



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Uso del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y su efecto en la flotabilidad de sulfuros de cobre y hierro.

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Maestro en ingeniería de minerales

Presenta:
Edgar Valle Alvarado.

Asesor:
Dr. Israel Rodríguez Torres

Co-asesor:
Dr. Juan Luis Reyes Bahena



San Luis Potosí, S. L. P.

julio de 2021



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA

21 de enero de 2021

ING. EDGAR VALLE ALVARADO
P R E S E N T E.

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Israel Rodríguez Torres y Juan Luis Reyes Bahena**, Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestro en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 21 de enero del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

“Uso del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y su efecto en la flotabilidad de sulfuros de cobre y hierro”

Resumen
Introducción

1. Antecedentes sobre el efecto de la molienda en la flotación de sulfuros de cobre y hierro
2. Desarrollo experimental y análisis para la evaluación del H_2O_2 añadido en la molienda y su efecto en la flotabilidad de sulfuros de cobre y hierro
3. Desarrollo experimental y análisis del comportamiento electroquímico de pirita, calcopirita y medio de molienda en presencia y ausencia de Fe^{3+}

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCION

www.uaslp.mx

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336

Copia. Archivo.
*etn

Agradecimientos

En todo trabajo de investigación participan numerosos agentes, personas e instituciones, que gracias a su participación llega a feliz término. Esta tesis de maestría no es una excepción. De ahí, que deseo expresar mi más sincero agradecimiento a quienes directa e indirectamente han participado en su ejecución

En primer lugar, agradezco a mis directores de tesis la Mtra. Carmen Ojeda Escamilla al Dr. Juan Luis Reyes Bahena y al Dr. Israel Rodríguez Torres, quien con su generosidad y ayuda permanente logré concluir este trabajo. De una manera especial expreso mi más sincero agradecimiento a los tres, que además de contribuir directamente en la formación tanto teórica como empírica de la presente investigación, han mostrado un estilo de trabajo cooperativo, profesional y humano que representa un modelo a seguir.

A mis sinodales El Dr. Roel Cruz, el Dr. Gilberto Rosales y el Dr. Aldo Amir Sánchez por sus comentarios y el aprendizaje proporcionado.

Un especial agradecimiento a José Manuel Martínez Gutiérrez por su invaluable aporte en el presente trabajo.

Finalmente agradezco a mi esposa, Alondra Sarahi por emprender juntos este proyecto que hoy culmina y a mi hija Victoria quien ha sido un apoyo en este largo camino.

A mi madre mi más sincero agradecimiento por su apoyo incondicional en todas las acciones que he emprendido a lo largo de mi vida.

Y finalmente a mis compañeros Víctor Escot y Néstor Ricardo, que hicieron más amena mi estancia y en especial a mi compañera Sandra Orona quien es una amiga valiosa y de la cual tuve un aprendizaje extraordinario.

Agradezco a las siguientes instituciones y distinguidas personas por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo:

- ✓ Consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT) a través de la beca número 752237.
- ✓ Al Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por los apoyos de manutención otorgados.
- ✓ Al M.M.I.M. José Manuel Martínez Gutiérrez por su apoyo en el laboratorio de procesamiento de minerales
- ✓ A la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo en el laboratorio de análisis químico

Resumen

La concentración de minerales por flotación es uno de los métodos de concentración más usados para separar minerales de valor y ganga, obteniendo así un concentrado de valor económico; mediante el uso de reactivos (colectores) que favorecen la hidrofobicidad de las especies minerales de interés en función de la granulometría de tamaños generada en la etapa de molienda. Este trabajo de investigación está enfocado a estudiar el comportamiento de grado-recuperación de minerales portadores de cobre (calcopirita, calcocita, covelita) con contenidos de minerales de Fe (pirita) de un yacimiento tipo pórfido; sometida al efecto de varios colectores (xantato, ditiofosfato y tionocarbamato).

Entender la sinergia entre molienda y flotación es fundamental para maximizar la relación grado/recuperación de los minerales de cobre en presencia de mineral de hierro. Por ello, las condiciones químicas durante la molienda y la química de la pulpa en la flotación tienen una influencia significativa en la recuperación y selectividad de la mayoría de los minerales de cobre. La flotabilidad de los minerales es determinada principalmente por las propiedades de la superficie mineral y consecuentemente las propiedades de la superficie son controladas por las condiciones de la molienda. La respuesta de flotación de los minerales de cobre es analizada por: la interacción colector-mineral, oxidación de la superficie mineral, deposición de hidróxidos/óxidos de hierro de los medios de molienda, a través, del comportamiento del oxígeno disuelto (OD) y otros factores químicos de la pulpa.

La interacción galvánica es un proceso electroquímico donde ocurre la formación de una celda galvánica entre el medio de molienda y minerales sulfuros tales como calcopirita y pirita. El mineral de pirita, seguida de los minerales de cobre, son reactivos y pueden oxidarse fácilmente cuando se exponen al aire u oxígeno; sin embargo, la pirita y los minerales de cobre son más inertes en presencia de los medios de molienda (bolas de acero). Por lo tanto, durante la molienda, los medios de molienda están en frecuente contacto con los minerales de hierro-cobre y promueven un par galvánico. Como consecuencia, se produce la oxidación del hierro proveniente del desgaste mecánico del medio de molienda (bolas de acero), y una reducción de oxígeno (reacción catódica) en la superficie del mineral de hierro y cobre. Estos procesos dan como resultado la formación de oxihidróxidos de hierro en la superficie de los minerales, los cuales evitan la adsorción del colector en la superficie del mineral, lo que hace

que en el proceso subsecuente a la molienda, generalmente la flotación, la flotabilidad del mineral sea menor debido a la naturaleza hidrofílica de las especies formadas. Asimismo, los iones Cu^{2+} provenientes de los minerales de cobre forman sulfuros de cobre en la superficie de la pirita, lo que conlleva a una activación de este mineral en la etapa de flotación.

Para este trabajo se usó H_2O_2 como agente oxidante para modificar la química de la pulpa tanto en molienda como en la etapa de flotación. La muestra mineral usada estaba compuesta por una ley de cobre apta para el trabajo y alto contenido de hierro. La especie de cobre predominante fue la calcopirita con presencia de cobres secundarios como calcosita y covelita, mientras que la especie de hierro predominante fue la pirita, todos los minerales fueron estudiados junto con colectores xantato, ditiofosfato y tionocarbamato.

En este estudio se demostró que la flotabilidad de minerales de cobre, en presencia del colector xantato, no se vio favorecida con la adición de H_2O_2 durante la etapa de molienda o flotación; concluyendo que la adsorción del xantato en los minerales de cobre es afectada debido a que la pulpa no alcanza el potencial de 120~130 mV requerido para la formación de dixantógeno.

Los colectores ditiofosfato y tionocarbamato mostraron que el potencial de la pulpa es un factor determinante en la respuesta de la flotabilidad de sulfuros de cobre, en especial con el colector tionocarbamato en un rango de 260 a 280 mV dentro del cual se obtuvieron recuperaciones de Cu por arriba del 85%.

El potencial de reposo medido para los tres materiales aumenta en presencia de iones férrico (Fe^{3+}), volviendo más reactivos a los minerales, de igual manera la corriente galvánica medida bajo diferentes condiciones aumenta, por lo que la disolución de Fe y su efecto sería mayor cuando este valor crece.

Tabla de Contenido

RESUMEN.....	I
INTRODUCCIÓN.....	1
1 ANTECEDENTES SOBRE EL EFECTO DE LA MOLIENDA EN LA FLOTACIÓN DE SULFUROS DE COBRE Y HIERRO	3
1.1 AMBIENTE QUÍMICO DE LA MOLIENDA EN LA FLOTACIÓN DE SULFUROS DE COBRE.....	3
1.2 INTERACCIONES ELECTROQUÍMICAS ENTRE LOS SULFUROS Y MEDIOS DE MOLIENDA.....	4
1.3 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE MOLIENDA EN LA FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA Y PIRITA	15
1.4 ADSORCIÓN DE COLECTORES TIPO TIOL EN SULFUROS	18
1.5 CINÉTICA DE FLOTACIÓN DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE ESPUMAS	19
1.6 FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA Y PIRITA CON COLECTORES SULFHÍDRICOS	21
1.7 FLOTACIÓN DE PIRITA CON COLECTORES SULFHÍDRICOS Y ACTIVACIÓN CON IONES COBRE.....	26
1.8 USO DEL POTENCIAL DE PULPA COMO PARÁMETRO DE CONTROL EN LA FLOTACIÓN.....	27
1.9 DEGRADACIÓN DE XANTATO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	31
JUSTIFICACIÓN	32
HIPÓTESIS	34
OBJETIVOS Y ALCANCES.....	34
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS PARA LA EVALUACIÓN DEL H₂O₂ AÑADIDO EN LA MOLIENDA Y SU EFECTO EN LA FLOTABILIDAD DE SULFUROS DE COBRE Y HIERRO.	36
2.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE MINERAL DE CABEZA.....	37
2.1.1 Preparación de muestra general.....	37
2.1.2 Análisis químico	37
2.1.3 Microscopia óptica y electrónica de barrido.....	38
2.1.4 Difracción de rayos X.....	41
2.1.5 Análisis modal para determinación del grado de liberación y asociación.....	43
2.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTIMOS PARA LAS PRUEBAS DE FLOTACIÓN	44
2.2.1 Reducción de tamaño.....	44
2.2.2 Evaluación de la flotabilidad en función del tamaño de partícula.....	46
2.2.3 Determinación de la dosificación del colector.....	48
2.3 EVALUACIÓN DE H ₂ O ₂ COMO AGENTE OXIDANTE EN LA FLOTABILIDAD DE LOS SULFUROS DE COBRE Y HIERRO.	49
2.3.1 Acondicionamiento de reactivos dentro del molino en medio alcalino	52
2.4 ADICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DURANTE LA ETAPA DE MOLIENDA.....	53
2.5 EFECTO DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO AÑADIDO EN LA CELDA DE FLOTACIÓN EN LA RECUPERACIÓN DE COBRE Y HIERRO.....	60
2.6 FLOTACIÓN A pH 9 CON ACONDICIONAMIENTO DEL COLECTOR Y H ₂ O ₂ EN EL MOLINO.....	64
2.7 USO DE COLECTORES TIONOCARBAMATO, DITIOFOSFATO Y XANTATO	71
2.8 EFECTO DE LA DOSIFICACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO DENTRO DEL MOLINO EN PRESENCIA DEL COLECTOR TIONOCARBAMATO	78
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE PIRITA, CALCOPIRITA Y MEDIO DE MOLIENDA EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE FE³⁺	84
3.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO	84
3.2 COMPORTAMIENTO ANÓDICO Y CATÓDICO DE CALCOPIRITA, PIRITA Y MEDIO DE MOLIENDA	86

3.3 DETERMINACIÓN DE LA CORRIENTE GALVÁNICA Y ZONAS DE PASIVACIÓN PRODUCIDA ENTRE PIRITA Y CALCOPIRITA CON EL MEDIO DE MOLIENDA.....	89
CONCLUSIONES.....	93
BIBLIOGRAFÍA.....	95
ANEXOS.....	98
ANEXO 1. BALANCES METALÚRGICOS DE LAS DIFERENTES PRUEBAS DE FLOTACIÓN..	98
ANEXO 2. RECONSTRUCCIONES MINERALÓGICAS.....	103

Lista de Figuras

<i>Figura 1. Curvas de polarización anódica</i>	6
<i>Figura 2. Polarización a circuito abierto</i>	8
<i>Figura 3. Polarización del ánodo</i>	8
<i>Figura 4. Presentación esquemática de las interacciones galvánicas que se producen entre un sulfuro y un medio de molienda de acero durante la molienda</i>	10
<i>Figura 5. Presentación esquemática de las interacciones galvánicas que se producen entre dos minerales sulfurados y “medio de molienda de acero” (Pozzo, et al., 1990)</i>	11
<i>Figura 6. Molino diseñado para análisis electroquímico in-situ (Huang y Grano, 2005)</i>	12
<i>Figura 7. Modelo de interacción galvánica entre medio de molienda de acero y pirita en una solución cúprica (Huang y Grano, 2005)</i>	14
<i>Figura 8. Hierro extraíble con EDTA en la descarga del molino bajo diferentes condiciones de aireación y dos tipos de medio de molienda (Azizi, et al., 2013)</i>	15
<i>Figura 9. Flotabilidad natural de calcopirita en función del potencial de oxidación a varios valores de pH (Cabrera Tejada, 2007)</i>	21
<i>Figura 10. Flotabilidad de calcopirita en función del pH a varias concentraciones del colector xantato etílico de potasio (Cabrera Tejada, 2007)</i>	23
<i>Figura 11. Diagrama Eh vs pH para el sistema CuFeS₂-H₂O</i>	24
<i>Figura 12. Diagrama Eh vs pH de un sistema calcopirita-xantato-agua, las zonas grises indican la formación de CuX y las verdes las regiones de xantato quimiadsorbido</i>	25
<i>Figura 13. Esquema de la adsorción de colectores sulfhídricos (X-) sobre la superficie de pirita (López Valdiviezo, et al., 2005)</i>	27
<i>Figura 14. Grado acumulado en función de la recuperación después de una remolienda con adición de 300 g/t H₂O₂ (línea sólida) y 600 g/t H₂O₂ (línea punteada) (Chen, et al., 2014)</i>	30
<i>Figura 15. Desarrollo experimental de las pruebas metalúrgicas para la evaluación del H₂O₂ añadido en la molienda y su efecto en la flotabilidad de sulfuros de cobre y hierro</i>	36
<i>Figura 16. Microscopio óptico con luz reflejada</i>	39
<i>Figura 17. Especies minerales de valor y ganga identificadas por microscopía óptica</i>	40
<i>Figura 18. Microscopio electrónico de barrido. a) Jeol, b) Philips</i>	41
<i>Figura 19. Difractograma de mineral de cabeza</i>	42
<i>Figura 20. Difractograma de un concentrado a partir de una prueba exploratoria</i>	42
<i>Figura 21. Distribución de minerales y liberación absoluta del mineral de cabeza</i>	44
<i>Figura 22. Molino de bolas</i>	45
<i>Figura 23. Granulometría de cabeza y descarga a diferentes tiempos de molienda</i>	46
<i>Figura 24. Diagrama de flujo de la flotación a diferentes granulometrías</i>	47
<i>Figura 25. Recuperación de Cu y Fe a menos malla 200</i>	47
<i>Figura 26. Cinética de flotación de Cu a diferentes concentraciones de XIS</i>	48
<i>Figura 27. Cinética de flotación de Fe a diferentes concentraciones de XIS</i>	49
<i>Figura 28. Celda de flotación de laboratorio tipo Denver marca Metso®</i>	50
<i>Figura 29. Metodología del acondicionamiento de reactivos con diferentes colectores en medio alcalino</i>	52
<i>Figura 30. Cinética de flotación experimental de cobre a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno añadidos durante la molienda</i>	53
<i>Figura 31. Cinética de flotación experimental de hierro a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno añadidos durante la molienda</i>	54
<i>Figura 32. Recuperación de calcopirita en función de la dosificación de H₂O₂</i>	54
<i>Figura 33. Recuperación de pirita en función de la dosificación de H₂O₂</i>	55
<i>Figura 34. Recuperación de calcocita en función de la dosificación de H₂O₂</i>	55
<i>Figura 35. Recuperación de covelita en función de la dosificación de H₂O₂</i>	56
<i>Figura 36. Constante cinética de la flotación de hierro y cobre en función de la dosificación de peróxido de hidrógeno</i>	59

<i>Figura 37. Efecto del peróxido de hidrógeno en el oxígeno disuelto durante la flotación</i>	¡Error! Marcador no definido.
<i>Figura 38. ORP en función de la dosificación de H2O2 durante la flotación</i>	¡Error! Marcador no definido.
<i>Figura 39. Cinética de flotación de cobre en ausencia y presencia de H2O2 añadido en la celda</i>	61
<i>Figura 40. Cinética de flotación de hierro en ausencia y presencia de H2O2 añadido en la celda</i>	62
<i>Figura 41. Cinética de flotación de cobre a diferentes concentraciones de H2O2 añadida en el molino y en la celda</i>	62
<i>Figura 42. Cinética de flotación de hierro a diferentes concentraciones de H2O2 añadida en el molino y en la celda</i>	63
<i>Figura 43. Recuperación de cobre a pH 9 en ausencia y presencia de xantato y peróxido de hidrógeno</i>	65
<i>Figura 44. Recuperación de hierro a pH 9 en ausencia y presencia de xantato y peróxido de hidrógeno</i>	65
<i>Figura 45. Recuperación de los minerales de valor en presencia y ausencia de H2O2 y xantato</i>	66
<i>Figura 46. Recuperación de minerales de ganga en ausencia y presencia de H2O2 y xantato</i>	67
<i>Figura 47. Difractograma del concentrado con adición de peróxido de hidrógeno</i>	67
<i>Figura 48. Difractograma del concentrado con adición de colector</i>	68
<i>Figura 49. Difractograma obtenido con adición de peróxido de hidrógeno y colector</i>	68
<i>Figura 50. ORP en la descarga del molino y después de 8 minutos de flotación</i>	69
<i>Figura 51. pH en la descarga del molino y después de 8 minutos de flotación</i>	70
<i>Figura 52. OD en la descarga del molino y después de 8 minutos de flotación</i>	71
<i>Figura 53. Recuperación de cobre a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores</i>	72
<i>Figura 54. Recuperación de hierro a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con colector</i>	72
<i>Figura 55. Recuperación de calcopirita a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno</i>	73
<i>Figura 56. Recuperación de calcocita a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores</i>	74
<i>Figura 57. Recuperación de pirita a pH 0 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores</i>	74
<i>Figura 58. ORP en la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores</i>	75
<i>Figura 59. pH en la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores</i>	76
<i>Figura 60. Oxígeno disuelto en la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores</i>	77
<i>Figura 61. Recuperación de Cu y Fe a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno</i>	79
<i>Figura 62. Recuperación de sulfuros de cobre a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno</i>	80
<i>Figura 63. Recuperación de ganag no sulfurosa y sulfurosa a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno</i>	81
<i>Figura 64. Efecto del peróxido de hidrógeno en el ORP en la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación</i>	82
<i>Figura 65. Efecto del peróxido de hidrógeno en el pH a la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación</i>	83
<i>Figura 66. Efecto del peróxido de hidrógeno en el OD en la descarga del molino</i>	83
<i>Figura 67. Espectros de difracción de rayos X. a) pirita y b) calcopirita</i>	85
<i>Figura 68. Forma de análisis en el equipo de fluorescencia de rayos X</i>	86
<i>Figura 69. Electrodo de trabajo. b) medio de molienda, d) pirita y e) calcopirita</i>	87
<i>Figura 70. Comportamiento del potencial en reposo de calcopirita, pirita y medio de molienda en función del tiempo</i>	88
<i>Figura 71. Voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ con y sin hierro. Líneas azules: medio de molienda; Líneas verdes: calcopirita; Líneas rojas: pirita</i>	90
<i>Figura 72. Voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ con y sin hierro. Líneas azules: medio de molienda; Líneas verdes: calcopirita; Líneas rojas: pirita</i>	92

Lista de Tablas

<i>Tabla 1. Potenciales en reposo de diferentes sulfuros minerales (Allison, et al., 1972)</i>	9
<i>Tabla 2. Cuantificación de S 2p y Fe 2p para el concentrado de pirita después de una remolienda con adición de 300 g/t H₂O₂ (Chen, et al., 2014)</i>	30
<i>Tabla 3. Análisis químico de mineral de cabeza</i>	38
<i>Tabla 4. Distribución mineralógica de mineral de cabeza</i>	43
<i>Tabla 5. Liberación absoluta de minerales</i>	44
<i>Tabla 6. Reactivos químicos utilizados en las pruebas de molienda y flotación</i>	50
<i>Tabla 7. ORP. pH y OD en diferentes puntos de la flotación</i>	64
<i>Tabla 8. Análisis químico de la muestra de calcopirita y pirita</i>	84
<i>Tabla 9. Composición química del medio de molienda (medición interna)</i>	85
<i>Tabla 10. Composición química del medio de molienda (medición externa)</i>	86
<i>Tabla 11. Potenciales en reposo en V de medio de molienda, calcopirita y pirita</i>	89
<i>Tabla 12. Corriente asociada a la interacción entre mineral y medio de molienda ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)</i>	91

Introducción

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza y comúnmente se presenta asociado con minerales no valiosos como lo son la pirita y el cuarzo. La concentración por flotación es la práctica más común para el beneficio de este mineral, la cual es una operación basada en las propiedades superficiales de los minerales, con el propósito de separar partículas minerales, mediante un tratamiento químico que modifica su afinidad hacia el agua mediante el uso de agentes químicos, logrando así un concentrado del mineral de interés.

Previo a la etapa de flotación, se requiere una reducción de tamaño que involucra los procesos de trituración y molienda, que tiene por objetivo liberar las especies de interés de los minerales de ganga, así como proporcionar superficies frescas para que haya una mejor reacción con los reactivos utilizados en el proceso de flotación. La respuesta de flotación puede ser influenciada por las condiciones de molienda, debido a la generación de especies como hidróxidos, los reactivos químicos añadidos, así como el tipo de medio y método de molienda empleado.

Las interacciones que ocurren entre los minerales y el medio de molienda se llevan a cabo en la fase acuosa, por las reacciones que ocurren entre los iones metálicos y los minerales presentes en la pulpa, estas reacciones originan una interacción electroquímica denominada acoplamiento galvánico. Además, estas reacciones tienen un efecto mayor cuando se utilizan medios de molienda que son electroquímicamente más activos. Este proceso electroquímico conlleva dos subprocesos que tienen un efecto notorito en la respuesta de flotabilidad: 1) las bolas de acero presentan un desgaste mecánico y químico que libera hierro y este se oxida de Fe^{2+} a Fe^{3+} , el cual promueve la formación de hidróxidos de hierro sobre la superficie de calcopirita deprimiendo este mineral y 2) los iones Cu^{2+} pasan a Cu^{1+} y forman Cu_2S sobre la superficie de la pirita propiciando una activación de este mineral.

Para contrarrestar el efecto de esta interacción se han utilizado diferentes medios de molienda, tales como de acero inoxidable y cerámicos, así como el uso de gases de purga (oxígeno, aire y nitrógeno), observándose que entre más inerte sea el medio de molienda, mayor será la disminución de los efectos de esta interacción, y utilizando los gases de purga se tiene un mínimo efecto sobre esta interacción (Gonçalves *et al.*, 2003; Grano, 2009; Peng y Grano, 2010). Sin embargo, cuando en plantas de beneficio se llevan a cabo procesos de remolienda de los concentrados para mejorar la liberación de minerales valiosos y ganga, sucede que aunque los minerales valiosos hayan sido liberados, la siguiente etapa de flotación no es satisfactoria debido a que ocurren cambios en la pulpa, siendo las reacciones electroquímicas las que suceden con mayor intensidad comparadas a las que se tienen en la molienda primaria debido a que la pulpa mineral ya pasó por una etapa previa de molienda, teniendo como resultado la formación de especies hidrofílicas e hidrofóbicas debido a la formación de productos de oxidación, afectando el potencial redox de la pulpa y el oxígeno disuelto y por lo tanto la flotación, ya que la adsorción de colectores tipo tiol como los xantatos dependen de estos factores Vizcarra *et al.* (2011).

Así, se buscó evaluar el peróxido de hidrógeno para el control electroquímico de la pulpa de molienda y evitar la activación de pirita, favoreciendo con ello condiciones químicas para la flotación de calcopirita y lograr una separación óptima de estos minerales. Huang y Grano (2005) a partir de la medición del potencial en reposo y estudios voltamperométricos obtuvieron información fundamental como la velocidad de corrosión, comportamiento de actividad y pasividad. En este trabajo, aplicando las mismas técnicas se estudió la interacción galvánica entre medio de molienda y los minerales a diferentes condiciones de pH y concentraciones de hierro, obteniéndose curvas de polarización y a partir de estas curvas se realizó una extrapolación de Tafel para obtener un valor de la corriente galvánica entre los minerales y el medio de molienda, la cual representa la velocidad de oxidación entre estos.

1 Antecedentes sobre el efecto de la molienda en la flotación de sulfuros de cobre y hierro

1.1 Ambiente químico de la molienda en la flotación de sulfuros de cobre

La molienda en húmedo seguida de una flotación es la práctica más común para realizar el beneficio de minerales de cobre, donde los principales minerales de valor comercial son la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS) y calcocita (Cu_2S), los cuales están normalmente acompañados de especies no valiosas (ganga) como pirita (FeS_2), cuarzo (SiO_2) etc. (Davenport, *et al.*, 2002). El proceso de flotación se caracteriza por utilizar las propiedades superficiales de los minerales; algunos tienen características hidrofóbicas por naturaleza y otros las adquieren mediante la aplicación de un tratamiento químico a fin de favorecer su adhesión a burbujas de aire y una repulsión al agua. Otros minerales son hidrofílicos por lo que puede lograrse la separación y obtener concentrados de las especies de interés.

En los últimos años se ha demostrado que la molienda tiene un efecto significativo en la flotación de sulfuros, debido a que durante la reducción de tamaño puede haber reacciones que cambian la condición química de la pulpa y modifican la superficie del mineral. Algunas especies presentes son iones metálicos resultantes de procesos químicos, tal como los iones férricos y iones cúpricos que producen hidróxidos de hierro y sulfuros de cobre. La interferencia de iones metálicos ha sido cualitativamente relacionada a la creación de sitios hidrofílicos donde compiten los iones y especies que pueden proporcionar la formación de sitios hidrofóbicos provocando que no haya una reacción con el colector y por lo tanto la superficie mineral no se pueda volver hidrofóbica.

Otro aspecto importante para considerar es el tamaño de partícula el cual se logra en procesos de molienda y aún más de remolienda en plantas de flotación y cuyo fin es maximizar la recuperación de minerales valiosos cuando éstos se asocian a la pirita flotándola en una etapa primaria, y deprimirla en limpias (Wills y Napier-Munn, 2006). De la misma forma, para mejorar la recuperación y el grado de los minerales valiosos, cuando se procesan menas complejas y de baja ley se requieren partículas mucho más finas para proporcionar una

liberación suficiente; aunque en algunas plantas, la liberación de los minerales valiosos solo se logra a tamaños menores de 10 μm (Johnson, 2006). Debido a que, en la remolienda, la mayoría de las partículas se reducen a fracciones finas y ultrafinas, se anticipa que las condiciones de este proceso tienen un efecto más significativo en la posterior flotación que la que resulta bajo condiciones de molienda primaria (Chen *et al.* 2015).

Algunos autores (Peng *et al.* 2003) han indicado que las especies de oxidación provenientes del medio de molienda pueden influir en la flotación de sulfuros, y las especies de oxidación de los minerales pueden originar un efecto sobre otros minerales. En el caso de los sulfuros, su oxidación durante la molienda puede ser interferida por la formación de una interacción galvánica entre los minerales y el medio de molienda. Una oxidación superficial ligera puede mejorar la flotación de sulfuros formando capas superficiales de sulfuros deficientes en metales; sin embargo, una oxidación superficial intensa generalmente reduce la recuperación y la selectividad por flotación (Senior y Trahar, 1991; Smart, 1991). Los productos de oxidación pueden recubrir la superficie de minerales valiosos y de ganga por igual, esto puede reducir la hidrofobicidad del mineral valioso, así como la diferencia en hidrofobicidad entre los minerales valiosos y de ganga.

1.2 Interacciones electroquímicas entre los sulfuros y medios de molienda

Los sulfuros se caracterizan por su semiconductividad la cual permite la transferencia de electrones a través del sólido. Esto da lugar a una variedad de procesos electroquímicos durante la molienda en húmedo cuando los sulfuros minerales están interactuando con los medios de molienda (Peng *et al.* 2003). La reactividad electroquímica es una de las propiedades más importantes de los sulfuros. En este tipo de minerales, el azufre se encuentra en su estado de oxidación más bajo (-2) y puede ser oxidado a estados más altos de oxidación (0 , $+2$, $+4$, y $+6$), dependiendo de la actividad del medio oxidante, como es la presencia de oxígeno y iones Fe^{3+} , dando como resultado la formación de varias especies de oxidación. Algunas de estas especies pueden ser hidrofóbicas aumentando la flotabilidad del sulfuro, y en otro caso se pueden formar especies hidrofílicas disminuyendo su flotabilidad (Rao *et al.* 1992).

La corrosión es un fenómeno electroquímico que puede producir un desgaste en un material que puede ser de un carácter metálico, los agentes denominados como agresivos producen este proceso ejemplo de esto es la atmosfera, el agua, el aire vapores ácidos, etc.

La polarización es el flujo de electrones que propicia que los potenciales del electrodo E en equilibrio de cada fase se desvíe de su valor inicial E_0 ; en otras palabras, es el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro por medio de una corriente eléctrica. Para entender este concepto se analiza el siguiente ejemplo del equilibrio del:



La termodinámica aplicada a procesos de corrosión puede ser usada a través de reacciones en equilibrio para determinar si el proceso puede o no puede ocurrir. Si se demuestra que la reacción es posible, la termodinámica no dará, sin embargo, ninguna idea acerca de la velocidad de la reacción. Para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer necesitamos incluir factores cinéticos. A final de cuentas, lo que buscaremos de la cinética es que nos diga qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando este sistema esté desplazado de una situación de equilibrio. Para introducirnos al mundo de la cinética de corrosión debemos olvidarnos por un momento de la corrosión y pensar en un metal que no se corroe cuando se le sumerge en cierto electrolito.

Si este metal se considera que es cobre y que esté sumergido en una solución conteniendo iones cobre. La solución no contiene oxígeno disuelto. Bajo estas condiciones nuestra pieza de cobre no se corroerá. Esto se debe fundamental mente a que el cobre es mucho más noble que la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Aparte del hidrógeno iónico no existe otro reactivo más catódico en ese medio, por lo tanto, decimos que el cobre establece un equilibrio del tipo:



que ocurre precisamente al potencial relativo estándar E^0 del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ establecido anteriormente.

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Otra forma de determinar la relación I - E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

Curvas de polarización anódica

Formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica.

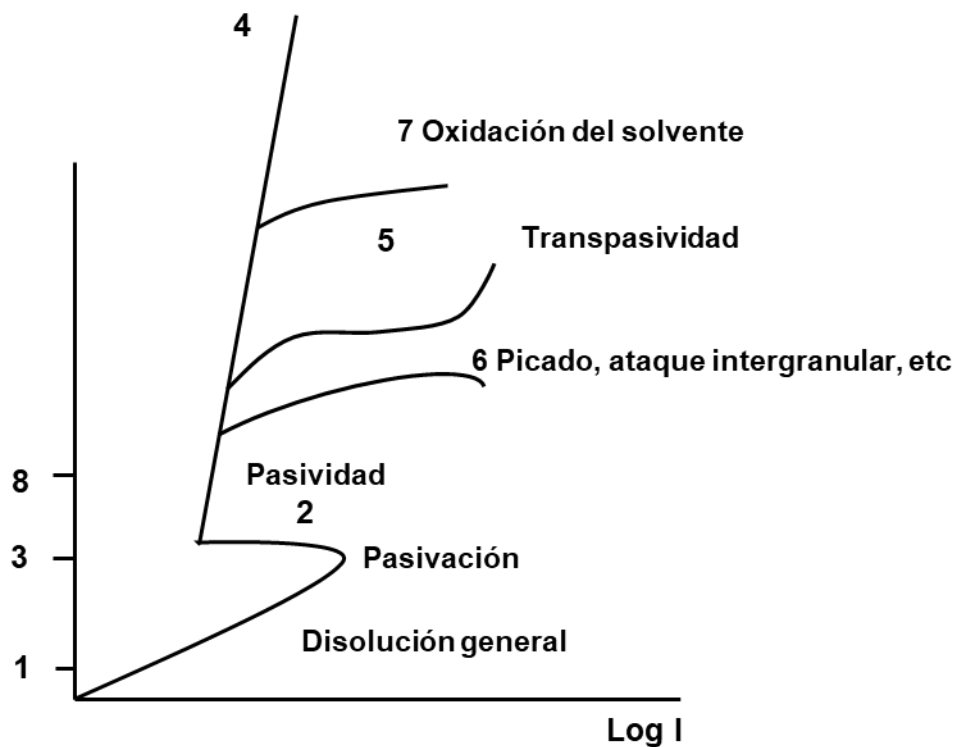


Figura 1. Curvas de polarización anódica

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. En la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa. En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento

importante de la corriente, es la zona 3-4. (por ejemplo: Al, Zr, Te, etc.). Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7. Curva 5: cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento del corriente seguido por la disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte. Curva 6: por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones “agresivos” cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios). Curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

Diagrama de Evans

Los diagramas Evans demuestran cómo funcionan las celdas electroquímicas. En un diagrama de Evans, el potencial es típicamente graficado en el eje vertical, y el logaritmo de la corriente es graficado en el eje horizontal. Estos diagramas muestran el efecto de la polarización en el comportamiento de corrosión. La polarización es el cambio de potencial en la superficie de un metal debido a un flujo de corriente. En una celda de corrosión, el ánodo y el cátodo están sujetos a polarización de grado variable. Los comportamientos de polarización de ánodos y cátodos en una celda de corrosión afectan mucho el flujo de corriente en la celda, afectando de manera importante la velocidad de corrosión del ánodo.

En un diagrama de Evans, el potencial a circuito abierto (no acoplado) del ánodo y el cátodo son representados por puntos en el eje vertical, como se observa en la Figura 2:

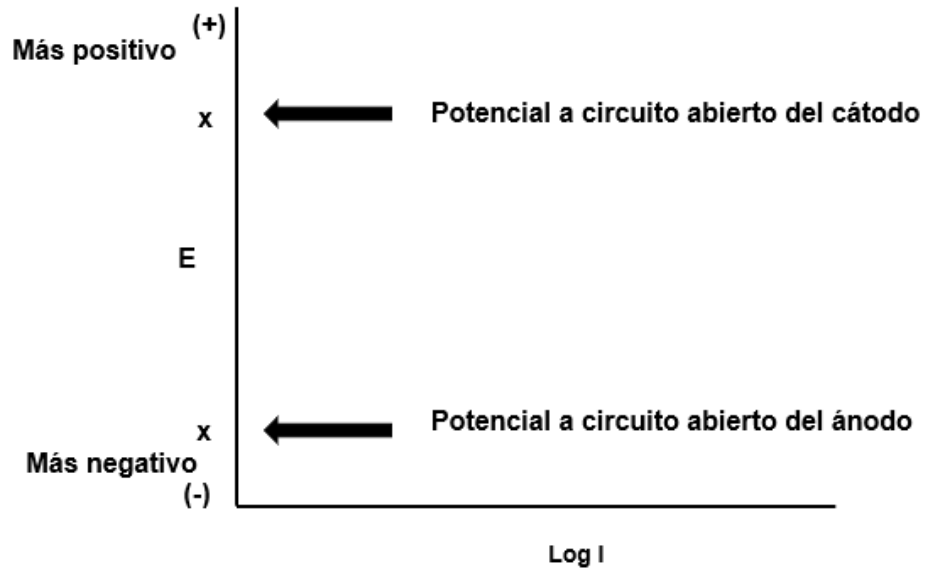


Figura 2. Polarización a circuito abierto

Así como la corriente fluye desde el ánodo, el potencial del ánodo cambia al incrementar la corriente, como se muestra en la Figura 3.

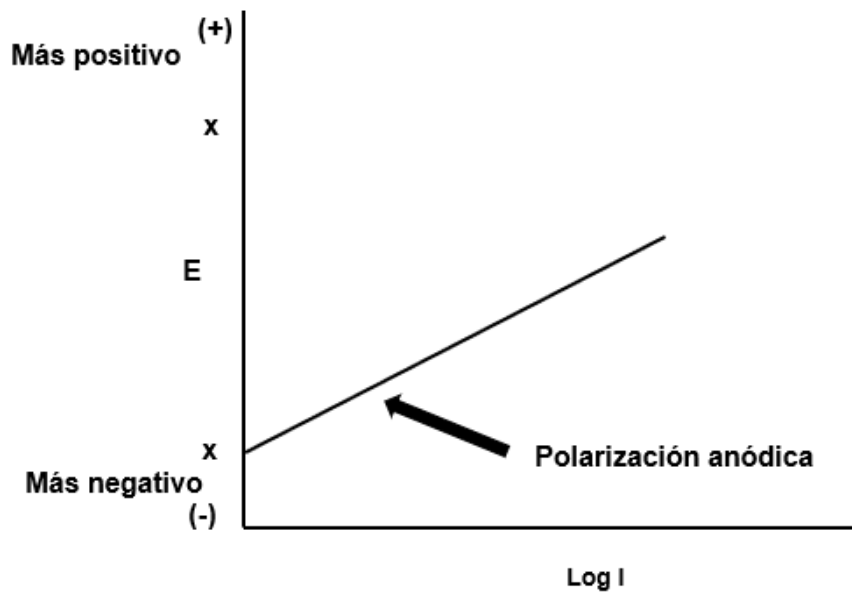


Figura 3. Polarización del ánodo

La teoría de potencial mixto dentro del procesamiento de minerales permite explicar el efecto de la interacción galvánica entre los minerales y los medios de molienda en la flotación por

lo que un gran número de investigadores comenzaron a medir potenciales de reposo (de circuito abierto) de electrodos minerales y medios de molienda (Huang *et al.* 2006; Allahkarami *et al.* 2014).

Estudios de oxidación de diferentes especies minerales fueron elaborados por Allison *et al.* (1972). De acuerdo con los datos reportados, el potencial más positivo es el de la marcasita mientras que el más negativo es el de la esfalerita (Tabla 1), y los potenciales de pirita y calcopirita se encuentran muy cercanos.

