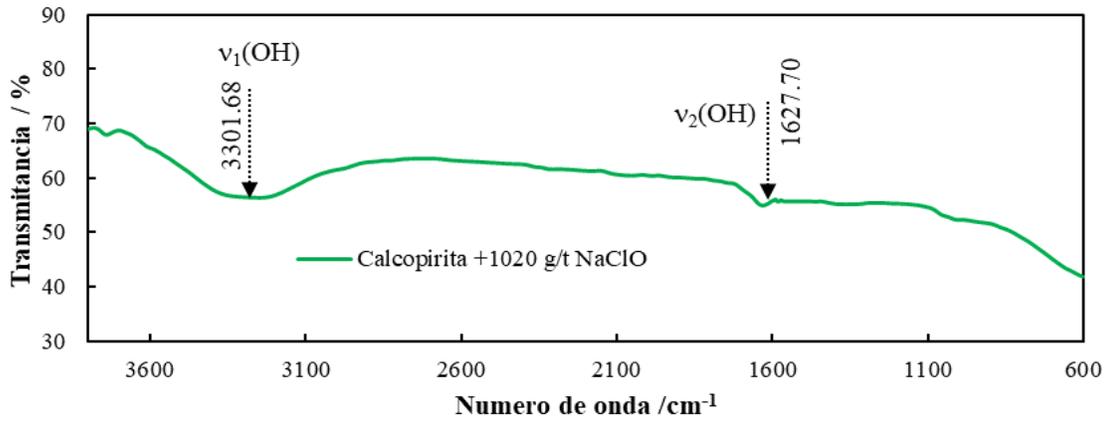
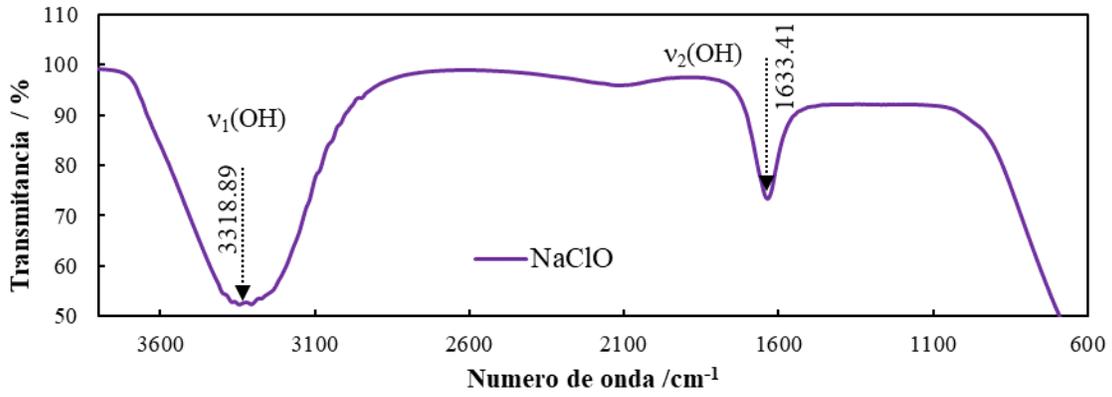
El espectro en color morado (Figura 51) del NaClO presenta dos bandas características, ubicadas en 3318.89 y 1633.41, asociadas al grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) (Hair, 1975; Aboulayt *et al.* 1996; Larkin, 2011). Después del acondicionamiento de  $\text{CuFeS}_2$  con 1020 g/t de NaClO, en el espectro de color verde, de la Figura 51, se presenta un desplazamiento de las bandas del grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en las regiones de 3309.39  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión simétrica de los enlaces  $\nu_1(\text{OH})$ , y 1627.70  $\text{cm}^{-1}$  asociado al modo de vibración de flexión del enlace  $\nu_2(\text{OH})$  (López-Valdivieso *et al.* 2017; Larkin, 2011; Nakamoto, 1986). La presencia de estas bandas sugiere la formación de productos de oxidación superficial de  $\text{CuFeS}_2$ , tales como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , y  $\text{FeOOH}$ , especies propuestas a través de las reacciones (14), (24) y (25) de la sección 4.3.1.

El espectro, color rojo (Figura 51), del depresor D8 presentan seis bandas. Dos bandas ubicadas en 1639  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a  $\text{C}=\text{O}$  de vibración de estiramiento, y en 1562  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a la vibración de flexión cortante de  $\text{CH}_2$ . La tercera banda, ubicada en 1376.98  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de estiramiento de  $\text{CH}_2-\text{S}$ . La cuarta y quinta bandas, ubicadas en 1238.13 y 1014.42  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a la vibración de estiramiento de  $\text{C}=\text{S}$  y a las vibraciones de estiramiento  $\text{C}-\text{S}$  de la funcionalidad  $-\text{CS}_3-$ ; respectivamente. La sexta banda ubicada en 848.56  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a la sal de carboxilato  $\text{R}-\text{COOH}$  (Larkin, 2011). Las señales de las 6 bandas son muy cercanas a la detectadas por Timbilla *et al.* (2018) y Li *et al.* (2022) para valores de pH 9.4 y 9.0.

Para  $\text{CuFeS}_2 + 800 \text{ g/t}$  de Orfom® D8 (Figura 51, línea azul), las bandas relacionadas a  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{CH}_2$ , correspondientes a la huella dactilar y estructura del depresor D8, se desplazan hacia  $1643.12$  y  $1531.27 \text{ cm}^{-1}$ . La banda que confirma la adsorción del depresor relacionada a  $\text{C}-\text{S}$  se presenta en  $1022.13 \text{ cm}^{-1}$ , y la señal que corresponde a la sal de carboxilato no es observada. Esto indicaría que el D8 se adsorbe al cobre a través de la funcionalidad  $-\text{CS}_3-$ , por lo que el carboxilato se orientaría lejos de la superficie del mineral y brindaría el carácter hidrofílico al mineral. Este comportamiento y mecanismo de adsorción también fue observado por Timbillah *et al.* (2018) para  $\text{CuFeS}_2$  a condiciones de pH 9.4.

El espectro color rosa (Figura 51) corresponde a la combinación del tratamiento oxidante con  $1020 \text{ g/t}$  de  $\text{NaClO}$  y la interacción con  $800 \text{ g/t}$  de Orfom® D8. Se observa nuevamente que, aparecen las bandas que corresponden al grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en las regiones de  $3293.06 \text{ cm}^{-1}$  y  $1635.41 \text{ cm}^{-1}$ . Además, se observan dos bandas ubicadas en  $2352.83$  y  $2082.83 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas a contaminantes ambientales como  $\text{CO}_2$  (Nyquist y Kagel 1971) y  $\text{CO}$  (Nakamoto, 2009). También se observan señales en  $1519.70 \text{ cm}^{-1}$ , asociada a la vibración de estiramiento  $\text{CH}_2$ , y en  $1049.13 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada con la vibración de estiramiento de  $\text{C}-\text{S}$ ; ambas bandas correspondientes al depresor D8. En  $659.56 \text{ cm}^{-1}$  se observa una pequeña banda la cual puede ser vinculada a vibraciones de estiramiento  $\text{M}-\text{O}$  (metal-oxígeno) debido a óxidos metálicos (Nakamoto, 2009). Estos resultados permiten establecer que, es posible formar diferentes especies de óxidos superficiales debido al tratamiento con  $\text{NaClO}$  y que la formación de estas especies no impide la adsorción del depresor D8, lo que coincide con la propuesta realizada con EIS en la sección 4.4.1 y con los cambios en la absorbancia observados en la determinación de adsorción del depresor en el Anexo 5, sección A4.3.





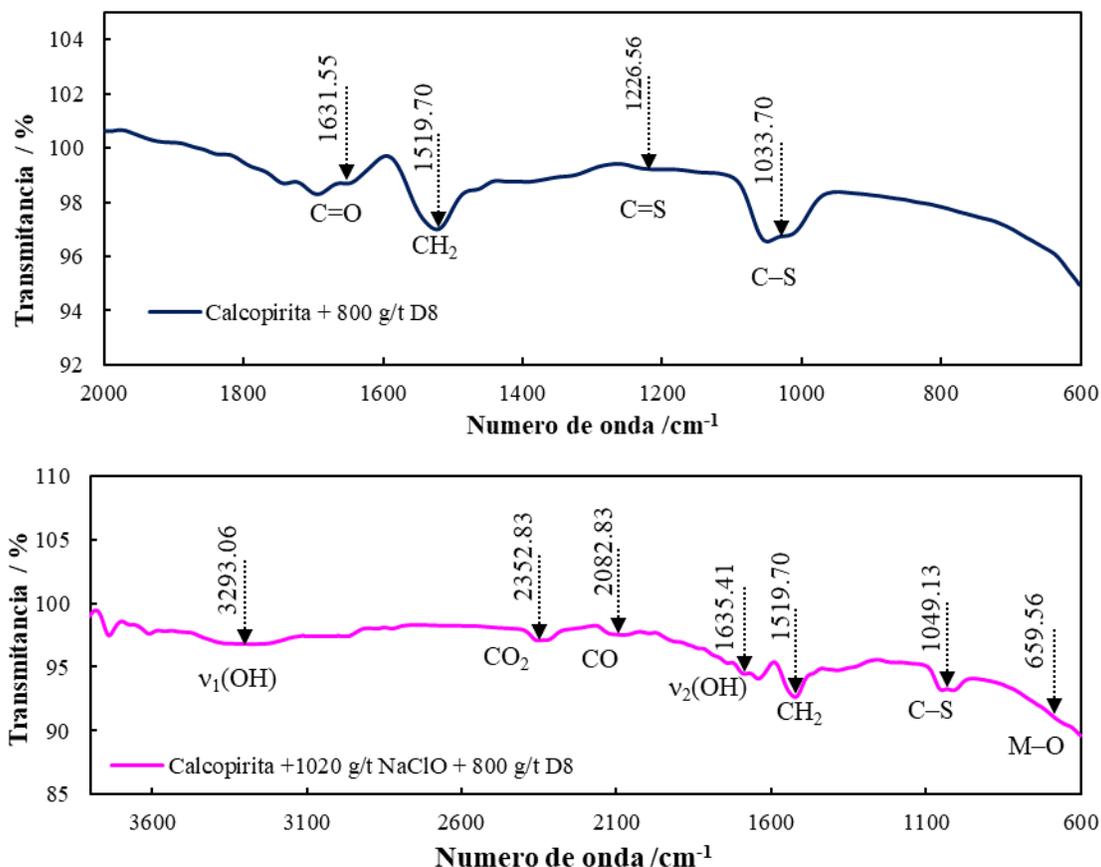


Figura 51. Espectro FTIR, línea negra: espectro de  $\text{CuFeS}_2$ , línea morada: espectro  $\text{NaClO}$ , línea verde: espectro de  $\text{CuFeS}_2 + \text{NaClO}$ , línea roja: espectro del depresor Orfom® D8, línea azul: espectro  $\text{CuFeS}_2 + 800 \text{ g/t de D8}$  y línea rosa: espectro de  $\text{CuFeS}_2 + 1020 \text{ g/t de NaClO} + 800 \text{ g/t de D8}$  a pH 8.

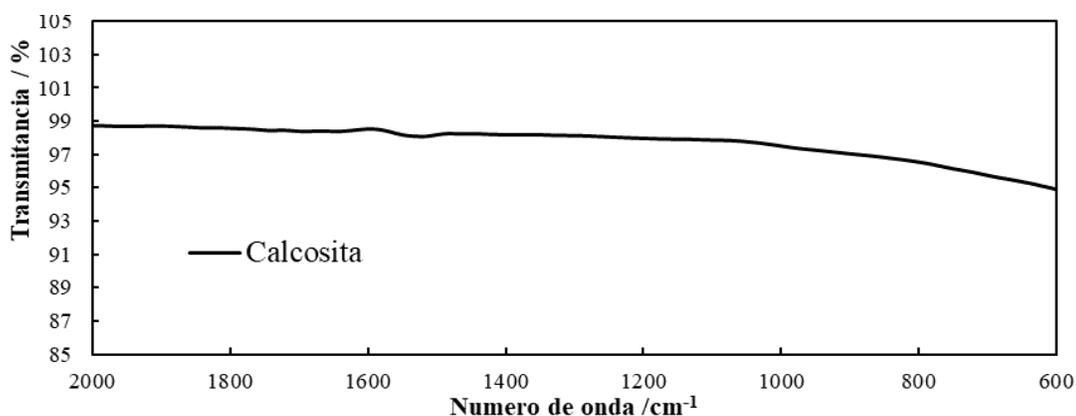
La Figura 52 muestra los espectros de  $\text{Cu}_2\text{S}$  (línea negra),  $\text{Cu}_2\text{S}$  con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  (línea verde),  $\text{Cu}_2\text{S} + 800 \text{ g/t de Orfom® D8}$  (línea azul),  $\text{Cu}_2\text{S} + 1020 \text{ g/t NaClO} + 800 \text{ g/t de Orfom® D8}$  (línea rosa).

Los resultados revelan que la  $\text{Cu}_2\text{S}$  (línea negra) no presenta ninguna señal en el rango estudiado. Después del acondicionamiento del mineral con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , en el espectro de color verde en la Figura 52, se presenta un desplazamiento de las bandas del grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en las regiones de  $3309.39 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de tensión simétrica de los enlaces  $\nu_1(\text{OH})$ , y  $1627.70 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada al modo de vibración de flexión

del enlace  $\nu_2(\text{OH})$  (López-Valdivieso *et al.* 2017; Larkin, 2011; Nakamoto, 2009). La presencia de estas bandas sugiere la formación de productos tales como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , especie relacionada a las reacciones (15) y (16) de la sección 4.3.2.

Para  $\text{Cu}_2\text{S} + 800$  g/t de D8 (Figura 52, línea azul) se observan primeramente tres bandas, las cuales están relacionadas con vibraciones de estiramiento y flexión cortante, correspondientes a  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2-\text{S}$ , respectivamente; ubicadas en  $1627.63$ ,  $1540.85$  y  $1371.14$   $\text{cm}^{-1}$ . Además, se observa una cuarta banda ubicada en  $1006.66$   $\text{cm}^{-1}$  relacionada a la vibración de estiramiento de  $\text{C}=\text{S}$ . La presencia de esta última banda indica que el D8 se adsorbe al cobre a través de la funcionalidad  $-\text{CS}_3-$ . Este comportamiento y mecanismo de adsorción fue propuesto por Montoya *et al.* (2024).

El espectro color rosa corresponde a  $\text{Cu}_2\text{S} + 1020$  g/t de  $\text{NaClO} + 800$  g/t de D8 (Figura 52). Los resultados muestran las bandas del grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en las regiones  $3610.24$   $\text{cm}^{-1}$  y  $1685.55$   $\text{cm}^{-1}$ , que pueden ser asociadas a la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Así como se observó en el caso de  $\text{CuFeS}_2$ , dos señales asociadas a contaminación ambiental en  $2923.68$  y  $2345.12$   $\text{cm}^{-1}$ , están presentes. Las bandas correspondientes al depresor D8, vinculadas con  $\text{CH}_2$  y  $\text{C}-\text{S}$ , se ubican en  $1535.12$  y  $1033.27$   $\text{cm}^{-1}$ . Y, en  $647.99$   $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda pequeña asociada a óxidos metálicos (Nakamoto, 2009). La presencia de las bandas relacionadas a óxidos superficiales y del depresor D8 permiten establecer que la oxidación superficial no impide la adsorción del colector, lo que coincide con el mecanismo propuesto con EIS en la sección 4.4.2 y con los cambios en observados en la determinación de adsorción del depresor con UV-visible en el Anexo 5.



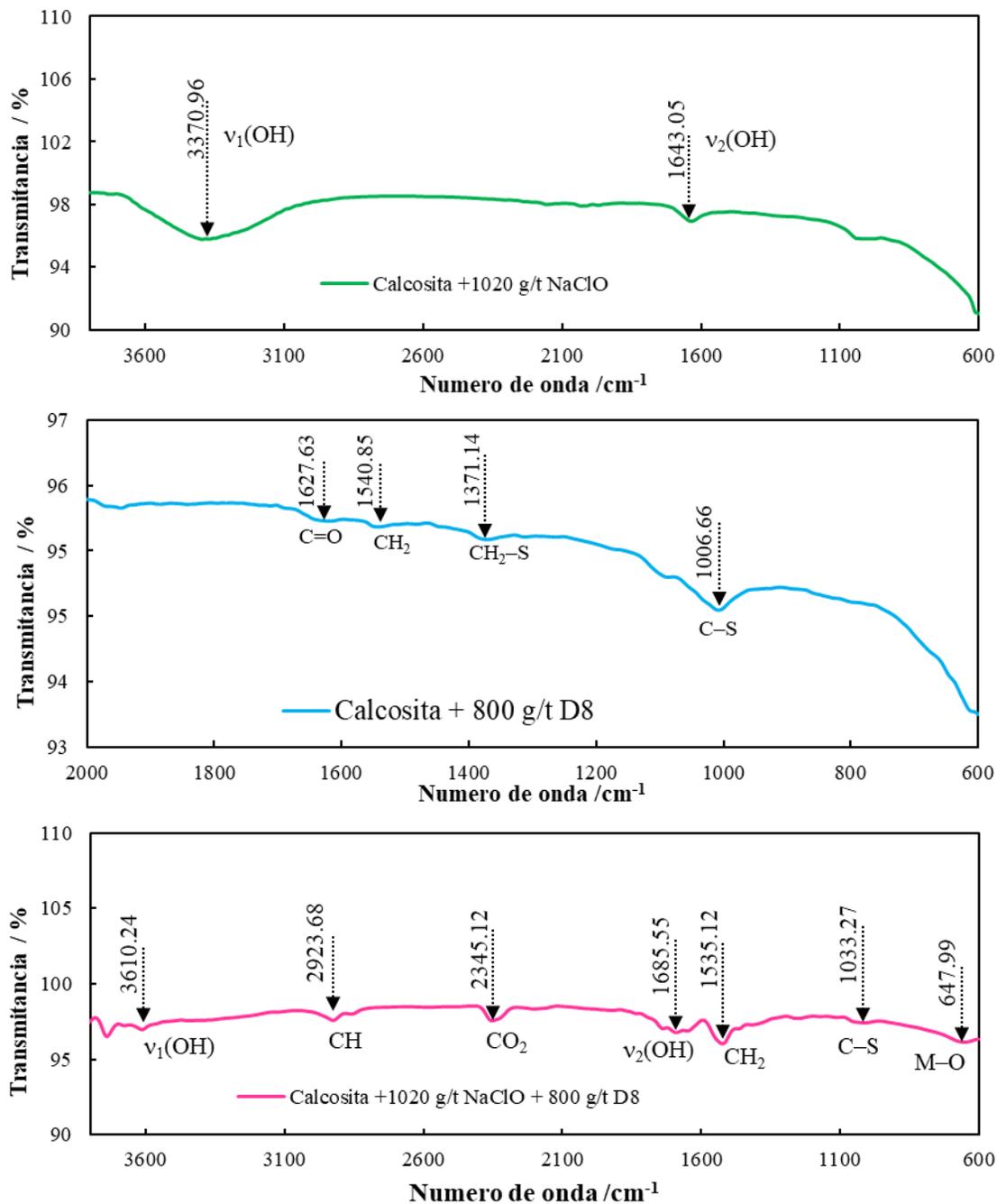


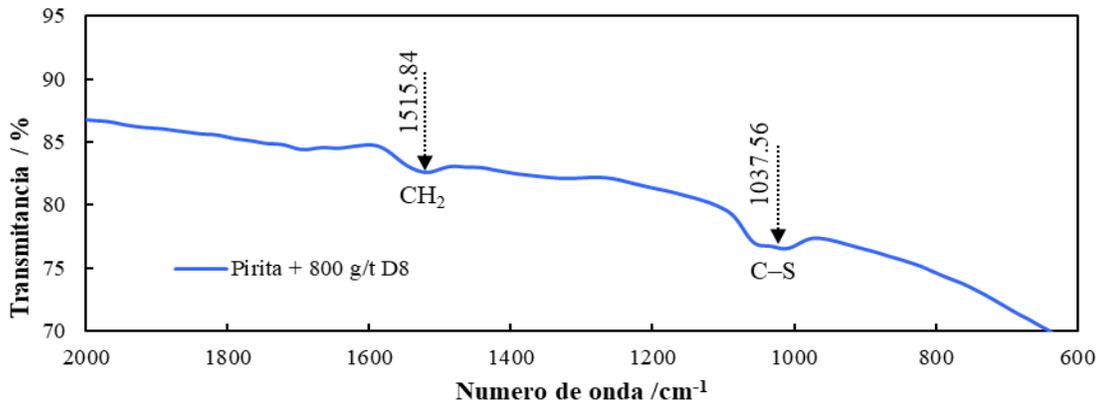
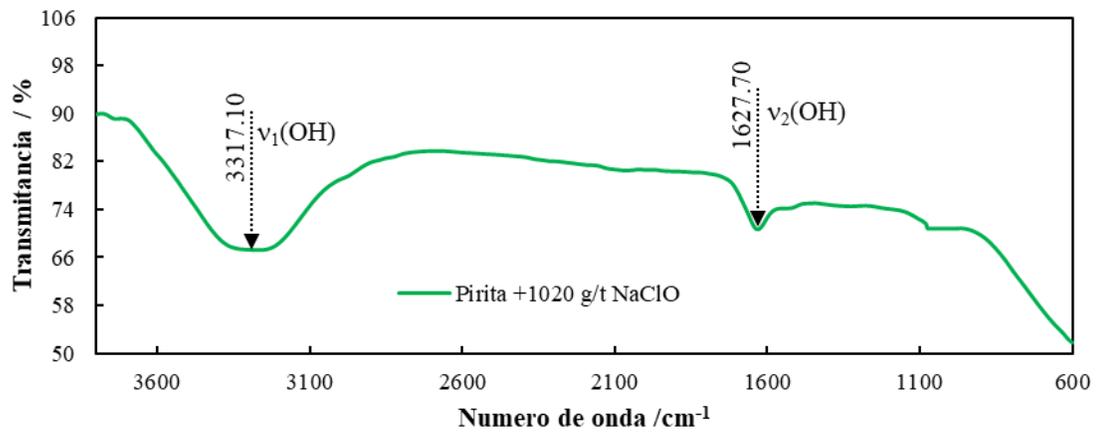
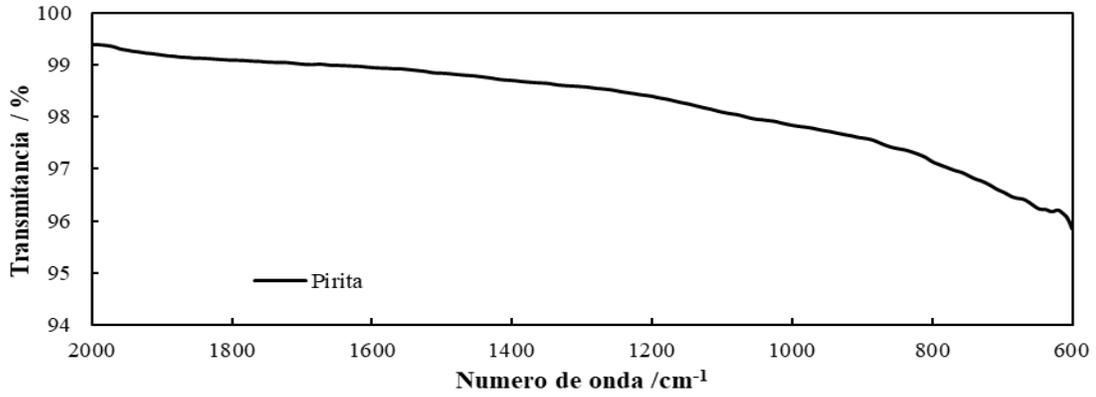
Figura 52. Espectro FTIR, línea negra: espectro de Cu<sub>2</sub>S, línea verde: espectro de Cu<sub>2</sub>S + NaClO, línea azul: espectro Cu<sub>2</sub>S + 800 g/t de D8 y línea rosa: espectro de Cu<sub>2</sub>S + 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8.

La Figura 53 muestra los espectros de Fe<sub>2</sub>S (línea negra), FeS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO (línea verde), FeS<sub>2</sub> + 800 g/t de D8 (línea azul) y FeS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 (línea rosa). El espectro de FeS<sub>2</sub> (línea negra) no presenta señales en el rango estudiado.

Para FeS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO (espectro de color verde) se observan las bandas correspondientes al grupo hidroxilo (OH<sup>-</sup>), con un ligero desplazamiento; ubicadas en 3317.10 cm<sup>-1</sup> para la vibración simétrica de tensión de los enlaces  $\nu_1(\text{OH})$ , y 1627.70 cm<sup>-1</sup> para la vibración de flexión del enlace  $\nu_2(\text{OH})$  (López-Valdivieso *et al.* 2017; Larkin, 2011; Nakamoto, 1986). Estas bandas indican la posible formación de Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>, a través de las reacciones (17) y (37) de la sección 4.1 y 4.4.3.

La Figura 53 (espectro de línea azul) representa FeS<sub>2</sub> + 800 g/t de D8, donde se observan dos señales: la primera relacionada a la vibración de estiramiento del CH<sub>2</sub> en 1515.84 cm<sup>-1</sup>, y la segunda en 1037.56 cm<sup>-1</sup> asociada a la vibración de estiramiento de C-S. A partir de la segunda banda, se establece que la adsorción del depresor sería con el hierro a través de la funcionalidad -CS<sub>3</sub>-. El mecanismo de adsorción coincide con la reacción (38), propuesta en la sección 4.4.3 con EIS.

Para FeS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 (Figura 53), en el espectro rosa se observan las señales vinculadas al grupo hidroxilo (OH<sup>-</sup>), en 3722.10 cm<sup>-1</sup> y 1693.27 cm<sup>-1</sup>, relacionadas a la posible formación de Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>. Así como para CuFeS<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>S, para FeS<sub>2</sub> también se detectaron dos bandas asociadas a contaminación ambiental en 2973.82 y 2352.83 cm<sup>-1</sup>. Las bandas que son parte de la huella digital del depresor D8 se observan en 1523.55 y 1029.85 cm<sup>-1</sup>, relacionadas a CH<sub>2</sub> y C-S. En 651.85 cm<sup>-1</sup> se detecta una pequeña banda asociada a óxidos metálicos (Nakamoto, 2009). Con base en estos resultados, se puede establecer que el tratamiento preoxidante promueve la formación de diferentes hidróxidos superficiales, los cuales no impedirían la adsorción del depresor D8, concordando con el mecanismo propuesto con EIS en la sección 4.4.3 y la determinación de adsorción del depresor con UV-visible en el Anexo 5.



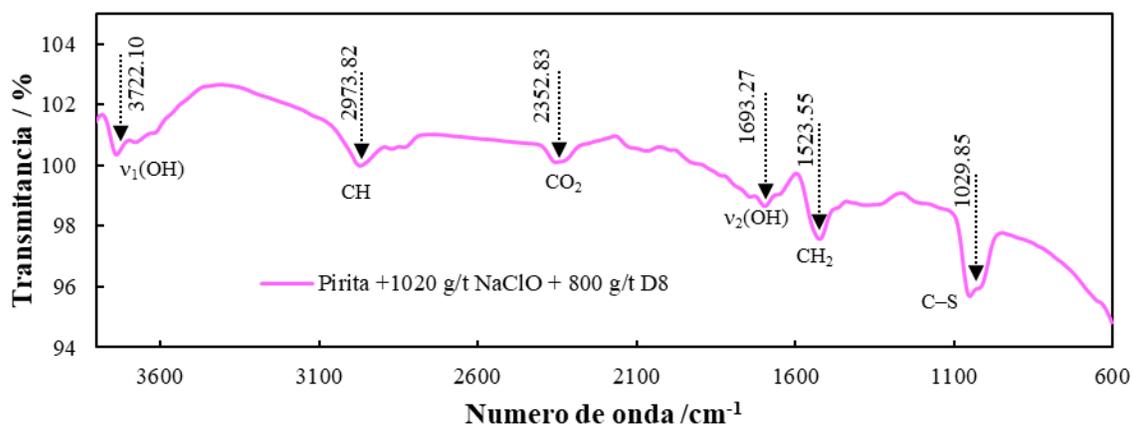


Figura 53. Espectro FTIR, línea negra: espectro de FeS<sub>2</sub>, línea verde: espectro de FeS<sub>2</sub> + NaClO, línea azul: espectro FeS<sub>2</sub> + 800 g/t de D8 y línea rosa: espectro de FeS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8.

La Figura 54 presenta los espectros de MoS<sub>2</sub> (línea negra), MoS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO (línea verde), MoS<sub>2</sub> + 800 g/t de D8 (línea azul) y MoS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 (línea rosa). El espectro de MoS<sub>2</sub> (línea negra) no presenta señales en el rango estudiado.

Para MoS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO (espectro de color verde) no se observan las señales correspondientes al grupo hidroxilo (OH<sup>-</sup>), por lo que no habría la formación de hidróxidos superficiales, debido a que la oxidación de MoS<sub>2</sub> promueve la formación de especies solubles (reacción 18) que no afectan la superficie mineral.

El espectro de la línea azul (Figura 54), MoS<sub>2</sub> + 800 g/t de D8, no muestra bandas que indiquen la adsorción de depresor. Estos resultados concuerdan con lo observado en EIS y la determinación de adsorción del depresor en el Anexo 5.

Para MoS<sub>2</sub> + 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, espectro de color rosa, no se presentan nuevamente bandas que puedan ser relacionadas a oxidación superficial o adsorción del depresor D8, concordando con el mecanismo propuesto con EIS en la sección 4.4.4.

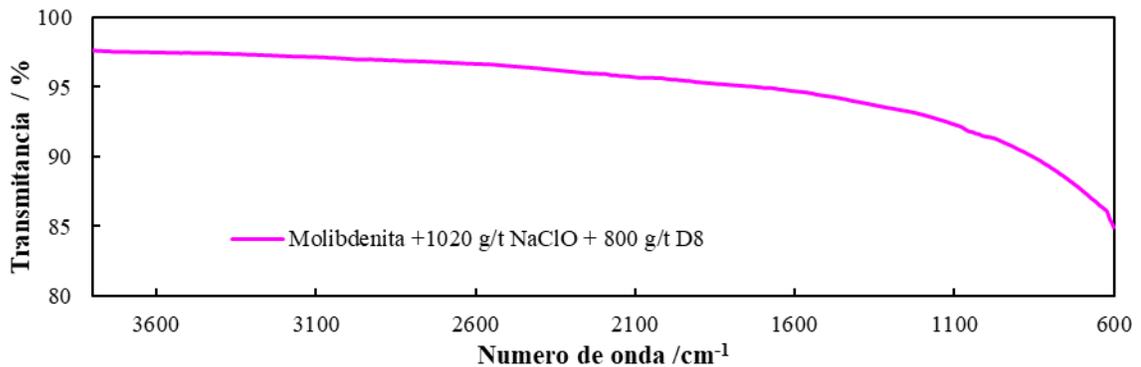
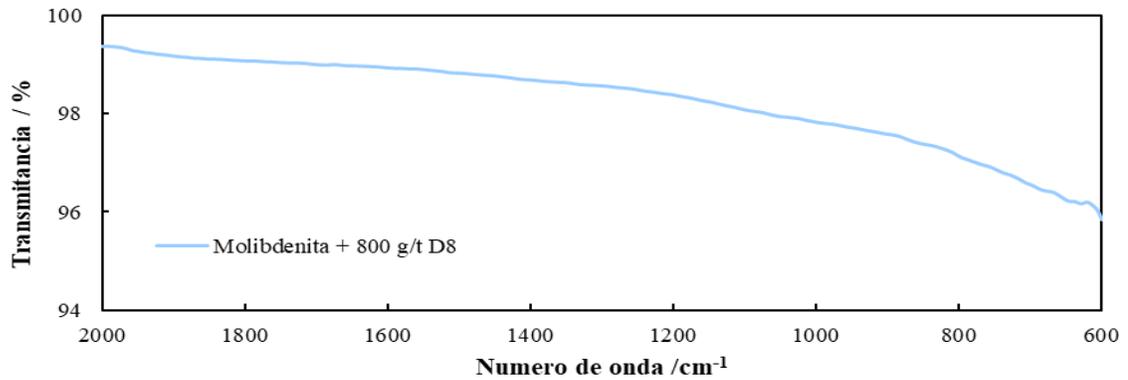
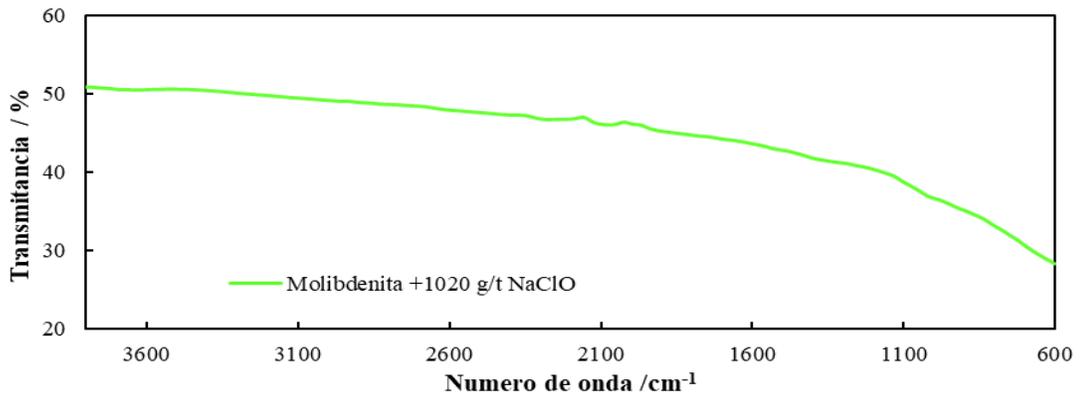
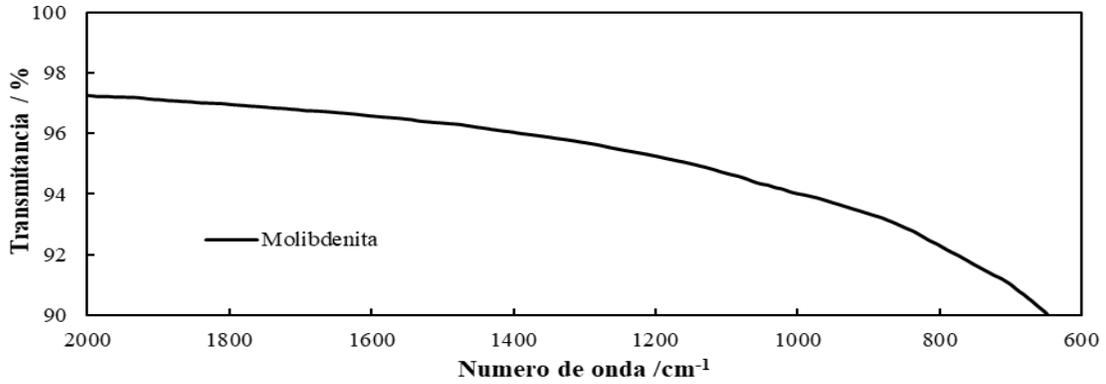


Figura 54. Espectro FTIR, línea negra: espectro de molibdenita, línea verde: espectro de  $\text{MoS}_2$  +  $\text{NaClO}$ , línea azul: espectro  $\text{MoS}_2$  + 800 g/t de D8 y línea rosa: espectro de  $\text{MoS}_2$  + 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 a pH 8.

A partir de los resultados observados para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  en presencia de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  (Figuras 51–54, espectro verde), se estableció que los hidróxidos de Cu y Fe pueden formarse en la superficie, los cuales favorecerían un carácter hidrofílico. La presencia de estas especies coinciden con los mecanismos propuestos con EIS, así como con las especies observadas a través de los diagramas E-pH de la sección 4.1.

Para la interacción de 800 g/t de D8 con  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  (Figuras 51–54, espectro azul), la señal asociada a C–S presenta una menor transmitancia en el orden siguiente: calcopirita < pirita < calcosita; sin embargo, la baja transmitancia observada en las bandas relacionadas a la adsorción de depresor se debería a que las capas formadas entre el depresor y los metales (reacciones 27-31, 33, 38) son delgadas. Así, la técnica de FTIR no permitiría evaluar correctamente estos productos.

Con la combinación de un tratamiento preoxidante con 1020 g/t y posterior adsorción de 800 g/t de depresor D8 se observó la presencia de bandas asociadas al grupo hidroxilo que indican la formación de óxidos superficiales debido al tratamiento con  $\text{NaClO}$ . Estas bandas se observan consistentemente en  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , y  $\text{FeS}_2$ , lo que sugiere la formación de hidróxidos metálicos en estos minerales. Para la adsorción de depresor se observaron bandas correspondientes al grupo  $\text{CH}_2$  y C–S para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , y  $\text{FeS}_2$ , indicando la presencia del depresor en estos minerales a pesar del tratamiento preoxidante. Este comportamiento coincide con los cambios en  $E_m$  y  $q_t$  así como con los mecanismos de reacción propuestos con EIS.

En  $\text{MoS}_2$ , no se observan bandas para el depresor, lo que sugiere una nula o mínima adsorción de D8 en este mineral.

## 6.2 Caracterización por AFM.

Se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) para observar directamente la adsorción del depresor en superficies minerales limpias de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , a pH 8 con y sin 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , 800 g/t de D8 y una combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8. Los resultados se registraron en las ubicaciones de las muestras en un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

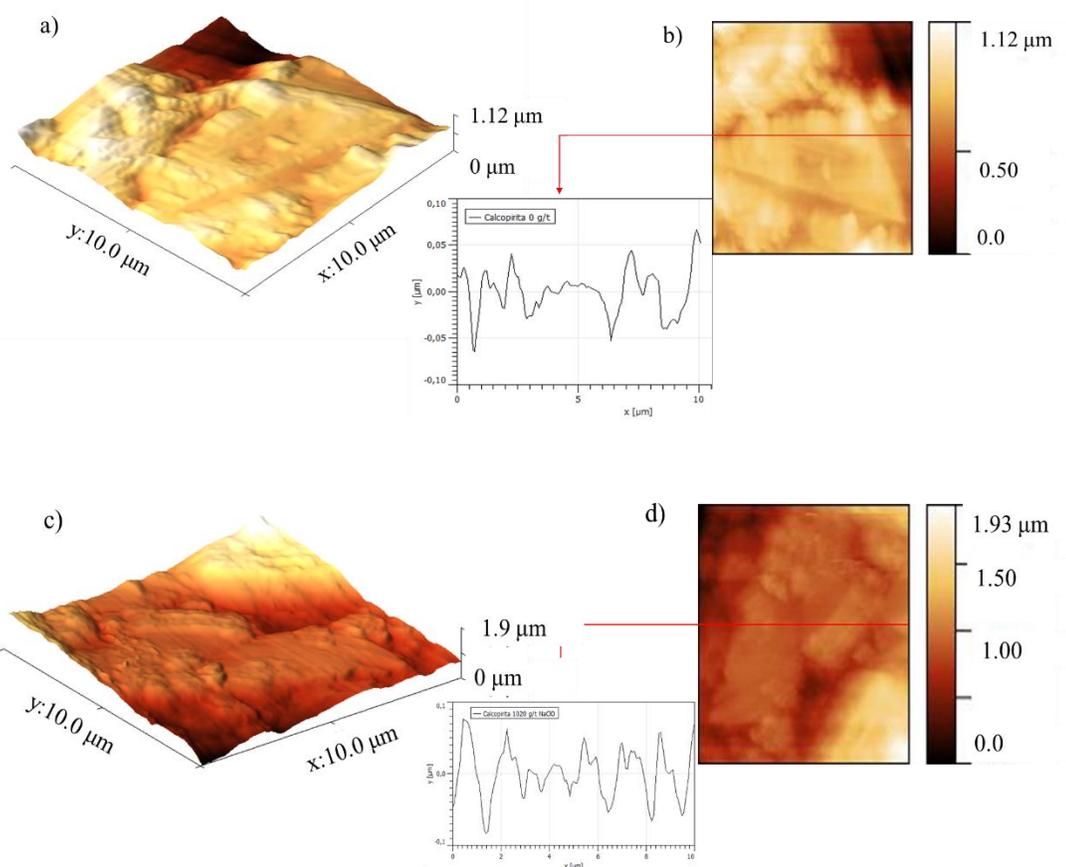
En la Figuras 55 a) y b) se presentan las imágenes 3D y 2D, así como un perfil de rugosidad del mineral  $\text{CuFeS}_2$  a pH 8 antes de la adición de reactivos. La Figura 55 a) muestra que la superficie de  $\text{CuFeS}_2$ , a pH 8 sin  $\text{NaClO}$  o depresor D8, presenta mayormente una superficie lisa con pequeñas imperfecciones y rugosidad, con una rugosidad media cuadrática (RMS) de 185.46 nm. En la Figura 55 b) se presenta el perfil de línea con una rugosidad media de 8.39 nm y una RMS de 12.39 nm.

En la Figura 55 c) se observa un cambio en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  debido al acondicionamiento con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , apareciendo algunos agregados distribuidos heterogéneamente en la superficie del mineral. La presencia de estos agregados está asociada con la oxidación de la superficie, lo que se ve reflejado en la rugosidad RMS ya que aumentó a 262.96 nm. En el perfil de líneas (Figura 55 d) se tiene un valor medio de la rugosidad de 27.18 nm y una rugosidad cuadrática media de 34.22 nm.

Después del tratamiento con 800 g/t de D8, en la Figura 55 e), se observan nuevamente algunos agregados distribuidos heterogéneamente en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$ . Ahora, la presencia de estos agregados está asociada a la adsorción del depresor, lo que se refleja en la rugosidad RMS ya que aumentó a 773.4 nm, este aumento también se observa en el perfil de líneas (Figura 55 d) con un valor medio de 73.61 nm y una rugosidad cuadrática media de 88.79 nm. El valor de RMS es mayor que el observado para 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , por lo que se puede inferir que existe un mayor efecto sobre la superficie por parte del depresor que por la oxidación superficial, lo cual coincide con los resultados de la Tabla 9 de la EIS, sección 4.4.1.

El efecto de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 se evidencia en la Figura 55 g), se aprecia una formación de diferentes agregados con diferentes tamaños y una distribución

heterogénea. La presencia de estos agregados está asociada a la oxidación de la superficie mineral y a la adsorción de depresor, lo cual está representado por un aumento en la rugosidad RMS hasta 353.633 nm, pero es menor a la observado con el depresor y mayor a la del NaClO. Así, los cambios de rugosidad confirman que en la misma superficie coexiste la oxidación y adsorción de depresor lo cual coincide con los resultados de EIS y FTIR. En el perfil de líneas (Figura 55 f) se tiene un valor medio de la rugosidad de 61.10 nm y una rugosidad cuadrática media de 92.02 nm, estos valores son mayores que los observados con NaClO y D8, por lo que bajo esta combinación se tienen agregados más grandes.



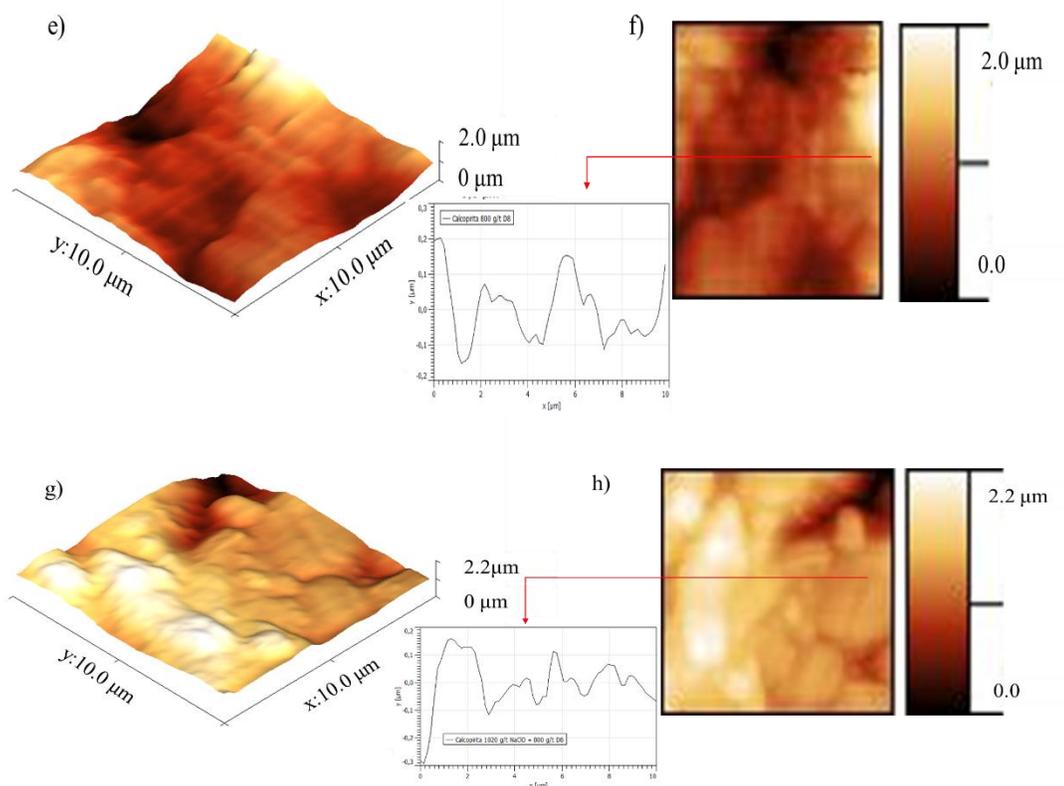


Figura 55. Imágenes AFM ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) en 2D y 3D con un perfil de línea de la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  a pH 8. a) y b) blanco; c) y d) 1020 g/t  $\text{NaClO}$ ; e) y f) 800 g/t D8; g) y h) 1020 g/t  $\text{NaClO}$  + 800 g/t.

