



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

“ Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio”

Tesis

Que para obtener el grado en:
Maestría en Ingeniería de Minerales

P R E S E N T A

Arait Montoya Mendez.

ASESORADA POR:

M.C. María del Carmen Ojeda Escamilla

CO-ASESORADA POR:

Dr. Juan Luis Reyes Bahena

PROYECTO FINANCIADO POR:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Beca número: 921280

San Luis Potosí, SLP

Febrero, 2020





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

” Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio”

Tesis

Que para obtener el grado en:
Maestría en Ingeniería de Minerales

P R E S E N T A

Arait Montoya Mendez.

SINODALES:

M.C. María del Carmen Ojeda Escamilla _____

Dr. Juan Luis Reyes Bahena _____

Dr. Aldo Amir Sánchez López _____

Dr. Antonio Aragón Piña _____

Dr. Israel Rodríguez Torres _____

San Luis Potosí, SLP

Febrero, 2020



Hoja para poner aceptación de título y temario



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
SISTEMA DE BIBLIOTECAS
DIRECCION DE BIBLIOTECA VIRTUAL**

Zona Universitaria s/n C.P 78290 Tel.834 25 42 Fax. 826-23-06
San Luis Potosí, S.L.P, México



SISTEMA DE
BIBLIOTECAS

El que suscribe Arait Montoya Mendez, con domicilio en Calle Tercera de Fraylea # 505 Colonia/ Fraccionamiento Fraylea C.P 78421 Tel.5518938715 Ciudad de San Luis Potosí y en mi carácter de autor y titular de tesis que lleva como nombre: “Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio”, en lo sucesivo “LA OBRA” y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, reproducción así como la digitalización de la obra en formato electrónico sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, SLP, a 5 de febrero del 2020

Atentamente

Firma autor

Dedicatoria.

Este trabajo de tesis ha sido una parte importante en esta etapa de mi vida y quiero dedicárselo con todo mi amor y cariño a mi esposo Aarón Urzúa por haberme motivado a estudiar la maestría y por apoyarme a cada paso. Sin tu ayuda, amor y comprensión esto no sería posible. Gracias por estar presente en todo momento ofreciéndome lo mejor y buscando lo mejor para mí. Bien sabes que tú eres mi felicidad, mi todo y eres una de las razones por las que me motivo día con día a dar lo mejor de mí. Te amo infinitamente.

A mis padres y hermano por siempre creer que tengo la capacidad de lograr cualquier cosa que me proponga en mi camino, ustedes son los cimientos de mi desarrollo y serán siempre una de las partes más importantes de mi vida.

A mi suegra y cuñada por echarme porras en todo momento, gracias por darme el maravilloso esposo que tengo.

A mis amigos del posgrado: Francely, Alfonso, Katya, Víctor, Azalea, Mario, Néstor, Edgar y Sandra; por su apoyo, amistad y conocimiento a lo largo de estos dos años.

A Jenny Zertuche por el apoyo y paciencia a lo largo del posgrado.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó en los laboratorios del área de ingeniería de minerales del instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la M. en C. María del Carmen Ojeda a quien agradezco por todo el apoyo, paciencia y conocimientos que me brindo gracias por esta oportunidad. Agradezco también a mi Co-asesor el Dr. Juan Luis Reyes Bahena por el apoyo a lo largo de este trabajo.

A mis sinodales Dr. Israel Rodríguez Torres, Dr. Antonio Aragón Piña, Dr. Aldo Amir Sánchez López. Por su tiempo, paciencia y recomendaciones.

A mis maestros del Instituto de Metalurgia: Dra. Isabel Lázaro, Dr. Roel Cruz, Dr. Cristóbal A. Pérez, Dr. Iván Alejandro Reyes. Por su tiempo y recomendaciones al realizar este trabajo.

Asimismo quiero reconocer el apoyo otorgado por parte de los técnicos de laboratorio: L.Q. Izanami López Acosta, I.M. Carlos Moisés Ortega de la Rosa, I.A Ana Laura Andrade Castro (laboratorio de análisis químico); M. I.M Rosa Lina Tovar Torres por el apoyo brindado en el laboratorio de difracción de rayos X.

En el apoyo de procesamiento de minerales y técnicas de caracterización un agradecimiento especial a los técnicos M.I.M José Manuel Martínez Gutiérrez, M.I.M Francisco Galindo Murillo

También quiero agradecer a L.Q Martha Imelda Franco Vázquez por el apoyo brindado en el laboratorio de hidrometalurgia.

Resumen

El proceso de recuperación de la molibdenita presenta pérdidas en la flotación primaria de aproximadamente 40-50% representando una pérdida en el concentrado de molibdeno y haciendo al mismo tiempo que los concentrados de cobre se encuentren contaminados por la presencia de molibdenita. La separación convencional Cu-Mo actualmente se hace mediante una flotación bulk Cu-Mo seguida de la depresión de sulfuros de cobre por medio del depresor NaSH y después una flotación selectiva de molibdenita. Mediante este proceso se logran buenos resultados; sin embargo, este depresor representa un riesgo a la salud y la seguridad. Una alternativa para hacer la separación Cu-Mo es el uso de agentes oxidantes donde el principio del método se basa en la tendencia de oxidación de la calcopirita volviendo a este mineral más hidrofílico y así lograr su depresión.

En este trabajo se utilizó el hipoclorito de sodio como agente oxidante para deprimir la calcopirita durante la separación por flotación Cu-Mo a partir de un concentrado bulk Cu-Mo obtenido de la mina “La Caridad” ubicada en el estado de Sonora. La metodología experimental se dividió en dos etapas, la primera consistió en evaluar el circuito de flotación selectiva Cu-Mo utilizando como reactivo el NaClO con el objetivo de conocer las condiciones de dosificación de NaClO, tiempo de acondicionamiento y condiciones de pH para lograr la depresión de calcopirita sin afectar la hidrofobicidad de la molibdenita. Esta etapa demuestra que existe un efecto depresor selectivo sobre la calcopirita con una dosificación de 1020 g/t de NaClO, un tiempo de acondicionamiento de 5 min y un pH 7.

En la segunda etapa se emplearon técnicas electroquímicas, como medición de potencial mixto, voltamperometría y cronoamperometría para estudiar los procesos de oxidación que ocurren sobre la superficie de la molibdenita y calcopirita para así determinar las posibles especies oxidadas formadas sobre la superficie de los minerales. Se encontró que se forman especies de calcopirita deficientes en hierro y azufre, así como hidróxidos de cobre, las cuales disminuyen la hidrofobicidad de la calcopirita. En el caso de la molibdenita se estableció la formación de un complejo de óxido de molibdeno soluble que no afecta la hidrofobicidad de la molibdenita. La propuesta de la presencia de estas especies fue corroborada por los resultados obtenidos en las pruebas de flotación.

Abstract.

The molybdenite recovery process presents losses in the primary flotation of approximately 40-50%, representing a loss in the molybdenum concentrate and at the same time causing copper concentrates on being highly contaminated by the presence of molybdenite. The conventional Cu-Mo separation is currently done by a bulk Cu-Mo flotation followed by the depression of copper sulfides by means of the NaSH depressant and then a selective flotation of molybdenite. Through this process, good results are achieved; however, this depressant represents a health and safety risk. An alternative to making the Cu-Mo separation is the use of oxidizing agents where the principle of the method is based on the tendency of chalcopyrite oxidation to return to this more hydrophilic mineral and thus achieve its depression.

In this work, the oxidizing agent sodium hypochlorite was used as a chalcopyrite depressant in the Cu-Mo flotation separation from a Cu-Mo bulk concentrate obtained from the “La Caridad” mine located in the state of Sonora. The experimentation methodology was separated into two stages, first step was to evaluate the Cu-Mo selective flotation circuit using NaClO to know the conditions of NaClO dosage, conditioning time and pH conditions to achieve chalcopyrite depression without affecting the hydrophobicity of molybdenite. This step demonstrated that there is a selective depressant effect on chalcopyrite at a dosage of 1020 g/t NaClO, with a conditioning time of 5 minutes, at pH 7.

In the second stage, electrochemical techniques were used, such as measurement of mixed potential, voltammetry and chronoamperometry to study the oxidation processes that occur on the surface of molybdenite and chalcopyrite and thus determine the possible oxidized species of formation on the surface of the minerals. It was found that chalcopyrite species deficient in iron and sulfur are formed as well as copper hydroxides on the surface of the mineral that decreases the hydrophobicity of the chalcopyrite, in the case of molybdenite there is also the presence of a soluble molybdenum oxide that does not affect the molybdenite hydrophobicity. The proposal of the existence of these species is supported by the obtained results in flotation tests.

Contenido general

Resumen	I
Abstract.....	II
Contenido de figuras.....	VII
Contenido de tablas	XVI
Introducción.....	1
1. Antecedentes de la separación por flotación Cu-Mo y el uso de agentes oxidantes en la flotación de minerales.....	2
1.1. Concentración de minerales de cobre-molibdeno.	3
1.2. Métodos de separación Cu-Mo.....	5
1.3. Flotación de Mo y depresión de Cu.....	6
1.4. Agentes oxidantes como depresores de cobre en la separación Cu-Mo.....	12
1.5. Hipoclorito de sodio como agente oxidante.	16
1.6. Potencial redox en la flotación.	19
1.7. Mediciones electroquímicas de sulfuros minerales.	20
1.7.1. Voltamperometría cíclica de calcopirita y molibdenita.....	20
Justificación.....	23
Hipótesis.	24
Objetivo.	24
Objetivos específicos.....	24

2. Metodología para la evaluación del uso del hipoclorito de sodio como depresor de calcopirita en la separación por flotación Cu-Mo.	25
2.1. Preparación de muestras de análisis.	26
2.2. Caracterización mineralógica del mineral de cabeza.	28
2.2.1. Determinación del tamaño de partícula.	28
2.2.2. Análisis químicos.	28
2.2.3. Análisis mineralógicos.	28
2.3. Pruebas de flotación de molibdeno y depresión de cobre.	29
2.3.1. Efecto de la concentración del hipoclorito de sodio como depresor de Cu en la separación Cu-Mo.	31
2.3.2. Efecto del tiempo de acondicionamiento del hipoclorito de sodio.	33
2.3.3. Efecto del pH.	33
2.3.4. Efecto del agente oxidante en presencia del depresor D8 en la separación Cu-Mo.	33
2.3.5. Ajustes cinéticos de flotación.	35
3. Técnicas electroquímicas utilizadas para evaluar la interacción del agente oxidante sobre la molibdenita y calcopirita.	36
3.1. Potencial mixto.	38
3.2. Voltamperometría cíclica.	38
3.3. Cronoamperometría.	39
4. Resultados y discusión.	40

4.1. Composición química de cabeza.	40
4.2. Composición mineralógica de cabeza.	40
4.3. Pruebas de flotación.....	45
4.3.1. Efecto de la concentración del agente oxidante hipoclorito de sodio en la depresión de calcopirita y el efecto sobre la molibdenita.....	45
4.3.2. Efecto del tiempo de acondicionamiento del hipoclorito de sodio.....	47
4.3.3. Efecto del pH.	48
4.3.4. Efecto de la combinación del agente oxidante hipoclorito de sodio y el reactivo D8 para la depresión de Cu en la separación Cu-Mo.	50
4.4. Efecto del ORP.	54
4.4.1. Efecto del cambio de ORP por concentración del hipoclorito de sodio, en recuperación y grado de minerales	54
4.4.2. Efecto del ORP en el tiempo de acondicionamiento del agente oxidante.	55
4.4.3. Efecto del ORP con la variación de pH.	56
4.5. Análisis de ajustes cinéticos de flotación.	57
4.5.1. Ajuste cinético de la evaluación de la dosificación de hipoclorito de sodio.	58
4.5.2. Ajuste cinético de la evaluación del tiempo de acondicionamiento del agente oxidante.	60
4.5.3. Ajuste cinético de la variabilidad del pH.....	61
4.6. Caracterización mineralógica de los electrodos de pasta de carbón.....	63
4.7 Mediciones de potencial en solución con hipoclorito de sodio.	65

4.8. Mediciones de potencial mixto en solución de hipoclorito de sodio a pH 7.....	66
4.9. Estudio voltamperométrico con electrodos de pasta de carbón de calcopirita y molibdenita.....	73
4.9.1. Estudio voltamperométrico del electrodo de pasta de carbono de molibdenita y el efecto de la velocidad de barrido.....	74
4.9.2. Cronoamperometría para el electrodo de pasta de carbón de molibdenita.....	77
4.9.3. Estudio voltamperométrico del electrodo de pasta de carbono de calcopirita y el efecto de la velocidad de barrido.....	79
4.9.4. Cronoamperometría para el electrodo de pasta de carbón de calcopirita.....	85
Conclusiones.....	87
Referencias.....	89
Anexos.....	95

Contenido de figuras

Figura 1: Estructura cristalina de molibdenita, mostrando las caras de carácter hidrofóbico y los bordes de carácter hidrófilo. Tomada de (López-Valdivieso y Reyes-Bahena, 2005).	6
Figura 2: Flotabilidad natural de molibdenita a diferentes tamaños en función del pH. (Modificada de Ornelas et al. (2006).....	7
Figura 3: Efecto de la concentración de iones calcio sobre la flotabilidad natural de la molibdenita, tomada de López-Valdivieso y Reyes-Bahena (2006).	8
Figura 4: Angulo de contacto de bordes y caras de partículas de molibdenita en función de pH, en ausencia y presencia de varias concentraciones de iones calcio tomada de López-Valdivieso y Reyes-Bahena (2006).	8
Figura 5: Índices de flotación de un concentrado de Mo en función de la concentración de iones cobre en presencia de sulfuro de sodio. (Zhao et al., 2018).....	9
Figura 6: Influencia del pH en el comportamiento de flotación de calcopirita pura, los potenciales reportados corresponden a la etapa de acondicionamiento de pH y ningún reactivo químico fue empleado para la manipulación del potencial de pulpa, modificado de (Ekmekçi y Demirel, 1997).	9
Figura 7: Recuperación de flotación de calcopirita en función del pH en presencia de 8.3 mg/L de queroseno. Modificada de Li et al. (2015).	10
Figura 8: Recuperación de calcopirita y molibdenita en función del pH en presencia de queroseno, modificado de Zhao et al. (2018).	10
Figura 9: Concentración del ion sulfhidrato en función del pH, modificado de Zhao et al. (2018)	11
Figura 10: Recuperación de cobre (como calcopirita) y molibdeno (como molibdenita), modificada de Nagaraj et al. (1983).	12

Figura 11: Grado de concentración de cobre como calcopirita y molibdeno como molibdenita en función del ORP. Tomada de Sepulveda-Suarez y Castro (1996).....	13
Figura 12: Diagrama Eh-pH para el sistema Mo-S calculado con el software HSC® Chemistry 6 usando concentraciones 2×10^{-4} mol L ⁻¹ de molibdeno y 2×10^{-4} mol L ⁻¹ de azufre.	13
Figura 13: Recuperación de cobre y molibdeno usando NaSH y H ₂ O ₂ donde ca es la concentración molar del peróxido de hidrogeno. Modificado de Sunyantara et al. (2018). 14	14
Figura 14: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Cu es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L ⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L ⁻¹ , calculado con el software HSC® Chemistry 6.....	14
Figura 15: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Fe es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L ⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L ⁻¹ , calculado con el software HSC® Chemistry 6.....	15
Figura 16: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde S es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L ⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L ⁻¹ , calculado con el software HSC® Chemistry 6.....	15
Figura 17: Efecto del H ₂ O ₂ y NaSH en la recuperación de cobre (A) y molibdeno (B) a diferentes tiempos de acondicionamiento. Modificada de Hirajima et al. (2017).....	16
Figura 18: Recuperación del mineral a un tiempo de 8 min en función del potencial de pulpa para la mezcla gersdorffita-cuarzo a un pH 9 con 120g/t de KEX. Modificada de Senior et al. (2009).	17
Figura 19 : Cambio en el Eh en función del pH usando NaClO como modificador de potencial, Los triángulos representan valores de Eh del mineral PGM a pH de 9, y los cuadrados son valores de Eh del mismo grupo de minerales a pH de 11. Tomada de Chimonyo et al. (2017).....	18

Figura 20: Flotabilidad de calcopirita natural en función del potencial de pulpa, en una solución buffer pH 10 en ausencia de colectores, (Modificada de (Guo y Yen, 2003).....	19
Figura 21: Plano de localización de la mina “La caridad”, Sonora modificado de Servicio Geológico Mexicano (Diciembre 2017).	25
Figura 22: Distribución de muestra para análisis.	27
Figura 23: Lado derecho celda Denver® y de lado izquierdo potenciómetros para medición de pH y ORP marca Thermo Scientific™.	30
Figura 24: Esquema de flotación empleando el depresor D8 con un P ₈₀ de 77µm.	31
Figura 25: Esquema de flotación para determinar el efecto de la concentración del NaClO a pH 7.	32
Figura 26: Esquema de flotación usado para evaluar el efecto del pH.....	33
Figura 27: Esquema de flotación propuesto para evaluar la respuesta de la calcopirita y la molibdenita mediante la combinación de NaClO y el depresor D8.	34
Figura 28: Esquema de flotación propuesto para evaluar la respuesta de la calcopirita y la molibdenita mediante la combinación del depresor D8 y NaClO.	34
Figura 29 : Esquema de celda de tres electrodos montada en laboratorio para los estudios electroquímicos.....	36
Figura 30: Electrodo de pasta de carbono, en la parte baja se muestra el embolo y la conexión de alambre de cobre.	37
Figura 31: Esquema metodológico propuesto para técnicas electroquímicas.	37
Figura 32: Celda electroquímica con parrilla de agitación empleada para obtener voltamperometría cíclica.	39
Figura 33: Espectro de difracción de rayos X, para mineral de cabeza.....	40

Figura 34: Fotografía obtenida con un microscopio óptico Leica, donde se observan partículas libres de: calcopirita, molibdenita, covelita y pirita. También se observan partículas en asociación binaria de calcopirita-molibdenita, calcopirita-calcosita y calcopirita-ganga. 41

Figura 35: Fotomicrografías de partículas libres y sus respectivos espectros a un tamaño de muestra de 74 μm 42

Figura 36: Fotomicrografías de asociación de calcopirita y ganga 50 μm (A), asociación de calcopirita y pirita 20 μm (B). 42

Figura 37: Fotomicrografías de asociación compleja de calcosita-pirita-galena (A) y partícula asociada compleja (B). 43

Figura 38: Liberación y asociación mineralógica de la muestra de cabeza, donde se observan las asociaciones binarias: con ganga (bin-gng), Molibdenita (bin-Moly), Pirita (bin-Py), Calcosita (bin-Ccc), Esfalerita (bin-Esf), Galena (bin-Gln), Argentita (bin-Arg). 44

Figura 39: Análisis de tamaño de partícula del mineral de cabeza. 44

Figura 40: Grado vs. Recuperación de Mo, obtenida de una cinética de flotación de 5 min, usando el depresor D8, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado. 45

Figura 41 : Grado vs. Recuperación de molibdeno a diferentes dosificaciones de NaClO a pH de 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado..... 46

Figura 42: Grado vs. Recuperación de cobre a diferentes dosificaciones de NaClO a pH de 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado..... 46

Figura 43: Grado vs. Recuperación de molibdeno a diferentes tiempos de acondicionamiento de NaClO, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado..... 47

Figura 44: Grado vs. Recuperación de cobre a diferentes tiempos de acondicionamiento de NaClO, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.....	48
Figura 45: Grado vs. Recuperación de molibdeno a diferente pH, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.	49
Figura 46: Grado vs. Recuperación de cobre a diferente pH, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.	49
Figura 47: Esquema de flotación recomendable para deprimir calcopirita usando NaClO como depresor de calcopirita en la separación selectiva Cu-Mo.....	50
Figura 48: Grado vs. Recuperación de molibdenita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.	51
Figura 49: Grado vs. Recuperación de calcopirita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.	51
Figura 50: Grado vs. Recuperación de molibdenita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.	53
Figura 51: Grado vs. Recuperación de calcopirita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.	53
Figura 52: Estructura molecular del depresor D8 (disodio carboximetil tritiocarbonato). Tomada de Yin et al., 2017.....	53
Figura 53: Efecto del potencial de pulpa en la recuperación de calcopirita a diferentes pH y una dosificación de 1020 g/t de NaClO.....	57

Figura 54: Efecto del potencial de pulpa en la recuperación de calcopirita a diferentes pH y una dosificación de 1020 g/t de NaClO.....	57
Figura 55: Efecto del aumento de la concentración de agente oxidante en la recuperación en fracción mineral (m) de Cu y Mo a pH 7.	58
Figura 56: Cinética de flotación de Mo, donde Exp.Mo es la recuperación experimental de Mo y Cal.Mo es la recuperación calculada de Mo, variando la dosificación de NaClO.....	59
Figura 57: Cinética de flotación de Cu, donde Exp.Cu es la recuperación experimental de Cu y Cal.Cu es la recuperación calculada de Cu, variando la dosificación de NaClO.	59
Figura 58: Efecto del aumento en el tiempo de acondicionamiento sobre la recuperación en fracción mineral (m) de Cu y Mo a pH 7 dosificando 1020 g/t de NaClO.	60
Figura 59 : Cinética de flotación de Mo, donde Exp.Mo es la recuperación experimental de Mo y Cal.Mo es la recuperación calculada de Mo, variando el tiempo de acondicionamiento del NaClO.	61
Figura 60 : Cinética de flotación de Cu donde Exp.Cu es la recuperación experimental de Cu y Cal.Cu es la recuperación calculada de Cu, variando el tiempo de acondicionamiento del NaClO.....	61
Figura 61: Ajuste cinético de la variabilidad de pH sobre la recuperación en fracción mineral (m) de Cu y Mo, dosificando 1020 g/t de NaClO.	62
Figura 62: Cinética de flotación de Mo donde Rec.Exp.Mo es la recuperación experimental de Mo y Rec.Cal.Mo es la recuperación calculada de Mo, variando el pH.	62
Figura 63: Cinética de flotación de Cu donde Rec.Exp.Cu es la recuperación experimental de Cu y Rec.Cal.Cu es la recuperación calculada de Cu, variando el tiempo de acondicionamiento del NaClO.....	63
Figura 64: Difractograma obtenido con muestra de calcopirita.	63
Figura 65: Difractograma obtenido con muestra de molibdenita.	64