Tabla 1. Potenciales en reposo de diferentes sulfuros minerales (Allison, et al., 1972)

Mineral	Potencial (V/SHE)
Marcasita	0.37
Argentita	0.21
Calcopirita	0.18-0.3
Covelita	0.2
Pirita	0.18
Bornita	0.17
Galena	0.15
Calcocita	0.14
Antimonita	0.17-0.0
Cobre puro (alambre)	0
Esfalerita	-0.2 a -0.4

Los medios de molienda, hechos en base hierro tienen la característica de ser más activos que los sulfuros minerales y de acuerdo con la teoría del potencial mixto, se ha propuesto un modelo electroquímico de un mineral sulfuro con estos medios en procesos de molienda. Como se muestra en la Figura 4, la bola de hierro, que generalmente tiene un potencial de reposo más bajo, actuará como ánodo en donde tiene lugar la oxidación del hierro. El mineral sulfuro, con mayor potencial de reposo, actuará como el cátodo donde se lleva a cabo la reducción de oxígeno. La diferencia entre los potenciales de reposo del mineral y el medio representa la fuerza impulsora de la interacción galvánica.

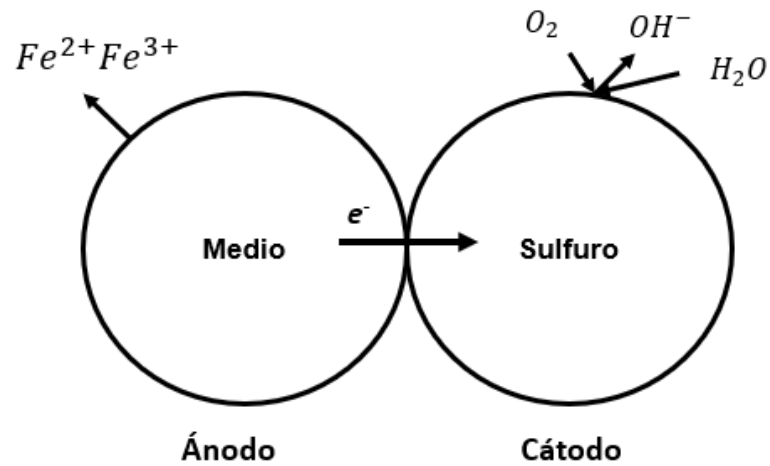


Figura 4. Presentación esquemática de las interacciones galvánicas que se producen entre un sulfuro y un medio de molienda de acero durante la molienda

En general, si dos metales corrosivos están cortocircuitados (en contacto) la velocidad de corrosión del metal con el potencial de corrosión más activo se acelera (actuando como ánodo) y la del otro metal se retarda (actuando como cátodo). Fontana y Greene (1978), Pozzo *et al.* (1990), describieron un modelo electroquímico para un sistema de dos sulfuros/medio de molienda como se muestra en la Figura 5. En la imagen (a) se considera que un electrodo más noble como la pirita actuaría como cátodo, mientras que el medio más activo que los minerales sulfurados siempre sería el ánodo; el otro sulfuro, con un potencial de reposo más bajo que la pirita, pero con un potencial de reposo mayor que el medio de molienda, desarrolla un potencial anódico intermedio. En la imagen (b) se observa un comportamiento catódico del mineral sulfuro que depende del potencial de reposo, con una posición relativa mayor con respecto al ánodo y cátodo principal.

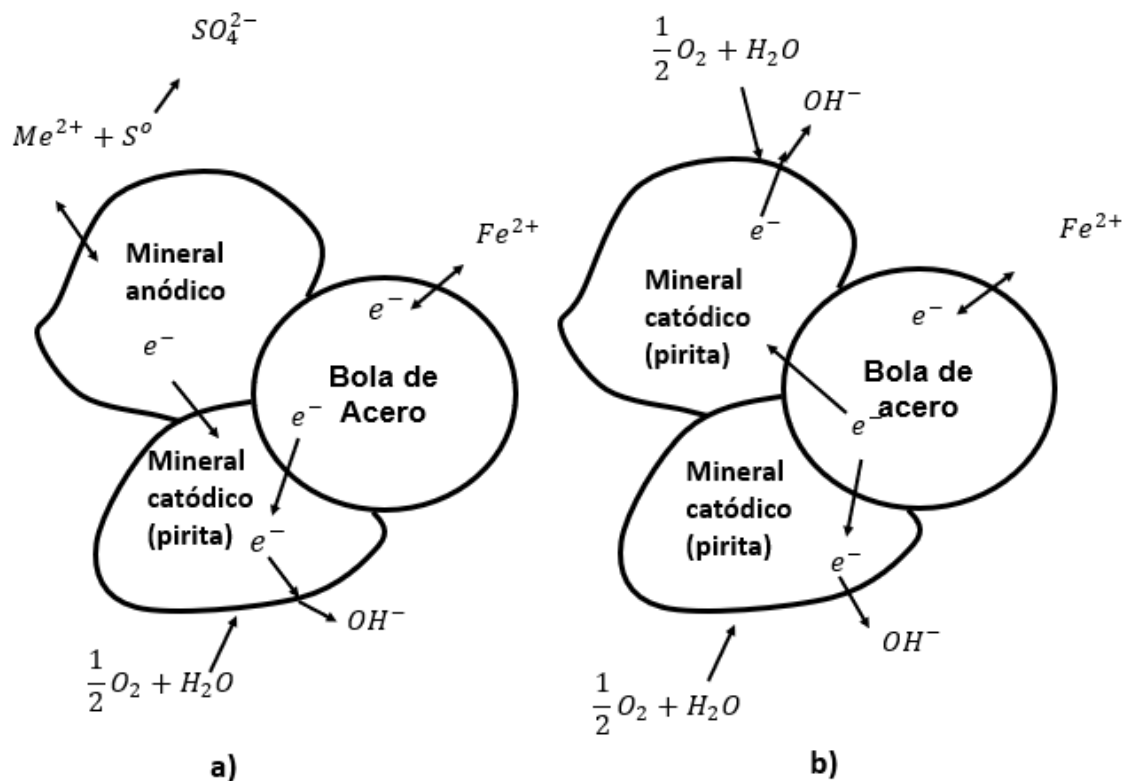
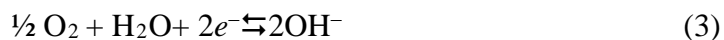


Figura 5. Presentación esquemática de las interacciones galvánicas que se producen entre dos minerales sulfurados y “medio de molienda de acero” (Pozzo, et al., 1990)

Bajo esta premisa las reacciones (3) y (4) pueden ocurrir:

Reacción catódica en la superficie mineral:



Reacciones anódicas sobre la superficie del medio de molienda:



El grado de interacción galvánica entre los medios de molienda y minerales sulfuros depende de varios factores, tales como: tipos de medios de molienda, mineralogía, pH, ORP (potencial de la pulpa), potencial en reposo de los minerales el cual no es posible de medir directamente

durante la operación del molino y solo se puede aproximar mediante mediciones en celda convencional de tres electrodos, o en un sistema como el descrito en la figura 6 y este puede variar dependiendo de los otros factores; así mismo, la temperatura, presencia de agentes oxidantes, y iones característicos en el agua tales como Cl^- , SO_4^{2-} y Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} son factores determinantes. (Peng *et al.* 2003; Huang y Grano, 2005; Bruckard *et al.* 2011).

Especialmente el pH y el potencial de la pulpa han sido los mayores factores que afectan la interacción galvánica durante la molienda. Peng *et al.* (2003) encontraron que los efectos de la interacción galvánica y la producción de especies de oxidación en minerales catódicos están relacionados al pH de molienda. Aunque en una molienda tradicional tipo batch, el pH inicial es diferente al de la descarga, las diferentes reacciones que dependen del pH tienen influencia en los resultados de la flotación.

Huang y Grano (2005) reportaron el comportamiento electroquímico de calcopirita, pirita y medio de molienda dentro de un molino bajo diferentes condiciones y su efecto en la flotación, los autores diseñaron un molino (Figura 6) para realizar estudios electroquímicos *in situ* con el fin de cuantificar la interacción galvánica usando aire, nitrógeno y oxígeno.

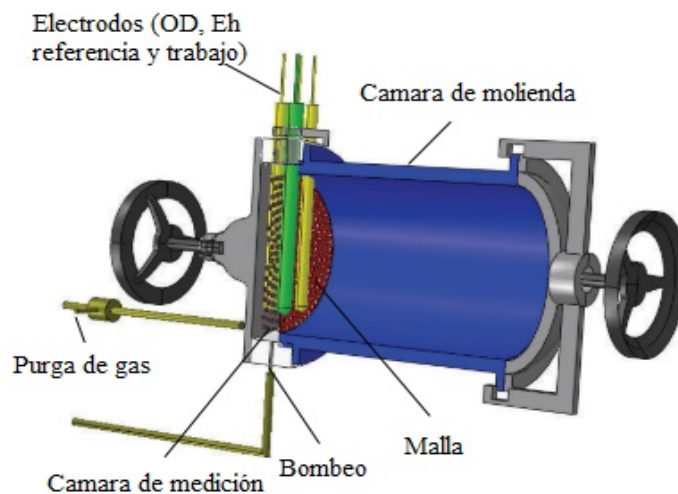


Figura 6. Molino diseñado para análisis electroquímico *in-situ* (Huang y Grano, 2005)

Demostrando que los gases de purga modificaron el ambiente químico dentro del molino, y observaron que las mediciones del potencial en reposo para pirita son altos por lo que actúa

como cátodo, mientras que, para el medio de acero, el potencial es más bajo y actúa como ánodo. Los potenciales tanto de pirita como del medio fueron afectados cuando la concentración de oxígeno disuelto aumenta; esta interacción influye la oxidación del ánodo y la reducción del cátodo, debido a la corriente galvánica (I_g) la cual acelera la disolución anódica del medio de molienda. Asimismo, dicha interacción promueve el consumo de electrones en la superficie de la pirita con reacciones catódicas como la reducción del oxígeno, iones férricos o iones cúpricos.

También reportaron el efecto de estos gases en la I_g , donde el oxígeno disuelto juega un papel clave, ya que el valor de la I_g aumenta conforme se incrementa la concentración del oxígeno, y con la purga de aire observaron valores intermedios, mientras que con el nitrógeno detectaron valores más bajos. Por lo tanto, la I_g representa la velocidad de reducción del oxígeno, iones férricos y cúpricos.

Varios investigadores, tales como (Adam e Iwasaki, 1984; Rao y Finch, 1988; Rao y Natarajan, 1990; Pecina-Treviño *et al.* 2003; Peng *et al.* 2003), han propuesto que la reducción del oxígeno tiene un efecto dominante en la flotabilidad de sulfuros ya que produce iones hidroxilos que forman hidróxidos metálicos en la superficie mineral y evitan la adsorción de colectores. Huang y Grano (2005) propusieron un modelo de interacción galvánica entre la pirita y el medio de molienda con presencia de iones cúpricos. Establecieron que la I_g es igual al total de reacciones de reducción de agentes oxidantes como el oxígeno, iones férricos y cúpricos, dada por:

$$I_g = I_{O_2} + I_{Fe^{3+}} + I_{Cu^{2+}} \quad (6)$$

La reducción del oxígeno y hierro resulta en una depresión de pirita, pero la reducción del Cu^{2+} la activa, como se esquematiza en la Figura 7.

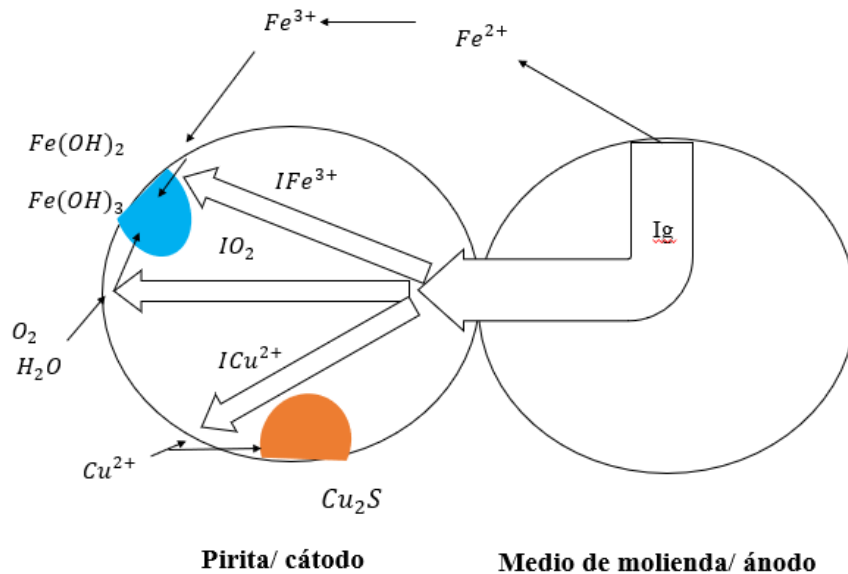


Figura 7. Modelo de interacción galvánica entre medio de molienda de acero y pirita en una solución cúprica (Huang y Grano, 2005)

Algunos autores (Azizi *et al.*, 2013) utilizaron el mismo sistema para estudiar la interacción galvánica entre dos tipos de medio de molienda, uno con alto y otro con bajo contenido de carbono en un sistema de pirita y calcopirita. Reportaron que con un medio de alto carbono y purga usando nitrógeno se tenía un valor de I_g más bajo, mientras que el valor más alto se obtuvo usando oxígeno y con bajo carbono. El comportamiento del medio de molienda fue relativamente anódico respecto a la pirita y calcopirita, por lo que el flujo de electrones va del medio de molienda hacia los minerales; esto coincide con los resultados de Huang y Grano (2005). Para este sistema de tres materiales, la pirita se sigue comportando como cátodo, el medio como ánodo, mientras que la calcopirita al tener un potencial menor que la pirita y mayor que el medio de molienda, desarrolla un comportamiento anódico intermedio.

Azizi *et al.* (2013) reportaron el valor de Fe extraíble con EDTA para todas sus condiciones (Figura 8), donde el medio con alto contenido de carbono en presencia de oxígeno produce la mayor cantidad de hierro en la pulpa, mientras que el medio con bajo hierro y en combinación con nitrógeno produce la menor cantidad.

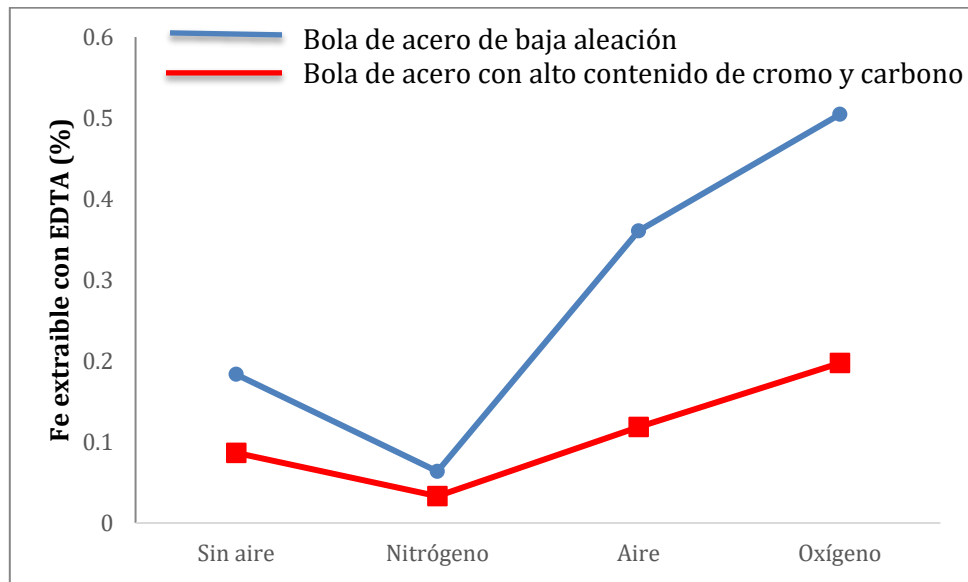


Figura 8. Hierro extraíble con EDTA en la descarga del molino bajo diferentes condiciones de aireación y dos tipos de medio de molienda (Azizi et al. 2013)

Azizi *et al.* (2013) analizaron el comportamiento de polarización para pirita, calcopirita y medio de molienda por voltamperometría lineal bajo diferentes condiciones de aireación, reportaron que en todas las curvas de polarización se distinguen zonas de actividad, pasividad y transpasividad. Las curvas de polarización para el medio mostraron pequeñas zonas de pasivación que es debido a las especies de hidróxidos que pasiva las bolas de acero e impiden una mayor oxidación.

1.3 Efecto de las condiciones de molienda en la flotación de calcopirita y pirita

En la mayoría de los sulfuros, las reacciones electroquímicas descritas en las ecuaciones (1) y (2) promueven la eliminación del oxígeno disuelto del sistema, cambiando el potencial mixto hacia un valor más negativo disminuyendo el potencial de la pulpa, por lo que siendo el hierro el principal componente de los medios de molienda y molinos, la tendencia en el potencial será hacia fuertes reducciones del potencial de la pulpa.

En un molino cerrado, la oxidación del medio por reacción con el oxígeno será hasta que el oxígeno disponible sea consumido; el pH de la pulpa puede aumentar simultáneamente, debido a la producción de iones hidróxido en donde se forman precipitados con iones férricos y ferrosos.

Fernandez *et al.* (1991) reportaron que una molienda prolongada con medio de hierro promueve condiciones reductoras y cuanto más larga sea, menor será el potencial de la pulpa. La influencia de un ambiente reductor en la pulpa de flotación causada por dicha interacción ha sido reportada en varios estudios (Martin *et al.* 1991; Forssberg *et al.* 1993; Yuan *et al.* 1996; Yuan *et al.* 1996; Leppinen *et al.* 1998). Un efecto debido a la reducción del potencial de la pulpa es que puede situarse en niveles por debajo de aquel para el que los colectores de tipo tiol, tales como xantatos o ditiofosfatos pueden adsorberse en la superficie del mineral y su flotación pueda ser inhibida. Rao *et al.* (1976) sugirió que *el cambio en la caída del potencial de la pulpa causado por el medio de molienda de hierro es proporcional a la superficie del hierro.*

Se ha reportado que el ambiente de la molienda tiene un efecto en la flotación de sulfuros de cobre debido a las interacciones químicas que se llevan a cabo durante este proceso siendo la más relevante el recubrimiento de hidróxido de hierro sobre las superficies de estos minerales (Grano, 2009). Autores como Peng *et al.* (2003), investigaron este efecto en calcopirita donde se observó que la contaminación por hierro causada por el medio de molienda afecta la flotabilidad de estos sulfuros, siendo más notorio este efecto en partículas finas que las de tamaño intermedio (Huang *et al.* 2006; Grano, 2009).

Peng *et al.* (2003) reportaron que, bajo medios de molienda de hierro y cromo, así como gases de purga (oxígeno, nitrógeno y aire) en pruebas de flotación de calcopirita, obtuvieron diferentes efectos en la flotación de sulfuros de cobre los cuales fueron asociados a la presencia de especies de oxidación de hierro, a azufre elemental, y azufre deficiente en metal. El medio de molienda con hierro disminuyó la flotabilidad de la calcopirita, mientras que el medio de cromo produjo una mayor recuperación de calcopirita que la molienda con acero. La purga de los gases durante la molienda tuvo poco efecto sobre la flotación de calcopirita.

Con respecto a la pirita, su recuperación mejoró después de la molienda con medio de molienda de hierro. Se concluyó que esta mejora pudo ser debido a la generación de Cu^{2+} el cual se reduce a Cu^{1+} en la superficie de la pirita, siendo el acero el medio que causó

condiciones de molienda más reductoras con una menor oxidación de pirita, lo que resulta en una mayor activación de la pirita por el cobre (Gonçalves *et al.* 2003; Huang y Grano, 2005).

Peng *et al.* (2012) reportaron el efecto del potencial electroquímico en la activación de pirita durante la molienda mediante la adición de iones Cu^{2+} a diferentes potenciales. La pirita mostró un comportamiento de flotación mejorado en presencia de iones Cu^{2+} , la activación de la pirita por los iones de cobre depende de la formación de las especies de sulfuro de Cu^+ , cuanto más reductora sea el ambiente de molienda y cuanto mayor es la concentración de las especies de Cu^+ , más favorable será la activación de pirita.

Además, las especies de Cu^{2+} también pueden deprimir la flotación mineral dentro de soluciones alcalinas a través de la precipitación de hidróxido/carbonato de cobre. Mediante el análisis XPS y la extracción con EDTA, Peng y Grano (2010) correlacionaron la flotación de pirita con diferentes especies de cobre en la superficie de la pirita a pH 9. Encontraron que, en presencia de sulfato de cobre, una mayor recuperación por flotación de pirita correspondía a una mayor concentración de especies de sulfuro de Cu^+ en la superficie, mientras que la recuperación de flotación de pirita reducida correspondía a las concentraciones superficiales incrementadas de especies de hidróxido de Cu^{2+} .

La interacción entre Cu^{2+} y pirita es considerada como un proceso electroquímico que implica la reducción Cu^{2+} a Cu^+ con la subsiguiente oxidación del sulfuro superficial (Chandra y Gerson, 2009). La especie de activación de Cu-S producida, puede mejorar la adsorción del colector de xantato formando Cu^+ -xantato. Peng *et al.*(2012) reportaron el efecto del potencial de la pulpa en la activación de pirita durante la molienda mediante, usando H_2O_2 y ditionita como modificadores de potencial en conjunto con la adición de iones Cu^{2+} a diferentes potenciales. La pirita mostró un comportamiento de flotación mejorado en presencia de iones Cu^{2+} . La activación de la pirita por los iones de cobre depende de la formación de las especies de sulfuro de Cu^+ : cuanto más reductor sea el ambiente de molienda, y cuanto mayor es la concentración de las especies de Cu^+ , más favorable será la activación de pirita

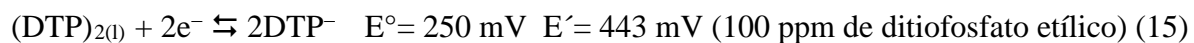
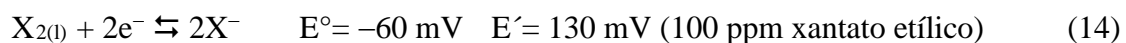
1.4 Adsorción de colectores tipo tiol en sulfuros

Los xantatos y los ditiofosfatos son los colectores más comúnmente usados en la flotación de sulfuros, sin embargo, otros reactivos tales como los tionocarbamatos, los mercaptobenzotiozoles y los ditiofosfinatos, han encontrado un nuevo campo de aplicación en la industria minera. Estos colectores se han enfocado en cumplir algunos requerimientos específicos de proceso como son: incremento en recuperaciones de los valores metálicos, incremento de la cinética de flotación, mejorar la selectividad y reducción del consumo de reactivos.

Una mayor selectividad de los ditiofosfato en la flotación de pirita se explica si se considera que su potencial de dimerización es mucho más anódico que el del xantato correspondiente. Por ejemplo, el potencial de reposo para la formación de dixantogeno sobre pirita en una solución de 100 ppm de xantato etílico y pH 7 es de solo 220 mV. En el caso del ditiofosfato con la misma cantidad de carbonos en el grupo alquílico y a la misma concentración, el potencial reversible de dimerización calculado a partir de la ecuación de Nernst es de 443 mV, asumiendo que el potencial estándar de reducción es de 250 mV (Fuerstenau *et al.* 1985; Chander, 1985).

El ditiofosfatogeno es el producto de la dimerización del ditiofosfato, se forma para valores de pH menores a 4 en presencia de pirita, pero tal y como lo describen Fuerstenau *et al.* (1985), nunca se forma para valores mayores de pH 6. Dada esta característica, el colector ditiofosfato no formara especies que puedan ser hidrofóbicas con pirita a valores de pH básico por lo tanto la pirita no flotara, formándose solo los ditiofosfatos metálicos de plomo y cobre con galena y calcopirita respectivamente.

El ditiofosfato, es más fácil de oxidar a su dímero que el xantato siguiendo las siguientes ecuaciones:



En general, el ditiofosfato se adsorbe en la superficie de calcopirita formando una especie de ditiofosfato con un ion metálico como el plomo y el cobre, mientras que para adsorberse en la superficie de la pirita se requiere condiciones de pH ácidos formando ditiofosfatogeno.

El xantato puede adsorberse en calcopirita y pirita, tanto en su forma de sal metálica, como en su forma de dímero.

1.5 Cinética de flotación del proceso de flotación de espumas

La cinética de flotación es el estudio de la variación de la cantidad del producto que rebalsa en la espuma, con respecto al tiempo y la identificación cuantitativa de todas las variables que controlan la velocidad. Manteniendo constantes todas las variables, la relación entre la proporción de minerales que flota y el tiempo de flotación es descrita por una ecuación de velocidad. El enfoque cinético aplicado al proceso de flotación requiere de una definición de variables dinámicas, especialmente respecto al tipo de flujo existente en la celda o banco de celdas. Además, es necesario separar lo concerniente a pruebas de laboratorio batch o semibatch con la operación en continuo de un circuito industrial. La operación batch en sentido estricto no se da en flotación, ya que el concentrado o espuma siempre se remueve de la celda en forma continua, es decir, las pruebas batch convencionales son realmente operaciones semibatch que no alcanzan el estado estacionario. La flotación industrial siempre comprende el paso de un flujo de pulpa a través de una serie de tanques agitados, por lo que las pruebas de laboratorio semibatch están limitadas como modelo para una celda o un banco industrial que operan bajo condiciones de flujo continuo. La flotación semibatch se considera como un compartimento aislado que no tiene entremezcla o intercambio de pulpa con compartimentos adyacentes. La alimentación y la descarga de colas o relaves es discontinua y sólo el concentrado se remueve continuamente desde la celda durante el tiempo que dura la flotación. Si se realiza una prueba de flotación semibatch, donde se mantienen constantes todas las variables (flujo de aire, velocidad de agitación, tipo y dosificación de reactivos, etc.) y los concentrados parciales se retiran a distintos tiempos de flotación, se observará que la cantidad y la calidad del concentrado cambia con el tiempo. Entonces se obtiene la expresión usual, en donde la única variable es la concentración de material flotable:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

Donde k es la de velocidad de flotación, n es el orden de reacción (1 para la cinética de primer orden). $-\frac{dC}{dt}$ representa la velocidad de recuperación instantánea desde un compartimento semibatch. Si se considera que todas las partículas tienen idéntica flotabilidad y no se contempla la distribución de tamaños de partículas y burbujas existentes normalmente en una celda de flotación, entonces el valor de k está relacionado con las condiciones de flotación, tales como concentración de colector, velocidad de flujo de aire, etc., y que se suponen constantes a lo largo de la prueba. Para cualquier condición dada k_n es una medida cuantitativa de la probabilidad de que las partículas de una especie sean recuperadas en el concentrado. Las dimensiones de k en una cinética de primer serán min^{-1} .

Un simple cálculo de la recuperación acumulativa mostrará que ésta crece muy rápidamente en los primeros minutos de flotación y que después la curva se hace asintótica con el tiempo sin alcanzar una recuperación completa. Es evidente que la velocidad de recuperación decrecerá con el tiempo. Se ha encontrado con frecuencia que la velocidad de flotación a un tiempo dado depende de la cantidad de partículas flotables que aún permanecen en la celda en ese instante. Sin duda existe una dificultad para determinar el tiempo cero, puesto que transcurre un espacio de tiempo desde que se abre el paso de aire en una celda hasta que se forma una espuma mineralizada adecuada para la remoción del concentrado. Sin embargo, cualquier tiempo en una prueba batch puede considerarse como tiempo cero. y en términos de recuperaciones se tiene:

$$\frac{dR}{dt} = kC_0^{n-1}(R_\infty - R)^n$$

considerando $n = 1$ el término de C_0 desaparece y por integración queda $R = R_\infty(1 - e^{-kt})$. Donde R es la recuperación acumulativa al tiempo t . R_∞ es la recuperación de equilibrio a

tiempo prolongado y k es la constante de velocidad de primer orden. Esta es una ecuación básica de la cinética de flotación, y de ella se deduce que k no es una medida de recuperación de una especie de mineral en una operación, sino que la recuperación es una función de la constante k y del tiempo de flotación.

1.6 Flotación de calcopirita y pirita con colectores sulfhídricos

La calcopirita presenta flotabilidad natural cuando su superficie no está oxidada (Fuerstenau *et al.* 1985). Cabrera Tejada (2007) reportó que la flotabilidad depende del pH y de un potencial de oxidación en la pulpa. A un valor de pH bajo y en un rango de potencial de 100 a 550 mV, la calcopirita es flotable sin colector, mientras que este rango de potencial y la flotabilidad se ven disminuidos en valores de pH alcalinos debido a la formación de hidróxidos de cobre y hierro sobre su superficie (Figura 9), resultados que coincidieron con Fairthorne *et al.* (1997).

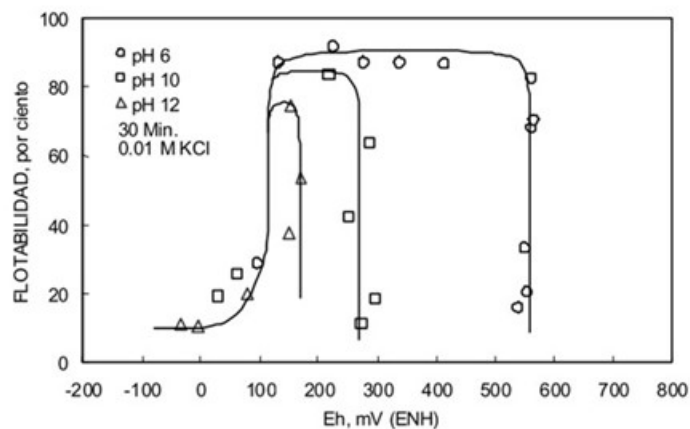
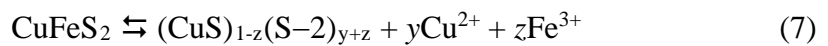


Figura 9. Flotabilidad natural de calcopirita en función del potencial de oxidación a varios valores de pH (Cabrera Tejada, 2007)

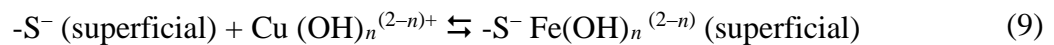
Autores como Gardner y Woods (1979), Buckley y Woods (1984), propusieron que la flotabilidad de la calcopirita se debe a que, con una ligera oxidación de su superficie hay un incremento de azufre debido a la disolución de iones de hierro.

De la misma forma, Heyes y Trahar (1977) indicaron que la calcopirita puede ser recuperada por flotación en ausencia de colector bajo condiciones ligeramente oxidantes, pero no bajo condiciones reductoras. Bajo condiciones reductoras la recuperación de calcopirita puede ser inhibida, pero incrementando el potencial de la pulpa, ya sea por aireación o adición de agentes oxidantes su flotabilidad puede ser restaurada.

Fairthorn *et al.* (1997) propuso una teoría del efecto de la calcopirita en medios de molienda, de acuerdo con la ecuación (4):



Con la oxidación de la superficie se producen iones Cu^{2+} y Fe^{3+} los cuales se hidrolizan formando hidróxidos, que predominan a altos valores de pH. Estos hidróxidos de cobre y hierro se adhieren en la superficie de calcopirita rica en azufre disminuyendo su hidrofobicidad, de acuerdo con los equilibrios químicos (8) y (9):



Una vez oxidada la superficie de la calcopirita, se requiere de un colector de tipo xantato para volver hidrófoba su superficie. En la Figura 10 se muestran resultados de flotabilidad de calcopirita en función del pH en presencia de varias concentraciones del colector xantato etílico de potasio. El colector promueve eficazmente la flotabilidad (Figura 10) de la calcopirita a valores de pH menores de 12. Esta flotación se ha explicado, se debe a la formación de xantato de cobre y dixantógeno en la superficie de calcopirita, estas especies siguen las siguientes reacciones:

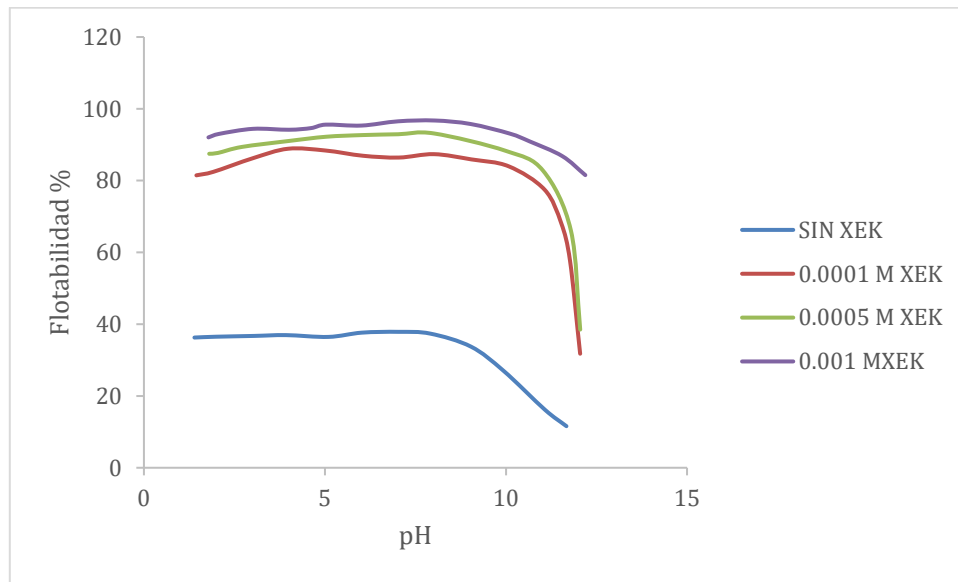


Figura 10. Flotabilidad de calcopirita en función del pH a varias concentraciones del colector xantato etílico de potasio (Cabrera Tejada, 2007)



Donde X representa la molécula del xantato, aunque se sigue investigando sobre la región de xantato quimiadsorbido (Bowden y Young, 2016)



Si una región de xantato quimiadsorbido aparece, puede dar como resultado una mayor recuperación de calcopirita (Bowden y Young, 2016). Es importante señalar que las reacciones de oxidación conducen a la formación de dixantógeno y xantato quimiadsorbido (reacciones 11 y 12), que pudiera aumentar la complejidad de las reacciones ya que ambas reacciones pueden ocurrir. A valores de pH mayores de 12 la formación de estas especies hidrofóbicas no es favorable, pero sí la de las especies hidrofílicas de hidróxido de cobre y de hierro (Fuerstenau *et al.* 1985).

Mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica en ausencia de xantato, se determinó que a potenciales de -0.75 V -0.05 V y 0.35 V la

puede atribuir a la precipitación del dixantógeno y xantato de cobre en la superficie, estos resultados concuerdan y validan lo reportado por Woods *et al.* (1990).

Bowden y Young (2016) indican que la calcopirita se oxida a calcocita y solo después ocurre una quimiadsorción, lo que sugiere que la hidrofobicidad mineral no solo se debe al dixantógeno y cobre xantato, sino también a xantato quimiadsorbido. En la Figura 12 se presenta el diagrama de Eh vs pH para calcopirita con xantato que indica las condiciones que la calcopirita debe de cumplir para ser hidrofóbica (zonas de color café claro).

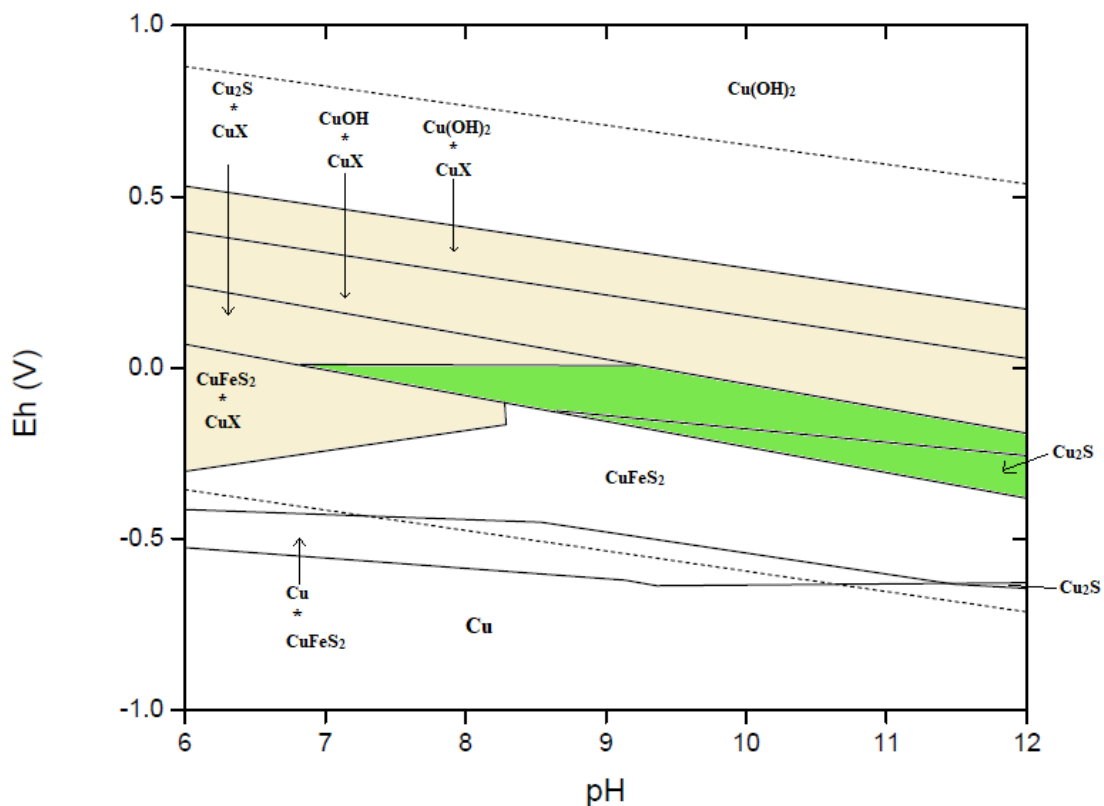
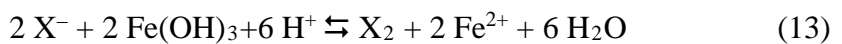


Figura 12. Diagrama Eh vs pH de un sistema calcopirita-xantato-agua, las zonas grises indican la formación de CuX y las verdes las regiones de xantato quimiadsorbido

1.7 Flotación de pirita con colectores sulfhídricos y activación con iones cobre

La pirita es uno de los sulfuros más comunes que existen en la naturaleza y usualmente es un mineral de bajo valor (ganga sulfurosa) por lo que es removido por el método de flotación, y su flotación es fuertemente influenciada por el pH de la pulpa. El hidróxido de sodio (NaOH) y cal (CaO) son modificadores de pH comunes usados para deprimir este mineral, por lo que su flotabilidad en condiciones alcalinas se ve inhibida y a un pH ácido se ve favorecida (Li *et al.* 2012).