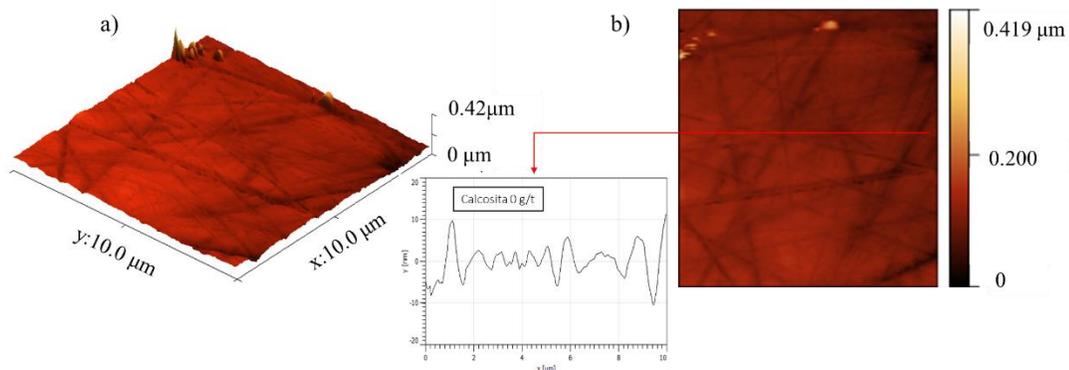
Las imágenes AFM de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con y sin 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , 800 g/t de D8 y una combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ +800 g/t de D8 se muestran en la Figura 56.

La Figura 56 a) evidencia que la superficie de  $\text{Cu}_2\text{S}$  a pH 8 presenta ligera rugosidad, con una RMS de 14.86 nm. La Figura 56 b) revela el perfil de línea con una rugosidad media de 4.48 nm y una rugosidad cuadrática media de 6.21 nm.

En la Figura 56 c), para 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , se observan algunos agregados distribuidos heterogéneamente en la superficie de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , pero en menor cantidad a los observados para  $\text{CuFeS}_2$ . La presencia de estos agregados debido a la oxidación de la superficie promueve un aumento de la rugosidad RMS (243.073 nm). En el perfil de líneas (Figura 56 d) se tiene un valor medio de la rugosidad de 8.40 nm y una rugosidad cuadrática media de 13.32 nm.

Después del tratamiento con 800 g/t de D8, en la Figura 56 e), se observa la formación de protuberancias distribuidas heterogéneamente en la superficie de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . La presencia de estas protuberancias asociada a la adsorción del depresor incrementa también el RMS a 29.0 nm, este aumento también es evidenciado en el perfil de líneas (Figura 56 f) ya que el valor medio de la rugosidad aumentó a 11.45 nm y la rugosidad cuadrática media a 17.65 nm. Estos valores son menores a los observados con  $\text{NaClO}$ , lo que indica que los productos de oxidación tienen menor altura que los formados por la adsorción del depresor. Así, la alteración superficial es diferente debido a la diferencia en los productos de formación entre el  $\text{NaClO}$  y el depresor; no obstante, la rugosidad cuadrática media de  $\text{NaClO}$  y el depresor D8 es similar por lo que el efecto depresor sobre  $\text{Cu}_2\text{S}$  debería de ser similar.

El efecto de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 se exhibe en la Figura 56 g). Se observa que existen diferentes agregados con distintos tamaños y una distribución heterogénea. La presencia de estos agregados, asociada a la oxidación de la superficie mineral y a la adsorción de depresor, promueve un incremento de la rugosidad RMS (717.20 nm), observándose un valor mayor para la combinación de  $\text{NaClO}$  + D8 que para 800 g/t de D8 y 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ . Estos resultados indican que, existiría un mejor efecto hidrofílico para modificar la superficie de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . En el perfil de líneas (Figura 56 f) se tiene un valor medio de la rugosidad de 103.55 nm y una rugosidad cuadrática media de 127.13 nm, dichos valores son mayores que los observados con  $\text{NaClO}$  y D8, de lo cual se puede decir que bajo esta combinación se tienen agregados más grandes.



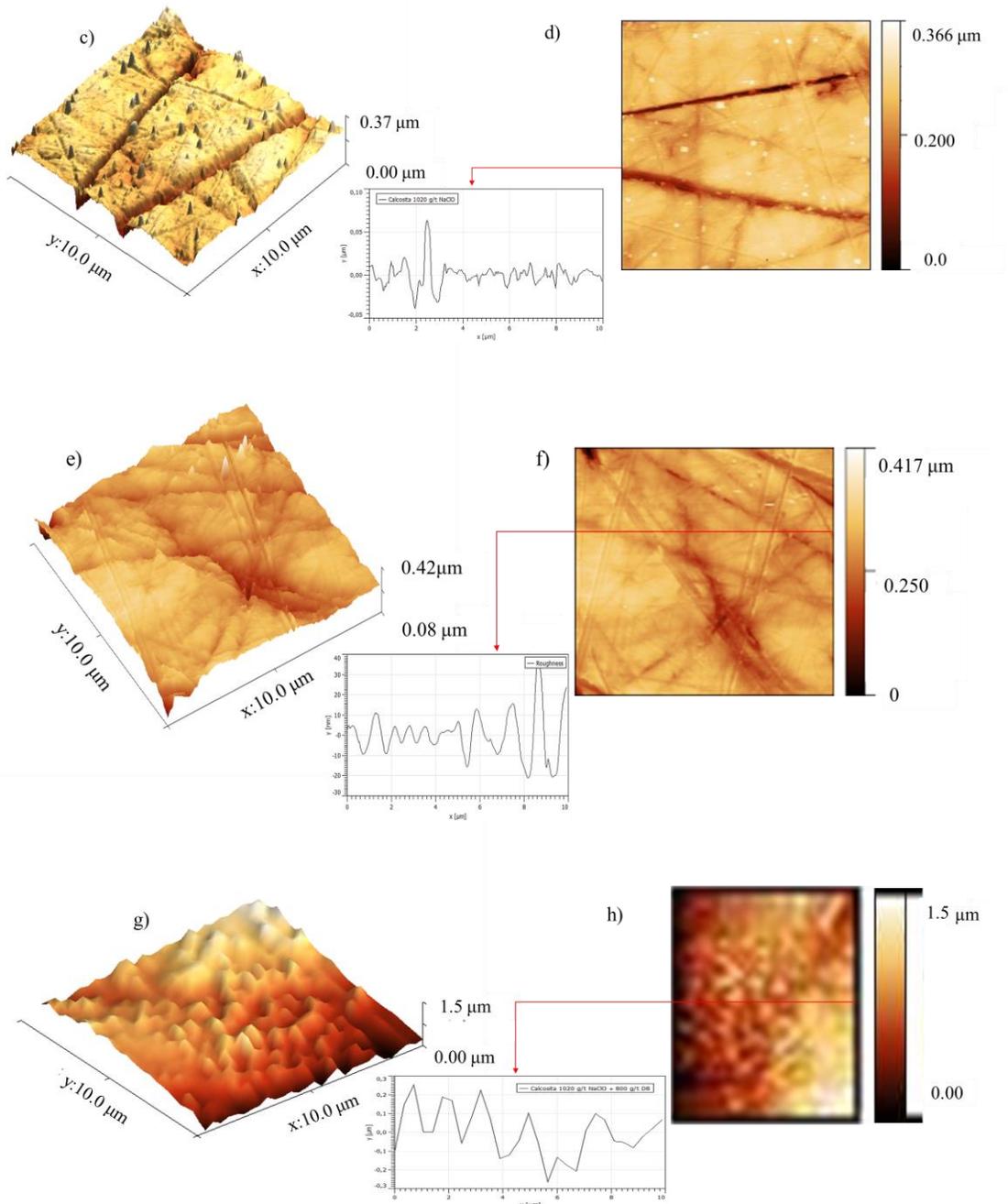


Figura 56. Imágenes AFM (10×10 μm) en 2D y 3D con un perfil de línea de la superficie de  $\text{Cu}_2\text{S}$  a pH 8. a) y b) blanco; c) y d) 1020 g/t  $\text{NaClO}$ ; e) y f) 800 g/t D8; g) y h) a 1020 g/t  $\text{NaClO}$  + 800 g/t.

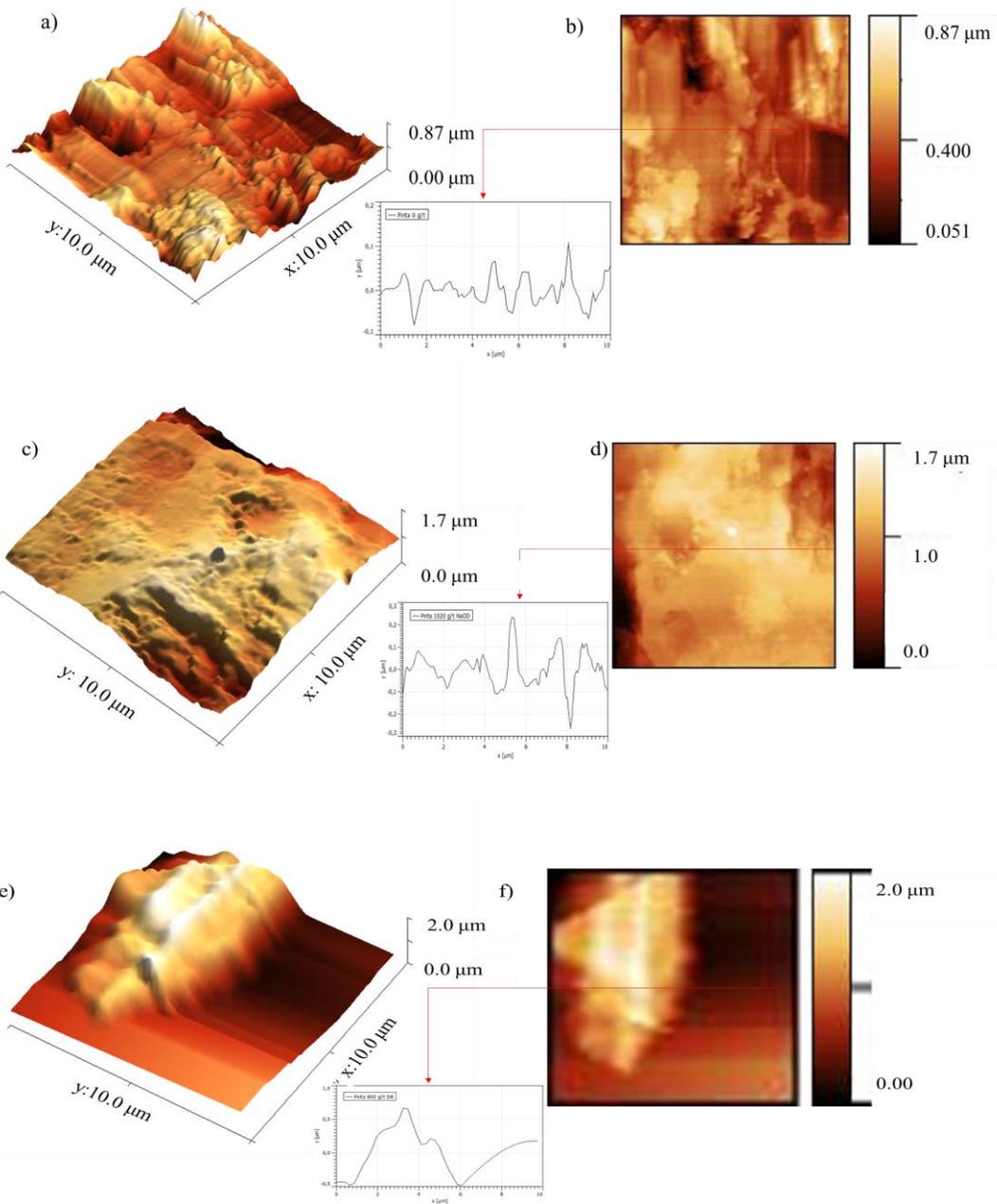
Las imágenes AFM de  $\text{FeS}_2$  antes y después del tratamiento con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , 800 g/t de D8 y una combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 a pH 8, se muestran en la

Figura 57. La Figura 57 a) muestra que la superficie de  $\text{FeS}_2$  a pH 8 sin reactivos de flotación presenta una ligera rugosidad, mostrando una RMS de 114.86 nm. La Figura 57 b) revela el perfil de línea con una rugosidad media de 22.47 nm y una rugosidad RMS de 30.04 nm.

En la Figura 57 c) se aprecia un cambio en la superficie de  $\text{FeS}_2$  debido al acondicionamiento con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ ; nuevamente, se observan agregados distribuidos heterogéneamente en la superficie del mineral, pero en menor cantidad que los observados para  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ . La presencia de estos agregados como consecuencia de la oxidación de la superficie se ve reflejado en la RMS pues presenta un aumento a 253.79 nm. En el perfil de líneas (Figura 57 d) se tiene un valor medio de la rugosidad de 58.29 nm y una rugosidad cuadrática media de 78.82 nm.

Para 800 g/t de D8, en la Figura 57 c), se observa un agregado de gran tamaño sobre la superficie de  $\text{FeS}_2$ , la presencia de este agregado como consecuencia de la interacción con el depresor aumenta la RMS a 449.13 nm. También fue observado un aumento en el perfil de líneas (Figura 57 d) ya que el valor medio de rugosidad aumentó a 265.90 nm y una rugosidad cuadrática media de 313.84 nm.

El efecto de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8, Figura 57 g), promueve la formación de pequeños agregados con una distribución heterogénea, la presencia de estos incrementó la rugosidad RMS a un valor de 259.56 nm, la cual es menor a la obtenida para 800 g/t de D8, pero casi del mismo orden para  $\text{NaClO}$ , lo que indicaría que la presencia de  $\text{NaClO}$  podría disminuir la adsorción del depresor llevándose de manera limitada como se propuso en la sección 4.4.3. En el perfil de líneas (Figura 57 f) se tiene un valor medio de la rugosidad de 56.94 nm y una rugosidad cuadrática media de 75.99 nm.



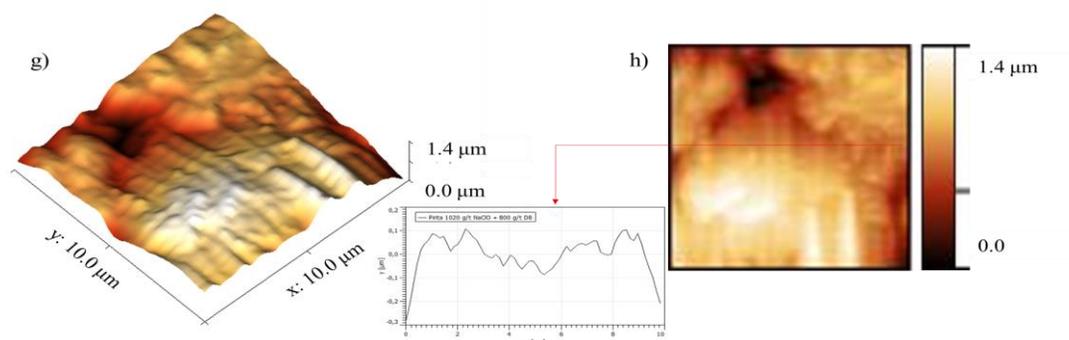


Figura 57. Imágenes AFM ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) en 2D y 3D con un perfil de línea de la superficie de  $\text{FeS}_2$  a pH 8. a) y b) blanco; c) y d) 1020 g/t  $\text{NaClO}$ ; e) y f) 800 g/t D8; g) y h) 1020 g/t  $\text{NaClO}$  + 800 g/t.

Las imágenes AFM de  $\text{MoS}_2$  antes y después del tratamiento, a pH 8 con y sin 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , 800 g/t de D8 y una combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ +800 g/t de D8, se muestran en la Figura 58.

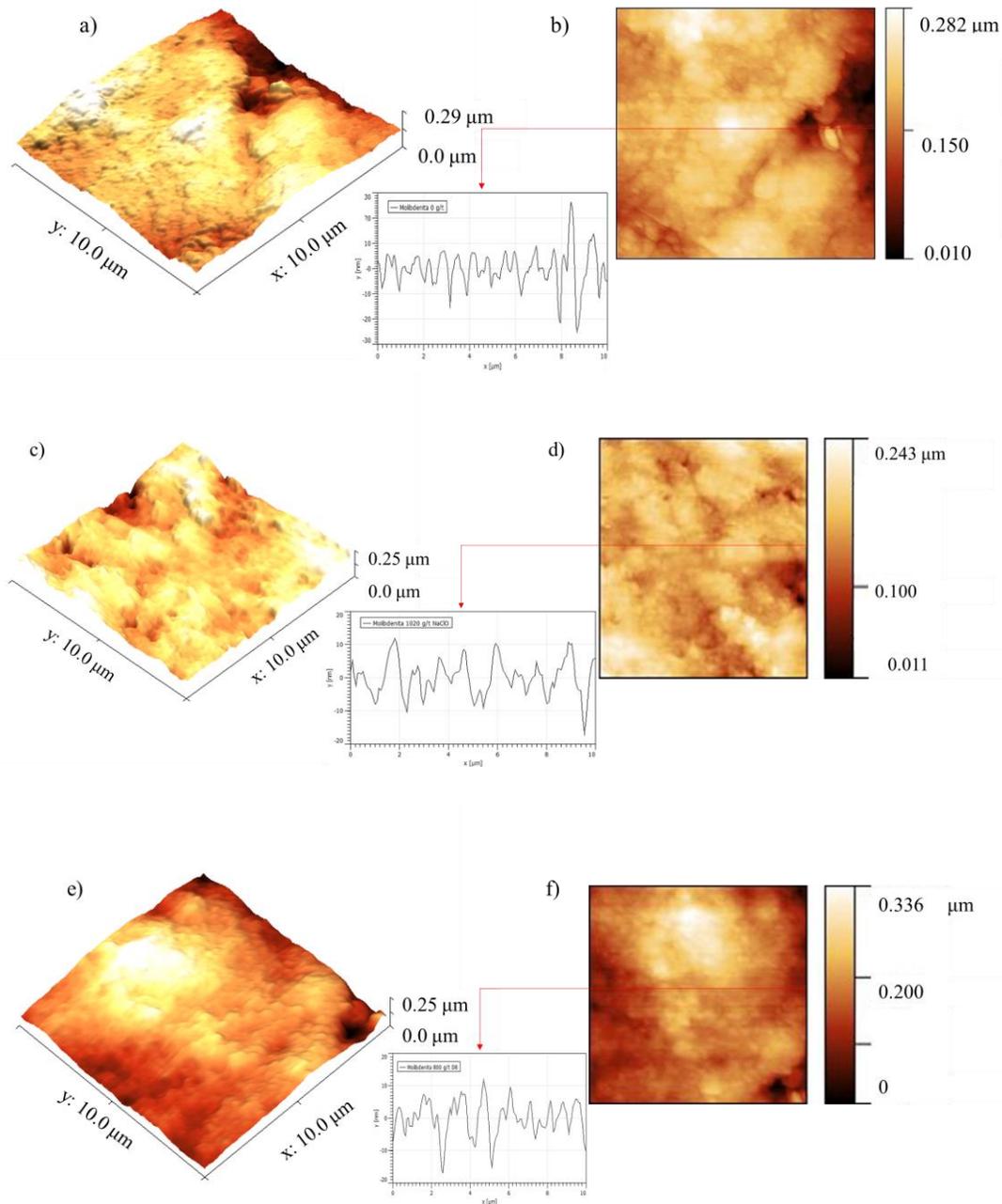
La Figura 58 a) exhibe que la superficie de  $\text{MoS}_2$  a pH 8 presenta una ligera rugosidad, con una RMS de 44.28 nm. La Figura 58 b) revela el perfil de línea con una rugosidad media de 4.98 nm y una rugosidad RMS de 7.09 nm.

La Figura 58 c) no muestra cambios aparentes en la superficie de  $\text{MoS}_2$  por acondicionamiento con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ ; de hecho, la RMS disminuye a 37.20 nm. En el perfil de líneas (Figura 58 d) se tiene un valor medio de la rugosidad de 4.91 nm y una rugosidad cuadrática media de 7.14 nm, estos valores son similares a los observados en el blanco lo que indica que el  $\text{NaClO}$  no tiene efecto sobre la superficie de  $\text{MoS}_2$ .

Después del tratamiento con 800 g/t de D8, en la Figura 58 e), se observa que la superficie de la  $\text{MoS}_2$  no tiene cambios aparentes en RMS ya que sólo aumentó ligeramente a 51.86 nm, valor cercano al blanco. Sin embargo, el perfil de línea (Figura 58 f) tiene una disminución ya que el valor medio de rugosidad fue de 4.28 nm y la rugosidad cuadrática media de 5.50 nm; este comportamiento sugiere que no existiría una adsorción significativa de depresor que modifique la superficie de  $\text{MoS}_2$ .

El efecto de la combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 se observa en la Figura 58 g); se evidencia que no hay formación agregados y la RMS se mantiene en un valor de

39.61 nm, cercano al obtenido para blanco y 1020 g/t de NaClO, lo que también apunta a que la combinación de agente oxidante y depresor no afecta la superficie de MoS<sub>2</sub> de manera significativa. El perfil de líneas (Figura 58 h) tiene un valor medio de la rugosidad de 6.07 nm y una rugosidad cuadrática media de 7.54 nm.



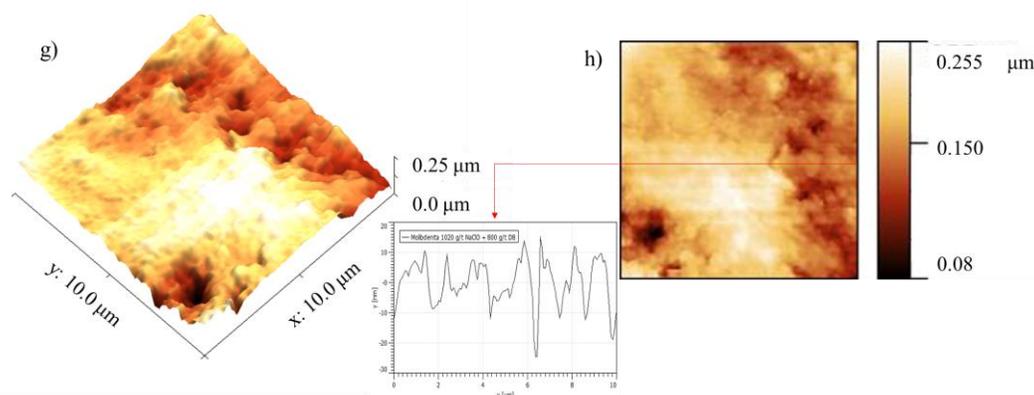


Figura 58. Imágenes AFM ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) en 2D y 3D con un perfil de línea de la superficie de  $\text{MoS}_2$  a pH 8. a) y b) blanco; c) y d) 1020 g/t  $\text{NaClO}$  ; e) y f) 800 g/t D8; g) y h) 1020 g/t  $\text{NaClO}$  + 800 g/t.

De los resultados obtenidos para calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ), en presencia de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  (Figuras 55–58, incisos c y d), se estableció que se forman agregados distribuidos heterogéneamente debido a la oxidación superficial promoviendo el carácter hidrofílico del mineral y aumentando la rugosidad RMS; estos agregados pueden ser atribuidos a la formación de hidróxidos de Cu y Fe como se propuso a través de FTIR.

Cuando se tiene la interacción de 800 g/t de D8 con  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  (Figuras 55–58, incisos e y f), se observan agregados y protuberancias distribuidas heterogéneamente debido a la adsorción del depresor, estos agregados presentan mayor tamaño para  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{FeS}_2$ , lo que está en relación con los resultados de ángulo de contacto (Anexo 6) respecto a una mayor adsorción sobre  $\text{CuFeS}_2$ .

Para la combinación 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 (Figuras 55–58, incisos g y h) se determinó que el aumento en la rugosidad en  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , es debido a la formación de especies de carácter hidrofílico producto de la oxidación y la adsorción, observando el mayor cambio para  $\text{Cu}_2\text{S}$ , que indicaría que esta combinación tendría un efecto preferencial sobre este mineral. Estos cambios superficiales coinciden con el aumento en  $q_t$  (Capítulo 5) y los cambios en las mediciones de  $E_m$  (Capítulo 4), que indicaron la formación de una capa superficial constituida de productos de oxidación y diferentes complejos de Cu y Fe sobre la superficie no oxidada, y probablemente sobre la superficie oxidada, afectando la interfase.

### 6.3 Caracterización por XPS de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita.

Los resultados de Em, EIS, UV-visible y AFM muestran una adsorción del depresor en ausencia y presencia de 1020 g/t de NaClO modificando la superficie y el carácter hidrofóbico natural de los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , y sin cambios importantes en la hidrofobicidad de la  $\text{MoS}_2$ . Para respaldar los mecanismos propuestos, con EIS, se realizaron pruebas de XPS para analizar el estado químico de los minerales con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8.

La Figura 59 muestra los espectros XPS de alta resolución de Cu 2p y Fe 2p para  $\text{CuFeS}_2$ , los espectros fueron ajustados utilizando el doblete  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ .

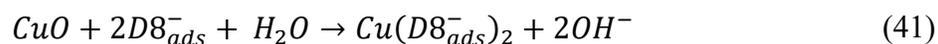
La Figura 59 a) muestra el espectro Cu 2p de  $\text{CuFeS}_2$  natural a pH 8. Los picos Cu  $2p_{3/2}$  localizados a 931.22 y 932.62 eV relacionados a Cu en  $\text{CuFeS}_2$ , y 933.92 eV corresponde a óxido de cobre, CuO (Suyantara *et al.* 2018). Estos resultados confirman que la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  fue ligeramente oxidada durante el acondicionamiento a pH 8.

La deconvolución del espectro Cu 2p después del tratamiento de oxidación con 1020 g/t de NaClO, Figura 59 b), muestra la presencia de 3 picos ubicados en: 931.73 eV, 933.25 eV y 935.74 eV, relacionados a Cu en  $\text{CuFeS}_2$ , CuO y CuS, respectivamente (Cao *et al.* 2024; Nefedov *et al.* 1980). La intensidad del pico asociado a Cu en  $\text{CuFeS}_2$  disminuye, lo que puede ser debido a que la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  se cubre de hidróxidos, cuya formación se propuso a través de Em, EIS y al cambio superficial observado con AFM. El pico ubicado a 938.05 eV no corresponde al entorno químico del mineral.

La Figura 59 c) corresponde a la deconvolución del espectro Cu 2p después de la interacción de  $\text{CuFeS}_2$  con 800 g/t de D8: se observan tres picos, en 931.13 eV y 932.43 eV relacionados a Cu en  $\text{CuFeS}_2$ , 933.56 eV y 934.63 eV asociados a CuO y  $\text{Cu(OH)}_2$ . El CuO es termodinámicamente menos estable que el  $\text{Cu(OH)}_2$ , por lo que el diagrama Eh-pH (Figura 25) sólo muestra las especies de hidróxido; no obstante, la interacción con el depresor permite la existencia del CuO.

El espectro correspondiente a 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, Figura 59 d), exhibe la presencia de CuO y  $\text{CuSO}_4$ , a energías de enlace de 934.93 y 936.89 eV; CuO con una menor intensidad y área bajo la curva que las especies correspondientes en los espectros de los

incisos b) y c), sugiriendo una menor concentración de éstas. Este cambio puede ser debido a la formación de complejos de Cu con el depresor a partir de las especies CuO, a través de la reacción (41), disminuyendo la intensidad de los picos asociados a estas especies. Sin embargo, también es necesario resaltar que la presencia de la especie hidrofóbica CuSO<sub>4</sub> podría alterar el efecto hidrofílico y disminuyendo el efecto depresor de la combinación de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8.



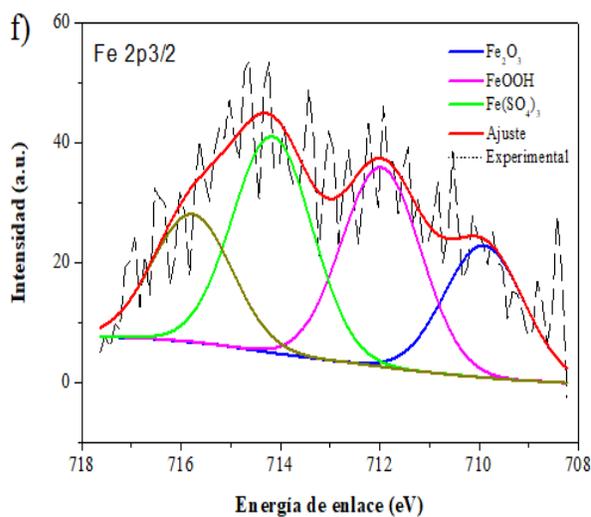
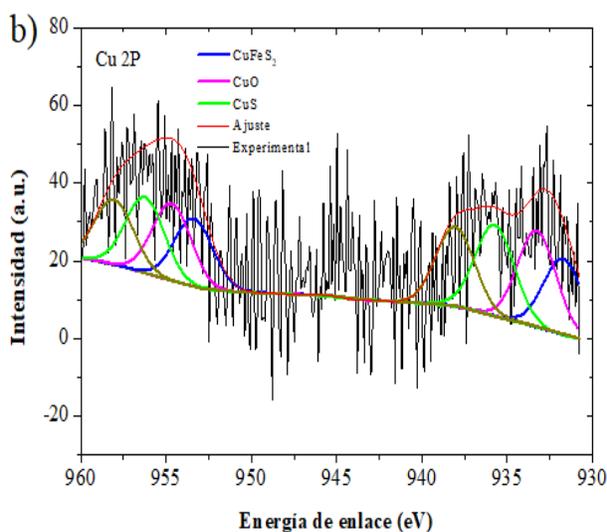
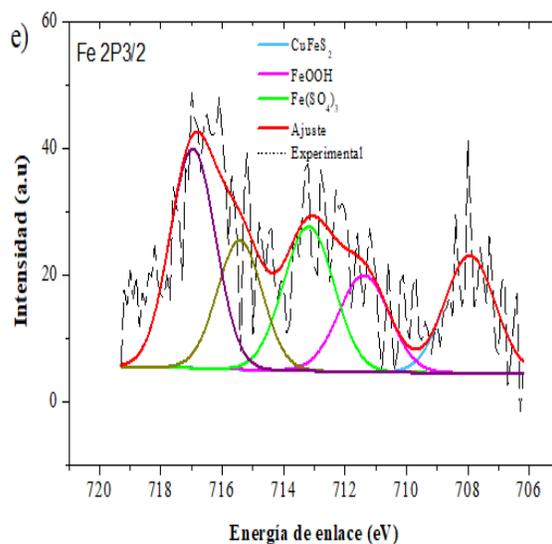
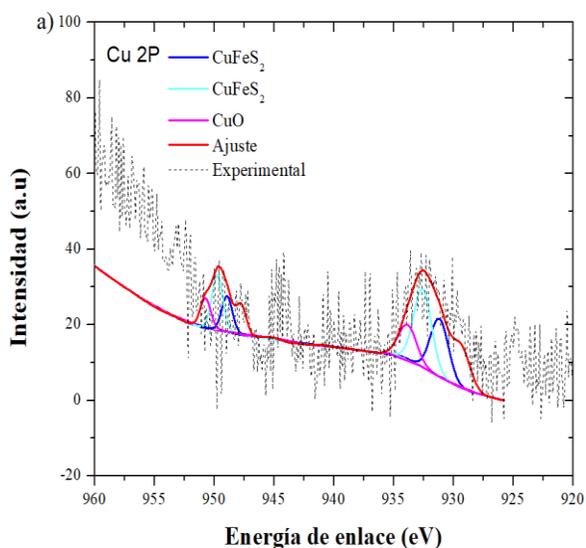
El espectro de Fe 2p 3/2 de la Figura 59 e) corresponde al blanco de CuFeS<sub>2</sub>, donde se observa un pico de Fe3/2 ubicado a 707.93 eV asociado a Fe en CuFeS<sub>2</sub> y dos picos ubicados en 711.38 y 713.18 eV asociados a oxihidróxidos de hierro (FeOOH) y sulfato de hierro (Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Adicionalmente aparecen dos picos ubicados en, 715.43 y 716.96 eV que no corresponden al entorno químico. La presencia de las especies FeOOH y Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> indica que la muestra pudo ser ligeramente oxidada durante el acondicionamiento a pH 8.

El inciso 59 f) muestra la deconvolución del espectro después de la oxidación con 1020 g/t de NaClO. Se aprecia que el pico a 709.90 eV, asociado a óxido mixto de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tiene una menor intensidad con respecto a la señal de 59 e). Esto es debido al tratamiento oxidante ya que aparecen 3 picos adicionales, ubicados a 711.97, 714.16 y 715.77 eV, asociados a FeOOH, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y el ultimo pico ubicado a 715.77 eV no pertenece al entorno químico. (Mills y Sullivan, 1983; Suyantara *et al.* 2018). A excepción del Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, las especies FeOOH y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están relacionadas con el mecanismo propuesto a través EIS, a través de las reacciones (14) y (25), así como a el cambio superficial observado en AFM.

La Figura 59 g) corresponde a la deconvolución después de la interacción con 800 g/t de D8, donde el pico asociado a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (709.52 eV) presenta una menor intensidad que la de 59 f), lo es debido a la adsorción de depresor. También aparecen tres picos, en 711.1, 712.5 y 714.1eV, asociados a FeOOH y Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Grano *et al.* 1997). Aparecen 3 picos adicionales, ubicados a, 715.5, 717.3 y 719.4 eV, los cuales no pertenece al entorno químico.

La presencia de estas especies sugiere que la adsorción de depresor se llevaría a cabo en la superficie no oxidada de  $\text{CuFeS}_2$  a través de las reacciones (27) y (28) propuestas con EIS.

El espectro para la combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 (Figura 59 h) muestra que el pico asociado a Fe en  $\text{CuFeS}_2$  en 706.43 eV tiene una menor intensidad que la de 59 e) (blanco) y 59 f) ( $\text{NaClO}$ ), lo que es debido al tratamiento oxidante y adsorción del depresor. Los picos ubicados en 709.17, 711.19 y 713.25 eV asociados a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  tienen una posición similar al inciso f) lo cual indica una adsorción del depresor Orfom® D8 sobre la superficie oxidada de  $\text{CuFeS}_2$ . Adicionalmente aparecen dos picos ubicados en, 715.34 y 717.62 eV que no corresponden al entorno químico.



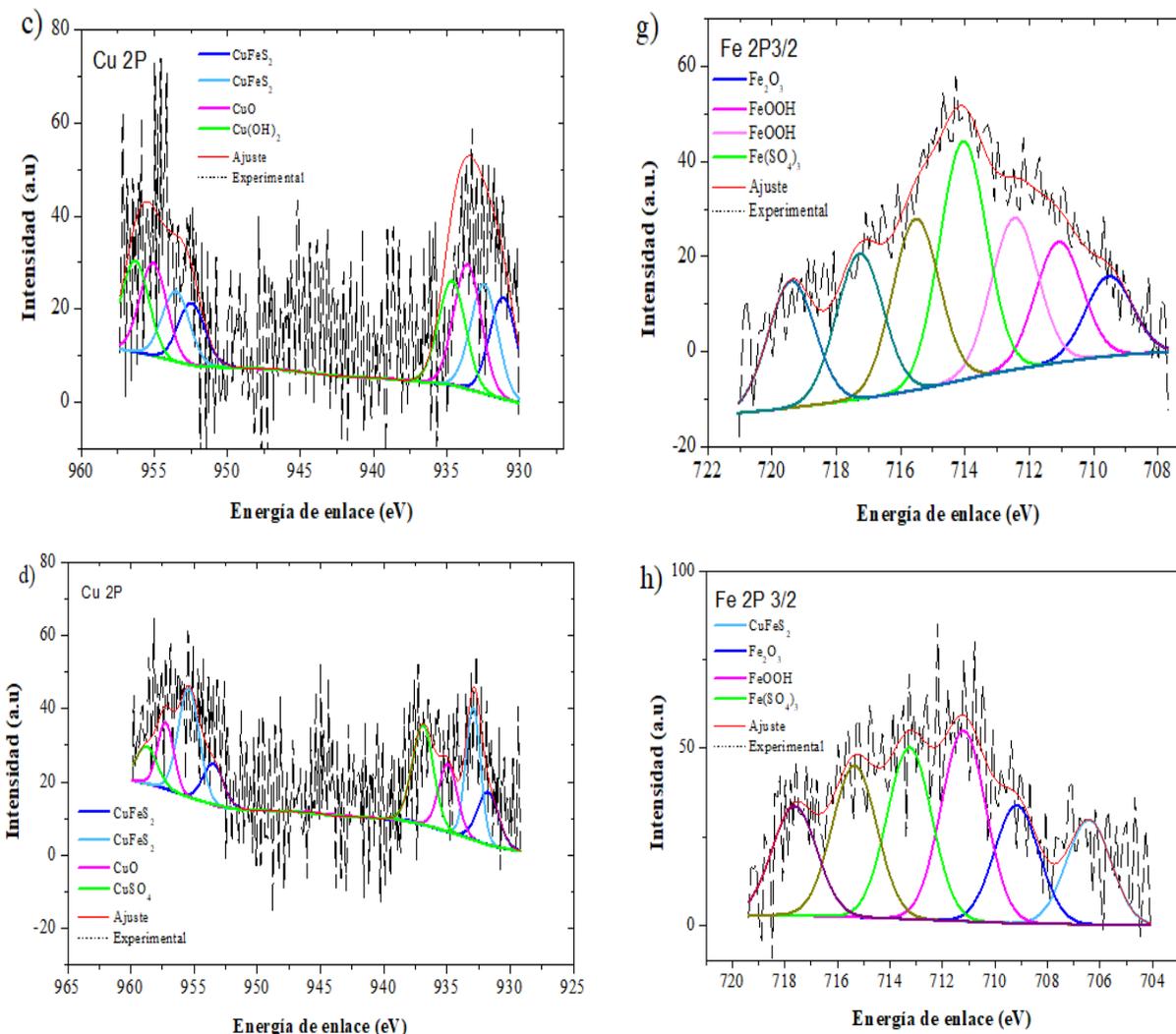
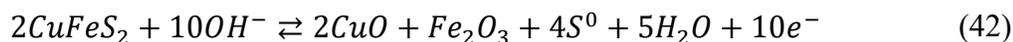


Figura 59: Espectros de XPS de Cu 2p y Fe 2p de muestras de calcopirita bajo diferentes condiciones a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8; d) y h) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

La Figura 60 a) de la deconvolución de S 2p de  $\text{CuFeS}_2$  muestra tres picos: en 161.09 eV asociado a el azufre superficial ( $\text{S}_2^{2-}$ ), en 163.08 eV que corresponde a polisulfuro  $\text{S}_n^{2-}$  y en 167.29 eV relacionado a sulfito  $\text{SO}_3^{2-}$  (Suyantara *et al.* 2018). Estas especies podrían formarse por una oxidación superficial durante la preparación de la muestra.

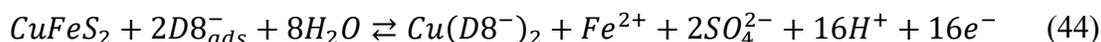
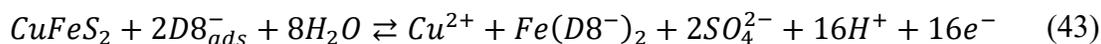
La posición de los picos S 2p para 1020 g/t de NaClO se muestra en la Figura 60 b). En presencia de NaClO se observa una menor intensidad para el pico de  $\text{S}_2^{2-}$ ; además, aparecen dos picos, ubicados en 164.34 y 163.30 eV, asociados a  $\text{S}^0$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (Hua *et al.* 2018). La

formación de azufre elemental podría ocurrir a través de la reacción (42) (Nicol, 2019) y la formación de sulfato es debido a la fuerte oxidación superficial, como fue propuesto a través de la reacción (25) en EIS.



Las posiciones de los picos de S 2p utilizando el depresor D8 se muestran en la Figura 60 c). En presencia de D8, la especie  $S_2^{2-}$  se presenta a 161.10 eV (Suyantara *et al.* 2018), la especie  $S^0$  a 164.60 eV (Zhao *et al.*, 2015). y 166.50 eV la especie  $SO_4^{2-}$  (Hua *et al.* 2018). La presencia de  $S^0$  indica la adsorción de depresor ya que es uno de los productos propuestos formados a partir de la interacción entre  $D8_{ads}^-$  y la superficie no oxidada de  $CuFeS_2$  para formar  $Cu(D8_{ads}^-)_2$  y  $Fe(D8_{ads}^-)_2$  a través de las reacciones (27) y (28). El proceso de adsorción del depresor explica el cambio en la rugosidad observada a través de AFM.

Para la combinación  $NaClO + D8$ , el espectro de la Figura 60 d) muestra que el pico 162.58 eV, correspondiente a la especie  $S_2^{2-}$ , tiene una menor intensidad con respecto a 60 a) (blanco) lo que puede ser relacionado a la oxidación superficial y adsorción del depresor. El pico relacionado con  $SO_4^{2-}$  está en una posición similar (168.10 eV) a la observada para 1020 g/t de  $NaClO$ , pero con menor intensidad, lo cual se debe a la adsorción del depresor previene la oxidación superficial, como se propuso a través de EIS y a través de las reacciones (43) y (44).

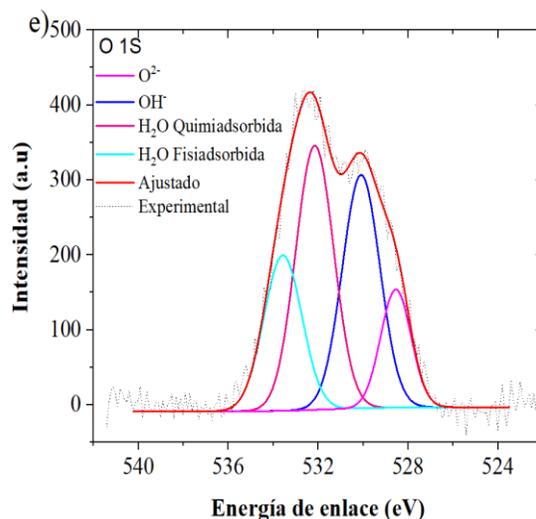
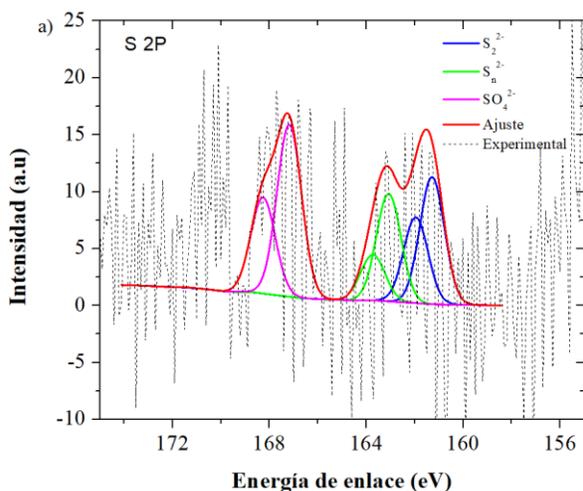


La Figura 60 e) muestra el espectro de O 1s de  $CuFeS_2$  natural a pH 8. Se observan cuatro picos: el primero en 528.53 eV que corresponde a  $O^{2-}$  de óxidos (Suyantara *et al.* 2018), el segundo en 530.07 eV asociado con  $OH^-$  (Bai *et al.* 2019), el tercero en 532.14 eV relacionado a  $H_2O$  quimiadsorbida (Zeng *et al.* 2024), y el cuarto en 533.63 eV que podría corresponder a  $H_2O$  fisiadsorbida (Russat *et al.* 1988).

El espectro correspondiente a la oxidación de  $\text{CuFeS}_2$  con  $\text{NaClO}$  se presenta en la Figura 60 f). Cuatro picos ubicados en 529.04, 530.79, 532.46 y 533.81 eV se presentan casi en la misma posición que en el blanco (Figura 60 e), pero con mayor intensidad; lo cual es asociado a la oxidación superficial por parte del  $\text{NaClO}$ , como se propuso a través de Em y EIS vía las reacciones (14),(23) y (42) para óxidos, así como (24) y (25) para hidróxidos.

En la Figura 60 g) se observa el espectro para 800 g/t de D8. Después de la adsorción del depresor existen cuatro picos ubicados en: 529.00, 530.48, 532.23 y 533.63 eV. La presencia de estos picos puede ser debido a una ligera oxidación superficial debido al medio en el cual se llevó el acondicionamiento de las muestras, pero que al añadir el D8 a la solución se inhiben o se frenan este proceso de oxidación, por la preparación de la muestra, debido a la adsorción del depresor. Esto explicaría porque los picos presentan una menor intensidad, con respecto al blanco (57 e).

La deconvolución de O 1s para  $\text{NaClO} + \text{D8}$ , Figura 60 h) muestra nuevamente cuatro picos, casi en la misma posición y con menor intensidad que para 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , ubicados en 528.99, 530.45, 532.28 y 533.82 eV. El cambio en la intensidad puede ser relacionado a la adsorción de depresor y formación de complejos de Cu y Fe sobre la superficie no oxidada, reacciones (27),(28), (43) y (44) y oxidada del mineral a través de las reacciones (29)-(32).