Figura 66: Mediciones de potencial redox (Eh) para diferentes concentraciones de NaClO en solución pH 7.....	66
Figura 67: Mediciones de potencial mixto para molibdenita a diferentes concentraciones de agente oxidante a pH de 7.....	67
Figura 68: Mediciones de potencial mixto para calcopirita a diferentes concentraciones de agente oxidante a pH de 7.....	67
Figura 69: Mediciones de potencial mixto para el electrodo de molibdenita en solución buffer pH 7 por un tiempo de 30 minutos (1800 segundos).....	69
Figura 70: Mediciones de potencial mixto para el electrodo de calcopirita en solución buffer pH 7 por un tiempo de 30 minutos (1800 segundos).....	69
Figura 71: Fotomicrografía de partícula de calcopirita antes del tratamiento con el agente oxidante(A) y espectro correspondiente de la partícula de calcopirita (B).	70
Figura 72: Fotomicrografía de partícula de calcopirita después del tratamiento con el agente oxidante.	71
Figura 73: Fotomicrografías de diferentes partículas de calcopirita después del tratamiento con el agente oxidante a 5000 aumentos y espectro correspondiente a una de las escamas que se observan en la superficie (cuadro rojo).	71
Figura 74: Fotomicrografía de partícula de molibdenita antes del tratamiento con el agente oxidante(A) y espectro correspondiente de la partícula de (B).	72
Figura 75: Fotomicrofotografías de partículas de molibdenita después del tratamiento con el agente oxidante, a 5000 aumentos(A) y a 10000 aumentos (B).....	72
Figura 76: Sistema de tres electrodos conectado al potenciostato VersaSTAT 3F empleado para el análisis voltamperométrico.	73

Figura 77: Voltamperograma empleando electrodo de pasta de carbón de MoS₂ obtenidos a distintas velocidades de barrido, iniciados a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos. 74

Figura 78: Diagrama Eh-pH para el sistema Mo-S calculado con el software HSC® Chemistry 6 usando concentraciones 2×10⁻⁴ mol L⁻¹ de molibdeno y 2×10⁻⁴ mol L⁻¹ de azufre, la flecha indica la disminución en el potencial para la formación de MoO₂ o Mo. . 75

Figura 79: Voltamperometría cíclica de molibdenita a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ iniciado a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7..... 76

Figura 80: Voltamperometría de molibdenita a una velocidad de 50 mV s⁻¹ en buffer pH 7 en dirección anódica y catódica. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos. 76

Figura 81: Voltamperometría cíclica para el electrodo de molibdenita sometándolo a diferentes agitaciones a una velocidad de 50 mV s⁻¹, iniciados a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7..... 77

Figura 82: Curva cronoamperométrica de molibdenita a pH 7, las leyendas indican los potenciales impuestos. 78

Figura 83: Voltamperometría lineal iniciada a los potenciales indicados para el electrodo de molibdenita a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹, en solución buffer pH 7..... 78

Figura 84: Voltamperogramas empleando electrodo de pasta de carbón de calcopirita obtenidos a distintas velocidades de barrido, iniciados a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos. 80

Figura 85: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Cu es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10⁻⁴ mol L⁻¹ de S a 2×10⁻⁴ mol L⁻¹, calculado con el software HSC® Chemistry 6..... 81

Figura 86: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Cu es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de S a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, calculado con el software HSC® Chemistry 6.....	81
Figura 87: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde S es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de S a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, calculado con el software HSC® Chemistry 6.....	82
Figura 88: Voltamperometría de calcopirita a una velocidad de 50 mV s^{-1} , en buffer pH 7 en dirección anódica cambiando los potenciales de inversión.	83
Figura 89: Voltamperometría de calcopirita a una velocidad de 50 mV s^{-1} en buffer pH 7 en dirección anódica y catódica. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos.	84
Figura 90 : Voltamperometría cíclica para el electrodo de calcopirita sometándolo a diferentes agitaciones a una velocidad de 50 mV s^{-1}	84
Figura 91: Curvas cronoamperométricas de calcopirita a pH 7, las leyendas indican los potenciales impuestos.	85
Figura 92: Voltamperometría lineal iniciada a los potenciales indicados para el electrodo de calcopirita a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , en solución buffer pH 7.....	86
Figura 93: Esquema de oxidación de calcopirita y molibdenita.....	86

Contenido de tablas

Tabla 1: Propuesta de las diferentes dosificaciones de agente oxidante para evaluar el efecto en la separación Cu-Mo.....	32
Tabla 2: Esquema de evaluación de tiempos de acondicionamiento del agente oxidante. ..	33
Tabla 3: Análisis químico de mineral de cabeza.	40
Tabla 4: Reconstrucción mineralógica y su abundancia en muestra de cabeza.	43
Tabla 5: Efecto de la dosificación de NaClO en el ORP y la recuperación de Cu y Mo.	55
Tabla 6: Efecto del tiempo de acondicionamiento del NaClO (1020 g/t) en el ORP.....	56
Tabla 7: Análisis químico para la muestra de calcopirita pura.....	63
Tabla 8: Abundancia de las diferentes especies minerales en la muestra de calcopirita pura.	64
Tabla 9: Análisis químico para la muestra de molibdenita pura.	65
Tabla 10: Abundancia de las diferentes especies minerales en la muestra de molibdenita pura.	65
Tabla 11: Análisis comparativo de los valores de potencial mixto y potencial redox obtenidos después de 5 minutos en solución buffer pH 7 a diferentes dosificaciones de NaOCl.	68

Introducción.

La calcopirita (CuFeS_2) es uno de los sulfuros metálicos de cobre más comunes e importantes; se le encuentra en varias partes del mundo y constituye la mena principal de cobre. En algunas zonas estas menas contienen molibdenita (MoS_2), que es la especie más importante para la obtención de molibdeno. Para obtener cobre y molibdeno a partir de minerales Cu-Mo, estos deben separarse de otros minerales, lo cual comúnmente se hace por la técnica de flotación. La flotación es un proceso que aprovecha las diferencias entre las propiedades superficiales de los minerales de valor, y aquellos con nulo interés económico (ganga). Para llevar a cabo esta separación se necesitan reactivos de flotación, los cuales son sustancias químicas capaces de adsorberse selectivamente creando condiciones favorables para la flotación. Los reactivos usados normalmente en la separación selectiva de cobre y molibdeno son compuestos (depresores) para deprimir cobre, y el depresor de cobre comúnmente usado es el sulfhidrato de sodio (NaSH). Este reactivo se caracteriza por producir una desorción del colector que genera especies de cobre hidrófilas que inducen la depresión de los sulfuros de cobre. A pesar de obtener una buena respuesta de depresión por parte del NaHS , este reactivo es peligroso y nocivo para la salud, por lo que se han buscado alternativas para sustituirlo. Una alternativa para deprimir los sulfuros de cobre es mediante el uso de agentes oxidantes que promuevan la formación de especies hidrofílicas de cobre y así separar Cu-Mo. Uno de los agentes oxidantes reportados para efectuar la clasificación selectiva de Cu-Mo es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cuyo uso produce concentrados con valores equiparables a los obtenidos en un circuito de flotación empleando NaSH , sin embargo, este método requiere altas dosificaciones de H_2O_2 lo que incrementa los costos de operación. Por otra parte, el hipoclorito de sodio (NaClO) es un reactivo que ha sido usado para mejorar la flotación de enargita (Cu_3AsS_4), mediante el cambio del potencial redox (ORP por sus siglas en inglés) de la pulpa, por lo que este reactivo podría ser usado en la separación selectiva de Cu-Mo. En este trabajo se analizó el mecanismo de reacción del hipoclorito de sodio en la separación Cu-Mo, debido a que no existe nada reportado.

1. Antecedentes de la separación por flotación Cu-Mo y el uso de agentes oxidantes en la flotación de minerales.

El molibdeno es un metal de color gris plateado que no existe en estado puro en condiciones ambientales, sino que se encuentra asociado a otros elementos, siendo los minerales de sulfuro de cobre donde se le encuentra comúnmente asociado. Durante la primera guerra mundial este metal se empleó en aleaciones de acero y como reemplazo del wolframio, iniciándose así su uso comercial intenso en la fabricación de aceros más resistentes. Cerca del 99% de la producción de molibdeno en el mundo es originada a partir de la molibdenita, la cual se encuentra en depósitos metálicos como sulfuros de cobre-molibdeno, y en depósitos de wolframio-molibdeno-bismuto. Una de las características principales de la molibdenita es su resistencia a temperaturas elevadas, por lo que es utilizada como lubricante lo que permite disminuir el desgaste ocasionado por la fricción de piezas de los motores de automóviles. Asimismo, se emplea en la fabricación de revestimientos y solventes, en la industria química para la fabricación de pigmentos para plásticos, pinturas, compuestos de caucho, así como en la manufactura de conductores eléctricos.

Hasta hace poco tiempo, el molibdeno era un subproducto (de valor económico bajo) obtenido durante la producción de cobre, pero esto cambió en el año 2004 cuando el precio del molibdeno se incrementó diez veces. Este incremento motivó un énfasis renovado por la producción del metal, lo que incluyó esfuerzos para optimizar su obtención desde el procesamiento en la mina, lo que contribuyó a una mejora en la producción de cobre (Triffet et al., 2008). Actualmente, el precio del molibdeno en el mercado es de \$26,000.00 dólares por tonelada métrica y el costo del cobre es de \$5,719.76 dólares por tonelada métrica.

De acuerdo con la USGS (United States Geological Survey) las reservas de molibdeno en el mundo ascienden a 8.6 millones de toneladas métricas. De este total, China cuenta con 3.3 millones de toneladas (38%), Estados Unidos con 2.7 millones de toneladas (31%) y Chile con 1.1 millones de toneladas (13%), lo que representa más del 80% de las reservas mundiales.

Las menas principales, de una de las asociaciones minerales más importantes con un contenido de 80% Cu y ~ 95% Mo de la obtención total de estos metales a nivel mundial, son los yacimientos de cobre tipo pórfidos (Sillitoe, 2010), los cuales ocurren exclusivamente

en rocas ígneas intrusivas félsicas a intermedias y brechas asociadas. Las asociaciones de los minerales tipo pórfidos permiten establecer tres zonas características (Segura et al., 2009).

- Una zona de oxidación conteniendo goethita, hematita y limonitas.
- Una zona de enriquecimiento supergénico que contiene principalmente calcocita, covelita y en menor proporción calcopirita y pirita.
- Una zona de sulfuros primarios con calcopirita, pirita y molibdenita.

En general, los pórfidos de Cu-Mo tienen contenidos de óxidos de hierro más bajos que el pórfido de cobre, pero más altos que los depósitos de pórfidos de molibdeno; además, muchos depósitos de pórfidos Cu-Mo tienen contenidos altos de sulfatos y bajos de magnetita. Los depósitos pórfidos de cobre-molibdeno-oro son esencialmente depósitos magmático-hidrotermales, que generalmente se producen mediante la inyección de magmas oxidadas saturadas con fluidos acuosos ricos en metales. Uno de los procesos geológicos más importantes de enriquecimiento de Mo es el ciclo de oxidación-reducción que se presenta durante la intemperización química en la superficie de la tierra; es decir, el Mo se moviliza durante la oxidación y luego se enriquece en sedimentos ricos en materia orgánica debido a la reducción (Weidong et al., 2015; Li et al., 2012).

1.1. Concentración de minerales de cobre-molibdeno.

El proceso de concentración por flotación de sulfuros de cobre y de molibdeno consta de tres etapas básicas: 1) reducción de tamaño, 2) concentración por flotación de Cu-Mo y 3) separación selectiva del Mo. La reducción de tamaños desde el proceso de minado abarca de 1.5 m a 0.00635 m en circuitos de trituración y de 100 a 300 μm en la molienda. Estos últimos tamaños se eligen de acuerdo con los tamaños de liberación de los minerales de interés. Dado que la flotación es un proceso que aprovecha las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de las superficies de los minerales, los sulfuros son fácilmente flotables gracias a que presentan propiedades hidrofóbicas (Nguyen y Schulze, 2004).

En la flotación de sulfuros de pórfidos de cobre conteniendo cantidades importantes de molibdenita, flotan juntos los minerales de cobre y molibdeno para producir un concentrado bulk Cu-Mo. El esquema químico utiliza reactivos colectores como xantato o

tionocarbamato, los cuales son útiles para flotar el cobre, así como un colector secundario que se elige de acuerdo con los minerales valiosos que también se deseen colectar (Bulatovic, 2007).

Para la molibdenita, los colectores secundarios más comunes son del tipo hidrocarburo: el queroseno, gasóleo y aceite transformado, son los más ampliamente utilizados (Castro et al., 2016). Según Wang et al., (2008) la capacidad colectora de algunos aceites de hidrocarburos mejora a medida que la cadena de carbonos aumenta, lo que influiría en la capacidad de colectar partículas gruesas de molibdenita; asimismo los autores concluyen que la intensidad de adsorción del queroseno es mayor que la del gasóleo, resultando en una flotabilidad mayor.

El diésel presenta un mejor comportamiento como colector que el queroseno, pero dado que el queroseno tiene una baja demanda es difícil de adquirir y cada vez es más más complicado garantizar una composición estable, lo cual afecta la producción de molibdeno (He et al., 2011; Liu et al., 2012). Algunas de las desventajas adicionales que presenta el queroseno en su utilización son: se debe añadir 25% más de queroseno comparado con la dosificación de diésel; el precio del queroseno es 15% mayor que el precio del diésel y genera baja eficiencia colectora con partículas finas, así como baja ley con respecto al diésel. Es por eso que muchas plantas de flotación de molibdeno han optado por utilizar diésel en lugar de queroseno como colector secundario de la molibdenita. Para producir espuma se utilizan espumantes de base alcohol (CYTEC, 2010)

El concentrado bulk puede contener impurezas como oro, plata, hierro, zinc y ganga no sulfurosa; para rechazar estas impurezas se usan diferentes tipos de depresores. En los pórfidos de cobre, los minerales sulfurados de hierro como pirita son la principal ganga metálica, ésta está asociada generalmente a calcopirita, galena, esfalerita, calcita, dolomita, marcasita, fluorita e incluso con oro, por lo que la separación de pirita es deseable. La separación de pirita se logra a pH alcalino usando como reactivo CaO (cal), con cianuro de sodio, o mediante la modificación del potencial redox a través de un proceso de oxidación. Bajo condiciones moderadamente oxidantes se favorece la flotación de pirita en ausencia de colector, mientras que a altos potenciales de reducción u oxidación conducen a su depresión. Se ha reportado que un incremento de potencial de pulpa de +400 a +595 mV/SHE disminuye

los ángulos de contacto, y esta disminución se debe a la precipitación de especies hidrófilas como el óxido de hierro a potenciales oxidativos altos (Hu et al., 2009; Mosmeli y Gharabaghi, 2017; Ekmekçi y Demirel, 1997). El grado normalmente obtenido en un concentrado bulk es de 23.80% Cu y 0.385% de Mo (Reyes, 2018).

1.2. Métodos de separación Cu-Mo.

La elección para deprimir o flotar un mineral se basa en su abundancia relativa, generalmente el mineral flotado es aquel que se encuentra en menor proporción, siendo la molibdenita la que se recupera mediante una flotación secuencial. Varios investigadores (Li et al., 2015; Zhao et al., 2018; Sunyantara et al., 2018; Hirajima et al., 2017) han planteado que la separación de Cu-Mo a partir de un concentrado bulk se puede llevar a cabo mediante una flotación selectiva de molibdeno con la adición de depresores de sulfuros de cobre.

Liu et al. (2012), a partir de un pórfido de cobre, investigaron tres enfoques en la flotación de Cu-Mo: 1) flotación bulk Cu-Mo seguida de una flotación de Cu y depresión de Mo, 2) flotación bulk Cu-Mo seguida de una flotación de Mo y depresión de Cu, y 3) flotación selectiva de Cu seguida de una flotación bulk Cu-Mo con la separación selectiva de Mo. Un resultado importante de este trabajo es que demuestra que la flotación selectiva de Mo es posible logrando recuperaciones de molibdeno de 90.60% con grados de 48.83% Mo. Las condiciones para lograr estas recuperaciones fueron empleando 18.5 kg/t de sulfuro de sodio (Na_2S) y 130 g/t de queroseno, llevando a cabo la flotación a pH 9.5, con una flotación primaria seguida de una remolienda para obtener un concentrado con un tamaño de partícula de 76 μm .

Bulatovic (2017) estudió la separación Cu-Mo en función de la naturaleza y composición de los concentrados bulk Cu-Mo, determinando que el xantato como colector se adsorbe física y químicamente sobre la superficie de los sulfuros de cobre. Para desorber este colector y deprimir la calcopirita se usan reactivos como el hidrosulfuro de sodio (NaSH) o sulfuro de sodio (Na_2S), estos reactivos al disociarse forman el ion sulfhidrato (HS^-) lo cuales influyen en la separación.

1.3. Flotación de Mo y depresión de Cu.

La molibdenita tiene una flotabilidad natural debida a su estructura cristalina formada por dos tipos de enlaces químicos: los enlaces covalentes Mo-S y los de Van der Waals que mantienen juntas las capas de S-Mo-S lo que forma capas consecutivas de S-Mo-S (Figura 1). La presencia de las fuerzas de Van der Waals y las capas ricas en azufre contribuyen a que las caras de la molibdenita sean naturalmente hidrofóbicas (Castro y Correa, 1995; Triffet et al., 2008; Castro et al., 2016). Los bordes son producto de la ruptura de enlaces covalentes Mo-S; esta ruptura crea superficies polares que son sitios químicamente activos capaces de reaccionar al entrar en contacto con el agua, lo que produce compuestos oxidados del tipo tiomolibdato lo que le confiere el carácter hidrofílico. Esta ruptura de los enlaces covalentes puede estar en función de la distribución de tamaño del mineral que se produce en la molienda, esto debido a que en varios estudios se ha reportado que a tamaños más finos de molibdenita se tiene una menor hidrofobicidad (Lopez-Valdivieso y Reyes-Bahena, 2005, 2006; Bingqiao et al., 2014).

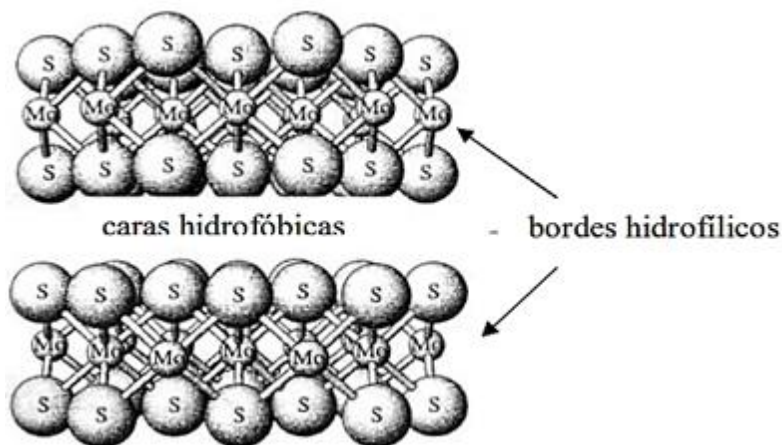


Figura 1: Estructura cristalina de molibdenita, mostrando las caras de carácter hidrofóbico y los bordes de carácter hidrófilo. Tomada de (López-Valdivieso y Reyes-Bahena, 2005).

López-Valdivieso. y Reyes Bahena. (2005) analizaron las características de flotación de los cristales de molibdenita en función de las características anisotrópicas de la superficie del mineral, el efecto del pH, el tamaño de partícula y la presencia de iones calcio. Los resultados mostraron que la relación cara/borde en una partícula de molibdenita determina su flotabilidad. Asimismo, establecieron que a mayor tamaño de partícula hay una mayor

relación cara/borde por lo cual se tendrá una mayor flotabilidad, por el contrario, en partículas pequeñas se tendrá una menor flotabilidad debido a que la relación cara/borde es menor.

La Figura 2 muestra el efecto del pH en la flotabilidad de la molibdenita, donde se observa que para valores de pH entre 5 y 8 la flotabilidad es menor para tamaños menores a 45 μm , y para tamaños mayores a 75 μm la flotabilidad de la molibdenita mejora por lo que el mejor rango de pH de operación, sin afectar la flotabilidad del mineral, sería a un pH de 5-9. A pesar de que la molibdenita tiene una alta probabilidad de ser flotada, la presencia de iones como el calcio pueden afectar su flotabilidad, los cuales se encuentran frecuentemente en concentraciones altas en los circuitos de flotación (Raghavan y Hsu, 1984; Lopez-Valdivieso y Reyes-Bahena, 2006; Zanin et al., 2009; Wan et al., 2017). López-Valdivieso y Reyes-Bahena(2006) determinaron que a bajas concentraciones de calcio existe un efecto pequeño en la flotabilidad de la molibdenita, pero a medida que aumenta la concentración se nota un efecto depresor (Figura 3) debido a la disminución en el ángulo de contacto como consecuencia de la precipitación de Ca^{2+} y $\text{Ca}(\text{OH})^+$ sobre su superficie a medida que aumenta el pH (Figura 4), por lo que la utilización de reactivos químicos con cationes de calcio produce un efecto negativo sobre la molibdenita.

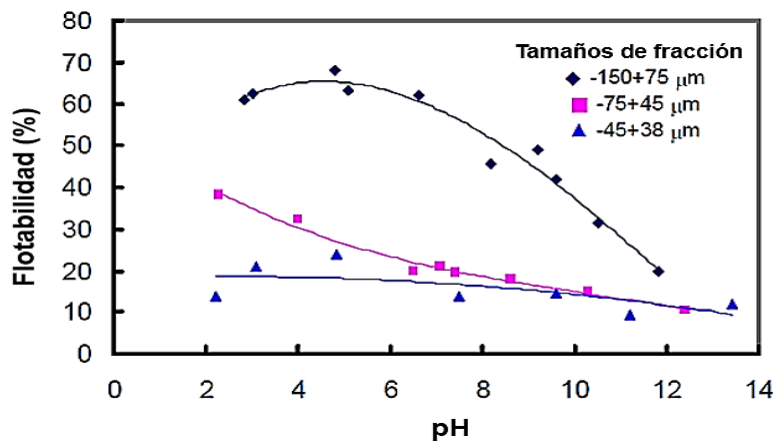


Figura 2: Flotabilidad natural de molibdenita a diferentes tamaños en función del pH. (Modificada de Ornelas et al. (2006).

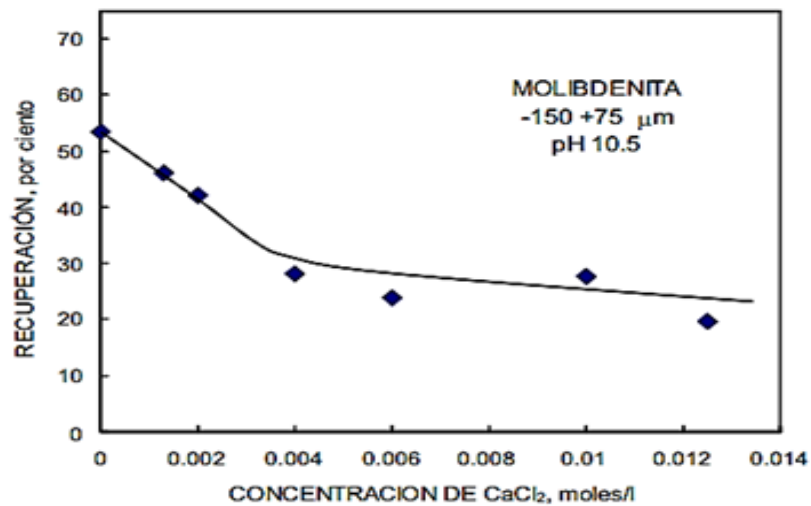


Figura 3: Efecto de la concentración de iones calcio sobre la flotabilidad natural de la molibdenita, tomada de López-Valdivieso y Reyes-Bahena (2006).