El mecanismo de adsorción de colectores sulfhídricos en la superficie de pirita es por oxidación del xantato a su dímero dixantógeno y este dímero convierte en hidrofóbica la superficie de pirita, esta adsorción es considerada un proceso electroquímico ya que involucra un proceso de transferencia de carga (Sanchez López, 2007). La reacción de oxidación (reacción 10) del ion colector está acompañada de una reacción de reducción de los oxihidróxidos de hierro:



El mecanismo de adsorción de los colectores sulfhídricos, sobre la pirita, se presenta en la Figura 13.

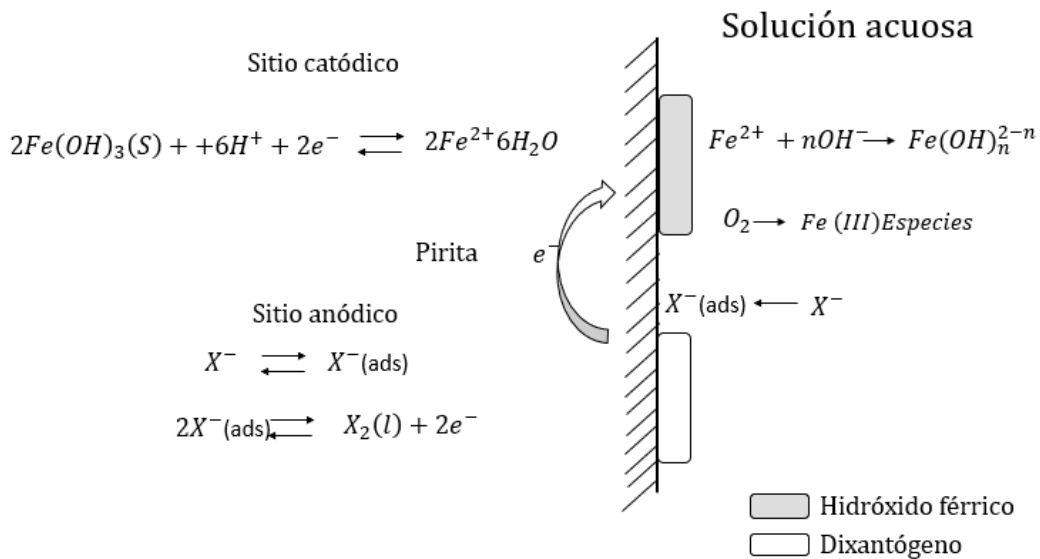


Figura 13. Esquema de la adsorción de colectores sulfhídricos (X^-) sobre la superficie de pirita (López Valdiviezo, *et al.*, 2005).

En resumen, la pirita suele presentar baja flotabilidad en soluciones alcalinas, esto permite poder efectuar una separación selectiva de los minerales de interés económico como la calcopirita y la galena (Nowak *et al.* 2000; Mitchell *et al.* 2005). En la práctica, la pirita no solo puede flotar en las condiciones descritas anteriormente, sino también en presencia de iones cobre principalmente Cu^{2+} y $Cu(OH)_2$ aun en condiciones alcalinas, siendo originados por minerales de cobre como la calcopirita (Peng *et al.* 2003).

1.8 Uso del potencial de pulpa como parámetro de control en la flotación

Durante el proceso de flotación, los minerales sulfuros interactúan con colectores tipo tiol en una reacción electroquímica para formar especies hidrofóbicas en la superficie mineral. Siendo semiconductores los sulfuros, su interacción envuelve transferencia de electrones que resultan en una diferencia de potencial entre las especies reactivas (Fuerstenau *et al.* 2007). La magnitud de la diferencia de potencial afecta la energía relativa (energía que permite mantener un electrón o extraer de su orbital) de carga de los electrones en la interfaz

mineral/solución por lo que esta diferencia de potencial controla la dirección y velocidad de la reacción (Bard y Faulkner, 2001).

El uso de mediciones de potencial de pulpa como un parámetro para controlar el proceso de flotación ha sido ampliamente propuesto (Allison *et al.* 1972; Gardner Woods, 1979; Ross Van Deventer, 1985; Woods, 2003; Chander, 2003; Smith *et al.* 2012; Jadavi, 2013). Sin embargo, ha habido contradicciones e inconsistencias para determinar un rango de potencial donde la recuperación pueda ser maximizada (Guo y Yen, 2003) y aún hay incertidumbres sobre parámetros como el Eh, oxígeno disuelto (OD por sus siglas en inglés) y pH durante la flotación de sistemas mixtos donde es difícil predecir el efecto en la recuperación con el cambio de estos parámetros. Estos parámetros afectan la naturaleza de las reacciones redox, la estabilidad del colector y los procesos de precipitación y disolución ya sea en la superficie mineral o en la pulpa.

Reactivos modificadores de potencial como hidrosulfuro de sodio (NaHS), hipoclorito de sodio (NaClO) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2), pueden ser usados para alterar el potencial de pulpa de la flotación. Wang (1992) utilizó el H_2O_2 como modificador de la pulpa y analizó su influencia en la flotabilidad de calcopirita y galena donde reportó potenciales en un rango de 400–700 mV logrando recuperar hasta un 90% de calcopirita y recomendó que las concentraciones de H_2O_2 más favorables para la recuperación de calcopirita son de 10^{-4} a 10^{-3} mol L^{-1} . Asimismo, indicó también que bajo estas condiciones el dixantógeno presente en la superficie de la calcopirita es más estable. Por otra parte, Chimonyo *et al.* (2017) mediante pruebas de flotación utilizando pequeñas cantidades de H_2O_2 lograron, además de un incremento en la recuperación de calcopirita, una reducción en la cantidad de piritita reportada en el concentrado.

Chimonyo *et al.* (2017) reportaron el efecto de modificadores de potencial usando hipoclorito de sodio y H_2O_2 en ausencia y presencia de colector en la recuperación y grado de minerales de cobre y níquel. En general, reportaron que cuando en un rango de 100 a 200 mV, la recuperación ya sea con hipoclorito de sodio y H_2O_2 es idéntica, pero la proporción de sulfuros aumenta cuando hay presencia de colector y en ausencia de este disminuye.

La disminución del grado es debido a que también hay una mayor recuperación de minerales considerados como ganga no sulfurosa, ya sea por el arrastre mecánico de la celda o por efecto de los reactivos, aunque la disminución en la recuperación de calcopirita solo puede ser debido a la posibilidad de una oxidación, que en ausencia de xantato puede afectar por la formación de hidróxidos de hierro. En presencia de xantato este efecto es mitigado añadiendo el xantato en el molino dando oportunidad a los minerales de ser hidrofóbicos antes de ser expuestos al H_2O_2 (Chimonyo *et al.* 2017).

Mahajan *et al.* (2007) propusieron que el H_2O_2 pudiera limpiar la superficie mineral de productos de las reacciones, lo que hace que ésta sea más susceptible a la adsorción de un colector, y que inclusive el exceso de este agente oxidante puede promover la lixiviación de cobre de la calcopirita.

Por su parte, Monte *et al.* (1997) reportaron que el uso de agentes oxidantes en la flotación incrementa la flotabilidad de la calcopirita por la limpieza de la superficie mineral y puede deprimir la pirita por la oxidación de superficie.

Un incremento en la dosificación de H_2O_2 a 600 g t^{-1} aumentó el Eh a -20 mV aunque el OD se mantuvo bajo, la recuperación de cobre y oro aumento un 14 y 19% respectivamente, mientras que para la pirita se deprimió en un 8%.

Chen *et al.* (2014) estudiaron el efecto de agentes oxidantes durante la remolienda de concentrados (Figura 14) de sulfuros, reportaron las recuperaciones sin adicionar H_2O_2 resultando en 45 % y 58 % (datos solo reportados en el escrito) para oro y cobre, la mejora en la recuperación de cobre y oro y un aumento en la velocidad de flotación usando H_2O_2 en una dosificación de 300 g t^{-1} y el Eh se mantuvo en -110 mV mientras los valores de OD fueron de cero. La recuperación para cobre y oro aumentaron a 58 % y 67 % respectivamente.

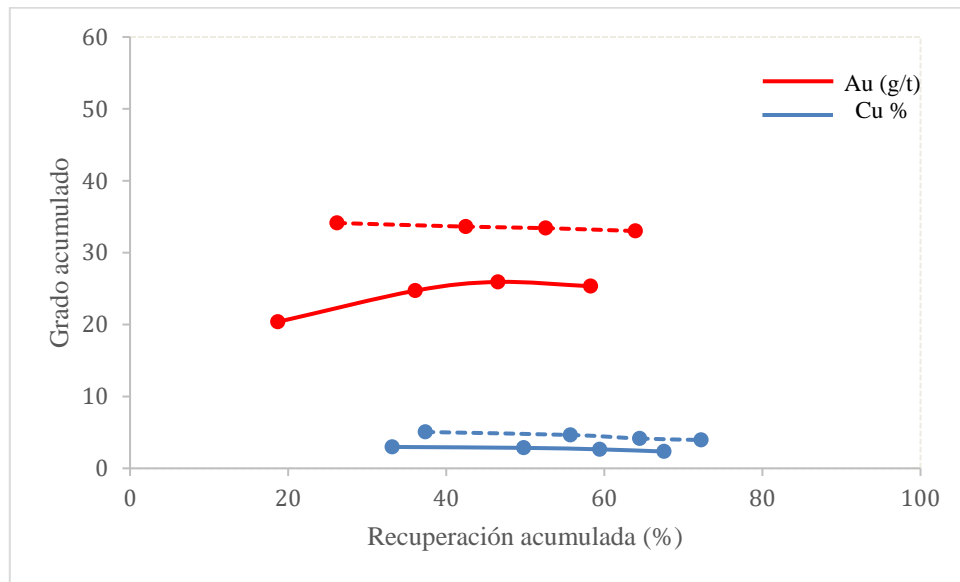


Figura 14. Grado acumulado en función de la recuperación después de una remolienda con adición de 300 g/t H₂O₂ (línea sólida) y 600 g/t H₂O₂ (línea punteada) Oro color rojo y cobre en color azul (Chen, et al., 2014)

Chen et al. (2014) reportaron los resultados de una caracterización superficial por la técnica de XPS de un concentrado expuesto a 300 g t⁻¹ de H₂O₂. En la Tabla 2 se reporta la cuantificación de especies de azufre y hierro. De acuerdo con esta tabla, la concentración de sulfatos se incrementó después de la adición de H₂O₂, desde 4.7 a 9.5%, y para las especies de Fe³⁺, -O/OH pasaron de 41.2 a 46.4% con respecto al caso sin adición de H₂O₂, indicando que la superficie de pirita fue oxidada y que la alta recuperación de cobre puede ser relacionada a la oxidación superficial, concordando con los resultados de Zheng y Mantón (2010).

Tabla 2. Cuantificación de S 2p y Fe 2p para el concentrado de pirita después de una remolienda con adición de 300 g/t H₂O₂ (Chen, et al., 2014)

		Sin H ₂ O ₂	con 300 g t ⁻¹ H ₂ O ₂
		Área (%)	Área (%)
S	S ²⁻	88.6	84.9
	Energía pérdida	6.7	5.7
	SO ₄ ²⁻	4.7	9.5
Fe	Bulk de Fe-S	49.5	45.8
	Superficie de Fe-S	9.4	7.8
	Fe ³⁺ , -O/OH	41.2	46.4

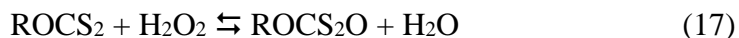
1.9 Degradación de xantato con peróxido de hidrógeno

El potencial (redox) de la pulpa de flotación es regulado por agentes oxidantes como lo es el H_2O_2 el cual es utilizado para mejorar la flotabilidad de algunos minerales como lo son los sulfuros de cobre. Se considera que la adición de H_2O_2 incrementa la oxidación del colector como resultado de las condiciones anódicas, afectando la flotación.

Las condiciones de la pulpa (pH, ORP, OD y temperatura) favorecen la formación de uno de los productos de degradación del xantato sobre otros. En soluciones ácidas, el xantato por ejemplo ($ROCS_2$), donde R es un grupo alquil, se hidroliza a ácido xántico ($ROCS_2H$) que se descompone en disulfuro de carbono (CS_2) y alcohol (ROH). Fuerstenau (1976) propone que esta oxidación es relativamente lenta en condiciones mayores a pH 7. La reacción propuesta (Chen et al. 2015) es:



El perxantato es otro producto de la oxidación del xantato. En la flotación, el perxantato es formado por un número de reacciones cuando se mezcla con H_2O_2 , por la reacción del dixantogeno con hidróxidos o como producto de celdas microgalvánicas en la superficie del mineral. Jones (1991) considera que el perxantato no muestra propiedades colectoras, y la reacción entre el xantato y H_2O_2 para producir perxantato es:



Alonso Nava *et al.* (2013) realizaron experimentos mediante espectroscopia UV para identificar especies de oxidación de xantato etílico de potasio con H_2O_2 , donde el principal producto de esta reacción es el perxantato y determinaron que la cantidad de perxantato producido es aproximadamente proporcional a la cantidad de H_2O_2 utilizado; cuando se forma perxantato el consumo de H_2O_2 se incrementa exponencialmente. El monotiocarbonato ($ROCSO^-$) es otro producto de la oxidación del xantato, el cual ha sido identificado en soluciones alcalinas para pH mayores a 9 (Sun y Forsling, 1997).

Justificación

El estudio de los procesos electroquímicos dentro del ámbito del procesamiento de minerales ha sido estudiado ampliamente, ya sea en procesos de reducción de tamaño o concentración de minerales, sin embargo, la aplicación de estos conocimientos para resolver problemas a gran escala no es tan frecuente.

Comúnmente, los minerales de cobre (calcopirita, calcosita, bornita, etc.) en los yacimientos tipo pórfido tienen contenidos de pirita, que durante la etapa de molienda favorece la formación de una celda galvánica entre el medio de molienda y los minerales, si bien alterando la flotabilidad de los minerales de cobre y hierro debido al cambio del potencial óxido-reducción de la pulpa y las reacciones químicas que propicia este. La importancia de la interacción galvánica entre minerales y medio de molienda es entender las reacciones de oxidación del hierro proveniente por el desgaste químico y mecánico de las bolas, así como del ion cobre proveniente de los minerales de cobre provocan una activación en pirita y una depresión en calcopirita.

Algunas de las soluciones planteadas ante este problema, ha sido el uso de medios de molienda inertes (con menor reactividad, por ejemplo, cerámicos) y una mayor resistencia al desgaste químico, como el uso de medios de molienda con diferentes contenidos de cromo, medios de cerámica y revestimientos dentro del molino. El uso de estas alternativas ha llevado a mejoras, así como a nuevos retos en la etapa de flotación y el uso de reactivos para controlar las especies formadas en la molienda ha demostrado ser una opción práctica y accesible. El Potencial de la pulpa es particularmente útil para modificar la superficie mineral ya sea manteniendo hidrofílica o hidrofóbica la superficie de un mineral.

Existen dos métodos por el cual es posible lograr el potencial deseado; uso de un potencióstato para forzar el paso de electrones y usar agentes oxidantes o reductores para mover el equilibrio electroquímico en la dirección deseada. De estos el más práctico es el uso de agentes químicos ya que un potencióstato solo es factible para estudios a escala laboratorio, mientras que un agente químico, aunque es menos limpio, es más factible su aplicación a nivel industrial. Un reactivo con una buena relación costo beneficio es el H_2O_2 ,

el cual ha sido usado como agente oxidante y modificador de potencial en etapas como remolienda.

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) puede ser un agente altamente oxidante y puede controlar las especies iónicas formadas en el proceso de molienda y promover un ambiente electroquímico oxidante para mitigar el efecto de la interacción galvánica; en presencia de reactivos colectores tales como xantatos, ditiofosfatos y tionocarbamatos.

A escala industrial el proceso de molienda funciona como un sistema continuo, es decir, tiene una alimentación continua de mineral y por lo tanto el desgaste mecánico de las bolas es mucho mayor que a escala laboratorio, pero los tiempos de residencia a una escala mayor son cortos (8-15 min) y estos se pueden empatar a nivel laboratorio, por lo que el uso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que es un agente oxidante puede controlar las especies iónicas formadas en el proceso y promover un ambiente electroquímico oxidante para mitigar el efecto de la interacción galvánica, en presencia de reactivos colectores tales como xantatos, ditiofosfatos y tionocarbamatos.

Hipótesis

El H₂O₂ es un agente oxidante que puede promover la oxidación selectiva del mineral de hierro (pirita) reduciendo el efecto galvánico y con ello, favoreciendo el incremento de la recuperación de los minerales de cobre.

Objetivos y alcances

Aumentar la recuperación y el grado de cobre mediante el control de las condiciones redox en la molienda y flotación con la finalidad de disminuir el efecto de la interacción galvánica entre el medio de molienda y los minerales, y promover condiciones en las que pueda llevarse un control de las especies hidrofóbicas de cobre y las especies hidrofílicas de los minerales de hierro.

Objetivos específicos

1. Caracterizar e identificar las principales especies minerales tanto de valor como de ganga en el mineral de cabeza.
2. Evaluar los diferentes parámetros de molienda y flotación para determinar las condiciones de flotabilidad de para los minerales de cobre con depresión de pirita a partir de un colector xantato.
3. Evaluar el efecto de los iones Fe³⁺ a los valores de pH 4.7, 5.6 y 10 en el potencial de reposo y observar el comportamiento anódico y/o catódico, de los minerales pirita, calcopirita y medio de molienda.
4. Cuantificar la magnitud de la corriente galvánica (I_g) asociada a la interacción del medio de molienda con pirita bajo las condiciones presentadas en el punto anterior usando la técnica de voltamperometría lineal.

5. Evaluar el efecto del peróxido de hidrogeno durante la molienda y en la celda de flotación a un pH de aproximado de 6, que permita deprimir la pirita y recuperar la calcopirita con el uso del colector xantato, así como el efecto en los minerales de cobre secundarios.

6. Evaluar el uso de colectores tionocarbamato, ditiolfosfato y xantato en presencia y ausencia del peróxido de hidrogeno a pH alcalino adicionado desde la molienda a fin de deprimir la pirita y mejorar la recuperación y selectividad de los minerales de cobre.

2 Desarrollo experimental y análisis para la evaluación del H₂O₂ añadido en la molienda y su efecto en la flotabilidad de sulfuros de cobre y hierro.

La Figura 15 muestra el diagrama de flujo que se propuso para el desarrollo de las pruebas metalúrgicas y estudios de caracterización para la evaluación del H₂O₂ en la molienda y su efecto en la flotabilidad de sulfuros de cobre y hierro; y entender el comportamiento de los parámetros de las pruebas de flotación (balances metalúrgicos) y las reconstrucciones mineralógicas (Anexo 1 y 2).

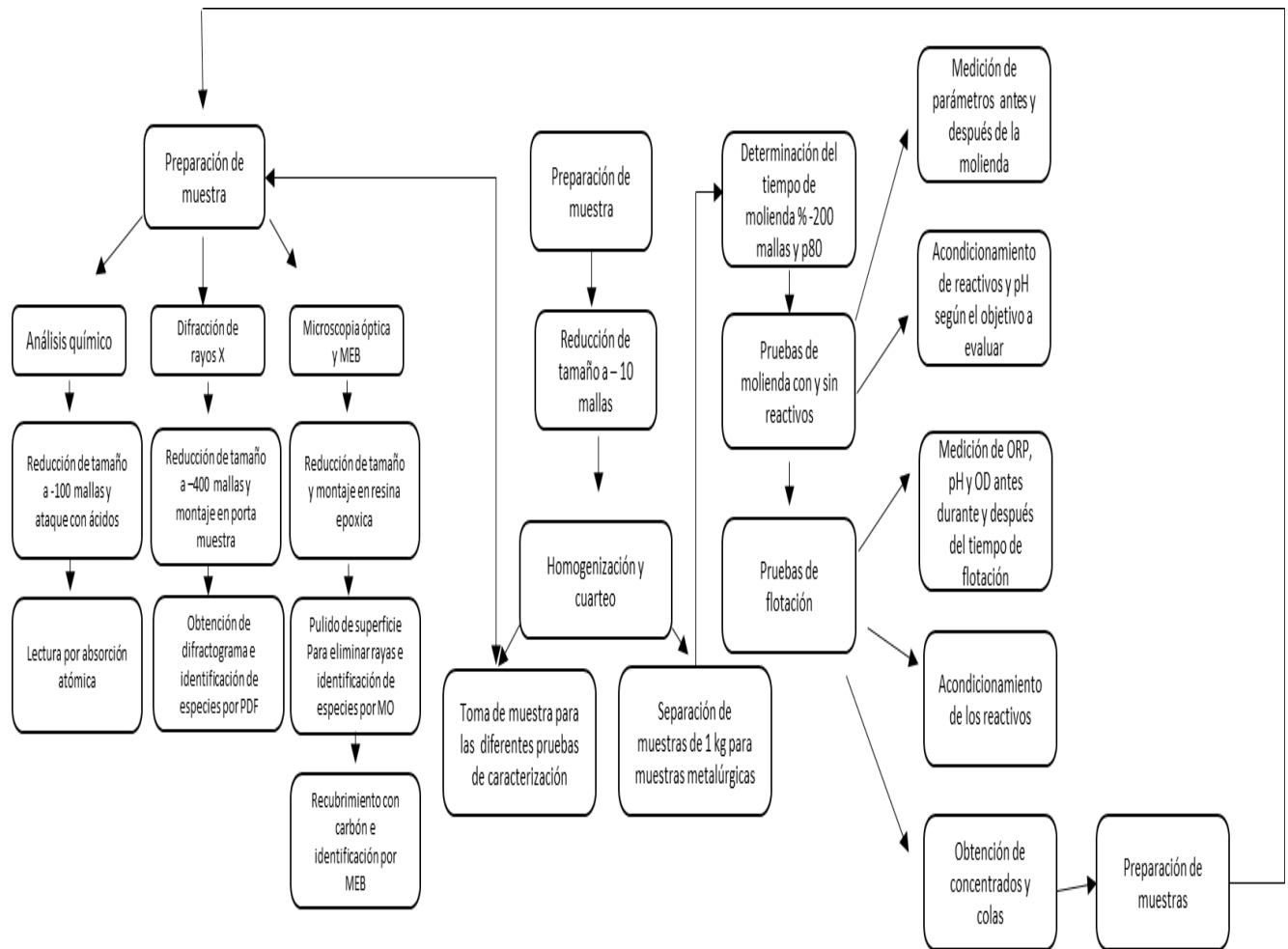


Figura 15. Desarrollo experimental de las pruebas metalúrgicas para la evaluación del H₂O₂ añadido en la molienda y su efecto en la flotabilidad de sulfuros de cobre y hierro

2.1 Caracterización mineralógica de mineral de cabeza

2.1.1 Preparación de muestra general

La muestra utilizada en este trabajo proviene de la empresa minera Buenavista del Cobre, S.A. de C.V. perteneciente al Grupo México, S.A. de C.V. La unidad está ubicada en Cananea, Sonora y procesa minerales de sulfuros de cobre por flotación. Este estudio se llevó a cabo en el Laboratorio de Procesamiento de Minerales del Instituto de Metalurgia de la UASLP para el cual se recibieron aproximadamente 30 kg de muestra en tamaños menores de ½ pulgada reduciéndose a tamaños menores a 10 mallas (2000 μm). 50 g se utilizaron para la determinación del análisis químico global. Otra muestra de 500 g se tomó para analizar el tamaño de partícula y el resto del material se dividió en lotes de 1 kg para las pruebas metalúrgicas.

La muestra obtenida para análisis químico de mineral de cabeza se redujo a tamaños menores de 200 mallas (75 μm). La muestra para los estudios mineralógicos se dividió en dos partes: una para difracción de rayos X que se molió a tamaños menores a la malla 400 (–38 μm) y otra fue procesada a tamaños menores de 80 mallas (180 μm) para ser analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Esta última fue montada en resina epóxica; una vez endurecida, se desbastó, pulió y posteriormente se sometió a un recubrimiento con carbón.

2.1.2 Análisis químico

Los análisis químicos para la cuantificación de los elementos de interés en el mineral de cabeza y para los productos de las diferentes pruebas metalúrgicas, se realizaron por la técnica de espectroscopia de absorción atómica (EAA), modelo 3110 de la marca Perkin-Elmer, usando lámparas de cátodo hueco. La preparación de la muestra se llevó a cabo reduciendo a –100 mallas la muestra de 50 g obtenida de la muestra general, el producto de –100 mallas posteriormente se sometieron a un ataque químico con agua regia y adición de ácido fluorhídrico. Las determinaciones fueron realizadas por flama usando lámparas de cátodo hueco. El mineral de cabeza se analizó por: Au, Pb, Cu, Zn, Fe, As, Sb para evaluar

los metales económicos, elementos de valor y penalizantes. En la Tabla 3 se muestra los resultados obtenidos del análisis químico de cabeza (muestra de estudio de este trabajo) donde la ley de cabeza para cobre fue de 0.78% y de hierro de 3.7%.

Tabla 3. Análisis químico de mineral de cabeza

Au (g t ⁻¹)	Pb (%)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Sb (%)
0.72	1.1	0.78	0.15	3.7	0.417	0.0024

2.1.3 Microscopia óptica y electrónica de barrido

La muestra para microscopia electrónica de barrido y para microscopia óptica de luz reflejada, se prepararon montando la muestra reducida a -80 mallas en una probeta rellenando con resina epóxica, para después dejar la muestra secando a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez endurecida la resina, la probeta se desmontó y fue pulida usando lijas con tamaño de grano de 220, 320, 400, 600 y 1200, e invirtiendo el sentido del pulido en cada cambio de lija hasta eliminar el rayado de la superficie y lograr un acabado liso. Después se procedió a realizar el análisis por microscopia óptica, el cual una vez efectuado, se tomó la probeta y esta fue cubierta con una capa de carbón para hacer el análisis de microscopia electrónica de barrido.

El análisis por microscopía óptica de luz reflejada, usando un microscopio óptico Leica® modelo DC 300 (Figura 16), sirvió para identificar las especies minerales que están por debajo del 5%, las de valor económico y las penalizantes. Además, esta técnica permitió identificar los sulfuros metálicos debido a sus propiedades ópticas como color, brillo, clivaje, morfología, etc., También se realizaron conteos de partículas para obtener una composición semicuantitativa.



Figura 16. Microscopio óptico con luz reflejada

Las especies identificadas por microscopio óptico fueron los sulfuros de cobre donde la calcopirita presenta un color amarillo latón con superficie rugosa, la calcocita de un color azul celeste y covelita de un color azul intenso, mientras que como ganga sulfurosa a la pirita de un color amarillo pálido (Figura 17).

Otros minerales presentes en trazas o de valor se analizaron por MEB. El equipo tiene una fuente de excitación que la proporciona un detector de electrones retrodispersados, el cual permite observar los compuestos en la muestra con alto número atómico en color blanco brillante y a medida que éste disminuye cambian a diferentes tonos de grises.

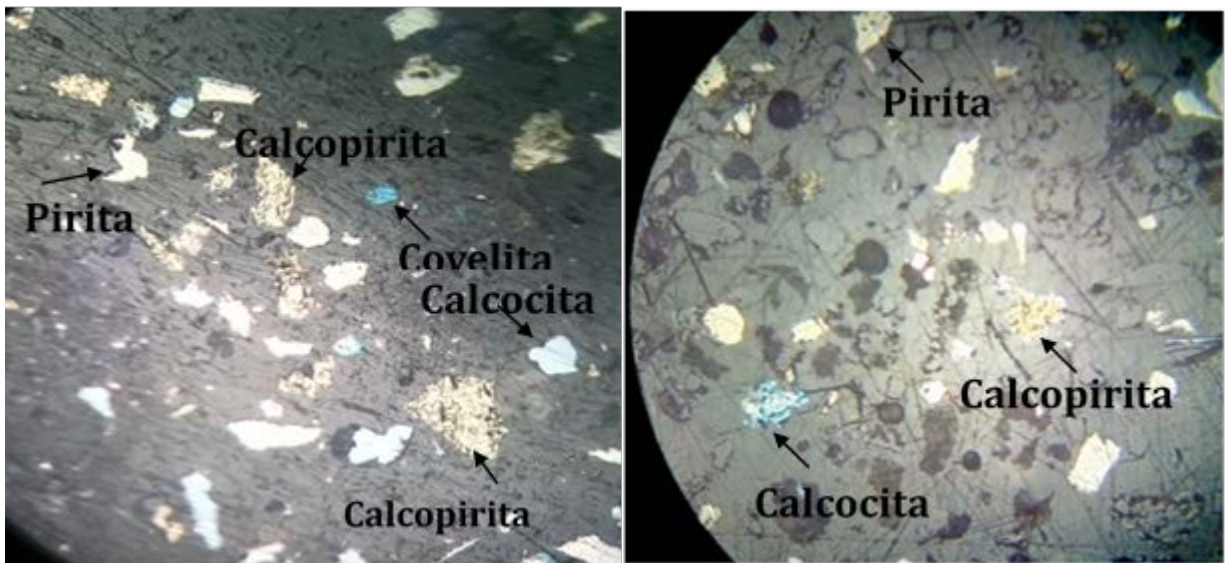


Figura 17. Especies minerales de valor y ganga identificadas por microscopia óptica

El equipo también cuenta con un analizador de energía dispersa (EDX) para que permita obtener la composición química realizando análisis puntuales generando un espectro característico del elemento analizado; además proporciona porcentajes en peso y porcentajes atómicos lo que ayuda a determinar la composición estequiométrica del compuesto. Los equipos de microscopia electrónica de barrido utilizados fueron: microscopio Jeol® modelo JSM-6610L Figura 18a y el microscopio Philips® modelo XL30, Figura 18b.

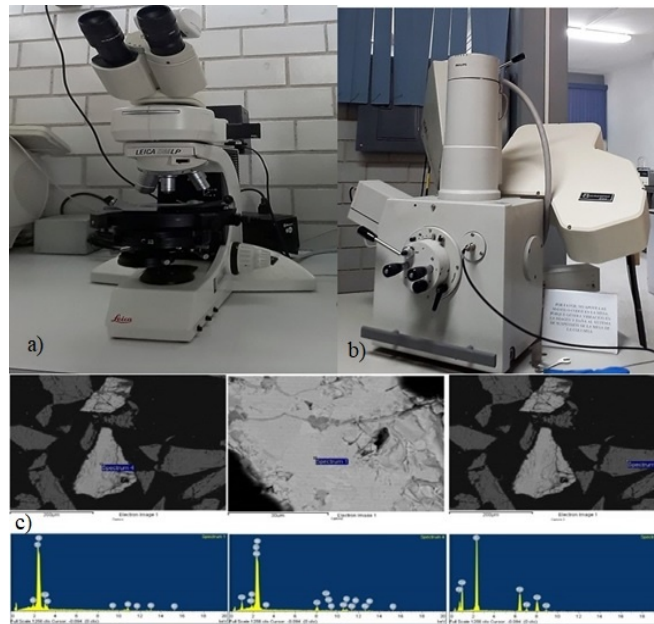


Figura 18. Microscopio electrónico de barrido. a) Jeol, b) Philips

2.1.4 Difracción de rayos X

El reconocimiento de las especies minerales se llevó a cabo por difracción de rayos X la cual da como respuesta un difractograma donde la forma de los picos es determinada por la estructura cristalina de los minerales. La muestra analizada, obtenida de la muestra general para pruebas metalúrgicas, se redujo a -400 mallas y colocada en el portamuestra del equipo. El equipo utilizado fue un difractómetro Bruker® modelo D8 Advance Davinci. Los análisis se realizaron considerando 2θ : 4° – 90° , step size de 0.2 con tiempo de step de 0.3 segundos, y un total de 21 min de duración. El límite de detección de esta técnica se encuentra en una concentración de 5%. En la Figura 19 se muestra el difractograma obtenido de la muestra mineral de cabeza, en la cual solo se identificaron minerales de ganga no sulfurosa como cuarzo (SiO_2), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$).

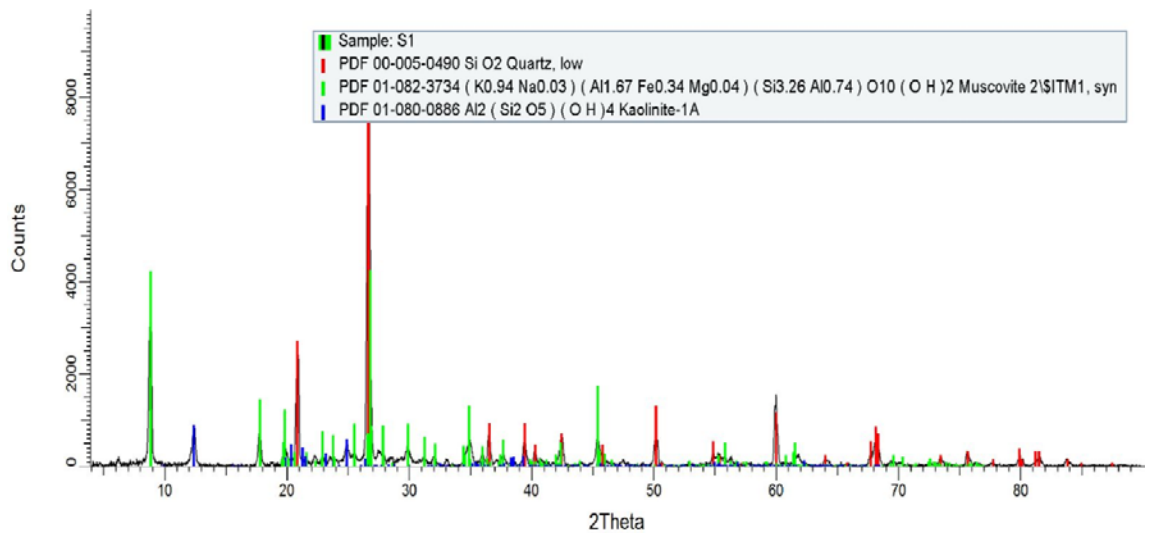


Figura 19. Difractograma de mineral de cabeza

Asimismo, se obtuvo un difractograma de una prueba exploratoria de flotación realizada para identificar especies no detectadas en la difracción del mineral de cabeza (Figura 20) donde se identificaron las especies minerales, reportando sulfuros de valor económico como la molibdenita (MoS_2) y calcopirita (CuFeS_2); además, se detectó tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), como ganga sulfurosa la pirita (FeS_2), como no sulfurosa caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), cuarzo (SiO_2), y moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$).

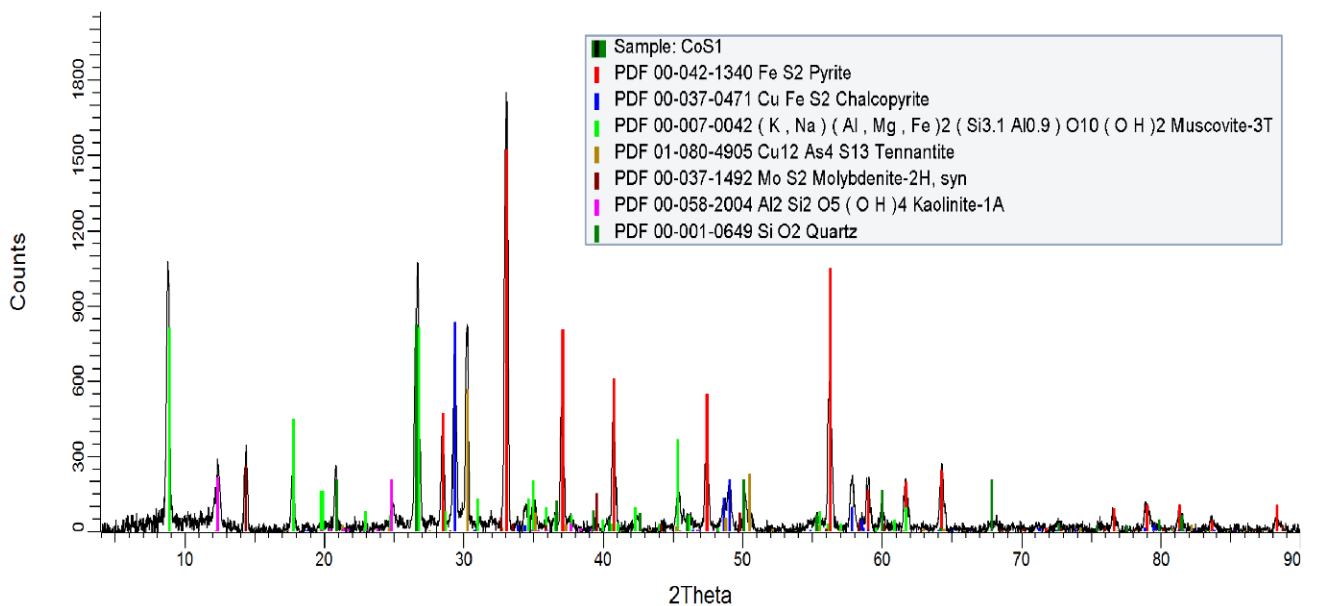


Figura 20. Difractograma de un concentrado a partir de una prueba exploratoria

2.1.5 Análisis modal para determinación del grado de liberación y asociación

Para la determinación del grado de liberación y asociación de los minerales de interés en el mineral de cabeza, se realizó un análisis modal al producto de una molienda con un tiempo de residencia de 10 minutos, este tiempo fue tomado a partir del tiempo determinado para una molienda considerando 60% de sólidos. Como primera etapa del análisis modal, se realizó un análisis de distribución de tamaño (figura 23), del cual se tomaron cuatro fracciones de tamaño y se analizaron química y mineralógicamente en forma individual para conocer cualitativamente las especies minerales y posteriormente cuantificarlas a partir de una reconstrucción mineralógica. En una segunda etapa, se realizó un conteo de partículas libres y asociadas por fracciones de tamaño, los resultados obtenidos se dan en dos partes: (1) en forma relativa cuando estos son referidos a la liberación y asociación por fracción de tamaños y (2) en forma absoluta cuando la liberación y asociación se relaciona con el porcentaje en peso del análisis granulométrico. A partir de la identificación y de un conteo de partículas mediante microscopía óptica y tomando en cuenta los análisis químicos, se realizó la reconstrucción mineralógica para el mineral de cabeza el cual se muestra en la Tabla 4.