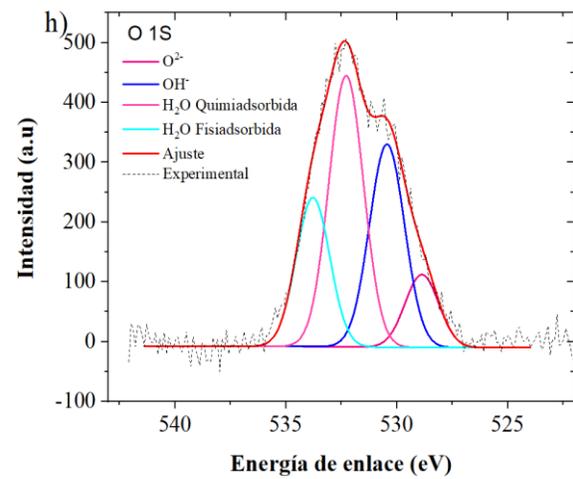
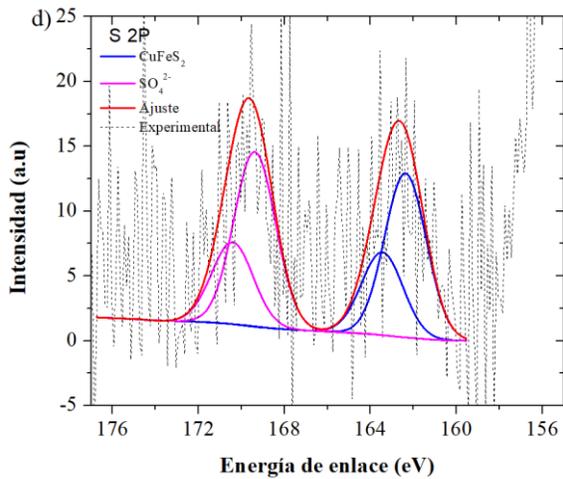
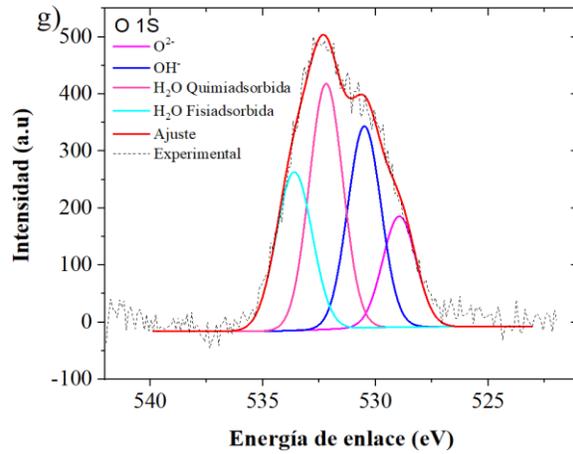
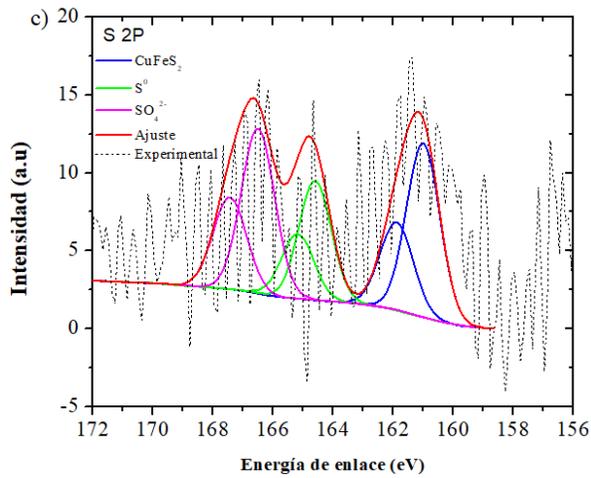
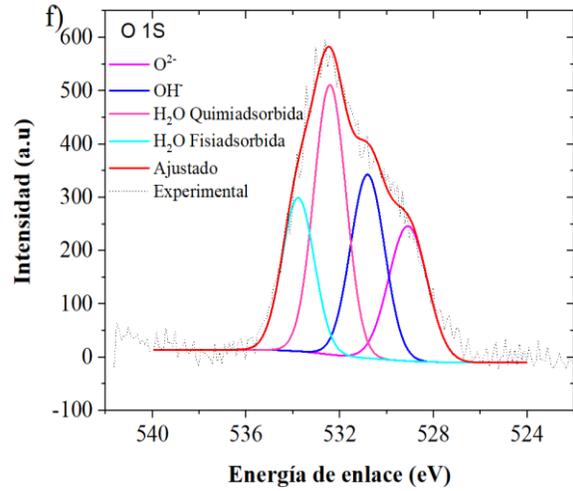
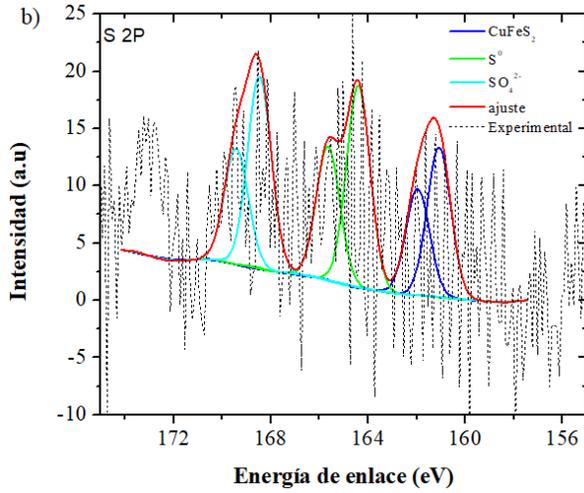


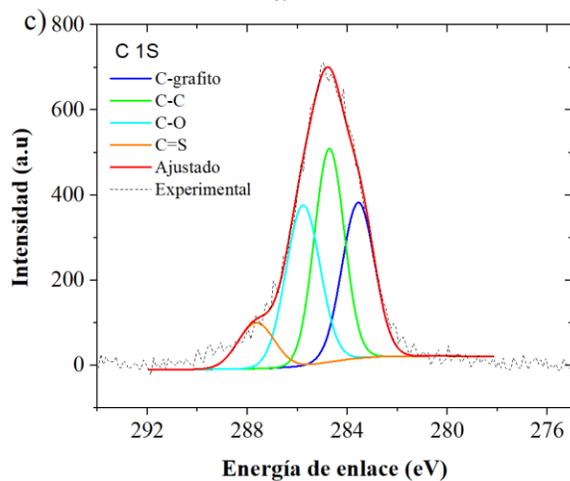
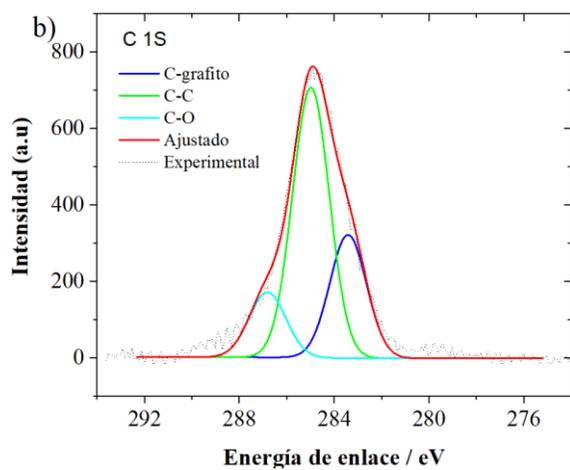
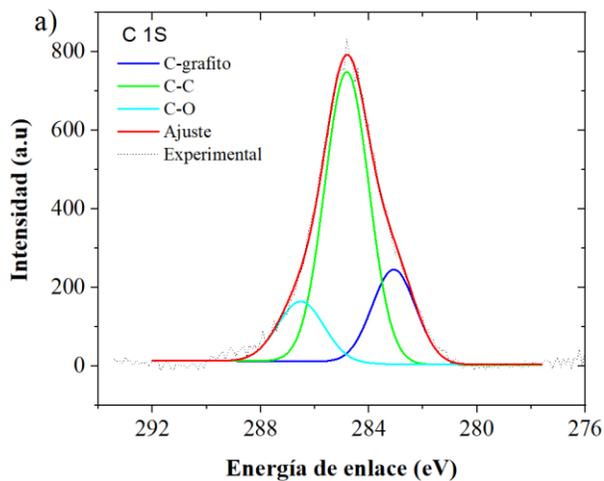
Figura 60: Espectros de XPS de S 2p y O 1s de muestras de CuFeS<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones. a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8; d) y h) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

Los espectros correspondientes a C 1s se muestran en la Figura 61. En el blanco (Figura 61 a) se ajustaron tres picos ubicados en 283.09, 284.79 y 286.53 eV. El pico a 283.09 eV se asignó a C-grafito, señal producida posiblemente por la cinta de grafito donde se montó la muestra (Lau *et al.* 1994). Las señales en 284.79 y 286.53 eV se asignaron a C-C y C-O, que pueden provenir de contaminantes del medio ambiente (Huang *et al.* 2024; Hu *et al.* 2021; Shu *et al.* 2020).

El espectro obtenido después de la oxidación con NaClO (Figura 61 b) exhibe tres picos ubicados a 283.43, 284.99 y 286.85 eV, energías de enlace e intensidad similares a las del blanco (Figura 61 a), por lo que son señales atribuidas a contaminación ambiental.

En presencia del depresor, en la Figura 61 c) se observan cuatro picos, un pico nuevo a 287.71 eV, y con ligero desplazamiento y menor intensidad los picos de 283.55, 284.69 y 285.79 eV. El pico a 287.71 eV está asociado con el grupo C=S (Jiang *et al.* 2023), correspondiente al tritio-carbonato que forma parte de la estructura del depresor D8, y a través del cual ocurre la adsorción y formación de complejos en la superficie mineral vía los mecanismos propuestos por EIS.

Para la combinación NaClO + D8 en la Figura 61 d) se observan cinco picos, cuatro ubicados en 283.12, 284.26, 285.25 y 288.32 eV con menor intensidad que la observada para 800 g/t de D8. El cambio químico más importante es la presencia de la especie C=S que confirma los resultados obtenidos por FTIR y AFM indicando que la adsorción de depresor D8 puede ocurrir en la superficie no oxidada y oxidada de CuFeS<sub>2</sub> a través de la formación de complejos de Cu y Fe, como se propuso en la sección de EIS.



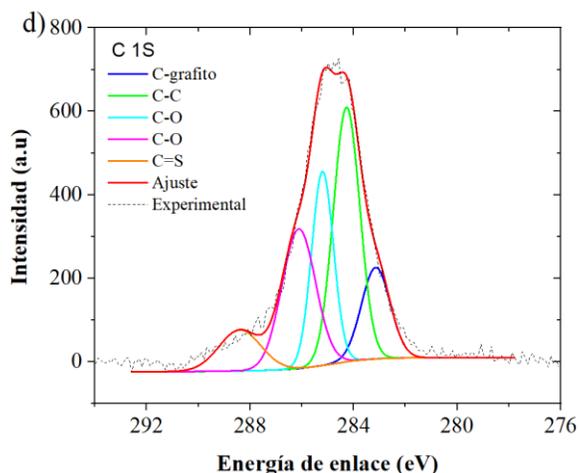


Figura 61: Espectros de XPS de C 1s de muestras de  $\text{CuFeS}_2$  bajo diferentes condiciones a) blanco; b) 1020 g/t NaClO; c) 800 g/t D8 y d) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

La Figura 62 muestra los espectros XPS de alta resolución de Cu 2p y S 2p  $\text{Cu}_2\text{S}$ , los cuales fueron ajustados utilizando el doblete 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>.

En la Figura 62 a) se presenta el espectro de a Cu 2p de  $\text{Cu}_2\text{S}$  natural a pH 8. Se observan dos picos ubicados a 927.82 y 930.49 eV que no pertenecen al entorno químico. Los picos de Cu 2p<sub>3/2</sub> ubicados en 932.80 eV y 935.10 eV corresponden a covelita ( $\text{CuS}$ ) y sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), respectivamente (Cao *et al.* 2024; Moimane *et al.* 2020). Estos resultados indican que la superficie de calcosita experimentó una ligera oxidación durante el acondicionamiento a pH 8 (Montoya *et al.* 2024).

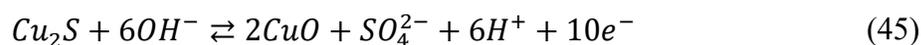
La deconvolución del espectro de Cu 2p, después del tratamiento de oxidación con 1020 g/t de NaClO (Figura 62 b), muestra 2 picos en 932.67 y 934.54 eV, relacionados a  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Berdakh *et al.* 2024; Cao *et al.* 2024). La presencia de estos picos revela que la superficie se oxida vía las reacciones (15)-(22), y se recubre de hidróxidos mediante las reacciones (15)-(16); efecto previsto a través del mecanismo propuesto por EIS, así como por los cambios superficiales observados en AFM.

En la Figura 62 c) se muestra la deconvolución del espectro de Cu 2p, después de la interacción de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con 800 g/t de D8, donde se observan picos a 931.32 y 933.74 eV correspondientes a  $\text{CuS}$  y  $\text{CuSO}_4$  (Cao *et al.* 2024). La presencia de sulfatos fue prevista en los diagramas Eh-pH, Figura 32 b).

Con respecto al espectro de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 (Figura 62 d), se observa la presencia de CuS, CuO y CuSO<sub>4</sub> con energías de enlace de 932.02, 933.82 y 935.62 eV, respectivamente; la presencia de estas especies se debe a la oxidación, adsorción del depresor D8 para formar complejos de Cu con D8 sobre la superficie no oxidada (reacciones 33 y 34), y con productos de oxidación del mineral mediante reacciones (32), (35) y (36).

La Figura 62 e) muestra la deconvolución de S 2p, con dos picos situados en 162.02 eV asociado a azufre superficial S<sup>2-</sup> y 165.82 eV correspondiente a azufre S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Berdakh *et al.* 2024); para CuS<sub>2</sub> a pH 8. A notar que el S<sup>2-</sup> puede presentarse en una región de 160–162.86 eV (Zhao *et al.* 2015). El S<sup>2-</sup> corresponde al azufre superficial del Cu<sub>2</sub>S y el S<sub>2</sub><sup>2-</sup> a algunos productos debido a una oxidación ligera, como se propone en EIS.

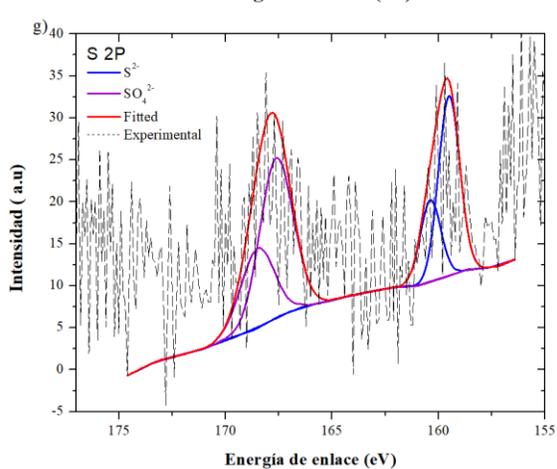
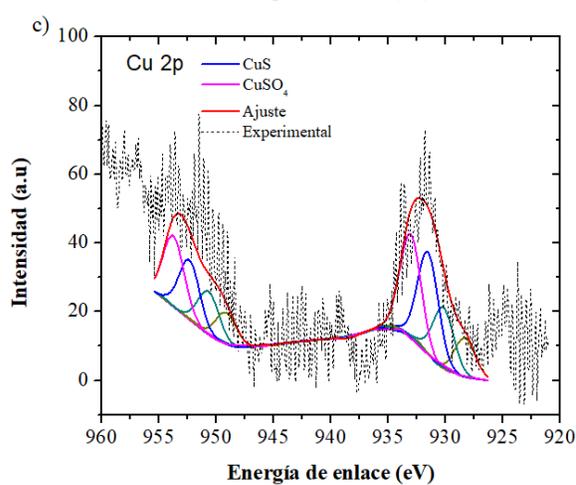
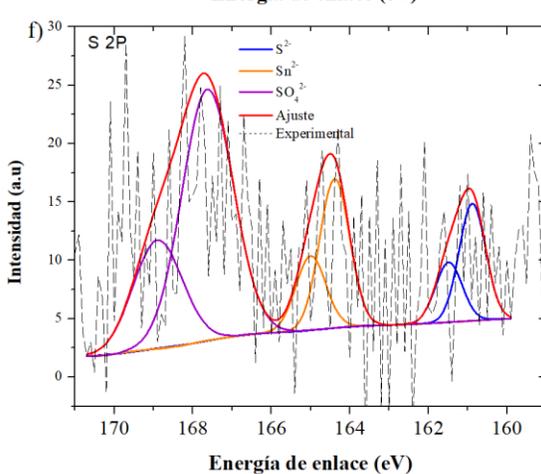
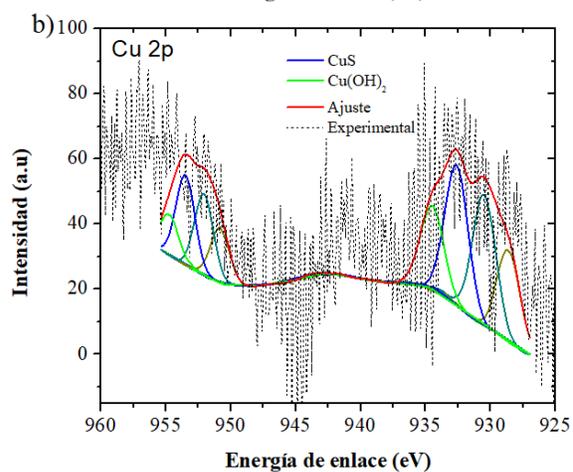
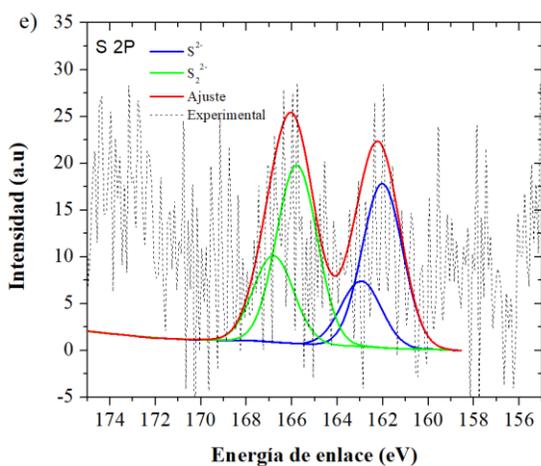
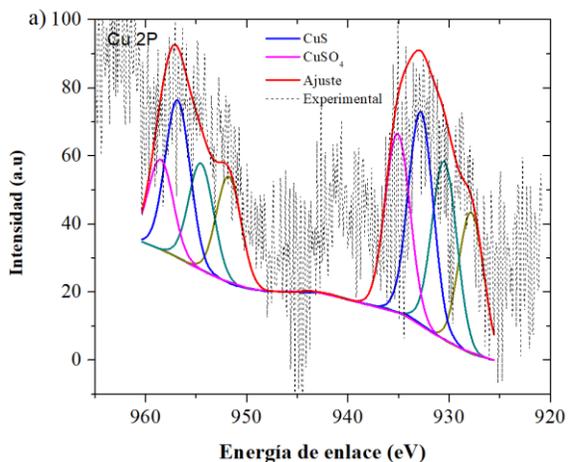
En la Figura 62 f) se evidencian las posiciones de los picos de S 2p después del tratamiento con 1020 g/t de NaClO. En medio de NaClO se tiene la presencia de 3 picos en: 160.86, 164.40 y 167.63 eV, asociados a S<sup>2-</sup>, S<sub>n</sub><sup>2-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; respectivamente (Suyantara *et al.* 2023). Estas especies se forman por la oxidación superficial inducida por el NaClO, como se sugiere en las reacción (16) propuesta en la sección 4.1 y a través de la reacción (45).



Los espectros de S 2p utilizando el depresor D8 se muestran en la Figura 62 g). En presencia del depresor, la especie S<sup>2-</sup> se observa a 160.40 eV y el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 167.59 eV (Suyantara *et al.* 2023). El pico asociado a S<sup>2-</sup> presenta una mayor intensidad con respecto al blanco (62 e), lo que sugiere una mayor concentración de azufre. Una mayor presencia de azufre puede ser relacionada a la adsorción del D8 a través del grupo tritiocarbonato (–CS<sub>3</sub>–) como fue establecido a través de FTIR y así como la formación de complejos de Cu-D8 mediante las reacciones (33) y (34) (Montoya *et al.* 2024). Este proceso de adsorción del depresor explicaría los cambios observados en la rugosidad medida por AFM.

En la Figura 62 d) se observa el espectro para NaClO + D8. Los picos a 160.52 y 161.86 eV, asociados a S<sup>2-</sup>, muestran mayor intensidad en comparación con los del blanco (62 e), debido a la formación de complejos de Cu-D8 mediante las reacciones (33) y (34); si bien la

oxidación superficial promueve la formación de CuS, la cual no impide la adsorción del depresor.



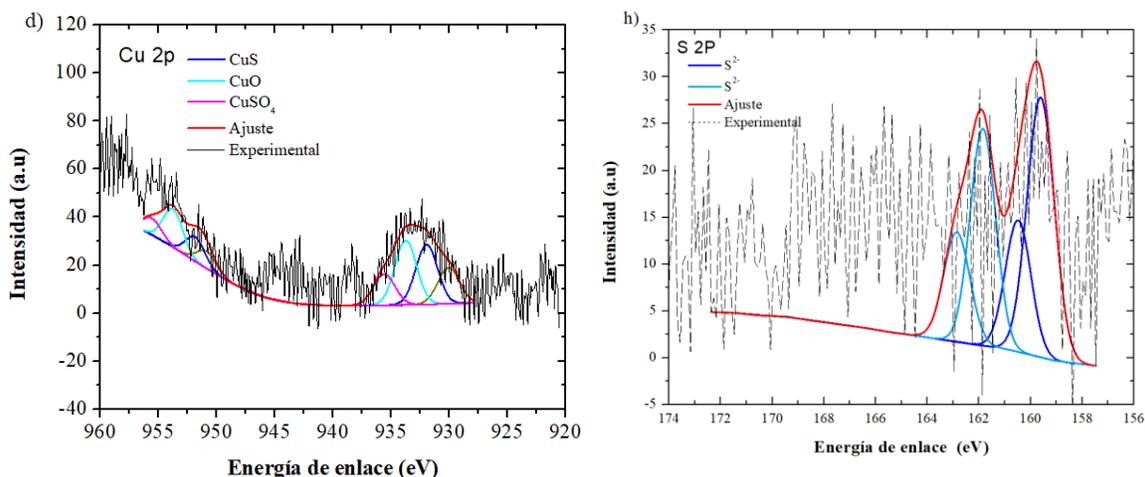


Figura 62: Espectros de XPS de Cu 2p y S 2p de muestras de Cu<sub>2</sub>S bajo diferentes condiciones. a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8; d) y h) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

La Figura 63 a) muestra el espectro correspondiente a O 1s de Cu<sub>2</sub>S natural a pH 8. Se observan dos picos: el primero en 529.69 eV que corresponde a O<sup>2-</sup> de óxidos (Suyantara *et al.* 2018); y el segundo ubicado a 532.62 eV relacionado con H<sub>2</sub>O quimiadsorbida (Zeng *et al.* 2024).

El espectro correspondiente a la oxidación superficial con NaClO se presenta en la Figura 63 b), donde se identifican tres picos en 526.78, 529.75 y 532.22 eV. Los dos últimos están casi en la misma posición que los observados en el blanco, pero el pico en 523.22 eV relacionado con H<sub>2</sub>O quimiadsorbida exhibe menor intensidad y el de 529.75 eV asociado a O<sup>2-</sup> muestra una intensidad mayor. Por otro lado, el primero (526.78 eV) corresponde a OH<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Wang *et al.* 2023), cuya presencia confirma la generación de Cu(OH)<sub>2</sub> vía la reacción (30). La presencia del pico a 529.75 eV, con una mayor intensidad, indica una oxidación del Cu<sub>2</sub>S y de Cu<sub>2</sub>S no estequiométrico para formar CuO, reacciones (19)-(22).

En la Figura 63 c) se presenta el espectro correspondiente a 800 g/t de D8, el cual exhibe tres picos en 529.65 eV asociado a O<sup>2-</sup>, 531.86 eV relacionado a OH<sup>-</sup> y 533.61 eV asociado a H<sub>2</sub>O quimiadsorbida con una intensidad baja respecto al blanco, lo cual puede deberse a que la adsorción del depresor y la formación de complejos de Cu inhiben la oxidación superficial debido a la preparación de la muestra.

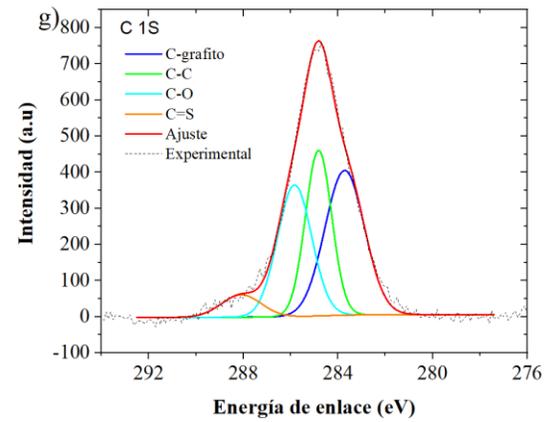
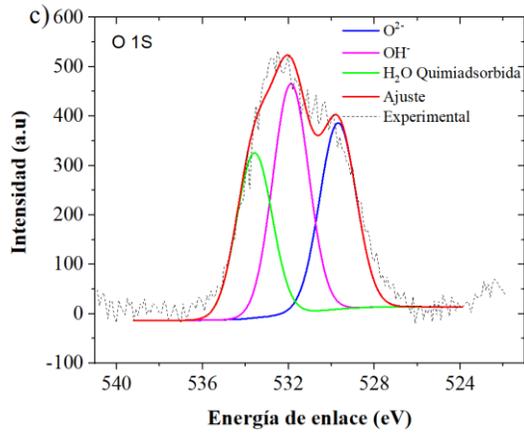
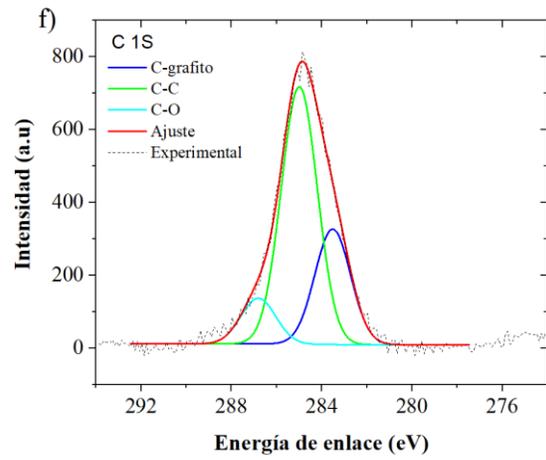
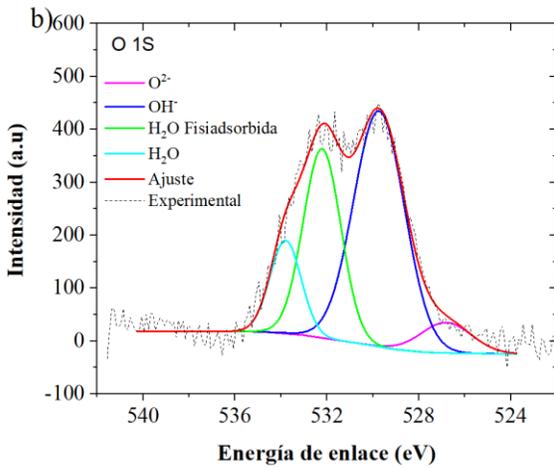
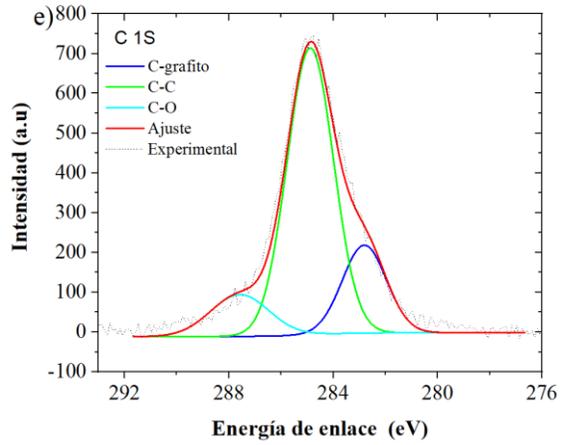
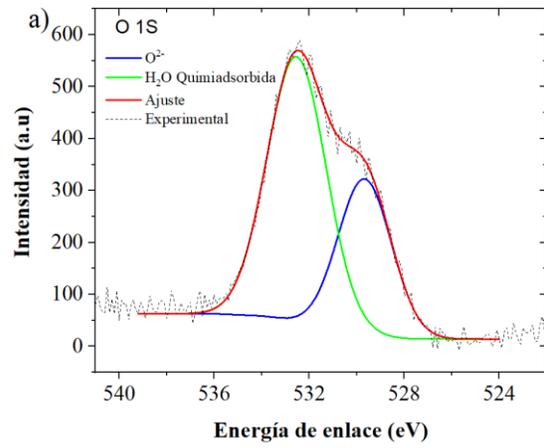
La deconvolución de O 1S para la combinación de reactivos NaClO + D8 se observa en la Figura 63 d), donde nuevamente aparecen tres picos casi en la misma posición, pero con menor intensidad que a 800 g/t de D8, ubicados en 529.22, 531.27, 532.28 y 533.02 eV. El cambio en la intensidad asociado a  $O^{2-}$  y  $OH^-$  puede relacionarse con la adsorción del depresor y la formación de complejos de Cu a través de las reacciones (33) y (34) inhibiendo o frenando la oxidación superficial del NaClO por la adsorción del Orfom® D8.

Los espectros de C 1s se presentan en las Figura 60. El blanco, Figura 63 e), presenta tres picos ubicados en 283.94, 284.87 y 287.69 eV. El pico a 283.94 eV se asignó al C-grafito, señal que proviene de la cinta de grafito utilizada para montar la muestra (Lau *et al.* 1994). Los picos a 284.87 y 287.69 eV se asignaron a C-C y C-O, relacionados a contaminantes ambientales (Huang *et al.* 2024; Hu *et al.* 2021; Shu *et al.* 2020).

En el espectro obtenido después de la oxidación con 1020 g/t de NaClO (Figura 63 f) se observan tres picos en: 283.50, 284.99 y 286.85 eV, con energías de enlace e intensidad similares a las del blanco, por lo que las señales son atribuidas a contaminación ambiental.

En presencia de 800 g/t de D8, en la Figura 63 g) se evidencian cuatro picos: los primeros tres ubicados a 283.69, 284.81 y 285.84 eV con un ligero desplazamiento y menor intensidad a los observados para el blanco, por lo que se asignaron a contaminación ambiental. El cuarto pico se ubica a 288.23 eV y es relacionado con el grupo C=S (Jiang *et al.* 2023), el cual forma parte de la estructura el tritio-carbonato y por donde ocurre la adsorción, como se estableció con FTIR, dando lugar a la formación de complejos en la superficie mineral mediante los mecanismos propuestos a través de EIS.

Para la combinación NaClO + D8, la Figura 63 h) revela cuatro picos similares, pero de menor intensidad a los de 800 g/t D8, ubicados en 283.69, 284.81, 285.84 y 288.18 eV. La presencia del grupo C=S (286.37 eV) representa el cambio químico más importante ya que este confirma la adsorción del depresor D8 que ocurriría sobre la superficie no oxidada y oxidada de  $Cu_2S$  como se propuso a través de las reacciones (33)-(36).



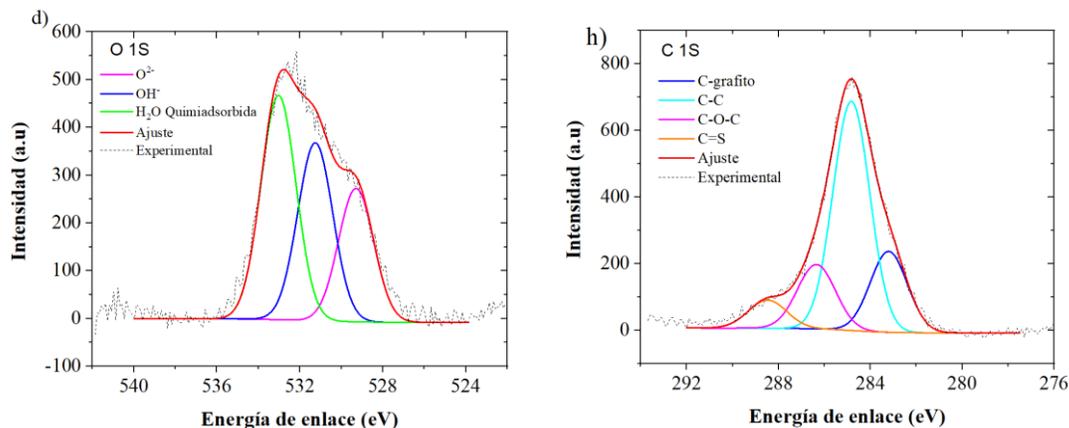
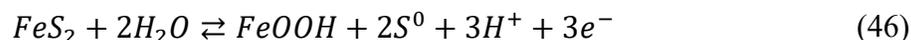


Figura 63: Espectros de XPS de O 1s y C 1s de muestras de Cu<sub>2</sub>S bajo diferentes condiciones. a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8; d) y h) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

La Figura 64 muestra los espectros de alta resolución de XPS de Fe 2p y S 2p para FeS<sub>2</sub>, estos espectros se ajustaron utilizando el doblete 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>.

La Figura 64 a) muestra el espectro correspondiente a Fe 2p<sub>2/3</sub>. Se detectaron tres picos, en 707.35 eV que se atribuyen a Fe<sup>2+</sup> correspondiente al estado químico en FeS<sub>2</sub> (Zhao *et al.* 2022; Luo *et al.* 2023), otro en 709.58 eV correspondiente a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zhao *et al.* 2022) y en 712.19 eV asociado a FeOOH producto de oxidación de la pirita (reacción 46, Urbano-Reyes *et al.* 2008). La presencia de estas especies de oxidación puede ser debido a una oxidación superficial durante la preparación de la muestra. También se detectaron tres picos ubicados a 715.59, 718.64 y 721.22 eV que no corresponden al ambiente químico evaluado.



En la Figura 64 b) se presenta el espectro después del tratamiento con 1020 g/t de NaClO, donde los picos en 707.20 y 708.87 eV son asociados a Fe<sup>2+</sup> de FeS<sub>2</sub> presentando una menor intensidad que la del blanco. Este comportamiento es debido al tratamiento oxidante ya que aparece un pico en 711.80 eV relacionado a FeOOH y en 714.85 eV asociado a FeSO<sub>4</sub> (Siriwardene y Cook, 1985; Jiang *et al.* 2023). También se pueden observar 3 picos

adicionales ubicados en 717.43, 719.34 y 721.34 que no corresponden al entorno químico o que corresponden al doblete de los picos asociados a  $\text{Fe}^{2+}$ .

En presencia del depresor D8 (Figura 64 c) se observan 2 picos, uno ubicado en 706.93 eV, el cual está asociado a  $\text{Fe}^{2+}$  de pirita, dos picos en 710.42 y 711.64 eV relacionado con Fe(III)-O/OH (Zhao *et al.* 2022). La especie  $\text{FeOOH}$  puede formarse antes de la adición del depresor, como se observó para el sistema blanco; no obstante, la propuesta hecha a través de FTIR es que una vez que se adiciona el depresor, éste puede inhibir o frenar esta oxidación superficial. A 713.42 eV se observa un pico asociado a  $\text{FeSO}_4$ , además se observan dos picos adicionales a 716.98 y 718.94 que no pertenecen al entorno químico.

El espectro correspondiente a la combinación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t de D8 (Figura 64 d) muestra la presencia de tres picos, los dos primeros en 707.95 eV asociado a  $\text{Fe}^{2+}$  en pirita, y en 709.83 eV relacionado con óxidos y/o hidróxidos de  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$ . Los picos ubicados en 712.09 y 713.84 eV son relacionados con  $\text{FeOOH}$  y  $\text{FeSO}_4$  (Siriwardene y Cook, 1985) respectivamente. Comparado el espectro de la combinación de reactivos con el de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ , se observa una menor intensidad en las señales asociadas a óxidos superficiales debido a la adsorción de depresor sobre la superficie oxidada a través de la reacción (40) y no oxidada a través de las reacciones (38) y (39). El pico ubicado en 716.73 eV no corresponde al entorno químico evaluado.

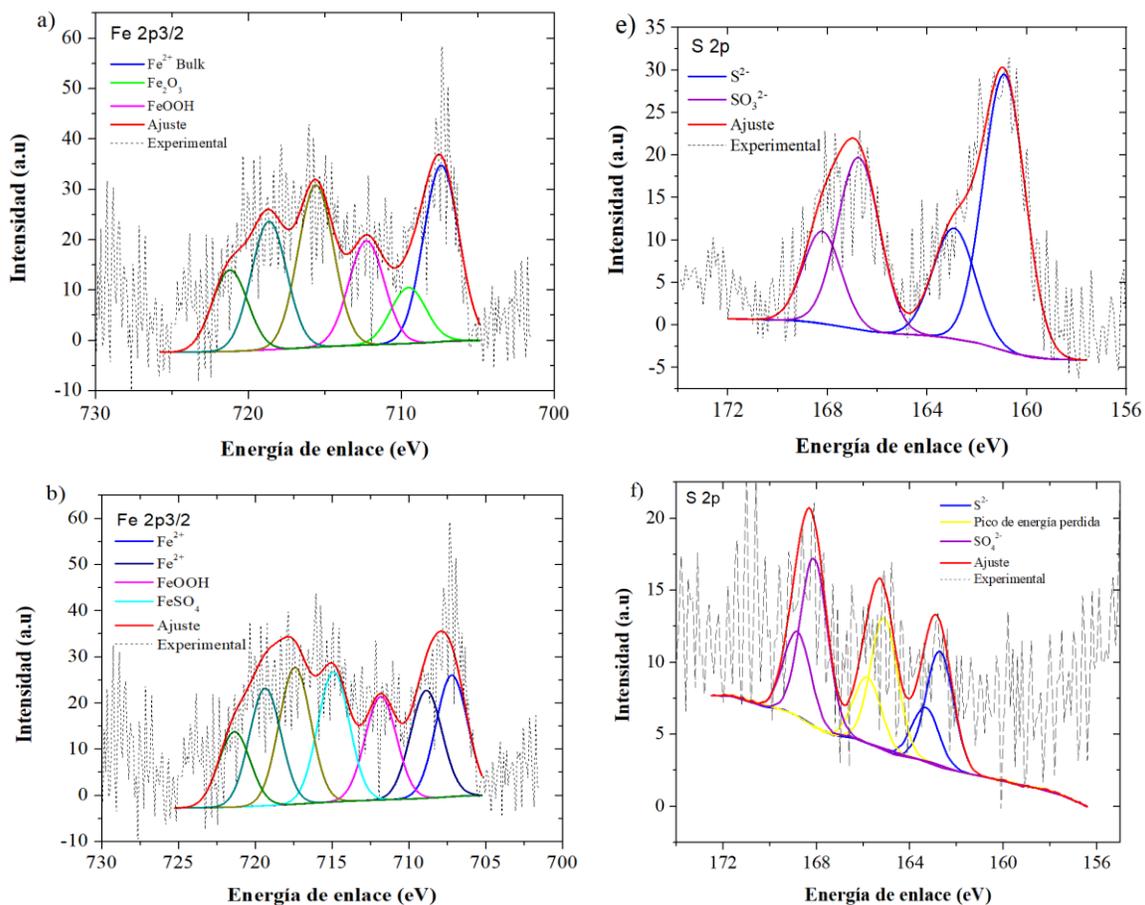
La Figura 64 e) correspondiente al espectro de S 2p, para  $\text{FeS}_2$  natural a pH 8, muestra un pico en 160.53 eV representando a  $\text{S}_2^{2-}$  superficial (Xian *et al.* 2015), y otro en 166.26 eV asociado a especies de sulfito  $\text{S}_3^{2-}$  (Luo *et al.* 2023). La presencia de  $\text{S}_n^{2-}$  puede ser producto de una alteración superficial debido a la preparación de la muestra.

La Figura 64 f) evidencia las posiciones de los picos de S 2p después del tratamiento con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$ . En medio de  $\text{NaClO}$  se tiene la presencia de tres picos en: 160.43, 163.11 y 168.45 eV, asociados a  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_n^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente (Xian *et al.* 2015; Luo *et al.* 2023). Las especies  $\text{S}_n^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se forman por la oxidación superficial inducida por el  $\text{NaClO}$ , como se sugiere a través de Em y EIS, a través de las reacción (17).

Las posiciones de los picos de S 2p para 800 g/t de D8 se muestran en la Figura 64 g). En presencia del depresor se observan 4 picos. Los picos en 160.45 y 162.54 eV son asociados

a la especie  $S_2^{2-}$ , el tercer pico en 166.83 eV corresponde a  $S_3^{2-}$  (Luo *et al.* 2023) y el cuarto pico ubicado en 168.51 eV es relacionado con  $SO_4^{2-}$  (Jiang *et al.* 2023). El pico asociado a  $SO_4^{2-}$  presenta una menor intensidad que la del blanco, este comportamiento se relacionaría a una oxidación es debido a la preparación de la muestra. La disminución de la intensidad del pico para  $S_2^{2-}$  corrobora la propuesta de la reacción (39), la cual muestra la adsorción del D8 sobre superficie de  $FeS_2$ .

En la Figura 64 h) se observa el espectro para la combinación de reactivos  $NaClO + D8$ . Los picos en 160.13 y 161.62 eV son asociados a  $S_2^{2-}$ . El pico ubicado a 165.63 eV es relacionado a  $S^0$  y los de 166.37 y 168.99 eV corresponden a  $SO_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$  respectivamente. La presencia de  $SO_3^{2-}$  sería un indicio de que la oxidación superficial debido al  $NaClO$  es disminuida por la adsorción del depresor a través de la formación de complejos de Fe con  $D8_{ads}^-$ .



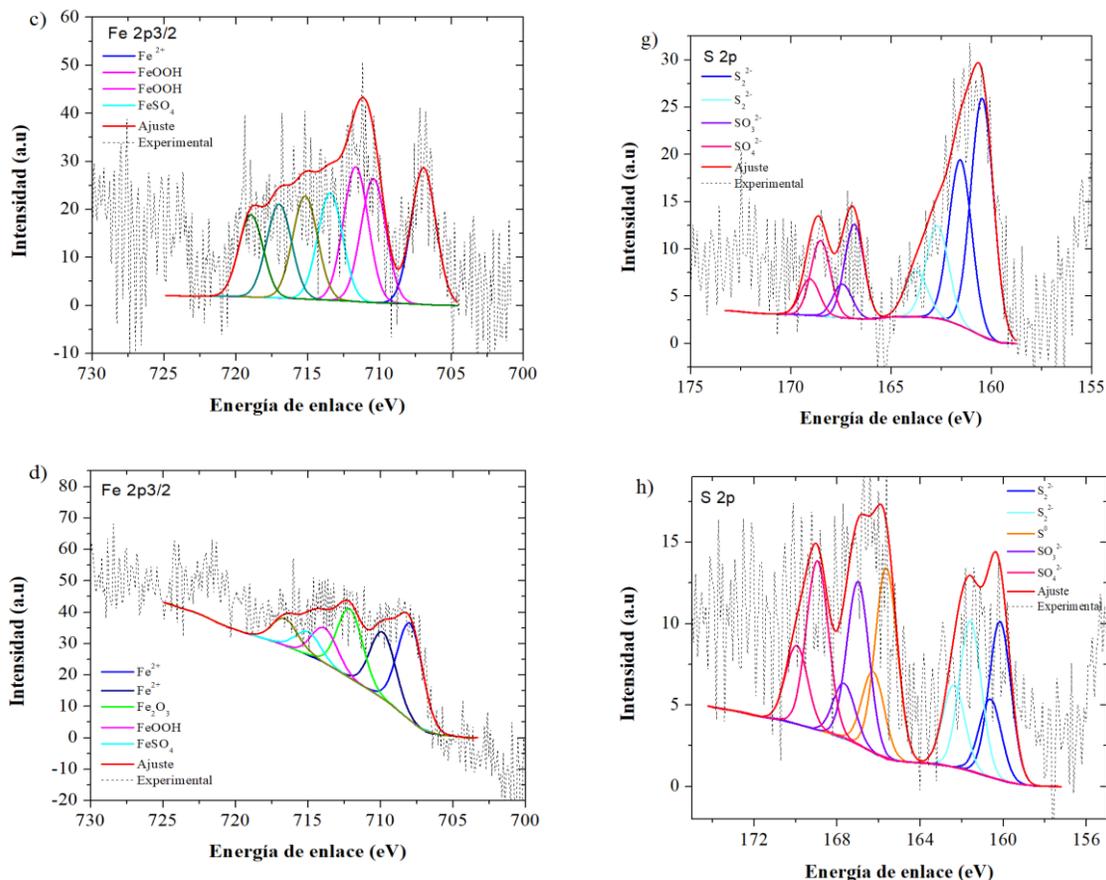


Figura 64: Espectros de XPS de Fe 2p y S 2p de muestras de FeS<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8 y d) y h) 1020 g/t NaClO+800 g/t D8.

La Figura 65 muestra los espectros de alta resolución de XPS de O 1s y C 1s, para FeS<sub>2</sub> a pH 8. La Figura 65 a) corresponde a O 1s donde se observan cuatro picos. Un pico está en 529.23 eV y representa O<sup>2-</sup> de los óxidos (Bai *et al.* 2019); otro en 531.02 eV asociado a OH<sup>-</sup> (Bai *et al.* 2019); el tercero en 532.60 eV que puede corresponder a H<sub>2</sub>O quimiadsorbida (Russat, 1988); y el cuarto en 534.13 eV correspondiente a agua en la superficie. La presencia de óxidos e hidróxidos superficiales puede ser debido a la preparación de la muestra.

El espectro de la oxidación superficial con NaClO se presenta en la Figura 65 b), donde se identifican tres señales: en 529.84 eV relacionado a O<sup>2-</sup>, en 531.84 eV asociado a OH<sup>-</sup>, y en 533.57 eV que corresponde a H<sub>2</sub>O fisiadsorbida. Los dos primeros picos están casi en la misma posición que los observados en el blanco, pero con mayor intensidad. La presencia de

estos picos con mayor intensidad se asocia a la oxidación superficial debido a la presencia de NaClO, como se propuso a través de Em y EIS, mediante las reacciones (17)-(37).