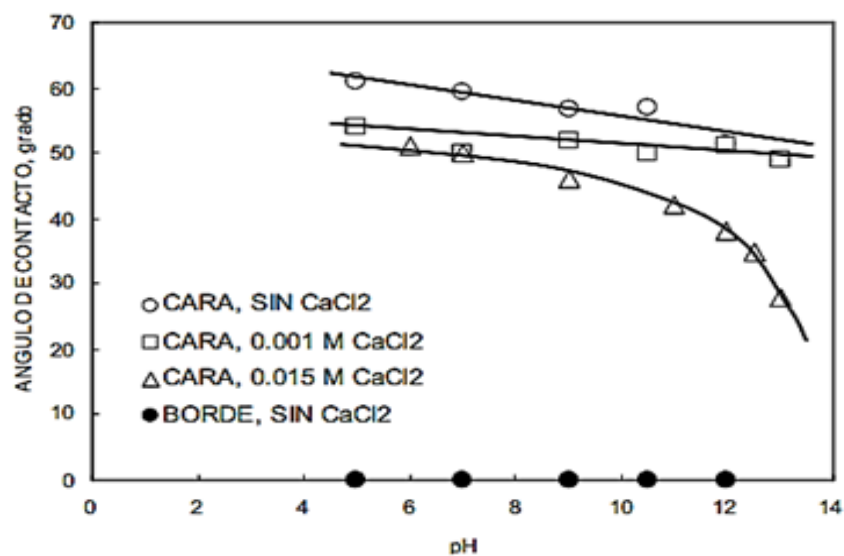


Figura 4: Ángulo de contacto de bordes y caras de partículas de molibdenita en función de pH, en ausencia y presencia de varias concentraciones de iones calcio tomada de López-Valdivieso y Reyes-Bahena (2006).

Otro factor que afecta en la flotabilidad de la molibdenita es la presencia de iones Cu^{2+} . Zhao et al. (2018) investigaron sistemáticamente el efecto del Cu^{2+} en la separación por flotación Cu-Mo. Los resultados indican que a medida que se incrementa la concentración de Cu^{2+} en presencia de Na_2S la recuperación de la molibdenita cae drásticamente. El mismo efecto se observa en la recuperación de calcopirita (Figura 5), lo cual atribuyen a la hidrólisis de Cu^{2+}

y su subsecuente adsorción en la superficie de los minerales bajo la forma de CuOH^+ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

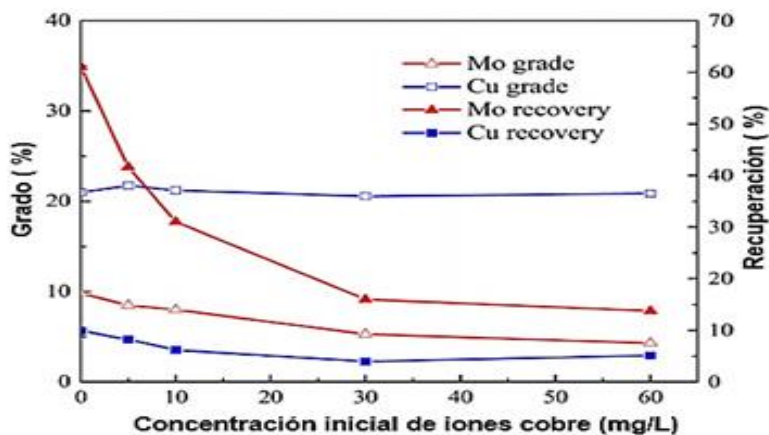


Figura 5: Índices de flotación de un concentrado de Mo en función de la concentración de iones cobre en presencia de sulfuro de sodio. (Zhao et al., 2018).

La flotabilidad de calcopirita se ha reportado en ausencia de colectores en un amplio rango de pH midiendo el potencial de pulpa y a diferentes tiempos de flotación. En la Figura 6 se puede observar que en un rango de pH de 9-11, para todos los tiempos de flotación existe una recuperación de calcopirita en ausencia de colector, pero a un pH de 7 la recuperación es la más baja, siendo el tiempo de 5 min la condición menos favorable (Ekmeççi y Demirel, 1997).

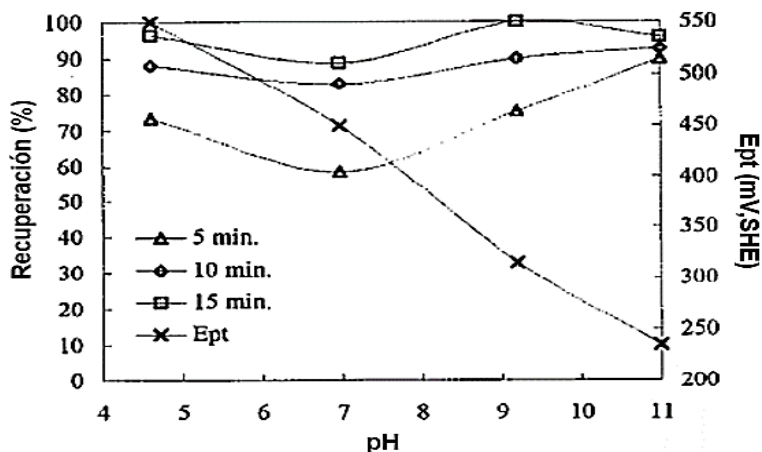


Figura 6: Influencia del pH en el comportamiento de flotación de calcopirita pura, los potenciales reportados corresponden a la etapa de acondicionamiento de pH y ningún reactivo químico fue empleado para la manipulación del potencial de pulpa, modificado de (Ekmeççi y Demirel, 1997).

Li et al. (2015) determinaron que utilizando queroseno la calcopirita presenta una recuperación por encima del 70%, notando una mejora en la flotabilidad del mineral a medida que aumenta el pH en el rango de 4-8, pero disminuye gradualmente a medida que el pH es mayor a 8 como se muestra en la Figura 7.

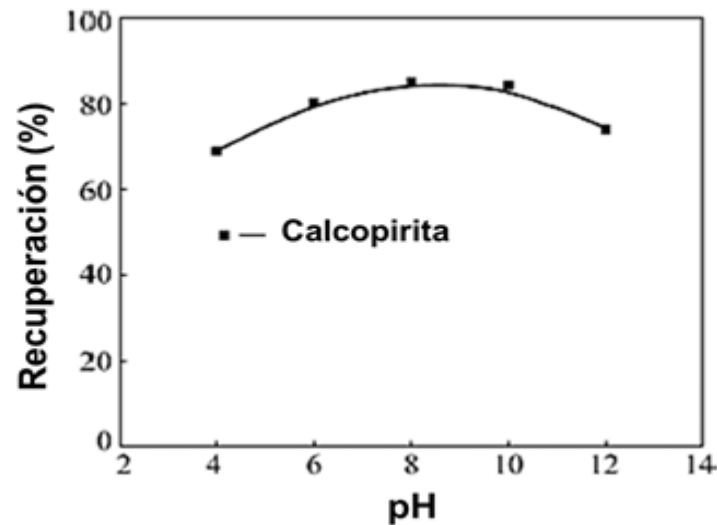


Figura 7: Recuperación de flotación de calcopirita en función del pH en presencia de 8.3 mg/L de queroseno. Modificada de Li et al. (2015).

Zhao et al. (2018) relacionaron la flotabilidad de la molibdenita y la calcopirita, demostrando que la flotabilidad de la molibdenita es similar a la flotabilidad de la calcopirita, y ambas disminuyen rápidamente cuando el pH es mayor a 8 (Figura 8), indicando que debido a la similitud en la flotabilidad, los minerales no podrían separarse sin el uso de depresores.

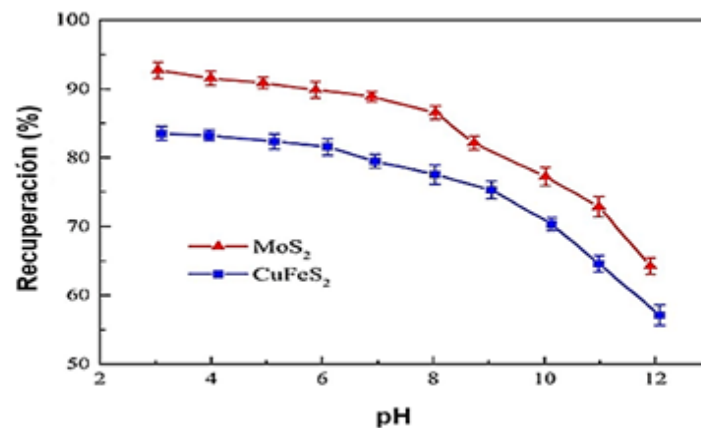


Figura 8: Recuperación de calcopirita y molibdenita en función del pH en presencia de queroseno, modificado de Zhao et al. (2018).

Debido a la flotabilidad natural de la molibdenita, muchos investigadores han examinado el empleo de depresores de cobre para mejorar la separación selectiva Cu-Mo. Yin et al. (2009) observaron la acción depresora del sulfuro de sodio (Na_2S) sobre la calcopirita; este reactivo generó un efecto depresor resultando en un mayor grado y recuperación de molibdenita. El depresor de cobre usado comúnmente en la separación Cu-Mo es el NaSH, que al disociarse forma el ion sulfhidrato (HS^-) el cual provoca la desorción del colector y que depende de la concentración del HS^- . La concentración del HS^- está relacionada con el pH ya que al variarlo se modificará la relación de concentración de especies HS^- , H_2S y S^{2-} . De acuerdo con la Figura 9, una disminución de pH por debajo de 8 produce la especie H_2S , la cual es toxica provocando problemas a la salud. Debido a estas condiciones el método de separación empleando el reactivo NaSH representa un problema de salud (Cox y Wark, 1933).

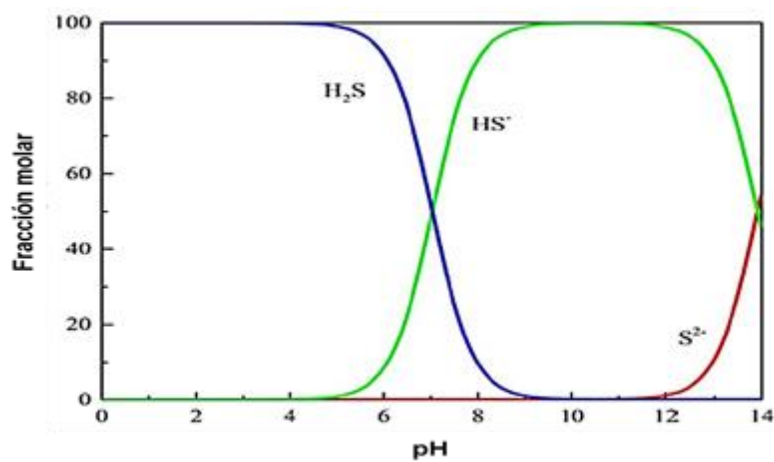


Figura 9: Concentración del ion sulfhidrato en función del pH, modificado de Zhao et al. (2018)

Los depresores inorgánicos usualmente son tóxicos y peligrosos, además pueden contaminar el medio ambiente, por lo que existen investigaciones que proponen como alternativa el uso de depresores orgánicos selectivos. El reactivo orgánico bis (carboximetil) tritiocarbamato disodico (DBT) ha sido empleado como depresor altamente selectivo de cobre (Yin et al., 2017; Mondragón et al., 2018). Yin et al. (2017) han estudiado el uso del DBT en la flotación selectiva de Mo a partir de un concentrado bulk Cu-Mo, obteniendo recuperaciones de 99.2% de molibdeno con un grado de 55.3% con lo cual demostraron que el DBT es una alternativa viable para sustituir el NaSH. Otro depresor orgánico es el quitosano, el cual es un

poliaminosacarido biodegradable natural hecho de quitina que es el componente principal de las conchas de crustáceos. Este reactivo ha sido utilizado en pruebas de separación de Cu-Mo mostrando una alta selectividad del depresor por la calcopirita en bajas concentraciones (Li et al., 2015).

1.4. Agentes oxidantes como depresores de cobre en la separación Cu-Mo.

Como ya se mencionó, otro método para la flotación selectiva de Cu-Mo puede ser el favorecer algunos procesos de oxidación. A partir de mediciones de ORP en pulpa mineral de Cu-Mo, Nagaraj et al. (1983) determinaron que la recuperación de molibdenita se incrementa para potenciales mayores a 0.1 V/SHE, aunque aún con cierta cantidad de calcopirita en el concentrado (Figura 10), de manera que la mayor depresión de calcopirita es a potenciales por debajo de 0.1 V/SHE.

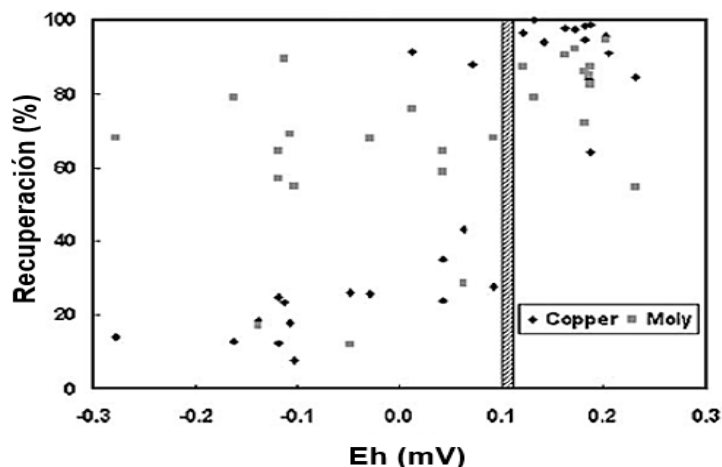


Figura 10: Recuperación de cobre (como calcopirita) y molibdeno (como molibdenita), modificada de Nagaraj et al. (1983).

En un estudio similar al de Nagaraj et al. (1983), Sepúlveda-Suárez y Castro (1996) monitorearon el potencial generado por el Amanol-D (mezcla de 20% de As_2O_3 y 80% de Na_2S) durante la separación Cu-Mo. Los resultados de la Figura 11 muestran que para valores de potencial por debajo de -0.2 V, los minerales de cobre son deprimidos y el concentrado de molibdeno alcanza un buen grado.

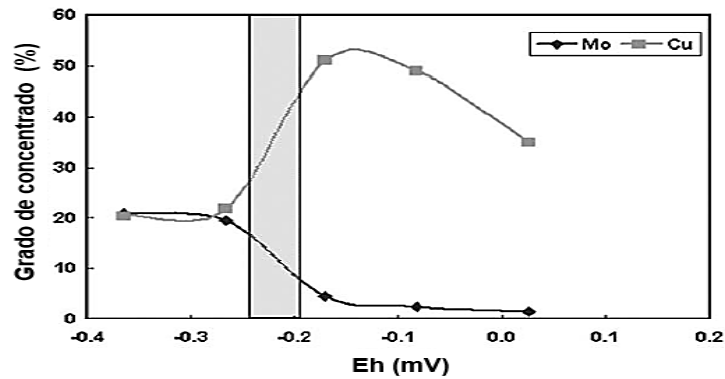


Figura 11: Grado de concentración de cobre como calcopirita y molibdeno como molibdenita en función del ORP. Tomada de Sepulveda-Suarez y Castro (1996).

Suyantara et al. (2018) flotaron selectivamente calcopirita y molibdenita empleando H_2O_2 y sulfato de hierro ($FeSO_4$). El uso de ambos oxidantes mejora el efecto depresor de la calcopirita ya que modifica la hidrofobicidad superficial. En relación con la molibdenita, ésta sólo es ligeramente afectada por el tratamiento oxidativo, debido a que las especies oxidadas de molibdeno (MoO_2 , MoO_3 , MoO_4^{2-} y $MoO_4(ac)$) son estables bajo condiciones oxidantes considerando un $Eh > 0$ y un pH de 9 (Figura 12). Los investigadores sugieren que esta mezcla de reactivos para deprimir el cobre en la flotación selectiva de Cu-Mo, reemplazando el NaSH, presentan resultados similares de flotabilidad (Figura 13).

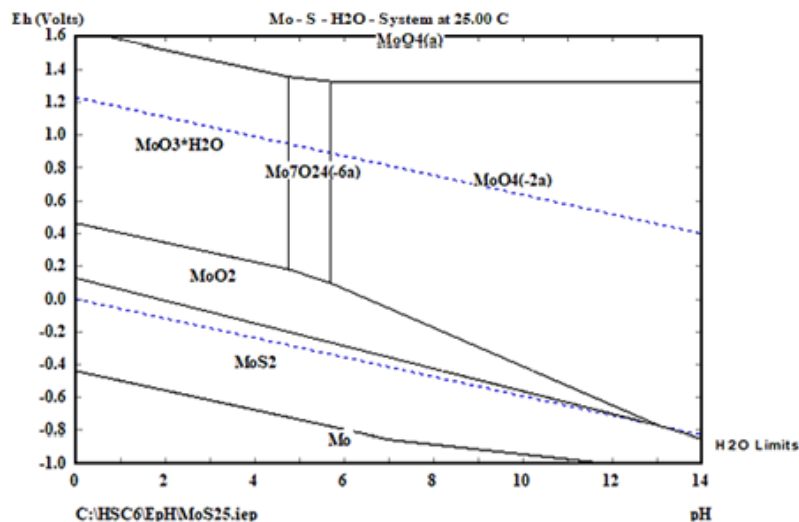


Figura 12: Diagrama Eh-pH para el sistema Mo-S calculado con el software HSC® Chemistry 6 usando concentraciones 2×10^{-4} mol L^{-1} de molibdeno y 2×10^{-4} mol L^{-1} de azufre.

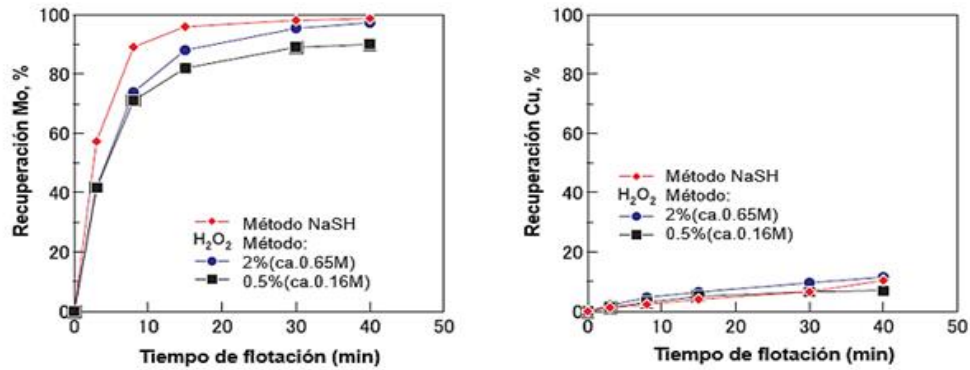


Figura 13: Recuperación de cobre y molibdeno usando NaSH y H₂O₂ donde ca es la concentración molar del peróxido de hidrogeno. Modificado de Sunyantara et al. (2018).

Hirajima et al. (2017) utilizaron también H₂O₂ para la flotación selectiva de Cu-Mo; sus estudios mostraron que la superficie de la calcopirita se vuelve hidrofílica debido a la presencia sobre la superficie de especies de hierro y cobre oxidado generadas después del tratamiento con H₂O₂. De acuerdo a los diagramas Eh-pH, reproducidos de los estudios de Brookins (1988), Todd (2003), y Hirajima (2017), para los sistemas Fe-S, Cu-S y Mo-S; el cobre y el hierro en la superficie de la calcopirita pueden existir como óxidos u oxihidróxidos (Cu₂O y CuO para cobre, Figura 14) y FeOOH para hierro (Figura 15), todas las especies bajo condiciones oxidantes (Eh > 0 V/SHE) a pH alcalino. Para la molibdenita, las especies oxidadas existen como iones estables (MoO₄²⁻ y MoO_{4(ac)}, Figura 12), y SO₄²⁻ para sulfuro (Figura 16).

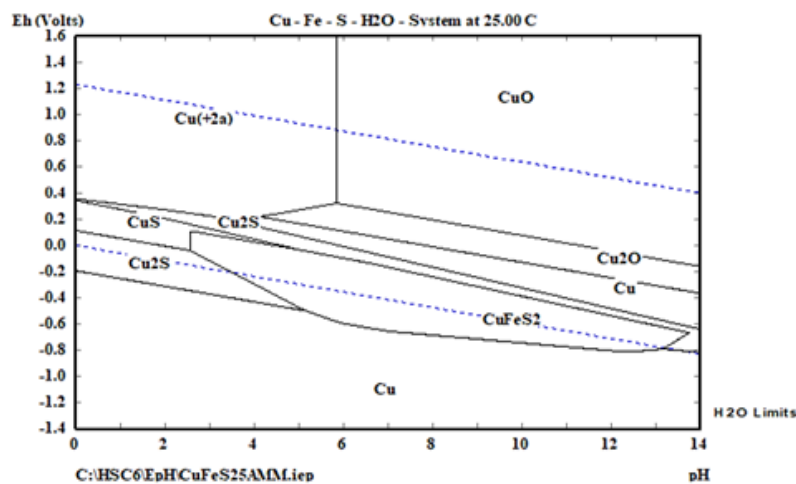


Figura 14: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Cu es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L⁻¹, calculado con el software HSC® Chemistry 6.

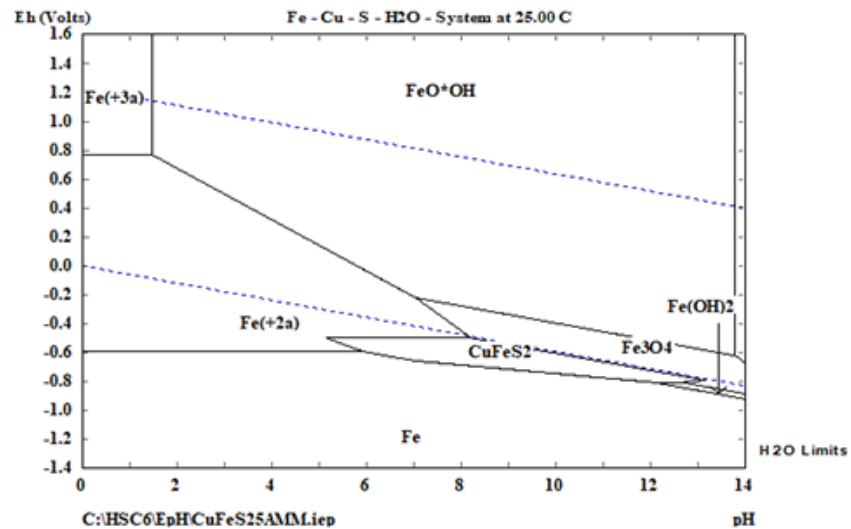


Figura 15: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Fe es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L⁻¹, calculado con el software HSC® Chemistry 6.