La liberación absoluta mostrada en la Figura 21 demuestra que en la fracción de 45 μm solo la calcopirita tiene un alto porcentaje de liberación pasando el 70%, mientras que la calcocita y la covelita quedan debajo del 30 %, en la fracción por debajo de los 45 μm la calcopirita supera el 80 % de liberación, seguido de la covelita que llega a un valor cercano, mientras que la calcocita solo supera el 50% de liberación, en la fracción gruesa (> 45 μm) el porcentaje de liberación para todas las especies es menor al 50%.

Tabla 4. Distribución mineralógica de mineral de cabeza

Mineral	Distribución (%)
Calcopirita	1.13
Calcocita	0.57
Covelita	0.12
Pirita	7.68
Ganga	90.5
Total	100

Para los minerales de ganga en la fracción de 45 μm los minerales tienen un porcentaje de liberación por debajo del 60 %, mientras que la fracción pasante de 45 μm tiene casi un 100 % de liberación. La fracción gruesa (> 45 μm) queda por debajo de un 40 % de liberación. La Tabla 5 muestra la liberación absoluta del mineral de cabeza.

Tabla 5. Liberación absoluta de minerales

Liberación absoluta (%)				
Calcopirita	Calcocita	Covelita	Pirita	Ganga
87	79.6	55.2	97.4	99.8

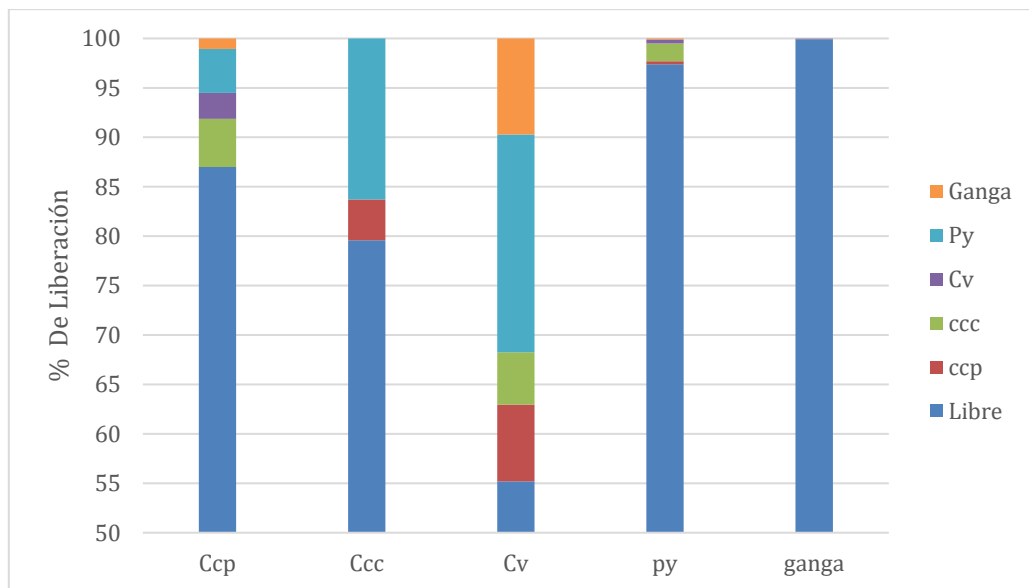


Figura 21. Distribución de minerales y liberación absoluta del mineral de cabeza

2.2 Determinación de parámetros óptimos para las pruebas de flotación

2.2.1 Reducción de tamaño

Para determinar el tiempo óptimo de molienda del mineral y continuar con la etapa de flotación, se realizaron pruebas de reducción de tamaños en un molino de bolas a tiempos de residencia de 5, 10 y 15 min. El procedimiento consistió en introducir 1 kg de muestra y 660 mL de agua para tener una relación de 60% de sólidos usando un collar de bolas estándar de laboratorio (Figura 22). Después de cada molienda se realizó un análisis de distribución de

tamaño en húmedo con la siguiente secuencia de mallas: 40, 60, 80, 100, 140, 200 y 325 de la serie Tyler



Figura 22. Molino de bolas

La Figura 23 muestra la distribución granulométrica para los diferentes tiempos de molienda, donde a los 10 min de molienda se logró un porcentaje pasante de 73 % de la malla 200 obteniéndose un P_{80} de 90 μm . El porcentaje pasante de molienda y el P_{80} corresponden para 10 minutos de molienda, esto porque se logró el objetivo de que al menos 70 % del mineral pase por la malla 200 (-200), y a los 15 minutos de molienda no había un cambio significativo en el P_{80} .

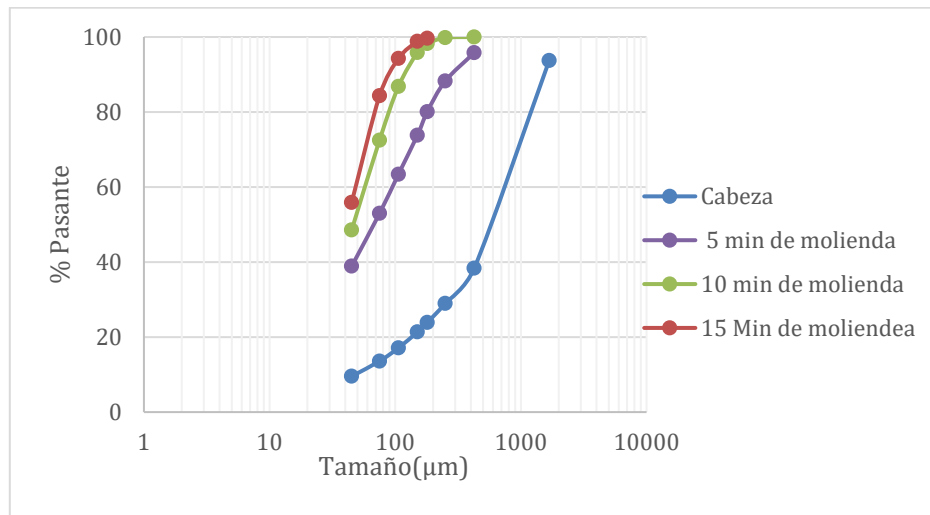


Figura 23. Granulometría de cabeza y descarga a diferentes tiempos de molienda

2.2.2 Evaluación de la flotabilidad en función del tamaño de partícula

Se estudió la flotabilidad de los sulfuros de cobre y hierro a diferentes tamaños de partícula, tomando como referencia el porcentaje pasante de la malla 200, en la cual los porcentajes fueron 52, 80 y 100%; estos valores fueron tomados a partir del tiempo más corto de molienda probado que fue de 5 minutos, y a partir de ese valor el estándar de 80 % se incrementó. Se usó el colector xantato amílico de potasio (XAK) a un valor aproximado de pH de 6. El procedimiento consistió en alimentar un molino de bolas con 1 kg de mineral y 660 mL de agua con un tiempo de residencia de 5 min, al finalizar la molienda se descargó el mineral y se cribó con la malla 200, posteriormente el producto pasante y retenido fueron pesados para determinar su porcentaje en peso tomando en consideración el porcentaje de humedad presente. Este proceso se repitió con el mineral retenido y se repitió hasta lograr el porcentaje pasante deseado (Figura 24).

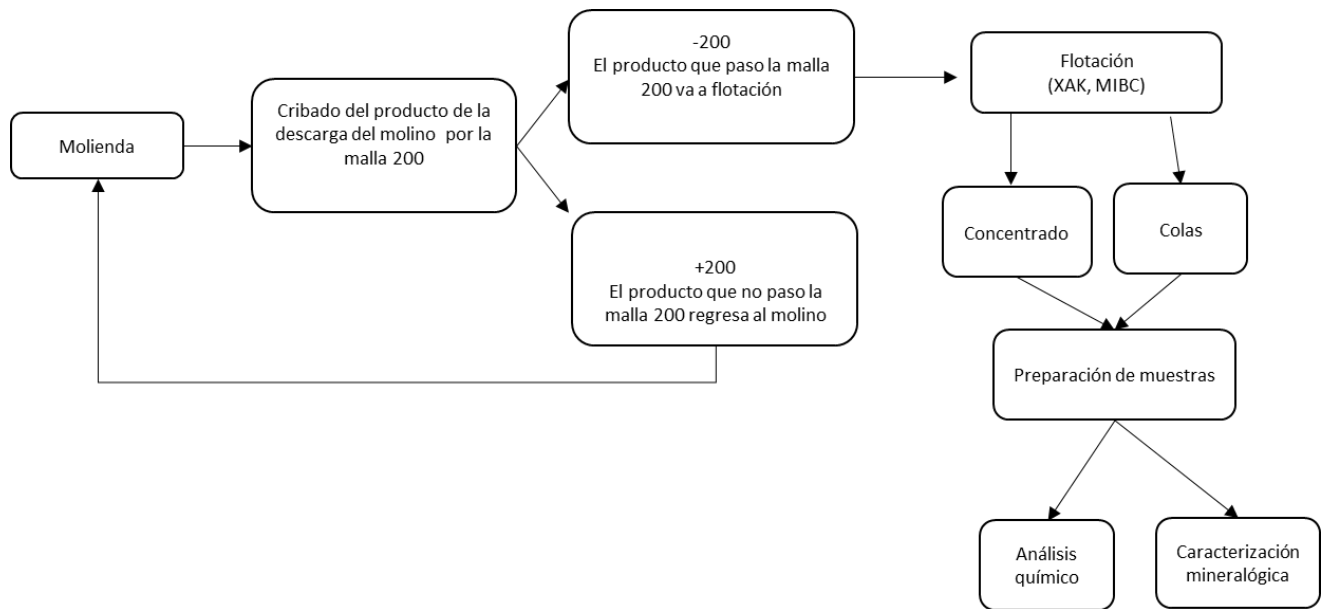


Figura 24. Diagrama de flujo de la flotación a diferentes granulometrías

El efecto de la molienda en la flotación (Figura 25) mostró una baja recuperación de cobre para la molienda de 52% a -200 mallas, este valor aumentó conforme el porcentaje pasante llego a 100 % llegando a ser casi del 50% de recuperación de cobre. La tendencia del hierro fue similar; la recuperación incrementa en función del % pasante a la malla 200. La recuperación de hierro total fue mayor a la del cobre, siendo casi del 60 %.

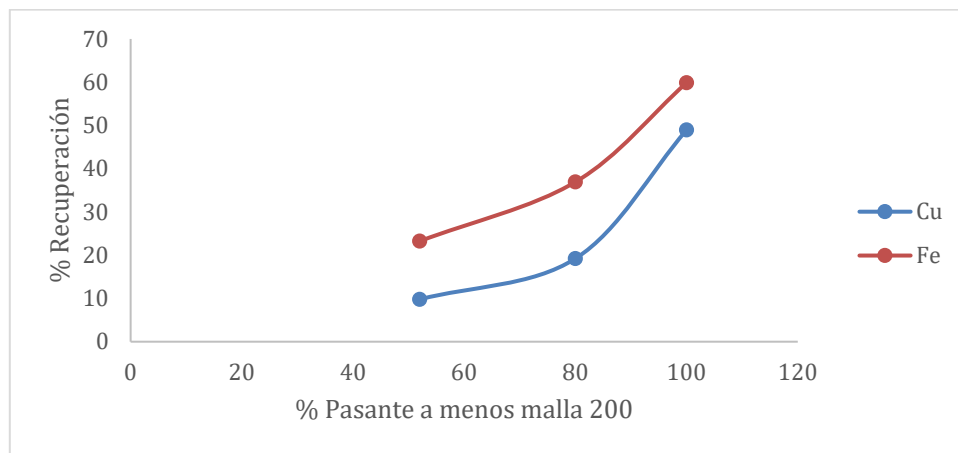


Figura 25. Recuperación de Cu y Fe en función del % pasando la malla 200

Se concluye que a un tamaño de partícula más grueso, la baja flotabilidad para cobre y hierro, debido a la falta de liberación. Al 100% menos la malla 200, la recuperación de cobre y hierro presentan un valor máximo (49 y 60%, respectivamente).

2.2.3 Determinación de la dosificación del colector

La determinación de la dosificación óptima de colector fue llevada a cabo por una serie de pruebas de flotación, donde se usó una dosificación baja, media y alta de xantato isopropílico de sodio (XIS) a pH 9. El espumante utilizado fue MIBC, la celda de flotación fue una de tipo Denver alimentada con mineral de la descarga del molino a una granulometría de 73% menos malla 200 y se trabajó con 33% de sólidos. Posterior a esto, se acondicionó el colector durante un tiempo de 3 min y se adicionó MIBC dándole un tiempo de acondicionamiento de 30 s.

En la recuperación de cobre mostrada en la Figura 26, se puede observar que la recuperación del metal es proporcional a la adición de XIS, donde la máxima recuperación se logró con una dosificación de 80 g/t y una recuperación del 62%. En la dosificación de 20 y 50 g/t es poca la diferencia observada en recuperaciones.

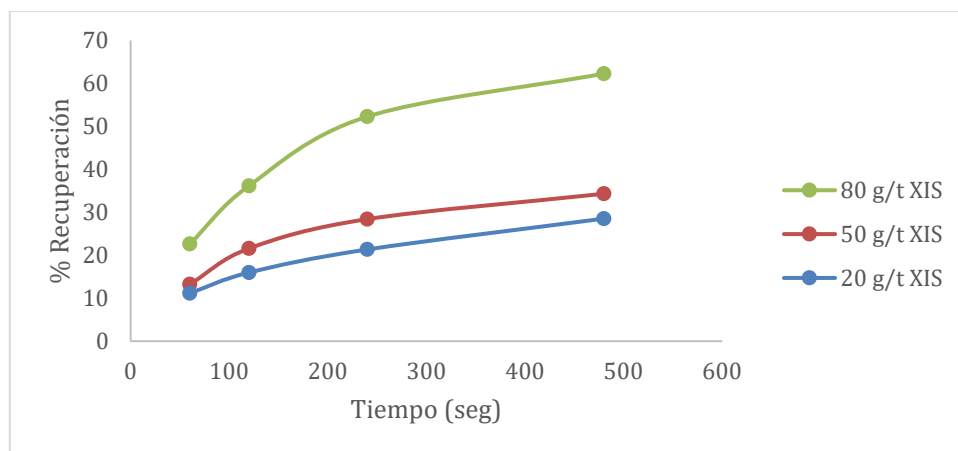


Figura 26. Cinética de flotación de Cu a diferentes concentraciones de XIS

La recuperación de hierro (Figura 27) mostró una tendencia similar a la del cobre, ya que ésta aumenta con respecto a la adición de XIS, obteniendo una recuperación del 70% a 80 g/t, un 30% más que con 20 g/t.

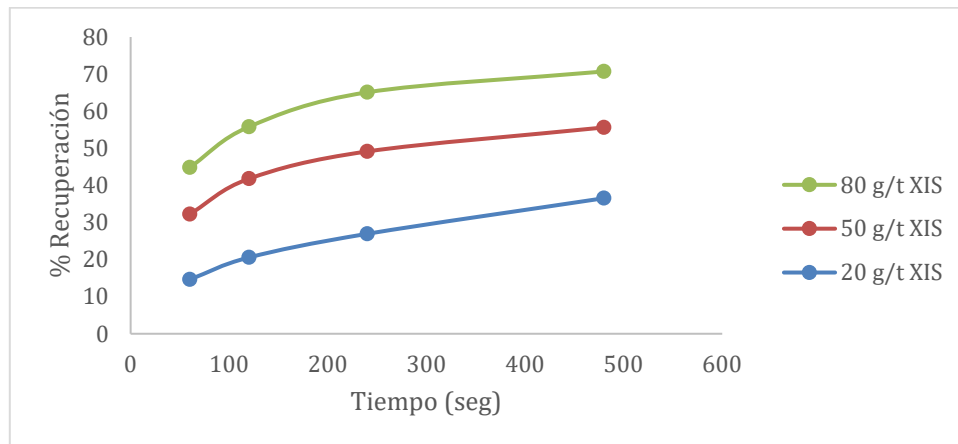


Figura 27. Cinética de flotación de Fe a diferentes concentraciones de XIS

2.3 Evaluación de H₂O₂ como agente oxidante en la flotabilidad de los sulfuros de cobre y hierro.

Las pruebas de flotación de los sulfuros de cobre y hierro fueron realizadas en una celda tipo Denver Metso® (Figura 28) con capacidad de 2.55 L para 1 kg de muestra. La velocidad de agitación fue de 1000 rpm usando 33% de sólidos para todas las pruebas, este valor de velocidad para asegurar la suspensión de los sólidos en el medio. Los valores de pH, ORP y OD de la pulpa al inicio y final del proceso fueron registrados. Para las mediciones de pH y ORP se utilizó un equipo Orión Star A Thermo® Scientific con electrodo de Ag/AgCl. El electrodo de ORP se calibró con una solución Zobell® para evitar errores en las mediciones. Las mediciones de oxígeno disuelto se realizaron con un equipo YSI® modelo 52 con un electrodo YSI® modelo 5905, y el electrodo fue calibrado a un 80% de saturación de oxígeno.



Figura 28. Celda de flotación de laboratorio tipo Denver marca Metso®

Los reactivos químicos utilizados se muestran en la Tabla 6, donde se destaca la función de cada uno de ellos.

Tabla 6. Reactivos químicos utilizados en las pruebas de molienda y flotación

Nombre	Formula química	Efecto
Xantato amílico de potasio (XAP)	$C_3H_7OCS_2Na$	Colector
Xantato isopropílico de sodio (XIS)	$C_6H_{13}OCS_2K$	Colector
3894	Tionocarbamato	Colector
3477	Ditiofosfato	Colector
MIBC (Metil isobutil carbinol)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Espumante
Cal	CaO	Regulador de pH
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	H_2O_2	Agente oxidante

Durante las pruebas de flotación, el pH fue ajustado con CaO y usando el H_2O_2 como agente oxidante; los reactivos fueron adicionados en el molino y en la celda de flotación, el tiempo de acondicionamiento para el molino fue el tiempo de residencia usado (10 minutos). La cama de espuma fue constante a 1.5 cm y colectada cada cinco segundos; mientras que los productos obtenidos fueron, filtrados, pesados y secados en un horno a una temperatura de 60°C durante 24 horas; una vez secos se tomaron muestras representativas y se prepararon para análisis químico.

Las condiciones de flotación para la prueba estándar que es la que se tomara como referencia se presenta en la Tabla 7

Tabla 7. Condiciones de flotación de la prueba estándar.

Molienda		Flotación	
Tiempo	10 min	% sólidos	33
% pasante	73% a -200 mallas	pH	natural
% sólidos	60	XIS	80 g/t
		MIBC	20 g/t
		Tiempo	8 min

Las cinéticas de flotación fueron llevadas a cabo para tiempos de corte de 0.5, 1, 2 ,4 y 8 minutos de flotación, la constante cinética k para Cu y Fe, así como para cada especie mineral fue determinada siguiendo el modelo de flotación de primer orden:

$$R = R_{m\acute{a}xima}(1 - e^{-kt})$$

Para determinar el porcentaje de calcopirita, calcocita covelita y piritita y así evaluar el efecto de los reactivos en las condiciones determinadas, se utilizó microscopía óptica de luz reflejada que permitió identificar los sulfuros metálicos debido a sus propiedades ópticas. También se realizaron conteos de partículas para obtener una composición semicuantitativa.

La preparación de las muestras para la caracterización de los concentrados y colas obtenidas fue la siguiente: a partir de los concentrados obtenidos se tomó una muestra representativa, la cual fue puesta en una probeta y se añadió resina epóxica, posteriormente se mezcló evitando la formación de burbujas y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. Posterior a eso se desbastó la superficie de la probeta usando lijas de tamaño de grano, 220,320, 400, 600 y 1200 e invirtiendo el sentido del pulido en cada cambio de lija, hasta eliminar las rayas, esto se pudo comprobar observando la superficie de la probeta en el microscopio.

2.3.1 Acondicionamiento de reactivos dentro del molino en medio alcalino

El acondicionamiento de reactivos dentro del molino se usó como alternativa para disminuir el efecto de la interacción galvánica entre el medio de molienda y los minerales sulfurosos con colector xantato y en base a los resultados se usaron colectores tionocarbamato y ditiofosfato, siendo más selectivos para minerales de cobre (Chen, et al., 2014) como calcopirita, calcocita y covelita, frente a minerales de ganga como la pirita. El H₂O₂ al ser un agente oxidante más fuerte que el aire, también tiene un efecto sobre el colector ;, por lo tanto, se seleccionaron colectores con un potencial de dimerización mucho más alto, siendo los mencionados en el párrafo anterior , se espera que el peróxido de hidrógeno tenga un efecto menor en la alteración de los colectores ya que en resultados anteriores donde se usó el xantato en conjunto con H₂O₂ los valores de potencial no fueron suficientes y en algunos casos fue más alto de lo esperado y según la literatura, se pudiera deber a una sobre oxidación del xantato.

Todas las pruebas fueron realizadas a pH 9 acondicionado con cal dentro del molino y una dosificación de peróxido de hidrogeno de 100 g/t, como se muestra en la Figura 29.

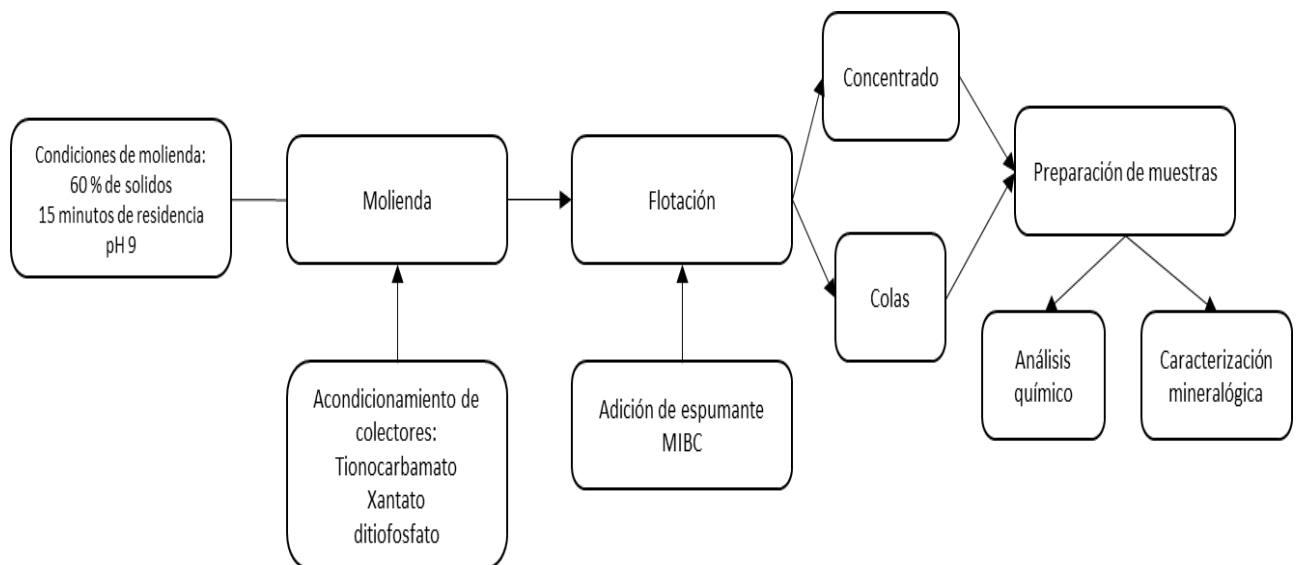


Figura 29. Metodología del acondicionamiento de reactivos con diferentes colectores en medio alcalino

2.4 Adición de peróxido de hidrógeno durante la etapa de molienda

El efecto del H₂O₂ fue investigado en el proceso de molienda en el rango de 0 a 600 g/t (Figura 30). La variación de la dosificación del H₂O₂ durante la molienda no mostró un efecto notorio en la recuperación máxima de cobre obtenida a los 480 s. Sin embargo, se observa que la presencia de H₂O₂ incrementa el valor de la constante cinética de flotación de cobre; concluyendo que la dosificación de 300 g/t resulta en una mayor recuperación de cobre.

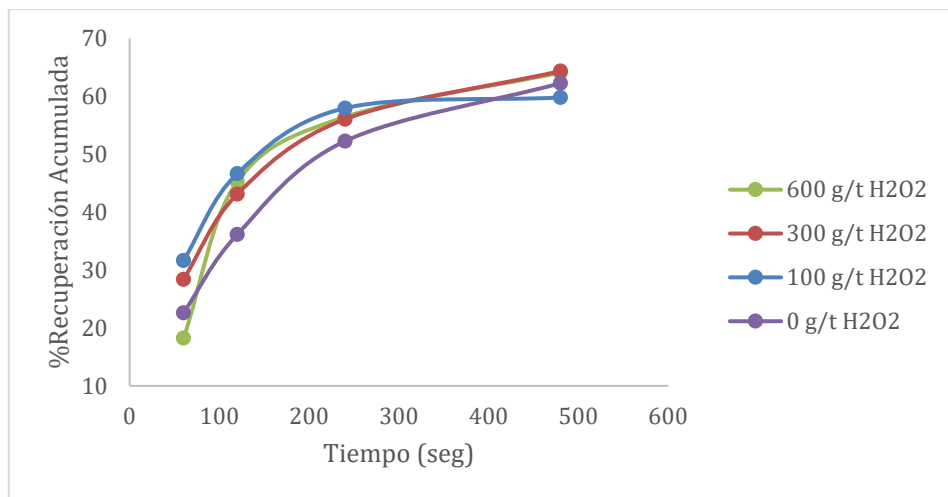


Figura 30. Cinética de flotación experimental de cobre a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno añadidos durante la molienda

La cinética de flotación del hierro muestra una tendencia diferente a la del cobre (Figura 31). Las curvas de recuperación de hierro en función del tiempo de flotación son similares para dosificaciones de 0 a 300 g/t. Es interesante observar que, a tiempos cortos, con la mayor dosificación de H₂O₂ (600 g/t), se tiene la menor recuperación de hierro y la recuperación aumenta solo con más tiempo de flotación.

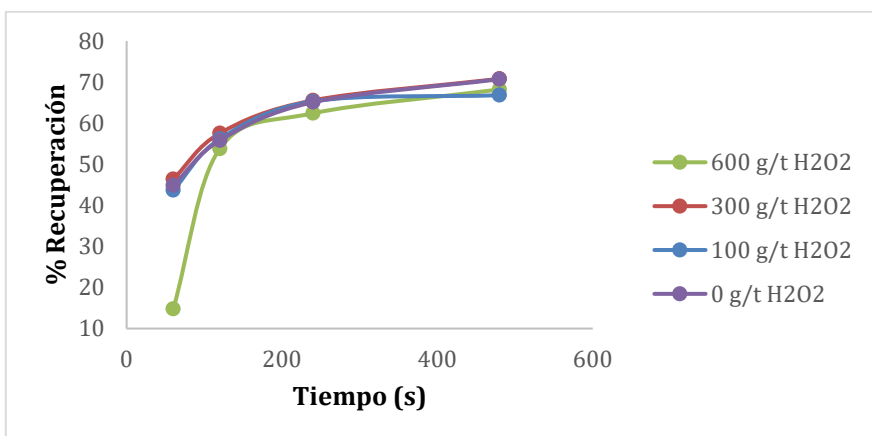


Figura 31. Cinética de flotación experimental de hierro a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno añadidos durante la molienda

La recuperación máxima de calcopirita en función de la dosificación de agente oxidante se logró en los valores de 100 y 600 g/t, aunque a partir de los 300 segundos de flotación en la dosificación de 600 g/t aumenta hasta llegar a una recuperación del 92%. La recuperación más baja fue obtenida cuando se utilizó 300 g/t de H₂O₂ (Figura 32).

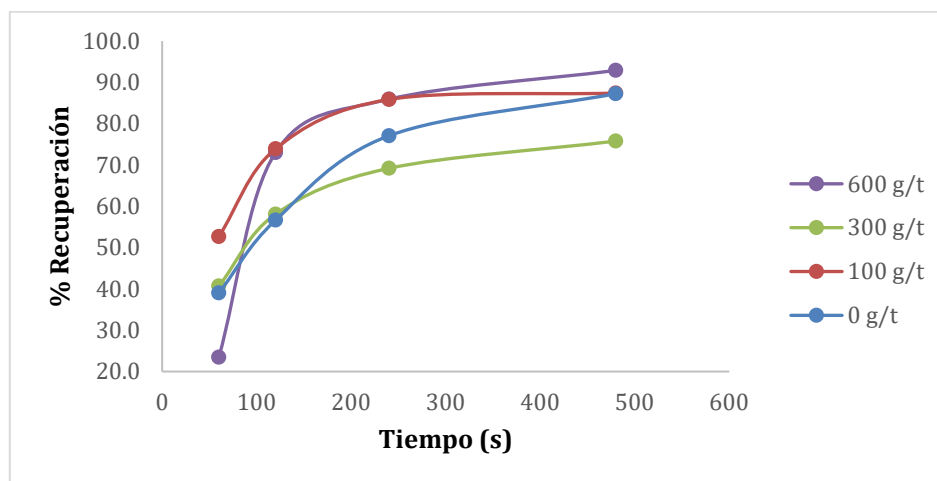


Figura 32. Recuperación de calcopirita en función de la dosificación de H₂O₂

La recuperación de pirita se vio favorecida cuando se usó una dosificación de 300 g/t donde se logró una recuperación máxima de 70.3%, mientras que la mínima fue para la dosificación de 100 g/t con una recuperación máxima de 64.8 %. La tendencia observada es que conforme más alta sea la dosificación de H₂O₂, menor será la recuperación de pirita, aunque la diferencia sea mínima. Con excepción de 600 g/t, a esa dosificación el comportamiento es

igual al mostrado en la Figura 33, donde durante los primeros segundos la recuperación de pirita es baja.

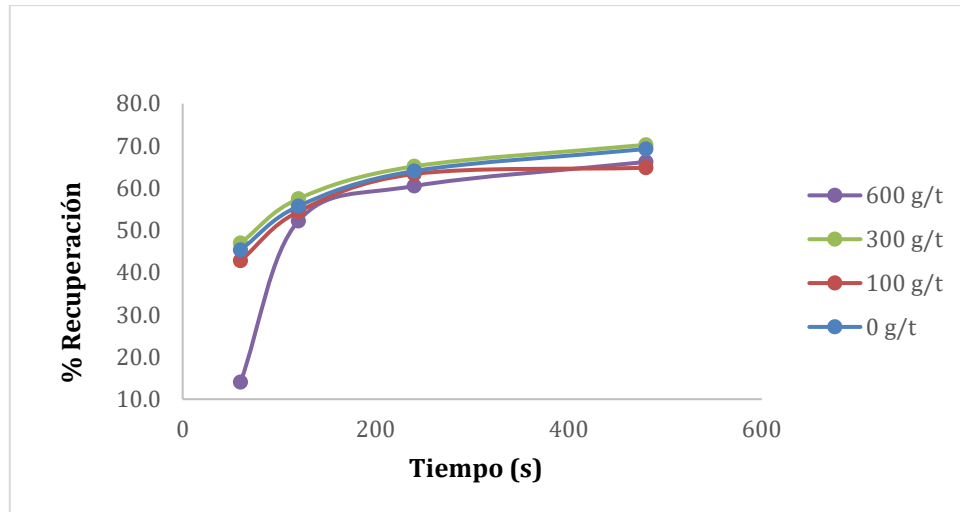


Figura 33. Recuperación de pirita en función de la dosificación de H₂O₂

La calcocita obtuvo la mejor recuperación en la dosificación de 300 g/t (Figura 34), en la cual se alcanzó una recuperación máxima de 44.6%, la recuperación más baja fue de 29.5% para la dosificación de 100 g/t, para este mineral no se muestra una relación directa entre la dosificación y la recuperación.

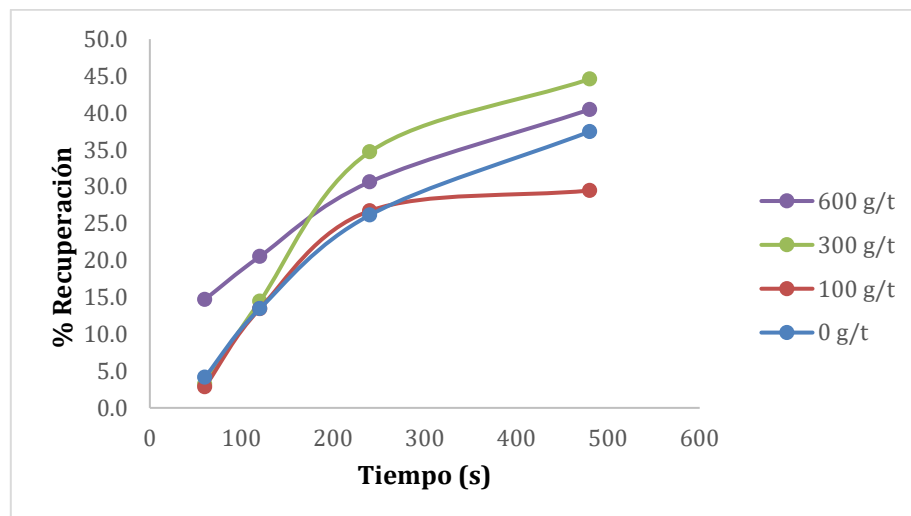


Figura 34. Recuperación de calcocita en función de la dosificación de H₂O₂

La recuperación de covelita se muestra en la Figura 35, cuya tendencia muestra que la mayor recuperación se logró cuando no se usó H_2O_2 indicando que el agente oxidante no tiene un efecto positivo en la flotabilidad de la covelita. Esto pudiera ser confirmado al observar los resultados al usar 600 g/t donde fue la recuperación más baja. En la gráfica de la Figura 35 no se muestra una tendencia respecto a la dosificación de peróxido, pero sí puede estar relacionada al ORP logrado.

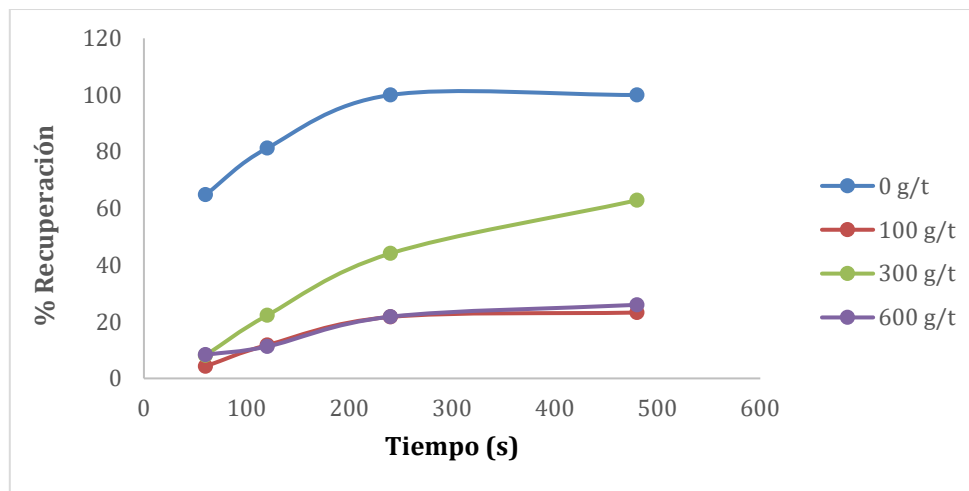


Figura 35. Recuperación de covelita en función de la dosificación de H_2O_2

El efecto del H_2O_2 en la concentración de oxígeno disuelto (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) en la pulpa mostró un cambio, aunque no muy marcado, existe diferencia según la dosificación de H_2O_2 . Para todos los experimentos, a un tiempo de 60 s de flotación el OD empieza en un valor bajo y aumenta conforme el tiempo. La concentración de OD más baja registrada fue para el experimento sin H_2O_2 , manteniéndose en un rango de 3 a 4 $mg L^{-1}$, mientras que el valor más alto fue en la dosificación de 100 g/t de H_2O_2 , con un rango de 4 a 5 $mg L^{-1}$. Para 100 y 300 g/t, la cantidad de oxígeno disuelto sí se incrementa con el tiempo y con respecto al experimento sin peróxido, pero los valores alcanzados son menores a los registrados para 100 g/t.

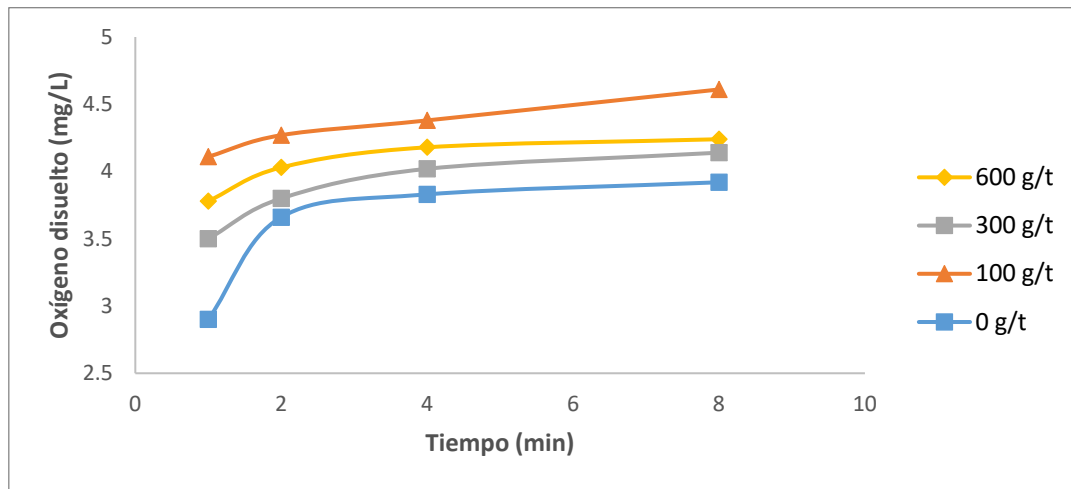


Figura 36. Efecto del peróxido de hidrógeno en el oxígeno disuelto durante la flotación

Por otro lado, el potencial de la pulpa muestra la misma tendencia que el oxígeno disuelto, lo cual sugiere que este es dependiente del oxígeno disuelto. Parece que las reacciones ocurridas durante la flotación no afectan el ORP, el incremento del potencial redox sugiere que la pulpa está favoreciendo un ambiente oxidante. Al igual que para el oxígeno disuelto, cuando no hay H₂O₂ se obtiene el potencial más bajo, mientras que para 100 g/t se obtienen los valores más altos. Al tiempo de 4 min para la dosificación de 600 g/t H₂O₂ hubo un aumento en el valor de ORP, el cual después disminuye ligeramente (¡**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**!).