En la Figura 65 c) se muestra el espectro para 800 g/t de D8. Después de la adsorción del depresor permanecen tres picos ubicados en: 529.58 eV asociado a  $O^{2-}$ , 531.78 eV relacionado a  $OH^-$  y 533.49 eV vinculado a  $H_2O$  quimiadsorbida, lo cual puede deberse a que la adsorción del depresor y la formación de complejos de Fe inhiben la oxidación superficial propuesta como consecuencia de la preparación de la muestra.

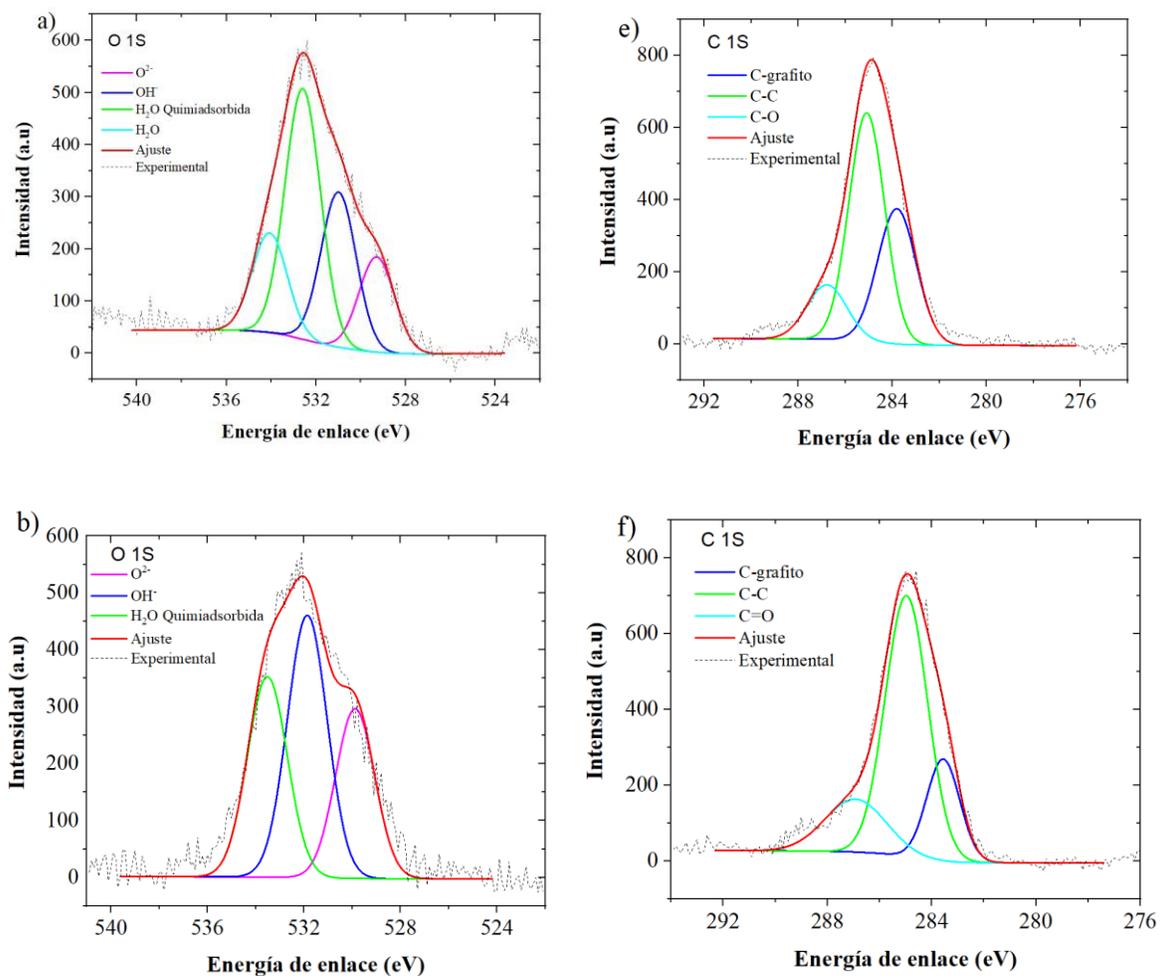
La deconvolución de O 1s para la combinación de reactivos NaClO + D8 se observa en la Figura 65 d), donde nuevamente aparecen cuatro picos, pero con menor intensidad que el blanco, ubicados en 528.42 eV, 530.23 eV, 532.11 eV y 533.63 eV. El cambio en la intensidad asociado a  $O^{2-}$  y  $OH^-$  puede relacionarse con la adsorción del depresor y la formación de complejos de Fe a través de las reacciones (26), (38), (39) y (40) inhibiendo o frenando la oxidación superficial debido a la adsorción de depresor.

En la Figura 65 e) se observan el espectro de C 1s para  $FeS_2$  natural a pH 8, donde se ajustan tres picos ubicados en 283.81, 285.05 y 286.81 eV. El pico en 283.81 eV se asignó a C-grafito, señal debido a la cinta de grafito donde la muestra fue colocada (Lau *et al.* 1994). Los picos en 285.05 y 286.81 eV se asignaron a C-C y C-O, que pueden provenir de contaminantes del entorno (Shu *et al.* 2020; Hu *et al.* 2021; Huang *et al.* 2024).

En el espectro obtenido después de la oxidación con NaClO (Figura 65 f) se observan tres señales en: 283.55, 284.93 y 286.92 eV, con energías de enlace e intensidad similares a las del blanco, por lo que son atribuidas a cinta de grafito y contaminación ambiental.

En la Figura 65 g) se muestra el espectro de 800 g/t de D8 depresor. Aquí se observaron cuatro señales, tres en 283.55, 284.81 y 286.12 eV y una nueva en 288.42 eV; las tres primeras se observaron en el blanco y el sistema de NaClO por lo que son contaminación ambiental y cinta de grafito. El nuevo pico en 288.42 eV representa el cambio químico más importante ya que está asociado con el grupo C=S (Jiang *et al.* 2023), que corresponde al tritio carbonato del depresor D8 y a través del cual se produce la adsorción y formación de complejos en la superficie de  $FeS_2$ . Estos resultados confirmarían que la adsorción del depresor D8 en la  $FeS_2$  es posible y que podría llevarse a cabo a través de la reacción (38).

Para la combinación de NaClO+D8 en la Figura 65 d) se observan cuatro picos, similares a los de 800 g/t D8, ubicados en: 283.17, 284.76, 286.32 y 288.61 eV. La presencia de la especie C=S (288.61 eV) confirma la adsorción del depresor D8 sobre la superficie no oxidada y oxidada de la pirita como se propuso a través de las reacciones (39) y (40).



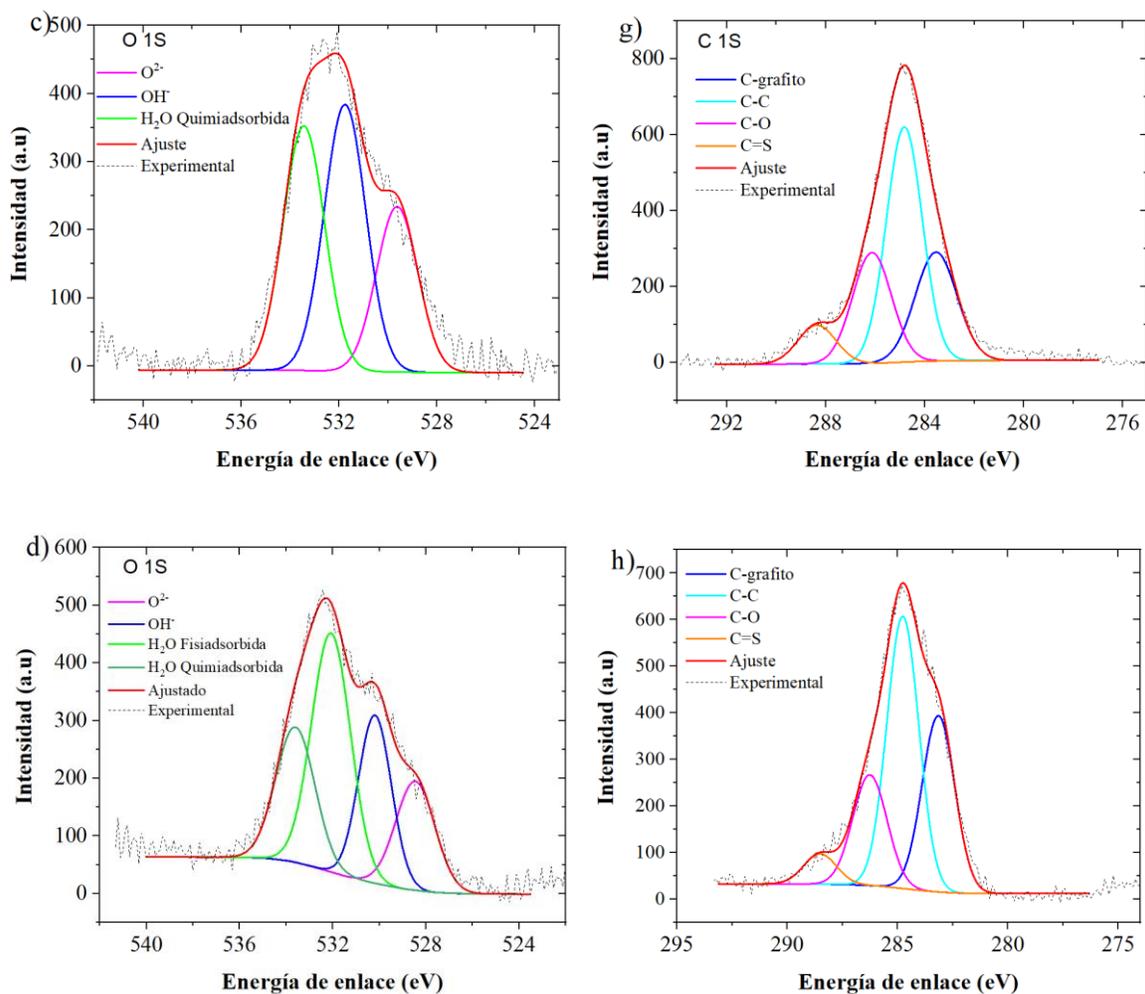
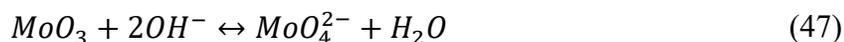


Figura 65: Espectros de XPS de O 1s y C 1s de muestras de FeS<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones. a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8; d) y h) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

También, se realizó un análisis de XPS para la molibdenita (MoS<sub>2</sub>) para determinar el efecto del depresor D8. La Figura 66 muestra los espectros de alta resolución de XPS de Mo 3d y S 2p.

En la Figura 66 a) se observan tres señales, las correspondientes a 230.50 y 227.42 eV se asignan a Mo 3d<sub>5/2</sub> y Mo 3d<sub>3/2</sub> y son de la especie MoS<sub>2</sub> (Tang *et al.* 2020). Y, el pico ubicado en 224.43 eV está asociado con S 2s de la molibdenita (Tang *et al.* 2020).

La Figura 66 b) es el espectro de MoS<sub>2</sub> después del tratamiento con 1020 g/t de NaClO, el cual evidencia cuatro picos. El de 202.93 eV está relacionado a S en MoS<sub>2</sub>, el de 227.45 eV es asociado a la especie MoS<sub>2</sub>, para 230.61 eV la señal corresponde a MoS<sub>2</sub>, y el de 235.22 eV es atribuido a MoO<sub>3</sub> (Fan *et al.* 2018); sin embargo, la baja intensidad del MoO<sub>3</sub> sugiere que la concentración de la especie en la superficie es baja, lo que también podría explicar el ligero cambio en la rugosidad observado a través de AFM (Figura 58). A través de las mediciones de Em y EIS se estableció que la oxidación de MoS<sub>2</sub> produce MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, vía la reacción (18). En el espectro de Mo 3d y O 1s es posible detectar MoO<sub>3</sub> debido a las condiciones de preparación de las muestras; es decir, dado que están sometidas a un ultra vacío y desgasificación, se elimina el exceso de humedad que puede contener OH<sup>-</sup>, por lo tanto, el MoO<sub>3</sub> es estabilizado, evitando la reacción (Peng *et al.* 2022) siguiente.



Sin embargo, para corroborar esta suposición se tendrían que realizar más pruebas de XPS, modificando las condiciones de oxidación.

Las posiciones de los picos de Mo 3d utilizando el depresor D8 se muestran en la Figura 66 c). En presencia de D8 se presentan tres picos similares a los observados en el blanco, los cuales están ubicados en 224.57, 227.35 y 230.49 eV, lo que sugiere que no hay efecto del depresor en la superficie mineral.

El espectro correspondiente a NaClO + D8 se muestra en la Figura 66 d) en el cual se observan cuatro picos similares a los observados para 1020 g/t de NaClO: 224.62 eV relacionado a S en MoS<sub>2</sub>, 227.42 eV asociado a la especie MoS<sub>2</sub>, 230.57 eV correspondiente a la especie MoS<sub>2</sub> y 233.76 eV atribuido a MoO<sub>3</sub>. La presencia de estos picos confirmaría que existe la oxidación de la superficie mineral debido al NaClO sin existir evidencia de la adsorción del depresor que modifique la superficie mineral.

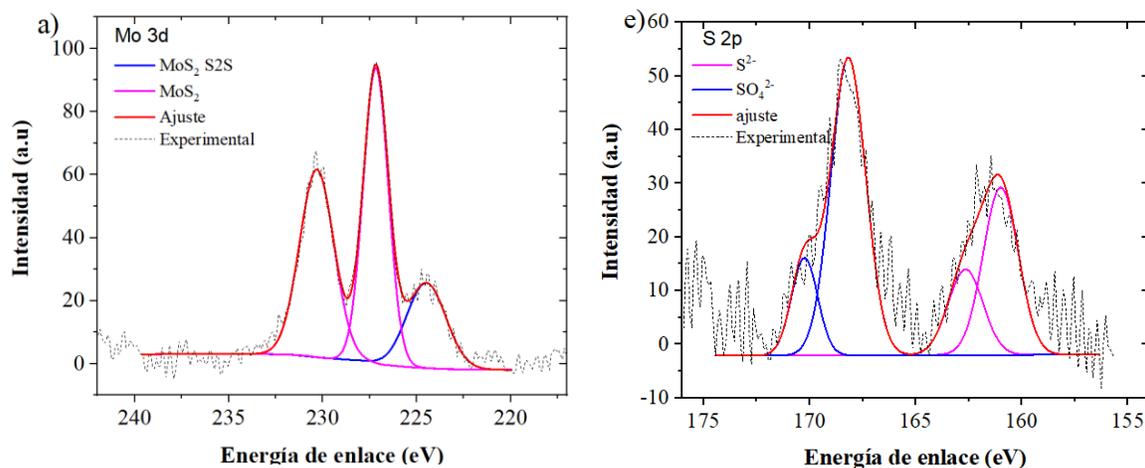
La Figura 66 e) correspondiente al espectro de S 2p para MoS<sub>2</sub> a pH 8 muestra un pico alrededor de 160.95 eV que representa el azufre S<sub>2</sub><sup>2-</sup> de MoS<sub>2</sub> y a 168.17 eV asociado a

especies de sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  (Wu *et al.* 2023), que se producirían debido a la oxidación superficial de la molibdenita debido a la preparación de la muestra.

En la Figura 66 f) se observan las posiciones de los picos de S 2p después del tratamiento con 1020 g/t de NaClO. Se observa la presencia de dos picos similares a los del blanco: en 161.01 y 168.35 eV, asociados a  $\text{S}_2^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente (Wu *et al.* 2023). Estas especies se forman por la oxidación superficial inducida por el NaClO, como se sugiere a través de Em y EIS vía la reacción (18).

La Figura 66 g) muestra el espectro para 800 g/t de D8, donde un pico se ubica a 162.23 eV que representa el azufre superficial  $\text{S}_2^{2-}$  y a 169.47 eV asociado a especies de sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ . La presencia de estos picos en una posición similar a la del blanco y 1020 g/t de NaClO indicaría que el depresor no afecta el ambiente químico para  $\text{MoS}_2$ .

En la Figura 66 h) se presenta el espectro para la combinación de reactivos NaClO + D8. Los picos a 161.28 eV asociado a  $\text{S}_2^{2-}$  y 168.35 eV relacionado a  $\text{SO}_4^{2-}$  están presentes. La presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  sería un indicio de que la oxidación superficial debido al NaClO sigue ocurriendo aun y en presencia de depresor, lo que confirmaría que no existe adsorción de depresor sobre la superficie de  $\text{MoS}_2$ .



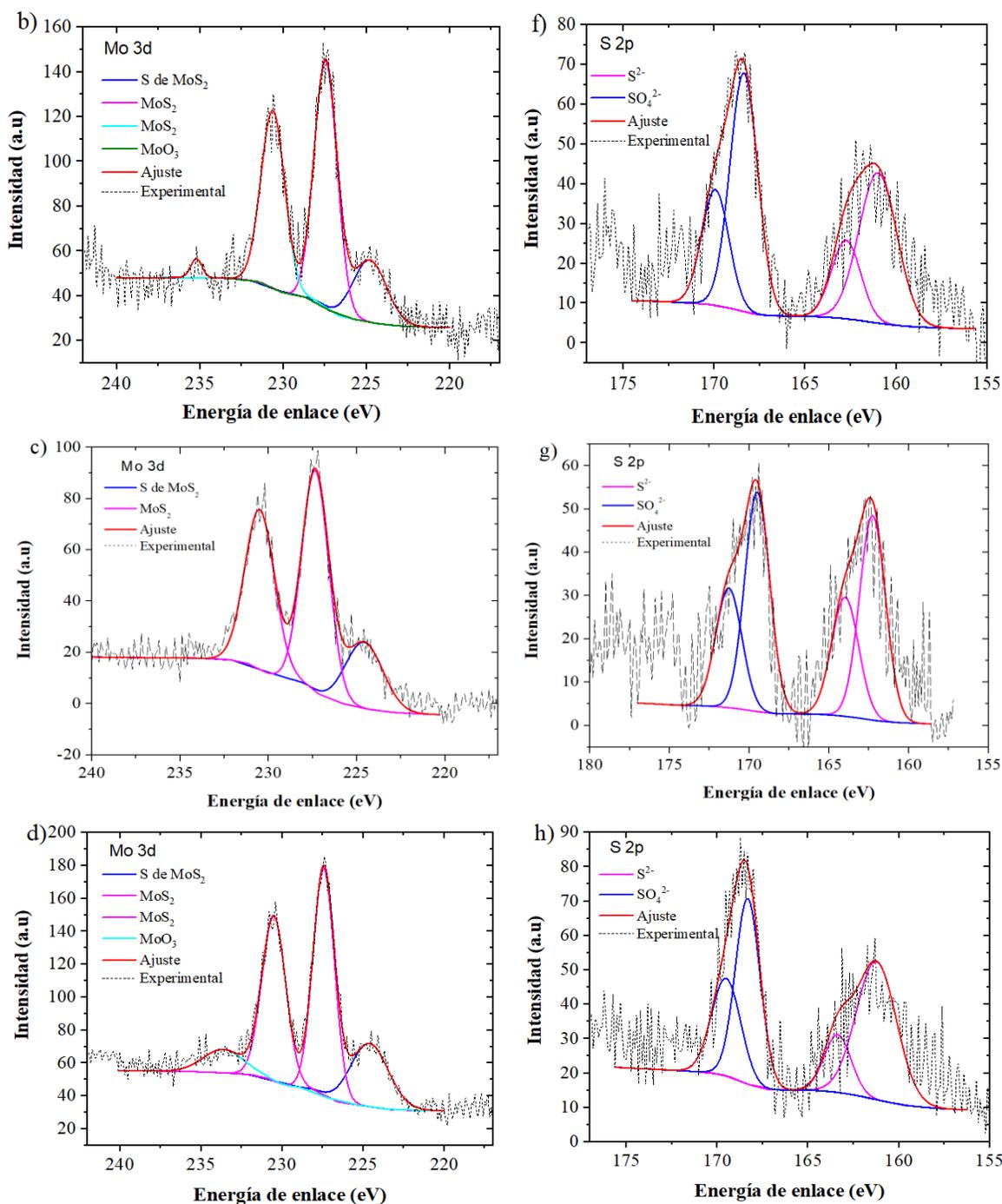


Figura 66: Espectros de XPS de Mo 3d y S 2p de muestras de MoS<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones, a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8; d) y h) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

En la Figura 67 a), para los espectros de O 1s de MoS<sub>2</sub> a pH 8, se observan dos picos: en 529.86 eV correspondiente a O<sub>2</sub><sup>-</sup> de óxidos y 532.77 eV relacionado con oxígeno en la

especie  $\text{SO}_4^{2-}$  (Zeng *et al.* 2024). Estos picos evidencian una posible oxidación superficial del mineral durante la preparación de la muestra.

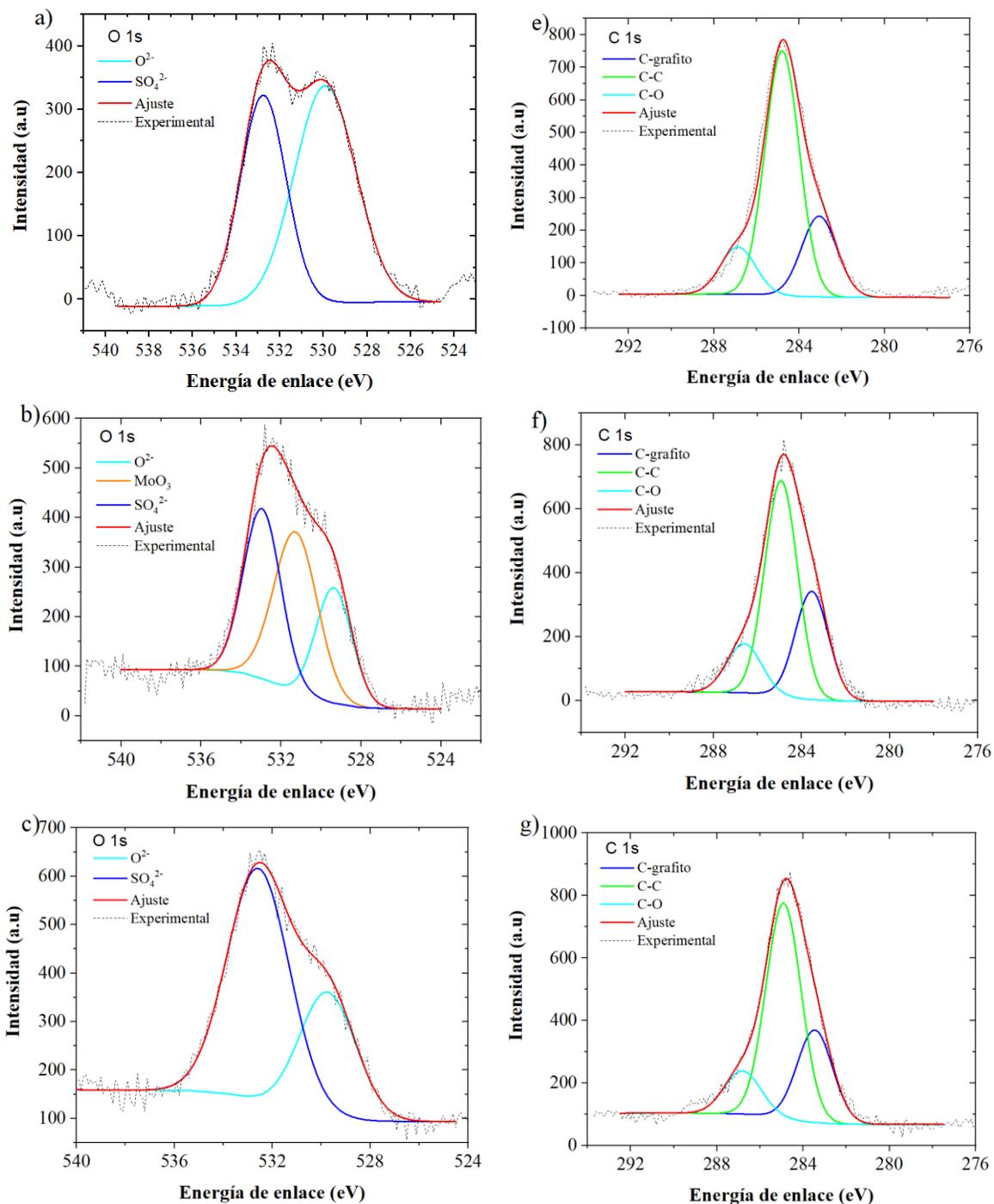
Los espectros obtenidos con 1020 g/t de NaClO (Figura 67 a) muestran la presencia de dos picos similares a los obtenidos en el blanco: en 529.60 y 532.96 eV asociados a  $\text{O}_2^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente. Además, se presenta una señal nueva en 531.29 eV asociada a oxígeno en  $\text{MoO}_3$  (Hirajima *et al.* 2018; Tang *et al.* 2020). La presencia de esta especie, como en los espectros para Mo 3d, abriría la posibilidad de que la reacción (18) procedería con la formación de la especie intermedia  $\text{MoO}_3$ .

El espectro de la interacción con 800 g/t de depresor se observa en la Figura 67 c). Dos picos son ubicados en una posición similar a los del blanco: en 529.73 y 532.60 eV, relacionados a  $\text{O}_2^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , respectivamente. Este comportamiento, como fue comentado en los espectros para S 2p, es asociado con la oxidación del mineral por manejo de la muestra.

El espectro para la combinación de NaClO + D8 se muestra en la Figura 67 d), donde se presentan tres picos, en posiciones similares a los de 1020 g/t de NaClO: en 529.60, 531.29 y 532.96 eV, los cuales están relacionados a  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; respectivamente. La presencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  confirma que la oxidación del mineral se lleva a cabo incluso en presencia de depresor, sin que éste inhiba o retarde el proceso, efecto contrario al observado para los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ . Se debe de señalar que la presencia de la especie  $\text{MoO}_3$  no es relevante para un cambio superficial ya que la baja intensidad del  $\text{MoO}_3$  sugiere que la concentración de la especie en la superficie es baja y con los estudios de EIS, FTIR y AFM no se encontró evidencia de dicha especie por lo que se espera que en las pruebas de microflotación y flotación batch no exista un cambio considerable en la recuperación de  $\text{MoS}_2$ .

Los espectros de C 1s blanco ( $\text{MoS}_2$  natural en solución de pH 8), 800 g/t de depresor, 1020 g/t de NaClO y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 se muestran en la Figura 67. Para todas las condiciones de análisis (Figuras 63 e-63 h) se presenta un espectro similar; es decir, se presentan tres picos ubicados en 283.64, 285.05 y 287.11 eV. El pico en 283.64 eV se asignó a C- grafito, la cual es una señal debida a la cinta de grafito donde se montó la muestra (Lau *et al.* 1994). Los picos en 285.05 y 287.11 eV se asignaron a C-C y C=O, indicando la presencia de contaminación ambiental en la superficie del mineral (Huang *et al.* 2024). Es

importante señalar que, para los espectros de la Figura 67 f) y Figura 67 h), la MoS<sub>2</sub> no presenta el cambio químico más importante que indique la adsorción del depresor, el cual es la presencia del pico asociado a C=S, lo que confirma la propuesta hecha a través de Em, EIS, FTIR y AFM de que no existe una adsorción del depresor sobre la superficie de MoS<sub>2</sub>.



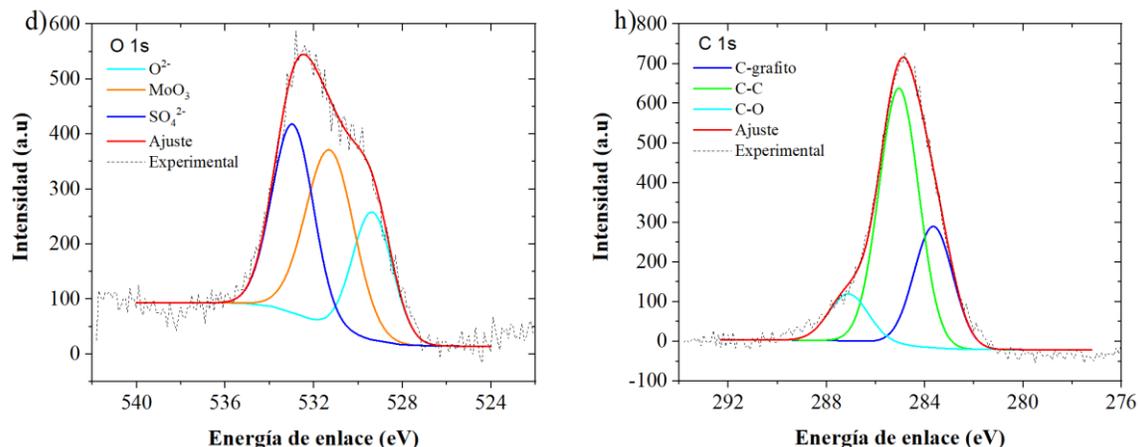


Figura 67: Espectros de XPS de O 1s y C 1s de muestras de MoS<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones. a) y e) blanco; b) y f) 1020 g/t NaClO; c) y g) 800 g/t D8; d) y h) 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8.

Es importante señalar que en los espectros de los blancos de las muestras minerales de CuFeS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S y MoS<sub>2</sub> presentaron una señal de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, especie que sería un indicio de alteraciones superficiales las cuales fueron señaladas como producto de la manipulación y/o preparación de las muestras para el análisis XPS. Para evitar estas alteraciones se puede seguir el procedimiento de Smart *et al.* (1991), el cual consiste en purgar con nitrógeno el contenedor donde se encuentren almacenadas las muestras para posteriormente sellarlo y congelarlo, con el fin de impedir posibles reacciones y por lo tanto alteraciones superficiales. Después de un descongelamiento, las partículas finas de la muestra se deben eliminar por sonicación/decantación con agua desionizada, eliminando después la solución. Luego, la suspensión se coloca en un espectrómetro y se evapora el agua sin contacto con aire. Este protocolo, o una variante, ha sido utilizado en estudios sobre sulfuros minerales y su interacción con reactivos de flotación, combinándose con técnicas de liofilización o congelación rápida para retener especies volátiles. Sin embargo, el tratamiento ultrasónico y la eliminación de partículas finas pueden resultar en la pérdida de características del mineral. Por lo tanto, aún se necesitan procedimientos correctos para muestreo y manejo de dispersiones minerales para la exploración con XPS.

A partir de los resultados de los espectros XPS de alta resolución para CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S y FeS<sub>2</sub>, se puede concluir que después del tratamiento oxidante con NaClO se observó la formación de las especies hidrofílicas: Cu(OH)<sub>2</sub>, FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y las especies

hidrofóbicas  $S^0$  y  $CuS$ . Algunas de estas especies fueron previstas a través de las mediciones de Em, diagramas E-pH y los mecanismos de reacción propuestos con EIS en el capítulo 4.

Usando 800 g/t de D8 para  $CuFeS_2$ ,  $Cu_2S$  y  $FeS_2$ , se identificó la señal correspondiente a la especie C=S asociada con el tritio-carbonato ( $-CS_3^-$ ), la presencia de esta especie coincide con los resultados obtenidos a través de FTIR y los cambios en la rugosidad observados en AFM.

Para la combinación de  $NaClO + D8$  se observa una menor intensidad en los picos de las especies de carácter hidrofílico sugiriendo inhibición parcial de la oxidación debido a la posterior adsorción del depresor, ya que la señal asociada C=S sigue observándose, corroborando la adsorción del depresor sobre los sitios no oxidados por el  $NaClO$  y abriendo la posibilidad de la adsorción sobre la superficie oxidada, a través de los mecanismos propuestos en la sección 4.4. de EIS. Estos resultados coinciden con la presencia de bandas asociadas a hidróxidos y óxidos superficiales observadas en FTIR, así como a los cambios en la topografía y rugosidad observados con AFM. La detección de la formación de especies superficiales de carácter hidrofílico y adsorción de depresor, sobre la superficie de los minerales  $CuFeS_2$ ,  $Cu_2S$  y  $FeS_2$ , señala que es posible una etapa de oxidación superficial y posterior adsorción del depresor, lo que indica que se puede esperar un carácter hidrofílico que promovería la depresión de los minerales  $CuFeS_2$ ,  $Cu_2S$  y  $FeS_2$  en el proceso de flotación, sin afectar de manera significativa la hidrofobicidad del mineral  $MoS_2$ .

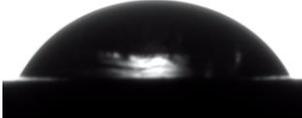
### **6.4 Mediciones de ángulo de contacto de calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita.**

El ángulo de contacto fue medido sin y con 1020 g/t de  $NaClO$ , 800 g/t de D8 y la combinación de ambos reactivos a pH 8, condiciones establecidas a partir de estudios electroquímicos. En la Tabla 14 se observa que, el ángulo de contacto de calcopirita sin depresor fue de  $58.87^\circ$ , este valor sugiere un ligero carácter hidrofóbico; además, este valor es cercano al reportado por Wang *et al.* 2022 y Suyantara *et al.* 2018b.

Cuando se hace un tratamiento oxidante con 1020 g/t de  $NaClO$  se observa una disminución en el ángulo hasta  $13.41^\circ$ , indicando que el carácter del mineral es hidrofílico, lo que es debido a los óxidos formados, de acuerdo con los resultados del Capítulo 6.3 (XPS), por las condiciones que favorece el agente oxidante, es decir la formación de diferentes especies de

carácter hidrofílico como hidróxidos de Cu y Fe. Cuando el mineral está en contacto con 800 g/t de depresor, el ángulo también disminuye, hasta un valor de 28.39°. Esta disminución, menor a la observado con NaClO, indica la adsorción del depresor D8 lo que confiere al mineral un carácter hidrofílico, como se ha propuesto a partir de los estudios anteriores. Además, los cambios en el ángulo de contacto están en correlación con lo observado en las mediciones de potencial mixto (valores catódicos) y, por lo tanto, se puede esperar una disminución en la recuperación del mineral en las pruebas de microflotación y flotación bulk. La combinación de un tratamiento preoxidante mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO y posterior dosificación de 800 g/t de D8 promueven una disminución en el ángulo de contacto hasta un valor de 25.21°, esta disminución es ligeramente menor a la observada cuando se dosifica 800 g/t de D8, por lo que se puede esperar en las pruebas de microflotación una mayor depresión de calcopirita cuando se hace el tratamiento preoxidante y la dosificación de depresor D8.

Tabla 14. Mediciones de ángulo de contacto de calcopirita antes y después del acondicionamiento con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de depresor D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de depresor D8 a pH 8.

condiciones	ángulo (grados)	imagen de gota
sin reactivos	58.87	
1020 g/t de NaClO	28.39	
800 g/t de D8	13.41	
1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8	25.21	

En la Tabla 15 se observa que el ángulo de contacto de calcosita sin depresor fue de 60.52°, valor que sugiere que el mineral posee un ligero carácter hidrofóbico, lo cual está en relación con lo reportado por Matsuoka *et al.* 2020.

Al llevar a cabo el pretratamiento oxidante mediante 1020 g/t de NaClO, el ángulo de contacto disminuye a 27.81°, esta disminución revela que el carácter del mineral es hidrofílico debido a los óxidos superficiales formados (Capítulo 6.3 XPS); además, este comportamiento sugiere que es posible llevar a cabo la depresión de calcosita mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO, lo que será revisado en los resultados de las pruebas de microflotación. Cuando se añade 800 g/t de depresor D8, el ángulo disminuye hasta un valor de 14.18°. Esta disminución confirma la adsorción del depresor D8, confiriendo al mineral un carácter hidrofílico. Estas mediciones también confirman la propuesta hecha a través de EIS para los valores del elemento de Cd, que indica una alta adsorción de depresor. Además, los cambios en el ángulo de contacto están en correlación con lo propuesto en las mediciones de potencial mixto (valores catódicos) y, por lo tanto, se esperaría observar un efecto depresor en las pruebas de microflotación. A través de la combinación de un tratamiento preoxidante mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO y posterior dosificación de 800 g/t de D8, se observa una disminución en el valor del ángulo hasta 13.58°, esta disminución es ligeramente menor a la observada cuando se dosifican los reactivos por separado, por lo que en las pruebas de microflotación se espera una mayor depresión de calcosita cuando se hace el tratamiento preoxidante y la dosificación de depresor D8. Otro efecto observado es que, bajo esta combinación existe una mayor disminución en el ángulo de contacto para calcosita que para calcopirita; así, un mayor efecto depresor para calcosita que para calcopirita se observaría durante las pruebas de microflotación.

Tabla 15. Mediciones de ángulo de contacto de calcosita antes y después del acondicionamiento con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de depresor D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de depresor D8 a pH 8.

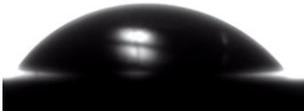
condiciones	ángulo (grados)	imagen de gota
-------------	-----------------	----------------

sin reactivos	60.52	
1020 g/t de NaClO	14.18	
800 g/t de D8	27.81	
1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8	13.58	

En la Tabla 16, se observa que el ángulo de contacto de pirita sin depresor fue de  $56.24^\circ$ , este valor sugiere que el mineral posee un ligero carácter hidrofílico. Al llevar a cabo el acondicionamiento con 1020 g/t de NaClO el ángulo de contacto disminuye a  $40.97^\circ$ , esta disminución revela que el carácter del mineral es hidrofílico probablemente debido a los óxidos superficiales formados, además este comportamiento indica a que es posible llevar a cabo la depresión de pirita mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO, lo que será comprobado a partir de las pruebas de microflotación. Cuando se añade 800 g/t de depresor D8 el ángulo disminuye hasta un valor de  $46.22^\circ$ , esta disminución indica que es posible la adsorción del depresor D8 proporcionándole un carácter hidrofílico al mineral. Sin embargo, la disminución en el ángulo de contacto es menor que la observada con NaClO lo cual podría indicar que se tendría una mayor depresión de pirita cuando se dosifica NaClO que con D8. Cuando se realiza el tratamiento preoxidante mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO y posterior dosificación de 800 g/t de D8 se observa una disminución en el ángulo de contacto hasta un valor de  $37.98^\circ$  esta disminución es ligeramente menor que la se observó cuando se dosifican los reactivos por separado por lo que se podría esperar una mayor depresión de pirita en las pruebas de microflotación. Otro efecto que se observa es que bajo esta combinación se tiene una menor disminución en el ángulo de contacto que el observado para

calcosita y calcopirita, este comportamiento muestra que se debería esperar un menor efecto depresor para pirita durante las pruebas de microflotación comparado con el de calcosita y calcopirita.

Tabla 16. Mediciones de ángulo de contacto de pirita antes y después del acondicionamiento con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de depresor D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de depresor D8 a pH 8.

condiciones	ángulo (grados)	imagen de gota
sin reactivos	56.44	
1020 g/t de NaClO	40.97	
800 g/t de D8	46.22	
1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8	36.33	

La Tabla 17, muestra que el ángulo de contacto de la cara de molibdenita sin depresor fue de 79.92°, este valor sugiere que el mineral posee un carácter hidrofóbico, lo cual está en relación con lo reportado por Wang *et al.* 2022 and Suyantara *et al.* 2018b. Cuando se oxida el mineral con 1020 g/t de NaClO el ángulo de contacto disminuye ligeramente a 63.59°, esta disminución muestra que el carácter del mineral podría ser alterado, sin embargo, de acuerdo con los estudios electroquímicos los óxidos formados serian solubles y por lo tanto no se modificaría la hidrofobicidad natural. Este comportamiento sugiere que en las pruebas de microflotación la recuperación de molibdenita no disminuiría de manera significativa y por

lo tanto sería posible llevar a cabo la depresión de sulfuros de cobre y hierro mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO. Cuando se añade 800 g/t de depresor D8 el ángulo disminuye hasta un valor de 69.71°, esta disminución indica podría ser posible la adsorción del depresor D8, no obstante, en los espectros FTIR no se mostró evidencia de esto. A partir de la combinación de un tratamiento preoxidante mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO y posterior dosificación de 800 g/t de D8 se observa que el ángulo de contacto se mantiene en 73.79° el cual es mayor a los obtenidos cuando se dosifican los reactivos por separado. Por lo que se puede esperar en las pruebas de microflotación una mayor recuperación cuando se hace el tratamiento preoxidante y la dosificación de depresor D8 que cuando se dosifiquen los reactivos por separado.

Tabla 18. Mediciones de ángulo de contacto en la cara de molibdenita antes y después del acondicionamiento con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de depresor D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de depresor D8 a pH 8.

condiciones	ángulo (grados)	imagen de gota
sin reactivos	79.92	
1020 g/t de NaClO	63.59	
800 g/t de D8	69.71	

<p>1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8</p>	<p>73.79</p>	
--	--------------	--

También se llevaron a cabo mediciones de ángulo de contacto en los bordes de molibdenita para evaluar si el efecto del agente oxidante y del depresor D8 es diferente al observado en las caras del mineral. La Tabla 19, muestra que el ángulo de contacto de molibdenita sin depresor fue de  $57.49^\circ$ , este valor sugiere que el borde del mineral posee un ligero carácter hidrofílico, lo cual está en relación con lo reportado por (Wang *et al.* 2022 and Suyantara *et al.* 2018b). Cuando se oxida el mineral con 1020 g/t de NaClO el ángulo de contacto disminuye ligeramente a  $44.07^\circ$ , esta disminución muestra que el carácter del mineral podría ser alterado, sin embargo, de acuerdo con los estudios electroquímicos los óxidos formados serían solubles y por lo tanto no se modificaría la hidrofobicidad natural. Este comportamiento sugiere que en las pruebas de microflotación la recuperación de molibdenita no disminuiría de manera significativa y por lo tanto sería posible llevar a cabo la depresión de sulfuros de cobre y hierro mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO. Cuando se añade 800 g/t de depresor D8 el ángulo disminuye hasta un valor de  $42.14^\circ$ , esta disminución indica que podría ser posible la adsorción del depresor D8, en los bordes del mineral. Por otra parte, se observa que la disminución en el ángulo de contacto con el depresor D8 es mayor que la observada con NaClO lo que podría indicar que se tendría un mayor efecto del D8 sobre el borde, es decir sobre el borde del mineral podría existir la adsorción del depresor. Como se mencionó en el Capítulo 5, en los bordes los átomos de Mo están expuestos creando sitios químicamente activos susceptibles a la interacción con el depresor lo que explicaría la disminución en el valor de ángulo de contacto lo cual se reflejaría en las pruebas de microflotación y flotación a través de una ligera disminución en la recuperación del mineral. Con la combinación de un tratamiento preoxidante mediante la dosificación de 1020 g/t de NaClO y posterior dosificación de 800 g/t de D8 se observa que el ángulo de contacto es de  $50.06^\circ$  valor que es cercano al obtenido cuando no se dosifican los reactivos. Por lo que se

puede esperar en las pruebas de microflotación una recuperación similar cuando se hace el tratamiento preoxidante y la dosificación de depresor D8 y cuando no se dosifican reactivos.

Tabla 19. Mediciones de ángulo de contacto en el borde de molibdenita antes y después del acondicionamiento con 1020 g/t de NaClO, 800 g/t de depresor D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de depresor D8 a pH 8.

condiciones	ángulo (grados)	imagen de gota
sin reactivos	57.49	
1020 g/t de NaClO	44.07	
800 g/t de D8	42.14	
1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8	50.06	

Se observa que para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , cuando se dosifica 1020 g/t de NaClO, existe una disminución en el ángulo de contacto señalando un mayor carácter hidrofílico debido a la formación de óxidos superficiales, como se estableció a través de XPS (Capítulo 6.4). Un efecto similar es observado cuando se dosifica el depresor D8; es decir, existe una disminución en el ángulo para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , lo que muestra que el depresor también favorece un carácter hidrofílico. Estos resultados indican que, el uso de NaClO o depresor D8 inducen un carácter hidrofílico sobre los sulfuros de Cu y Fe promoviendo la depresión de estos en una etapa de flotación. Para  $\text{CuFeS}_2$  el ángulo de contacto disminuye más con el tratamiento oxidante con NaClO, sugiriendo que el tratamiento oxidante tiene un mayor efecto en la hidrofiliación. Este efecto no es observado para  $\text{Cu}_2\text{S}$  ya que presenta una mayor

disminución en el ángulo de contacto con D8, sugiriendo que la adsorción del depresor es más efectiva que el tratamiento oxidante. Y para  $\text{FeS}_2$  se presenta una menor disminución en el ángulo de contacto, comparado con  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , lo que sugiere que es menos afectada por ambos reactivos. Sin embargo, el tratamiento oxidante con  $\text{NaClO}$  es el que presenta el menor ángulo y por lo tanto es el que tendría el mayor efecto depresor.

La combinación de un tratamiento preoxidante con  $\text{NaClO}$  y la posterior adsorción del depresor D8 presenta una disminución en el ángulo de contacto para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , indicando que la combinación es efectiva para promover un carácter hidrofílico y, por ende, la depresión de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y, en menor medida,  $\text{FeS}_2$ . En contraste,  $\text{MoS}_2$  mantendría su carácter hidrofóbico ya que no se presentó un cambio significativo en el ángulo de contacto, lo que permitiría su flotación en un proceso de separación selectiva Cu-Mo. Este comportamiento es clave para lograr una separación efectiva de molibdenita de otros sulfuros en procesos de flotación, a través de la combinación  $\text{NaClO}$  y D8.

Se debe de resaltar que, si bien las mediciones de ángulo de contacto es una buena aproximación para conocer cambios en la hidrofobicidad natural de los minerales, esta técnica presenta algunas limitaciones que pueden impactar en las mediciones obtenidas. Una de estas limitaciones comprende la heterogeneidad de la superficie mineral, la cual es debida a variaciones en la composición mineralógica y/o que se encuentren fases minerales ajenas a la muestra de interés que cambien los resultados de ángulo de contacto.

### 7. Efecto de la combinación de NaClO y carboximetil tritiocarbonato en la microflotación de minerales de alta pureza.