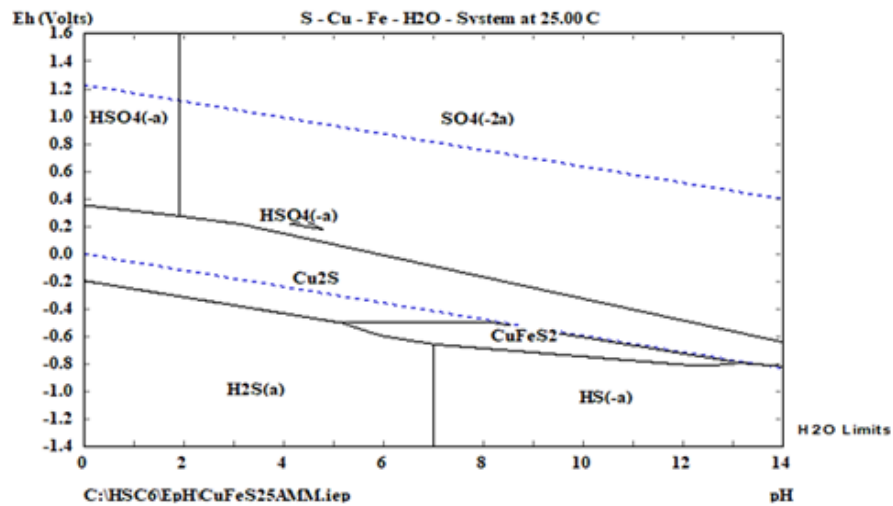


Figura 16: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde S es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L⁻¹, calculado con el software HSC® Chemistry 6.

Senior et al. (1991) establecieron que la presencia de hidróxidos en la superficie de la calcopirita es la razón por la cual no flota en ausencia de un colector, lo que corresponde con los resultados obtenidos por Hirajima et al. (2014), quienes observaron que los productos de oxidación de la calcopirita afectan fuertemente su flotabilidad induciendo un efecto depresor.

Un aspecto importante que se toma en cuenta al usar agentes oxidantes como depresores de calcopirita es el tiempo de acondicionamiento. Hirajima et al. (2017) empleando H_2O_2 como agente oxidante para deprimir calcopirita, observó que para un tiempo de 10 min de acondicionamiento se obtenía una depresión considerable de calcopirita, pero cuando el tiempo se extiende hasta 4.5 h existe una depresión de cobre más favorable (Figura 17). Con respecto al tiempo de flotación, en el mismo estudio se observó que a medida que el tiempo se incrementa, la recuperación de calcopirita aumenta, y el mismo efecto se observa para la recuperación de molibdenita, si bien la velocidad de flotación de la molibdenita es más rápida en los primeros minutos de flotación (~10 min).

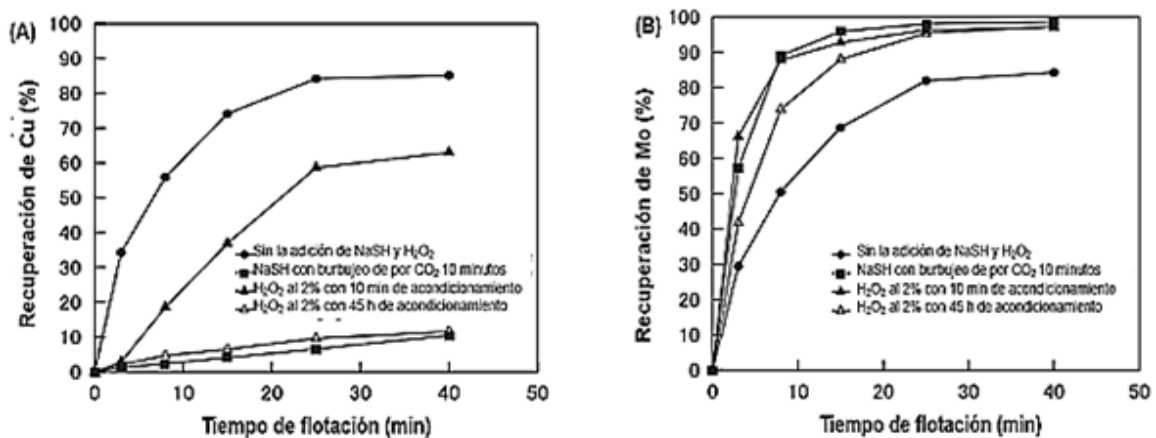


Figura 17: Efecto del H_2O_2 y NaSH en la recuperación de cobre (A) y molibdeno (B) a diferentes tiempos de acondicionamiento. Modificada de Hirajima et al. (2017).

Por otro lado, Guo et al. (2003) han propuesto como condiciones óptimas para la depresión de calcopirita, un tiempo de acondicionamiento de 10 min usando hipoclorito de sodio como reactivo, y 5 min como tiempo de flotación. Bajo estas condiciones determinaron que la calcopirita es deprimida a potenciales mayores de +0.2 V/SCE. Este estudio muestra la potencialidad del uso del hipoclorito de sodio como un agente depresor al inducir condiciones oxidantes en el sistema las cuales provocan la depresión del mineral.

1.5. Hipoclorito de sodio como agente oxidante.

El uso del hipoclorito de sodio ($NaClO$) como agente oxidante en la recuperación de sulfuros minerales Cu-Mo no ha sido estudiado, sin embargo, existen algunos trabajos para otros sistemas donde es propuesto como un medio oxidante. Plackowski et al. (2014) investigaron

el efecto del incremento del potencial redox usando hipoclorito de sodio en la flotación de enargita (Cu_3AsS_4) en presencia del colector xantato. Los resultados mostraron una recuperación del 82% de enargita (Cu_3AsS_4) para +500 mV/SHE y 11% con un potencial de -400mV. Estas recuperaciones son debidas a que para un potencial de +516 mV en presencia de xantato se presenta la adsorción del colector, caso contrario sucede cuando se tiene un potencial de -400 mV/SHE bajo las mismas condiciones, ya que no encuentra evidencia de que exista la adsorción del colector, por lo que concluyen que el tratamiento electroquímico determina en gran medida la flotabilidad del mineral.

Para el mineral gersdorffita (NiAsS), Senior et al. (2009) analizaron la relación de la flotabilidad con el potencial de pulpa, empleando como modificador del potencial soluciones diluidas de hipoclorito de sodio. Los resultados mostraron que para potenciales de +400 mV/SHE se tiene una buena recuperación del mineral mientras que a un potencial de -300 mV/SHE la recuperación es más baja (Figura 18). Con esto plantean que la gersdorffita podría ser separada de la pentladita ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$) o de la pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) mediante un control de potencial.

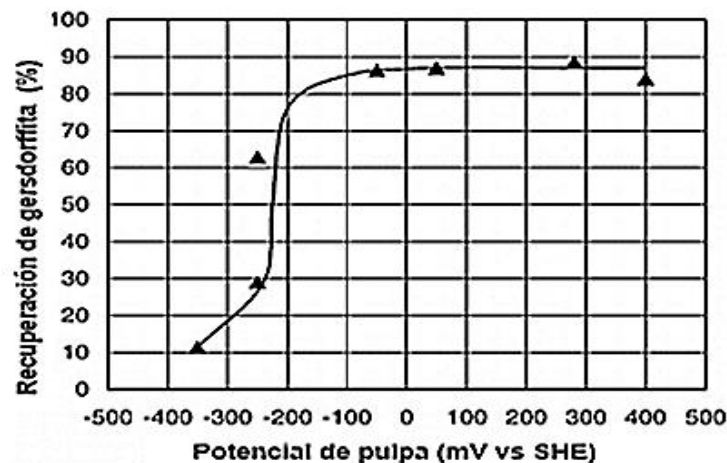


Figura 18: Recuperación del mineral a un tiempo de 8 min en función del potencial de pulpa para la mezcla gersdorffita-cuarzo a un pH 9 con 120g/t de KEX. Modificada de Senior et al. (2009).

Chimonyo et al. (2017) estudiaron el uso del hipoclorito de sodio (NaClO) como regulador de potencial para un grupo de minerales de platino (PGM). Encontraron que el uso de este oxidante en los minerales de este grupo incrementa el potencial significativamente sin modificar el pH, tal y como se muestra en la Figura 19. Cuando el pH es ajustado a 11

mediante la adición de NaOH el Eh disminuye a la región entre 0 y -100 mV, y cuando se adiciona NaClO a pH 11, el Eh se incrementa hasta $+250$ mV. En la misma figura se observa una línea punteada la cual representa el Eh donde existe la formación de dixantogeno, la cual ha sido considerada como la especie colectora de algunos sulfuros metálicos (CYTEC, 2010). El efecto del NaClO en las recuperaciones y grados de minerales PGM se midió con relación a las recuperaciones de cobre contenido como calcopirita y de níquel como pentladita. El uso del NaClO reduce la recuperación de ambos minerales, pero si se usa en concentración baja (0.001 mol L^{-1}) las recuperaciones en cobre aumentan significativamente, mientras que para níquel solo se presenta un aumento ligero en su recuperación.

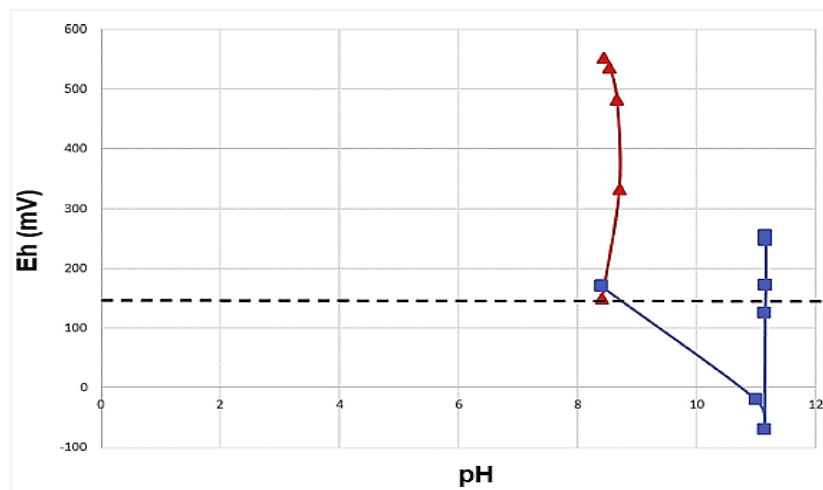


Figura 19 : Cambio en el Eh en función del pH usando NaClO como modificador de potencial, Los triángulos representan valores de Eh del mineral PGM a pH de 9, y los cuadrados son valores de Eh del mismo grupo de minerales a pH de 11. Tomada de Chimonyo et al. (2017).

Otro trabajo donde se utilizó el hipoclorito de sodio como modificador de potencial de pulpa es de Guo y Yen, (2003), quienes evaluaron la flotabilidad de la calcopirita mediante un control de potencial de pulpa y así poder determinar la flotabilidad del mineral bajo diversas condiciones. El potencial de pulpa fue modificado con la adición de NaClO durante 10 min de acondicionamiento, y determinaron que el potencial de pulpa óptimo para la flotación de calcopirita en ausencia de colectores es entre -0.087 a 0.2 V/ECS. Cuando el potencial es superior a 0.2 V/SCE se observa que el mineral se vuelve hidrofílico (Figura 20) debido a la formación de una película de productos de oxidación en la superficie de la calcopirita.

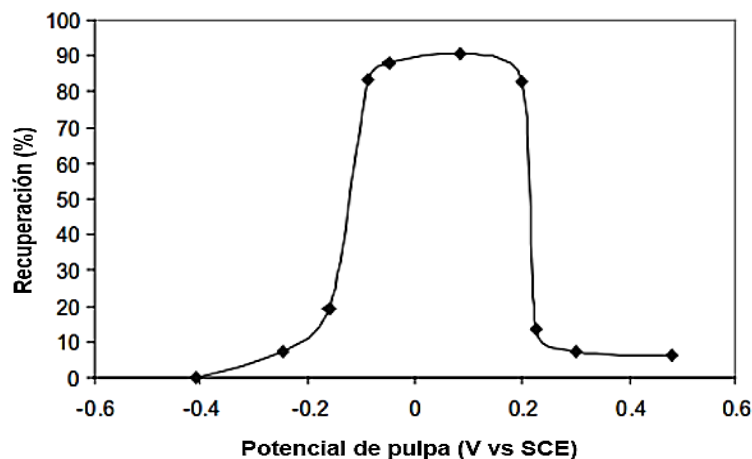


Figura 20: Flotabilidad de calcopirita natural en función del potencial de pulpa, en una solución buffer pH 10 en ausencia de colectores, (Modificada de (Guo y Yen, 2003).

El uso de hipoclorito de sodio como depresor ha sido también reportado para pirita, galena y arsenopirita. Para una concentración de 54.3 mg L^{-1} a pH alcalinos, este reactivo tiene un efecto depresor sobre la arsenopirita (FeAsS), lo que es atribuido a la oxidación del mineral resultado de la formación de una capa de hidróxido en la superficie del mineral (Beattie y Pouling, 1987).

1.6. Potencial redox en la flotación.

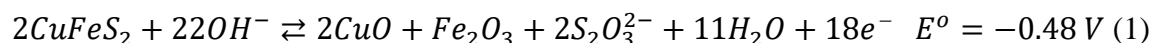
El potencial redox es un aspecto importante en el proceso de flotación ya que puede cambiar la respuesta de un mineral. Este potencial conocido comúnmente como ORP, es una forma de medir la energía electroquímica de oxidación-reducción. Este potencial indica la capacidad que tiene la solución de oxidar o reducir una superficie o especie química. Existe un intervalo de potencial en los minerales al cual son flotados con un reactivo en particular a través del control de potencial. Se ha demostrado que a través de la elección adecuada del potencial en la solución, dos minerales pueden ser separados, como se ha observado en la separación de calcosita de molibdenita con potenciales de -1.2 V/SHE . A este valor de potencial la calcosita es deprimida y la molibdenita flotada; sin embargo, si el potencial se encuentra en la zona de oxidación ($+0.3 \text{ V/SHE}$), la recuperación de la calcosita se incrementa, y baja la recuperación de molibdenita (Chander y Fuerstenau, 1983).

1.7. Mediciones electroquímicas de sulfuros minerales.

Los mecanismos de flotación de los sulfuros minerales pueden explicarse mediante técnicas electroquímicas debido a sus características semiconductoras y a una serie de reacciones que ocurren en la solución o sobre el mineral. Después de estas reacciones, la superficie del mineral cambia y se forma una nueva fase. La reacción entre el colector y los minerales es la formación de la entidad hidrófoba en la superficie del mineral para que los minerales pueden flotar, por lo que se puede establecer que la reacción entre el colector y los minerales es similar a su flotabilidad (Hu et al., 2009).

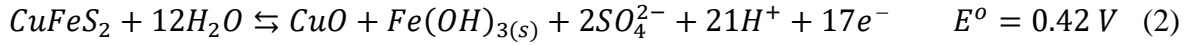
1.7.1. Voltamperometría cíclica de calcopirita y molibdenita.

La voltamperometría cíclica es una técnica mediante la cual se puede estudiar el comportamiento electroquímico de un par redox, ya que aporta información acerca del comportamiento redox de las especies, las reacciones químicas en las que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y para la determinación de parámetros electroquímicos. Existen muchos estudios sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita en soluciones ácidas, y bajo condiciones alcalinas los estudios han sido enfocados principalmente a la flotación de la calcopirita limitando el pH aproximadamente a 9 (Gardner y Woods, 1973; Todd et al., 2003; Moyo et al., 2015; Li et al., 2018; Nicol, 2019). Gardner y Woods (1979) indican que la oxidación de calcopirita en una solución alcalina puede generar óxidos de hierro o hidróxidos de hierro hidratados. Azizkarimi et al. (2014) concluyen el mismo comportamiento, indicando asimismo que además de la formación de estos óxidos, se presenta la formación de un sulfuro de cobre secundario CuS_2 , el cual junto con las especies de hierro pasivan la calcopirita. Nicol. (2019) propone que la reacción de oxidación para la calcopirita a pH 9–10 en soluciones alcalinas ocurre de acuerdo con la ecuación 1.

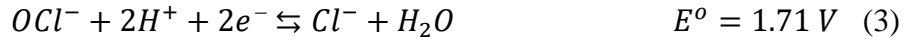


Garpalli et al. (2010) evaluaron la lixiviación de calcopirita en medio alcalino (pH 12–13) con hipoclorito de sodio, estableciendo dos etapas: la primera es la oxidación del mineral a

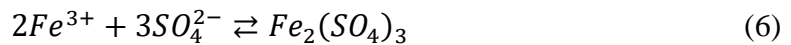
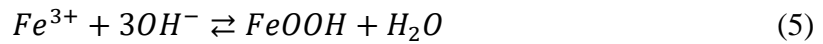
CuO (óxido cúprico) con una solución de NaClO, y en la segunda etapa el CuO es disuelto a iones cúpricos; la reacción propuesta es:



y para la reacción catódica:

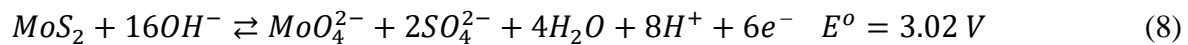


Hajime et al. (2017) estudiaron la oxidación electroquímica de la molibdenita y calcopirita usando electrodos de mineral en una solución $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ KCl a pH 4.9 y 11, mediante curvas de polarización y electrólisis a potencial constante (1.0, -1.4 V) durante 800 s. Sus resultados indican que a pH débilmente alcalino, los iones Cu y Fe precipitan sobre la superficie de la calcopirita formando especies estables de acuerdo con el diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe-S-H₂O; dichas reacciones son:



Los autores concluyeron que la oxidación de calcopirita resulta en la formación de CuO, Fe₂O₃ y FeO los cuales pueden ser reemplazados por especies hidratadas de Cu(OH)₂, Fe(OH)₃ y FeOOH; sin embargo, una de las desventajas que se aprecian en estos resultados es que resulta complicada su comparación debido a que los potenciales reportados para las zonas de oxidación y pasivación son diferentes ya que estos fueron determinados a diferentes condiciones experimentales (pH, velocidad de barrido, temperatura del sistema).

Para la oxidación de la molibdenita existen varios estudios sobre el proceso (Hsu, 1982; Romano et al., 2001; Hajime et al., 2017). Hsu (1982) utiliza el diagrama Eh-pH para el sistema Mo-S-H₂O con lo cual determina que la molibdenita en solución acuosa es termodinámicamente inestable, formando óxidos de molibdeno en condiciones oxidantes. Romano et al. (2001) reportan que durante la oxidación, los productos generados electroquímicamente a potenciales muy anódicos no afectan la disolución de molibdenita, dado que no existe la formación de una capa pasivante sobre la superficie del mineral. Hajime et al. (2017) promovieron la oxidación anódica de la molibdenita y calcopirita mediante varios métodos electroquímicos, indicando que la molibdenita es difícil de oxidar debido a su alta resistencia; la reacción de oxidación propuesta es:



Los autores concluyen que la hidrofobicidad natural de la molibdenita se ve débilmente afectada debido a que los óxidos formados son productos solubles y estos pasan a la solución.

Justificación.

La separación Cu-Mo presenta pérdidas en la flotación primaria de aproximadamente 40–50% de molibdenita, haciendo que los concentrados de cobre contengan un alto contenido de molibdenita como contaminante en el concentrado, lo que representa una merma en el concentrado de molibdeno y una pérdida en el valor económico de los concentrados. Actualmente, la separación Cu-Mo se hace mediante una flotación bulk Cu-Mo, seguida de la depresión de sulfuros de cobre por medio del depresor NaSH y después una flotación selectiva de molibdenita. Mediante este proceso se logran buenos resultados; sin embargo, este depresor representa un riesgo a la salud y la seguridad ya que su uso debe efectuarse bajo condiciones alcalinas, ya que si se opera a pH menor de 7 se genera ácido sulfhídrico gaseoso. Por ello, varios investigadores han propuesto alternativas para hacer la separación Cu-Mo. Una propuesta es el uso del agente oxidante peróxido de hidrogeno (H_2O_2), y el principio del método se basa en la tendencia de oxidación de la calcopirita volviendo a este mineral más hidrofílico. No obstante, el método es costoso ya que requiere dosificaciones altas del agente oxidante, por lo que es difícil su implementación a nivel industrial. Por otro lado, se ha reportado el uso de hipoclorito de sodio en la recuperación de enargita (Cu_3AsS_4) bajo condiciones oxidantes (+500 mV/SHE), así como también en la depresión de la calcopirita en la recuperación de metales del grupo PGM. Por lo tanto, el presente trabajo está enfocado en analizar el efecto depresor del NaClO en la calcopirita y al mismo tiempo identificar las condiciones óptimas de flotación para realizar la separación Cu-Mo buscando de esta manera proponer un agente oxidante alternativo con un costo menor de operación.

Hipótesis.

El uso de NaClO como agente oxidante en la flotación selectiva de Mo a partir de un concentrado bulk Cu-Mo favorecerá la depresión de calcopirita debido a la formación de especies oxidadas de Cu y Fe en su superficie, generando características hidrofílicas facilitando así la flotación del molibdeno.

Objetivo.

Estudiar mediante técnicas electroquímicas la oxidación superficial de calcopirita con NaClO como agente oxidante, para su depresión en la separación Cu-Mo por flotación a partir de un concentrado bulk Cu-Mo.

Objetivos específicos.

1. Caracterizar mineralógicamente la muestra de estudio.
2. Evaluar metalúrgicamente el proceso de separación Cu-Mo usando NaClO a diferentes dosificaciones, tiempos de acondicionamiento y modificación de pH para la depresión de sulfuros de cobre.
3. Determinar la eficiencia del NaClO en la depresión de sulfuros de cobre y molibdeno mediante mediciones de potencial mixto, así como de la detección de especies oxidadas sobre los minerales de cobre y molibdeno, mediante voltamperometría cíclica.

2. Metodología para la evaluación del uso del hipoclorito de sodio como depresor de calcopirita en la separación por flotación Cu-Mo.

La muestra de trabajo proviene de la mina “La Caridad” ubicada en el noroeste del estado de Sonora, 15 km al sureste del poblado de Nacozari y a 200 km en línea recta de la ciudad de Hermosillo, México (Figura 21). El sitio es una mina a tajo abierto de pórfidos de cobre con contenidos de Mo, Au y Ag, con leyes de cabeza de 0.40% de Cu y 0.03% de Mo. En el sitio se procesan minerales de Cu-Mo con una producción de 90,000 toneladas de mineral por día.



Figura 21: Plano de localización de la mina “La caridad”, Sonora modificado de Servicio Geológico Mexicano (Diciembre 2017).