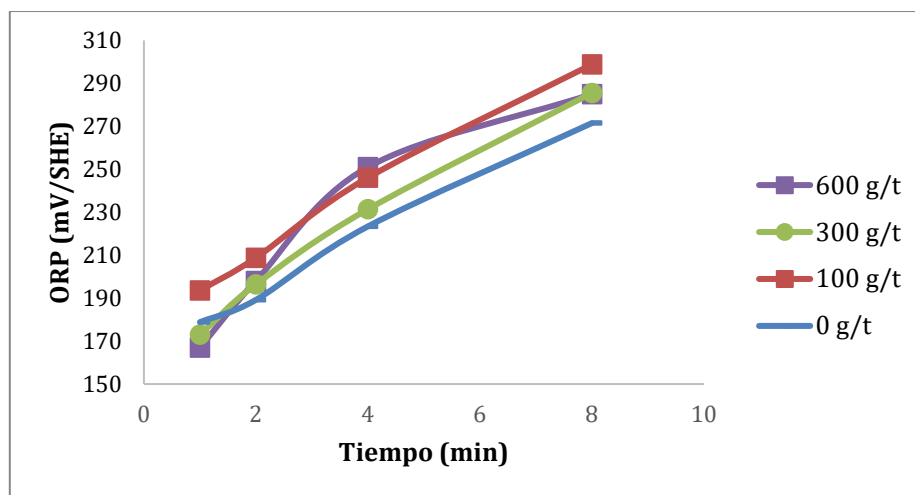


Figura 37. ORP en función de la dosificación de H₂O₂ durante la flotación

Como se ha mostrado en las figuras anteriores, aunque el efecto de la adición del H_2O_2 durante la molienda no es muy notorio, existe una diferencia a diferentes concentraciones, de las cuales para la dosificación de 300 g/t podría estar ocurriendo un proceso debido a los valores de potencial logrados. Estos valores de potencial promoverían la depresión de calcopirita mientras que la pirita y calcocita aumentan su flotabilidad, lo cual podría ser asociado a especies superficiales las cuales pueden ser hidrofílicas como hidróxidos de hierro o sulfatos, y especies hidrofóbicas que, tales como polisulfuros y azufre elemental, mejorarían la flotación.

pero también está en contacto con el medio de molienda y el H_2O_2 también puede ser consumido por este,

El tiempo de contacto entre la pulpa y el H_2O_2 es mayor durante la molienda, , pero también está en contacto con el medio de molienda y el H_2O_2 también puede ser consumido por este, pudiendo ser una razón por la cual no hay un efecto notorio en la flotabilidad ya que siempre habrá una interacción galvánica. En adición a la formación de especies superficiales, el ORP y el oxígeno disuelto tienen una influencia significativa ya que la adsorción de colectores de tipo tiol como los xantatos, es dependiente de estos dos parámetros ya que solo bajo condiciones oxidantes los sulfuros, puede formar dixantógeno y xantato de cobre.

El comportamiento cinético de la flotación de cobre se vio influenciada por la dosificación de peróxido de hidrogeno, ya que como se muestra en la Figura 38, a medida que se aumenta la dosificación de H_2O_2 el valor de la constante k aumenta lo cual se interpreta como un aumento en la velocidad de flotación. En ausencia de H_2O_2 y al adicionar 100 g/t no hay cambio, para el cobre la velocidad de flotación es proporcional a la dosificación de H_2O_2 . El valor de la constante cinética k de Fe mostró un comportamiento similar al del cobre, en ausencia de H_2O_2 , y con una adición de 300 g/t el valor de la constante fue similar, mientras que para la adición de 100 g/t fue menor, y para 600 g/t se obtuvo la constante más grande, por lo que se asume que, a mayor dosificación de H_2O_2 la velocidad de flotación del hierro se incrementará, exceptuando para el valor sin H_2O_2 .

También se puede observar que, en el comportamiento de la cinética de flotación para ambos elementos, a un valor de 100 g/t los valores de la cinética para hierro son muy cercanos entre sí, lo que implica que a esta dosificación el Cu y Fe tienen un comportamiento de flotabilidad similar, a la dosificación de 300 g/t los valores de la cinética para Cu y Fe es donde son más lejanos entre sí, y se interpreta que a este valor de H_2O_2 la velocidad de flotación para Cu es mucho mayor que la del Fe.

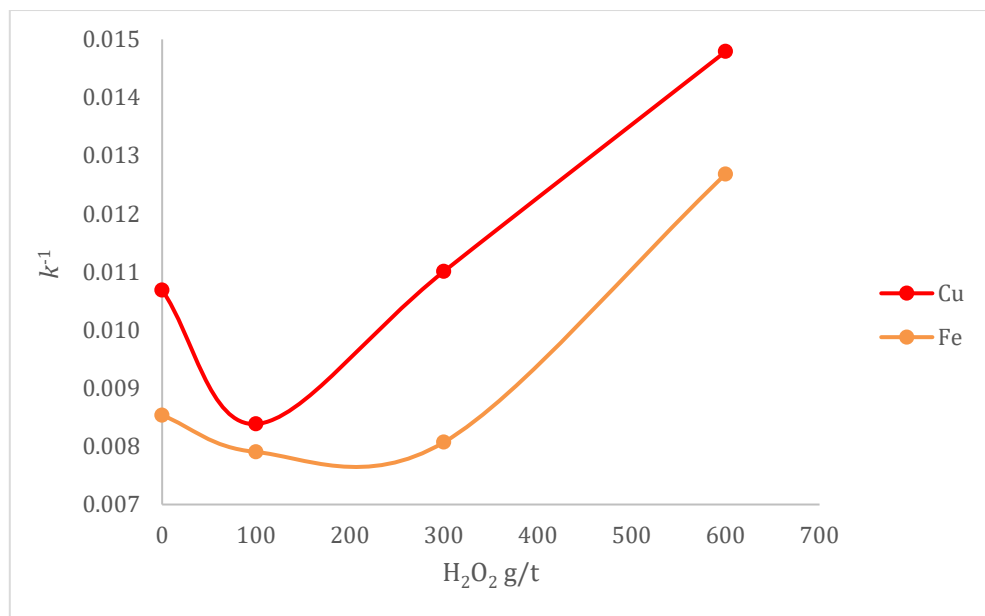


Figura 38. Constante cinética de la flotación de hierro y cobre en función de la dosificación de peróxido de hidrógeno

En la siguiente figura se muestra el comportamiento de la cinética de flotación para cada especie mineral de interés. Para calcopirita se observa que el valor de la constante cinética es más alto cuando se adicionan 600 g/t, para el caso de la calcocita cuando se usa la dosificación de 100 g/t se obtiene el valor más alto y para el caso de la covelita el valor más alto se obtuvo a 300 g/t. Si bien el comportamiento de la cinética para los minerales de cobre es variado y no se muestra una tendencia clara, a la dosificación de 100 g/t los valores de la constante cinética en la pirita son los mejores, y que a ese punto, se mantiene bajo el valor, es decir, un comportamiento de flotabilidad lento, mientras que a esa misma dosificación, la calcopirita y la calcocita tienen una flotabilidad más rápida que la pirita, ya que para esta última su constante cinética a 100 g/t fue la más baja.

El efecto del H_2O_2 en los valores de la constante cinética para cada mineral fue notorio, la condición ideal para la flotabilidad de los sulfuros de cobre es con 100 g/t ya que esta concentración propicia condiciones de oxidación favorables para la calcopirita y calcocita. Esto se corrobora en el gráfico de ORP (figura 37) donde se observa que en esa dosificación se logra el ORP más alto, si se correlaciona con el OD este también coincide, por lo que se están generando condiciones que favorecen a la calcopirita y calcocita.

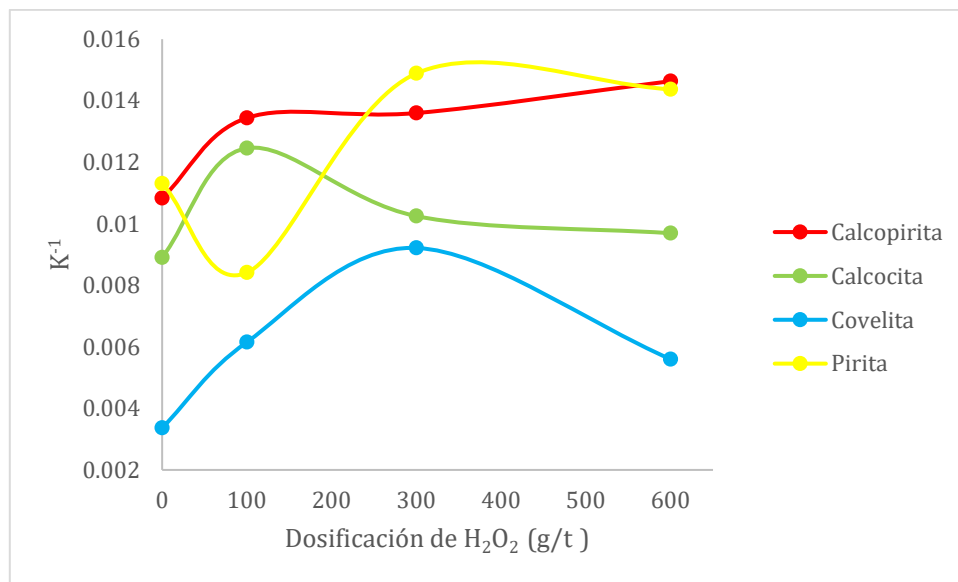


Figura 39. Constante cinética de la flotación de calcopirita, calcocita, covelita pirita en función de la dosificación de peróxido de hidrógeno

2.5 Efecto del peróxido de hidrógeno añadido en la celda de flotación en la recuperación de cobre y hierro.

La flotación de cobre con la adición de peróxido de hidrógeno en la celda (Figura 39) tuvo un efecto notorio, ya que se vio disminuida la recuperación de cobre y hierro frente a la flotación sin adición de peróxido, la cual mostró una mejor recuperación para ambos elementos.

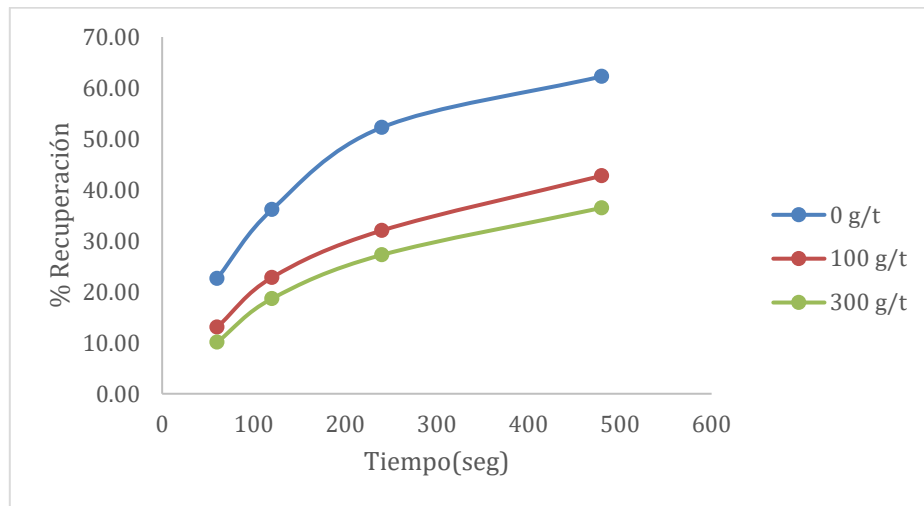


Figura 39. Cinética de flotación de cobre en ausencia y presencia de H₂O₂ añadido en la celda

De acuerdo con la Figura 40, la recuperación de hierro disminuyó cuando se adicionó el agente oxidante, obteniéndose una recuperación máxima del 53% para 100 g/t, y del 54 % cuando se usó 300 g/t. El comportamiento de flotación fue igual al del cobre donde la mayor recuperación fue cuando no se usó H₂O₂.

Si se compara la recuperación cuando se adiciona el H₂O₂ en el molino y en la celda, a la misma dosificación, se observa una mejor recuperación de cobre cuando se utiliza dentro del molino obteniendo una recuperación de casi el 70 % para 300 g/t, para la misma dosificación de peróxido agregándolo durante la flotación, el valor obtenido en la recuperación fue por debajo del 40%.

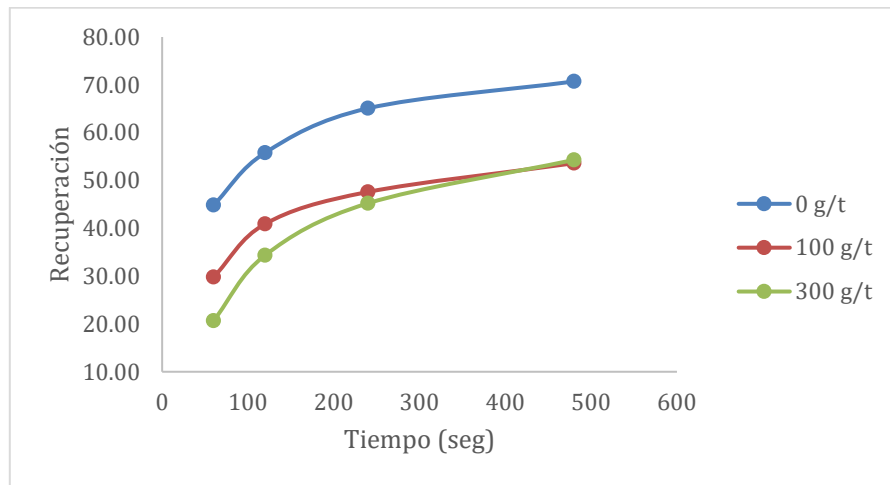


Figura 40. Cinética de flotación de hierro en ausencia y presencia de H_2O_2 añadido en la celda

Para el hierro se presentó el mismo comportamiento, la recuperación fue más alta cuando se adicionó el H_2O_2 en el molino, teniendo una recuperación máxima del 70%. Cuando se adicionó el H_2O_2 en la celda de flotación, la cantidad de hierro recuperado quedó por debajo de la flotación sin H_2O_2 y la adición en el molino, lo cual sería muy beneficioso si el cobre no se viera afectado tal y como se muestra en la Figura 41.

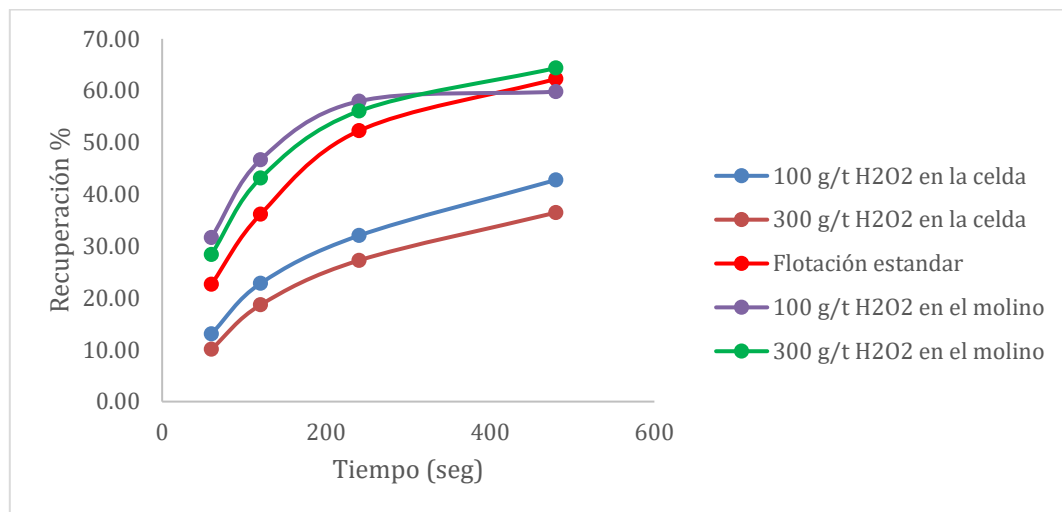


Figura 41. Cinética de flotación de cobre a diferentes concentraciones de H_2O_2 añadida en el molino y en la celda

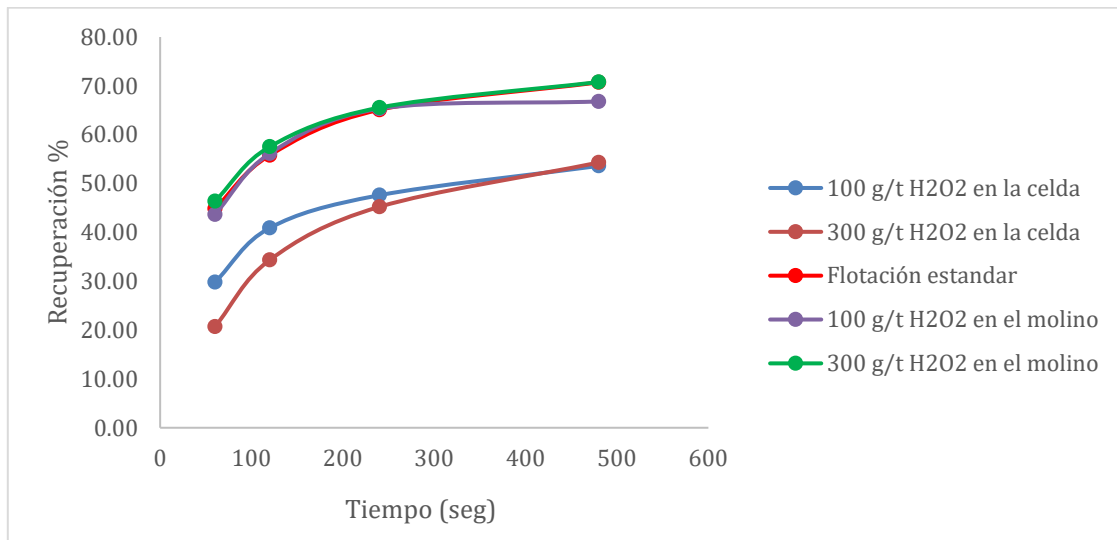
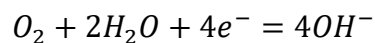
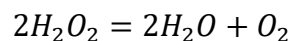


Figura 42. Cinética de flotación de hierro a diferentes concentraciones de H₂O₂ añadida en el molino y en la celda

La disminución en la recuperación de cobre cuando se tiene calcopirita puede ser atribuida a una oxidación superficial, la cual se traduce como una posible formación de hidróxidos de hierro que volverían a la superficie hidrofílica. La presencia de H₂O₂ en la celda de flotación puede llevar a la liberación de oxígeno disuelto donde resultaría en una reducción formando iones OH⁻ que son responsables de la depresión de calcopirita por la formación de hidróxidos siguiendo las siguientes ecuaciones (Chimonyo, et al., 2017).



Es importante notar que el ORP siempre fue más positivo que el potencial de formación del dixantógeno (150 mV) el cual es causante de la hidrofobicidad en sulfuros, por lo que la baja recuperación de cobre es probablemente debido a la formación de especies hidrofílicas. La Tabla 8 muestra los valores de ORP, pH y OD medidos desde la descarga del molino hasta el término de la etapa de flotación, donde se muestra que después de la adición de peróxido, el ORP disminuye y solo después de cierto tiempo aumenta. Si se compara con el oxígeno disuelto, se observa que el aumento en el ORP es debido al oxígeno disuelto, lo cual también

puede indicar que la formación de hidróxidos pasivó la superficie de los sulfuros. En conjunto a esto también se ha reportado que el H₂O₂ puede oxidar el xantato a perxantato y perder su capacidad colectora.

Así, autores como Chimonyo *et al.* (2017) recomiendan que añadir el xantato en el molino y el peróxido de hidrogeno en la celda de flotación permite al xantato volver las partículas hidrofóbicas antes de ser expuesto al H₂O₂.

Tabla 8. ORP. pH y OD en diferentes puntos de la flotación

Etapa	ORP (mV/SHE)	pH	OD (mg L ⁻¹)
Descarga del molino (1)	238.6	6.05	0.16
Adición de H ₂ O ₂ (2)	385.2	4.75	1.2
Adición de colector (3)	185.2	5.89	0.6
60 s de flotación (4)	213.4	5.83	2.2
120 s de flotación (5)	244	5.61	2.5
240 s de flotación (6)	279.1	5.55	2.5
480 s de flotación (7)	302.6	5.46	2.6

2.6 Flotación a pH 9 con acondicionamiento del colector y H₂O₂ en el molino

De acuerdo con la Figura 43, el acondicionamiento de colector en el molino sin adición de H₂O₂ mostró una recuperación del 47% de cobre, habiendo una disminución si se compara contra la recuperación de la flotación estándar obteniendo un 62.26% de recuperación del metal, siendo 15% menos. Cuando se agrega solo H₂O₂ en el molino sin colector, se obtiene una recuperación aún más baja (11.61%), lo que implica 50% menos de cobre recuperado. Para la adición de colector con H₂O₂ en el molino, se obtuvo una recuperación baja, pero ligeramente mayor a solo usar H₂O₂, siendo de 15.97% lo que incrementa la recuperación de cobre en 4.3% y disminuyendo en 46% frente a la flotación estándar.

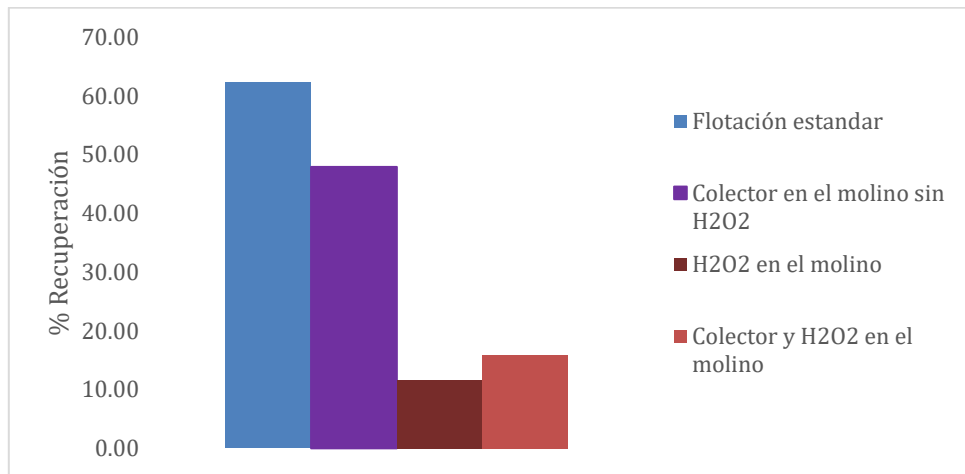


Figura 43. Recuperación de cobre a pH 9 en ausencia y presencia de xantato y peróxido de hidrógeno

El comportamiento de flotabilidad de hierro mostrado en la Figura 44 muestra que cuando se usó H₂O₂, se logró una recuperación del 5.3% lo que representa una disminución frente a la flotación estándar, siendo 65 % menos de recuperación de hierro. En el caso de la adición solo colector en el molino, se obtuvo una recuperación del 15.8%, teniendo una disminución del 54% con respecto a la flotación estándar. El empleo de colector y H₂O₂ juntos mostró una recuperación del 7%, siendo 63 % menos con respecto a la flotación estándar.

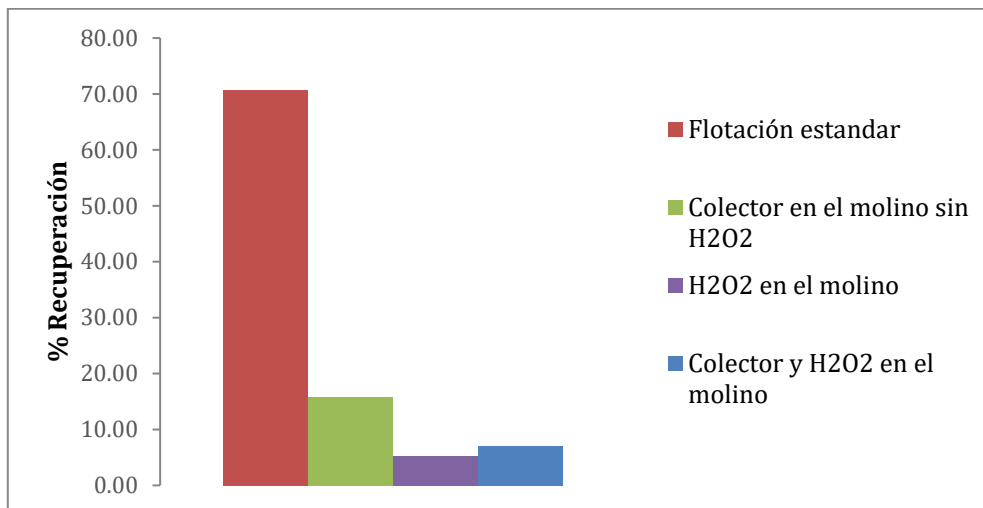


Figura 44. Recuperación de hierro a pH 9 en ausencia y presencia de xantato y peróxido de hidrógeno

La recuperación por especie de valor y de interés se muestra en la Figura 45. Para el caso del xantato, la especie predominante es la calcocita seguido de la calcopirita y por último la covelita. En el caso del H₂O₂, la especie predominante es covelita seguida de calcopirita y

después calcocita. Por sí solo el H_2O_2 no propicia condiciones óptimas para una buena respuesta de flotabilidad, cuando se usaron ambos reactivos la misma tendencia observada fue la misma que con xantato, pero con una recuperación menor. Esto muestra el efecto del acondicionamiento sobre cada especie mineral: el xantato favorece principalmente la recuperación de la calcocita mientras que cuando se acondiciona junto con el H_2O_2 disminuye la recuperación de todos los minerales.

En la Figura 46 se muestra la recuperación de pirita y ganga no sulfurosa, donde se observa que, cuando se usó xantato se recuperó mayormente pirita y un 2 % menos de ganga no sulfurosa. Para el caso del H_2O_2 se recuperó mayormente ganga no sulfurosa, y cuando se usaron ambos se detectó una tendencia inversa al peróxido, donde fue mayor la recuperación de pirita, concordando con los resultados presentados en la Figura 46.

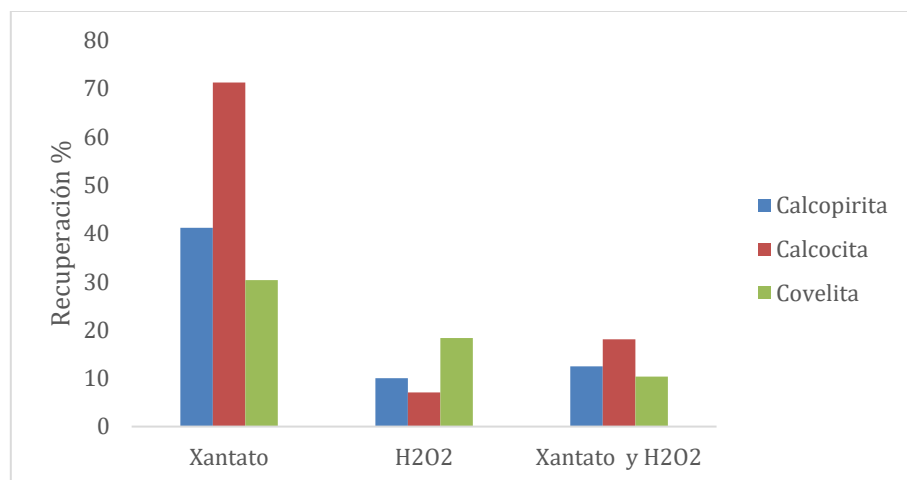


Figura 45. Recuperación de los minerales de valor en presencia y ausencia de H_2O_2 y xantato

Cuando se acondiciona solamente con H_2O_2 , hay un aumento en la recuperación de ganga no sulfurosa, esto pudiera deberse al propio arrastre mecánico de la celda de flotación y a que este reactivo acondicionado en el molino no genera las condiciones para una buena respuesta de flotabilidad.

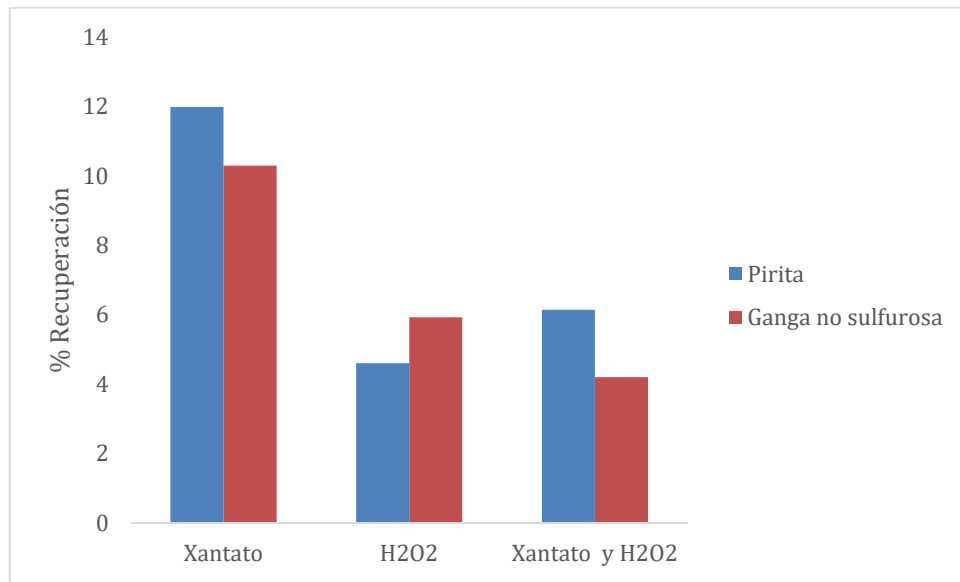


Figura 46. Recuperación de minerales de ganga en ausencia y presencia de H2O2 y xantato

Los concentrados fueron analizados por difracción de rayos X para identificar las especies minerales principales. La Figura 47 muestra el difractograma obtenido del concentrado obtenido con adición de H₂O₂ sin colector donde se muestra que las principales especies son de tipo ganga como es la caolinita, cuarzo y moscovita, y como ganga no sulfurosa la pirita.

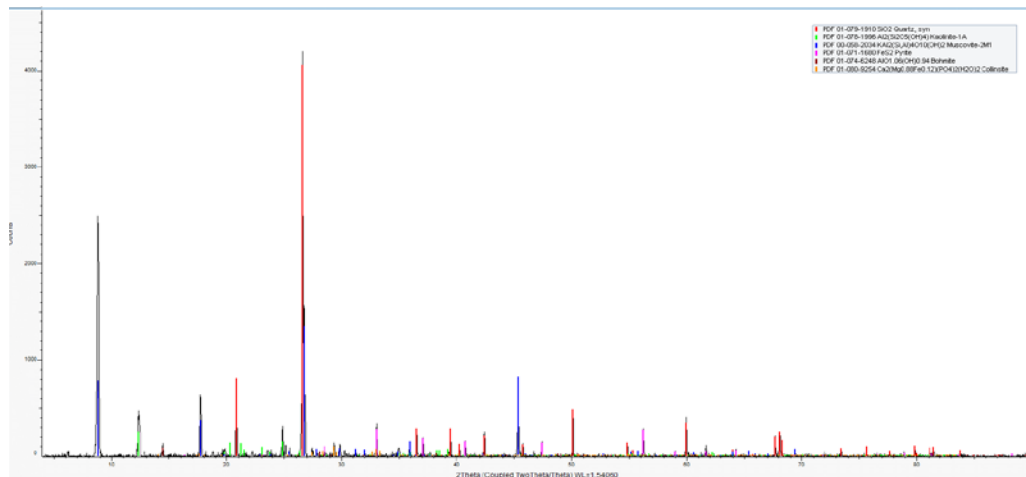


Figura 47. Difractograma del concentrado con adición de peróxido de hidrógeno

En la Figura 48 se muestra el difractograma obtenido considerando la adición de colector sin H₂O₂ en la molienda. En este se muestra que las principales especies minerales son

calcopirita como especie de valor económico, como minerales de ganga no sulfurosa: cuarzo, moscovita y caolinita y como ganga sulfurosa la pirita.

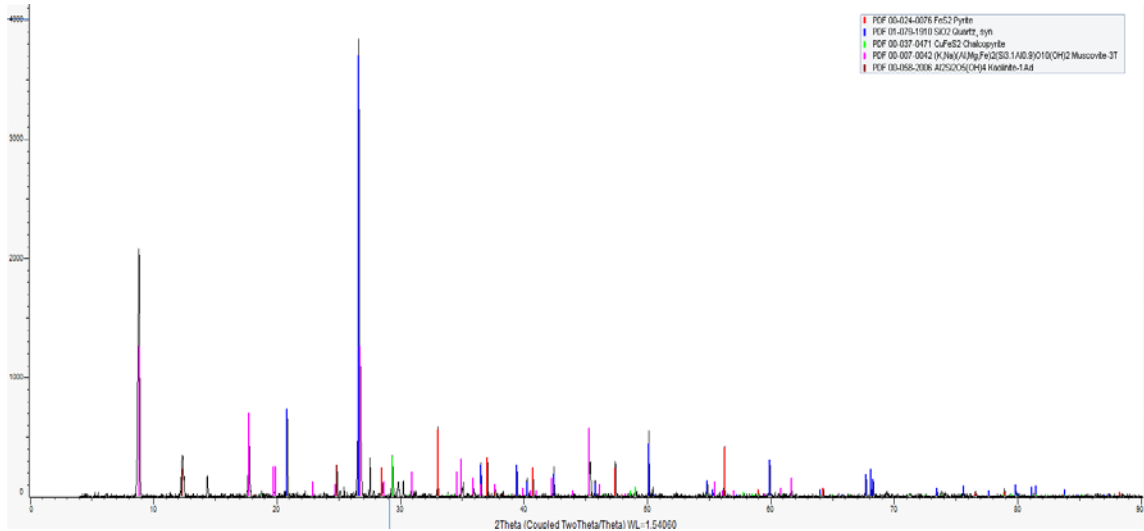


Figura 48. Difractograma del concentrado con adición de colector

El ultimo concentrado en esta serie de pruebas fue obtenido adicionando colector y H₂O₂ al mismo tiempo dentro del molino, en el cual se identificaron especies de valor como la calcopirita y molibdenita, como ganga no sulfurosa moscovita, caolinita y cuarzo, mientras que como ganga sulfurosa sigue persistiendo la pirita (Figura 49).

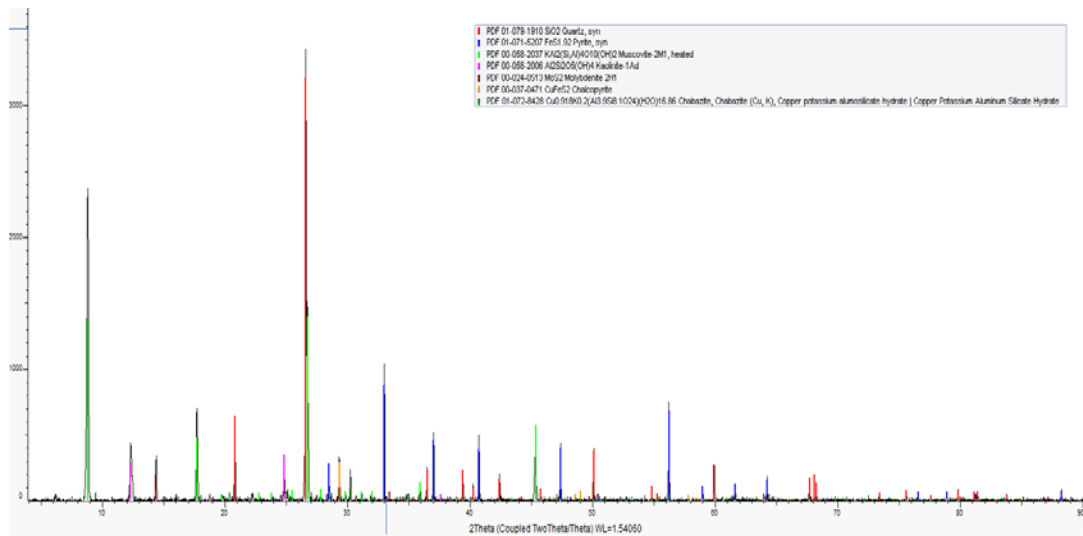


Figura 49. Difractograma obtenido con adición de peróxido de hidrógeno y colector

El comportamiento del ORP en la descarga del molino cuando solo se adiciona H₂O₂ marcó un ambiente oxidante con un valor de 464.3 mV/SHE, siendo el más alto obtenido en la etapa de molienda. Agregando solo colector, se obtiene un potencial de 300.1 mV/SHE el cual también es un potencial que se considera alto, pero cuando se usó colector y H₂O₂ en el molino, el potencial resultante fue el más bajo (114 mV/SHE). Si esto se relaciona con la recuperación de cobre, se podría atribuir su baja recuperación a que el uso único de peróxido de hidrogeno genera un potencial muy oxidante, mientras que cuando el uso combinado de colector H₂O₂ produce un potencial demasiado bajo. La línea negra en la Figura 50 indica el potencial al cual se forma dixantógeno (150 mV) responsable de la flotabilidad mineral, con la adición de colector y H₂O₂ por separado, el potencial resultante en la descarga del molino supera ese potencial, pero la utilización combinada conlleva a un potencial por debajo del potencial de formación, lo cual también podría explicar el porqué de una baja recuperación de cobre.