Para evaluar las condiciones establecidas a través de los estudios electroquímicos se realizaron pruebas de microflotación, las cuales se esquematizan en la Figura 68. Primero, el procedimiento consistió en un ajuste a pH a 8 con un tiempo de acondicionamiento de 2 min, posteriormente se evaluó el efecto del depresor Orfom® D8 a concentraciones de 300 y 800 g/t con un tiempo de acondicionamiento de 5 min (Figura 68 a). También se evaluó el efecto de la concentración de 1020 g/t de NaClO con un tiempo de acondicionamiento de 5 min (Figura 68 b), así como el efecto de la adición de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO (Figura 68 c).

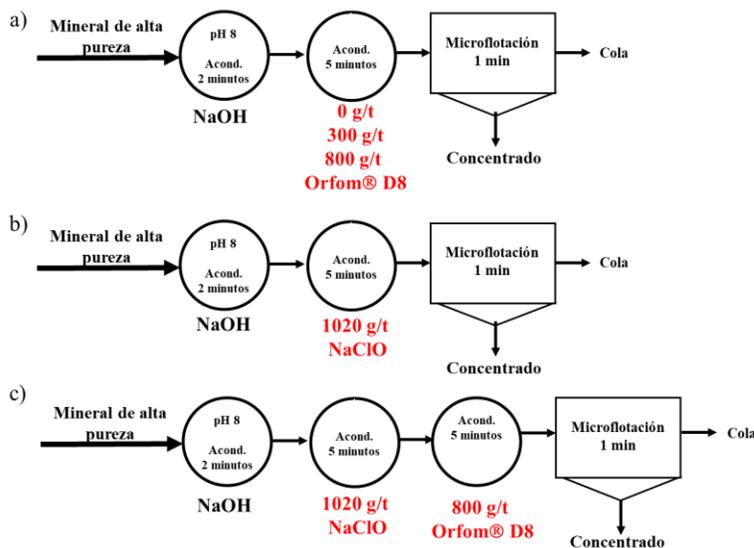


Figura 68. Esquemas de dosificación de reactivos para microflotación, a) esquema para evaluar el efecto del depresor D8, b) esquema para evaluar el efecto de 1020 g/t de NaClO y c) esquema para evaluar el efecto de la combinación de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO.

La Figura 69 corresponde a las microflotaciones para el mineral  $\text{CuFeS}_2$ . Se observa que cuando no se dosifica ningún reactivo se obtiene una recuperación de 74.69 %, valor que indica un carácter hidrofóbico a pH 8.

Cuando se adiciona 300 g/t de D8, la recuperación del mineral disminuye a 33.79%, lo que indica un efecto depresor del D8 sobre el mineral. Cuando la concentración aumenta a 800

g/t se observa una mayor depresión, obteniéndose una recuperación de 21.88%. Esta disminución en la recuperación está de acuerdo con las condiciones establecidas a partir de las mediciones de Em, donde se estableció que a pH 8 y 800 g/t existiría una mejor depresión con respecto a pH 8 y 300 g/t de D8.

Si sólo se emplea 1020 g/t de NaClO, la recuperación alcanzada es de 32.11 %, la cual es una recuperación baja e indica un efecto depresor sobre CuFeS<sub>2</sub> por parte de NaClO. Estos resultados están en correspondencia con las especies formadas propuestas a través de Em (sección 4.2) detectadas mediante XPS (Figura 59) y el cambio en el ángulo de contacto que establece un cambio en la mojabilidad del mineral debido a la formación de especies de carácter hidrofílico que promueven la depresión del mineral. Otro efecto observado es que la recuperación es similar a la que se obtendría cuando se utiliza 300 g/t de D8, lo que implica que habría un efecto depresor similar cuando se dosifica 300 g/t de D8 o cuando se utiliza 1020 g/t de NaClO.

Para la combinación de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 se observa una recuperación de 25.67%, la cual es una recuperación menor a la obtenida agregando solamente 1020 g/t de NaClO. Estos resultados confirman que es posible la oxidación superficial formando óxidos superficiales de carácter hidrofílico y la posterior adsorción del depresor sobre la superficie no oxidada del mineral, que en conjunto confieren un carácter hidrofílico. A partir de los resultados de ángulo de contacto (Tabla 16) se estableció existiría una recuperación similar de CuFeS<sub>2</sub> cuando se dosificaba 800 g/t D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8, debido a una disminución similar en el valor del ángulo de contacto lo cual se cumplió a través de los resultados observados en la Figura 69. Estos resultados confirman los mecanismos de reacción para la oxidación y adsorción del depresor sobre los sitios no oxidados del mineral propuestos con EIS y confirmandos con el cambio de rugosidad y formación de diferentes agregados observados (Figura 55, AFM), debido a la hidrofiliación de la superficie del mineral.

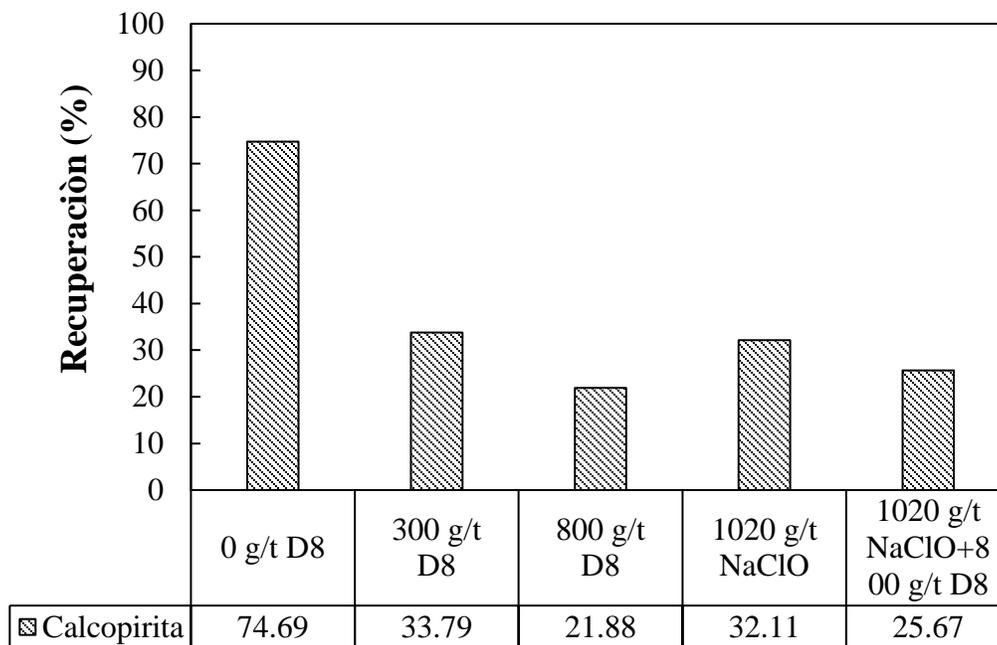


Figura 69. Recuperación de  $\text{CuFeS}_2$  a diferentes dosificaciones de Orfom® D8, 1020 g/t de NaClO y una combinación de D8 y NaClO a pH 8.

La Figura 70 corresponde a las microflotaciones para el mineral  $\text{Cu}_2\text{S}$ , la cual evidencia que, sin ningún reactivo, la flotabilidad natural de  $\text{Cu}_2\text{S}$  permite una recuperación de 56.18%, lo que indica un carácter ligeramente hidrofóbico.

Para una concentración de 300 g/t de D8, la recuperación disminuye a 4.87% mostrando un buen efecto depresor del D8 sobre el mineral. Usando 800 g/t la recuperación disminuye ligeramente a 4.79%, mostrando una tendencia similar de disminución a la observada para  $\text{CuFeS}_2$  (mayor depresión a 800 g/t). Los resultados demuestran que existe una depresión mayor de  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Figura 70) que de  $\text{CuFeS}_2$  (Figura 69). Esta disminución en la recuperación está de acuerdo con las condiciones establecidas a partir de las mediciones de Em donde se estableció que a pH 8 y 800 g/t habría una mejor depresión del mineral  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Cuando se dosifica 1020 g/t NaClO, la recuperación es de 4.27%, la cual es similar a la obtenida con el depresor D8. Este resultado señala que se podría alcanzar el mismo efecto depresor cuando se utiliza 1020 g/t de NaClO o cuando se emplea 300–800 g/t de D8.

En la combinación de NaClO + D8 se observó una recuperación de 19.38%, la cual es mayor que las recuperaciones obtenidas a 300 y 800 g/t de D8. Estos resultados señalan que la

combinación de reactivos no sería favorable para la depresión de  $\text{Cu}_2\text{S}$  debido a que la oxidación superficial por  $\text{NaClO}$  promueve la formación de la especie hidrofóbica  $\text{CuS}$ , la cual fue detectada (Figura 66) y que posiblemente la formación de  $\text{Cu}(\text{D8}_{\text{ads}}^-)_2$  a través de la reacción (35) no sea tan favorecida como las reacciones (33) y (34). El depresor Orfom D8 es un depresor usado para la depresión de  $\text{CuFeS}_2$  en la separación Cu-Mo (Timbilla *et al.* 2018). Las mediciones de Em muestran que el depresor promueve un cambio del potencial hacia valores catódicos, lo que fue asociado a una interacción entre el depresor y la superficie mineral. Esta interacción fue explicada, a través de cambios en los valores de impedancia, como la formación de complejos de  $\text{Cu}(\text{D8}_{\text{ads}}^-)$  y  $\text{CuD8}^-$ . El efecto de la interacción, y la formación de estos complejos, fue observada mediante AFM ya que la rugosidad (RMS) cambia cuando se dosifica el depresor, estos cambios en el valor de rugosidad son similares a los observados para  $\text{CuFeS}_2$ , por lo que la interacción sería similar, lo cual se confirma con los resultados de las Figuras 69 y 70 ya que la recuperación entre  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$  presenta una diferencia del 5%. La posibilidad de la interacción entre el depresor y el mineral es confirmada a través de la presencia de las señales observadas de C-S y C=S (FTIR y XPS respectivamente), corroborando el mecanismo de adsorción propuesto a través de la formación de complejos de Cu a través de la funcionalidad  $-\text{CS}_3-$  del depresor D8. Esta interacción se refleja en los resultados de la Figura 70 ya que se observa una disminución en la recuperación, lo que indica un carácter superficial hidrofílico. A partir de los resultados de ángulo de contacto (Tabla 17) se estableció que, la menor recuperación es cuando se dosifica 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  + 800 g/t; sin embargo, esto no se cumplió, lo cual podría deberse al tamaño de partícula usado ( $-74 \mu\text{m}$ ) en las pruebas de microflotación; es decir, dentro de la muestra usada habría tamaños finos de partícula las cuales presentan una mayor área superficial haciendo más reactivas las partículas, promoviendo la formación de un mayor número de especies metaestables, como las propuestas a través de las reacciones (19)-(22).

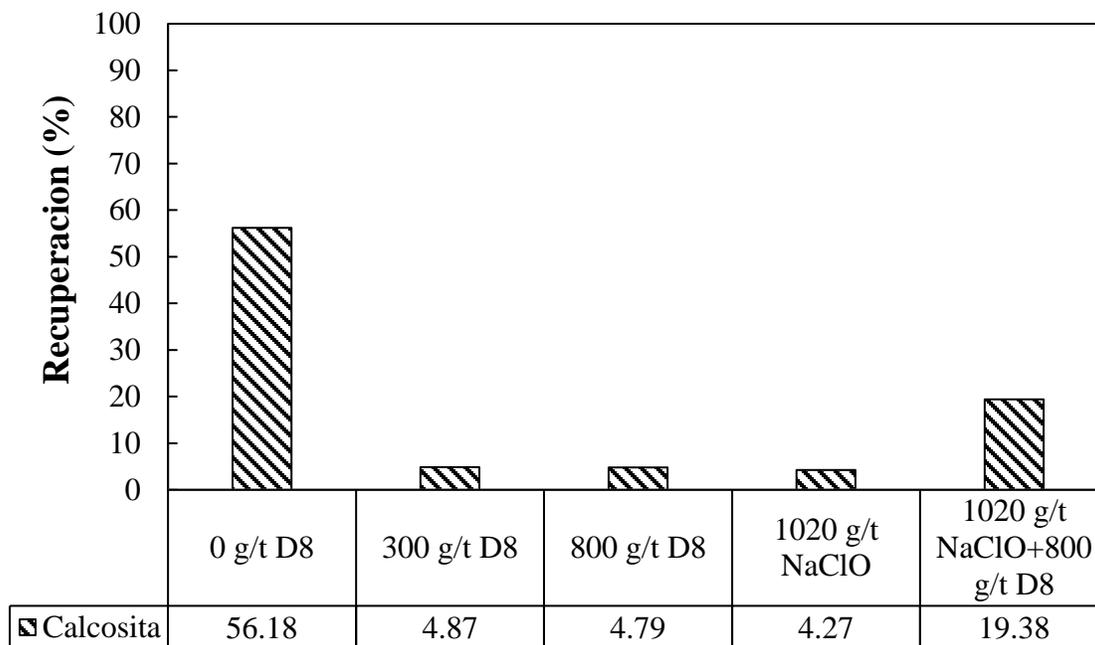


Figura 70. Recuperación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  a diferentes dosificaciones de Orfom® D8, 1020 g/t de NaClO y una combinación de D8 y NaClO a pH 8.

La Figura 71 corresponde a las microflotaciones para el mineral  $\text{FeS}_2$ . Sin la dosificación de ningún reactivo de flotación, la recuperación lograda es de 29%, mostrando que el mineral tiene un carácter ligeramente hidrofílico. Este comportamiento ya ha sido documentado para flotaciones del mineral a pH mayores a 6.0 (Cao *et al.* 2018).

Para una concentración de 300 g/t de D8 a pH 8, la recuperación disminuye a 12.32% debido al efecto depresor del D8 sobre el mineral. Si la concentración de D8 aumenta a 800 g/t, la recuperación se incrementa a 13.3% (menor depresión). Para este mineral se observa una mayor depresión a 300 g/t; sin embargo, dado que la diferencia entre los dos valores es de menos de 1% se considera que la respuesta está de acuerdo con las condiciones establecidas a partir de las mediciones de  $E_m$ , donde se consideró que a pH 8 y 800 g/t se tendría una mejor depresión para este mineral.

Cuando sólo se emplea 1020 g/t de NaClO, la recuperación alcanzada es de 15.67%, esta recuperación es debido a las especies formadas, como se planteó a través de las mediciones de  $E_m$  y los diagramas Eh-pH (Figura 27).

Cuando se emplea la combinación de 1020 g/t de NaClO para preoxidar el mineral y después se dosifica 800 g/t de D8, se observa una disminución del efecto depresor del D8 ya que la recuperación presenta un aumento ligero a 16.11%. Este incremento indicaría que existe una menor adsorción del depresor D8 y que por lo tanto habría un aumento en la recuperación de FeS<sub>2</sub> durante una flotación a partir del concentrado bulk Cu-Mo.

A partir de los resultados de ángulo de contacto (Tabla 18) se estableció que, se tendría una recuperación similar de FeS<sub>2</sub> cuando se dosificaba 800 g/t D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t, porque ambos valores presentaron una disminución similar en el ángulo de contacto, lo cual se cumplió (Figura 71), ya que la diferencia en la recuperación es menor al 5%. Estos resultados confirman los mecanismos de reacción para la oxidación y adsorción del depresor sobre los sitios no oxidados del mineral propuestos con EIS y AFM.

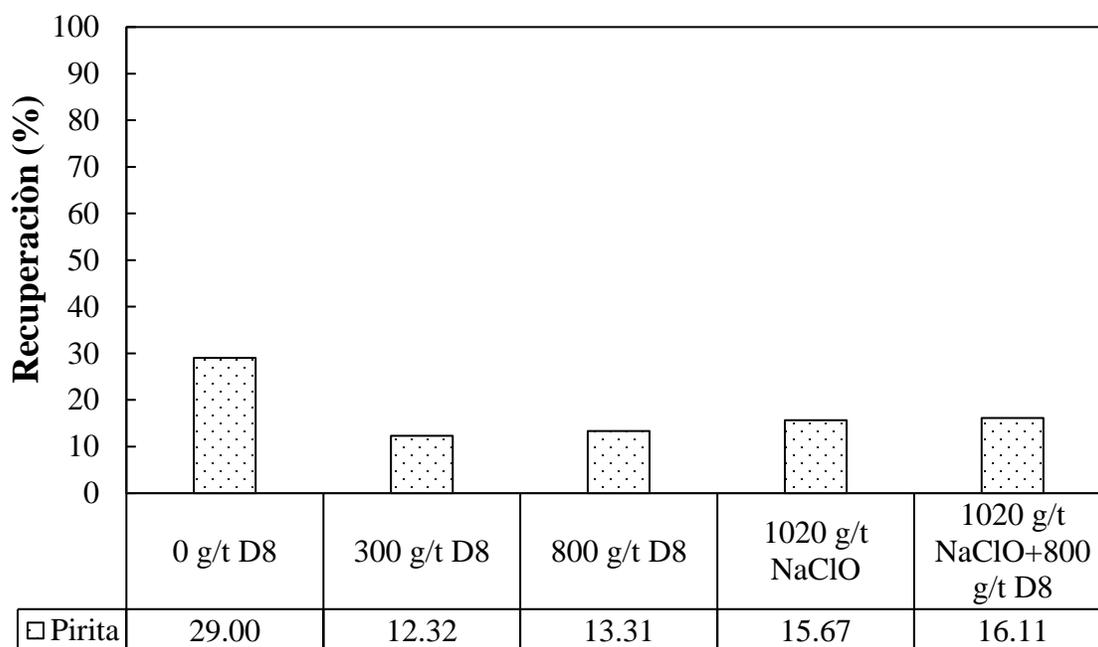


Figura 71. Recuperación de FeS<sub>2</sub> a diferentes dosificaciones de Orfom® D8, 1020 g/t de NaClO y una combinación de D8 y NaClO a pH 8.

Es importante señalar que, el Orfom® D8 es un depresor usado para la depresión de CuFeS<sub>2</sub> en la separación Cu-Mo (Young *et al.* 2022) y que también puede funcionar para deprimir

Cu<sub>2</sub>S (Montoya *et al.* 2024). A través de Em se estableció que el D8 promueve un cambio de potencial hacia zonas catódicas lo que fue asociado con una interacción entre el depresor y la superficie mineral. El mecanismo de la interacción fue propuesto través de cambios en la impedancia donde se estableció la formación de Fe(D8<sub>ads</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>, vía la reacción con D8<sub>ads</sub><sup>-</sup>. Los resultados de AFM confirman la interacción, a través de cambios en la rugosidad (RMS) cuando se agrega el depresor. Además, la presencia de las señales de C-S y C=S detectadas con FTIR y XPS, respectivamente; confirman el mecanismo de adsorción propuesto a través de la funcionalidad -CS<sub>3</sub>-. Esta interacción se refleja en los resultados de la Figura 71 ya que se observa una disminución en la recuperación lo que indica un carácter hidrofílico superficial.

La Figura 72 corresponde a las microflotaciones para el mineral MoS<sub>2</sub>, se observa que cuando no se dosifica ningún reactivo se obtiene una recuperación del 78.23%. Este valor indica que el carácter del mineral a pH 8 es hidrofóbico, y este comportamiento está en relación con lo reportado en la literatura (Qiu *et al.* 2017).

Cuando se dosifica una concentración de 300 g/t de D8 la recuperación disminuye ligeramente obteniendo un valor de 71.33%, esta disminución indica que el depresor tiene un efecto poco significativo sobre la flotabilidad del mineral, a diferencia de lo notado para CuFeS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S y FeS<sub>2</sub>. Con una concentración de 800 g/t la recuperación obtenida es de 72.84% la cual es similar a la observada a 300 g/t, por lo que el efecto que tendrá el depresor D8 sobre MoS<sub>2</sub> es mínimo y similar para diferentes concentraciones. Para entender la interacción entre el depresor y la MoS<sub>2</sub> se debe tomar en cuenta que este mineral presenta una estructura cristalina hexagonal formada por dos tipos de enlaces químicos: enlaces covalentes Mo-S y los de Van der Waals que mantienen juntas las capas de S-Mo-S lo que forma capas consecutivas de S-Mo-S (Castro *et al.* 2016). Las caras del MoS<sub>2</sub> son naturalmente hidrofóbicas debido a las fuerzas de Van der Waals y a las capas ricas en azufre. En el caso de los bordes, estos son de carácter hidrofílico porque son producto de la ruptura de enlaces covalentes Mo-S, ya que dentro de la estructura cristalina en los bordes los átomos de Mo están expuestos creando superficies polares que son sitios químicamente activos. Así, sería en la superficie de los bordes donde ocurriría la interacción con el depresor; de esta

manera, habría una disminución ligera en la recuperación del mineral, lo cual fue propuesto a través de los cambios en el ángulo de contacto (Tabla 19).

Al dosificar 1020 g/t de NaClO como único reactivo se tiene una recuperación de 78%, la cual es similar a la recuperación obtenida sin dosificación de reactivos. Este comportamiento está asociado a que cuando se agrega NaClO se forman especies solubles que no afectan la flotabilidad natural del mineral, lo cual corresponde a lo planteado a partir de las mediciones de Em y los diagramas Eh-pH (Figura 28).

Cuando se hace la combinación de 1020 g/t de NaClO para preoxidar el mineral y después se dosifica 800 g/t de D8, se observa una disminución en la recuperación alcanzando un valor de 76.51%. Este comportamiento indicaría que esta combinación de reactivos tiene efecto mínimo y, que, por lo tanto, se podría llevar a cabo una separación de sulfuros de cobre y hierro del mineral MoS<sub>2</sub> a partir de un concentrado Cu-Mo.

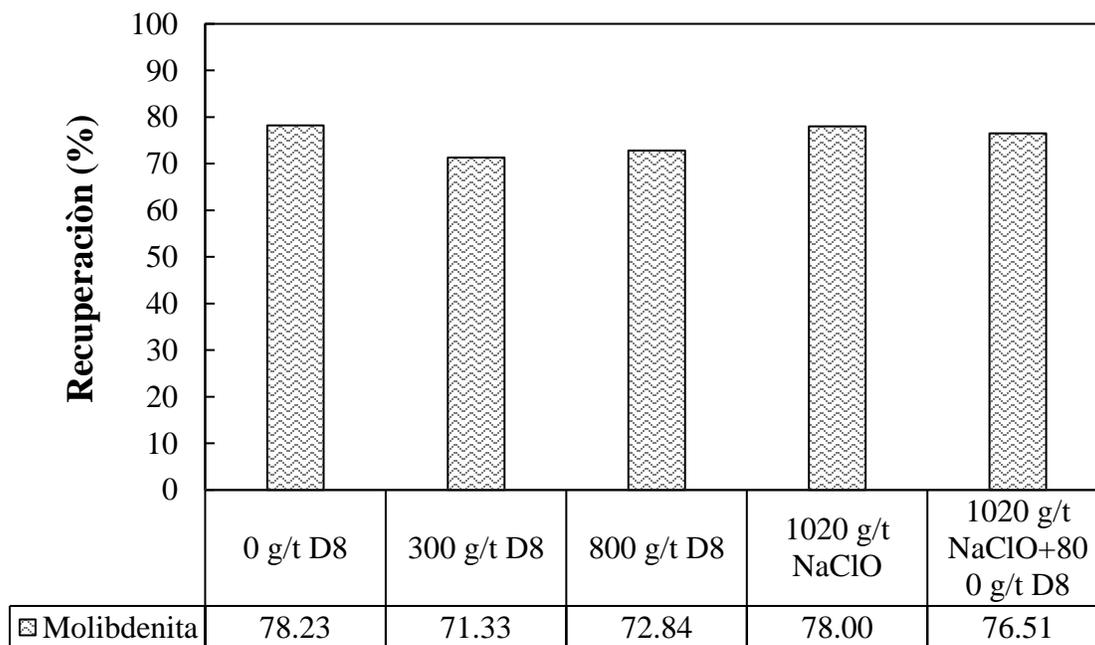


Figura 72. Recuperación de MoS<sub>2</sub> a diferentes dosificaciones de Orfom® D8, 1020 g/t de NaClO y una combinación de D8 y NaClO a pH 8.

El comportamiento observado en las pruebas de microflotación fue previsto a través de los cambios en el ángulo de contacto (Capítulo 6.4). Los resultados de microflotación son

consistentes con los cambios medidos en el ángulo de contacto; es decir, a medida que el ángulo de contacto disminuye, la flotabilidad también disminuye, promoviendo un carácter hidrofílico. En el caso de los sulfuros de cobre y hierro ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$ ), el tratamiento con  $\text{NaClO}$  y D8 reduce la flotabilidad, mientras que en el caso de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), los cambios son mínimos, lo que resulta en una flotabilidad prácticamente constante. Estos resultados sugieren que la combinación de  $\text{NaClO}$  y D8 es eficiente para la depresión de minerales de cobre y hierro, sin presentar un efecto significativo sobre la  $\text{MoS}_2$ , lo que favorece la separación selectiva Cu-Mo.

Sin embargo, es necesario resaltar que, aunque los resultados de ángulo de contacto y microflotación indican un carácter más hidrofílico, en la recuperación de los minerales en un proceso real de flotación existen otros procesos que podrían afectar la recuperación. La recuperación en flotación depende de varios factores, como la química de superficie, la mineralogía, y la interacción específica con los reactivos, por lo que las recuperaciones de Cu, Fe y Mo podrían variar. Otro factor importante que puede incidir en la recuperación es que en las pruebas de microflotación se usó nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y en flotación batch se usa oxígeno ( $\text{O}_2$ ), lo que puede tener efectos distintos en los sulfuros de Cu y Fe. El nitrógeno al ser un gas inerte no promueve cambios en el potencial de la solución. Cuando se usa aire, habrá una cantidad de oxígeno disuelto en la solución que podría favorecer la oxidación de los minerales y formar diferentes productos de oxidación, con respecto a  $\text{NaClO}$ , que pueden alterar la flotabilidad del mineral.

### 8. Efecto de la combinación de NaClO y carboximetil tritiocarbonato en la separación por flotación Cu-Mo.

Para evaluar si el comportamiento observado para los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$  en las pruebas de microflotación es reproducible en una flotación bulk Cu-Mo, se realizaron cinéticas de flotación de 5 min de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 73.

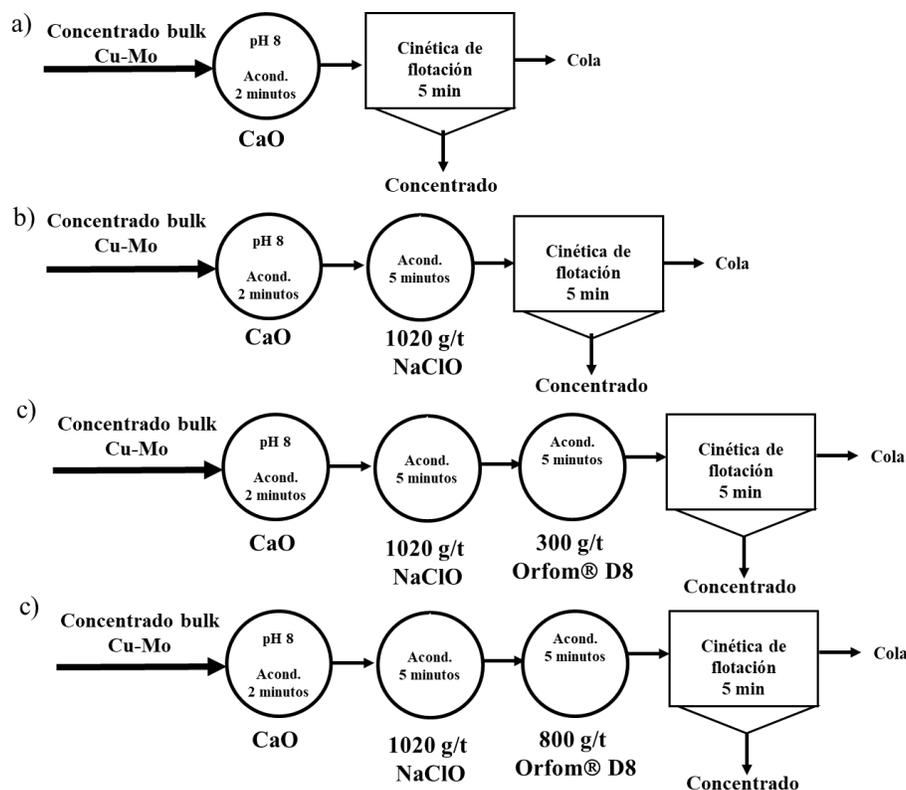


Figura 73. Esquemas de dosificación de reactivos para cinética de flotación, a) esquema para evaluar flotabilidad a pH 8; b) esquema para evaluar el efecto de 1020 g/t de NaClO; c) esquema para evaluar el efecto de la combinación de 1020 g/t de NaClO y 300 g/t de D8; d) esquema para evaluar el efecto de la combinación de 1020 g/t de NaClO y 800 g/t de D8.

La Figura 74 muestra la prueba de flotación del esquema de la Figura 73. La Figura 74 a) muestra que las recuperaciones de Cu y Fe fueron 45.70 y 38.49 %, respectivamente; para Mo se obtuvo una recuperación de 72.29% con un grado de 4.41% (Figura 74 b). Estos resultados indican que es posible una recuperación alta de Mo, pero con una depresión baja

de Cu y Fe, por lo que los valores de recuperación de Cu y Fe aún se consideran altos para establecer como separación selectiva Cu-Mo la flotación del bulk. La baja recuperación de sulfuros de Cu y Fe, en ausencia de reactivos de flotación, puede ser debido a una pasivación superficial por la formación de especies hidrofílicas, cuyas condiciones de generación coinciden con la zona de potencial alcanzado (sección 4.2 ) a pH 8; y cuyo carácter pasivante fue propuesto a través de los circuitos eléctricos equivalentes para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  (Figura 40 d, Figura 43 d y 46 d). También, el ligero carácter hidrofóbico de los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  fue previsto a través de las mediciones de ángulo de contacto de las Tablas 14, 15 y 16.

En las mediciones de Em y circuitos eléctricos equivalentes para  $\text{MoS}_2$  (Figura 32 y Figura 49) se estableció que la oxidación de molibdenita produce  $\text{MoO}_4^{2-}$ , vía reacción (18), el cual es un ion acuoso que no modificaría la hidrofobicidad natural del mineral, por lo que se esperaba que en las siguientes pruebas de flotación la recuperación de Mo no cambie significativamente.

Además, estos resultados muestran que, para lograr la separación Cu-Mo es necesaria la dosificación de depresores de sulfuros de Cu.

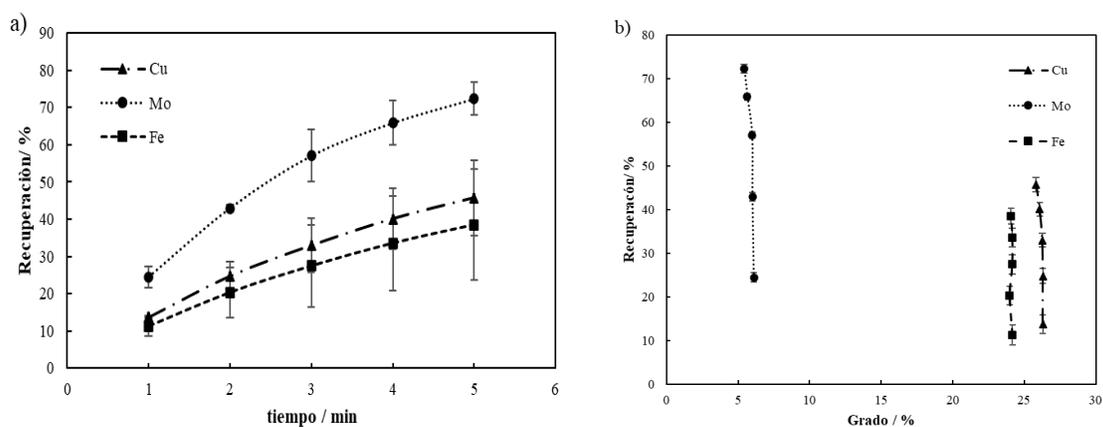


Figura 74. a) Cinética de flotación de concentrado bulk Cu-Mo y b) grafico Recuperación vs. Grado de una cinética de flotación a pH 8, obteniendo a cada minuto un concentrado.

La Figura 75 corresponde al efecto de 1020 g/t de NaClO a pH 8 (esquema de Figura 73 b). En la Figura 75 a) se observa que las recuperaciones de Cu y Fe disminuyen a valores de 25.38 y 25.88%, respectivamente; con un grado de 22.41 y 23.51%. La recuperación baja de Cu y Fe es debido al efecto depresor como consecuencia de la formación de óxidos superficiales por el valor del potencial alcanzando. Este efecto fue previsto a través del Em, EIS, FTIR y AFM, y confirmando mediante XPS que las especies hidrofílicas formadas son  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Si bien existe una disminución en la recuperación de Cu y Fe, el grado no cambia. Este efecto puede ser atribuido a que los sulfuros de Cu y Fe que se encuentren en asociación binaria (pirita-calcopirita o pirita-calcosita, Figura 23 y Anexo 2) no cambian su carácter hidrofóbico a hidrofílico por la acción del agente oxidante. Este tipo de asociaciones minerales presentan una química de superficie heterogénea debido a que presentan distintas áreas de Cu y Fe, afectando el valor de Em que puede ser alcanzado en la superficie de estas asociaciones. Este comportamiento promovería una zona de potencial donde se favorece la formación de especies hidrofóbicas, como calcopirita deficiente en hierro ( $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ ), polisulfuro de cobre ( $\text{CuS}_2$ ) o especies metaestables como la jurleita ( $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ , reacción 19), digenita ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , reacción 19), covelita no estequiométrica ( $\text{Cu}_{1.36}\text{S}$ , reacción 19) y covelita ( $\text{CuS}$ , reacción 19); que afectan la recuperación y grado de Cu y Fe.

La recuperación de Mo fue ligeramente afectada por la dosificación de NaClO ya que el porcentaje fue de 72.09%, con un grado de Mo de 6.28% (Figura 75 b). Esta ligera disminución en la recuperación de Mo puede ser debido a la especie  $\text{MoO}_3$  no reaccione rápidamente para formar  $\text{MoO}_4^{2-}$ , la presencia de esta especie coincide con el espectro de alta resolución para Mo 3d de la Figura 66 b).

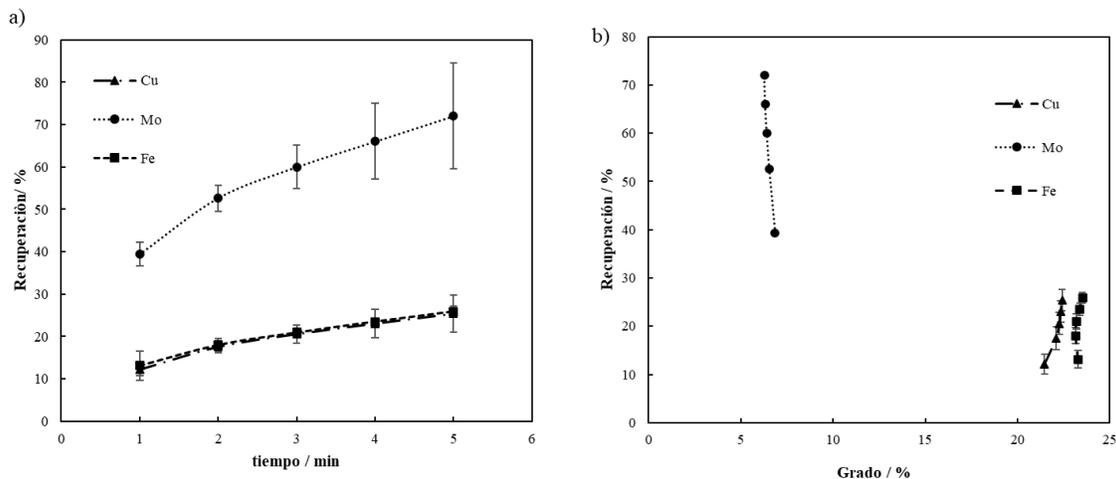


Figura 75. a) Cinética de flotación de concentrado bulk Cu-Mo y b) grafico Recuperación vs. Grado de una cinética de flotación a pH 8, obteniendo a cada minuto un concentrado.

La Figura 76 corresponde a la prueba de flotación del esquema de la Figura 73 c y d). En la Figura 76 a) se observa que, para la combinación de 1020 g/t de NaClO + 300 g/t de Orfom® D8 la recuperación de Cu disminuyó significativamente respecto a lo observado sin NaClO ni depresor, así como para 1020 g/t de NaClO; ya la recuperación fue de 14.27 % y el grado de 21.20 %. Esta disminución lograda también fue observada para el Fe con una recuperación de 12.18% y un grado de 21.10%.

Para Mo la recuperación obtenida fue de 61.77 % y un grado de 9.072%, lo que presenta una disminución con respecto a la recuperación obtenida con 1020 g/t de NaClO. Esta disminución no deseada puede ser debido a la interacción entre el depresor D8 y los átomos de Mo de los bordes de la molibdenita, como se planteó a través de las pruebas de microflotación.

La combinación 1020 g/t de NaClO + 800 g/t Orfom® D8 (Figura 76 c) muestra que, la recuperación de Cu fue de 16.34% con un grado de 21.89%, y la recuperación de Fe fue de 13.98% con un grado de 21.21%. Estos valores indican una mejora en la depresión de los sulfuros de Cu y Fe, que la observada cuando la flotación se lleva a cabo únicamente

dosificando 1020 g/t de NaClO, por lo que la combinación del agente oxidante-depresor funciona para obtener una mayor depresión.

En el caso del Mo, la flotación mostró una recuperación más rápida que la observada en la Figura 72 a) y el valor aumentó a 68.44 % con un grado de 9.56% (Figura 76 d). La recuperación es 6.70% mayor a la obtenida con la combinación 1020 g/t de NaClO + 300 g/t Orfom® D8, y 3.33 % menor que la obtenida cuando se dosifica únicamente 1020 g/t de NaClO. Esta diferencia en la recuperación y grado de Mo obtenidas para 300 y 800 g/t es importante ya que en términos de una posible segunda etapa de flotación de los concentrados (limpias), una mayor recuperación y grado del concentrado de Mo disminuirá el número de estas etapas subsecuentes, en aras de obtener un concentrado de molibdeno de calidad comercial.

Otro efecto importante observado, en la Figura 76 b) y d), es que el grado de Cu y Fe se mantiene casi constante, lo cual puede ser debido a que existen partículas minerales que pueden seguir flotando, aún después del tratamiento oxidante y adición del depresor D8. Este comportamiento indicaría que el sistema de reactivos propuesto no fomenta un carácter hidrofílico sobre partículas minerales que estén en asociación, tales como pirita-calcopirita o pirita-calcosita. Al tener partículas de pirita asociadas a sulfuros de cobre (calcopirita o calcosita), la superficie de composición heterogénea, con áreas conteniendo cobre y hierro, afecta en cómo los depresores (NaClO y Orfom D8) interactúan con la superficie, limitando la oxidación superficial para la formación de especies hidrofílicas o la adsorción del depresor D8. Otra posible explicación de este comportamiento es que al tener la presencia de la especie hidrofóbica  $\text{CuSO}_4$  (detectada a través de XPS, Figura 59) podría estar activando ligeramente la superficie mineral permitiendo que algunas partículas no sean deprimidas.

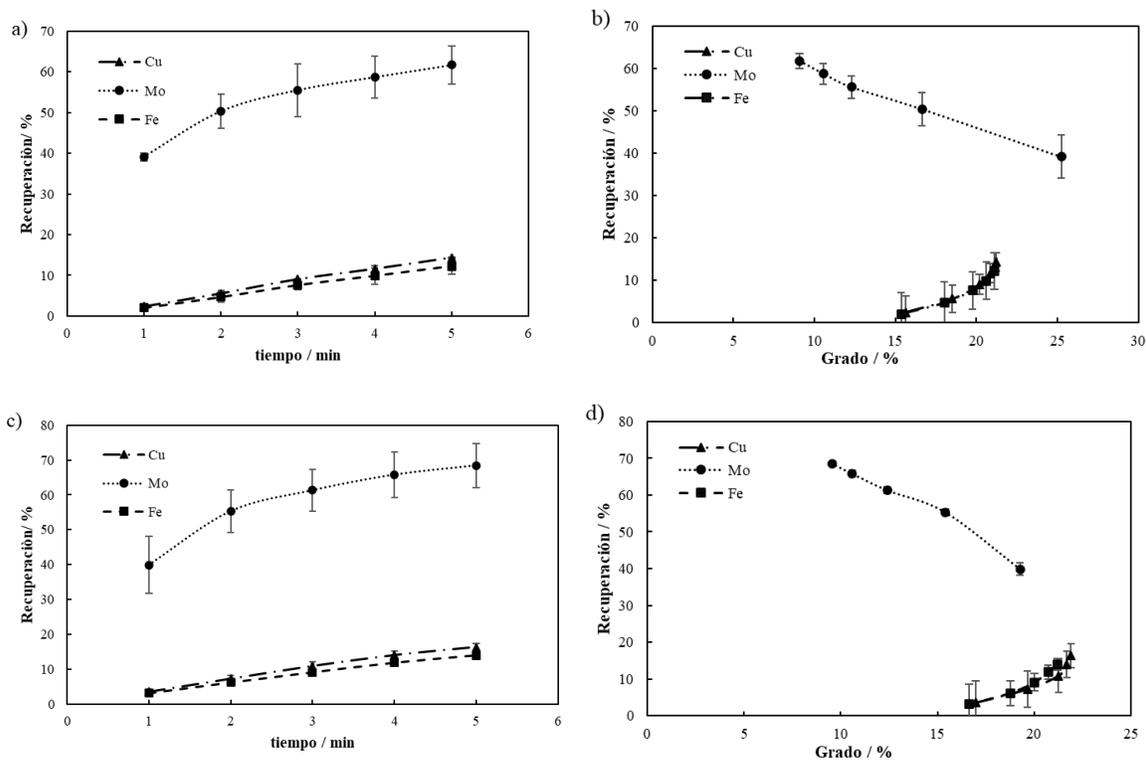


Figura 76. a) y c) Cinética de flotación de concentrado bulk Cu-Mo y b) y d) grafico Recuperación vs. Grado de una cinética de flotación, obteniendo a cada minuto un concentrado.

Si bien, con la combinación 1020 g/t de NaClO + 800 g/t Orfom® D8 no se alcanza la mejor depresión para sulfuros de Cu y Fe que la observada cuando se dosifica la combinación 1020 g/t de NaClO + 300 g/t Orfom® D8, sí se obtuvo la mejor recuperación y grado de Mo. Este comportamiento también corrobora lo observado en las pruebas de microflotación, por lo que se considera que, de todos los sistemas evaluados, esta combinación es la mejor.

Estas pruebas confirman que la oxidación que se lleva sobre la superficie de los sulfuros de Cu y Fe es heterogénea, y en los sitios donde no se oxida el mineral se presenta la adsorción del depresor D8 tal y como se señaló en el Capítulo 6 de la caracterización de minerales puros. Además, existe la posibilidad de la interacción entre el depresor y los productos de la superficie oxidada que se planteó a través del Capítulo 4, sin embargo, se debe señalar que a través de XPS se detectaron diferentes especies que no se consideraron en el Capítulo 4 con estados de oxidación que dificultarían la interacción con el depresor. Es por ello por lo que

podemos concluir que la interacción del depresor D8 con la superficie oxidada podría ocurrir, pero en menor grado que la interacción del depresor D8 con la superficie no oxidada.

### 8.1 Efecto de la dosificación de colector y espumante.

Para establecer un esquema de reactivos que mejore la recuperación de Mo y depresión de Cu y Fe, se evaluó usar 80 g/t de colector MCX y de 20 g/t de espumante de acuerdo con el esquema de reactivos mostrado en la Figura 77.

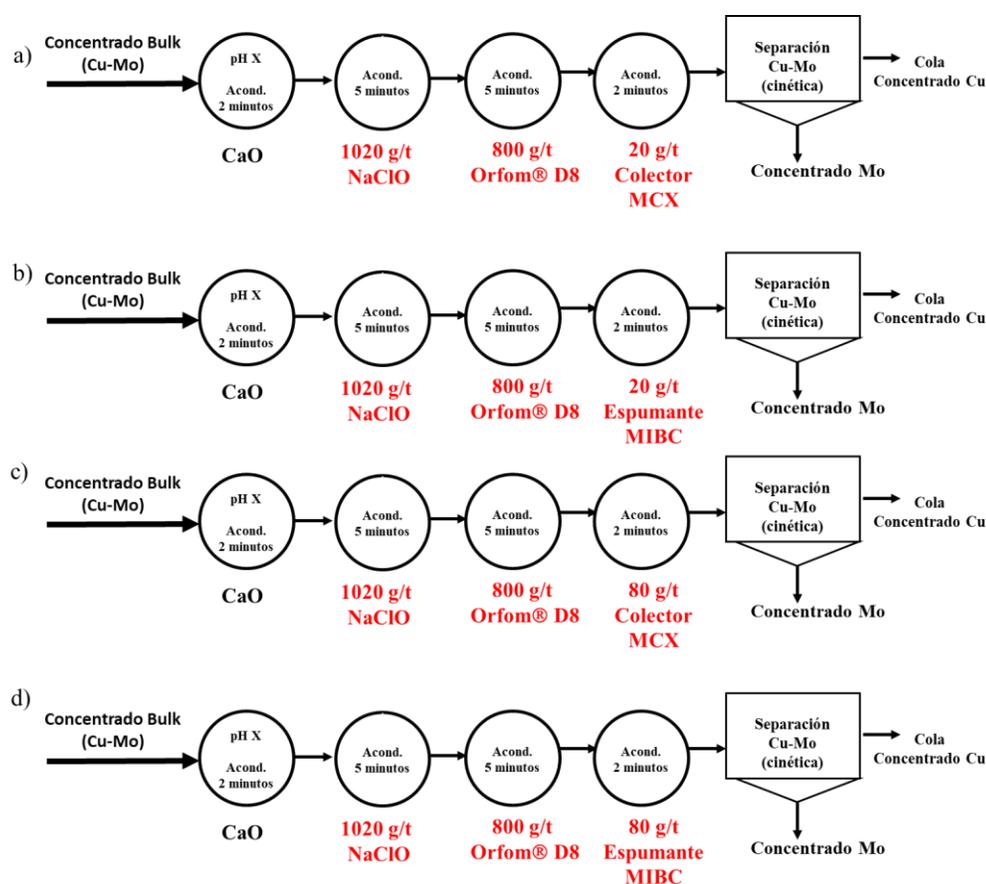


Figura 77. Esquema de dosificación de reactivos para cinética de flotación para evaluar el efecto de la dosificación de colector MCX y espumante MIBC a pH 8

En la Figura 78 se muestra la cinética de flotación correspondiente al esquema de la Figura 77 a). Cuando se agrega a la combinación, 1020 g/t NaClO + 800 g/t D8, 20 g/t de colector MCX, la recuperación de Cu fue de 24.43% y el grado de 20.19%; para el Fe la recuperación

fue de 26.63% y el grado de 26.19%. Ambos valores aumentaron debido probablemente a una interacción del colector con regiones de las partículas minerales de Cu y Fe que no fueron posiblemente oxidadas por el NaClO o donde el depresor no se adsorbió. La disminución en la recuperación de Cu y Fe, sin afectar el grado del concentrado, también podría ser asociado a que no se está deprimiendo la cantidad deseada de Cu y Fe, tal vez por no fomentar un carácter hidrofílico sobre partículas minerales asociadas, tales como pirita-calcopirita o pirita-calcosita, como se planteó en la Figura 76.