La metodología de experimentación se dividió en dos etapas: la primera consistió en pruebas metalúrgicas de la muestra de estudio, considerando la caracterización del mineral de cabeza y estudios cinéticos de flotación, estas últimas para evaluar el NaClO como agente oxidante en la separación Cu-Mo. La segunda etapa consistió en el empleo de técnicas electroquímicas tales como: mediciones de ORP, voltamperometría cíclica y mediciones de potencial mixto, para determinar los procesos de oxidación de calcopirita y molibdenita, en presencia y ausencia del agente oxidante NaClO.

2.1. Preparación de muestras de análisis.

Para la realización de este estudio se recibieron aproximadamente 110 kg de mineral en forma de pulpa en recipientes de 18 L. El mineral fue un concentrado bulk de sulfuros de Cu-Mo obtenido en planta. Para preparar las muestras representativas se realizó una etapa de homogenización y cuarteo. Primeramente, se tomaron en forma aleatoria 5 cubetas de pulpa mineral, las cuales fueron vaciadas en un recipiente hasta alcanzar un peso de 20 kg. Después, la mezcla se homogenizó mediante un agitador de una celda de flotación Metso ® a una velocidad de 1250 rpm durante 10 min y con un lavado abundante de agua de llave. Una vez lavada la muestra, se filtró y evaporó el agua hasta sequedad empleando un horno Lumstell® HTP-70 a una temperatura de 50°C durante 24 h. Todo el proceso se repitió dos veces para remover los reactivos remanentes del proceso de concentración del mineral en planta, para así eliminar posibles interferencias debidas a algún agente externo durante las pruebas metalúrgicas. Una vez que la pulpa de las 5 cubetas estuvo lista, se realizó una homogenización y cuarteo por el método del cono por palada para obtener muestras de 1 kg para las pruebas metalúrgicas, y de 100 g para los análisis químicos de muestra de cabeza, así como de caracterización mineralógica. Además, se consideró separar una muestra testigo, la cual fue guardada en una cubeta perfectamente sellada. La metodología propuesta para las pruebas metalúrgicas y electroquímicas se presenta en la Figura 22.

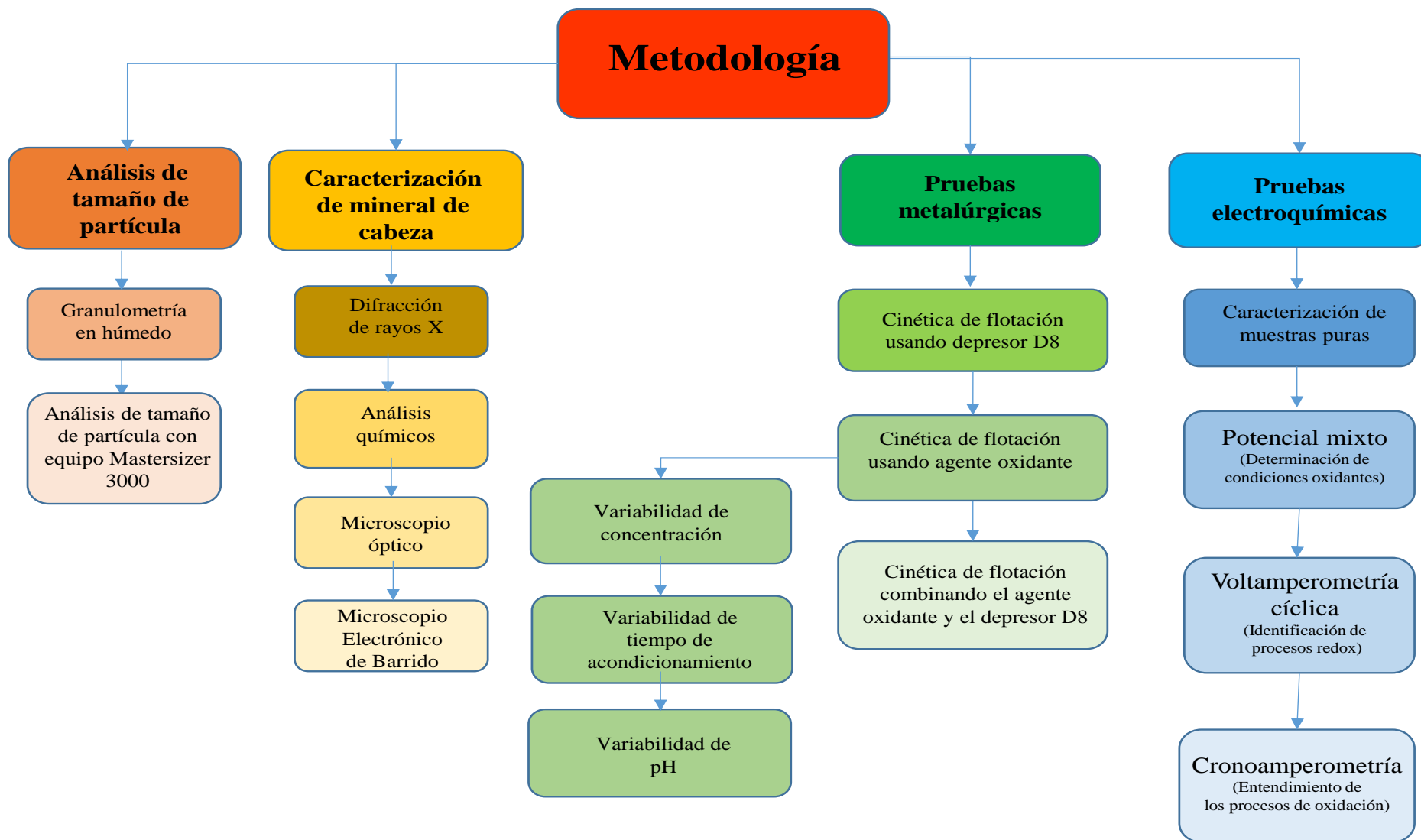


Figura 22: Distribución de muestra para análisis.

2.2. Caracterización mineralógica del mineral de cabeza.

2.2.1. Determinación del tamaño de partícula.

Para determinar el P_{80} de la muestra se realizó una granulometría en húmedo desde la malla # 100 hasta la malla # 400; esta granulometría fue completada haciendo un análisis del tamaño de partículas finas mediante un equipo Mastersizer Malvern Panalytical® 3000, el cual es un analizador de tamaño de partícula con difracción laser que permite determinar distribuciones de tamaño de partícula desde 0.01 hasta 1500 μm .

2.2.2. Análisis químicos.

Los análisis químicos para la muestra de cabeza y de todos los productos obtenidos en los estudios de caracterización y de pruebas metalúrgicas, se realizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica usando un equipo Perkin Elmer® modelo PinAAcle 500. Los principales elementos de interés analizados fueron Cu, Fe y Mo. El procedimiento del análisis químico para Cu, Fe y Mo se muestra en el Anexo 1.

2.2.3. Análisis mineralógicos.

Las técnicas utilizadas para la identificación y cuantificación de especies minerales fueron difracción de rayos X (DRX), microscopia óptica de luz reflejada (MO) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Para el análisis por DRX se empleó un difractómetro Bruker® modelo D8 Advance Da Vinci con límite de detección a especies en proporción menor al 5%. Para este análisis se requirió que la muestra fuese a tamaños menores de 325 mallas (44 μm), las condiciones de difracción fueron 4-90° con un tiempo de 2 min. Esta técnica consiste en la difracción de rayos X a través de sólidos con estructura cristalina, donde los rayos X son difractados por los planos cristalinos. Con esta información se puede analizar cualitativamente las especies minerales cristalinas en concentraciones arriba del 5%

Mediante MO se pueden identificar y cuantificar los minerales sulfurosos y la ganga, determinando su asociación y el tamaño de liberación de la muestra, a partir de sus propiedades ópticas características de cada sulfuro, tales como color, brillo, clivaje, forma, textura, pleocroísmo y anisotropía. Para determinar la liberación de los minerales se hace un conteo de partículas libres, en asociaciones binarias y terciarias, distinguiendo éstas por las

propiedades ópticas mencionadas anteriormente. El microscopio empleado fue un Leica® modelo DMLP.

Para complementar la identificación y cuantificación de las especies minerales de interés y de ganga, así como sus asociaciones y liberaciones, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un equipo Philips FEI® modelo XL-30-PW6630/01, con resolución nominal de 3.5 nm operando a 20 kV con filamento de tungsteno. Se emplearon los detectores de formación de imagen de electrones retrodispersados (BSE), los cuales proveen información topográfica superficial y permiten detectar zonas de diferente composición. También se usó un segundo detector de electrones secundarios (SE), el cual se emplea para obtener imágenes de topografía y morfología. La técnica MEB permitió identificar las especies de plata y plomo que se encuentran en baja concentración y que no fueron detectadas mediante la técnica de microscopía óptica.

2.3. Pruebas de flotación de molibdeno y depresión de cobre.

Los estudios cinéticos para determinar la rapidez de flotación de las especies minerales se hicieron manteniendo la hidrodinámica del sistema sin cambios. Esto se logró con un flujo fijo de aire por succión y una velocidad de agitación constante de 1250 rpm. Este flujo de aire fue mediante la apertura completa de la llave de paso ubicada en la celda de flotación, esta apertura se mantuvo siempre en la misma posición para todas las cinéticas de flotación elaboradas. El sistema de estudio estuvo constituido por una celda de flotación tipo Denver® con un recipiente de 4 L (Figura 23), y dos potenciómetros Thermo Scientific® para la medición de pH y ORP (con sistemas de referencia Ag/AgCl) (Figura 23). El equipo de medición de pH se calibró usando soluciones buffer de pH 4, 7 y 10, mientras que el potenciómetro para registrar el ORP se calibró mediante 2 soluciones de $C_6H_6O_2$ (hidroquinona). La primera solución se preparó con 0.05 g de $C_6H_6O_2$ en 50 mL de buffer pH 4.01; la segunda se obtuvo con 0.05 g de $C_6H_6O_2$ en 50 mL de buffer pH 7. La lectura de ORP usando la primera solución debe ser igual a $258 \text{ mV} \pm 15 \text{ mV}$, y la otra lectura usando la segunda solución debe ser de $86 \text{ mV} \pm 15 \text{ mV}$. Las calibraciones se realizaron antes de iniciar la experimentación, ya que el pH y ORP deben medirse durante todas las pruebas cinéticas de flotación.

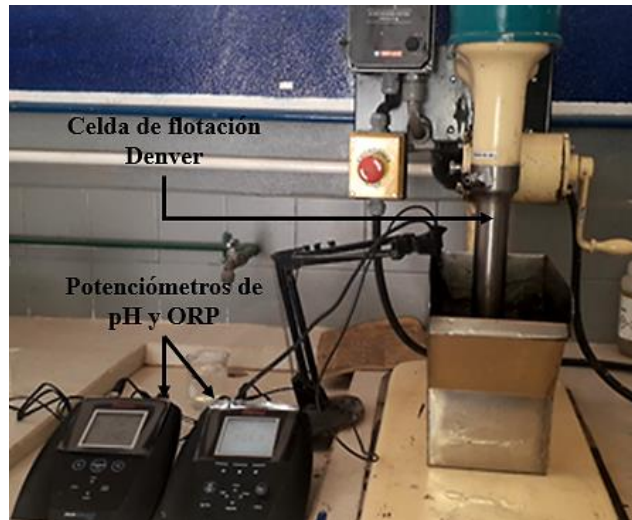


Figura 23: Lado derecho celda Denver® y de lado izquierdo potenciómetros para medición de pH y ORP marca Thermo Scientific™.

La prueba inicial de flotación fue para la separación Cu-Mo usando el depresor Orfom® D8, dosificando una cantidad similar a la empleada en la mina “La Caridad”; este reactivo es selectivo para calcopirita y está compuesto de disodio carboximetil tritiocarbonato y NaOH. El Orfom® D8 se utiliza actualmente en el sitio de donde proviene la muestra estudiada, con una dosificación de 1.3 g por 1 kg de mineral. La prueba se efectuó en la celda de flotación Denver® manteniendo un porcentaje de sólidos del 25% con una velocidad de 1250 rpm a un pH de 8.5.

Una vez obtenidos los parámetros de grado y recuperación usando el depresor en los concentrados de Cu y Mo, se realizaron los estudios cinéticos para evaluar la flotación del molibdeno mediante el uso del NaClO como depresor de cobre manteniendo la misma relación de porcentaje en sólidos (25%) y la velocidad de agitación (1250 rpm). Los parámetros evaluados fueron:

- Concentración de NaClO.
- Tiempo de acondicionamiento del agente oxidante NaClO
- pH

La secuencia de reactivos fue como se muestra en la Figura 24 la cual consiste en ajustar primeramente el pH a 8.5 mediante la adición de CaO, una vez ajustado este valor se dio un

tiempo de 2 min de acondicionamiento; cumplido este tiempo se procedió a la adición de 1.3 g/t del depresor D8 por medio de una jeringa y se deja acondicionando por 5 min, y 30 s antes de finalizar el tiempo de acondicionamiento se abrió completamente la llave de aire de la celda. El tiempo de flotación es de 5 min colectando durante cada minuto un concentrado en bandejas de polipropileno; para la recolección del concentrado se efectúa una paletada por cada 10 s.

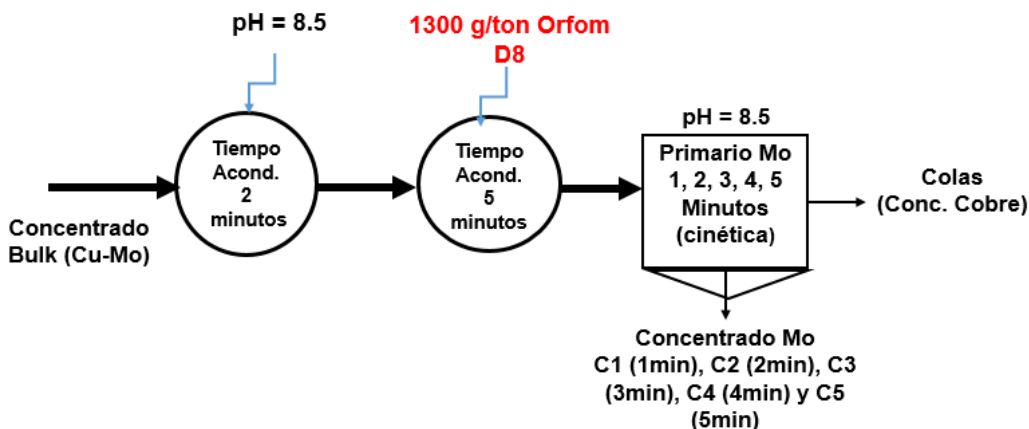


Figura 24: Esquema de flotación empleando el depresor D8 con un P_{80} de $77\mu\text{m}$.

Finalizada la flotación, los productos recolectados para cada tiempo se filtran por separado y se secan en una estufa a 50°C , una vez secos se pesan y se preparan las muestras para analizarlas por Cu, Fe y Mo. La condición de recolección de concentrados, paletado, filtrado y secado de las muestras descrito anteriormente se efectuó para todas las cinéticas de flotación.

2.3.1. Efecto de la concentración del hipoclorito de sodio como depresor de Cu en la separación Cu-Mo.

Para evaluar el efecto de la concentración del NaClO se realizaron 8 cinéticas de flotación a diferentes dosificaciones (Tabla 1) a pH 7 midiendo para cada prueba los potenciales de óxido-reducción (ORP) de la pulpa. Si bien, en el sitio donde se procesa el mineral se usa un pH de 8.5, se eligió hacer una primera serie de pruebas a pH 7 y con un tiempo de flotación de 5 min, debido a que cómo se observó en la Figura 6, para estas condiciones se presenta la recuperación más baja de cobre. Además, dado que el objetivo de este trabajo es separar los minerales de Cu y Mo, así como reducir el posible efecto de los iones Ca dentro de la

flotación, estos parámetros serían los más adecuados. Las concentraciones de hipoclorito de sodio fueron determinadas a partir de las concentraciones usadas en los trabajos de Guo y Yen, 2003; Garlapalli et al., 2010, Plackowski et al., 2014; Azizkarimi et al., 2014 y Chimonyo et al., 2017.

Tabla 1: Propuesta de las diferentes dosificaciones de agente oxidante para evaluar el efecto en la separación Cu-Mo.

		pH 7						
Agente Oxidante	Dosificación (g/t)							
Hipoclorito de sodio	20	220	420	620	820	1020	1220	2020

El tiempo de acondicionamiento para el pH se mantuvo en 2 min a lo largo de las pruebas metalúrgicas debido a que fue un parámetro establecido en el uso del depresor D8 en planta, así como también porque es un tiempo de acondicionamiento comúnmente empleado en otros trabajos (Hsu, 1982; Yin et al., 2017; Wan et al., 2017; Miki et al., 2018). Hsu. (1982) indican que para tiempos largos de acondicionamiento la molibdenita puede tener un comportamiento hidrofílico. El esquema de la Figura 25 muestra el tiempo de flotación y el orden de adición de los reactivos, así como los respectivos tiempos de acondicionamiento para cada uno de ellos. La cantidad de cal para modificar el pH a 7 fue 7 g para todas las cinéticas de flotación subsecuentes.

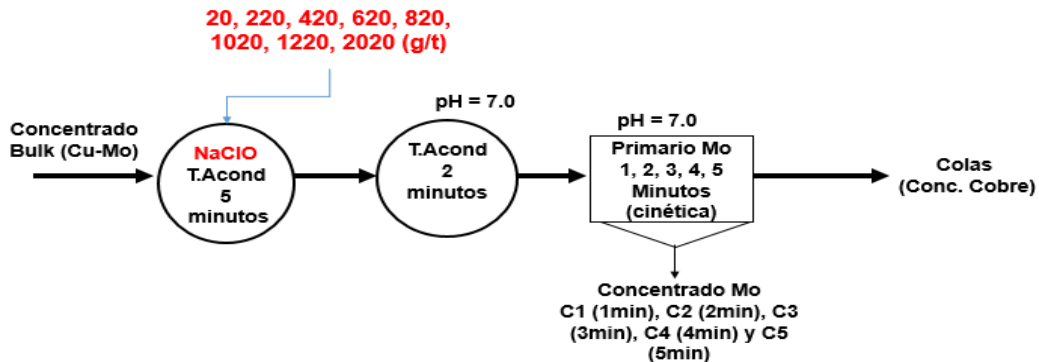


Figura 25: Esquema de flotación para determinar el efecto de la concentración del NaClO a pH 7.

2.3.2. Efecto del tiempo de acondicionamiento del hipoclorito de sodio.

A partir de la primera prueba con una recuperación máxima de molibdeno y depresión óptima de cobre, se evaluó el tiempo de acondicionamiento (2–15 min) del NaClO mediante 5 cinéticas de flotación a un pH de 7.

Tabla 2: Esquema de evaluación de tiempos de acondicionamiento del agente oxidante.

	Tiempo de acondicionamiento				
	2 min	5 min	7 min	10 min	15 min
Agente Oxidante	Dosificación (g/t)	Dosificación (g/t)	Dosificación (g/t)	Dosificación (g/t)	Dosificación (g/t)
Hipoclorito de sodio	x	x	x	x	x

2.3.3. Efecto del pH.

A partir de los resultados obtenidos se seleccionaron los parámetros de la prueba con mejor respuesta, y se realizaron dos cinéticas de flotación para dos pH distintos. A pH 7 donde la molibdenita y la calcopirita presentan una buena flotabilidad, y a pH 10.5 en la que se observa una caída en la recuperación, como se mostró en la Figura 8; ambos pH fueron regulados mediante la adición de cal. En el esquema de flotación de la Figura 26 se muestra el orden de adición de los reactivos, así como sus respectivos tiempos de acondicionamiento.

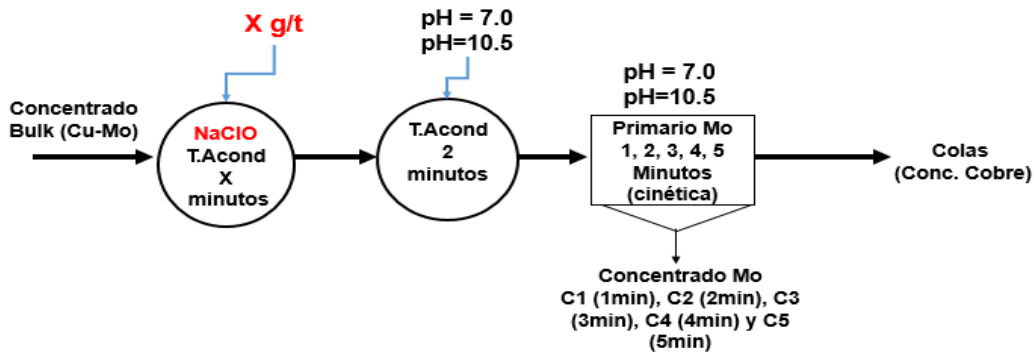


Figura 26: Esquema de flotación usado para evaluar el efecto del pH.

2.3.4. Efecto del agente oxidante en presencia del depresor D8 en la separación Cu-Mo.

Una vez identificados los parámetros óptimos bajo los cuales el NaClO funcionó como depresor del mineral calcopirita, se evaluó la respuesta de la depresión de calcopirita combinando el NaClO con el depresor D8, para determinar si esta respuesta podría afectar la

recuperación de la molibdenita. Esta evaluación se realizó con el fin de establecer si estos dos reactivos pueden combinarse en un esquema de flotación y así disminuir el consumo del depresor D8.

El esquema (Figura 27) consistió en dosificar primero el NaClO, y después el depresor D8 con un acondicionamiento de 5 minutos. Enseguida se ajustó el pH a 7 con 7 g de CaO con un tiempo de acondicionamiento de 2 min, para después flotar el mineral durante 5 min. El orden de adición de reactivos se basó en el supuesto de que al agregar el NaClO la mayor parte de calcopirita se oxidaría y el depresor D8 se adsorbería sobre los sitios activos de la calcopirita no oxidada, disminuyendo así la cantidad necesaria de D8.

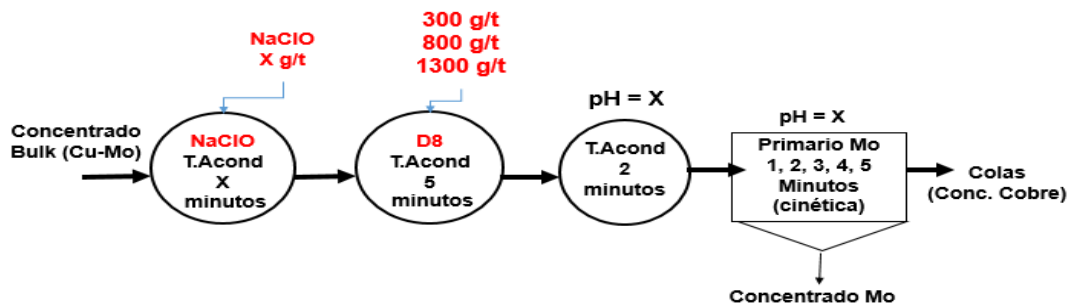


Figura 27: Esquema de flotación propuesto para evaluar la respuesta de la calcopirita y la molibdenita mediante la combinación de NaClO y el depresor D8.