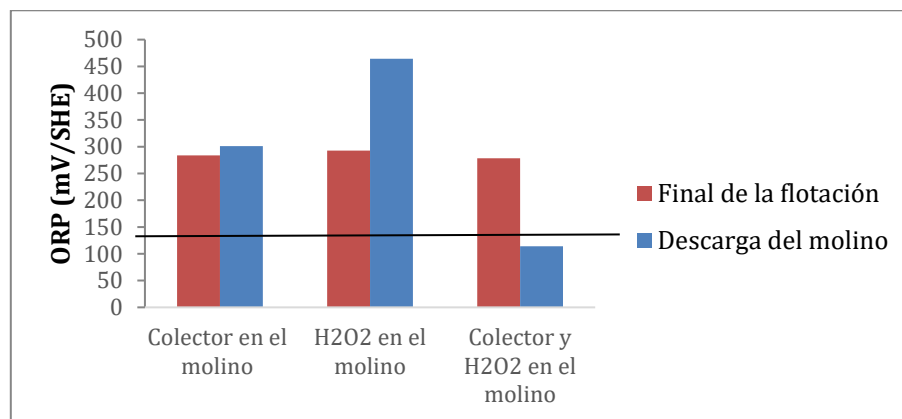


Figura 50. ORP en la descarga del molino y después de 8 minutos de flotación

Al transcurrir los ocho minutos de flotación, en el caso de la adición de colector y peróxido por separado hubo una disminución del potencial de la pulpa, para el colector no fue tan notorio, ya que cambió de 301 mV a 283.7 mV, pero en el caso del H₂O₂ pasó de 464.3 mV a 292.8 mV disminuyendo 171.5 mV siendo un cambio más grande, a diferencia de cuando se acondicionaron los dos reactivos juntos para este último caso el potencial al final del tiempo de flotación resulto en un aumento.

Al inicio de la molienda, el pH en el molino fue acondicionado a un valor de 9, y en la descarga el pH resultante disminuyó en todos los casos, siendo el más bajo cuando solo se usa H₂O₂ (7.69). El que menor cambio presentó fue cuando se usó colector en el molino (8.28), y cuando se usaron ambos reactivos el pH fue de 7.85. Si se relaciona con la recuperación de cobre, se puede atribuir que el pH resultante en el molino tuvo un efecto notorio, ya que por debajo de 8 la recuperación de cobre fue muy baja, pero arriba de este valor se mejoró la recuperación. Después de los 8 minutos de flotación, el pH tuvo una ligera disminución en el caso del colector, para peróxido y ambos reactivos hubo un pequeño aumento del pH (Figura 51).

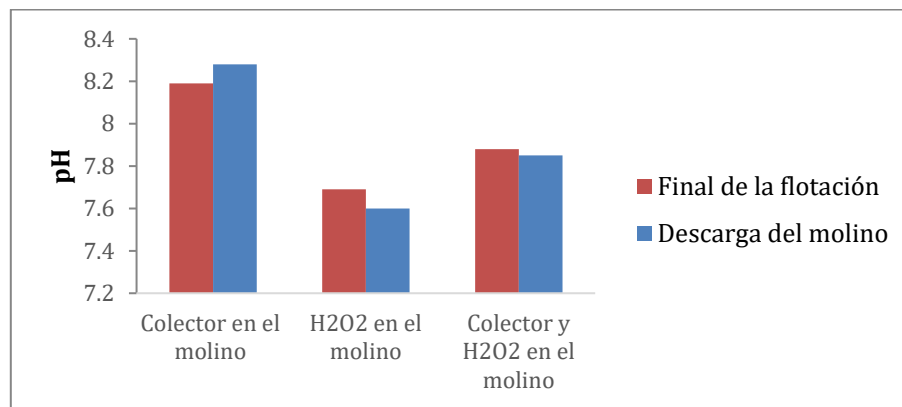


Figura 51. pH en la descarga del molino y después de 8 minutos de flotación

El oxígeno disuelto mostró la misma tendencia que en pruebas anteriores, ya que en la descarga de la molienda resultó en valores bajos. Cuando se utiliza H₂O₂ por separado se obtuvo el valor más bajo (0.3 mg L⁻¹), seguido del caso de los reactivos combinados con 0.4 mg L⁻¹, y al utilizar únicamente el colector se obtuvo un valor de 0.8 mg L⁻¹; nuevamente, el valor más alto corresponde con la recuperación de cobre más alta. Otro aspecto importante para considerar es que para 0.3 mg L⁻¹ de oxígeno disuelto en la pulpa, se obtuvo un valor de ORP de 464.3 mV/SHE lo que indica que el potencial redox no es dependiente del oxígeno disuelto sino de la generación de especies durante la molienda (Figura 52).

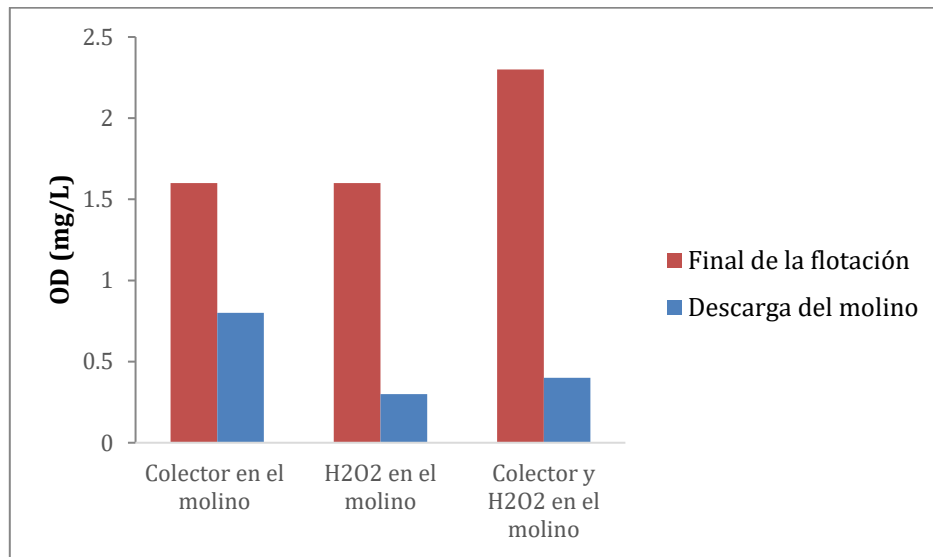


Figura 52. OD en la descarga del molino y después de 8 minutos de flotación

2.7 Uso de colectores tionocarbamato, ditioposfato y xantato

El uso de un colector tionocarbamato mostró un mejor resultado tanto en la recuperación general de cobre como en la de los minerales de este. La recuperación de cobre con este colector a pH de 9 sin adición de H₂O₂ fue del 81.5 %, mientras que la recuperación más baja se obtuvo con el colector ditioposfato con 12.39 % de recuperación, mientras que con el colector xantato se logró una recuperación intermedia del 47.88%. Cuando se añadió H₂O₂ junto con el colector en el molino, la recuperación de cobre disminuyó. Cuando se usó tionocarbamato solo disminuyó 1.33%, caso similar con el colector ditioposfato ya que solo se vio afectado 0.01% lo cual puede ser despreciable. Los valores obtenidos muestran que el H₂O₂ no tiene efecto sobre estos colectores debido a su potencial alto de dimerización. Caso contrario para el colector xantato, ya que sí muestra un cambio significativo al usar el H₂O₂ obteniendo una recuperación baja del 15.9 % (Figura 53).

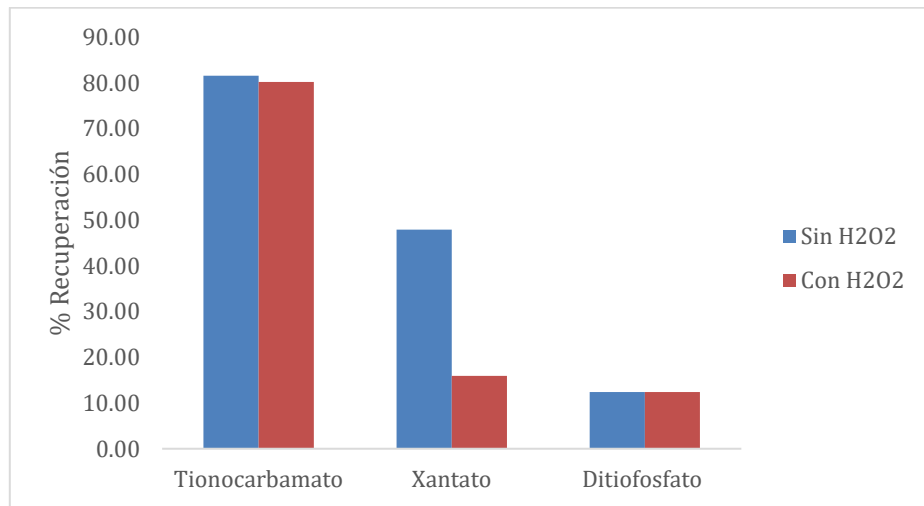


Figura 53. Recuperación de cobre a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores

De acuerdo con la Figura 54, la recuperación de hierro con tionocarbamato en ausencia de H₂O₂ fue del 34.38 %, mientras que con xantato y ditiofosfato fue de 15.83 y 9.64 respectivamente. Con el uso del colector ditiofosfato se observa la recuperación más baja de hierro, pero a su vez se obtiene la recuperación más baja de cobre, el colector xantato muestra una mejor recuperación de cobre, pero a su vez también aumenta la recuperación de hierro, el colector tionocarbamato mostró mejores recuperaciones para cobre y hierro, pudiendo deberse al hierro presente en la calcopirita.

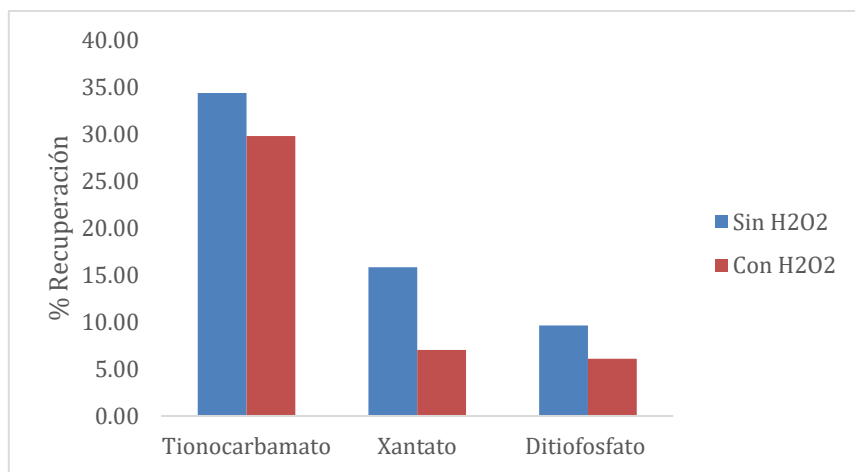


Figura 54. Recuperación de hierro a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con colector

Los resultados de la Figura 55 muestran que, la recuperación de calcopirita fue favorecida cuando se usó el colector tionocarbamato sin la adición del H₂O₂ (81%), la recuperación más baja se obtuvo con el ditiofosfato la cual fue de 14.97%, mientras que con el xantato se logró una recuperación del 41.17%. Al usar H₂O₂ junto con el colector, el tionocarbamato mostró una mejora obteniéndose 87% de calcopirita, mientras que con el ditiofosfato disminuyó a 11.82%, y por su parte el xantato mostró la mayor afectación por el H₂O₂ con una recuperación de 12.46%, disminuyendo casi 70 % con respecto a la recuperación sin H₂O₂.

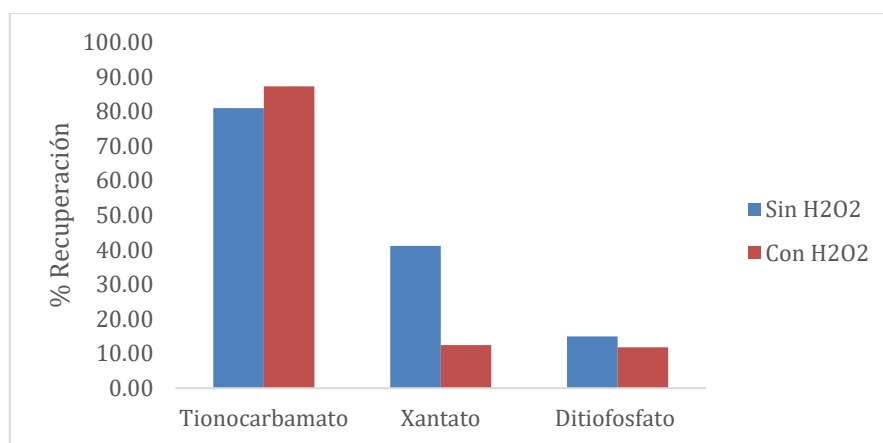


Figura 55. Recuperación de calcopirita a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno

La recuperación de calcocita mostró una recuperación del 75.51% con el colector tionocarbamato siendo la más alta obtenida, mientras que con el colector xantato se obtuvo un valor de 71.25 %, mientras que con el ditiofosfato solo se obtuvo una recuperación del 3.89% siendo la más baja de todas. El efecto del peróxido de hidrógeno en la calcocita con el tionocarbamato mostró una disminución en la recuperación con 52.91%, mientras que el xantato logro 18% siendo el cambio más abrupto, ya que disminuyó 74 % con respecto a la recuperación sin peróxido de hidrógeno; caso contrario, con el uso del ditiofosfato aumentó la recuperación a 6.68 %, aunque sigue siendo baja (Figura 56).

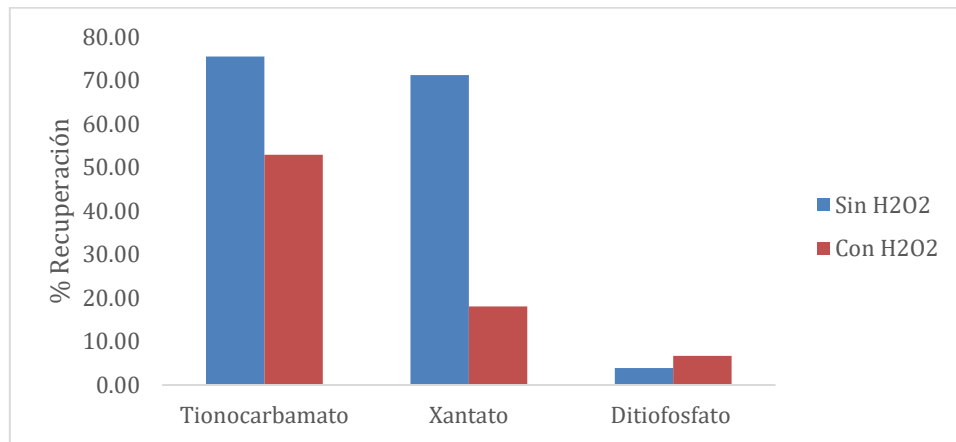


Figura 56. Recuperación de calcocita a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores

La recuperación de pirita mostró 29.6% de recuperación cuando se usó tionocarbamato, siendo la más alta, con colector xantato se obtuvo una recuperación del 12% mientras que con ditiوسفato se produjo una recuperación del 9.2 % siendo la más baja. Cuando se usó el peróxido de hidrógeno disminuyó la recuperación de pirita en todos los casos, con el tionocarbamato se obtuvo un 23.9 % disminuyendo 20% frente a la prueba sin agente oxidante, con el xantato disminuyó 50 % la recuperación de pirita obteniéndose 6.1%, y para el ditiوسفato un 40% con un 5.4% de recuperación (Figura 57).

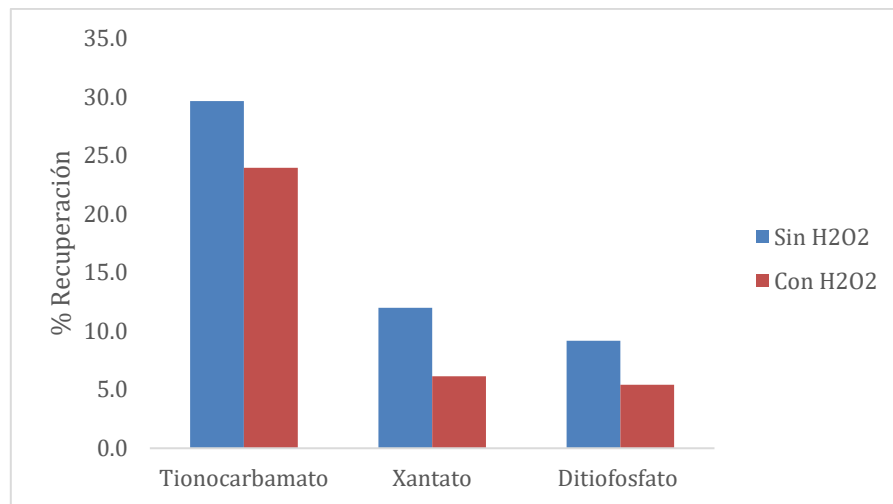


Figura 57. Recuperación de pirita a pH 0 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores

La Figura 58 muestra el comportamiento del potencial de óxido-reducción en la descarga del molino y a los 8 min de flotación con y sin H₂O₂. En presencia del tionocarbamato en la

descarga del molino sin H₂O₂ el valor fue de 283 mV; mientras que a los 8 min de flotación aumentó a 352.3 mV, indicando una reacción aumentó el ORP. Cuando se usó H₂O₂ en la molienda, la descarga del molino tuvo un potencial de 322.3 mV siendo más alto que el obtenido sin el agente oxidante y a los 8 min de flotación éste cambia a 353.9.

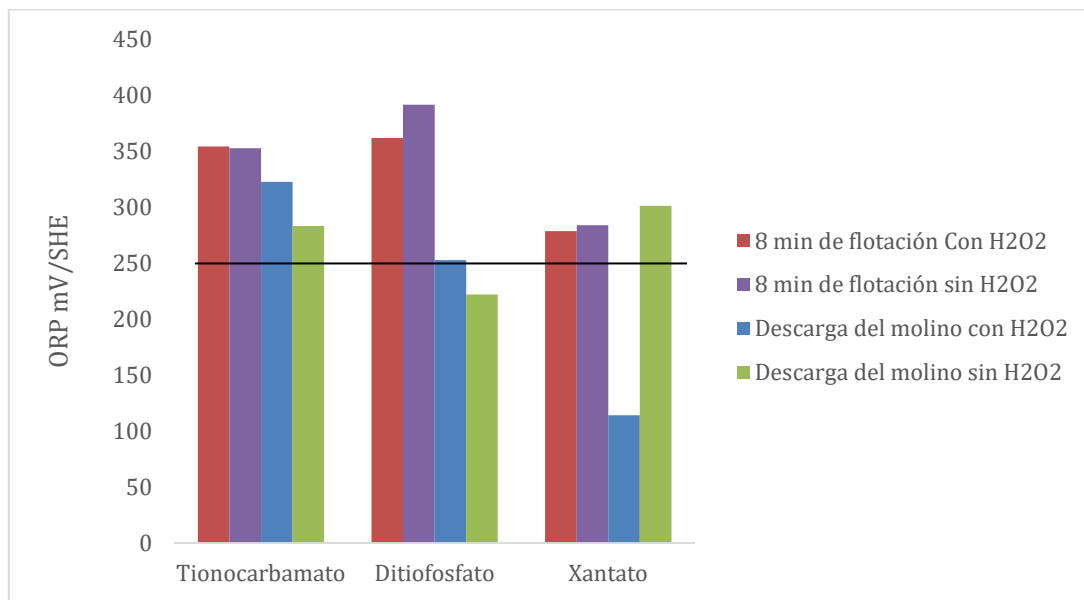


Figura 58. ORP en la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores

El colector ditiوسفato sin H₂O₂ mostró un valor de 221.8 mV en la descarga del molino, y al transcurrir los 8 min de flotación aumenta a 391.2 mV, siendo este el valor más alto. Cuando se usó el colector xantato sin H₂O₂ se obtiene un valor de 301 mV y al término de la flotación (8 min) un valor de 283.7; mientras que con H₂O₂ adicionado en el molino, la descarga del molino registró 114 mV, representando el valor más bajo, y al transcurrir los 8 min de flotación se eleva a 278.4 mV. El comportamiento observado en la Figura 58 permite concluir que el valor del potencial redox, al transcurrir el tiempo de 8 min a partir de la descarga del molino, aumenta a excepción del colector xantato en ausencia del H₂O₂ donde disminuye este valor (Figura 58).

Los resultados de la Figura 59 muestran que, el pH, siendo de los parámetros más importantes, mostró cambios después de la molienda. Cuando se usó el colector ditiوسفato, el valor disminuyó significativamente ya que al inicio de la operación el pH era 9, en ausencia

de H_2O_2 disminuyó a 6.65 y a los 8 min de flotación aumentó a 7.36. Usando peróxido el pH disminuye a 7.63 y a los 8 min se incrementa a 7.59. Para el colector xantato sin adición de peróxido de hidrógeno el pH disminuye a 8.28 y a los 8 min disminuye a 8.19; con peróxido de hidrógeno, disminuye 7.85 y al transcurrir los 8 min aumenta a 7.88, lo que se considera un cambio menor.

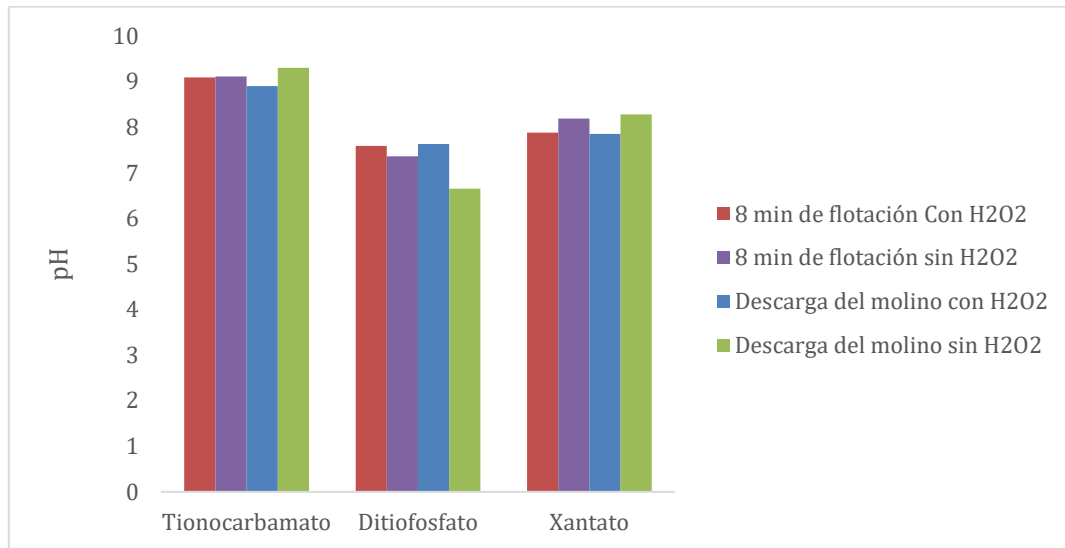


Figura 59. pH en la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores

El colector tionocarbamato mostró ser el más estable debido a que los cambios fueron mínimos. En ausencia de agente oxidante, el pH aumentó desde 9 a 9.3 en la descarga, y al término de la flotación subió a 9.11, cuando se adicionó peróxido de hidrógeno, en la descarga del molino se obtuvo un valor de 8.9 y al transcurrir la flotación subió a 9.09.

El oxígeno disuelto mostro ser una variable importante, ya que los resultados observados la relacionan con el valor del potencial redox. De acuerdo con la Figura 60, el valor para el colector tionocarbamato, en la descarga de la molienda en ausencia de H_2O_2 , fue de 1.63 mg L^{-1} . Sin la adición del peróxido y al transcurrir los 8 min de flotación, éste aumenta a 2.19 mg L^{-1} , y dado que el ORP aumenta se puede asociar que este valor es dependiente del oxígeno disuelto. Al agregar el H_2O_2 , se obtuvo un valor de 0.16 mg L^{-1} Chen et al., (2014) reportan que el OD aumente ligeramente al añadir H_2O_2 durante la molienda, pero no es

significativo y este valor puede ser restaurado a través de la aireación de la celda durante la flotación.

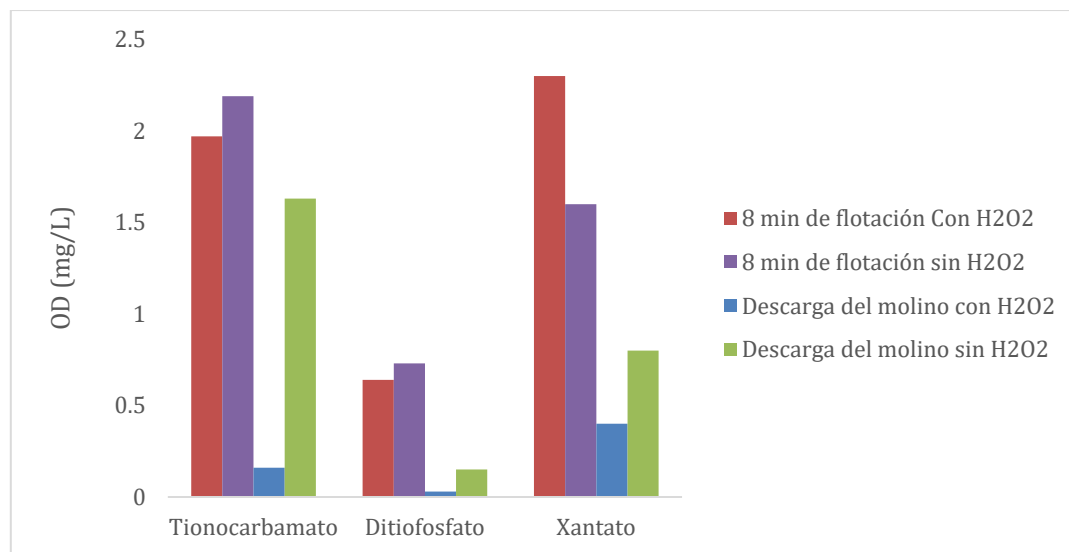


Figura 60. Oxígeno disuelto en la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación a pH 9 en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno con diferentes colectores

Para el caso del ditiofosfato con y sin H₂O₂, los valores en la descarga del molino son bajos siendo de 0.03 y 0.15 mg L⁻¹ respectivamente, al transcurrir los 8 min de flotación solo el valor aumentó a 0.64 mg L⁻¹ en presencia de peróxido, mientras que en ausencia subió a 0.73 mg L⁻¹. Esto demuestra que el valor del potencial redox no es dependiente del oxígeno disuelto en la pulpa, mientras que los valores del ORP con el uso de este colector están más asociados a los valores de pH.

El colector xantato en ausencia de H₂O₂ en la descarga del molino genera un valor de OD de 0.16 mg L⁻¹ y al transcurrir los 8 min de flotación aumentó a 1.16 mg L⁻¹, por el contrario, el ORP disminuyó, por lo que se descarta que sea dependiente del OD. En este caso el pH también disminuyó por lo que se asocia con el ORP, al usar el peróxido de hidrógeno el oxígeno disuelto en la pulpa de la descarga de la molienda es de 0.4 mg L⁻¹, al transcurrir los 8 min de flotación sube a 2.64 mg L⁻¹ lo que concuerda con el aumento del valor del ORP.

La recuperación tanto de cobre como de calcopirita tienen su mayor recuperación con el colector tionocarbamato tanto en ausencia como con presencia de H_2O_2 . Los colectores tionocarbamato presentan mayor resistencia a la hidrólisis que los xantatos, también mayor tiempo de vida y una selectividad frente a la ganga de sulfuros de hierro en soluciones alcalinas.

Fuerstenau et al., (1985) reportaron los productos de dimerización con el colector ditiofosfato, se mostraron bajas recuperaciones de hierro y cobre, donde se encontró que el ditiofosfatogeno, producto de la dimerización del ditiofosfato solo se forma a pH menor a 4 y que no se formará para valores de pH mayores a 6; dada esta característica, el ditiofosfato no coleccionará pirita en medio básico, formándose solo ditiofosfatos metálicos de cobre en presencia de calcopirita. Si se consideran los parámetros electroquímicos como el potencial redox, el ditiofosfato es más difícil de oxidar a su dímero que el xantato, este último tiene un potencial de oxidación de 150 mV, mientras que el ditiofosfato es de 443 mV. El potencial más alto medido usando este colector fue cercano a los 400 mV, por lo que el dímero no sería generado, lo que explica la baja recuperación de pirita y hierro en general. El cambio drástico mostrado en el pH puede ser una razón importante, ya que a valores más bajos la flotación de calcopirita se ve reducida, y este cambio explicaría la baja recuperación de cobre en general cuando se utiliza el colector ditiofosfato.

2.8 Efecto de la dosificación de peróxido de hidrógeno dentro del molino en presencia del colector tionocarbamato

La recuperación de cobre a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno mostró que la mejor recuperación se obtuvo para 300 g/t con 86.7%, mientras que la más baja fue de 80.18% cuando se usó una dosificación de 100 g/t. A excepción de esta dosificación, la tendencia en la recuperación de cobre es proporcional a la dosificación de peróxido de hidrógeno.

La máxima recuperación de hierro obtenida cuando se usó el peróxido fue de 44.14% para una dosificación de 600 g/t, mientras que la más baja que se obtuvo fue para 100 g/t. De la misma forma que con el cobre, a excepción de esta dosificación se muestra una tendencia

donde la recuperación de hierro es proporcional a la dosificación usada de peróxido, tal como se muestra en la Figura 61.

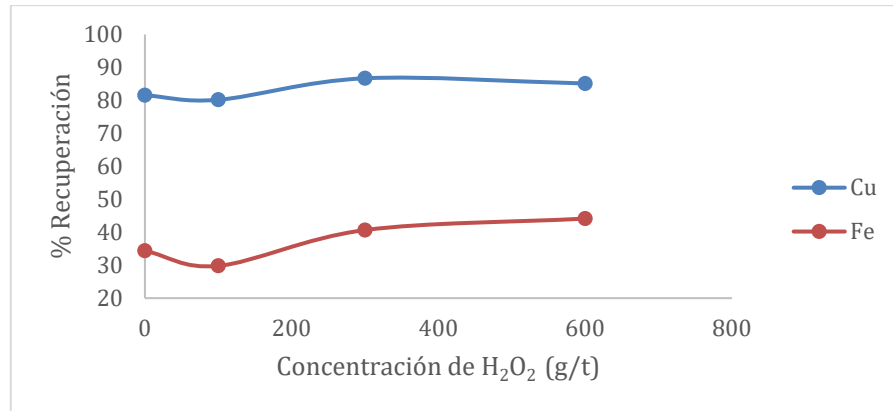


Figura 61. Recuperación de Cu y Fe a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno

La recuperación de calcopirita muestra una tendencia clara en la recuperación, la cual es proporcional a la dosificación del H₂O₂. La máxima recuperación obtenida es cuando se usa 300 g/t con 88% de recuperación, mientras que la recuperación más baja fue de 81 % cuando no se usó H₂O₂. En la dosificación máxima (600 g/t) de H₂O₂ hubo una disminución en la recuperación, esto puede ser debido a que, a partir de esta dosificación, la superficie del mineral está siendo oxidada generando especies hidrofílicas como sulfatos, o bien estas especies formaron una capa pasiva que evita que el colector se adsorba sobre la superficie.

La calcocita mostró un comportamiento similar a la recuperación general de cobre, la máxima recuperación de este mineral se obtuvo cuando no se añadió peróxido de hidrógeno en la molienda (75.5%), mientras que la recuperación más baja se obtuvo con la dosificación de 100 g/t. Para las concentraciones de 300 y 600 g/t la recuperación aumentó, aunque no lo suficiente para alcanzar la recuperación donde no se adicionó el H₂O₂.

La covelita, por su parte, mostró un comportamiento similar a la calcopirita, pero más abrupto. La máxima recuperación fue usando la dosificación de 300 g/t con un 86.5% y la más baja cuando no se agregó agente oxidante obteniendo un 47.76 % de recuperación. Cuando se usa la dosificación máxima la recuperación disminuye, para este caso puede ser lo mismo que con la calcopirita, se puede descartar la pérdida de la capacidad de colección

del colector, ya que la calcocita no se ve afectada por esto, sino más bien la disminución de la recuperación se debe a un cambio en la superficie mineral (Figura 62).

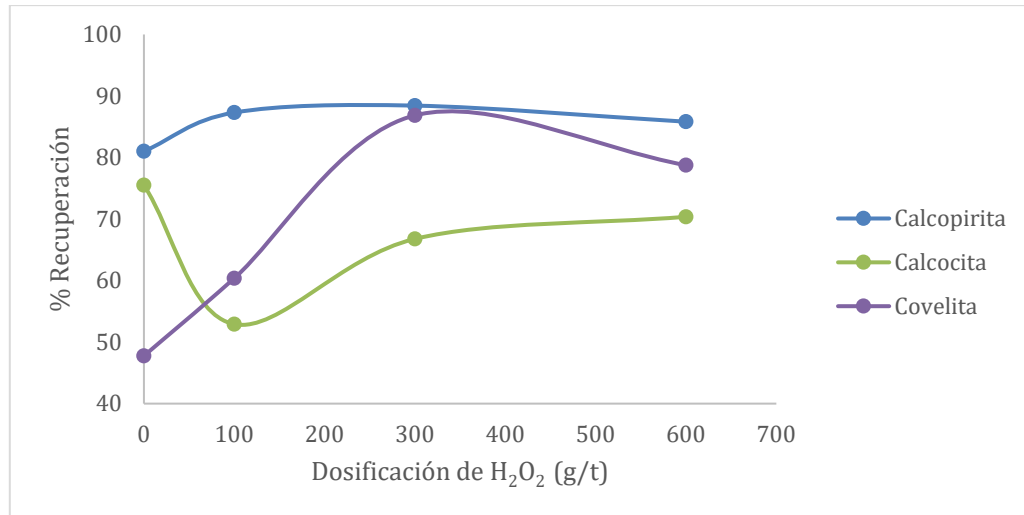


Figura 62. Recuperación de sulfuros de cobre a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno

La recuperación de pirita y de ganga no sulfurosa, de acuerdo con la Figura 63, mostraron la misma tendencia que la recuperación general de cobre y hierro, a excepción de la dosificación de 100 g/t. La recuperación de ganga no sulfurosa y de pirita aumenta proporcionalmente con respecto a la dosificación de H₂O₂. Para el caso de la pirita es contradictorio ya que se esperaría que la recuperación disminuyera inversamente proporcional a la dosificación del agente oxidante, pero esto podría deberse a que los potenciales de la pulpa alcanzados no son lo suficientes oxidativos para generar especies hidrofílicas como Fe(OH)₃ en la pirita, y, por el contrario, se están generando especies de azufre deficiente en metal o polisulfuros.

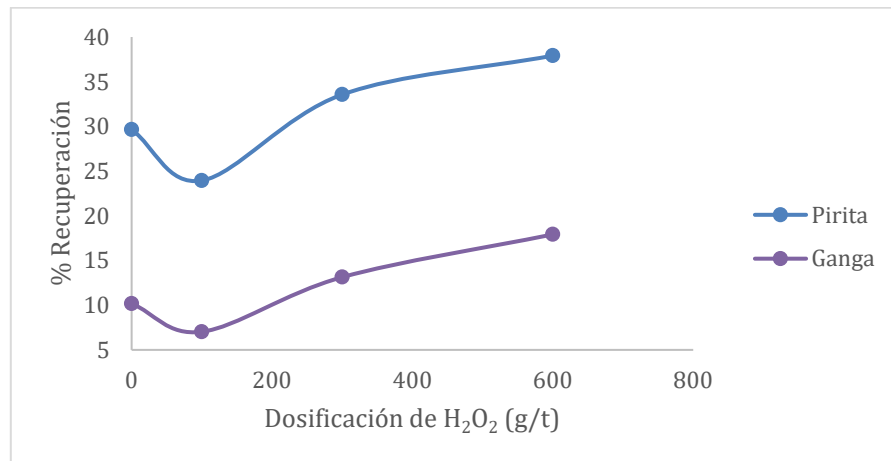


Figura 63. Recuperación de ganga no sulfurosa y sulfurosa a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno

El potencial de óxido-reducción exhibió una tendencia inversamente proporcional a la recuperación general de hierro y cobre. Cuando se añade 100 g/t de H₂O₂, el potencial en la descarga del molino aumenta a 322.3 mV, siendo el más alto. Para la dosificación de 300 g/t el potencial disminuye a 266.3 mV y en la dosificación máxima de 600 g/t baja ligeramente a 264 mV. Al transcurrir los 8 min de flotación, el potencial mostró la misma tendencia, diferenciándose en un aumento del potencial al transcurrir el tiempo en la celda (Figura 64).

Si se relaciona el potencial con la recuperación de cobre y hierro, se puede asumir que la recuperación de estos elementos depende del potencial alcanzado. En la dosificación de 100 g/t se logra un potencial más alto y a su vez la recuperación de hierro y cobre disminuye, mientras que al disminuir el potencial la recuperación aumenta.