La recuperación de Mo fue de 75.92% con un grado de 6.61%; en este caso, la recuperación obtenida fue 7.48% mayor, lo que indica que el colector MCX aumenta la flotabilidad de la molibdenita. Al tener una recuperación mayor de Mo con un grado más alto, indica que se tiene una mayor calidad en el concentrado; es decir, se tiene un mayor número de partículas de molibdenita.

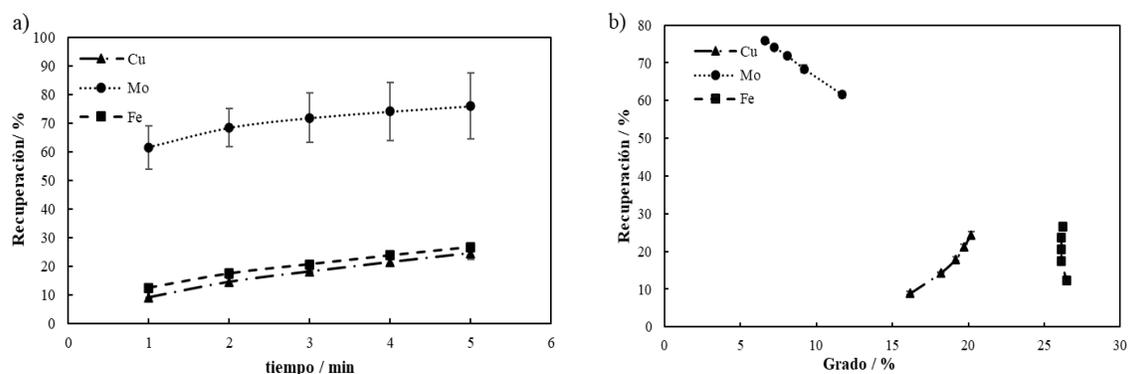


Figura 78. a) Recuperación de metal vs. tiempo y b) Recuperación vs. Grado con 1020 g/t NaClO + 800 g/t Orfom® D8 + 20 g/t de colector MCX a pH 8.

En la Figura 79 se muestran las recuperaciones por flotación correspondientes al esquema 77 b). Cuando se adiciona 20 g/t del espumante MIBC a la combinación de reactivos (NaClO + D8), la recuperación de Cu fue de 25.25% con un grado de 21.12%, y la de Fe de 22.68% con un grado de 22.24%. Ambos valores aumentaron con respecto a los observados sin agregado de espumante.

Este comportamiento puede deberse a una menor probabilidad de rompimiento de los agregados formados (partícula-burbuja) de Cu y Fe por la estabilidad que proporciona el

espumante a las burbujas, o por una mayor probabilidad de adhesión de partículas de Cu y Fe que no fueron hidrofilizadas por acción de NaClO o D8. Para establecer cuál probabilidad estaría promoviendo este comportamiento se debería estudiar la hidrodinámica de la celda.

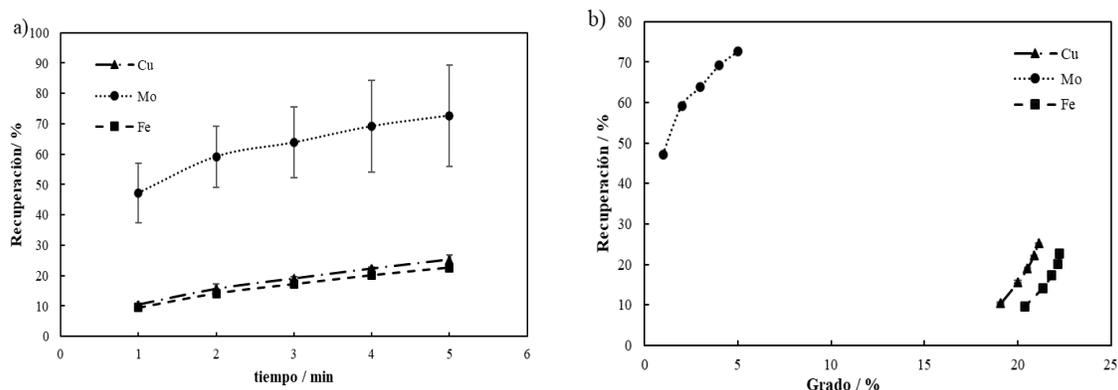


Figura 79. a) Recuperación de metal vs. tiempo y b) Recuperación vs. Grado con 1020 g/t NaClO + 800 g/t Orfom® D8 + 20 g/t de espumante MIBC a pH 8.

En el caso de Mo, la recuperación fue de 72.66% con un grado de 6.25%, en este caso los valores aumentan con respecto al esquema donde sólo se usa NaClO + D8. Si se agrega espumante a la combinación de reactivos, en el caso de MoS<sub>2</sub>, el comportamiento también sería asociado a una disminución en la probabilidad de rompimiento del agregado por la estabilidad que proporciona la capa de espumante. No podría ser atribuido a un aumento de la probabilidad de adhesión porque no hay colector presente.

En la Figura 80 se muestra la flotación correspondiente al esquema 77 c). Cuando se incrementa la concentración de colector a 80 g/t de colector MCX, dentro del sistema NaClO + D8, la recuperación de Cu disminuye alcanzando un valor de 13.45% con un grado de 19.03%; para el Fe también se observó un decremento hasta 12.89% con un grado de 20.60%. Este efecto podría ser debido a que el colector al ser una mezcla de un hidrocarburo con espumante (Liu *et al.* 2011), también podría mejorar la estabilidad de las burbujas generadas mecánicamente permitiendo que éstas sean más estables, aumentando así la recuperación de partículas de MoS<sub>2</sub>, disminuyendo el arrastre hidráulico de los sulfuros de Cu y Fe.

Para el Mo, la recuperación fue de 81.66% con un grado de 12.76 %. En este caso, la recuperación obtenida es mayor porque el aumento de la concentración de colector MCX, con respecto a 20 g/t de MCX, permite mejorar la flotabilidad de la molibdenita.

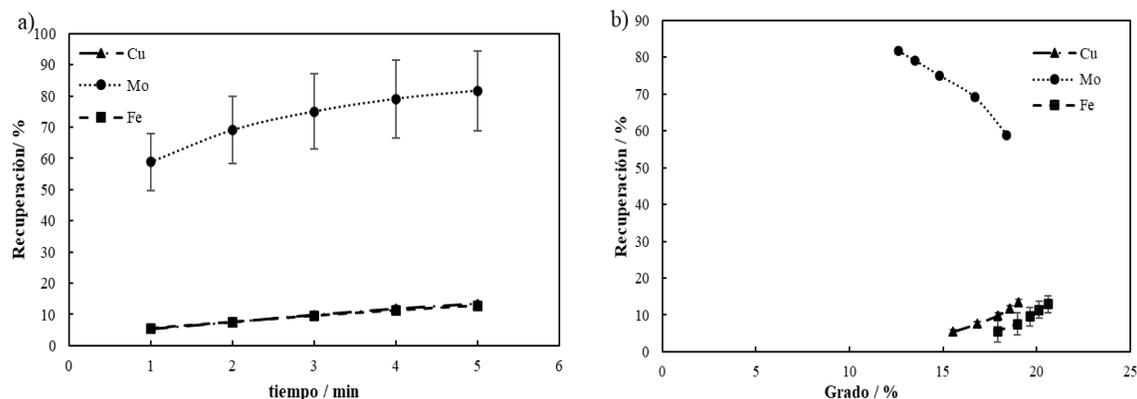


Figura 80. a) Recuperación de metal vs. tiempo y b) Recuperación vs. Grado con 1020 g/t NaClO + 800 g/t Orfom® D8 + 80 g/t de colector MCX a pH 8.

En la Figura 81 se muestra la flotación correspondiente al esquema 77 d), donde se incrementa la concentración de espumante MIBC (80 g/t) en el sistema combinado de reactivos (NaClO + D8). Para la recuperación de Cu se observó una disminución en la recuperación alcanzando un 13.06 % con un grado de 17.86 %; y la recuperación de Fe también disminuyó lográndose 13.11% con un grado de 20.89%. Estos valores son menores a los observados en la Figura 79 c).

La recuperación de Mo fue de 74.94 % con un grado de 16.18 %, valores mayores que los obtenidos cuando se usa una concentración menor de espumante en la combinación de reactivos. Estos resultados sugieren que una mayor dosificación de espumante favorecería condiciones para la adhesión partícula-burbuja que mejoran la depresión de las partículas minerales de Cu y Fe y por lo tanto se favorece una mayor recuperación de mineral de Mo.

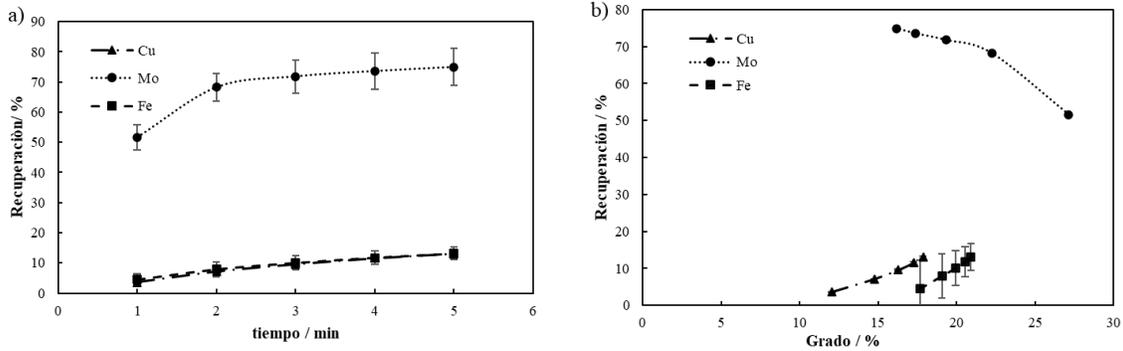


Figura 81. a) Recuperación de metal vs. tiempo y b) Recuperación vs. Grado con 1020 g/t NaClO + 800 g/t Orfom® D8 + 80 g/t de colector MIBC a pH 8.

De acuerdo con los resultados observados anteriormente las mejores condiciones para la depresión de sulfuros de Cu y Fe y flotación de Mo se obtuvieron cuando se dosificaba 80 g/t de colector MCX y 80 g/t de MIBC, por lo que se estableció el orden de dosificación de reactivos de la Figura 82.

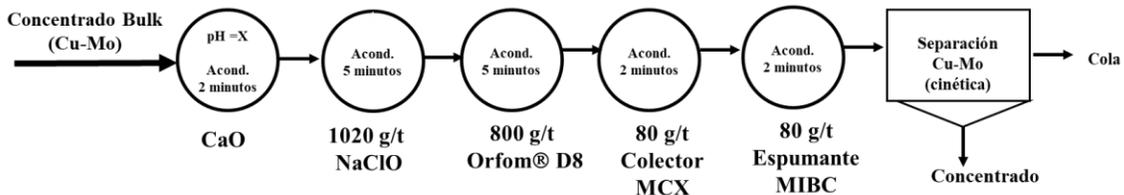


Figura 82. Esquema de dosificación de reactivos para cinética de flotación para evaluar el efecto de la dosificación de colector MCX y espumante MIBC a pH 8.

En la Figura 83 se muestra la recuperación correspondiente al esquema completo: NaClO + depresor D8 + colector MCX + espumante MIBC. Se observa que, la recuperación de Cu alcanzó 20.36% con un grado de 20.17%; y la recuperación de Fe 19.31% con un grado de 19.39%, valores mayores a los observados en sistema 1020 NaClO + 800 g/t D8. Estos resultados muestran que, ya que se obtienen recuperaciones bajas de Cu y Fe se está favoreciendo la depresión de sulfuros, aunque el grado de Cu y Fe sigue en valores similares

a los observados en la Figura 76, lo que sugiere que el proceso de depresión estaría limitado porque aún existen sulfuros de Cu y Fe que están siendo flotados, probablemente los que se encuentran en asociación binaria.

La recuperación de Mo fue de 93.73%, con un grado de 11.47 %, la cual fue la mejor recuperación obtenida de Mo, de todas las pruebas de flotación. Estos resultados coinciden con los estudios electroquímicos y de caracterización, los cuales indicaron que no existiría efecto negativo del NaClO y el depresor D8 sobre la flotabilidad natural de la molibdenita. El incremento en la recuperación y grado de Mo puede ser asociado a una mayor recuperación de partículas finas de MoS<sub>2</sub>, porque al presentar éstas un menor tamaño se incrementa el área superficial, y al tener una dosificación alta de colector y espumante se incrementa la probabilidad de colección de partículas finas, aumentando la recuperación y permitiendo obtener un concentrado de mejor calidad.

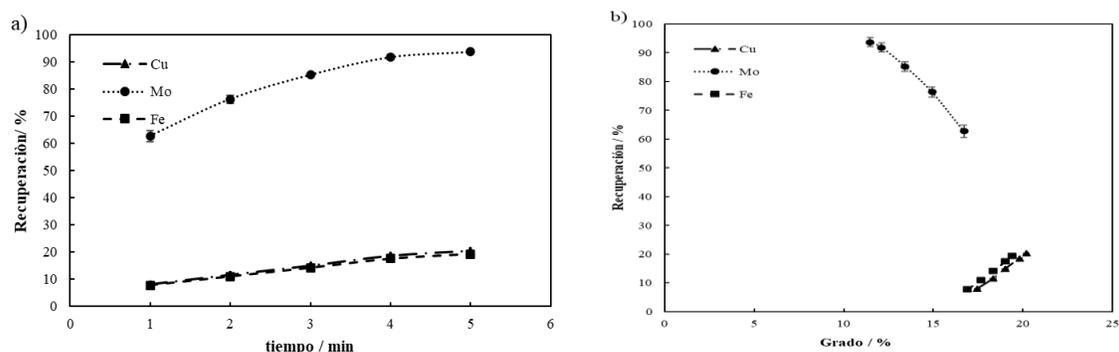


Figura 83. a) Recuperación de metal vs. tiempo y b) Recuperación vs. Grado con 1020 g/t NaClO + 800 g/t Orfom® D8 + 80 g/t de colector MCX + 80 g/t de espumante MIBC a pH 8.

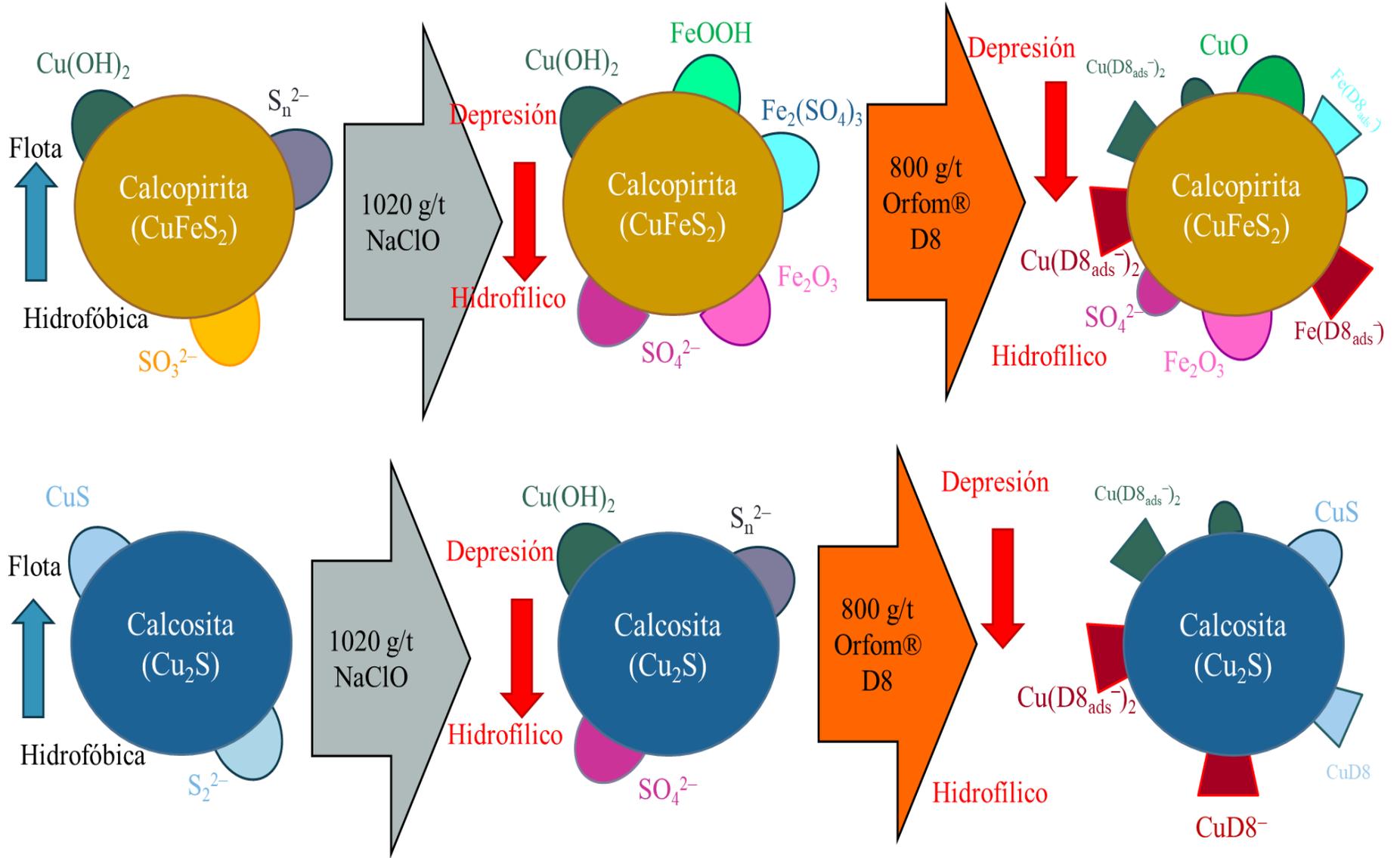
Al agregar una concentración de 80 g/t de colector MCX y 80 g/t de espumante se observa un impacto significativo en la recuperación de Mo y por lo tanto en el grado de Cu y Fe en el concentrado, siendo estas concentraciones óptimas para la combinación de reactivos 1020 g/t NaClO + 800 g/t Orfom® D8. Los efectos positivos del el colector y espumante es que generarían una capa de agua delgada y uniforme que rodea a las burbujas de aire

disminuyendo el efecto sobre el arrastre de ganga y aumentando la selectividad del proceso de flotación en la separación Cu-Mo.

A partir de los resultados de las técnicas electroquímicas, adsorción, caracterización, microflotación y flotación, en la Figura 84 se resume el fenómeno de la formación de especies de carácter hidrofílico por una etapa de preoxidación con 1020 g/t de NaClO y la posterior adsorción de depresor Orfom® D8 a través de la formación de complejos de Cu y Fe sobre la superficie de no oxidada de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$  que promueven un carácter hidrofílico sobre la superficie de estos minerales y la depresión de estos en un proceso de separación selectiva Cu-Mo. En la Figura 84 se observa que en la etapa de preoxidación con 1020 g/t de NaClO se forman las especies hidrofílicas:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , y  $\text{SO}_4^{2-}$  y las especies hidrofóbicas  $\text{S}^0$  y  $\text{CuS}$  sobre la superficie de los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ . Algunas de estas especies fueron previstas a través de las mediciones de Em, diagramas E-pH y los mecanismos de reacción propuestos con EIS en el Capítulo 4.

Cuando termina la etapa de preoxidación y se procede a la dosificación de 800 g/t de D8 se identificó que se pueden formar diferentes complejos de Cu y Fe a través del grupo funcional C=S asociado con el tritio-carbonato ( $-\text{CS}_3^-$ ), lo contribuye a un carácter hidrofílico de los sulfuros minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ .

En el caso particular de  $\text{MoS}_2$  no se presenta un cambio significativo en la hidrofobicidad natural del mineral inducido por la etapa preoxidante y tampoco por la adsorción del depresor. Sin embargo, fue observado una ligera disminución en la recuperación en la etapa de microflotación y flotación selectiva. Esta disminución puede ser asociada a la formación de óxidos  $\text{MoO}_3$  especie que conferiría un ligero carácter hidrofílico o a la posible adsorción del depresor en los bordes del mineral. No obstante, se propone que la especie  $\text{MoO}_3$  se disuelve rápidamente y forma el ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  que es una especie soluble y por lo tanto no se afectaría de manera significativa la flotabilidad de la molibdenita.



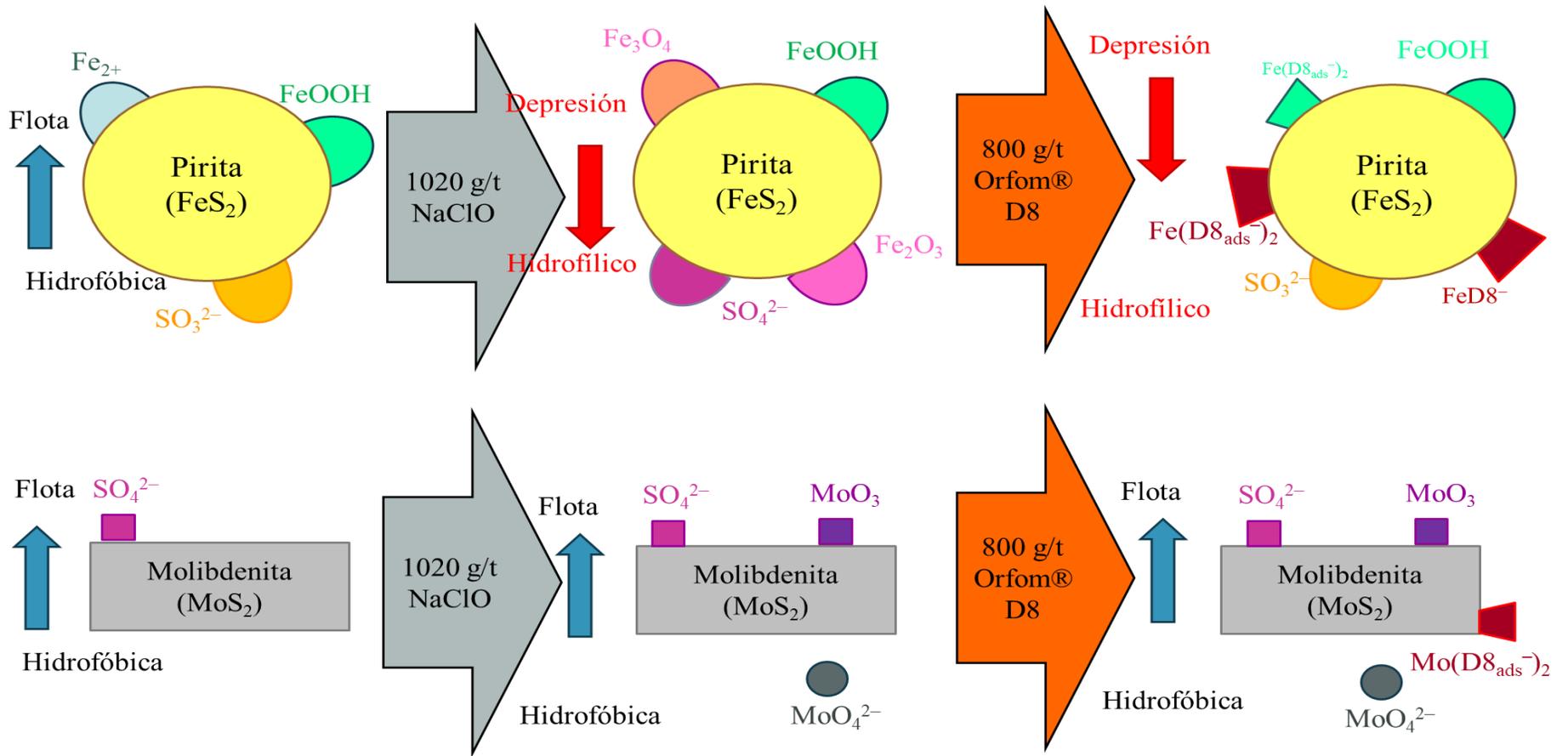


Figura 84. Esquema de la formación de especies superficiales por la etapa de preoxidación con 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  y la posterior adsorción de 800 g/t Orfom® D8.

---

## Conclusiones.

El presente trabajo demuestra que es posible realizar un tratamiento preoxidante con 1020 g/t de NaClO sobre los minerales calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) para la oxidación superficial heterogénea y posterior adsorción del depresor Orfom® D8 con una concentración de 800 g/t para promover un carácter hidrofílico que índice la depresión de sulfuros de Cu y Fe sin afectar de manera significativa la hidrofobicidad natural del mineral molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), lo permite una separación selectiva Cu-Mo a partir de un concentrado bulk Cu-Mo.

Mediante mediciones de potencial mixto ( $E_m$ ) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se estableció que, los mecanismos de reacción que ocurren durante el tratamiento oxidante indican la formación de las especies hidrofóbicas  $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ ,  $\text{CuS}_2$ ,  $\text{CuS}$  e hidrofílicas  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ . La oxidación de molibdenita produce la especie soluble  $\text{MoO}_4^{2-}$ , la cual difunde hacia la solución. Los diferentes mecanismos de reacción para cada mineral muestran que la adsorción del depresor Orfom® D8 implica una etapa inicial de oxidación del depresor a  $\text{D8}_{\text{ads}}^-$  para posteriormente adsorberse a través de la formación de complejos de Cu y Fe,  $\text{Cu}(\text{D8}_{\text{ads}}^-)_2$  y  $\text{Fe}(\text{D8}_{\text{ads}}^-)_2$ , sobre los sitios no oxidados.

A partir de AFM fue posible asociar los cambios en la rugosidad con la interacción de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 mostrando un aumento en la rugosidad, así como la formación de agregados distribuidos heterogéneamente a lo largo de la superficie de calcopirita, calcosita y pirita. Estos cambios se relacionaron a la formación de especies de carácter hidrofílico producto de la oxidación y de adsorción del depresor Orfom® D8. Para la molibdenita no fueron observados formación de agregados ni cambios significativos en la rugosidad, lo que coincide con los resultados de las pruebas electroquímicas.

Con las pruebas de adsorción y ajustes cinéticos se confirmó que el tratamiento preoxidante no inhibe la adsorción del depresor Orfom® D8 sobre calcopirita, calcosita y pirita. Siendo una adsorción química heterogénea. A partir de FTIR se observaron bandas que corresponden al grupo hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y vibraciones de estiramiento relacionadas a M-O, ambas señales asociadas a hidróxidos y óxidos superficiales para calcopirita, calcosita y pirita. Se debe de

---

señalar que ninguna de estas señales fue detectada para molibdenita confirmando la formación superficial de una especie soluble, posiblemente  $\text{MoO}_4^{2-}$ . También fueron observadas señales asociadas a la vibración de estiramiento  $\text{CH}_2$ , y C-S ambas bandas correspondientes al depresor Orfom® D8. Estos resultados permiten establecer la formación de hidróxidos y óxidos superficiales debido al tratamiento oxidante y que la formación de estas especies no impide la adsorción del depresor Orfom® D8.

La caracterización con XPS para calcopirita, calcosita y pirita mostró que después del tratamiento oxidante con  $\text{NaClO}$  se forman las especies hidrofílicas  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , y  $\text{SO}_4^{2-}$ , así como las especies de carácter hidrofóbico  $\text{S}^0$  y  $\text{CuS}$ . Y al dosificar 800 g/t de D8, se detectó la señal correspondiente a la especie C=S asociada con el tritio-carbonato ( $-\text{CS}_3-$ ), para calcopirita, calcosita y pirita. Para molibdenita no fue detectada ninguna señal correspondiente al depresor, pero si fue detectada la señal asociada a  $\text{MoO}_3$  con una baja intensidad, lo que sugiere una concentración baja. La formación de esta especie explicaría el ligero cambio en la rugosidad observado a través de AFM. También se estableció que puede ser posible que en los espectros XPS de Mo 3d y O 1s sea posible detectar  $\text{MoO}_3$  debido a las condiciones de preparación de las muestras; es decir, dado que están sometidas a un ultra vacío y desgasificación, se elimina el exceso de humedad que puede contener  $\text{OH}^-$ , por lo tanto, el  $\text{MoO}_3$  es estabilizado.

A partir de las mediciones de ángulo de contacto se estableció que la combinación de un tratamiento preoxidante con  $\text{NaClO}$  y la posterior adsorción del depresor D8 presenta una disminución en el ángulo de contacto para  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{FeS}_2$ , lo que coincide con la respuesta en observada a través de los estudios electroquímicos y las especies de carácter hidrofílico detectadas a partir XPS, promoviendo un carácter hidrofílico y, por ende, la depresión de  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y, en menor medida,  $\text{FeS}_2$ .

En contraste,  $\text{MoS}_2$  mantendría su carácter hidrofóbico ya que no se presentó un cambio significativo en el ángulo de contacto, lo que permitiría su flotación en un proceso de separación selectiva Cu-Mo. Este comportamiento es clave para lograr una separación efectiva de molibdenita de otros sulfuros en procesos de flotación, a través de la combinación  $\text{NaClO}$  y D8.

---

Las pruebas de flotación batch mostraron que para la combinación del tratamiento oxidante con 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de depresor Orfom® D8 es posible la depresión de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ), alcanzando una recuperación de 16.34% de Cu y 13.98 % de Fe con una recuperación de Mo de 68.44%. La recuperación de Mo mejora cuando al esquema de reactivos se agrega una concentración de 80 g/t de colector MCX y 80 g/t de espumante, aumentando hasta 93.73%. En cuanto a la recuperación de Cu y Fe sufren un ligero incremento alcanzando valores de 20.36% y 19.31%; siendo pH 8 + 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 + 80 g/t de MCX + 80 g/t de MIBC, las mejores condiciones de adición de reactivos que promueven una separación selectiva Cu-Mo.

Aunque se produce la depresión de sulfuros de Cu y Fe a través de la propuesta del tratamiento oxidante con 1020 g/t de NaClO y la posterior dosificación de 800 g/t de depresor Orfom® D8, el grado del concentrado de Mo aún no tiene el valor de un concentrado que sea económicamente vendible.

Las interacciones propuestas entre el depresor Orfom® D8 sobre superficies oxidadas puede ayudar al entendimiento, análisis y toma de decisiones del uso del depresor orgánico Orfom® D8 para el proceso de separación por flotación de sulfuros de Cu y Fe que hayan estado un largo periodo en almacenamiento (stock pile) o para dilucidar el comportamiento entre el depresor Orfom® D8 sobre superficies minerales oxidadas en la etapa de molienda.

---

## Referencias.

- Aboulayt, A., Mauge, F., Hoggan, P.E., Lavalley, J.C., 1996. Combined FTIR, reactivity and quantum chemistry investigation of COS hydrolysis at metal oxide surfaces used to compare hydroxyl group basicity. *Catal. Lett.* 39, 213–218. <https://doi.org/10.1007/BF00805586>.
- Adamson, A. W., & Gast, A. P. 1997. The solid-liquid interface-Contact angle in *Physical Chemistry of Surfaces*. 347-383. Wiley-Interscience.
- Ahmad, D., van den Boogaert, I., Miller, J., Presswell, R., Jouhara, H., 2018. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. Energy source's part a-recovery utilization and environmental effects. 40, 2686-2725. <https://10.1080/15567036.2018.1511642>.
- Aragón Piña, A. (2008). *Mineralogía: Fundamentos y Aplicaciones*. Editorial Trillas, México. ISBN: 978-9682474747.
- Azizkarimi, M., Tabaian, S.H., Rezai, B., 2014. Electrochemical Investigation of Chalcopyrite Oxidation in Alkaline Solutions. *Sep. Sci. Technol.* 49, 2595-2601. <https://10.1080/01496395.2014.938272>
- Bai, S.J., Yu, P., Li, C.L., Wen, S.M., Ding, Z., 2019. Depression of pyrite in a low-alkaline medium with added calcium hypochlorite: Experiment, visual MINTEQ models, XPS, and ToF-SIMS studies. *Miner. Eng.* 141, 105853. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105853>
- Badri, R., Khanchi, A. R., Zojaji, A. R., Rahmani, A. A., 2018. Optimization of molybdenite flotation using response surface method. *Mining of mineral deposits.* 12, 12-18. <https://10.15407/mining12.01.012>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R., 2001. Techniques based on concepts of impedance in: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 368-398. John Wiley & Sons.
- Berdakh, D., Miki, H., Hirajima, T., Sasaki, K., Ulmaszoda, A., Nakao, R., Ochi, D., Aoki, Y., Suyantara, G. P. W., 2024. Effect of oxidation treatment on the selective separation of molybdenite from chalcocite using flotation. *Powder Technology*, 431, 119078. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119078>.

---

Bulatovic, S.M., 2007. Flotation of Copper Sulfides Ores, in: Bulatovic, S.M., Handbook of Flotation Reagents. Ed. Elsevier., Amsterdam, The Netherlands, pp. 235-293, ISBN 978-0-444-53029-5.

Buswell, A.M., Bradshaw, D.J., Harris, P.J., Ekmerci, Z., 2002. The use of electrochemical measurements in the flotation of a platinum group minerals (PGM) bearing ore. *Min. Eng.* 15 (6), 395–404. [https:// 10.1016/S0892-6875\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00061-4)

Boudart, M., & Collin, G. H. (1984). Kinetics of chemical processes. Prentice Hall.

Cai, J.Z., Deng, J.S., Wen, S.M., Zhang, Y., Wu, D.D., Luo, H.Y., Cheng, G., 2020. Surface modification and flotation improvement of ilmenite by using sodium hypochlorite as oxidant and activator. *Journal of Materials Research and Technology-JMR&T.* 9, 3368-3377. [https:// 10.1016/j.jmrt.2020.01.031](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.031).

Cao, Z.F., Yue, Y.J., Zhong, H., Qiu, P., Chen, P., Wen, X., Wang, S., Liu, G.Y., 2017. A novel approach for flotation recovery of molybdenite, galena and pyrite from a complex molybdenum-lead ore. *Metall. Res. Technol.* 114, 212. [https:// 10.1051/metal/2016063](https://doi.org/10.1051/metal/2016063).

Cao, Z., Chen, X.M., Peng, Y.J., 2018. The role of sodium sulfide in the flotation of pyrite depressed in chalcopyrite flotation. *Min. Eng.* 119, 93-98. [https:// 10.1016/j.mineng.2018.01.029](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.029)

Cao, Q., Zhang, H., Yan, Y., 2024. Flotation separation of pyrite and chalcopyrite with potassium permanganate as a depressant. *Chem. Pap.* 78, 1761–1773. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03203-6>

Castillo-Magallanes, N., Cruz, R., Lázaro, I., 2020. Effect of organic agents on the oxidation process of chalcopyrite in a sulfuric acid solution. *Electrochim. Acta*, 355, 136789. [https:// 10.1016/j.electacta.2020.136789](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136789)

Castillo-Magallanes, N., Rodríguez, I., Cruz, R., Lázaro, I., 2023. An EIS study of the effects of inorganic salts in the adsorption of flotation reagents on galena. *J Solid State Electrochem.*

Castro S., López-Valdivieso A., Laskowski J.S. 2016. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties. *Int. J, Min. Process.* 148, 48-58. [https:// 10.1016/j.minpro.2016.01.003](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.003)

- 
- Ciucci, F., 2018. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. *Curr. Opin. Electrochem.* 13, 132-139. [https:// 10.1016/j.coelec.2018.12.003](https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.12.003)
- Cox, B.A., y Wark, W.I., 1933. The physical chemistry of flotation. II The nature of the adsorption of the soluble collectors. *J. Phys. Chem.* 37, 797-803. [https:// 10.1021/j150348a014](https://doi.org/10.1021/j150348a014).
- Chau, T.T., 2009. A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. *Min. Eng.* 22, 213-219. [https:// 10.1016/j.mineng.2008.07.009](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.009)
- Chen, J.H., Lan, L.H., Liao, X.J., 2013. Depression effect of pseudo glycolylthiourea acid in flotation separation of copper-molybdenum. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 23, 824-831. [https:// 10.1016/S1003-6326\(13\)62535-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62535-2).
- Chen, Y., Chen, X.M., Peng, Y.J., 2020. The effect of sodium hydrosulfide on molybdenite flotation as a depressant of copper sulfides. *Min. Eng.* 148, 106203. [https:// 10.1016/j.mineng.2020.106203](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106203)
- Drelich, J., Chibowski, E., Meng, D.D., Terpilowski, K., 2011. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter.* 7, 9804-9828. [https:// 10.1039/c1sm05849e](https://doi.org/10.1039/c1sm05849e)
- Fan, H.M., Wu, R., Liu, H.Y., Yang, X., Sun, Y.F., Chen, C., 2018. Synthesis of metal-phase-assisted 1T@2H-MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated black TiO<sub>2</sub> spheres with visible light photocatalytic activities. *J. Mater. Sci.* 53, 10302-10312.
- Finch, J.A., Gelinas, S., Moyo, P., 2006. Frother-related research at McGill University, *Min Eng.* 19, 726-733. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.027>.
- Garcia-Garnica, R., Castillo-Magallanes, N., Rodríguez, I., Cruz, R., Lázaro, I., 2022. Electrochemical study of enargite within the mixed potential zone attained with different oxidizing reagents in an alkaline medium. *Electrochemical Acta.* 425, 140719. [https:// 10.1016/j.electacta.2022.140719](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140719).
- Garud, S.S., Karimi, I.A., Kraft, M., 2017. Design of Computer Experiments: A Review. *Comput. Chem. Eng.* 106, 71-95. [https:// 10.1016/j.compchemeng.2017.05.010](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.05.010)

- 
- Grano, S.R., Sollaart, M., Skinner, W., Prestidge, C.A., Ralston, J., 1997. Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system. I. collectorless flotation, XPS and dissolution study. *Int J Min Proc.* 50, 1-26. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00046-4](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00046-4).
- Giessibl, F.J., 2003. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.* 75, 949-983. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949>
- Guan, C.P., Yin, Z.G., Khoso, S.A., Sun, W., Hu, Y.H., 2018. Performance Analysis of Thiocarbonohydrazide as a Novel Selective Depressant for Chalcopyrite in Molybdenite-Chalcopyrite Separation. *Minerals.* 8, 142. <https://doi.org/10.3390/min8040142>.
- Güler, T., Şahbudak, K., Çetinkaya, S., Akdemir, U., 2013. Electrochemical study of pyrite–ovalbumin interaction in relation to flotation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 23, 2766-2775. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62795-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62795-8)
- Hanson, J.S. and Fuerstenau, D.W. 1991. The electrochemical and flotation behavior of chalcocite and mixed-oxide sulfide ores. *Int J Min Process.* 33, 33-47. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90041-G](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90041-G)
- Hair, M.L., 1975. Hydroxyl groups on silica surface. *J. Non Cryst. Solids.* 19, 299–309. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90095-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90095-2).
- He, T.S., Wan, H., Song, N.P., Guo, L., 2011. The influence of composition of nonpolar oil on flotation of molybdenite. *Miner. Eng.* 24, 1513-1516. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.07.003>.
- Hirajima, T., Mori, M., Ichikawa, O., Sasaki, K., Miki, H., Farahat, M., Sawada, M., 2014. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma pre-treatment. *Miner. Eng.* 66-68, 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.07.011>
- Hirajima, T., Miki, H., Suyantara, G.P.W., Matsuoka, H., Elmahdy, A.M., Sasaki, K., Imaizumi, Y., Kuroiwa, S., 2017. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Miner. Eng.* 100, 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.007>
- Huang, P., Cao, M., Liu, Q., 2012. Using chitosan as a selective depressant in the differential flotation of Cu–Pb sulfides. *Int J Min Proc.* 106–109, 8-15, <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.01.001>.

- 
- Huang, X.F., and Zhang, Q., 2024. Depression mechanism of acid for flotation separation of fluorapatite and dolomite using ToF-SIMS and XPS. *J. Mol. Liq.* 394, 123584. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123584>
- Hua, X., Zheng, Y., Xu, Q., Lu, X., Cheng, H., Zou, X., Song, Q., Ning, Z., 2018. Interfacial reactions of chalcopyrite in ammonia–ammonium chloride solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 28, 556-566. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64688-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64688-6).
- Hu, Y.J., Zhao, Z.Q., Lu, L., Zhu, H.Y., Xiong, W., Zhu, Y.G., Luo, S.G., Zhang, X.R., Yang, B.Q., 2021. Investigation on a Novel Galena Depressant in the Flotation Separation from Molybdenite. *Minerals.* 11 ,410. <https://doi.org/10.3390/min11040410>
- Ho, Y.S. y McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry.* 34, 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Horta, D.G., Bevilaqua, D., Acciari, H.A., Garcia Júnior, O., Benedetti, A.V., 2009. Optimization of the use of carbon paste electrodes (CPE) for electrochemical study of the chalcopyrite. *Quim Nova.* 32, 1734–1738. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700010>.
- Jia, Y., Huang, X., Cao, Z., Wang, S., Zhong, H., 2019. Investigation on the selectivity of thioamide surfactants and adsorption mechanism of thio-p-toluamide for chalcopyrite. *Appl. Surf. Sci.* 484, 864-875. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.323>.
- Jeol., 1991. Principles of the technique. En *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Jeol, pp. 7-10.
- John, D.A., Taylor, R.D., 2016. By-products of porphyry copper and molybdenum deposits. *Rev. Econ. Geol.* 18, 137–164.
- Khan, A., Kelebek, S., 2004. Electrochemical aspects of pyrrhotite and pentlandite in relation to their flotation with xanthate. Part-I: cyclic voltammetry and rest potential measurements. *J. Appl. Electrochem.* 34 (8), 849–856. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000035606.47544.55>
- Kebelek, S y Yoruk, S. 2002. Bubble contact angle variation of sulphide minerals in relation to their self-induced flotation. *Colloids Surf., A.* 196, 111-119. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00822-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00822-6)

---

Khoso, S.A., Lyu F., Meng, X., Hu, Y., Sun, W., 2019. Selective separation of chalcopyrite and pyrite with a novel and non-hazardous depressant reagent scheme. *Chem. Eng. Sci.* 209, 115204. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115204>.

Kocabağ, D. y Güler, T., 2008. A comparative evaluation of the response of platinum and mineral electrodes in sulfide mineral pulps. *Int. J. Miner. Process.* 87, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.01.005>

Kwok, D.Y. y Neumann, A.W. 1999. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 81, 167-249. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)

Lau, W.M., Huang, L.J., Bello, I., Yiu, Y.M., Lee, S.T., 1994. Modification of surface band bending of diamond by low-energy argon and carbon ion-bombardment. *J. Appl. Phys.* 75, 3385-3391. <https://doi.org/10.1063/1.357016>

Larkin, P.J., 2011. Instrumentation and sampling methods, in Larkin, P.J., *IR and Raman Spectroscopy*. Elsevier inc., USA, pp. 35-39.

Lagergren, S. (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Band 24. 4, 1-39.í

Laskowski, J.S., Castro, S. The effect of hydrophilic and hydrophobic polymers on molybdenite flotation. *Proc. 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology. Intemin-Segemar*. Buenos Aires, Argentina: Intemin-Segemar, 1997. 117–120.

Lázaro, I., Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E., González, I., 1995. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*. 38, 277–287. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00070-J](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00070-J).

Lee, R. 2019. Statistical Design of Experiments for Screening and Optimization. *Chem. Ing. Tech.* 91, 191-200. <https://doi.org/10.1002/cite.201800100>

Li, M.Y., Wei, D.Z., Liu, Q., Liu, W.B., Zheng, J.M., Sun, H.J., 2015. Flotation separation of copper-molybdenum sulfides using chitosan as a selective depressant. *Miner. Eng.* 83, 217-222. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.013>

---

Liu, G.Y., Lu, Y.P., Xu, ZH., 2012. A novel approach for preferential flotation recovery of molybdenite from a porphyry copper–molybdenum ore. *Miner. Eng.* 36-38, 37-44. <https://10.1016/j.mineng.2012.02.008>

Liu, Q.Y., Zhang, YQ., Li, HP., 2013. Influence of differential stress on the galvanic interaction of pyrite-chalcopyrite. *Ionics.*, 19, 77-82. <https://10.1007/s11581-012-0707-y>

Liu, Q.Y., Zheng, K., Wen, X.Y., Li, H.P., 2016a. Study of the Electrochemical Passive-Active Transition of Chalcopyrite in Acidic Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 7089 – 7098, <https://10.20964/2016.08.05>

Liu, Q.Y., Zheng, K., Wen, X.Y., Li, H.P., 2016b. Study of the Electrochemical Passive-Active Transition of Chalcopyrite in Acidic Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 7089 - 7098, <https://doi.org/10.20964/2016.08.05>

Lin, Q.Q., Gu, G.H., Wang, H., Liu, Y.C., Wang, C.Q., Fu, J.G., Zhao, J.Y., Huang, L.L., 2017. Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via iso-flotability flotation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 27, 2260-2271. [https://10.1016/S1003-6326\(17\)60252-8](https://10.1016/S1003-6326(17)60252-8).