Las dosificaciones del depresor D8 (300, 800 y 1300 g/t) se seleccionaron con base a lo propuesto por Yin et al. (2017) y Mondragón et al. (2018); la dosificación de 1300 g/t de D8 es la utilizada actualmente en planta. Otro esquema propuesto es el que se muestra en la Figura 28 y consiste en dosificar primero el depresor D8 y posteriormente el NaClO.

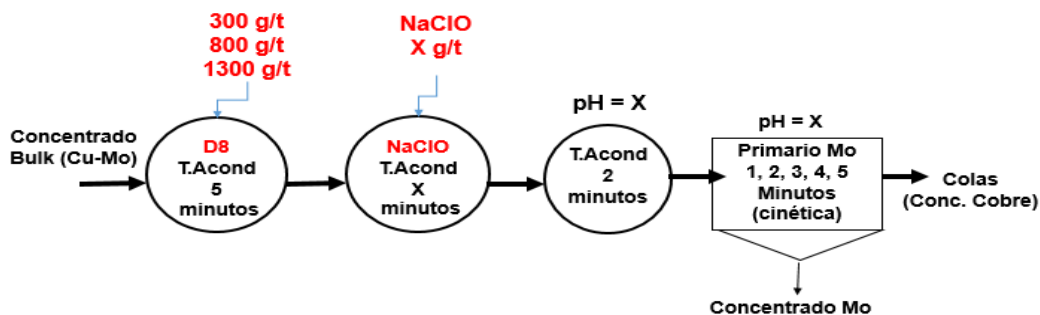


Figura 28: Esquema de flotación propuesto para evaluar la respuesta de la calcopirita y la molibdenita mediante la combinación del depresor D8 y NaClO.

2.3.5. Ajustes cinéticos de flotación.

Los ajustes cinéticos en flotación tienen como objetivo el optimizar circuitos de flotación, así como predecir grado y recuperación para así determinar el margen de error de las pruebas de flotación. Mediante modelos matemáticos se pueden llevar a cabo estos ajustes; uno de ellos y el empleado en este trabajo es el modelo cinético de primer orden (Dowling et al., 1985), cuya ecuación es:

$$R = m(1 - \exp(-kt)) \quad (9)$$

Donde R es la recuperación acumulada en porcentaje en un tiempo t , k es la constante cinética de primer orden, y m es la fracción de masa/elemento recuperado en un tiempo infinito

Este modelo solo incluye los parámetros m y k , los cuales pueden ser calculados a partir de los datos experimentales aplicando la ecuación 9 en su forma lineal, o usando la herramienta *solver* de Excel® para la ecuación en su forma no lineal. Cada uno de los ajustes cinéticos mostrados en este trabajo se realizaron utilizando el modelo cinético de primer orden y la herramienta *solver*.

3. Técnicas electroquímicas utilizadas para evaluar la interacción del agente oxidante sobre la molibdenita y calcopirita.

Las pruebas electroquímicas se hicieron en una celda Pyrex® de tres electrodos a temperatura ambiente, empleando un electrodo de referencia de Calomel (244 mV/SHE) y una barra de grafito como contraelectrodo. Los electrodos de trabajo fueron de pasta de carbono de calcopirita y molibdenita. El sistema fue conectado a un potenciostato PAR® Ametek modelo VersaStat, y las medidas se registraron mediante el software VersaStat® 3F (Figura 29).

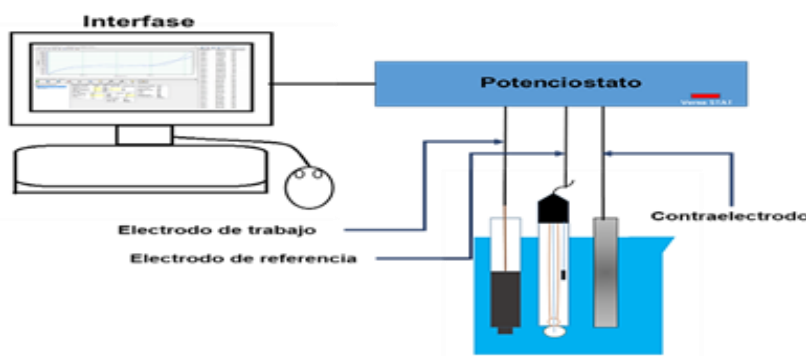


Figura 29 : Esquema de celda de tres electrodos montada en laboratorio para los estudios electroquímicos.

Los electrodos de pasta de carbono se hicieron a partir de muestras de alta pureza de calcopirita y molibdenita, las cuales fueron molidas en un mortero de ágata hasta tamaños menores de 200 mallas. Posteriormente el mineral se mezcló con grafito y aceite de silicón Sigma-Aldrich® como aglomerante (aproximadamente 2 mL de aceite por gramo de grafito-mineral manteniendo la proporción 70% grafito-30% mineral), hasta obtener una mezcla homogénea de consistencia pastosa. Después la pasta se introdujo en una jeringa y se compactó de manera que no existiera aire dentro de la jeringa; se le colocó una conexión eléctrica con un alambre de cobre introducido por uno de los extremos de la jeringa (Figura 30).

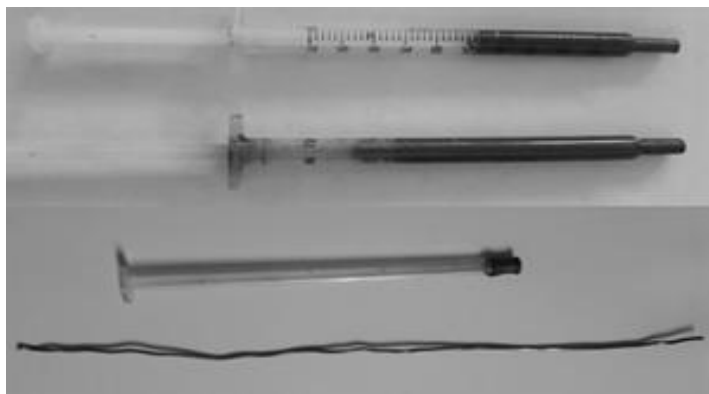


Figura 30: Electrodo de pasta de carbono, en la parte baja se muestra el embolo y la conexión de alambre de cobre.

Para renovar la superficie en cada experimento fue suficiente con remover la pasta que fue expuesta durante el experimento, esto con ayuda del embolo de la jeringa desplazando aproximadamente 1 mm de pasta. Una vez desplazada la pasta se realizó un desbaste con papel de la superficie obtenida.

En la Figura 31 se muestra el esquema para la metodología seguida para las pruebas electroquímicas:

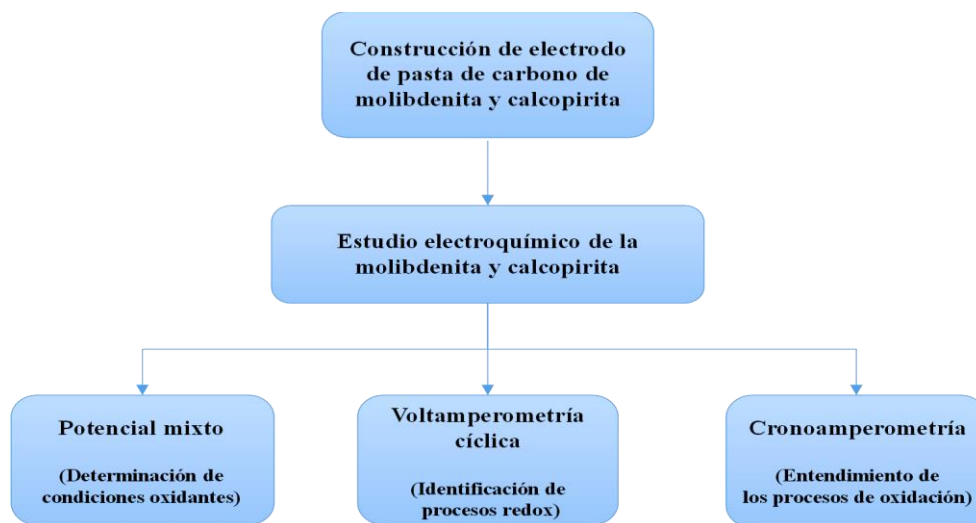


Figura 31: Esquema metodológico propuesto para técnicas electroquímicas.

Todos los potenciales reportados en este trabajo son contra el electrodo normal de hidrogeno (SHE).

3.1. Potencial mixto.

Para determinar las condiciones de oxidación de la calcopirita y de la molibdenita se efectuaron mediciones de potencial mixto, esto para caracterizar el estado superficial del mineral antes y después de ser expuesto a diferentes concentraciones del agente oxidante. Estas mediciones se hicieron durante 5 min, que fue el tiempo de acondicionamiento dado al NaClO en las pruebas de flotación, así como para un tiempo de 30 min para considerar constante el potencial de reposo. A un tiempo de 5 min se evaluó una posible oxidación del mineral, y si esta pudiera cambiar de manera significativa al aumentar la dosificación del agente oxidante. Las mediciones de potencial fueron hechas usando el mismo sistema que las pruebas electroquímicas, con la única diferencia de que en la celda solamente se emplearon los electrodos de trabajo y de referencia.

3.2. Voltamperometría cíclica.

Las pruebas de voltamperometría cíclica se efectuaron usando soluciones constituidas por 10 mL de buffer pH 7 ($0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$), agregando diferentes concentraciones de NaClO y aforando con agua desionizada hasta 100 mL. Para la obtención de los voltamperogramas se usó un potenciostato modelo PAR, y para registrar la señal electroquímica el software VersaStat 3F. El estudio voltamperométrico incluyó la evaluación de:

- El efecto de la velocidad de barrido.
- El potencial asociado a las reacciones redox que ocurren en la calcopirita y molibdenita en ausencia de NaClO.
- El potencial asociado a las reacciones redox que ocurren en la calcopirita y molibdenita en ausencia de NaClO y bajo agitación de la solución.

El mantener agitación de la solución en la celda electroquímica constatará si la presunción que se hizo respecto a las especies formadas de Cu y Mo es correcta. Para ambos minerales se empleó la misma celda electroquímica descrita en la Figura 29 solo que esta vez se colocó la celda sobre una parrilla de agitación (Figura 32). La agitación de la solución fue a 100 y 250 rpm.

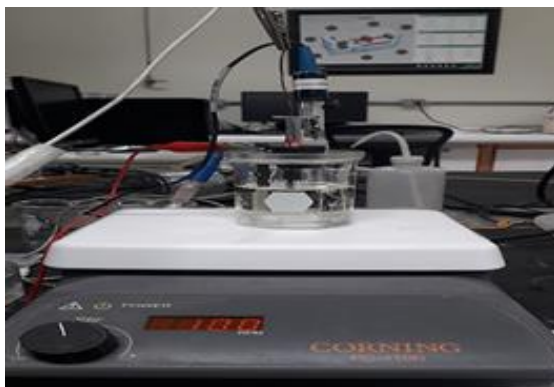


Figura 32: Celda electroquímica con parrilla de agitación empleada para obtener voltamperometría cíclica.

Todos los voltamperogramas fueron iniciados a partir del potencial de circuito abierto (OCP), hacia valores más positivos que el OCP y hasta un límite de -1.44 V/SHE. En todos los experimentos el electrodo de trabajo tuvo un tiempo de inmersión de 3 min antes de iniciar el barrido de potencial ya que para este tiempo se observó que se alcanzaba el potencial de circuito abierto.

3.3. Cronoamperometría.

Una vez hecho el estudio voltamperométrico se aplicó la cronoamperometría, con el fin de comprender mejor los procesos de oxidación. Para llevar a cabo este estudio se empleó la misma celda electroquímica de tres electrodos empleando en el estudio voltamperométrico, en soluciones constituidas por 10 mL de buffer pH 7 ($0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) aforando con agua desionizada hasta 100 mL e imponiendo dos potenciales. Los pulsos de potencial evaluados fueron en la zona catódica y en la zona anódica, las pruebas fueron realizadas por un tiempo de 90 s, tiempo en el cual la corriente comienza a ser estable.

4. Resultados y discusión.

4.1. Composición química de cabeza.

Los resultados del análisis químico del mineral de cabeza se muestran en la Tabla 3, el cual reporta una ley de cobre de 22.9% y de molibdeno de 2.62%. Los ensayos también reportaron metales de valor como oro y plata, metales comerciales de plomo y zinc, y elementos no deseables como arsénico, antimonio y bismuto.

Tabla 3: Análisis químico de mineral de cabeza.

Au g/t	Ag g/t	Pb %	Zn %	Cu %	Fe %	Mo %	As %	Sb %	Bi %
0.27	184	0.167	1.2	22.9	27.7	2.62	0.052	0.0123	0.0123

4.2. Composición mineralógica de cabeza.

Mediante la difracción de rayos X se identificaron las especies minerales presentes en el mineral de cabeza. El espectro de difracción de la Figura 33 muestra la presencia de minerales sulfurados de valor como molibdenita (MoS_2), calcopirita (CuFeS_2) y como minerales de ganga se detectó pirita (FeS_2), y moganita (SiO_2).

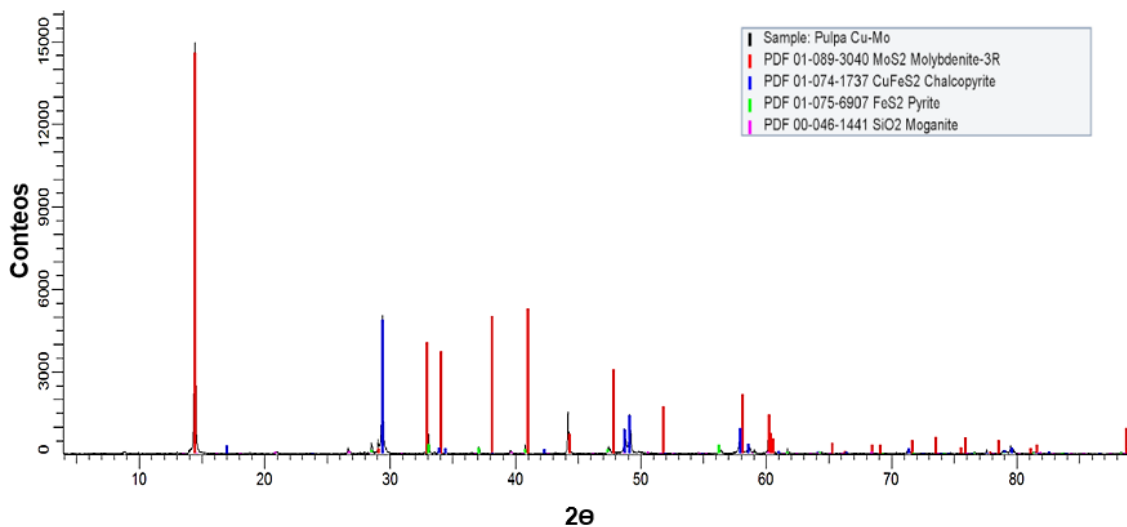


Figura 33: Espectro de difracción de rayos X, para mineral de cabeza.

A partir de los análisis de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido se identificaron las especies de valor, económicas, ganga, y la manera en la cual estas especies se encuentran asociadas. La Figura 34 fue obtenida por microscopía óptica a 100X para un

tamaño de partícula de 200 mallas (74 μm), donde se observan minerales de calcopirita, molibdenita, calcosita, pirita y ganga, gracias a sus propiedades ópticas. La imagen muestra varias partículas libres de calcopirita las cuales presentan un color amarillo latón con una textura rugosa. La molibdenita tiene un color plateado y se aprecian ligeras líneas que pasan a lo largo de la superficie (clivaje). Asimismo, se observan partículas de calcosita de un color azul intenso y con superficie lisa, así como también una partícula de pirita la cual presenta un color amarillo, superficie lisa y con bordes más rectos que los de la calcopirita.

Se obtuvieron imágenes de partículas en asociación binaria: una de ellas se encuentra en la parte superior derecha la cual consiste en una asociación de ganga-calcopirita (Figura 34, cuadro punteado amarillo). Otra partícula asociada se observa en medio de las partículas de molibdenita la cual corresponde a una asociación binaria de calcopirita-calcosita (Figura 34, cuadro punteado azul), y la última presenta una asociación binaria calcopirita-molibdenita (Figura 34, cuadro punteado rojo) en la parte media inferior.

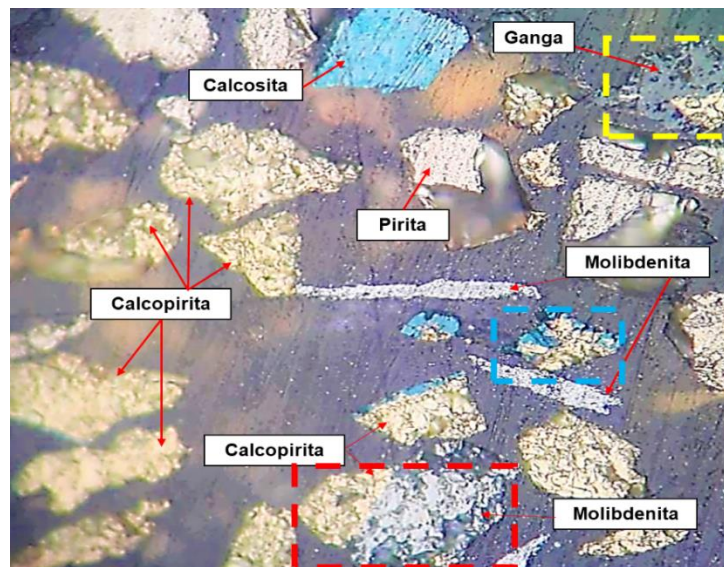


Figura 34: Fotografía obtenida con un microscopio óptico Leica, donde se observan partículas libres de: calcopirita, molibdenita, covelita y pirita. También se observan partículas en asociación binaria de calcopirita-molibdenita, calcopirita-calcosita y calcopirita-ganga.

Los resultados obtenidos con el MEB mediante el detector de imagen BSE mostraron especies libres de calcopirita (Figura 35 A), molibdenita (Figura 35 B), pirita (Figura 35 C) y ganga (Figura 35 D).

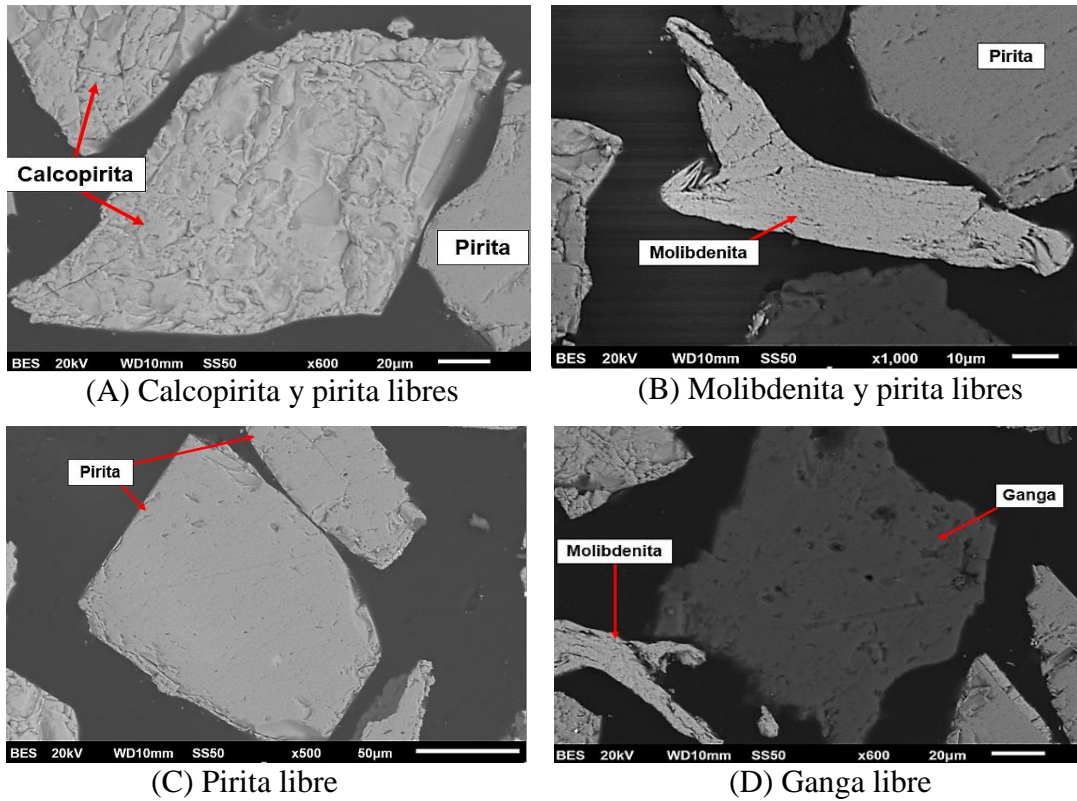


Figura 35: Fotomicrografías de partículas libres y sus respectivos espectros a un tamaño de muestra de 74 μm .

También se identificaron partículas de calcopirita en asociación simple con ganga y con pirita como se muestra en la Figura 36.

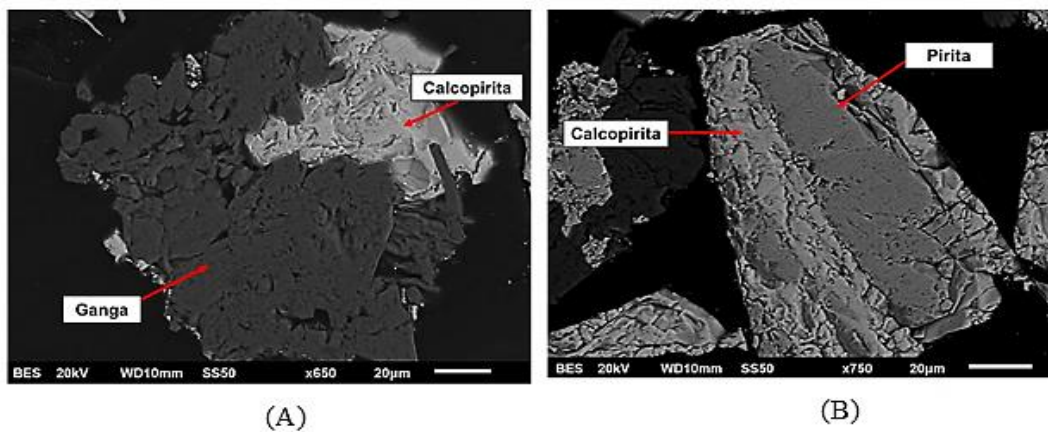


Figura 36: Fotomicrografías de asociación de calcopirita y ganga 50 μm (A), asociación de calcopirita y pirita 20 μm (B).

Algunas asociaciones complejas, como la que se muestra en la Figura 37 (A), fueron encontradas, donde se observa una partícula de 50 μm formada por calcosita-pirita en

asociación simple y una inclusión de galena. La Figura 37(B) presenta asociaciones complejas de galena-esfalerita-argentita con un tamaño de 10µm.