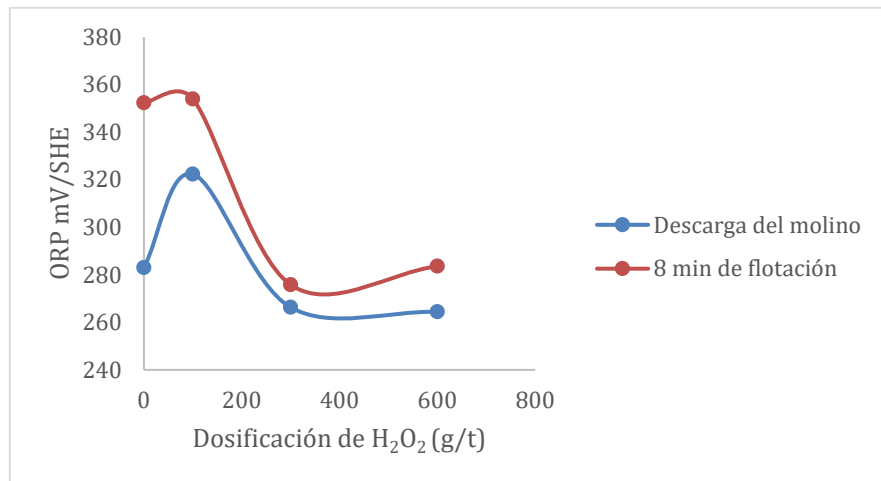


Figura 64. Efecto del H₂O₂ en el ORP en la descarga del molino y a los 8 min de flotación

Si ahora esto se relaciona con las especies minerales de cobre y los minerales tanto de ganga sulfurosa como no sulfurosa, se puede establecer que la recuperación de calcopirita y covelita no depende del potencial de la pulpa, pero si es dependiente de la dosificación de peróxido de hidrógeno. En contra parte a esto, la calcocita es afectada por el potencial, donde a potenciales altos su recuperación disminuye y a potenciales más bajos, pero positivos, su recuperación es maximizada. La recuperación de pirita y ganga no sulfurosa es notoria que está asociada al potencial de la pulpa, donde se muestra que a altos potenciales la recuperación disminuye, posiblemente por la generación de especies hidrofílicas tales como sulfatos e hidróxidos de hierro, los cuales podrían formar una capa pasivante.

El cambio en el pH muestra la Figura 65, no presentó un cambio notorio, este valor se mantuvo en la descarga del molino en un rango de 9.3–8.9, lo que indica que en las diferentes concentraciones usadas se producen reacciones diferentes. Para el caso de 0, 300 y 600 g/t, hubo un ligero aumento en el pH pasando de 9 a 9.3, 9.07 y 9.27 respectivamente, lo que está generando especies (OH⁻) y Fe(OH)₃ que incrementan el pH. En la dosificación de 100 g/t de agente oxidante ocurre lo contrario, siendo esto un cambio no muy grande, aunque se puede relacionar con el comportamiento de flotación de la calcocita, la cual muestra la misma tendencia que el pH pudiendo ser éste un factor en su comportamiento de flotación.

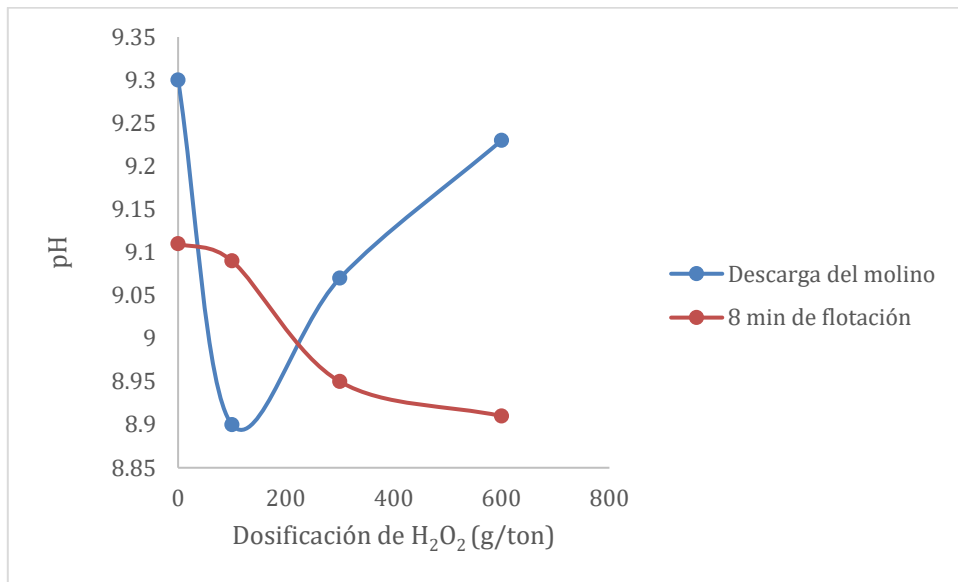


Figura 65. Efecto del peróxido de hidrógeno en el pH a la descarga del molino y a los 8 minutos de flotación

El oxígeno disuelto es una prueba de que, al usar un agente oxidante durante la molienda, existirán reacciones que lo consumen, ya que cuando no se agrega, el valor medido es más alto con respecto a los demás (Figura 66). El ORP al término del tiempo de flotación muestra la misma tendencia que el oxígeno disuelto (Figura 64), lo cual indica que estos valores son dependientes del oxígeno disuelto.

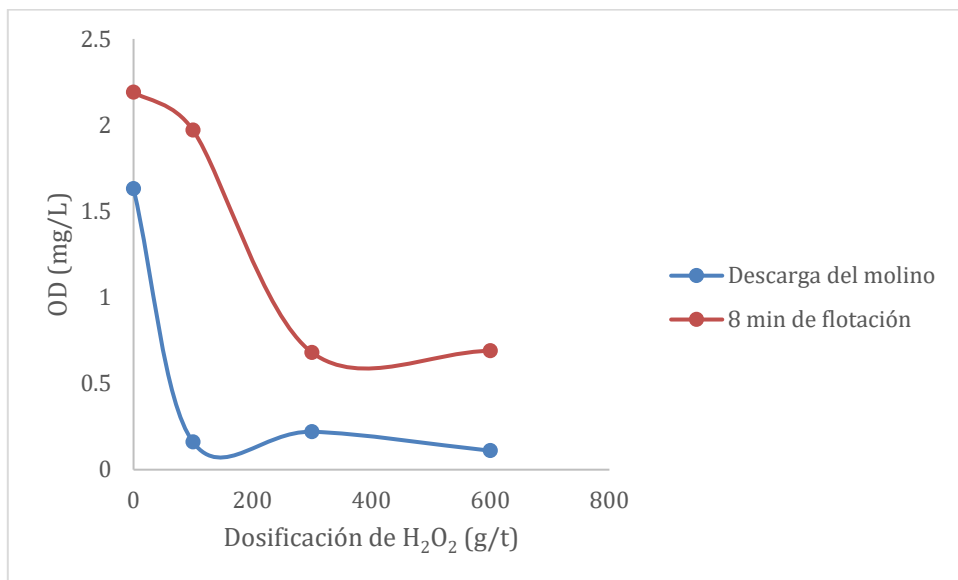


Figura 66. Efecto del peróxido de hidrógeno en el OD en la descarga del molino

El cambio de este valor muestra que conforme se incrementa la dosificación de H₂O₂, el oxígeno disuelto disminuye, lo que puede indicar que durante los 8 min de flotación se están generando reacciones que consumen este oxígeno, mientras que el pH no es afectado por este parámetro.

3 Desarrollo experimental y análisis del comportamiento electroquímico de pirita, calcopirita y medio de molienda en presencia y ausencia de Fe³⁺

3.1 Preparación de los electrodos de trabajo

Las muestras seleccionadas fueron pirita y calcopirita de pureza alta, las cuales fueron trozadas con un martillo para reducir su tamaño para construir los electrodos de trabajo. La muestra para el electrodo del medio de molienda fue tomada directamente de las bolas usadas en el molino. Para verificar que las muestras minerales y el medio de molienda cumplieran con un mínimo de 95% de pureza, se realizaron los análisis para determinar composición química y mineralógica mediante técnicas de absorción atómica, fluorescencia y difracción de rayos X.

Los análisis químicos de muestras minerales se efectuaron en equipo de espectrofotometría de absorción atómica Perkin-Elmer® modelo 3110, usando lámparas de cátodo hueco. Las muestras se redujeron a -200 mallas, se pesó una cantidad conocida y se disolvieron por la técnica del agua regia. El resultado del análisis químico de las muestras calcopirita y pirita se muestran en la Tabla 9, obteniéndose una ley de Cu de 26.6% y de 24.5 % para Fe. Para la pirita se obtuvo una ley de Fe de 40.8%, los otros elementos presentaron porcentajes muy bajos.

Tabla 9. Análisis químico de la muestra de calcopirita y pirita

Elemento	Pb (%)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Sb (%)	Mo (%)	Bi (%)	Insoluble (%)
Pirita	0.006 g t ⁻¹	0.12	0.033	40.8	0.1517	ND	0.004	ND	7
Calcopirita	0.22	26.6	0.095	24.5	ND	ND	ND	0.2484	0.85

ND: por debajo del límite de detección del equipo

El reconocimiento de las especies minerales se llevó a cabo por difracción de rayos X. Los análisis se realizaron bajo las siguientes condiciones: 2θ : 4° - 90° , step size de 0.2 con tiempo de step de 0.3 segundos, y un total de 21 minutos de duración. El límite de detección de esta técnica se encuentra en una concentración de 5%. Los difractogramas de la Figura 67 a y b muestran una alta pureza de minerales de pirita y calcopirita.

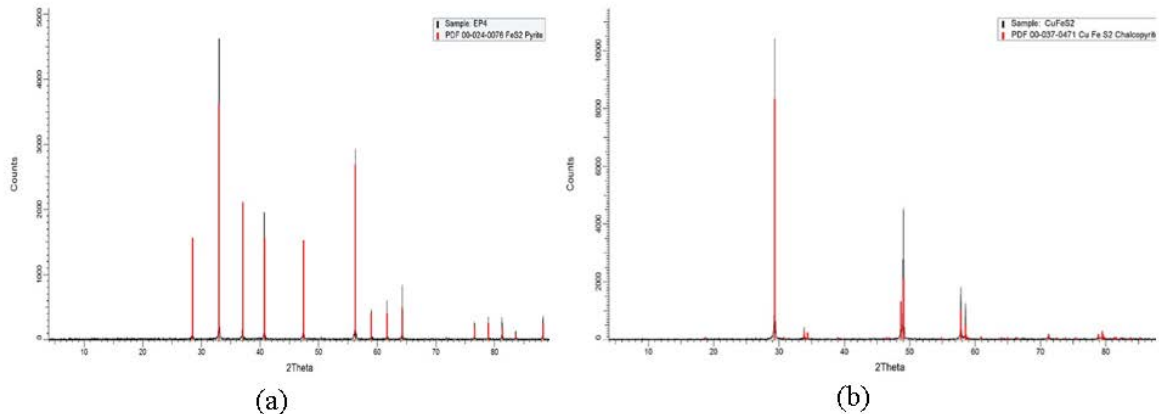


Figura 67. Espectros de difracción de rayos X. a) pirita y b) calcopirita

La composición química del medio de molienda se efectuó por fluorescencia de rayos X. El equipo utilizado es marca Olympus Delta Professional XRF Analyzer. Los análisis se efectuaron en la parte interna del medio y en la parte externa, como se muestra en la Figura 68.

Los resultados se muestran en la Tabla 10 y Tabla 11 donde se observa que más del 90 % de la composición del medio de molienda es hierro.

Tabla 10. Composición química del medio de molienda (medición interna)

Elemento	Fe	S	Cr	Si	Mn	Cu	Co	Ti	Mo	Zn	P
%	94.32	1.81	1.51	1.27	0.33	0.28	0.25	0.13	0.04	0.03	0.01



Figura 68. Forma de análisis en el equipo de fluorescencia de rayos X

Tabla 11. Composición química del medio de molienda (medición externa)

Elemento	Fe	S	Cr	Si	Mn	Cu	Co	Ti	Mo	Zn	P	Al	Pb
%	92.85	1.055	1.32	2.31	0.334	0.314	0.41	0.039	0.043	0.276	0.017	0.98	0.053

Los electrodos de pirita y calcopirita para los estudios electroquímicos se construyeron desbastando la muestra mineral con papel abrasivo con tamaños de grano número 120 dándoles formas rectangulares, con las dimensiones siguientes: pirita con un área de 1.76 cm² y calcopirita de 3.8 cm². Para el medio de molienda se usó una cortadora de disco y se desbastó un área para eliminar deformidades y conseguir 3.63 cm². Los tres electrodos, para el estudio de cada uno de ellos, se conectaron a un cable de cobre usando un pegamento conductor de plata y se montaron en resina epóxica no conductora, como se muestra en la Figura 69 donde (a) y (b) son el medio de molienda, (c) y (d) pirita y (e) el electrodo de calcopirita.

3.2 Comportamiento anódico y catódico de calcopirita, pirita y medio de molienda

Los estudios electroquímicos tales como potenciales en reposo y voltamperogramas lineales se realizaron en el mismo potenciostato descrito en el capítulo anterior. Para determinar el comportamiento anódico y catódico de calcopirita, pirita y el medio de molienda se realizaron mediciones de potenciales en reposo. Estas mediciones fueron llevadas a cabo en función del tiempo a valores de pH de 4.78, 5.58 y 10 en presencia y ausencia de iones Fe³⁺ introducidos como sulfato férrico 0.1819×10⁻³ mol L⁻¹.

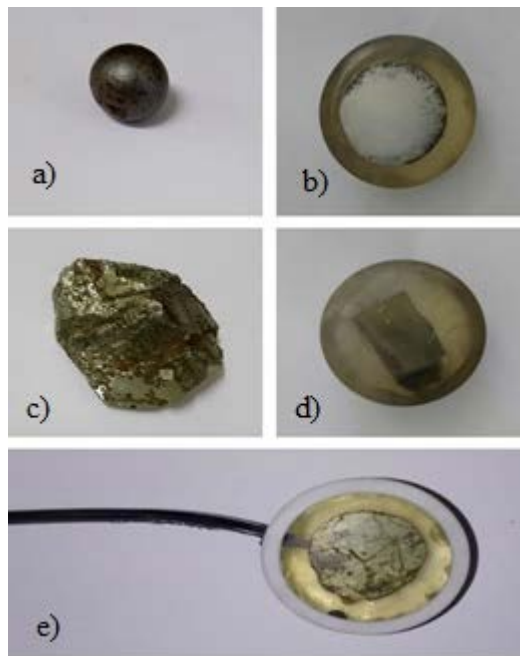


Figura 69. Electroodos de trabajo. b) medio de molienda, d) pirita y e) calcopirita

Esta concentración fue determinada a partir de la técnica de extracción con EDTA durante una molienda de 5 min del mineral de trabajo en la que se obtuvo una granulometría de 51% –200 mallas. Como electrolito soporte se usó NaNO_3 0.1 mol L^{-1} , y las mediciones fueron referenciadas al electrodo estándar de hidrogeno.

En la Figura 70 se muestra gráficamente el comportamiento del potencial en reposo de los electrodos de trabajo medido durante 60 min. Los valores de pH de 4.78, durante los primeros 5 min muestran que el potencial de reposo de los minerales se incrementa ligeramente en presencia y ausencia de iones férricos; y a un mayor tiempo, los potenciales se mantienen constantes. A pH de 5.58 se presenta el mismo fenómeno durante los primeros 5 min, posteriormente se observa una separación en los valores de potencial entre pirita y calcopirita, conforme avanza el tiempo la diferencia entre los potenciales se hace más notoria, sobre todo en presencia de Fe^{3+} . A pH de 10 en ausencia y presencia de iones Fe^{3+} la separación de pirita y calcopirita se incrementa.

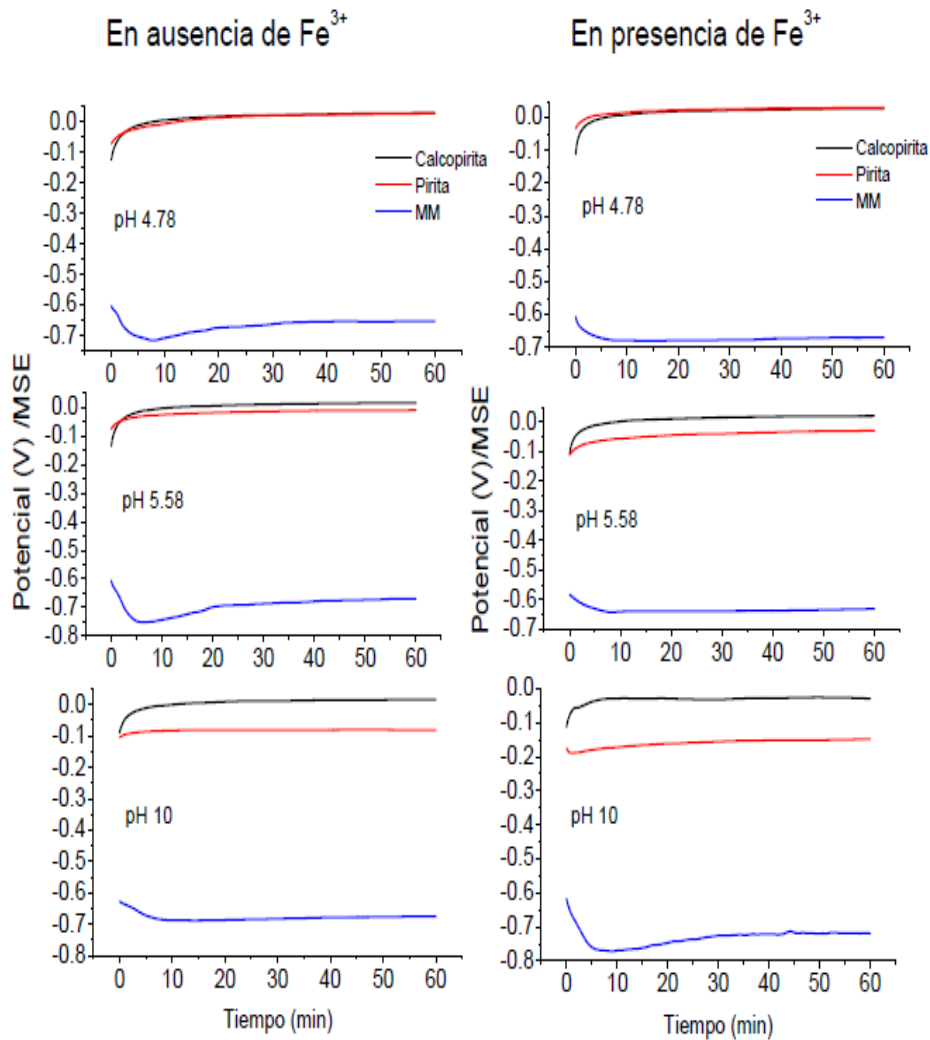


Figura 70. Comportamiento del potencial en reposo de calcopirita, pirita y medio de molienda en función del tiempo

Los potenciales de reposo obtenidos con el medio de molienda en ausencia y presencia de iones Fe³⁺ son reductores y no muestran marcadas diferencias entre sí en todas las pruebas analizadas; su comportamiento se considera anódico. En el caso de la calcopirita los potenciales en reposo se ubican en una zona menos negativa y lejana a la del medio de molienda; en ausencia y presencia de hierro, los potenciales obtenidos a los diferentes valores de pH son muy cercanos entre sí y solo varían ligeramente cuando se adiciona hierro a pH de 10; el comportamiento de la calcopirita se considera catódico. En relación con la pirita, se observa variabilidad en los potenciales obtenidos a los diferentes valores de pH: a pH de 4.78 su comportamiento es semejante al de la calcopirita y a medida que se incrementa los

potenciales cambian hacia zonas más negativas separándose del sulfuro de cobre; este comportamiento se incrementa cuando se adiciona iones Fe^{3+}

+. Por lo tanto, la pirita con un valor de potencial en reposo más bajo que la calcopirita, pero más alto que el medio de molienda, desarrolla un potencial anódico intermedio.

Los valores de potencial en reposo reportados en la Tabla 12 indican los valores alcanzados para 60 min.

Tabla 12. Potenciales en reposo en V (SHE) de medio de molienda, calcopirita y pirita

pH	Medio de molienda		Calcopirita		Pirita	
	Sin Fe	Con Fe	Sin Fe	Con Fe	Sin Fe	Con Fe
4.78	-0.652	-0.669	0.029	0.028	0.027	0.030
5.58	-0.632	-0.671	0.020	0.017	-0.029	-0.008
10	-0.675	-0.719	0.017	-0.029	-0.081	-0.149

3.3 Determinación de la corriente galvánica y zonas de pasivación producida entre pirita y calcopirita con el medio de molienda

Con el fin de determinar la interacción galvánica entre calcopirita, pirita y medio de molienda, así como posibles zonas de pasivación, se realizaron voltamperogramas lineales a distintos valores de pH. Los barridos de potencial se iniciaron hacia direcciones positiva y negativa en un rango de 1 a -1. V para los tres electrodos con velocidades de barrido de 20 mV/s y 50 mV/s. La Figura 71 muestra los voltamperogramas lineales efectuados a 20 mV/s, bajo las condiciones ya señaladas. Las líneas azules corresponden al medio de molienda, las verdes a la calcopirita y las rojas a la pirita.

Las líneas para el acero a un pH de 4.78 presenta una zona de pasivación a un potencial de 0.44 V en la rama anódica, donde se aprecia un pico, El mismo comportamiento se aprecia para un pH de 5.58, la zona de pasivación para el medio de molienda comienza a partir de 0.52 V.

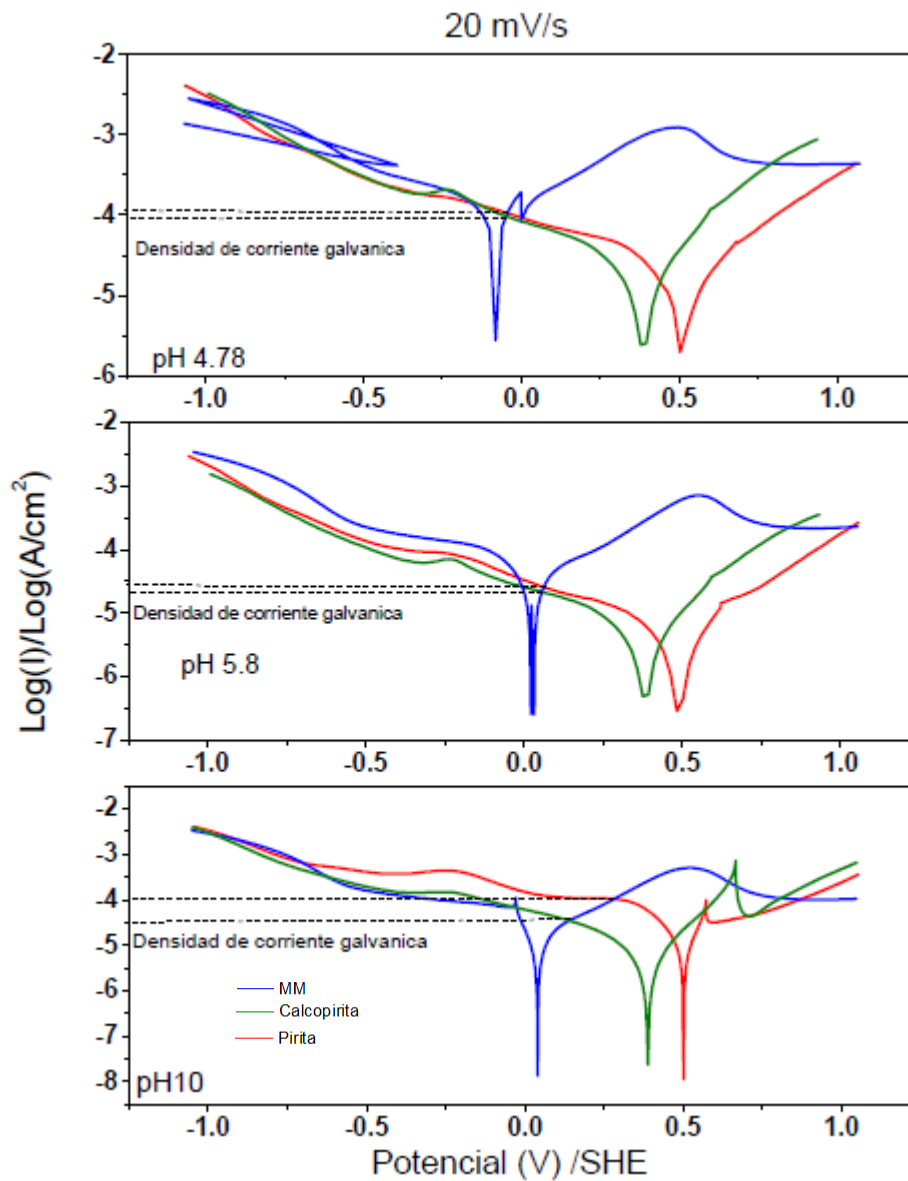


Figura 71. Voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 20 mV/s con y sin hierro. Líneas azules: medio de molienda; Líneas verdes; calcopirita; Líneas rojas: pirita

A un pH de 10 se mostró la misma tendencia en el comportamiento del medio de molienda, la zona de pasivación comenzó en el potencial de 0.495 V, en la rama anódica se mostró un rango donde hay una disminución del valor de la corriente en un rango de potencial de 0.65 a 0.689 V.

La Figura 72 muestra los voltamperogramas lineales efectuados a 50 mV/s, a diferentes valores de pH. El comportamiento de los tres electrodos es semejante al observado a 20 mV/s. Para un pH de 4.78, la rama anódica del medio de molienda muestra un pico que representa un proceso de pasivación en un potencial de 0.56 V,

Para un pH de 10, en el caso del medio de molienda se observó la misma respuesta de pasivación a un potencial de 0.676 V. En el caso de la calcopirita no se observan zonas de pasivación y en la rama anódica del medio de molienda 0.57 a 0.84V, estos resultados son similares a lo que reporta Azizi et al. (2013) donde reporta que siempre se formaran regiones o zonas de actividad, pasivación y transpasivacion tanto para los dos minerales como para el medio de molienda que son debido al $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en las condiciones presentadas en este trabajo como en las reportadas por Azizi et al. (2013) los iones ferrosos son liberados en la pulpa como resultado de la oxidación anódica del medio de molienda.

Mediante el uso de diagramas de Eh vs pH para calcopirita y pirita se identificaron las especies que corresponden a cada pico registrado. Los picos mostrados en los voltamperogramas por parte del medio de molienda, Figura 72, se identificó $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en el caso de las curvas de calcopirita se debe a una pasivación por parte de Cu^0 y su disolución, en el caso de la pirita los picos correspondientes se deben a $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Para el cálculo de la I_g se consideraron los voltamperogramas de la Figura 72 en las cuales se traza la intersección de rama anódica del medio de molienda con las ramas catódicas de la pirita y calcopirita. Los resultados de la intensidad de corriente galvánica se calculan aplicando el antilogaritmo de la intersección. La Tabla 13 muestra los resultados para calcopirita y pirita con el medio de molienda. Los valores de la I_g obtenida a partir de las voltamperometrías, muestran que los valores más altos se obtuvieron entre el medio de molienda y pirita.

Tabla 13. Corriente asociada a la interacción entre mineral y medio de molienda ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

pH	Calcopirita		Pirita	
	20 mV s ⁻¹	50 mV s ⁻¹	20 mV s ⁻¹	50 mV s ⁻¹
4.78	49.03	179.5	34	95.9
5.58	92.8	163.6	70.1	81.9
10	84.7	134.6	105.1	173.9

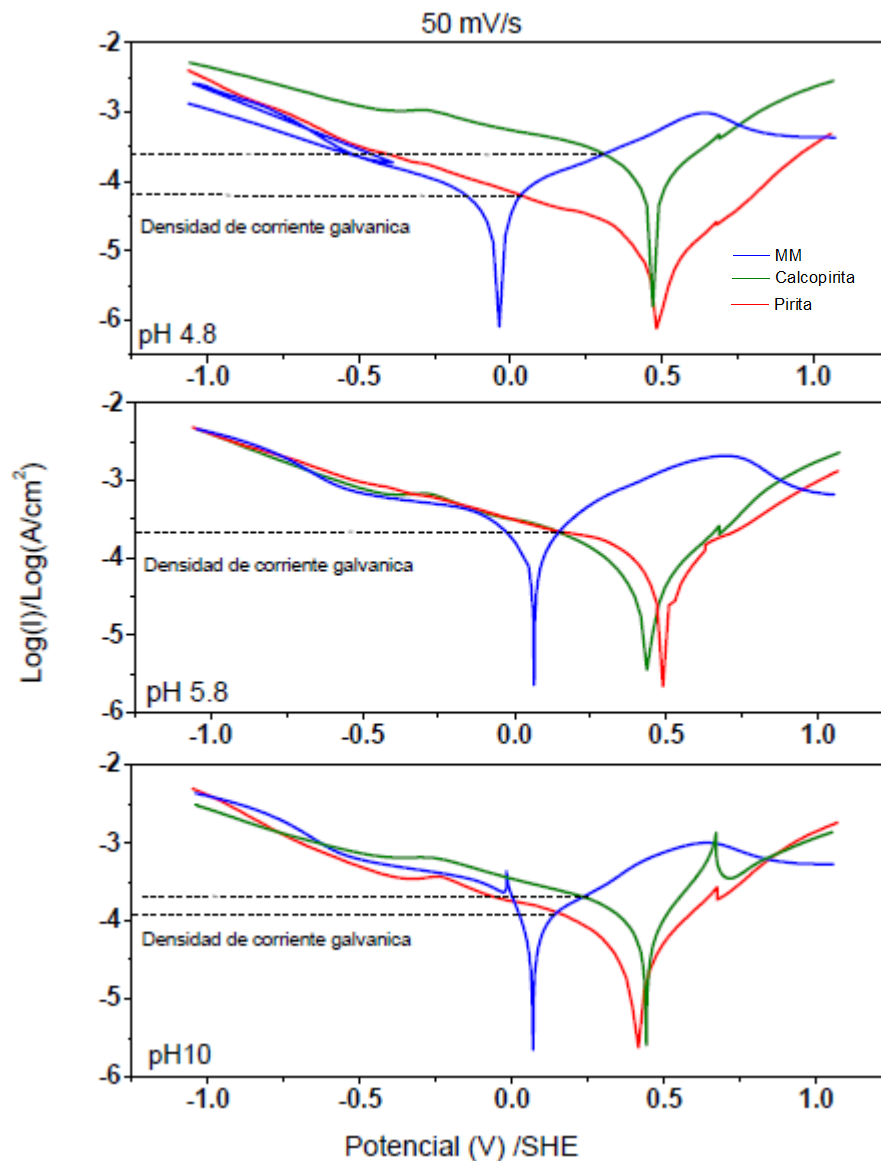


Figura 72. Voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 50 mV/s con y sin hierro. Líneas azules: medio de molienda; Líneas verdes: calcopirita; Líneas rojas: pirita

El modelo de interacción galvánica presentado en la figura (5) que ocurre entre el medio de molienda y sulfuros, para este caso con calcopirita y pirita y que de acuerdo con lo establecido por Pozzo et al. (1990), el medio de molienda bajo las condiciones funciona como ánodo debido a que su potencial de reposo fue más bajo y la calcopirita actúa como cátodo, mientras que la pirita funciona con un comportamiento anódico intermedio.

Conclusiones

La importancia de este trabajo se centró en dos partes: el uso del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y su función para controlar el valor del potencial redox con diferentes colectores, así como el efecto de mejora en la recuperación de cobre y en la oxidación de las especies minerales como calcopirita cobres secundarios y el uso del valor de potencial de cruce entre las ramas anódicas y catódicas como apoyo para mejorar la interpretación de resultados a problemas comunes como lo es la contaminación de hierro dentro de un molino pero que tienen un impacto crucial en la respuesta de flotabilidad de minerales de cobre y hierro. A partir de este estudio se concluye lo siguiente:

1. El uso del peróxido de hidrógeno como agente oxidante en molienda sin adición de colector puede generar una sobreoxidación de calcopirita y pirita ya que se obtuvieron resultados con baja flotabilidad debido a las especies de Fe^{3+}
 2. La dosificación de peróxido de hidrógeno es un factor importante, ya que dependiendo de la dosificación y dependiendo del colector, se pueden lograr diferentes valores del cual puede depender los valores del ORP y OD.
 3. El uso de peróxido de hidrogeno en presencia de colector xantato en la etapa de molienda con calcopirita y pirita puede generar reacciones que impiden lograr las condiciones oxidantes necesarias para que se lleve a cabo la adsorción del colector en los sulfuros de cobre, ya que no alcanza el potencial de 120~130 mV requerido para la formación de dixantógeno.
 4. El uso del H_2O_2 en la molienda han demostrado que el potencial de la pulpa es un factor determinante en la respuesta de la flotabilidad de sulfuros de cobre, ya que propicia el potencial suficiente para la flotación de cobre y en presencia del colector tionocarbamato ayuda a mejorar la recuperación de Cu, estableciendo un rango de 260 a 280 mV dentro del cual se obtuvieron recuperaciones de Cu por arriba del 85% con una dosificación de 300 g/t.
- El potencial de reposo mostró una tendencia a disminuir el valor para los tres electrodos cuando hay presencia de hierro, esto indica que se vuelve más reactivo en conjunto con el efecto del pH estos valores se hacen más negativos.

- Las zonas altas de potencial en las curvas de oxidación para el hierro coinciden que ocurrirá una pasivación para el hierro proveniente del medio de molienda a valores de p H de 5.6 y 10, mientras que para los otros minerales se tienen que identificar las zonas de potencial en las que se generan zonas de pasivación y transpasivación.
- El valor calculado de la corriente galvánica indica que el pH es un factor influyente para esta interacción, y que la velocidad de disolución del hierro entre mayor sea el pH, mayor será la disolución de hierro, por lo que la reacción con los minerales de pirita y calcopirita será más fuerte y habrá mayor interferencia en la etapa de flotación.
- Los diagramas de Evans y las diferentes permitieron encontrar las zonas de potencial donde ocurre una pasivación de los diferentes materiales y así poder evitarlas desde la molienda manteniendo un control del ORP a fin de evitar que los reactivos en la flotación no puedan reaccionar de la manera adecuada.

Bibliografía

- Adam, K. y Iwasaki, I., 1984. Pyrrhothite-grinding media interaction and its effect on floatability at different applied potentials. *Miner. Metall. Process*, pp. 81-87.
- Allahkarami, E., Zarepoor, A. y Rezai, B., 2014. Studies of grinding media corrosion from galvanic interaction on galena flotation. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, pp. 29-34.
- Allison, S. A., Goold, L. A., Nicol, M. J. y Granville, A., 1972. A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials. *Metallurgical Transactions*, 3(10), pp. 2613-2618.
- Azizi, A., Shafaei, S. Z. y Noaparast, M. K. M., 2013. Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite with low alloy and high carbon chromium steel ball. *Journal of Chemistry*.
- Bard, A. J. y Faulkner, L. R., 2001. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd edition ed. New York: Wiley.
- Bowden, J. L. y Young, C. A., 2016. Xanthate chemisorption at copper and chalcopyrite surfaces. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 503-508.
- Bruckard, W. J., Sparrow, G. J. y Woodcock, J. T., 2011. A review of the effect of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 1-13.
- Buckley, A. N. y Woods, R., 1984. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite. *Australian Journal of Chemistry*, pp. 2403-2413.
- Cabrera Tejada, J. M., 2007. *Adsorción de Colectores Xantato y Tionocarbomato y del Depresor Orgánico Dextrina en la Interfase Calcopirita/Solución Acuosa: Su Efecto en la Mojabilidad y Flotabilidad de la Calcopirita*. San Luis Potosí, México: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Chander, S., 1985. Oxidation/Reduction effects in depression of sulphide minerals - a review. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2(1), pp. 26-35.
- Chander, S., 2003. A brief review of pulp potentials in sulfide flotation. *Int. J. Miner. Process.*, pp. 141-150.
- Chandra, A. P. y Gerson, A. R., 2009. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanism for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 97-110.
- Chen, X., Hu, Y., Peng, H. y Cao, X., 2015. Degradation of ethyl xanthate in flotation residues by hydrogen peroxide. *Journal of Central South University*, pp. 495-501.
- Chen, X., Seaman, D., Peng, Y. y Bradshaw, D., 2014. Importance of oxidation during regrinding of rougher flotation concentrates with high content of sulfides. *Minerals Engineering*, pp. 165-172.
- Chimonyo, W., Wiese, J., Corin, K. y O'Connor, C., 2017. The use of oxidising agents for control of electrochemical potential in flotation. *Minerals Engineering*, 1 August, Volumen 109, pp. 135-143.
- Davenport, W. G., King, M. y Schlesinger, M., 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*. Kidlington, Oxford: Elsevier Science Ltd.
- F. Nava-Alonso, T. Pecina-Treviño, r. p.-g. and a. u.-s. (2002). Pulp potential control in flotation: the effect of hydrogen peroxide addition on the extent of xanthate oxidation. *canadian metallurgical quarterly*, 41, 391-398.
- Fairthorne, G., Fornasiero, D. y Ralston, J., 1997. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 31-48.
- Fernandez, M. A., Edwards, R. J. y Williams, K. P., 1991. *Laboratory investigations of enhanced copper flotation at the Sotiel complex sulfide concentrator*. Argyropoulos, S.A., Dobby, G. C..
- Fontana, M. G. y Greene, N. D., 1978. *Materials science and engineering series*. USA: McGraw-Hill Inc..
- Forssberg, K. S. E., Subrahmanyam, T. V. y Nilsson, L. K., 1993. Influence of grinding method on complex sulfide ore flotation: a pilot plant study. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 157-175.
- Fuerstenau, M. C., 1976. *Flotation: A. M. Gaudin memorial volume*. California, USA: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers.
- Fuerstenau, M. C., Jamenson, G. y Noor, R., 2007. *Froth Flotation: A century of innovation*. Littleton, CO, USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Fuerstenau, M. C., Miller, J. D. y Kuhn, M. C., 1985. *Chemistry of Flotation*. New York: SME.