Lin, Q.Q., Gu, G.H., Wang, H., Wang, C.Q., Liu, Y.C., Fu, J.G., Zhu, R.F., 2018. An effective approach for improving flotation recovery of molybdenite fines from a finely disseminated molybdenum ore. *J. Cent. South Univ.* 25, 1326-1339. <https://10.1007/s11771-018-3829-1>

Lopez-Valdivieso, A., Madrid-Ortega, I., Valdez-Pérez, D., Yang, B. and Song, S., 2012. The heterogeneity of the basal plane of molybdenite: Its effect on molybdenite floatability and calcium ion adsorption. Santiago. In: 9th International Mineral Processing Conference, PROCEMIN, pp. 21-23.

López-Valdivieso A., Lozano-Ledesma L.A., Robledo-Cabrera A., Orozco-Navarro O.A., 2017. Carboxymethylcellulose (CMC) as PbS depressant in the processing of Pb-Cu bulk concentrates. Adsorption and floatability studies. *Miner. Eng.* 112, 77-83. <https://10.1016/j.mineng.2017.07.012>

Marcin, M., Sisol, M., Kudelas, D., Duriska, I., Holub, T., 2020. The Differences in Evaluation of Flotation Kinetics of Talc Ore Using Statistical Analysis and Response Surface Methodology. *Minerals.* 10, 1003. <https://10.3390/min10111003>.

---

Matsuoka, H., Mitsuhashi, K., Kawata, M., Tokoro, C., 2020. Derivation of Flotation Kinetic Model for Activated and Depressed Copper Sulfide Minerals. *Minerals*, 10, 11. <https://10.3390/min10111027>

Meyer, E.E., Rosenberg, K.J., Israelachvili, J., 2006. Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103, 15739-15746. <https://10.1073/pnas.0606422103>.

Mills, P., y Sullivan, J.L., 1983. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16, 723. <https://10.1088/0022-3727/16/5/005>

Mikhlin, Y., 2020. X-ray Photoelectron Spectroscopy in Mineral Processing Studies. *Applied Sciences-Basel*. 10, 5138. <https://10.3390/app10155138>

Minitab, 2019. Diseño de experimentos. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/getting-started/designing-an-experiment/> (accesado 25 enero 2022)

Mondragón R.J., Reyes Bahena J.L., Castellanos M.E. Mejoras en la Separación Cu/Mo por flotación usando nuevos reactivos depresores. III Congreso Internacional de flotación de Minerales, 2018.

Montgomery, D.C. 2004. Diseño y Análisis de Experimentos. Segunda Edición. Limusa Wiley. D.F, México.

Montoya Méndez, Arait; González, F.; Flores, R.; Reyes, I.; Cruz, R.; Lázaro, I.; Rodríguez, I. 2022. Evaluación del carboximetil tritio carbonato de sodio en la flotación de mineral calcosita. En memorias del XX Encuentro Sobre Procesamiento de Minerales. <https://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/handle/i/8043>

Montoya, A., Reyes, J.L., Reyes, I.A., Cruz, R., Lázaro, I., Rodríguez, I., 2023. Effect of sodium hypochlorite as a depressant for copper species in Cu-Mo flotation separation. *Miner. Eng.* 201, 108166.

Montoya, A., González, F.; Flores, R.; Reyes, I.; Cruz, R.; Lázaro, I.; Rodríguez, I. 2024. Evaluation of disodium carboxymethyl trithiocarbonate as a depressant reagent for

---

chalcocite: An electrochemical approach *Min Eng.* 212, 108708. Doi. 10.1016/j.mineng.2024.108708

Moreno-Medrano, E.D., Casillas, N., Cruz, R., Lara-Castro, R.H., Barcena-Soto, M., Larios-Duran, E.R., 2011. Impedance Study During Anodic Oxidation of Native Galena in a Highly Concentrated Xanthate Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 6319-6331.

Moimane, T., Plackowski, C., Peng, Y., 2020. The critical degree of mineral surface oxidation in copper sulphide flotation. *Min Eng.* 145, 106075. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106075>

Mu, Y.F., Li, L.Q., Peng, Y.J., 2017. Surface properties of fractured and polished pyrite in relation to flotation. *Miner. Eng.* 101, 10-19.

Nagaraj, D.R., Wang, S.S., Avotins, P.V., Dowling, E., 1985. Structure-activity relationships for copper depressants. *Miner. Process. Extr. Metall.* 95, 17-26.

Nakamoto, K., 2009. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Sexta Edición. Wiley.

Napier-Munn, T.J., 2012. Statical methods to compare batch flotation grade-recovery curves and rate constants. *Min. Eng.* 34, 70-77. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.036>

Nefedov Ya. V. I., Salyn, V., Solozhenkin, P. M., Pulatov Yu G, 1980. X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals. *Surface and Interface Analysis.* 2, 170-172. <https://doi.org/10.1002/sia.740020503>

Niu, Y.S., Sun, F.Y., Xu, Y.H., Cong, Z.C., Wang, E.K., 2014. Applications of electrochemical techniques in mineral analysis. *Talanta.* 127, 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.072>.

Nicol, M.J., Miki, H., Zhang, S.C., 2017. The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Voltammetry. *Hydrometallurgy.* 171, 198-205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.008>

Nicol, M. J., 2019. The electrochemistry of chalcopyrite in alkaline solutions. *Hydrometallurgy*, 187, 134-140, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.016>

---

Nyquist Richard A., y Kagel Ronald O., 1971. Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts in Infrared spectra of inorganic compounds, Academic Press, Pages 1-18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-523450-4.50005-5>.

Park, I., Hong, S.W., Jeon, S., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2020a. A Review of Recent Advances in Depression Techniques for Flotation Separation of Cu–Mo Sulfides in Porphyry Copper Deposits. *Metals*. 10, 1269. <https://doi.org/10.3390/met10091269>

Park, I., Hong, S., Jeon, S., Ito, M., Hiroyoshi, N., 2020b. Flotation Separation of Chalcopyrite and Molybdenite Assisted by Microencapsulation Using Ferrous and Phosphate Ions: Part I. Selective Coating Formation. *Metals*. 11, 439. <https://doi.org/10.3390/met11030439>.

Pecina, E.T., Uribe, A., Finch, J.A., Nava, F., 2006. Mechanism of di-isobutyl dithiophosphate adsorption onto galena and pyrite. *Min Eng*, 19, 904-911.

Peng, W., Liu, S., Cao, Y., Wang, W., Lv, S., Huang, Y., 2022. A novel approach for selective flotation separation of chalcopyrite and molybdenite – Electrochemical oxidation pretreatment and its mechanism. *Applied Surface Science*, 597, 153753. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153753>

Polo-Sanz, J.L., Torres, C.L., Cano, E., Bastidas, J.M., 1999. Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en las regiones pasiva y de picadura. *Revista de Metalurgia*, 35, 6, 368-378.

Qiu, Z., Liu, G., Liu, Q., Zhong, H., Zhang, M., 2017. Separation of pyrite from chalcopyrite and molybdenite by using selective collector of N-isopropoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea in high salinity water. *Min Eng*. 100, 93-98. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.010>

Rafsanjani-Abbasi, A., Davoodi, A., 2016. Electrochemical Characterization of Natural Chalcopyrite Dissolution in Sulfuric Acid Solution in Presence of Peroxydisulfate, *Electrochim Acta*. 212, 921-928. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.061>.

Rao, S.R., 2004. Surface chemistry of froth flotation. Volume 1: Fundamentals. 2nd ed. Springer Science+Business Media, LLC. Canada. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4302-9>.

Russat J., 1988. Characterization of polyamic acid/polyimide films in the nanometric thickness range from spin-deposited polyamic acid. *Surf. Interface Anal.* 11, 414-420.

---

Sun, L., Cao, Y., Li, L., Zeng, Q., 2021. Adsorption Characteristics and Mechanism of Calcium Ions on Different Molybdenite Surfaces via Experiments and DFT Simulations. *Separations*. 8, 107. <https://doi.org/10.3390/separations8080107>.

Siriwardene R. V., y Cook J. M., 1985. Interactions of SO<sub>2</sub> with sodium deposited on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 108, 414-422. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90280-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90280-2).

Shu, K.Q., Xu, L.H., Wu, H.Q., Tang, Z., Luo, L.P., Yang, J., Xu, Y.B., Feng, B., 2020. Selective flotation separation of spodumene from feldspar using sodium alginate as an organic depressant. *Sep. Purif. Technol.* 248, 117122. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117122>

Smart, C., 1991. The application of surface analysis techniques to the study of mineral flotation: A surface science approach. *International Journal of Mineral Processing*. 33, 103-129. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90071-2](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90071-2)

Smith, J., Qin, Z., King, F., Werme, L., Shoesmith, D.W., 2007. Sulfi de Film Formation on Copper Under Electrochemical and Natural Corrosion Conditions. *Corros. Sci.* 63, 137-146. <https://doi.org/10.5006/1.3278338>

Suyantara, G.P.W, Hirajima, T. , Miki, H., Sasaki, K., Yamane, M., Takida, E., Kuroiwa, S., Imaizum, Y., 2018a. Effect of Fenton-like oxidation reagent on hydrophobicity and floatability of chalcopyrite and molybdenite. *Colloids Surf., A*. 554, 34-48. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.029>

Suyantara, G.P.W., Hirajima, T., Miki, H., Sasaki, K., 2018b. Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater. *Miner. Eng.* 115,117–130. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.004>

Tadie, M., Corin, K.C., Wiese, J.G., Nicol, M., O'Connor, C.T., 2015. An investigation into the electrochemical interactions between platinum group minerals and sodium ethyl xanthate and sodium diethyl dithiophosphate collectors: Mixed potential study. *Min Eng.* 83, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.08.003>.

- 
- Tang, X.K., Chen, Y.F., Liu, K., Peng, Q., Zeng, G.S., Ao, M.L., Li, Z.S., 2020. Reverse flotation separation of talc from molybdenite without addition of depressant: Effect of surface oxidation by thermal pre-treatment. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 594 ,124671.
- Timbillah, S. 2019. Mechanism for disodium carboxymethyl trithiocarbonate (Orfom d8) depression in chalcopyrite molybdenite flotation systems. Montana, EU: Montana Technological University.
- Timbillah, S., Young, C., Das, A., 2018. A Fundamental Study of Disodium Carboxymethyl Trithiocarbonate (Orfom® D8) in Flotation Separation of Copper-Molybdenum Sulfides. In: *Extraction The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8\\_247](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_247)
- Urbano, G. Reyes-Cruz, V. Veloz, M. A. González. I. Oxidación electroquímica de los minerales de pirita-arsenoipirita y sus interacciones galvánicas en la generación de DAR. XXIII congreso de la SMEQ. Ensenada Baja California del 1 al 6 de Junio del 2008
- Valdivieso, A.L., Cervantes, T.C., Song, S., Cabrera, A.R., Laskowski, J.S., 2004. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. *Miner. Eng.* 17, 1001-1006. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.003>
- Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., Muilenberg, G.E., 1979. Principles of the technique. En *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. U.S.A: Perkin-Elmer Corporation.
- Wang, Z., He, T. S., Li, H., Wang, Y.B., 2022. Influence of magnetized water on molybdenite flotation and its mechanism. *Environ. Technol.* 43, 107-115. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1779354>
- Woods, R., Yoon, R.H., y Young C.A., 1987. Eh-pH Diagrams for Stable and Metastable Phases in the Copper-Sulfur-Water System. *Int J Miner. Process.* 20, 109-120. [https://doi.org/10.1016/0304-7505\(87\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0304-7505(87)90011-9)
- Wu, K., Sang, Y.S., Kasipandi, S., Ma, Y.M., Jiao, H.R., Liu, Q.F., Chen, H., Li, Y.D., 2023. Catalytic roles of Mo-based sites on MoS<sub>2</sub> for ethanolysis of enzymatic hydrolysis lignin into aromatic monomers. *Catal. Today.* 408, 211-222.

---

Xian, Y., Wang, Y., Wen, S., Nie, Q., Deng, J., 2015. Floatability and oxidation of pyrite with different spatial symmetry. *Min Eng.* 72, 94-100. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.016>.

Xie, L., Wang, J.Y., Huan, J., Cui, X., Wang, X.G., Liu, Q.X., Zhang, H., Liu, Q., Zeng, H.B., 2018. Anisotropic polymer adsorption on molybdenite basal and edge surfaces and interaction mechanism with air bubbles. *Front. Chem.* 6, 361. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00361>

Yan, H., Yang, B.Q., Zhu, H.Y., Huang, P.L., Hu, Y.J., 2021. Selective flotation of Cu-Mo sulfides using dithiothreitol as an environmental-friendly depressant. *Miner Eng.* 168, 106929. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106929>.

Yang, B.Q., Yan, H., Zeng, M.Y., Zhu, H.Y., 2020. Tiopronin as a novel copper depressant for the selective flotation separation of chalcopyrite and molybdenite. *Sep. Purif. Technol.* 266, 118576. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118576>.

Yi, G., Macha, E., Van Dyke, J., Macha, R.E., McKay, T., Free, M.L., 2021. Recent progress on research of molybdenite flotation: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 295, 102466. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102466>.

Yin, Z.G., Sun, W., Hu, Y.H., Guan, Q.J., Zhang, C.H., Gao, Y.S., Zhai, J.H., 2017. Depressing behaviors and mechanism of disodium bis (carboxymethyl) trithiocarbonate on separation of chalcopyrite and molybdenite. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 27, 883-890. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60100-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60100-6).

Yin, Z.G., Hu, Y.H., Sun, W., Zhang, C.Y., He, J.Y., Xu, Z.J., Zou, J.X., Guan, C.P., Zhang, C.H., Guan, Q.J., Lin, S.Y., Khoso, S.A., 2018. Adsorption mechanism of 4-amino-5-mercapto-1, 2,4-triazole as flotation reagent on chalcopyrite. *Langmuir.* 34, 4071-4083. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03975>.

Yu, J., Yang, H.Y., Fan, Y.J., 2011. Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 21, 1880-1886. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60945-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60945-X)

---

Yuan, D., Cadien, K., Liu, Q., Zeng, H.B., 2019. Adsorption characteristics and mechanisms of O-Carboxymethyl chitosan on chalcopyrite and molybdenite. *J. Colloid Interface Sci.* 552, 659-670. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.023>

Young, C., Das, A., LaDouceur, R., Timbillah S., Childress S., 2022. Review of the Mechanism for Orfom® D8 Depression of Chalcopyrite in Cu-Mo Separation during Cleaner Flotation. *Int. J. Mater. Eng.* 25, 18-22. <https://doi.org/10.5188/ijmer.25.18>

Zanin, M., Ametov, I., Grano, S., Zhou, Skinner, W., 2021. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *Int. J. Miner. Process.* 93, 256-266. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.10.001>

Zhao Q., Liu W., Wei D., Wang W., Cui B., Liu W., 2018. Effect of copper ions on the flotation separation of chalcopyrite and molybdenite using sodium sulfide as a depressant. *Minerals Engineering*, 115, 44-52.

Zhao, H., Wang, J., Qin, W., Hu, M., Zhu, S., Qiu, G., 2015. Electrochemical dissolution process of chalcopyrite in the presence of mesophilic microorganisms. *Min Eng.* 71, 159-169. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.025>.

Zhang, X.R., Lu, L., Cao, Y.J., Yang, J.B., Che, W.F., Liu, J.T., 2020. The flotation separation of molybdenite from chalcopyrite using a polymer depressant and insights to its adsorption mechanism. *Chem. Eng. J.* 395, 125137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125137>.

Zeng, Y., Zhang, X.X., Dong, Y.D., Hua, Z.B., Wu, X.Q., Sun, W., Wang, L., Tang, H.H., Guan, Q.J., 2024. Flotation behavior and mechanism of tannic acid as a depressant on Cu-Mo flotation separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 131, 623-634. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.10.065>

Zhu, X., Li, J., Wadsworth, M.E., 1994. Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloids Surf.* 93, 201-210. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)02935-0](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02935-0)

## **Anexo 1. Procedimiento de lavado superficial del concentrado bulk Cu-Mo.**

La cantidad de mineral sometido al lavado fueron aproximadamente 40 kg de mineral el cual se resguardó en recipientes herméticos de 1 kg; sin embargo, las muestras presentaron evidencia de oxidación superficial, por lo que llevó a cabo un lavado para remover los óxidos superficiales. Para el lavado se empleó ácido etilendiaminotetraacético, también denominado EDTA, que actúa como un agente quelante iónico el cual es ampliamente usado para la limpieza y remoción de óxidos superficiales (Clarke *et al.* 1995; Aikawa *et al.* 2021). Para el lavado se tomaron aleatoriamente muestras del concentrado mineral de cada contendedor para tener una masa de 5 kg, las cuales fueron vaciadas en un recipiente conteniendo 30 L de agua destilada y 0.3 g/L de EDTA (Clarke *et al.* 1995; Aikawa *et al.* 2021). Después, la mezcla se agitó mediante un agitador de una celda de flotación Denver Metso® a una velocidad de 1250 rpm durante 10 min. Una vez lavada la muestra, se filtró y evaporó el agua hasta sequedad empleando un horno Lumstell® HTP-70 a una temperatura de 50°C durante 24 h. Después, las muestras secadas se lavaron una segunda vez en una solución de 20 L de agua destilada a pH natural, manteniendo una agitación a 1250 rpm durante 10 min en la misma celda Denver. Posteriormente, la muestra se filtró y evaporó el agua hasta sequedad a una temperatura de 50°C durante 24 h. Así, el procedimiento permitió remover la oxidación superficial, así como los reactivos remanentes del proceso de concentración del mineral producido en planta de beneficio de minerales La Caridad (Sonora; México); y eliminar posibles interferencias debidas a algún agente externo durante las pruebas de flotación.

Una vez que el mineral estuvo listo, se homogenizó y cuarteó por el método del cono por palada para obtener muestras de 0.5 kg para las pruebas flotación y de 100 g para los análisis químicos de muestra de concentrado bulk Cu-Mo. Además, se consideró separar una muestra testigo, la cual fue guardada en una cubeta perfectamente sellada.

## Anexo 2. Caracterización y reconstrucción mineralógica para muestras minerales de pureza alta.

Para realizar una reconstrucción mineralógica se usaron los análisis químicos de la Tabla 2 y se realizó un conteo de partículas usando MO y MEB. En la Figura A1a) se observa la muestra de  $\text{CuFeS}_2$  con impurezas de  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{MoS}_2$  y una asociación binaria entre  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{FeS}_2$ . El número de partículas promedio contadas de  $\text{CuFeS}_2$  por campo fueron 60 con un promedio de 3 partículas contadas de especies minerales consideradas como impurezas ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y ganga no sulfurada). Las Figuras A1c) y d) se muestran la abundancia relativa y el espectro DRX para  $\text{CuFeS}_2$ .

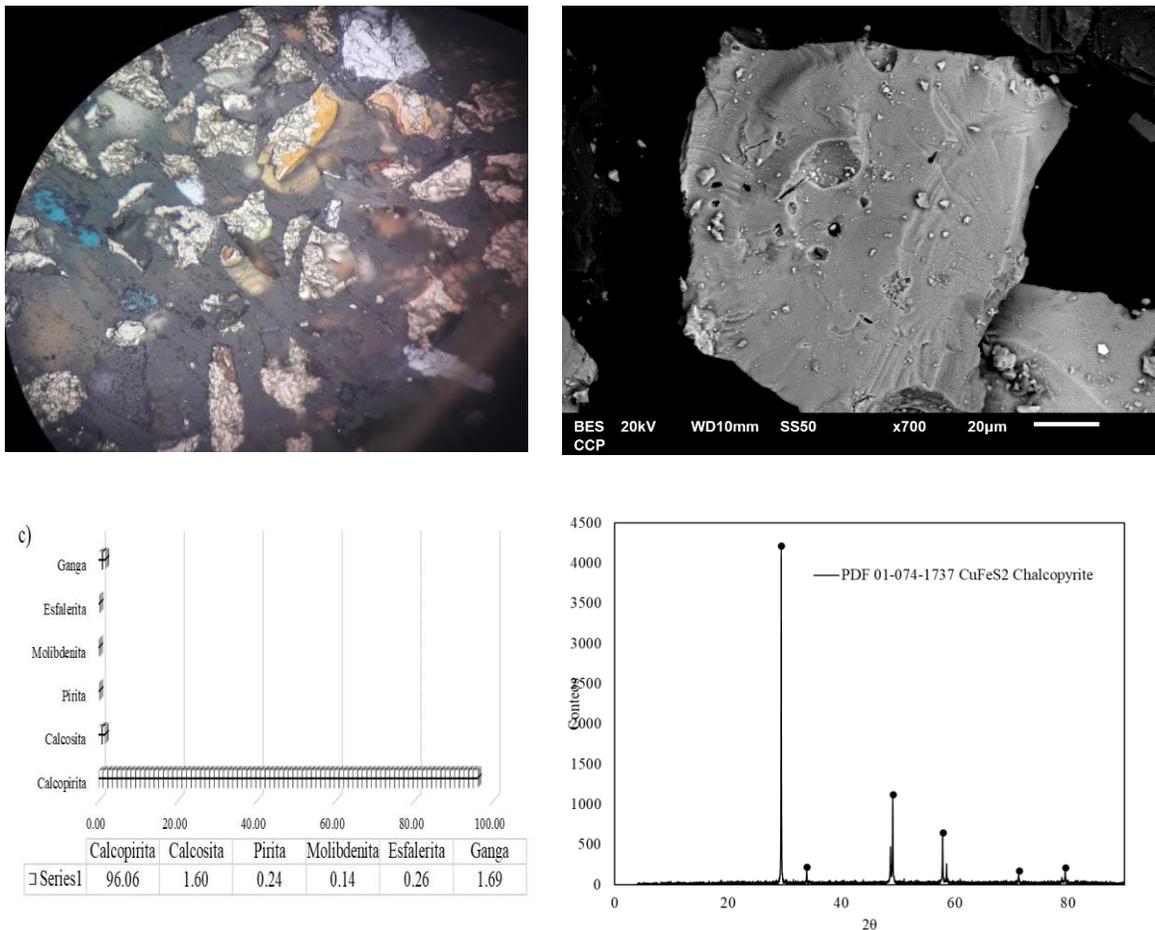


Figura A1. a) Fotografía tomada en MO, b) Fotomicrografía obtenida de MEB, c) abundancias relativas y c) espectro DRX de muestra de  $\text{CuFeS}_2$ .

En la Figura A2 a) se observa la muestra de  $\text{MoS}_2$  con impurezas de  $\text{CuFeS}_2$  y ganga no sulfurosa, el número de partículas promedio contadas de  $\text{MoS}_2$  por campo fueron 65 con un promedio de 6 partículas contadas de especies minerales consideradas como impurezas ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y ganga no sulfurosa). Las Figuras A2 c) y d) se muestran la abundancia relativa y el espectro DRX para  $\text{MoS}_2$ .

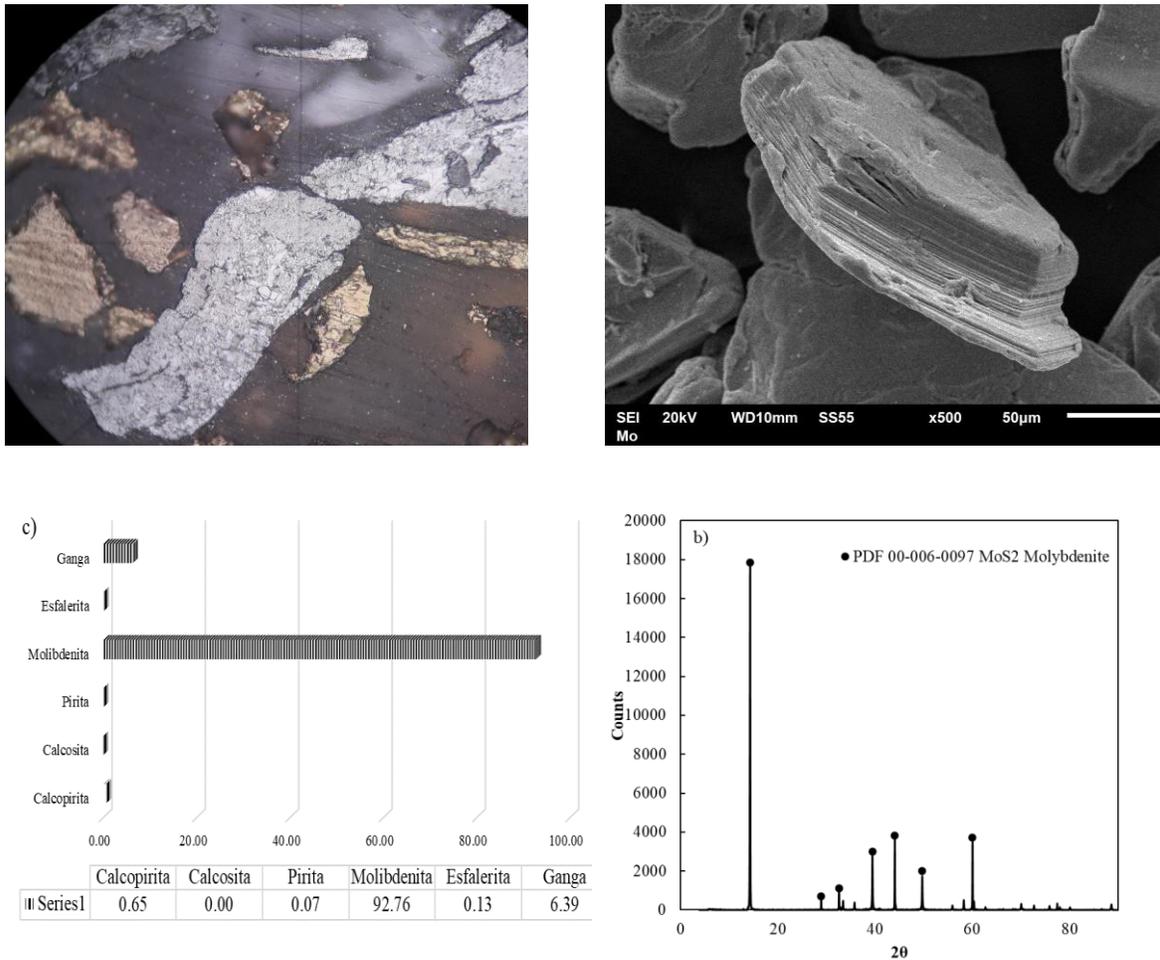


Figura A2. a) Fotografía tomada en MO, b) Fotomicrografía obtenida de MEB, c) abundancias relativas y c) espectro DRX de muestra de  $\text{MoS}_2$ .

En la Figura A3 a) se observa la muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con impurezas de  $\text{CuFeS}_2$  y ganga no sulfurosa. El número de partículas promedio contadas de  $\text{Cu}_2\text{S}$  por campo fueron 50 con un promedio de 4 partículas contadas de especies minerales consideradas como impurezas ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  y ganga no sulfurosa). Las Figuras A3 c) y d) se muestran la abundancia relativa y el espectro DRX para  $\text{MoS}_2$ .

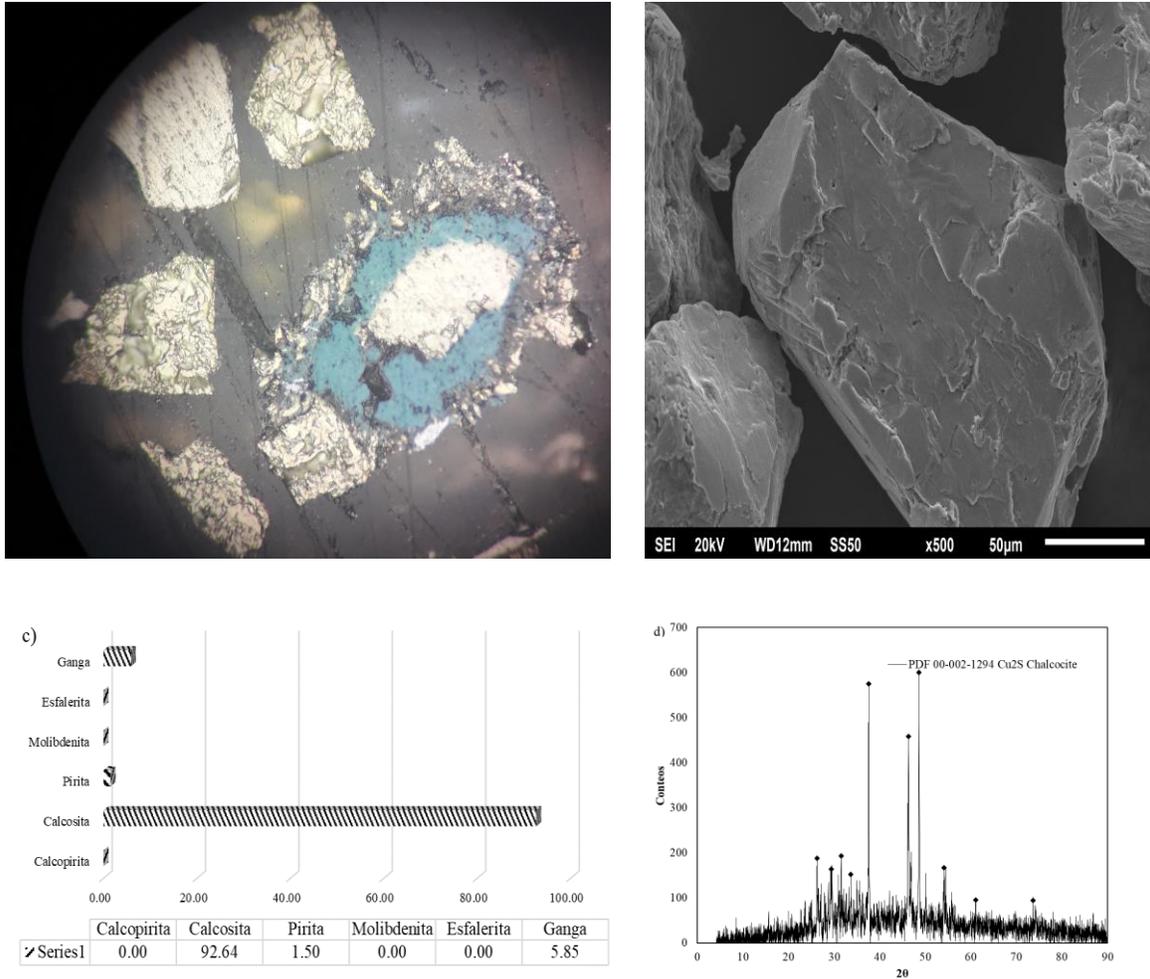


Figura A3. a) Fotografía tomada en MO, b) Fotomicrografía obtenida de MEB, c) abundancias relativas y c) espectro DRX de muestra de  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

En la Figura A4 a) se observa la muestra de  $\text{FeS}_2$  con impurezas de  $\text{CuFeS}_2$  y ganga no sulfurosa. El número de partículas promedio contadas de  $\text{FeS}_2$  por campo fueron 50 con un promedio de 4 partículas contadas de especies minerales consideradas como impurezas ( $\text{CuFeS}_2$  y ganga no sulfurosa). Las Figuras A4 c) y d) se muestran la abundancia relativa y el espectro DRX para  $\text{FeS}_2$ .

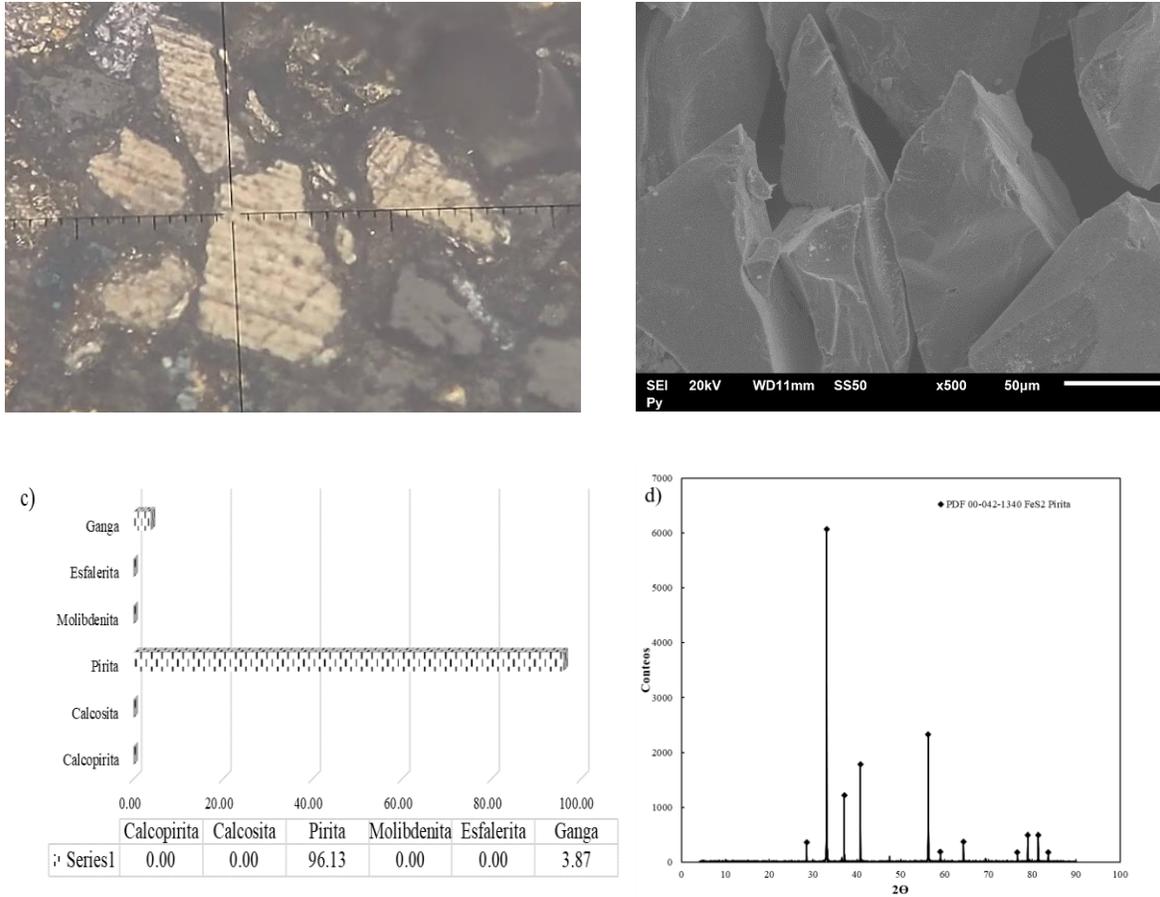


Figura A4. a) Fotografía tomada en MO, b) Fotomicrografía obtenida de MEB, c) abundancias relativas y c) espectro DRX de muestra de FeS<sub>2</sub>.

### Anexo 3. Reactivos utilizados.

Propiedades físicas y químicas del depresor Orfom® D8

Tabla A1. Propiedades del depresor Orfom® D8.

Información del depresor Orfom® D8		
Características	Valor	Unidades
pH	12.2	
Densidad	1.2	1.3558 g/cm <sup>3</sup> a 25°C
Solubilidad en agua	260	mg/L
Punto de inflamación	>93	°C
Color	Naranja rojizo	

Reactivos usados para el estudio electroquímico.

Para la elaboración de electrodos de pasta de carbono

- 0.7 g (por cada electrodo) de grafito Sigma-Aldrich®
- Aceite de silicón Sigma-Aldrich® como aglomerante

Soluciones Buffer:

- Solución buffer pH 8: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- Solución buffer pH 9: 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)
- Solución buffer pH 10: 0.05 mol/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + KCl + NaOH)

Concentraciones de reactivos depresores

- 1020 g/t de NaClO
- 300 y 800 g/t de depresor Orfom® D8

Reactivos usados para el estudio de adsorción.

Soluciones de depresor Orfom® D8 para determinación de la curva de calibración en un volumen de 10 mL

- solución madre de 100 mg/L
- 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100 y 120 mg/L

Reactivos usados para el estudio de adsorción.

Soluciones de depresor Orfom® D8 para determinación de la curva de calibración en un volumen de 10 mL

- solución madre de 100 mg/L
- 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100 y 120 mg/L

Reactivos usados para el primer acondicionamiento para cinéticas de adsorción:

- Modificadores de pH : HCl (0.1 mol/L) o NaOH (0.1 mol/L)
- 800 g/t de depresor Orfom® D8 = 8 mg/L

Reactivos usados para el segundo acondicionamiento para cinéticas de adsorción:

- Modificadores de pH : HCl (0.1 mol/L) o NaOH (0.1 mol/L)
- 1020 g/t de NaClO = 0.3058 mg/L
- 800 g/t de depresor Orfom® D8 = 8 mg/L

Reactivos usados para el acondicionamiento para FTIR, AFM, XPS, ángulo de contacto y microflotación.

- Modificadores de pH : HCl (0.1 mol/L) o NaOH (0.1 mol/L)
- 1020 g/t de NaClO
- 800 g/t de depresor Orfom® D8

Reactivos usados para pruebas de flotación batch.

- Modificadores de pH : HCl (0.1 mol/L) o Cal (CaO)
- 1020 g/t de NaClO
- 300 y 800 g/t de depresor Orfom® D8
- 20 y 80 g/t de Orfom® MCX
- 20 y 80 g/t de MIBC

## Anexo 4. Diseño experimental electroquímico.

Tabla A2. Matriz experimental para mediciones de Em con NaClO.

Número de experimento	NaClO	pH	mineral	Respuesta =Em
1	0	8	Pirita	0.6043
2	1020	8	Pirita	0.90741
3	0	9	Pirita	0.3025
4	1020	9	Pirita	0.5629
5	0	10	Pirita	0.2725
6	1020	10	Pirita	0.5252
7	0	8	Calcosita	0.2912
8	1020	8	Calcosita	0.5243
9	0	9	Calcosita	0.2808
10	1020	9	Calcosita	0.5191
11	0	10	Calcosita	0.3077
12	1020	10	Calcosita	0.5111
13	0	8	calcopirita	0.4249
14	1020	8	calcopirita	0.6445
15	0	9	calcopirita	0.3409
16	1020	9	calcopirita	0.577
17	0	10	calcopirita	0.2946
18	1020	10	calcopirita	0.5408
19	0	8	Molibdenita	0.3731
20	1020	8	Molibdenita	0.911
21	0	9	Molibdenita	0.3277
22	1020	9	Molibdenita	0.8558
23	0	10	Molibdenita	0.2203
24	1020	10	Molibdenita	0.888
25	0	8	Pirita	0.63409
26	1020	8	Pirita	0.954
27	0	9	Pirita	0.3985
28	1020	9	Pirita	0.56132
29	0	10	Pirita	0.2454
30	1020	10	Pirita	0.5288
31	0	8	Calcosita	0.23016
32	1020	8	Calcosita	0.5347
33	0	9	Calcosita	0.2535
34	1020	9	Calcosita	0.5163
35	0	10	Calcosita	0.4678

36	1020	10	Calcosita	0.5365
37	0	8	Calcopirita	0.3761
38	1020	8	Calcopirita	0.6344
39	0	9	Calcopirita	0.3415
40	1020	9	Calcopirita	0.5734
41	0	10	Calcopirita	0.2866
42	1020	10	Calcopirita	0.5319
43	0	8	Molibdenita	0.3656
44	1020	8	Molibdenita	0.935
45	0	9	Molibdenita	0.3055
46	1020	9	Molibdenita	0.8696
47	0	10	Molibdenita	0.2197
48	1020	10	Molibdenita	0.9055

Tabla A3. Matriz experimental para mediciones de potencial mixto con Orfom® D8.

<b>Numero de experimento</b>	<b>D8</b>	<b>Mineral</b>	<b>Respuesta = Em</b>
1	300	Calcopirita	0.3829
2	300	Calcopirita	0.4031
3	800	Calcopirita	0.3547
4	800	Calcopirita	0.3850
5	300	Calcosita	0.1691
6	300	Calcosita	0.1694
7	800	Calcosita	0.1486
8	800	Calcosita	0.1418
9	300	Molibdenita	0.3013
10	300	Molibdenita	0.2758
11	800	Molibdenita	0.2909
12	800	Molibdenita	0.2783
13	300	Pirita	0.3114
14	300	Pirita	0.3102
15	800	Pirita	0.2556
16	800	Pirita	0.3206

## Anexo 5. Determinación de la adsorción de D8 en ausencia y presencia de NaClO por UV-visible (UV-Vis).

### Determinación de la adsorción de D8 .

Para evaluar si existe una interacción entre el depresor y los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$  a pH 8, usando una concentración de 800 g/t Orfom® D8, fue necesario determinar la longitud de onda a la cual se tiene la mayor absorbancia del depresor; por lo que se realizaron barridos espectrales entre 190–600 nm en un rango de pH de 8–10 usando una concentración de 50 mg/L. La Figura A5 correspondiente al espectro para pH 8 muestra que la máxima absorbancia está ubicada a una longitud de onda de 209 nm. La Figura A6 que corresponde al espectro para pH 9 presenta una máxima absorbancia a 207 nm. Y, la Figura A7 que corresponde a pH 10, evidencia una absorbancia máxima a 208 nm. Es notorio que la máxima absorbancia del depresor no cambia de manera significativa a medida que cambia el valor de pH, por lo que el pico característico de adsorción del depresor se ubicó para un valor promedio de 208 nm.

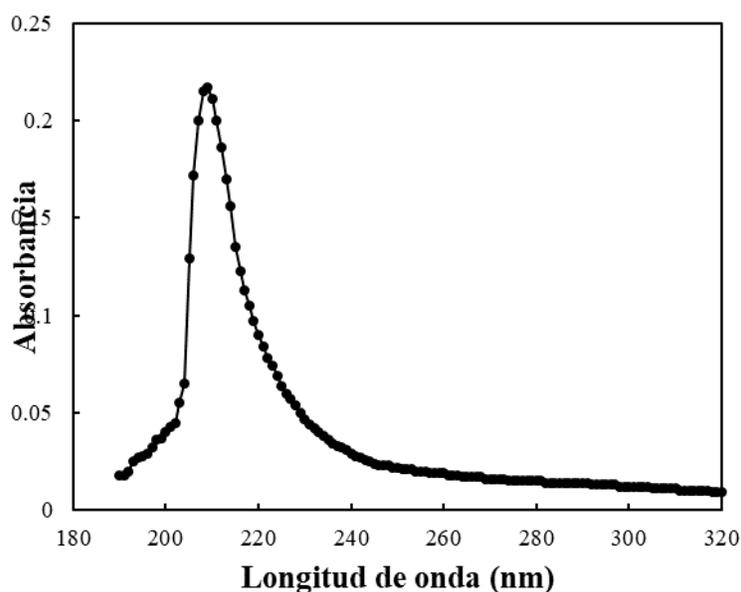


Figura A5. Espectros UV-visible de la solución de 50 mg/L de Orfom® D8 a pH 8.

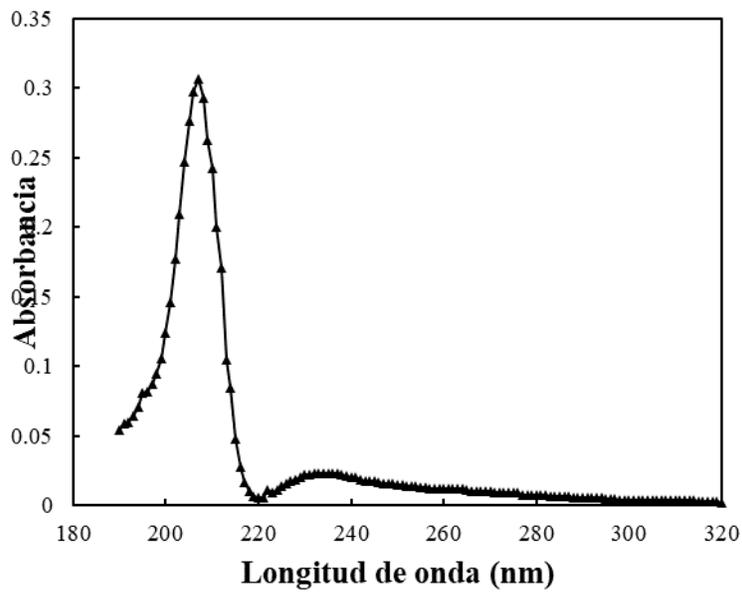


Figura A6. Espectros UV-visible de la solución de 50 mg/L de Orfom® D8 a pH 9.

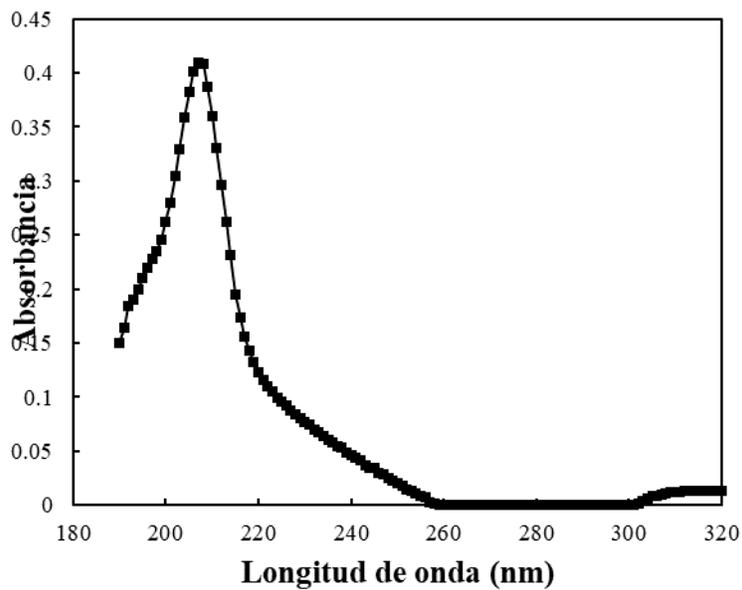


Figura A7. Espectros UV-visible de la solución de 50 mg/L de Orfom® D8 a pH 10.