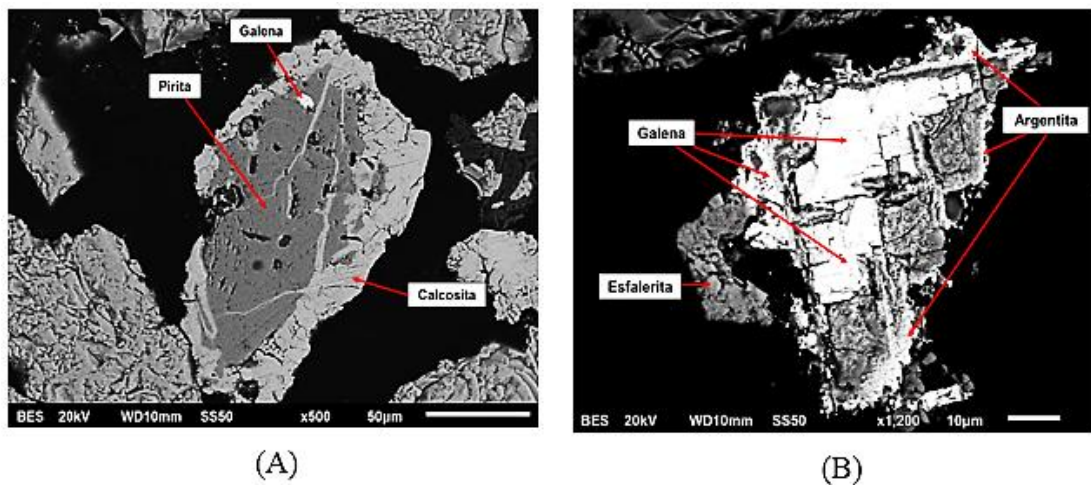


Figura 37: Fotomicrografías de asociación compleja de calcosita-pirita-galena (A) y partícula asociada compleja (B).

Para determinar el porcentaje de abundancia se efectuó una reconstrucción mineralógica a partir de los análisis químicos del mineral de cabeza. Los minerales identificados, abundancia y características principales se encuentran en la Tabla 4. En la misma tabla se observan dos especies de cobre: calcopirita y la calcosita, siendo la calcopirita la especie más abundante.

Tabla 4: Reconstrucción mineralógica y su abundancia en muestra de cabeza.

Mineral	Tipo	Libre/Asociado	Minerales asociados	% de abundancia
Calcopirita CuFeS₂	Económico	Libre y asociada	Esfalerita, calcosita, molibdenita, pirita	63.58
Molibdenita MoS₂	Económico	Libre y asociada	Calcopirita, pirita	3.91
Pirita FeS₂	Ganga sulfurosa	Libre y asociada	Calcopirita, calcosita	12.78
Esfalerita ZnS	Económico	Libre y asociada	Calcopirita, pirita, ganga no sulfurosa	1.52
Galena PbS	Económico	Libre y asociada	Calcopirita	0.19
Calcosita (Cu₂S)	Económico	Libre y asociada	Calcopirita, pirita	1.54
Ganga no sulfurosa		Libre y asociada	Calcopirita, pirita, esfalerita, molibdenita	16.45

Los porcentajes de liberación absoluta para cada especie se muestran en la Figura 38. Las liberaciones fueron aceptables ya que la calcopirita y molibdenita se encuentran con 97% y 95.25% de liberación respectivamente, lo cual indica que un proceso de remolienda no sería necesario para efectuar las pruebas de flotación.

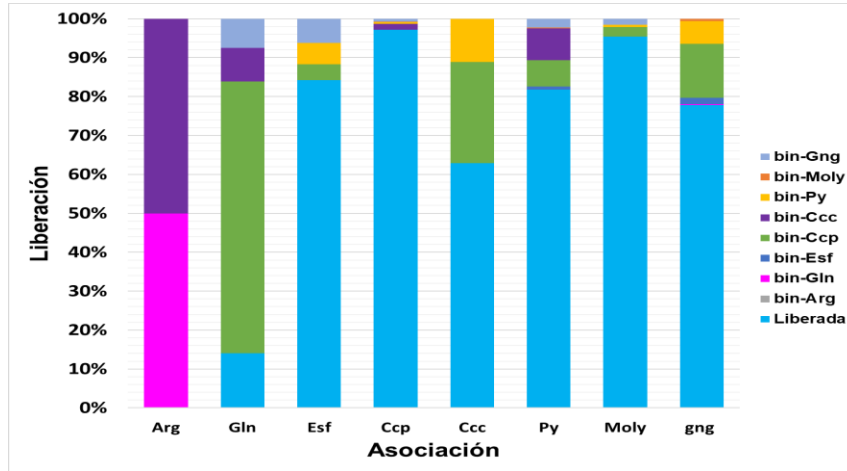


Figura 38: Liberación y asociación mineralógica de la muestra de cabeza, donde se observan las asociaciones binarias: con ganga (bin-gng), Molibdenita (bin-Moly), Pirita (bin-Py), Calcosita (bin-Ccc), Esfalerita (bin-Esf), Galena (bin-Gln), Argentita (bin-Arg).

A partir de los datos de tamaño de partícula se calculó la distribución en porcentajes donde se tomaron únicamente en cuenta los tamaños correspondientes a las mallas 100, 200, 325 y 400 de la serie Tyler (149–37 μm) a las cuales fue hecha la granulometría en húmedo. El D_{80} fue de $\sim 77\mu\text{m}$ (Figura 39) lo que indica que no es conveniente efectuar remoliendas debido a que a tamaños por debajo del D_{80} la molibdenita presenta mayor dificultad para ser flotada.

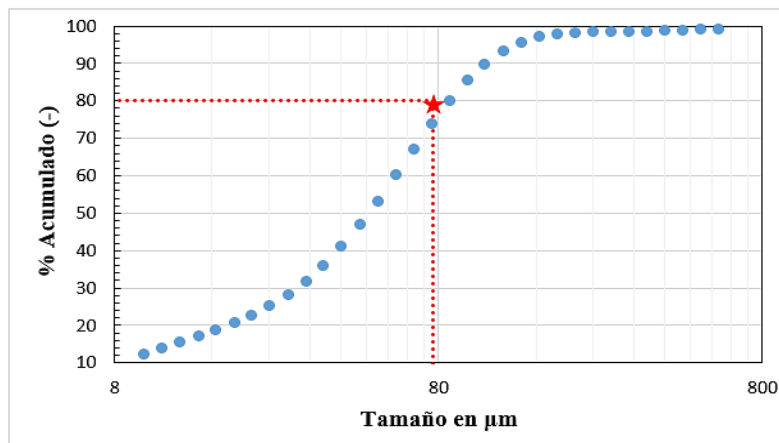


Figura 39: Análisis de tamaño de partícula del mineral de cabeza.

4.3. Pruebas de flotación.

La cinética de flotación se hizo empleando las condiciones de planta: 1300 g/ton de depresor, pH de 8.5 y tiempo de acondicionamiento de 5 min, con lo cual se obtuvo un concentrado de molibdeno con grado de 46.55% y una recuperación de 66.35% (Figura 40); la recuperación de cobre fue de 0.51% con un grado de 3.01%.

Como se observa en la Figura 40 el depresor D8 es altamente selectivo para la calcopirita ya que promueve la obtención de un concentrado de molibdeno con alta ley, por lo que la selectividad de este depresor de cobre corrobora con lo reportado por Yin et al. (2017).

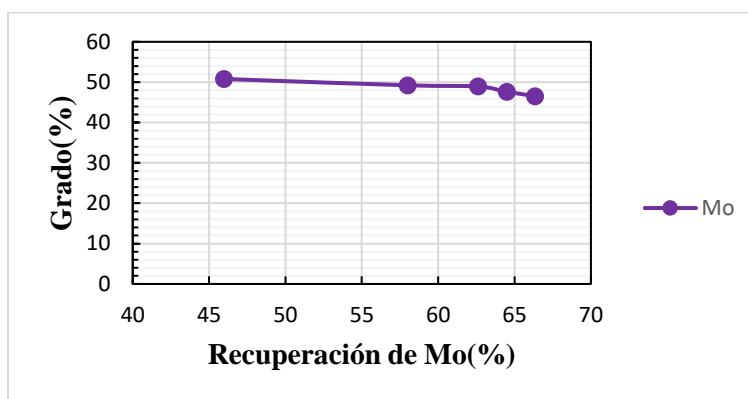


Figura 40: Grado vs. Recuperación de Mo, obtenida de una cinética de flotación de 5 min, usando el depresor D8, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

4.3.1. Efecto de la concentración del agente oxidante hipoclorito de sodio en la depresión de calcopirita y el efecto sobre la molibdenita.

El efecto de la concentración de NaClO se evaluó mediante cinéticas de flotación considerando 20, 220, 420, 620, 820, 1020, 1220 y 2020 g/t con un tiempo de acondicionamiento de 5 min, y ajustando el pH a 7. En las Figuras 41 y 42 se observa que a medida que se incrementa la concentración de NaClO hay una disminución en la recuperación de cobre y una recuperación casi constante de molibdenita. Este comportamiento sugiere que se logra un efecto depresor selectivo sobre la calcopirita (Figura 42) pues la recuperación de molibdenita (Figura 41) se mantiene sin una fluctuación considerable, ya que para dosificaciones de 20, 220, 420, 620 g/t de NaClO la recuperación de molibdenita es casi la misma. Solo existe un pequeño aumento para dosificaciones de 1020 g/t y 2020 g/t; sin embargo, a esas concentraciones se tiene una recuperación casi igual.

Esto estaría en correlación a lo mencionado por Hirajima et al. (2017) y Sunyantara et al. (2018), respecto a la evaluación de generación de óxidos de molibdeno que no afectan la flotabilidad natural del mineral. Para una dosificación de 1020 g/t de NaClO se obtuvo el mejor efecto depresor de calcopirita sin afectar el concentrado de molibdeno, con una recuperación de 75.81 % y grado de 8.62%. También se puede notar que a medida que disminuye la recuperación de calcopirita se incrementa la recuperación de molibdeno.

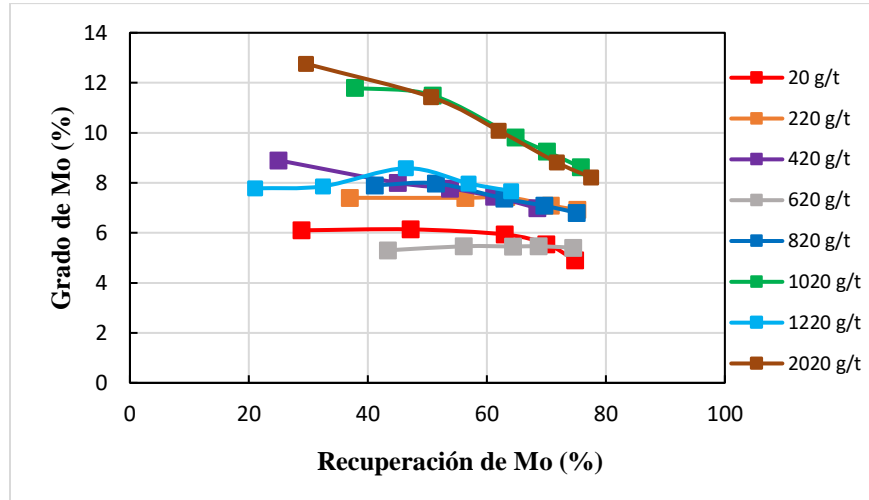


Figura 41 : Grado vs. Recuperación de molibdeno a diferentes dosificaciones de NaClO a pH de 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

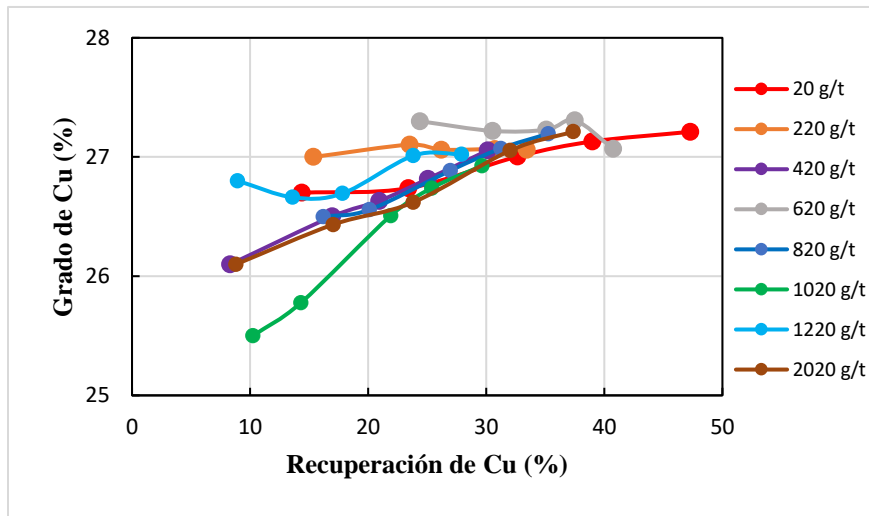


Figura 42: Grado vs. Recuperación de cobre a diferentes dosificaciones de NaClO a pH de 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

Asimismo, los resultados muestran que el añadir una cantidad mayor a 1020 g/t de NaClO no se incrementara la depresión de calcopirita, por lo que la dosificación de NaClO para las pruebas subsecuentes de flotación fue 1020 g/t.

4.3.2. Efecto del tiempo de acondicionamiento del hipoclorito de sodio.

Los tiempos de acondicionamiento usando 1020 g/t de NaClO fueron de 2, 5, 7, 10, y 15 min; a pH 7 y con un tiempo de flotación de 5 min. Para un tiempo de acondicionamiento de 2 min el concentrado de molibdeno obtenido fue con un grado de 9.46% y una recuperación del 68.32% (Figura 43), así como 20.86% de recuperación de cobre con grado de 23.10% (Figura 44). Los resultados muestran que para tiempos de acondicionamiento superiores a 5 min, la recuperación de cobre se incrementa hasta en un 10% y el molibdeno recuperado es de 75.81% con un grado de 8.62%. Otro efecto interesante observado es que el tiempo de acondicionamiento del NaClO no tiene efecto sobre el grado obtenido de cobre ya que se mantiene en el rango de entre 20% y 26%, excepto a un tiempo de 5 minutos donde se obtiene un grado de 26.93%.

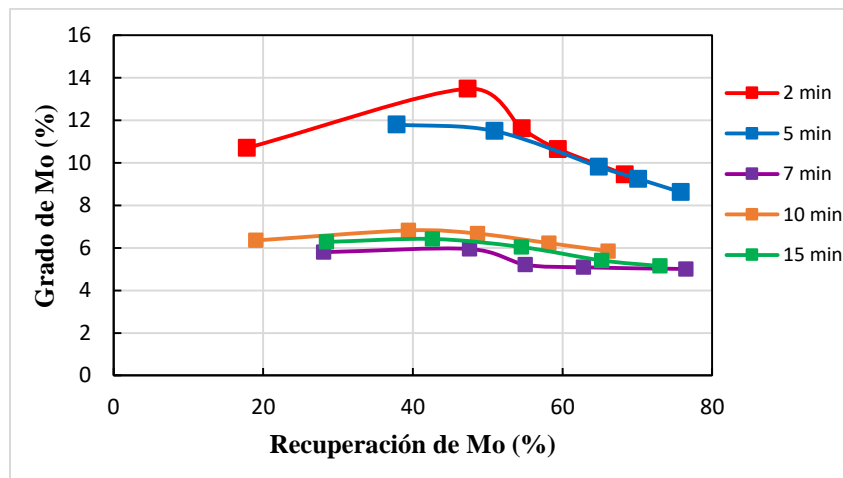


Figura 43: Grado vs. Recuperación de molibdeno a diferentes tiempos de acondicionamiento de NaClO, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

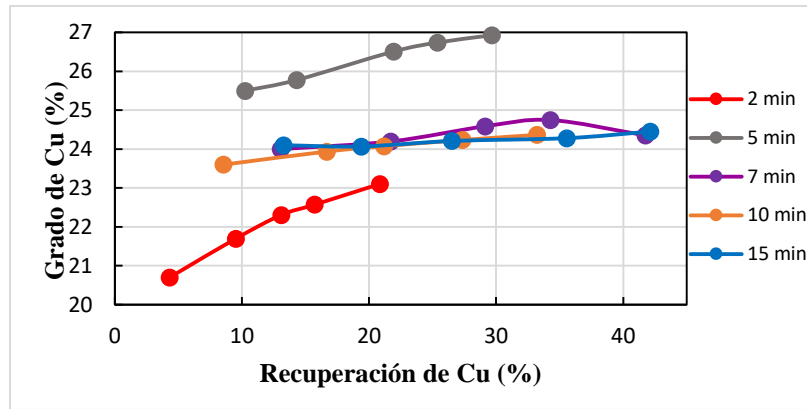


Figura 44: Grado vs. Recuperación de cobre a diferentes tiempos de acondicionamiento de NaClO, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

Con base en los resultados presentados en las Figuras 43 y 44, el tiempo de acondicionamiento recomendable para el NaClO es 5 min debido a que es el que presenta una mejor depresión de calcopirita (recuperación, 29.65%) sin tener un efecto negativo en la recuperación de molibdeno (75.81%). Cabe señalar que para un tiempo de 2 min, hay una buena depresión de calcopirita (recuperación, 20.86 %) pero disminuye la recuperación de molibdeno (68.32%). Ya que en este trabajo se quiere facilitar la flotación de molibdeno se optó por un tiempo de acondicionamiento para el NaClO de 5 min.

4.3.3. Efecto del pH.

Considerando que el efecto depresor del NaClO sobre la calcopirita debe efectuarse a pH alcalino y a potenciales positivos ($E_h > 0.1$ V), se realizó una cinética de flotación de 5 min a pH de 10.5 con una dosificación de 1020 g/t de NaClO. Los resultados muestran que para este pH existe un pequeño decremento de 3.05% en la recuperación de molibdeno, pero con un aumento de 2.85% en el grado del concentrado (Figura 45).

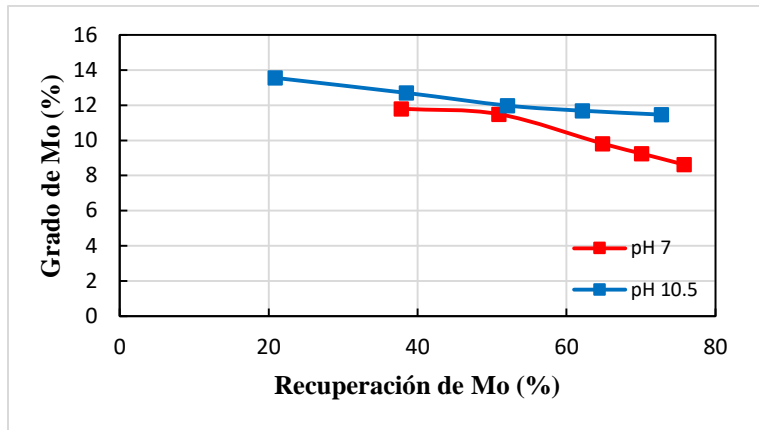


Figura 45: Grado vs. Recuperación de molibdeno a diferente pH, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

Con relación al cobre se observa que para pH 10.5, la recuperación total disminuye 8.01% y el grado 3.7% con respecto a pH 7 (Figura 46), lo que indicaría que el efecto del pH en presencia del NaClO no es tan marcado para la molibdenita pues no se tiene una disminución significativa en la recuperación y en el grado, pero sí es menor en comparación con la calcopirita. Este efecto concuerda con lo presentado en la Figura 8, donde para pH alcalinos la recuperación de calcopirita y molibdenita es menor que a pH 7. Dado que aumentar el pH incrementaría el consumo del óxido de calcio, se decidió continuar las pruebas a pH 7, debido a que los valores obtenidos del concentrado de Mo son similares a ambos pH, y aunque en el caso de la depresión de cobre se ve más favorecida a pH 10.5, un incremento del 8.01% en la depresión de cobre tal vez no sería viable en el costo total del proceso a 10.5.

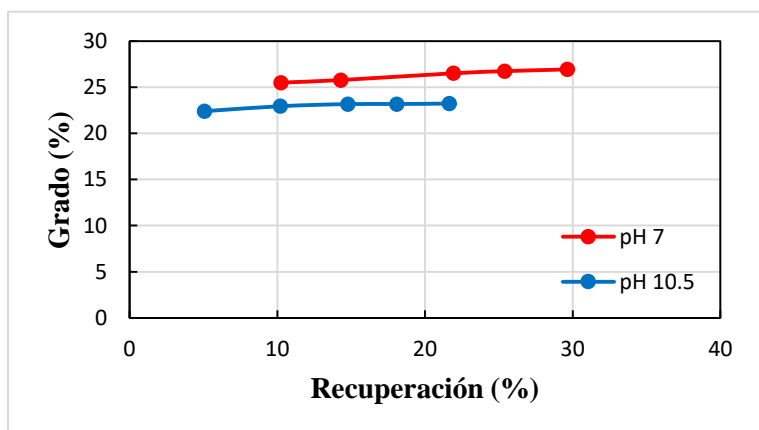


Figura 46: Grado vs. Recuperación de cobre a diferente pH, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

La Figura 47 muestra el esquema de reactivos recomendado para el uso del NaClO como depresor de calcopirita en la separación Cu-Mo, el cual consistiría en dosificar 1020 g/t de NaClO con 5 min de acondicionamiento, después un ajuste de pH a 7 con óxido de calcio (7 kg/t) dejando 2 min de acondicionamiento, y una vez finalizado el acondicionamiento de pH, realizar la flotación por un tiempo de 5 min.

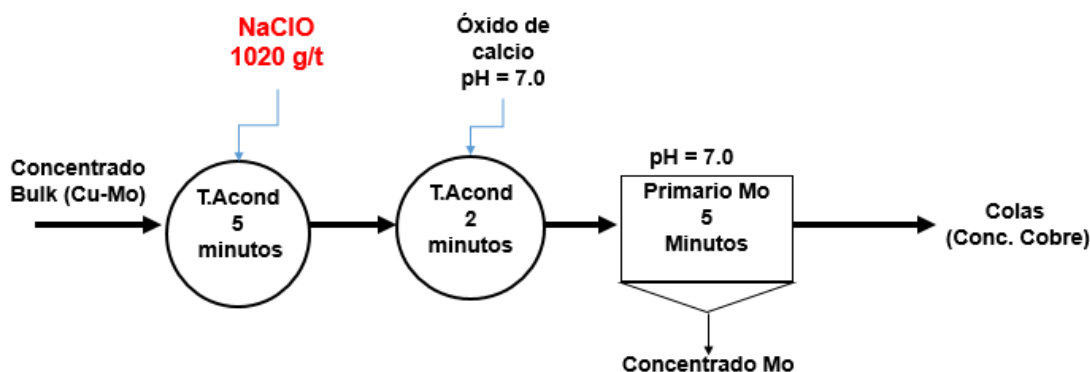


Figura 47: Esquema de flotación recomendable para deprimir calcopirita usando NaClO como depresor de calcopirita en la separación selectiva Cu-Mo.