- Gardner, J. R. y Woods, R., 1979. An electrochemistry investigation of the natural floatability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 1-16.
- Gonçalves, K. L. C., Andrade, V. L. L. y Peres, A. E. C., 2003. The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore. *Minerals Engineering*, pp. 1213-1216.
- Grano, S., 2009. The critical importance of the grinding environment of fine particle recovery in flotation. *Minerals Engineering*, pp. 386-394.
- Guo, H. y Yen, W.-T., 2003. Pulp potential and floatability of chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 16(3), pp. 247-256.
- Heyes, G. W. y Trahar, W. J., 1977. The natural floatability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 4(4), pp. 317-344.
- Huang, G. y Grano, S., 2005. Galvanic interaction of grinding media with pyrite and its effect on flotation. *Minerals Engineering*, pp. 1152-1163.
- Huang, G. y Grano, S., 2005. Galvanic interactions between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 182-197.
- Huang, G., Grano, S. y Skinner, W., 2006. Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: part II. Effect of grinding on flotation. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 198-213.
- Jadavi, A., 2013. *Sulphide mineral flotation - a new insight into oxidation mechanisms*. Sweden: Lulea University of Technology.
- Johnson, N. W., 2006. Liberated 0-10 mm particles from sulphide ores, their production and separation: recent developments and future needs. *Mineral Engineering*, pp. 666-674.
- Jones, C. F., Lecount, S. S. R. S. C. y White, T. J., 1992. Compositional and structural alteration of pyrrhothite surfaces in solution: XPS and XRD studies. *Applied Surface Science*, pp. 65-85.
- Jones, M. H., 1991. Some recent developments in the measurement and control of xanthate, perxanthate, sulphide, and redox potential in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 33(1-4), pp. 193-205.
- Leppinen, J. O., Hintikka, V. V. y Kalapudas, R. P., 1998. Effect of electrochemical control on selective flotation of copper and zinc from complex ores. *Minerals Engineering*, pp. 39-51.
- Li, Y., Chen, J., Kang, D. y Guo, J., 2012. Depression of pyrite in alkaline medium and its subsequent activation by copper. *Minerals Engineering*, pp. 64-69.
- López Valdiviezo, A., Sánchez López, A. A. y Song, S., 2005. On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 77, pp. 154-164.
- Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K. y Fuerstenau, M. C., 2007. Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system. *Minerals Engineering*, pp. 670-674.
- Martin, C. J., McIvor, R. E., Finch, J. A. y Rao, S. R., 1991. Review of the effect of grinding media on flotation of sulfide minerals. *Minerals Engineering*, pp. 121-132.
- Mitchell, T. K., Nguyen, A. V. y Evans, G. M., 2005. Heterocoagulation of chalcopyrite and pyrite minerals in flotation separation. *Advances Colloid Interface Science*, pp. 227-237.
- Monte, M. B. M., Lins, F. F. y Oliveira, J. F., 1997. Selective flotation of gold from pyrite under oxidizing conditions. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 51, pp. 255-267.
- Nowak, P., Laajalehto, K. y Kartio, I., 2000. A flotation related X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxidation of galena. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 447-460.
- Pecina-Treviño, O. E. T., Uribe-Salas, A., Nava-Alonso, F. y Pérez-garibay, R., 2003. On the sodium-diisobutyl dithiophosphinate (Aerophine 3418A) interaction with activated and uactivated galena and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 201-217.
- Peng, Y., 2003. Grinding environment studies in the control of oxidation and interactions between sulphide minerals and grinding media.
- Peng, Y. y Grano, S., 2010. Effect of grinding media on the activation of pyrite flotation. *Minerals Engineering*, pp. 600-605.
- Peng, Y., Grano, S., Fornasiero, D. y Ralston, J., 2003. Control fo grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 67-82.

- Peng, Y., Wang, B. y Gerson, A., 2012. The effect of electrochemical potential on the activation of pyrite by copper and lead ions during grinding. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 141-149.
- Pozzo, R. L., Malicsi, A. S. y Iwasaki, I., 1990. Pyrite-pyrrothite grinding media contact and its effect on flotation. *Mining, Metallurgy y Exploration*, pp. 16-21.
- Rao, M. Y. y Natarajan, K., 1990. Studies on chalcopyrite ore grinding with respect to ball wear and effect on flotation. *Minerals and Metallurgical Processing*, pp. 735-737.
- Rao, S. R., 1991. Proc. Copper 91. En: *Cobre 91 International Symposium*. New York: Pergamon Press, pp. 101-116.
- Rao, S. R. y Finch, J. A., 1988. Galvanic interaction studies on sulphide minerals. *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science*, pp. 253-259.
- Rao, S. R., Labonté, G. y Finch, J., 1992. Electrochemistry in the plant. En: M. K. A. Mavros P., ed. *Innovations in Flotation Technology*. Springer, Dordrecht: NATO ASI Series, pp. 57-100.
- Rao, S. R., Moon, K. S. y Leja, J., 1976. Effect of grinding media on the surface reactions and flotation of heavy metal sulphides.. En: M. Fuerstenau, ed. *Flotation A.M. Gaudin Memorial*. New York: AIME, pp. 509-527.
- Ross, V. E. y Van Deventer, J. S. J., 1985. The interactive effects of the sulphide ion, pH and dissolved oxygen on the flotation of chalcopyrite and galena from Black Mountain ore. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, 85(1), pp. 13-21.
- Rumball, J. A. y Richmond, G. D., 1996. Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 1-20.
- Sanchez López, A. A., 2007. *Efecto de la Oxidación de la Superficie Pirita en la Adsorción de Colector Xantato y Depresor Dextrina en la Interface Pirita-Solución Acuosa: Relevancia en la Flotación de Pirita*. Tesis de Doctorado en ingeniería de Minerales ed. San Luis Potosí, México: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Senior, G. D. y Trahar, W. J., 1991. The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, pp. 321-341.
- Smart, R. S. C., 1991. Surface layers in base metal sulphide flotation. *Minerals Engineering*, pp. 891-909.
- Smith, L. K., Davey, K. J. y Bruckard, W. J., 2012. *The use of pulp potential control to separate copper and arsenic - an overview based on selected case studies*. New Delhi, India, International Mineral Processing Congress.
- Sun, Z. y Forsling, W., 1997. The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution. *Minerals Engineering*, Volumen 10, pp. 389-400.
- Vizcarra, T. G., Harmer, S. L. W. E. M., Johnson, N. W. y Manlapig, E. V., 2011. The influence of particle shape properties and associated surface chemistry on the flotation kinetics of chalcopyrite. *Minerals Engineering*, pp. 807-816.
- Wang, D., 1992. Potential adjustment of sulphide mineral and collectorless flotation. En: *New development of flotation theory*. Beijing: Science Press, pp. 79-114.
- Wills, B. A. y Napier-Munn, T. J., 2006. *Mineral Processing Technology*. Amsterdam: Elsevier Science y Technology Books.
- Woods, R., 2003. Electrochemical potential controlling flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), pp. 151-162.
- Woods, R., Young, C. A. y Yoon, R. H., 1990. Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh-pH diagrams or the copper/water/xanthate and chalcocite/water/xanthate systems. *International Journal of Mineral Processing*, 30(1-2), pp. 17-33.
- Yelloji rao, M. K. y Natarajan, K. A., 1988. Electrochemical aspects of grinding media-mineral interaction on sulphide flotation. *Bulletin of Materials Science*, pp. 411-422.
- Yuan, X.-M., Palsson, B. I. y Forssberg, K. S. E., 1996. Flotation of a complex sulphide ore I. CuZn selectivity control by adjusting pulp potential with different gases. *International Journal of Mineral Processing*, 46(3-4), pp. 155-179.
- Yuan, X.-M., Palsson, B. I. y Forssberg, K. S. E., 1996. Flotation of a complex sulphide ore II. Influence of grinding environments on CuFe sulphide selectivity and pulp chemistry. *International Journal of Mineral Processing*, 46(3-4), pp. 181-204.

Zheng, X. y Manton, P., 2010. A potential application of collectorless flotation in a copper/gold operation. *Minerals Engineering*, 23(11-13), pp. 895-902.

Zhen, X. C. A. y Manton, P., 2009. *Tefler train 1 copper flotation circuit reconfiguration*. Adelaide, Australia, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, p. 233.

Anexos

Anexo 1. Balances metalúrgicos de las diferentes pruebas de flotación

1. Balance metalurgico a diferentes tiempos de molienda

52%-200 M			Leyes %		Recuperació		Contenidos		leyes		Recup acum	
Producto	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Primario	43.0	4.4	1.9	22.8	9.8	23.2	0.1	1.0	1.9	22.8	9.8	23.2
Agotativo	28.6	2.9	1.6	13.5	5.5	9.1	0.0	0.4	1.8	19.1	15.3	32.4
colas	914.5	92.7	0.8	3.1	84.7	67.6	0.7	2.9	0.8	3.1	100.0	100.0
	986.2	100.0	0.9	4.3	100.0	100.0						

80%-200 M			Leyes %		Recuperació		Contenidos		leyes		Recup acum	
Producto	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Primario	76.6	8.0	2.2	20.0	19.2	36.9	0.2	1.6	2.2	20.0	19.2	36.9
Agotativo	34.5	3.6	1.8	11.8	7.4	9.8	0.1	0.4	2.1	17.5	26.6	46.7
colas	849.7	88.4	0.7	2.6	73.4	53.3	0.7	2.3	0.7	2.6	100.0	100.0
	960.9	100.0	0.9	4.3	100.0	100.0						

100%-200 M			Leyes %		Recuperació		Contenidos		leyes		Recup acum	
Producto	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Primario	98.9	9.9	3.9	26.8	49.0	59.9	0.4	2.7	3.9	26.8	49.0	59.9
Agotativo	62.2	6.2	3.5	9.0	27.6	12.6	0.2	0.6	3.7	19.9	76.6	72.5
colas	838.9	83.9	0.2	1.5	23.4	27.5	0.2	1.2	0.2	1.5	100.0	100.0
	1000.00	100.00	0.79	4.43	100	100						

2. Balance metalurgico a diferentes concentraciones de H2O2 en el molino usando xantato como colector

100 g/t H₂O₂

Tiempo (seg)	peso, g	geso, %	Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	49.9	5.0	5.5	37.7	31.6	43.7	0.3	1.9	5.5	37.7	31.6	43.7
120	21.0	2.1	6.2	25.6	15.0	12.5	0.1	0.5	5.7	34.1	46.7	56.1
240	25.8	2.6	3.8	15.3	11.3	9.2	0.1	0.4	5.2	29.1	58.0	65.3
480	9.0	0.9	1.8	7.1	1.8	1.5	0.0	0.1	4.9	27.2	59.8	66.8
colas	894.2	89.4	0.4	1.6	40.2	33.2	0.3	1.4	0.4	1.6	40.2	33.2
	1000	100	0.87	4.31	100.0	100.0	0.87	4.31				

300 g/t H₂O₂

Tiempo (seg)	peso, g	geso, %	Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	52.7	5.3	4.7	36.7	28.4	46.4	0.2	1.9	4.7	36.7	28.4	46.4
120	19.0	1.9	6.8	24.6	14.8	11.2	0.1	0.5	5.3	33.5	43.1	57.5
240	25.1	2.5	4.5	13.3	12.9	8.0	0.1	0.3	5.1	28.3	56.1	65.5
480	38.4	3.8	1.9	5.7	8.3	5.2	0.1	0.2	4.2	21.9	64.4	70.8
colas	864.8	86.5	0.4	1.4	35.6	29.2	0.3	1.2	0.4	1.4	35.6	29.2
	1000	100	0.87	4.17	100.0	100.0	0.87	4.17				

600 g/t H₂O₂

Tiempo (seg)	peso, g	geso, %	Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	27.7	2.8	5.4	22.8	18.2	14.8	0.1	0.6	5.4	22.8	18.2	14.8
120	50.4	5.0	4.4	33.1	27.0	39.0	0.2	1.7	4.8	29.4	45.3	53.8
240	25.4	2.5	3.6	14.5	11.2	8.6	0.1	0.4	4.5	25.8	56.4	62.4
480	31.3	3.1	2.0	7.9	7.6	5.8	0.1	0.2	3.9	21.6	64.1	68.2
colas	865.3	86.5	0.3	1.6	35.9	31.8	0.3	1.4	0.3	1.6	35.9	31.8
	1000	100	0.82	4.27	100.0	100.0	0.82	4.27				

3. Balance metalurgico con H₂O₂ en la celda de flotación usando xantatoc omo colector

100 g/t H₂O₂ en la celda

Tiempo (seg)	peso, g	geso, %	Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	45.7	4.6	2.6	28.9	13.1	29.8	0.1	1.3	2.6	28.9	13.1	29.8
120	23.4	2.3	3.8	21.1	9.8	11.1	0.1	0.5	3.0	26.3	22.8	40.9
240	20.5	2.0	4.1	14.5	9.2	6.7	0.1	0.3	3.3	23.6	32.0	47.6
480	27.2	2.7	3.6	9.8	10.7	6.0	0.1	0.3	3.3	20.4	42.8	53.6
colas	883.3	88.3	0.6	2.3	57.2	46.4	0.5	2.1	0.6	2.3	57.2	46.4
	1000	100	0.91	4.44	100.0	100.0	0.91	4.44				

300 g/t H₂O₂ en la celda

Tiempo (seg)	peso, g	geso, %	Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	31.6	3.2	2.8	28.9	10.1	20.7	0.1	0.9	2.8	28.9	10.1	20.7
120	28.6	2.9	2.6	21.1	8.6	13.7	0.1	0.6	2.7	25.2	18.7	34.4
240	33.1	3.3	2.3	14.5	8.6	10.9	0.1	0.5	2.5	21.4	27.2	45.2
480	40.8	4.1	2.0	9.8	9.2	9.1	0.1	0.4	2.4	17.9	36.5	54.3
colas	865.9	86.6	0.6	2.3	63.5	45.7	0.6	2.0	0.6	2.3	63.5	45.7
	1000	100	0.87	4.41	100.0	100.0	0.87	4.41				

4. Balance metalurgico a pH 9 con Xantato (XIS) en el molino sin H₂O₂

Tiempo (seg)	peso, g		Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
	g	%	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	111.67	11.17	3.8	6	47.88	15.831	0.42	0.67	3.8	6	48	16
Colas	888.33	88.83	0.52	4.01	52.12	84.169	0.46	3.562	0.89	4.2	100	100
	1000						0.89 4.232					

5. Balance metalurgico a pH 9 sin Xantato (XIS) y con adición de H₂O₂ en el molino

Tiempo (seg)	peso, g		Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
	g	%	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	59.1	5.91	1.82	4.11	11.61	5.303	0.11	0.243	1.82	4.1	12	5
Colas	940.9	94.09	0.87	4.61	88.39	94.697	0.82	4.338	0.93	4.6	100	100
	1000						0.93 4.58					

6. Balance metalurgico a pH 9 con Xantato (XIS) y con adición de H₂O₂ en el molino

Tiempo (seg)	peso, g		Leyes %		Recuperació		contenidos		leyes		Recup acum	
	g	%	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	45.61	4.561	3.05	6.4	15.92	7.0217	0.14	0.292	3.05	6.4	16	7
Colas	954.39	95.44	0.77	4.05	84.08	92.978	0.73	3.865	0.87	4.2	100	100
	1000						0.87 4.157					

7. Balance metalúrgico con Tionocarbamato (3894) dentro del molino a pH 9 sin H₂O₂

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes ponderadas %		Recup acum	
Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	130.63	13.06	5	11.4	81.55	34.37614	0.65	1.489	5	11.4	81.55	34
Colas	869.37	86.94	0.17	3.27	18.45	65.62386	0.15	2.843	0.8009429	4.33	100	100
1000							0.8 4.332					

8. Balance metalúrgico con Tionocarbamato (3894) y peróxido de hidrógeno dentro del molino a pH 9

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes ponderadas %		Recup acum	
Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	98.05	9.805	6.7	13.2	80.18	29.80208	0.66	1.294	6.7	13.2	80.18	30
Colas	901.95	90.2	0.18	3.38	19.82	70.19792	0.16	3.049	0.819286	4.34	100	100
1000							0.82 4.343					

9. Balance metalúrgico con Ditiófosfato (3477) dentro del molino a pH 9

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes ponderadas %		Recup acum	
Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	49.89	4.989	1.94	7.9	12.39	9.636316	0.1	0.394	1.94	7.9	12	10
Colas	950.11	95.01	0.72	3.89	87.61	90.36368	0.68	3.696	0.7808658	4.09	100	100
1000							0.78 4.09					

10. Balance metalúrgico con Ditiófosfato (3477) y peróxido de hidrógeno dentro del molino a pH9

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes ponderadas %		Recup acum	
Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	34.12	3.412	2.64	7.1	12.38	6.086416	0.09	0.242	2.64	7.1	12	6
Colas	965.88	96.59	0.66	3.87	87.62	93.91358	0.64	3.738	0.7275576	3.98	100	100

11. Balance metalúrgico con tionocarbamato y H₂O₂ (300 g/t) dentro del molino a pH9

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes ponderadas %		Recup acum	
Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	162.68	16.27	4.7	10.3	86.71	40.66429	0.76	1.676	4.7	10.3	87	41
Colas	837.32	83.73	0.14	2.92	13.29	59.33571	0.12	2.445	0.8818	4.1205784	100	100
1000							0.88 4.121					

12. Balance metalúrgico con tionocarbamato y H₂O₂ (600 g/t) dentro del molino a pH9

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes ponderadas %		Recup acum	
Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
480	208.3	20.83	3.7	8.5	85.13	44.14169	0.77	1.771	3.7	8.5	85	44
Colas	791.7	79.17	0.17	2.83	14.87	55.85831	0.13	2.241	0.9053	4.011061	100	100
1000							0.91 4.011					

Anexo 2. Reconstrucciones mineralógicas

1. Reconstrucción mineralógica, mineral de cabeza

#malla	peso, g	peso, %	Leyes %			distribución			Contenido			Acumulado +			Reconstrucción mineralógica %				
			Cu	Fe		Cu	Fe		Cu	Fe		Cu	Fe		Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
+80	209.30	20.9	0.6	2.8		14.6	14.9		0.1	0.6		14.6	14.9		1.1	0.2	0.2	5.3	93.3
-80+140	168.00	16.8	1.0	4.5		18.8	19.5		0.2	0.8		33.4	34.4		1.9	0.3	0.2	8.5	89.1
-140+325	238.00	23.8	1.0	4.4		25.9	26.8		0.2	1.1		59.3	61.2		1.6	0.5	0.1	8.4	89.4
-325	384.70	38.5	1.0	4.0		40.7	38.8		0.4	1.5		100	100		0.5	0.9	0.1	8.2	90.3
	1000	100	0.93	3.92		100	100		0.93	3.92					1.13	0.57	0.12	7.7	90.5

#malla	peso, g	peso, %	Distribución %					Contenido				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
+80	209.3	20.9	20.2	7.7	26.8	14.4	21.6	0.2	0.0	0.0	1.1	19.5
-80+140	168.0	16.8	27.7	10.0	26.5	18.7	16.5	0.3	0.1	0.0	1.4	15.0
-140+325	238.0	23.8	34.7	19.1	22.1	26.1	23.5	0.4	0.1	0.0	2.0	21.3
-325	384.7	38.5	17.3	63.2	24.6	40.9	38.4	0.2	0.4	0.0	3.1	34.7
	1000	100	100	100	100	100	100	1.13	0.57	0.12	7.68	90.50

#malla	peso, g	peso, %	Retenido %					Pasante %					Distribución de Cu			Fe en	
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	ccp	ccc	cv	ccp	py
+80	209.3	20.9	20.2	7.7	26.8	14.4	21.6	79.8	92.3	73.2	85.6	78.4	58.3	26.2	15.5	0.3	2.5
-80+140	168.0	16.8	47.9	17.7	53.2	33.1	38.1	52.1	82.3	46.8	66.9	61.9	61.9	26.2	11.9	0.6	4.0
-140+325	238.0	23.8	82.7	36.8	75.4	59.1	61.6	17.3	63.2	24.6	40.9	38.4	56.4	36.4	7.2	0.5	3.9
-325	384.7	38.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.9	76.9	5.1	0.2	3.8
	1000	100														1000	100

2. Reconstrucción mineralógica, flotación Cu con XIS, 80 g/t

	Peso	% peso	leyes %		distribución, %		Contenido		Ac + %		Ac - %	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
1 min	65.80	6.58	2.90	30.40	22.62	44.85	0.19	2.00	22.62	44.85	77.38	55.15
2 min	26.54	2.65	4.30	18.40	13.53	10.95	0.11	0.49	36.15	55.79	63.85	44.21
4 min	35.76	3.58	3.80	11.60	16.11	9.30	0.14	0.41	52.26	65.09	47.74	34.91
8 min	34.29	3.43	2.46	7.30	10.00	5.61	0.08	0.25	62.26	70.71	37.74	29.29
colas	837.6	83.76	0.38	1.56	37.74	29.29	0.32	1.31	100	100.00	0.00	0.00

Reconstrucción mineralógica

Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Reconstrucción					Distribución				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
60	65.80	7	7.13	0.46	0.10	60.64	31.67	39.05	5.73	64.86	45.36	2.33
120	26.54	3	8.08	1.83	0.06	34.24	55.79	17.86	9.21	16.41	10.33	1.65
240	35.76	4	6.90	1.72	0.05	20.41	70.92	20.54	11.69	18.74	8.30	2.83
480	34.29	3	3.51	1.56	0.00	13.39	81.54	10.01	10.14	0.00	5.22	3.13
Colas	837.6	83.76	0.18	0.40	0.00	3.23	96.19	12.54	63.23	0.00	30.79	90.06
	999.99	100	1.20	0.53	0.01	8.80	89.47	100	100	100	100	100

Contenido					Acumulado +					Acumulado -				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
0.47	0.03	0.01	3.99	2.08	39	6	65	45	2	60.95	94.27	35.1	54.64	97.67
0.21	0.05	0.00	0.91	1.48	57	15	81	56	4	43.10	85.06	18.7	44.31	96.02
0.25	0.06	0.00	0.73	2.54	77	27	100	64	7	22.55	73.37	0.00	36.01	93.18
0.12	0.05	0.00	0.46	2.80	87	37	100	69	10	12.54	63.23	0.00	30.79	90.06
0.15	0.33	0.00	2.71	80.57	100	100	100	100	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.20	0.53	0.01	8.80	89.47										

3. Reconstrucción mineralógica, flotación Cu con adición de 100 g/t peróxido de hidrógeno en la molienda

Tiempo (seg)	Peso	% peso	leyes %		distribución, %		Contenido		AC (+), %		AC (-), %	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	49.91	4.99	5.5	37.7	31.64	43.66	0.27	1.88	31.64	43.66	68.36	56.34
120.00	21.02	2.10	6.2	25.6	15.02	12.49	0.13	0.54	46.66	56.15	53.34	43.85
240	25.81	2.58	3.8	15.3	11.30	9.16	0.10	0.39	57.96	65.31	42.04	34.69
480	9.02	0.90	1.77	7.1	1.84	1.49	0.02	0.06	59.80	66.80	40.20	33.20
Colas	894.24	89.42	0.39	1.6	40.20	33.20	0.35	1.43	100.0	100.00	0.00	0.00
	1000	100	0.87	4.31	100	100	0.87	4.31				

Reconstrucción					Distribución					Contenido				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
14.3	0.7	0.0	71.7	13.4	54.2	7.0	4.3	42.6	0.7	0.7	0.0	0.0	3.6	0.7
13.0	2.0	0.2	46.5	38.3	20.8	8.8	7.5	11.6	0.9	0.3	0.0	0.0	1.0	0.8
5.9	2.0	0.2	29.0	62.9	11.6	11.0	9.9	8.9	1.8	0.2	0.1	0.0	0.7	1.6
2.1	1.2	0.1	13.9	82.7	1.5	2.3	1.5	1.5	0.8	0.0	0.0	0.0	0.1	0.7
0.2	0.4	0.0	3.3	96.1	11.9	70.9	76.8	35.4	95.7	0.2	0.3	0.0	3.0	85.9
1.31	0.48	0.05	8.40	89.76	100	100	100	100	100	1.31	0.48	0.05	8.40	89.76

Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Acumulado +					Acumulado -				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
60	49.91	4.99	54.2	7.0	4.3	42.6	0.7	45.8	93.0	95.7	57.4	99.3
120	21.02	2.10	75.0	15.8	11.8	54.2	1.6	25.0	84.2	88.2	45.8	98.4
240	25.81	2.58	86.6	26.8	21.7	63.1	3.4	13.4	73.2	78.3	36.9	96.6
480	9.02	0.90	88.1	29.1	23.2	64.6	4.3	11.9	70.9	76.8	35.4	95.7
Colas	894.2	89.42	100	100	100	100	100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

4. Reconstrucción mineralógica, flotación Cu con adición de 300 g/t peróxido de hidrógeno en la molienda

Tiempo (seg)	Peso	% peso	leyes %		distribución, %		Contenido		AC (+), %		AC (-), %	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	52.74	5.27	4.7	36.7	28.37	46.37	0.25	1.94	28.37	46.37	71.63	53.63
120	18.95	1.90	6.8	24.6	14.75	11.17	0.13	0.47	43.12	57.54	56.88	42.46
240	25.11	2.51	4.5	13.3	12.93	8.00	0.11	0.33	56.06	65.54	43.94	34.46
480	38.38	3.84	1.89	5.7	8.30	5.24	0.07	0.22	64.36	70.78	35.64	29.22
Colas	864.8	86.48	0.36	1.41	35.64	29.22	0.31	1.22	100.0	100.00	0.00	0.00
	1000	100	0.87	4.17	100	100	0.87	4.17				

Reconstrucción					Distribución					Contenido				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
11.3	0.91	0.10	71.45	16.25	41.35	11.51	8.16	46.96	0.95	0.6	0.05	0.01	3.8	0.86
13.8	2.14	0.47	43.83	39.77	18.14	9.75	14.08	10.35	0.84	0.26	0.04	0.01	0.8	0.75
6.1	2.52	0.56	24.57	66.24	10.66	15.21	21.86	7.69	1.85	0.15	0.06	0.01	0.6	1.66
2.60	0.98	0.31	10.54	85.56	6.93	9.03	18.76	5.04	3.65	0.10	0.04	0.01	0.4	3.28
0.38	0.26	0.03	2.78	96.55	22.92	54.50	37.15	29.95	92.72	0.33	0.23	0.02	2.4	83.50
1.44	0.42	0.06	8.02	90.06	100	100	100	100	100	1.44	0.42	0.06	8.0	90.06

Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Acumulado +					Acumulado -				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
60	52.74	5.27	41.3	11.5	8.2	47.0	1.0	58.7	88.5	91.8	53.0	99.0
120	18.95	1.90	59.5	21.3	22.2	57.3	1.8	40.5	78.7	77.8	42.7	98.2
240	25.11	2.51	70.1	36.5	44.1	65.0	3.6	29.9	63.5	55.9	35.0	96.4
480	38.38	3.84	77.1	45.5	62.9	70.0	7.3	22.9	54.5	37.1	30.0	92.7
Colas	864.8	86.48	100	100	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	1000	100										

5. Reconstrucción mineralógica, flotación de Cu con adición de 600 g/t peróxido de hidrógeno en la molienda

Tiempo (seg)	Peso	% peso	leyes %		distribución, %		Contenido		AC (+), %		AC (-), %	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
60	27.66	2.77	5.4	22.8	18.23	14.76	0.15	0.63	18.23	14.76	81.77	85.24
120	50.36	5.04	4.4	33.1	27.05	39.02	0.22	1.67	45.28	53.79	54.72	46.21
240	25.39	2.54	3.6	14.5	11.16	8.62	0.09	0.37	56.44	62.41	43.56	37.59
480	31.32	3.13	2	7.9	7.65	5.79	0.06	0.25	64.09	68.20	35.91	31.80
Colas	865.3	86.53	0.34	1.57	35.91	31.80	0.29	1.36	100.0	100.00	0.00	0.00
	1000	100	0.82	4.27	100	100	0.82	4.27				

Reconstrucción					Distribución					Contenido				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
9.09	2.69	0.16	43.03	45.03	23.09	14.58	8.35	14.06	1.39	0.25	0.07	0.00	1.19	1.25
11.0	0.73	0.03	63.94	24.34	50.67	7.24	2.90	38.04	1.36	0.55	0.04	0.00	3.22	1.23
5.41	1.98	0.22	27.61	64.78	12.61	9.87	10.52	8.28	1.83	0.14	0.05	0.01	0.70	1.64
2.35	1.43	0.07	15.44	80.72	6.75	8.78	4.19	5.71	2.81	0.07	0.04	0.00	0.48	2.53
0.09	0.35	0.05	3.32	96.20	6.88	59.53	74.04	33.90	92.61	0.07	0.30	0.04	2.87	83.24
1.09	0.51	0.05	8.46	89.88	100	100	100	100	100	1.09	0.51	0.05	8.46	89.88

Tiempo (seg)	peso, g	peso, %	Acumulado +					Acumulado -				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
60	27.66	2.77	23.1	14.6	8.4	14.1	1.4	76.91	85.42	91.65	85.94	98.61
120	50.36	5.04	73.8	21.8	11.3	52.1	2.7	26.24	78.18	88.75	47.89	97.25
240	25.39	2.54	86.4	31.7	21.8	60.4	4.6	13.63	68.31	78.23	39.61	95.42
480	31.32	3.13	93.1	40.5	26.0	66.1	7.4	6.88	59.53	74.04	33.90	92.61
Colas	865.3	86.53	100	100	100.0	100.0	100.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

6. Reconstrucción mineralogica con adición de xantato en el molino a pH 9

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum			
Producto	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe		
Concentrado	111.67	11.167	3.8	6	47.9	15.8	0.4	0.7	3.8	6.0	47.9	15.8		
Colas	888.33	88.833	0.52	4.01	52.1	84.2	0.5	3.6	0.9	4.2	100	100		
1000							0.9	4.2						
Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
6.76	1.69	0.16	8.47	82.92	0.75	0.19	0.02	0.95	9.26	41	71	30	12	10
1.21	0.09	0.05	7.819975	90.83	1.08	0.08	0.04	6.95	80.69	59	29	70	88	90
					1.83	0.27	0.06	7.89	89.95	100	100	100	100	100
Acumulado -					Acumulado +									
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga					
58.8	28.7	69.7	88.0	89.7	41.2	71.3	30.3	12.0	10.3					
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0					

7. Reconstrucción mineralogica con adición de xantato y H₂O₂ en el molino a pH9

			Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum			
Producto	peso, g	peso, %	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe		
Concentrado	45.61	4.561	3.05	6.4	15.9	7.0	0.1	0.3	3.1	6.4	15.9	7.0		
Colas	954.39	95.439	0.77	4.05	84.1	93.0	0.7	3.9	0.9	4.2	100	100		
1000							0.87	4.2						
Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
5.20	1.38	0.23	10.35	82.85	0.24	0.06	0.01	0.47	3.78	12.46	18.1	10.3436	6.1413	4.2003
1.74	0.30	0.09	7.56	90.304	1.665	0.2847	0.0899	7.214	86.1849	87.54	81.9	89.6564	93.859	95.8
					1.90	0.3475	0.1003	7.686	89.9637	100	100	100	100	100
Acumulado -					Acumulado +									
Producto	peso, g	peso, %	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga		
Concentrado	45.61	4.56	87.5	81.9	89.7	93.9	95.8	12.5	18.1	10.3	6.1	4.2		
Colas	954.39	95.44	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
	1000.0													

8. Reconstrucción mineralogica Sin adicion de xantato y con H2O2 en el molino a pH 9

Producto	peso, g	peso, %	Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum			
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe		
Concentrado	59.1	5.91	1.82	4.11	11.6	5.3	0.1	0.2	1.8	4.1	11.6	5.3		
Colas	940.9	94.09	0.87	4.61	88.4	94.7	0.8	4.3	0.9	4.6	100	100		
		1000					0.93	4.58						
Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
3.31	0.56	0.34	6.67	89.12	0.20	0.03	0.02	0.39	5.27	10.01	7.07	18.353	4.6013	5.9244
1.87	0.46	0.10	8.68	88.893	1.756	0.4346	0.0906	8.17	83.6396	89.99	92.9	81.647	95.399	94.076
					1.95	0.4676	0.1109	8.564	88.9067	100	100	100	100	100

Producto	peso, g	peso, %	Acumulado -					Acumulado +				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
Concentrado	59.1	5.9	90.0	92.9	81.6	95.4	94.1	10.0	7.1	18.4	4.6	5.9
Colas	940.9	94.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		1000.0										

9. Reconstrucción mineralogica con adicion de tionocarbamato (3894 Cy) con H2O2 a pH 9 dentro del molino

Producto	peso, g	peso, %	Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Concentrado	98.05	9.805	6.7	13.2	80.2	29.8	0.7	1.3	6.7	13.2	80.2	29.8
Colas	901.95	90.195	0.18	3.38	19.8	70.2	0.2	3.0	0.8	4.3	100	100
		1000					0.82	4.34				

Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
11.7	3.07	0.27	20.68	64.24	1.15	0.30	0.03	2.03	6.30	87.31	52.9	60.3783	23.945	7.0293
0.19	0.30	0.02	7.14	92.359	0.167	0.2679	0.0174	6.439	83.303	12.69	47.1	39.6217	76.055	92.971
					1.32	0.569	0.044	8.466	89.6014	100	100	100	100	100

Producto	peso, g	peso, %	Acumulado -					Acumulado +				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
Concentrado	98.1	9.8	12.7	47.1	39.6	76.1	93.0	87.3	52.9	60.4	23.9	7.0
Colas	902.0	90.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		1000.0										

10. Reconstrucción mineralógica con adición de tionocarbamato sin H2O2 dentro del molino a pH 9

Producto	peso, g	peso, %	Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Concentrado	130.63	13.063	5	11.4	81.5	34.4	0.7	1.5	5.0	11.4	81.5	34.4
Colas	869.37	86.937	0.17	3.27	18.5	65.6	0.1	2.8	0.8	4.3	100	100
1000							0.80	4.33				

Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
8.13	2.52	0.26	19.17	69.92	1.06	0.33	0.03	2.50	9.13	81.01	75.5	47.763	29.643	10.178
0.29	0.12	0.04	6.84	92.711	0.249	0.1067	0.0371	5.944	80.6004	18.99	24.5	52.237	70.357	89.822
					1.31	0.4358	0.0709	8.448	89.7337					

Producto	peso, g	peso, %	Acumulado -					Acumulado +				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
Concentrado	130.6	13.1	19.0	24.5	52.2	70.4	89.8	81.0	75.5	47.8	29.6	10.2
Colas	869.4	86.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1000.0												

11. Reconstrucción mineralógica con adición de ditiofosfato sin H2O2 a pH 9 dentro del molino

Producto	peso, g	peso, %	Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Concentrado	49.89	4.989	1.94	7.9	12.4	9.6	0.1	0.4	1.9	7.9	12.4	9.6
Colas	950.11	95.011	0.72	3.89	87.6	90.4	0.7	3.7	0.8	4.1	100	100
1000							0.78	4.09				

Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
3.22	0.80	0.28	14.87	80.83	0.16	0.04	0.01	0.74	4.03	14.97	3.89	26.0365	9.1741	4.4929
0.96	1.04	0.04	7.73	90.23	0.912	0.9878	0.0396	7.343	85.7287	85.03	96.1	73.9635	90.826	95.507
					1.07	1.0279	0.0535	8.085	89.7616					

Producto	peso, g	peso, %	Acumulado -					Acumulado +				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
Concentrado	49.9	5.0	85.0	96.1	74.0	90.8	95.5	15.0	3.9	26.0	9.2	4.5
Colas	950.1	95.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1000.0												

12. Reconstrucción mineralógica con ditiofosfato y adición de H₂O₂ a pH 9 en el molino

Producto	peso, g	peso, %	Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Concentrado	34.12	3.412	2.64	7.1	12.4	6.1	0.1	0.2	2.6	7.1	12.4	6.1
Colas	965.88	96.588	0.66	3.87	87.6	93.9	0.6	3.7	0.7	4.0	100	100
	1000						0.73	3.98				

Producto	peso, g	peso, %	Acumulado -					Acumulado +				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
Concentrado	34.1	3.4	88.2	93.3	92.5	94.6	96.9	11.8	6.7	7.5	5.4	3.1
Colas	965.9	96.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1000.0											

Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
4.69	1.19	0.10	12.18	81.84	0.16	0.04	0.00	0.42	2.79	11.8	6.7	7.5	5.4	3.1
1.24	0.59	0.04	7.50	90.629	1.194	0.5655	0.0426	7.249	87.5371	88.2	93.3	92.5	94.6	96.9
					1.35	0.606	0.046	7.665	90.3293					

13. Reconstrucción mineralógica con tionocarbamato y adición de 300 g/t de H₂O₂ a pH 9 en el molino

Producto	peso, g	peso, %	Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Concentrado	162.68	16.268	4.7	10.3	86.7	40.7	0.8	1.7	4.7	10.3	86.7	40.7
Colas	837.32	83.732	0.14	2.92	13.3	59.3	0.1	2.4	0.9	4.1	100	100
	1000						0.88	4.12				

Producto	peso, g	peso, %	Acumulado -					Acumulado +				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
Concentrado	162.7	16.3	11.6	33.2	13.1	66.4	86.9	88.4	66.8	86.9	33.6	13.1
Colas	837.3	83.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1000.0											

Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
9.52	1.50	0.31	15.90	72.77	1.55	0.24	0.05	2.59	11.84	88.44	66.8	86.8519	33.564	13.136
0.24	0.15	0.01	6.11	93.49	0.203	0.1215	0.0075	5.12	78.2808	11.56	33.2	13.1481	66.436	86.864
					1.75	0.3658	0.0573	7.706	90.119					

14. Reconstrucción mineralógica con tionocarbamato y adición de 600 g/t de H₂O₂ a pH 9 en el molino

Producto	peso, g	peso, %	Leyes %		Recuperación %		contenidos		leyes		Recup acum	
			Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
Concentrado	208.3	20.83	3.7	8.5	85.1	44.1	0.8	1.8	3.7	8.5	85.1	44.1
Colas	791.7	79.17	0.17	2.83	14.9	55.9	0.1	2.2	0.9	4.0	100	100
	1000						0.91	4.01				

Reconstrucción					Contenido					Distribución				
Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
7.06	1.38	0.23	13.64	77.69	1.47	0.29	0.05	2.84	16.18	85.82	70.4	78.7509	37.913	17.916
0.31	0.15	0.02	5.88	93.645	0.243	0.1215	0.0127	4.654	74.139	14.18	29.6	21.2491	62.087	82.084
					1.71	0.4099	0.0596	7.496	90.3211					

Producto	peso, g	peso, %	Acumulado -					Acumulado +				
			Ccp	Ccc	Cv	py	ganga	Ccp	Ccc	Cv	py	ganga
Concentrado	208.3	20.8	14.2	29.6	21.2	62.1	82.1	85.8	70.4	78.8	37.9	17.9
Colas	791.7	79.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	1000.0											