**Curva de calibración.**

En la Tabla A4 se muestran las absorbancias obtenidas por UV-Vis para cada uno de los estándares, a pH 8. El pico característico de adsorción del depresor Orfom® D8 se observó en 208 nm. A partir de la absorbancia se elaboró una curva de calibración (Figura A8) con un coeficiente de correlación lineal de  $R^2=0.9929$ .

Tabla A4. Curvas de calibración por triplicado de Orfom® D8 a diferentes concentraciones a pH 8.

pH 8		pH 8		pH 8		
Concentración (ppm)	Abs (UAbs)	Concentración (ppm)	Abs (UAbs)	Concentración (ppm)	Abs (UAbs)	
1	0.023	1	0.025	1	0.022	
5	0.033	5	0.033	5	0.036	
10	0.074	10	0.068	10	0.063	
20	0.152	20	0.169	20	0.158	
30	0.226	30	0.237	30	0.267	
40	0.294	40	0.342	40	0.338	
50	0.391	50	0.422	50	0.458	
60	0.451	60	0.525	60	0.504	
70	0.548	70	0.57	70	0.597	
80	0.696	80	0.732	80	0.732	
100	0.961	100	0.952	100	0.959	
120	1.03	120	1.1	120	1.03	Promedio
m	0.0089206	m	0.00929	m	0.0090277	0.00907945
b	-0.0290399	b	-0.0224108	b	-0.0105213	-0.02065734
R <sup>2</sup>	0.9851149	r <sup>2</sup>	0.9942467	r <sup>2</sup>	0.9928534	0.99073834

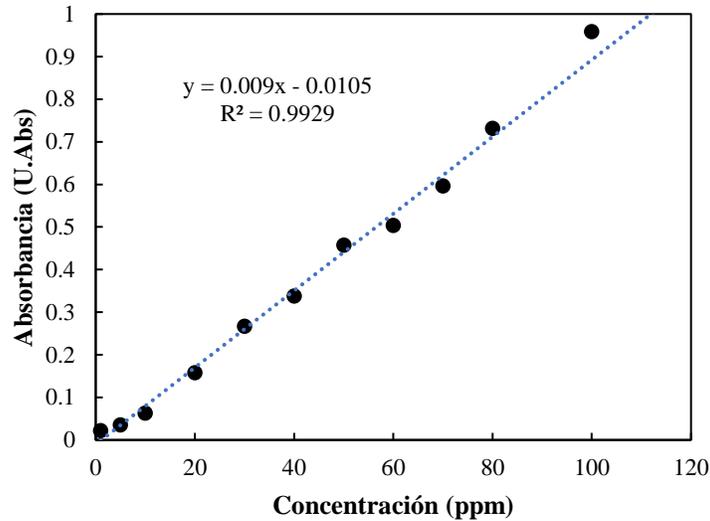


Figura A8. Curva de calibración de depresor Orfom® D8 a diferentes concentraciones y pH 8.

La ecuación que se utilizó para determinar la concentración absorbida por el mineral fue:

$$C_T = \frac{C_I - b}{m} \quad A1$$

Donde  $C_T$  (mg/L) corresponde a la concentración absorbida por el mineral a un tiempo  $t$  (min),  $C_I$  es la concentración inicial en la solución,  $b$  es la ordenada al origen y  $m$  es la pendiente.

### **Determinación de la adsorción de Orfom® D8, en ausencia y presencia de 1020 g/t de NaClO.**

Para estas pruebas se usó una concentración de 800 g/t de D8 y la combinación de 800 g/t de D8 + 1020 g/t de NaClO a pH 8 para corroborar el comportamiento observado en EIS el cual es que la adsorción del depresor Orfom® D8 en los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  y  $\text{MoS}_2$  no es afectada por el NaClO. En la Figura A9 a) se observan los espectros UV-visible para  $\text{CuFeS}_2$  con y sin 800 g/t de D8. Antes de agregar el mineral se observa una máxima absorbancia ubicada a 207 nm; cuando se incorpora el  $\text{CuFeS}_2$ , la intensidad del pico del

depresor disminuye. Este resultado muestra que el depresor presenta afinidad por el mineral por lo que es probable que esté adsorbiéndose sobre la superficie, lo que estaría en correspondencia con los resultados de técnicas electroquímicas.

La Figura A9 b) corresponde a los espectros UV-visible de 800 g/t de D8 en presencia de 1020 g/t de NaClO a pH 8 antes y después de la inmersión del mineral  $\text{CuFeS}_2$ . Se observa una ligera disminución en la absorbancia del pico principal después de la interacción con la combinación de reactivos, lo que podría indicar una menor adsorción del depresor D8 sobre la superficie mineral debido a la oxidación superficial.

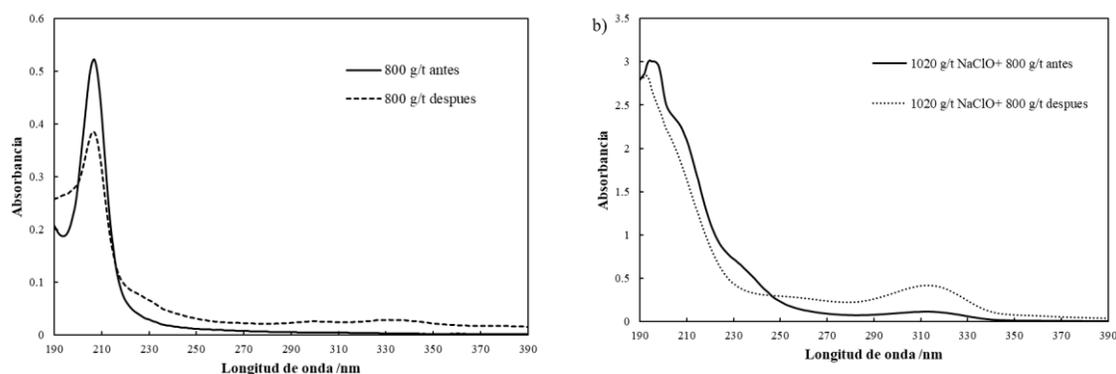


Figura A9. Espectros UV-visible de la solución de 800 g/t de Orfom® D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de Orfom® D8 a pH 8 antes y después de la interacción con el mineral  $\text{CuFeS}_2$ .

En la Figura A10 a) se observan los espectros UV-visible con 800 g/t de D8 en presencia y ausencia de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Se observa que cuando se incorpora el mineral a 800 g/t de D8, la intensidad del pico del depresor disminuyó, lo que indica una adsorción del reactivo debido a una afinidad por el mineral, lo que estaría en correspondencia con los resultados de los estudios electroquímicos.

La Figura A 10 b) corresponde a los espectros UV-visible de  $\text{Cu}_2\text{S}$  con 800 g/t de D8 + 1020 g/t de NaClO a pH 8 antes y después de la inmersión del mineral. Se observa que la absorbancia del pico principal aumenta de manera considerable pasando de 0.384 a 2.67, este incremento podría ser debido al cloro ya que se ha reportado que los compuestos orgánicos

que tienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y azufre, o halógenos ubicados en la región cercana a los 200 nm dan lugar generalmente a un incremento en la absorbancia.

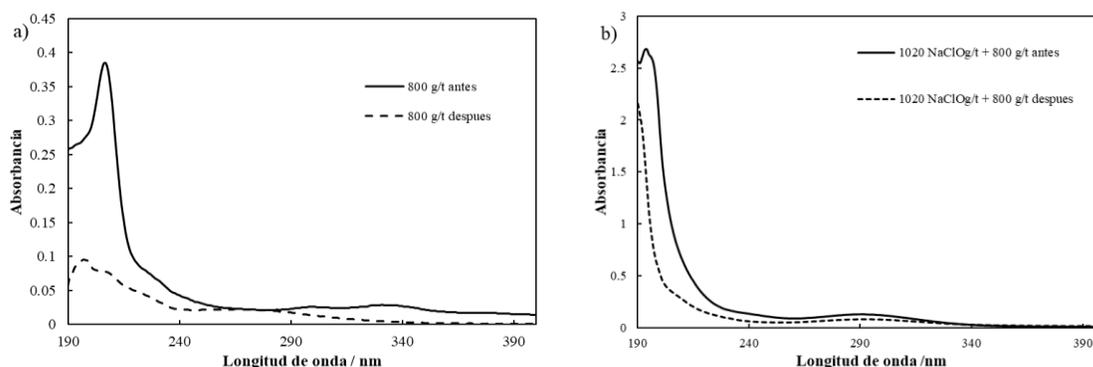


Figura A10. Espectros UV-visible de la solución de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8 antes y después de la interacción con el mineral  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

En la Figura A11 se observan los espectros UV-visible con y sin 800 g/t de D8 y la combinación de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t D8 en presencia y ausencia de  $\text{FeS}_2$ . Cuando se incorpora el mineral a 800 g/t (Figura A11 a), la intensidad del pico del depresor disminuye debido a la adsorción. Cabe mencionar que el Orfom® D8 es un depresor desarrollo para deprimir sulfuros de cobre, por lo que estos resultados confirman lo observado por IES, donde se propuso que el D8 también puede deprimir el  $\text{FeS}_2$ .

Los espectros UV-visible de pirita con la combinación de 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 (Figura A11 b) muestran una disminución en la absorbancia después de la interacción con la combinación de reactivos, esto indica que independientemente de la oxidación superficial por el NaClO ocurre la adsorción de depresor, tal y como se propuso a través de los estudios EIS.

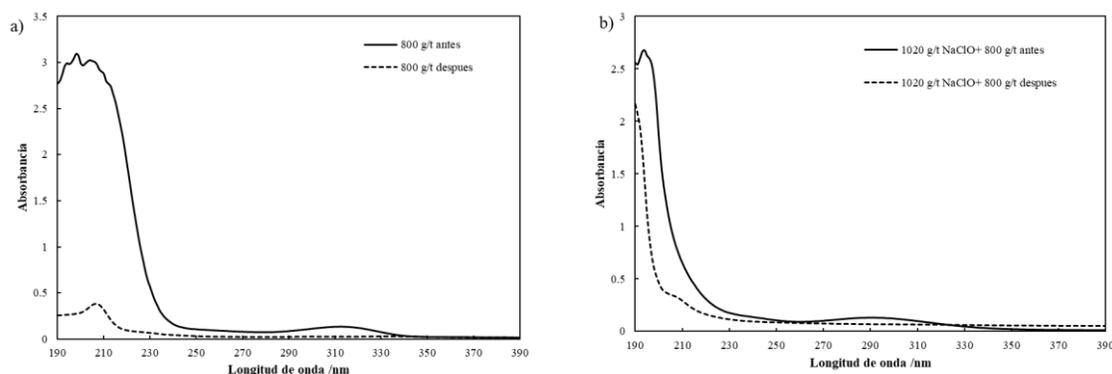


Figura A11. Espectros UV-visible de la solución de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8 antes y después de la interacción con el mineral FeS<sub>2</sub>.

La Figura A12 presenta los espectros UV-visible de la solución de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8, antes y después de la interacción con el mineral MoS<sub>2</sub>. Cuando se incorpora el mineral en la solución conteniendo 800 g/t de D8 (Figura A12 a), la intensidad del pico del depresor disminuye ligeramente, lo que sugiere que existiría una mínima adsorción de depresor sobre el mineral, que podría ser sobre los bordes, lo que estaría en correspondencia con los resultados de técnicas electroquímicas.

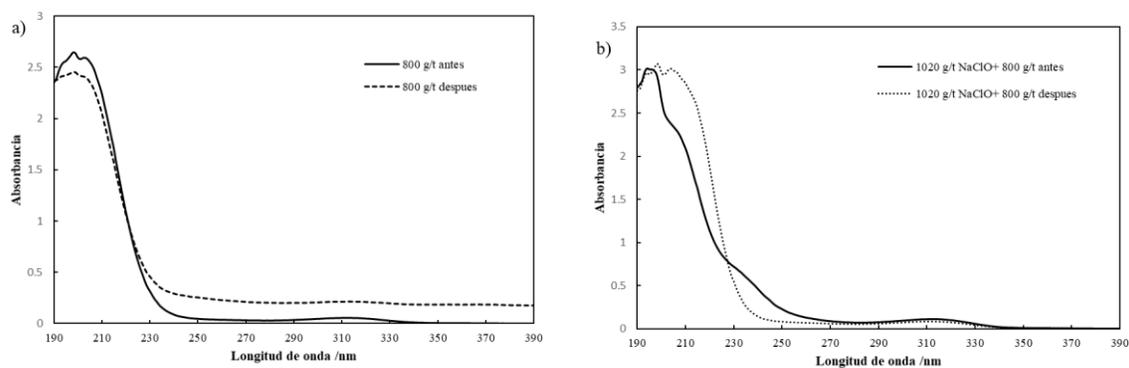


Figura A12. Espectros UV-visible de la solución de 800 g/t de D8 y 1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 a pH 8 antes y después de la interacción con el mineral MoS<sub>2</sub>.

En los espectros UV-visible de 800 g/t de D8 +1020 g/t de NaClO (Figura A12 a) se observa que la absorbancia del pico principal no cambio por lo que se puede establecer que no hubo adsorción del depresor sobre MoS<sub>2</sub>.

### **Cinéticas de adsorción.**

Para dar una aproximación del mecanismo que controla la adsorción cuando se dosifica 800 g/t de Orfom® D8. En la Figura A13 se presenta el ajuste de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (8), pseudo-segundo orden (9), segundo orden (10) y difusión intrapartícula (11) descritos en la sección 1.4.1, para los minerales CuFeS<sub>2</sub> (Figura A13 a), Cu<sub>2</sub>S (Figura A13 b), FeS<sub>2</sub> (Figura A13 c) y MoS<sub>2</sub> (Figura A13 d) en presencia de 800 g/t de depresor D8 a pH 8.

La Figura A13 a) muestra una cinética con un incremento gradual durante los primeros 15 minutos, luego aparentemente se alcanza el equilibrio; sin embargo, después de 20 min el mineral CuFeS<sub>2</sub> aún tiene capacidad de adsorción mostrando un ligero incremento en el valor de  $q_t$ . En la Figura A13 b), para Cu<sub>2</sub>S, se observa una cinética alta durante los primeros minutos, luego a un tiempo de 5 min aparentemente se alcanza el equilibrio; sin embargo, después de 10 min el mineral aún también tiene capacidad de adsorción. La cinética de adsorción para FeS<sub>2</sub> que se muestra en la Figura A13 c), evidencia una cinética de adsorción rápida durante los primeros 5 min, luego se alcanza el equilibrio, pero después de 10 min el mineral aún tiene capacidad de adsorción mostrando un ligero incremento de  $q_t$  y posteriormente se alcanza el equilibrio después de 20 min. En la Figura A13 d) para MoS<sub>2</sub>, se observa una cinética rápida durante los primeros 10 min, posterior a este tiempo la cinética de adsorción se vuelve lenta y alcanza el equilibrio después de 20 min.

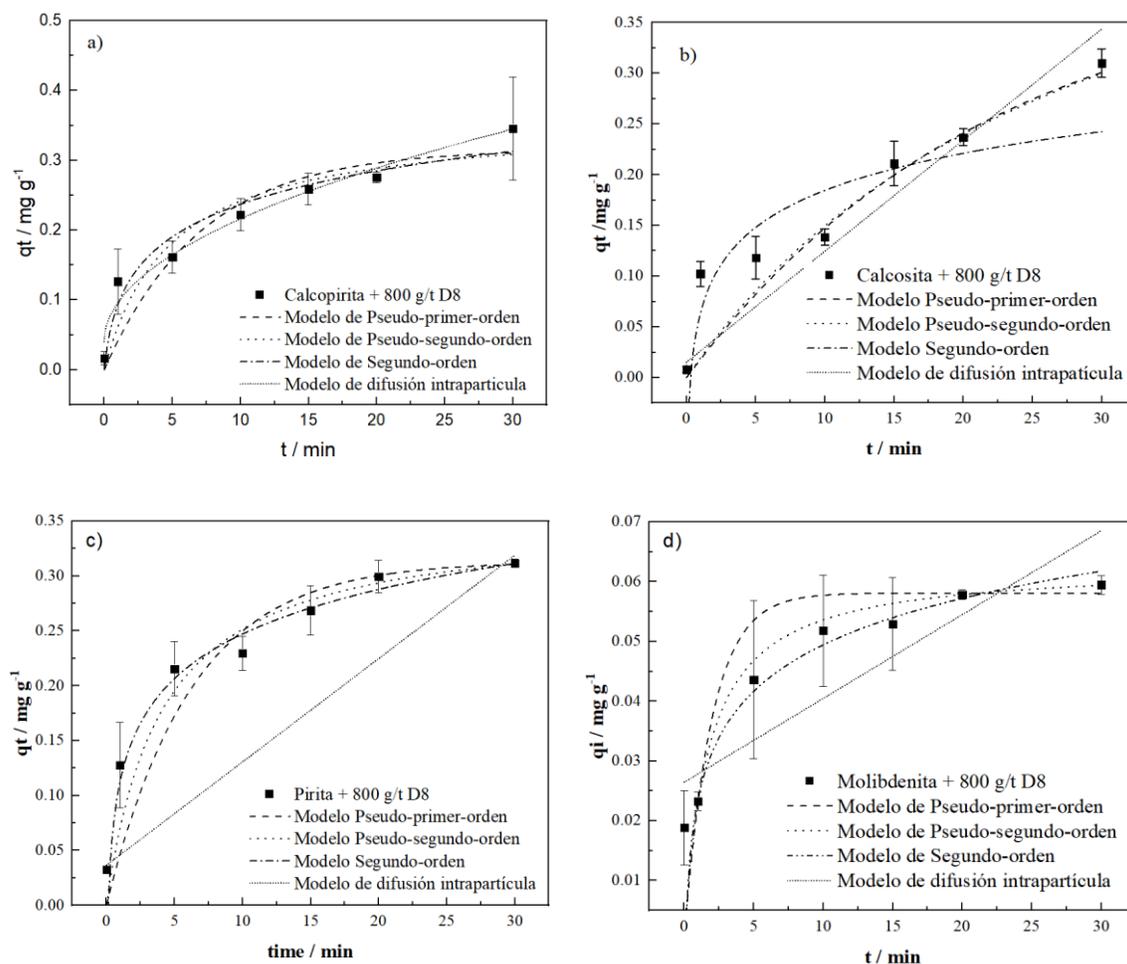


Figura A13. Cinética de adsorción de 800 g/t de depresor Orfom® D8 a pH 8. a)  $\text{CuFeS}_2$ ; b)  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; c)  $\text{FeS}_2$  y; d)  $\text{MoS}_2$ .

En la Tabla A5 el valor de  $R^2$  más alto para calcopirita fue de 0.949 que corresponde al modelo de segundo orden indicando que es el modelo que mejor describe la adsorción del depresor D8 sobre la superficie mineral, esto también se corrobora a partir de los valores de RSS y  $\chi^2$ . El modelo de segundo orden muestra que el proceso de adsorción del depresor sobre la superficie mineral es mediante adsorción química, a través de la compartición o intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato, y se ha propuesto que este tipo de adsorción podría ser heterogénea (Ghaedi, 2021). Se han observado fenómenos similares en varios minerales (Garzón-Pérez *et al.* 2023; Reczek *et al.* 2020; Tafarel *et al.* 2009). Para calcosita el valor de  $R^2$  más alto fue de 0.953 que corresponde al modelo de pseudo-segundo

orden indicando que es el modelo que mejor describe la adsorción del depresor D8, esto también se corrobora a partir de los valores de RSS y  $\chi^2$ . El modelo de pseudo-segundo orden muestra que el proceso de adsorción del depresor sobre la superficie mineral es mediante adsorción química, a través de la compartición o intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato. En el caso de pirita el valor de  $R^2$  fue de 0.951 que corresponde al modelo de segundo orden, modelo que también ajusto para el mineral calcopirita. Este modelo indica que la adsorción del depresor D8 es mediante adsorción química. Para molibdenita el valor de  $R^2$  más alto fue de 0.978 que corresponde al modelo de pseudo-segundo orden, modelo que también ajusto para calcosita, dicho modelo indica que el proceso de adsorción del depresor sobre la superficie mineral es mediante adsorción química.

Tabla A6. Parámetros cinéticos de adsorción de 800 g/t de depresor Orfom® D8 sobre los minerales: calcopirita, calcosita, pirita y molibdenita a pH 8.

Parámetros cinéticos	CuFeS <sub>2</sub> ( $q_e^a=0.346$ mg/g)	Cu <sub>2</sub> S ( $q_e^a=0.310$ mg/g)	FeS <sub>2</sub> ( $q_e^a=0.312$ mg/g)	MoS <sub>2</sub> ( $q_e^a=0.059$ mg/g)
Pseudo-primer-orden				
$q_e^b$ (mg/g)	$0.315 \pm 0.0405$	$0.404 \pm 0.180$	$0.313 \pm 0.029$	$0.058 \pm 0.001$
$k_1$ (1/min)	$0.140 \pm 0.056$	$0.045 \pm 0.032$	$0.159 \pm 0.134$	$0.508 \pm 0.068$
$R^2$	0.863	0.952	0.949	0.974
RSS	0.009	57.810	205.268	11.543
$\chi^2$	0.0019	11.560	41.053	2.308
Pseudo-Segundo-orden				
$q_e^b$ (mg/g)	$0.598 \pm 0.043$	$0.598 \pm 0.325$	$0.352 \pm 0.077$	$0.062 \pm 0.001$
$k_2$ (g/mg·min)	$0.055 \pm 0.079$	$0.055 \pm 0.079$	$0.703 \pm 1.245$	$9.330 \pm 1.710$
$R^2$	0.902	0.953	0.95	0.978
RSS	0.006	56.470	200.777	9.514
$\chi^2$	0.0014	11.290	40.155	1.902
Segundo-orden				
$a$ (mol/ g·min)	$0.194 \pm 0.110$	$0.174 \pm 0.162$	$0.397 \pm 1.350$	$0.091 \pm 0.026$

b (mol/ g·min)	14.13 ± 2.988	18.97 ± 6.570	17.056 ± 13.915	89.084 ± 6.816
R <sup>2</sup>	0.949	0.933	0.951	0.973
RSS	0.003	80.250	197.809	12.167
χ <sup>2</sup>	0.0007	16.050	39.516	2.433
Modelo de difusión intrapartícula				
k <sub>di</sub> (mg/g·min <sup>2</sup> )	0.055 ± 0.040	0.021 ± 0.002	0.018 ± 0.036	0.028 ± 5.13x10 <sup>-4</sup>
C <sub>di</sub> (mg/g·min)	0.040 ± 0.013	0.015 ± 0.010	0.036 ± 0.011	0.026 ± 0.005
R <sup>2</sup>	0.975	0.950	0.970	0.855
RSS	0.0010	59.701	121.658	65.199
χ <sup>2</sup>	0.0003	11.940	24.331	13.038

<sup>a</sup> Experimental

<sup>b</sup> Calculado

## Anexo 6. Balances de masa, recuperación, grado y desviación estándar de Cu, Mo y Fe de las cinéticas de flotación.

### Variabilidad de la concentración de depresor D8.

0 g/t

			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	54.80	10.96	27.79	6.86	22.55	27.79	6.86	22.55	13.60	26.47	9.47	1.00
C2	35.30	7.06	27.10	6.40	22.41	27.52	6.68	22.50	22.14	42.38	15.53	2.00
C3	23.50	4.70	26.84	5.84	22.94	27.38	6.51	22.59	27.77	52.04	19.66	3.00
C4	28.10	5.62	26.40	4.84	23.04	27.18	6.18	22.68	34.40	61.61	24.62	4.00
C5	18.90	3.78	25.08	5.68	23.22	26.94	6.12	22.74	38.63	69.17	27.98	5.00
Cola	339.40	67.88	20.25	1.29	27.7							
	500	100.00	<b>22.40</b>	<b>2.84</b>	<b>26.11</b>							

P0-R			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	50.20	13.25	24.81	5.35	25.80	24.81	5.35	25.80	13.93	22.42	13.07	1.00
C2	47.64	12.57	25.38	5.31	25.10	25.09	5.33	25.46	27.45	43.53	25.15	2.00
C3	38.00	10.03	25.32	5.82	26.40	25.15	5.47	25.72	38.20	61.99	35.27	3.00
C4	28.26	7.46	24.05	3.42	25.30	24.96	5.11	25.65	45.80	70.06	42.49	4.00
C5	27.00	7.13	23.08	2.38	23.90	24.70	4.73	25.40	52.77	75.42	49.00	5.00
Cola	187.80	49.56	22.49	1.57	26.9							
	-3.30	379	50.44	<b>23.60</b>	<b>3.16</b>	<b>26.14</b>						

0 g/t		191.1													
Cu					Mo					Fe					
Tiempo	Promedio		Promedio		Tiempo	Promedio		Promedio		Tiempo	Promedio		Promedio		
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	
1.00	13.762	0.232	26.300	2.107	1.000	24.443	2.865	6.105	1.068	1.000	11.270	2.551	24.175	2.298	
2.00	24.793	3.752	26.304	1.720	2.000	42.953	0.817	6.005	0.954	2.000	20.336	6.801	23.977	2.096	
3.00	32.989	7.377	26.266	1.574	3.000	57.015	7.037	5.987	0.734	3.000	27.464	11.042	24.155	2.217	
4.00	40.101	8.066	26.074	1.571	4.000	65.836	5.970	5.645	0.750	4.000	33.553	12.638	24.163	2.102	
5.00	45.701	10.001	25.817	1.584	5.000	72.297	4.418	5.423	0.982	5.000	38.491	14.867	24.072	1.882	

**1020 g/t de NaClO**

			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	78.80	15.75	20.00	6.86	24.54	20.00	6.86	24.54	13.16	41.34	15.57	1.00
C2	18.70	3.74	22.21	6.40	23.37	20.42	6.77	24.32	16.62	50.50	19.09	2.00
C3	13.10	2.62	22.26	5.84	24.32	20.64	6.66	24.32	19.06	56.35	21.66	3.00
C4	9.10	1.82	22.14	4.84	23.43	20.76	6.52	24.25	20.74	59.72	23.37	4.00
C5	8.10	1.62	22.17	5.68	24.71	20.84	6.47	24.28	22.24	63.24	24.99	5.00
Cola	372.60	74.46	25	1.29	25							
	500	100.00	<b>23.94</b>	<b>2.61</b>	<b>24.82</b>							

P1-R			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	58.98	11.80	22.93	6.86	22.00	22.93	6.86	22.00	11.22	37.44	10.65	1.00
C2	34.77	6.95	25.21	5.40	22.00	23.78	6.32	22.00	18.48	54.81	16.93	2.00
C3	17.84	3.57	24.37	5.34	22.37	23.87	6.16	22.06	22.09	63.63	20.20	3.00
C4	16.17	3.23	24.41	5.84	25.70	23.94	6.12	22.52	25.36	72.36	23.61	4.00
C5	15.62	3.12	24.38	5.88	24.70	23.99	6.10	22.76	28.52	80.86	26.78	5.00
Cola	356.62	71.32	24.17	0.58	25.02							
	500.00	28.68	<b>24.12</b>	<b>2.16</b>	<b>24.37</b>							

1020 g/t NaClO														
Cu					Mo					Fe				
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec
1.00	12.186	1.373	21.465	2.072	1.000	39.391	2.763	6.860	0.000	1.000	13.110	3.482	23.270	1.796
2.00	17.554	1.316	22.100	2.370	2.000	52.655	3.049	6.545	0.321	2.000	18.009	1.532	23.158	1.637
3.00	20.574	2.144	22.256	2.283	3.000	59.988	5.144	6.412	0.353	3.000	20.929	1.030	23.188	1.596
4.00	23.051	3.269	22.347	2.251	4.000	66.041	8.941	6.322	0.284	4.000	23.493	0.167	23.384	1.222
5.00	25.380	4.442	22.416	2.222	5.000	72.049	12.462	6.282	0.265	5.000	25.882	1.266	23.518	1.075

**1020 g/t de NaClO + 300 g/t de D8**

P2			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	17.10	3.42	12.90	28.88	11.81	12.90	28.88	11.81	2.01	39.79	1.55	1.00
C2	16.90	3.38	19.67	9.94	17.41	16.27	19.47	14.59	5.04	53.33	3.80	2.00
C3	18.90	3.78	22.55	4.48	20.31	18.51	14.11	16.64	8.93	60.15	6.74	3.00
C4	10.10	2.02	23.10	2.75	21.89	19.25	12.29	17.48	11.05	62.39	8.44	4.00
C5	15.60	3.12	21.33	2.06	20.28	19.66	10.26	18.03	14.09	64.98	10.86	5.00
Cola	421.70	84.29	22.35	1.03	27.59							
	500	100.00	<b>21.93</b>	<b>2.48</b>	<b>26.09</b>							

P2			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	18.02	3.60	18.38	21.60	18.90	18.38	21.60	18.90	2.81	38.46	2.54	1.00
C2	16.67	3.33	23.30	5.38	24.20	20.74	13.81	21.45	6.10	47.32	5.55	2.00
C3	14.71	2.94	24.41	2.48	26.20	21.84	10.43	22.86	9.15	50.93	8.42	3.00
C4	13.98	2.80	24.62	2.99	26.90	22.45	8.79	23.75	12.07	55.06	11.22	4.00
C5	11.62	2.32	24.42	2.93	26.50	22.76	7.88	24.18	14.47	58.42	13.52	5.00
Cola	425.00	85.00	23.73	0.99	27.3							
	500.00	15.00	<b>23.58</b>	<b>2.02</b>	<b>26.83</b>							

<b>1020 g/t NaClO+300 g/t D8</b>														
<b>Cu</b>					<b>Mo</b>					<b>Fe</b>				
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec
1.00	2.410	0.564	15.640	3.875	1.000	39.126	0.940	25.240	5.148	1.000	2.043	0.701	15.355	5.013
2.00	5.572	0.751	18.505	3.167	2.000	50.325	4.244	16.636	4.002	2.000	4.674	1.233	18.020	4.846
3.00	9.037	0.157	20.173	2.351	3.000	55.539	6.519	12.272	2.601	3.000	7.580	1.185	19.749	4.403
4.00	11.560	0.717	20.848	2.265	4.000	58.723	5.181	10.541	2.474	4.000	9.829	1.969	20.616	4.437
5.00	14.279	0.274	21.208	2.189	5.000	61.700	4.633	9.072	1.680	5.000	12.188	1.878	21.106	4.345

**1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8**

P3			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	26.40	5.28	12.74	20.44	12.77	12.74	20.44	12.77	3.13	45.66	2.62	1.00
C2	17.60	3.52	21.22	9.41	21.89	16.13	16.03	16.42	6.60	59.67	5.61	2.00
C3	15.70	3.14	23.32	4.45	23.81	18.02	12.98	18.36	10.00	65.58	8.51	3.00
C4	14.70	2.94	23.69	3.88	23.74	19.14	11.18	19.42	13.24	70.40	11.22	4.00
C5	11.30	2.26	23.01	2.63	24.84	19.65	10.06	20.14	15.65	72.92	13.40	5.00
Cola	414.60	82.87	21.89	0.77	26.9							
	500	17.13	<b>21.51</b>	<b>2.36</b>	<b>25.74</b>							

P3			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	21.58	4.32	21.22	18.11	20.50	21.22	18.11	20.50	4.00	34.08	3.58	1.00
C2	17.85	3.57	25.53	10.82	21.90	23.17	14.81	21.13	7.97	50.92	6.74	2.00
C3	15.91	3.18	27.76	4.41	23.00	24.49	11.82	21.67	11.83	57.04	9.70	3.00
C4	14.78	2.96	23.26	3.21	23.30	24.23	10.01	22.01	14.83	61.17	12.48	4.00
C5	10.69	2.14	23.56	2.99	24.07	24.14	9.08	22.29	17.03	63.96	14.57	5.00
Cola	419.19	83.84	22.68	0.99	25.2							
	500.00	100.00	<b>22.92</b>	<b>2.29</b>	<b>24.73</b>							

<b>1020 g/t NaClO+800 g/t D8</b>														
<b>Cu</b>					<b>Mo</b>					<b>Fe</b>				
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec
1.00	3.561	0.616	16.980	5.996	1.000	39.866	8.188	19.275	1.648	1.000	3.098	0.679	16.635	5.466
2.00	7.285	0.974	19.652	4.977	2.000	55.293	6.188	15.419	0.861	2.000	6.174	0.799	18.776	3.335
3.00	10.914	1.293	21.256	4.574	3.000	61.307	6.042	12.402	0.823	3.000	9.105	0.839	20.016	2.339
4.00	14.032	1.126	21.687	3.598	4.000	65.788	6.529	10.595	0.834	4.000	11.853	0.893	20.719	1.831
5.00	16.340	0.972	21.897	3.175	5.000	68.440	6.335	9.567	0.692	5.000	13.983	0.823	21.212	1.518

**Variabilidad en la dosificación de colector y espumante.****1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 + 20 g/t de MCX**

P5			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	61.00	12.20	16.46	12.21	26.90	16.46	12.21	26.90	8.90	66.91	12.15	1.00
C2	21.00	4.20	23.51	3.27	25.70	18.27	9.92	26.59	13.28	73.08	16.14	2.00
C3	20.50	4.10	24.55	2.61	26.30	19.52	8.46	26.53	17.74	77.88	20.13	3.00
C4	20.00	4.00	23.84	1.88	26.20	20.23	7.38	26.48	21.97	81.26	24.01	4.00
C5	18.20	3.64	24.44	1.71	27.10	20.77	6.65	26.56	25.91	84.06	27.66	5.00
Cola	359.30	71.86	23.26	0.49	27.2							
	500.00	100.00	<b>22.56</b>	<b>2.23</b>	<b>27.02</b>							

P5			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	63.00	12.60	15.86	11.21	26.02	15.86	11.21	26.02	9.02	56.15	12.53	1.00
C2	31.80	6.36	22.59	2.97	24.97	18.12	8.45	25.67	15.50	63.65	18.59	2.00
C3	12.60	2.52	24.05	2.01	26.03	18.81	7.69	25.71	18.23	65.67	21.10	3.00
C4	11.70	2.34	22.94	1.28	25.92	19.22	7.06	25.73	20.65	66.86	23.42	4.00
C5	10.60	2.12	24.04	1.11	27.01	19.61	6.57	25.84	22.95	67.79	25.61	5.00
Cola	370.30	74.06	23.06	1.09	26.29							
	500.00	100.00	<b>22.17</b>	<b>2.52</b>	<b>26.17</b>							

1020 g/t NaClO+800 g/t D8+20 g/t MCX														
Cu					Mo					Fe				
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec
1.00	8.958	0.081	16.160	0.424	1.000	61.526	7.609	11.710	0.707	1.000	12.336	0.269	26.460	0.622
2.00	14.388	1.569	18.192	0.105	2.000	68.365	6.662	9.183	1.043	2.000	17.368	1.735	26.130	0.654
3.00	17.986	0.348	19.168	0.501	3.000	71.775	8.637	8.075	0.543	3.000	20.616	0.686	26.122	0.583
4.00	21.310	0.929	19.723	0.713	4.000	74.059	10.183	7.223	0.229	4.000	23.714	0.418	26.105	0.529
5.00	24.431	2.091	20.193	0.820	5.000	75.925	11.499	6.613	0.053	5.000	26.634	1.453	26.198	0.512

**1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 + 20 g/t de MIBC**

P6			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	63.00	12.60	19.18	8.70	20.50	19.18	8.70	20.50	10.62	40.30	9.66	1.00
C2	31.80	6.36	22.34	5.03	23.50	20.24	7.47	21.51	16.86	52.06	15.25	2.00
C3	12.60	2.52	23.60	3.84	24.90	20.63	7.04	21.90	19.48	55.61	17.60	3.00
C4	11.70	2.34	23.51	3.37	24.90	20.92	6.68	22.20	21.89	58.51	19.77	4.00
C5	10.60	2.12	23.71	2.93	23.30	21.14	6.38	22.29	24.10	60.80	21.62	5.00
Cola	370.30	74.06	23.32	1.44	28.3							
	500.00	100.00	<b>22.76</b>	<b>2.72</b>	<b>26.74</b>							

P6			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	61.00	12.20	18.98	9.07	20.25	18.98	9.07	20.25	10.30	54.15	9.39	1.00
C2	21.00	4.20	22.04	5.93	23.85	19.76	8.27	21.17	14.42	66.34	13.19	2.00
C3	20.50	4.10	22.96	2.84	23.98	20.40	7.18	21.73	18.61	72.03	16.93	3.00
C4	20.00	4.00	23.01	3.99	23.94	20.83	6.66	22.09	22.70	79.84	20.57	4.00
C5	18.20	3.64	22.91	2.63	22.93	21.10	6.14	22.20	26.41	84.53	23.74	5.00
Cola	359.30	71.86	23.02	0.44	27.93							
	500.00	28.14	<b>22.48</b>	<b>2.04</b>	<b>26.32</b>							

1020 g/t NaClO+800 g/t D8+20 g/t MIBC														
Cu					Mo					Fe				
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec
1.00	10.461	0.226	19.080	0.141	1.000	47.222	9.794	8.885	0.262	1.000	9.523	0.193	20.375	0.177
2.00	15.641	1.729	20.002	0.337	2.000	59.196	10.096	7.867	0.564	2.000	14.221	1.453	21.339	0.236
3.00	19.042	0.616	20.519	0.164	3.000	63.824	11.610	7.112	0.097	3.000	17.262	0.471	21.819	0.121
4.00	22.298	0.570	20.873	0.062	4.000	69.178	15.083	6.671	0.016	4.000	20.171	0.561	22.146	0.074
5.00	25.257	1.631	21.121	0.033	5.000	72.662	16.781	6.257	0.168	5.000	22.680	1.497	22.245	0.061

**1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 + 80 g/t de MCX**

P7			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	39.80	7.96	15.99	18.90	15.81	15.99	18.90	15.81	5.45	65.37	5.03	1.00
C2	11.80	2.36	21.37	11.05	20.56	17.22	17.10	16.90	7.61	76.70	6.97	2.00
C3	11.60	2.32	23.76	6.80	22.14	18.42	15.21	17.86	9.97	83.55	9.02	3.00
C4	9.30	1.86	23.21	5.39	22.89	19.03	13.95	18.50	11.82	87.91	10.72	4.00
C5	7.30	1.46	24.90	4.38	24.56	19.57	13.08	19.06	13.37	90.69	12.15	5.00
Cola	420.20	84.04	24.08	0.26	26.17							
	500.00	100.00	<b>23.36</b>	<b>2.30</b>	<b>25.03</b>							

P7			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	38.58	7.72	15.09	17.90	20.01	15.09	17.90	20.01	5.41	52.45	6.05	1.00
C2	11.18	2.24	21.07	10.69	24.56	16.43	16.28	21.03	7.60	61.53	8.20	2.00
C3	11.06	2.21	22.06	5.93	23.14	17.46	14.40	21.42	9.87	66.51	10.20	3.00
C4	9.93	1.99	22.01	4.99	23.89	18.10	13.08	21.76	11.90	70.27	12.06	4.00
C5	7.93	1.59	22.09	3.94	25.56	18.50	12.16	22.15	13.53	72.64	13.65	5.00
Cola	421.32	84.26	22.08	0.86	26.17							
	500.00	100.00	<b>21.52</b>	<b>2.63</b>	<b>25.54</b>							

<b>1020 g/t NaClO+800 g/t D8+80 g/t MCX</b>														
<b>Cu</b>					<b>Mo</b>					<b>Fe</b>				
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec
1.00	5.430	0.026	15.540	0.636	1.000	58.908	9.136	18.400	0.707	1.000	5.536	0.721	17.910	2.970
2.00	7.604	0.005	16.827	0.556	2.000	69.112	10.730	16.692	0.583	2.000	7.581	0.871	18.964	2.925
3.00	9.918	0.069	17.939	0.682	3.000	75.030	12.054	14.806	0.577	3.000	9.609	0.837	19.637	2.515
4.00	11.858	0.060	18.565	0.664	4.000	79.090	12.474	13.515	0.619	4.000	11.388	0.949	20.133	2.304
5.00	13.450	0.111	19.035	0.759	5.000	81.665	12.761	12.617	0.651	5.000	12.898	1.058	20.602	2.183

**1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 + 80 g/t de MIBC**

P8			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	35.00	7.00	12.08	27.02	12.16	12.08	27.02	12.16	3.73	54.62	3.23	1.00
C2	20.01	4.00	19.42	14.60	19.48	14.75	22.50	14.82	7.17	71.50	6.18	2.00
C3	12.20	2.44	23.95	5.97	24.40	16.42	19.50	16.56	9.75	75.70	8.44	3.00
C4	9.50	1.90	24.87	3.77	25.33	17.47	17.55	17.65	11.84	77.77	10.27	4.00
C5	7.20	1.44	24.63	3.64	25.26	18.08	16.36	18.30	13.40	79.28	11.65	5.00
Cola	416.09	83.22	23.56	0.86	28							
	500.00	16.78	<b>22.64</b>	<b>3.46</b>	<b>26.37</b>							

P8			Leyes %			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	32.20	6.44	12.00	27.22	23.16	12.00	27.22	23.16	3.51	48.63	5.82	1.00
C2	21.10	4.22	18.92	13.96	23.48	14.74	21.97	23.29	7.13	64.97	9.69	2.00
C3	10.80	2.16	22.95	4.99	23.40	16.12	19.11	23.31	9.38	67.96	11.66	3.00
C4	8.50	1.70	23.97	3.07	24.33	17.04	17.23	23.43	11.23	69.40	13.28	4.00
C5	6.90	1.38	23.96	3.14	24.26	17.64	16.01	23.50	12.73	70.61	14.58	5.00
Cola	420.50	84.10	22.86	1.26	26.02							
	500.00	15.90	<b>22.03</b>	<b>3.61</b>	<b>25.62</b>							

<b>1020 g/t NaClO+800 g/t D8+80 g/t MIBC</b>												
<b>Cu</b>					<b>Mo</b>					<b>Fe</b>		
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec
1.00	3.621	0.161	12.040	0.057	1.000	51.623	4.240	27.120	0.141	1.000	4.525	1.834
2.00	7.150	0.025	14.745	0.007	2.000	68.231	4.616	22.236	0.376	2.000	7.937	2.479
3.00	9.565	0.259	16.271	0.210	3.000	71.829	5.477	19.305	0.277	3.000	10.052	2.278
4.00	11.534	0.427	17.254	0.300	4.000	73.587	5.916	17.392	0.227	4.000	11.772	2.129
5.00	13.068	0.473	17.862	0.310	5.000	74.945	6.136	16.184	0.248	5.000	13.115	2.078

**1020 g/t de NaClO + 800 g/t de D8 + 80 g/t de MCX + 80 g/t de MIBC**

P4			Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	50.60	10.13	17.46	18.20	16.89	7.97	61.22	7.61	1.77	1.84	1.71	17.46	18.20	16.89	7.97	61.22	7.61	1.00
C2	19.20	3.84	20.75	11.03	19.72	3.59	14.08	3.37	0.80	0.42	0.76	18.36	16.23	17.67	11.57	75.30	10.99	2.00
C3	17.50	3.50	21.79	8.22	21.27	3.44	9.56	3.32	0.76	0.29	0.74	19.05	14.62	18.39	15.01	84.86	14.30	3.00
C4	17.80	3.56	23.92	6.36	22.56	3.84	7.53	3.58	0.85	0.23	0.80	19.88	13.22	19.10	18.85	92.39	17.88	4.00
C5	7.60	1.52	25.01	3.35	24.06	1.71	1.69	1.63	0.38	0.05	0.37	20.22	12.56	19.43	20.56	94.08	19.51	5.00
Cola	387.00	77.45	22.75	0.23	23.35	79.44	5.92	80.49	17.62	0.18	18.08							
	500	100.00	<b>22.18</b>	<b>3.01</b>	<b>22.47</b>	100.00	100.00	100.00										

P4			Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	52.20	10.44	17.46	15.20	16.89	8.22	64.25	7.85	1.82	1.59	1.76	17.46	15.20	16.89	8.22	64.25	7.85	1.00
C2	18.00	3.60	20.75	9.03	19.72	3.37	13.16	3.16	0.75	0.33	0.71	18.30	13.62	17.62	11.59	77.41	11.01	2.00
C3	16.50	3.30	21.79	6.22	21.27	3.24	8.31	3.12	0.72	0.21	0.70	18.97	12.21	18.31	14.84	85.72	14.14	3.00
C4	15.70	3.14	23.92	4.36	22.56	3.39	5.54	3.15	0.75	0.14	0.71	19.73	11.01	18.96	18.22	91.26	17.29	4.00
C5	8.60	1.72	25.01	3.05	24.06	1.94	2.12	1.84	0.43	0.05	0.41	20.14	10.39	19.36	20.16	93.39	19.13	5.00
Cola	389.00	77.80	22.75	0.21	23.35	79.84	6.61	80.87	17.70	0.16	18.17							
	500.00	100.00	<b>22.17</b>	<b>2.47</b>	<b>22.46</b>	100.00	100.00	100.00										

**1020 g/t NaClO+800 g/t D8+80 g/t MCX+80 g/t MIBC**

Cu		Mo					Fe							
Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom		Tiempo	Rec.prom		Gra.prom	
min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec	min	recuperación %	Desv.Rec	Grado %	Desv.Rec
1.00	8.097	0.177	17.460	0.000	1.000	62.735	2.139	16.700	2.121	1.000	7.732	0.168	16.892	0.000
2.00	11.579	0.018	18.334	0.043	2.000	76.355	1.490	14.923	1.845	2.000	10.998	0.017	17.644	0.037
3.00	14.921	0.121	19.009	0.060	3.000	85.291	0.604	13.416	1.706	3.000	14.219	0.118	18.352	0.056
4.00	18.535	0.442	19.801	0.106	4.000	91.826	0.798	12.115	1.567	4.000	17.584	0.417	19.031	0.095
5.00	20.363	0.283	20.179	0.061	5.000	93.734	0.493	11.474	1.533	5.000	19.319	0.266	19.395	0.052