4.3.4. Efecto de la combinación del agente oxidante hipoclorito de sodio y el reactivo D8 para la depresión de Cu en la separación Cu-Mo.

Una vez establecido el cuadro químico para el cual el NaOCl presenta un efecto depresor sobre la calcopirita, se evaluó su efecto combinado con el depresor D8 con el fin de determinar si es posible disminuir la dosificación de este último. Primeramente, se adicionó el hipoclorito con la finalidad de oxidar la mayor parte de calcopirita, considerando que en la superficie sin oxidar se podría adsorber el D8. El efecto observado sobre la molibdenita fue un aumento en la recuperación de Mo a medida que se incrementa la dosificación del depresor D8, obteniendo una recuperación final del 83.57% con un grado del 15.80% (Figura 48) usando 1300 g/t del depresor. Sin embargo, el grado del concentrado está por debajo de lo deseado ya que se esperaba obtener un grado de 40% que es el alcanzado a condiciones de planta. También se observa que la cinética de la molibdenita se acelera cuando se dosifican 1300 g/t de D8.

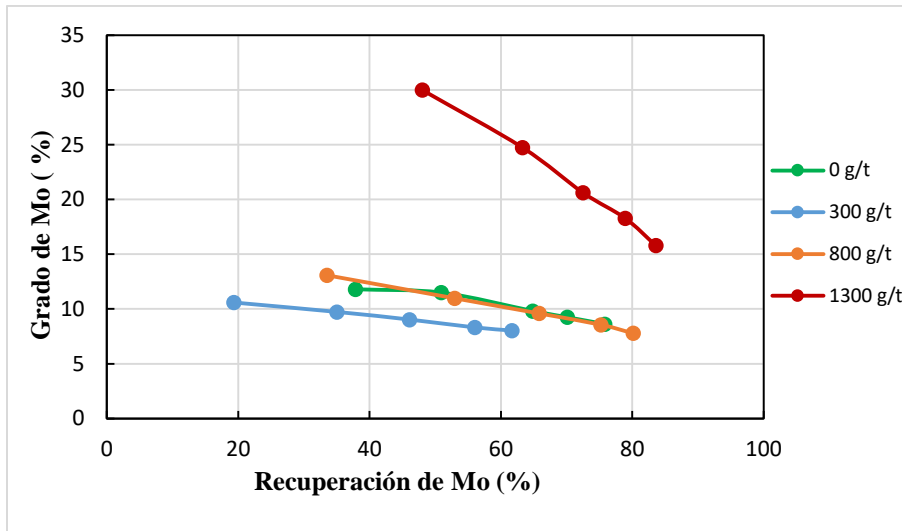


Figura 48: Grado vs. Recuperación de molibdenita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

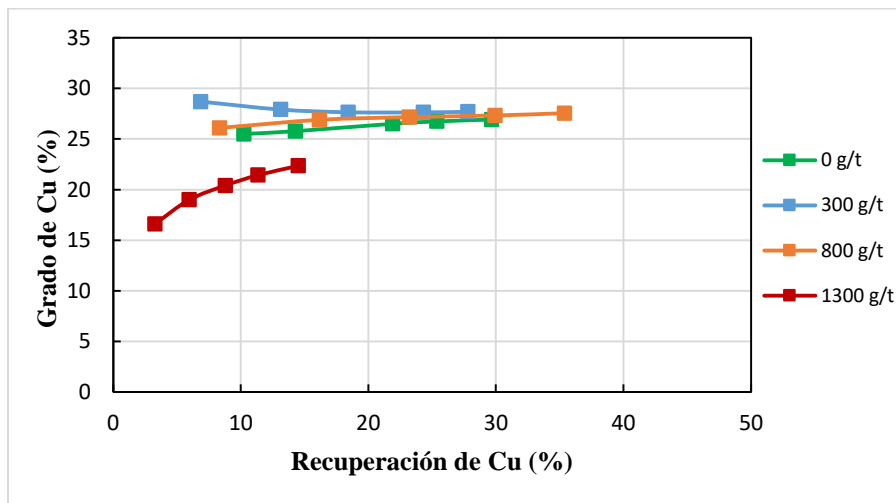


Figura 49: Grado vs. Recuperación de calcopirita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

La mejor depresión de calcopirita (Figura 49) considerando 1020 g/t de NaClO fue con 1300 g/t de D8, obteniendo una recuperación de 14.5% y un grado de 22.35%, lo que representa una mejor depresión que la obtenida empleando únicamente NaClO. Sin embargo, ya que el grado del concentrado de molibdeno no fue el esperado, y no se cumple con el objetivo de disminuir la dosificación de D8, se consideró otro esquema de reactivos. Este nuevo esquema

consistió en agregar primeramente el depresor D8 utilizando las mismas concentraciones que en el caso anterior y posteriormente se adicionó el hipoclorito de sodio.

En las Figuras 50 y 51 se presentan los resultados cambiando el orden de adición de los reactivos para inhibir la flotabilidad de la calcopirita y favorecer la recuperación de la molibdenita. De forma similar que en el esquema anterior, se observó un aumento en la recuperación de molibdenita a medida que aumenta la dosificación del depresor D8 (Figura 50) aunque en esta serie de pruebas el efecto es menos pronunciado. La mejor recuperación de molibdenita fue de 79.93% con un grado de 7.60%, los cuales fueron obtenidos con 1300 g/t del depresor D8 y 1020 g/t de hipoclorito de sodio.

También se observó que el comportamiento en la recuperación de molibdenita usando únicamente el NaClO es muy similar a la recuperación obtenida con la combinación de 1300 g/t del depresor D8 y 1020 g/t del NaClO, por lo que este esquema de reactivos no mejora la recuperación de molibdenita como se había esperado. En base a estos resultados, la mejor depresión de calcopirita sucede en ausencia del depresor D8, debido a que cuando se combina el agente oxidante con el D8 no se logra un efecto depresor más pronunciado (Figura 51), por el contrario, existe un aumento en la recuperación de calcopirita a medida que se aumenta la dosificación del depresor.

De acuerdo con lo anterior, el esquema de flotación propuesto en la Figura 28 no es eficiente debido a que el NaClO tiene un efecto negativo en el depresor D8 lo que probablemente impide la adsorción de este sobre la superficie de la calcopirita. Yin et al. (2017) indican que los átomos de azufre de la estructura del depresor D8 (Figura 52) interaccionan con los iones cobre que se encuentran en la calcopirita por medio de una adsorción física y al estar presente el agente oxidante éste puede interferir con la adsorción entre el depresor y el mineral.

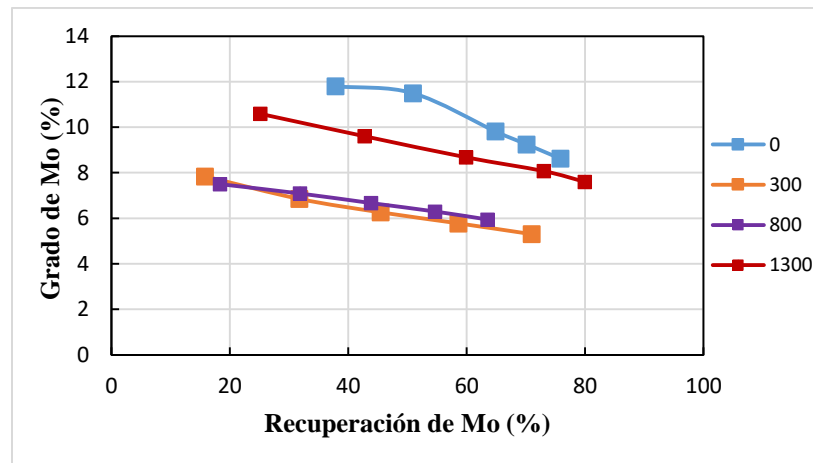


Figura 50: Grado vs. Recuperación de molibdenita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

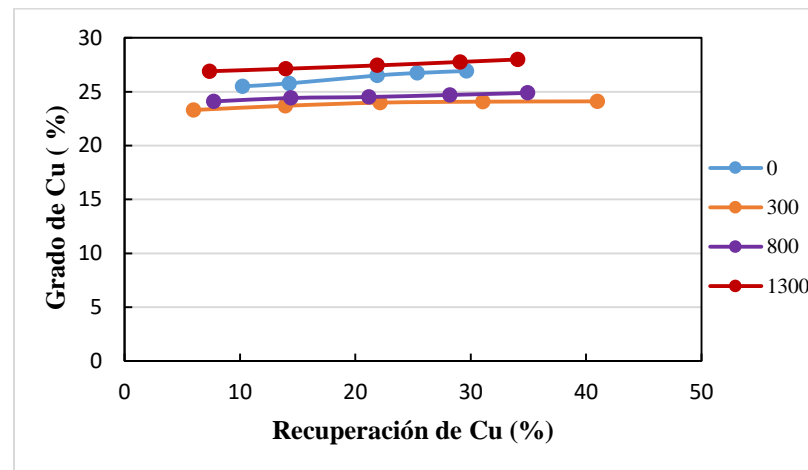


Figura 51: Grado vs. Recuperación de calcopirita variando la dosificación del depresor D8 a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a pH 7, graficando cada minuto de la cinética de flotación, para cada minuto se obtuvo un concentrado.

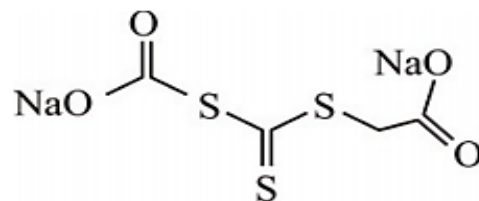


Figura 52: Estructura molecular del depresor D8 (disodio carboximetil tritiocarbonato). Tomada de Yin et al., 2017.

La serie de pruebas donde se obtuvo una mejor depresión de calcopirita sin afectar el concentrado de molibdeno es el esquema de la Figura 27, donde la mejor combinación de reactivos ocurre cuando se dosifica primero 1020 g/t de NaClO y posteriormente 1300 g/t del depresor D8. Generalmente, en la separación convencional Cu-Mo el concentrado es sometido desde una hasta 7 limpias para mejorar los porcentajes de grado y recuperación (Shirley, 1979; Liu et al., 2012; Yin et al., 2010; Braga et al., 2014; Li et al., 2015; Machuca, 2015; Silva, 2016; Lin et al., 2017). A pesar de que no se obtuvo un concentrado con la calidad de grado que los obtenidos en planta, este podría ser alcanzado por medio de la combinación propuesta anteriormente (1020 g/t de NaClO seguido de 1300 g/t de D8) si el concentrado generado se sometiera a un proceso de limpias.

4.4. Efecto del ORP.

Para analizar el efecto del ORP se midió el potencial de la pulpa durante las cinéticas de flotación por medio de un electrodo de ORP. Las mediciones reportadas se encuentran en escala de electrodo estándar de hidrógeno.

4.4.1. Efecto del cambio de ORP por concentración del hipoclorito de sodio, en recuperación y grado de minerales

Como se muestra en la Tabla 5, a medida que se aumenta la concentración de NaClO se incrementa el potencial de la pulpa y este incremento disminuye la recuperación de Cu desde 47.28% hasta 37.7%. De acuerdo con el diagrama Eh-pH (Figura 14) para calcopirita a las condiciones de pH y potencial en la celda de flotación, se estaría formando en su superficie la especie CuO, sin afectar el grado de Cu por el incremento en el potencial ya que éste se mantiene en 27%. Por otra parte, la recuperación de molibdeno sólo aumenta 2.67% desde un potencial de pulpa de 0.394 V/SHE hasta el potencial más oxidativo alcanzado (0.446 V/SHE), por lo que se puede indicar que la posible formación de la especie MoO_4^{2-} bajo las condiciones de operación se encuentra estable en solución y no afecta la flotabilidad; el efecto más notorio del incremento del potencial sobre el molibdeno se observa en el 3.3% de aumento que tiene el grado.

Tabla 5: Efecto de la dosificación de NaClO en el ORP y la recuperación de Cu y Mo.

Dosificación (g/t)	ORP (V/SHE)	Recuperación %		Grado %	
		Cu	Mo	Cu	Mo
20	0.3947	47.28	74.85	27.21	4.91
220	0.3950	33.44	75.21	27.06	6.93
420	0.3975	30.13	68.48	27.06	6.99
620	0.3953	40.76	74.53	27.07	5.41
820	0.4099	35.25	75.10	27.20	6.80
1020	0.4129	29.65	75.81	26.93	8.62
1220	0.4484	27.91	64.10	27.02	7.67
2020	0.4463	37.37	77.52	27.21	8.21

4.4.2. Efecto del ORP en el tiempo de acondicionamiento del agente oxidante.

Se analizó el cambio de potencial durante el tiempo de acondicionamiento del agente oxidante. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de acondicionamiento para una dosificación de 1020 g/t de NaClO, el potencial de pulpa disminuye afectando la depresión del Cu. De acuerdo con la Tabla 6, para un tiempo de acondicionamiento de 15 min, el potencial es de 0.2089 V/SHE con una recuperación del 42.14%, aumentando al doble con respecto a un tiempo de 2 min ($E = 0.2265$ V/SHE, 20.86% Cu). Este efecto podría deberse a que los óxidos de cobre formados inicialmente ya no están sobre la superficie de la calcopirita, pues más adelante se presentan imágenes obtenidas del MEB donde se muestra la aparición de pequeñas alteraciones que podrían corresponder a la formación de óxidos y en algunas zonas de la calcopirita se observa como si éstas se hubieran desprendido; sin embargo, no se cuenta con evidencia suficiente para afirmar que estos óxidos formados se encuentren en suspensión. Otra posible explicación es que a las condiciones de pH 7 y 0.2089 V, se tendría la presencia de un sulfuro de cobre secundario (CuS), el cual ya no confiere un carácter hidrofílico a la superficie de la calcopirita. Respecto al efecto del potencial en la recuperación de molibdeno, se observa una variación en cada una de las recuperaciones a medida que disminuye el potencial, y para 15 min la recuperación de molibdeno es aceptable, con un 73.03%, sin embargo, el grado es afectado ya que se tiene solo 5.15%.

Tabla 6: Efecto del tiempo de acondicionamiento del NaClO (1020 g/t) en el ORP.

Acondicionamiento (min)	ORP (V/SHE)	Recuperación %		Grado %	
		Cu	Mo	Cu	Mo
2	0.2265	20.86	68.32	23.10	9.46
5	0.2139	29.65	75.81	26.93	8.62
7	0.2161	41.74	76.50	24.35	5.01
10	0.2120	33.21	66.07	24.37	5.85
15	0.2089	42.14	73.03	24.45	5.15

4.4.3. Efecto del ORP con la variación de pH.

Cuando aumenta el pH, el potencial de pulpa es menos oxidativo. Este cambio se observa en la Figura 53 y 54, lo cual es un efecto similar al reportado por Chimonyo et al. (2017). De acuerdo con la Figura 53, para pH 10.5 el potencial es menos oxidativo con respecto a pH 7, y la recuperación y grado de Mo sólo disminuyen ligeramente. Por lo tanto, se puede considerar que a pesar de tener condiciones más oxidantes para la molibdenita a pH 7, ésta no es tan afectada por la posible formación de MoO_4^{2-} , lo que concuerda con lo reportado por Sunyantara et al. (2018).

El efecto observado para la recuperación de cobre es que a un pH más alcalino se tiene una mejor depresión (Figura 54). Este efecto podría ser debido a que para pH alcalinos existe una menor recuperación de calcopirita y molibdenita como se observó en la Figura 8, pero como se indicó anteriormente, se incrementaría el costo al tener una mayor adición de modificador de pH que no justifica el pequeño decremento en la depresión de cobre. Otra explicación a este aumento en la depresión de calcopirita sería que al ser el pH más alcalino y con un potencial anódico considerablemente alto, habría una mayor probabilidad de formar un óxido de cobre que podría generar un sulfuro de cobre secundario el cual pasivaría la superficie de la calcopirita e impediría el proceso de formación de óxidos (reacción 1).

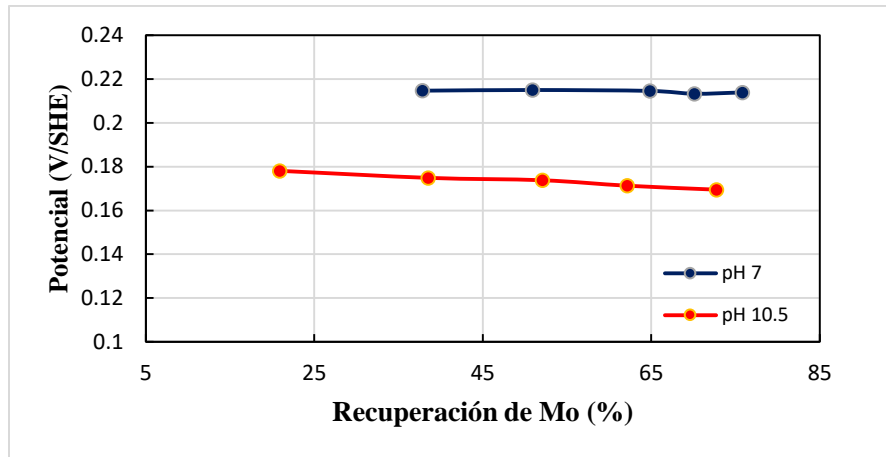


Figura 53: Efecto del potencial de pulpa en la recuperación de calcopirita a diferentes pH y una dosificación de 1020 g/t de NaClO.

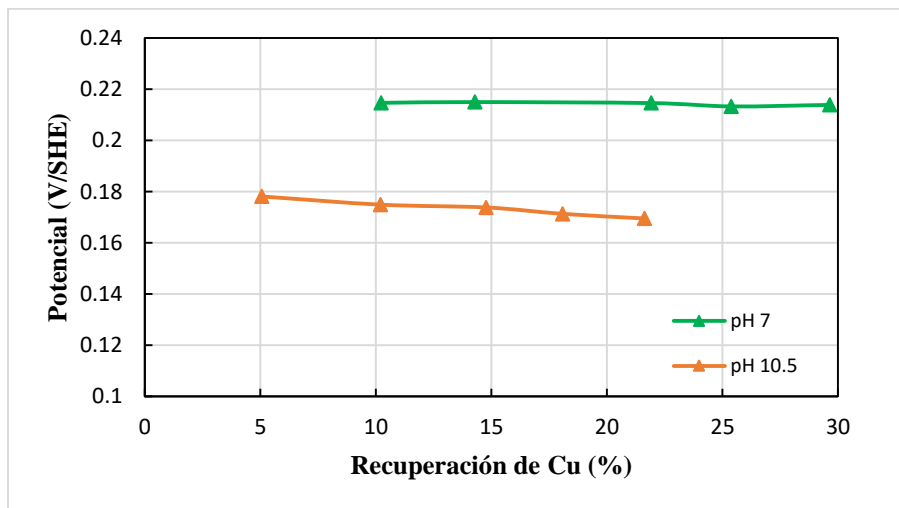


Figura 54: Efecto del potencial de pulpa en la recuperación de calcopirita a diferentes pH y una dosificación de 1020 g/t de NaClO.

4.5. Análisis de ajustes cinéticos de flotación.

El ajuste cinético se llevó a cabo para cada una de las cinéticas de flotación obtenidas. Se presentan los ajustes de la evaluación de la dosificación del hipoclorito de sodio, tiempo de acondicionamiento del hipoclorito de sodio y efecto del pH, los demás ajustes cinéticos podrán ser encontrados en el Anexo 8.

4.5.1. Ajuste cinético de la evaluación de la dosificación de hipoclorito de sodio.

El ajuste cinético elaborado con la ecuación (9) describe correctamente los datos experimentales, ya que el error entre los datos experimentales y los calculados es de alrededor de 0.001 lo que indica que la cinética del proceso de flotación es de primer orden. La Figura 55 muestra el efecto del factor m (fracción de mineral recuperado ajustado mediante el modelo cinético). A medida que se incrementa la dosificación de agente oxidante se favorece la depresión de cobre donde se tiene una brecha de 33.28% desde la mínima dosificación de agente oxidante hasta la dosificación de 1020 g/t, la cual fue la seleccionada como se comentó en el apartado 4.3.1. En la misma grafica se nota que el molibdeno se mantiene casi constante en la recuperación (70%~80%), lo que vuelve a corroborar que la oxidación de la molibdenita no tiene un efecto significativo en la recuperación.

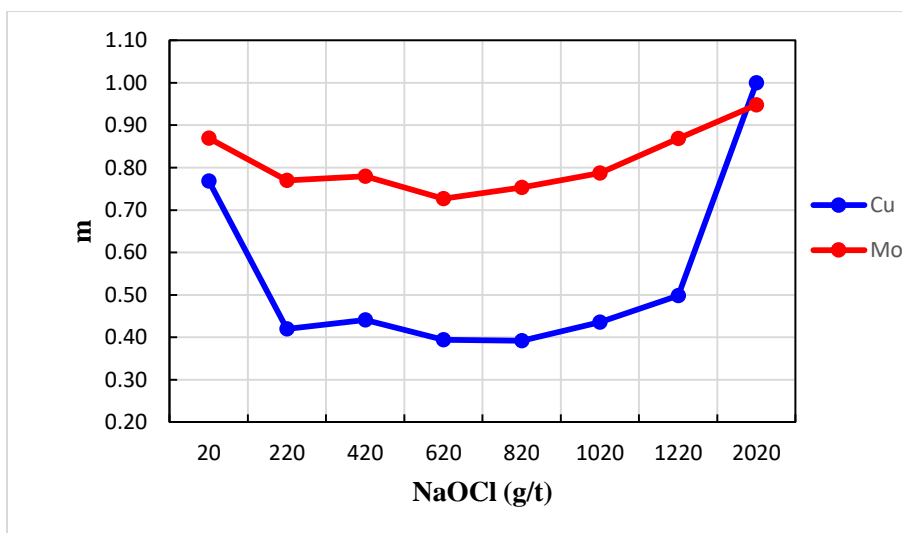


Figura 55: Efecto del aumento de la concentración de agente oxidante en la recuperación en fracción mineral (m) de Cu y Mo a pH 7.

En las figuras 56 y 57 se graficó la fracción recuperada de Mo y Cu en función del tiempo de flotación a medida que se varió la dosificación de NaClO. En la Figura 56 se observa que la recuperación de Mo aumenta a medida que se incrementa la dosificación de NaClO en los primeros minutos, sin embargo, para las dosificaciones de 20, 220, 620, 820, 1020 y 2020 g/t de NaClO, la recuperación alcanzada es similar para el tiempo total de flotación. Este comportamiento se puede deber a que los productos de oxidación de la molibdenita no tienen un efecto negativo sobre el mineral como se propuso anteriormente. Con respecto al cobre,

la recuperación disminuye a medida que aumenta la dosificación de NaClO. En ambas Figuras se observa que el modelo de la ecuación (9) se ajusta a los parámetros cinéticos.

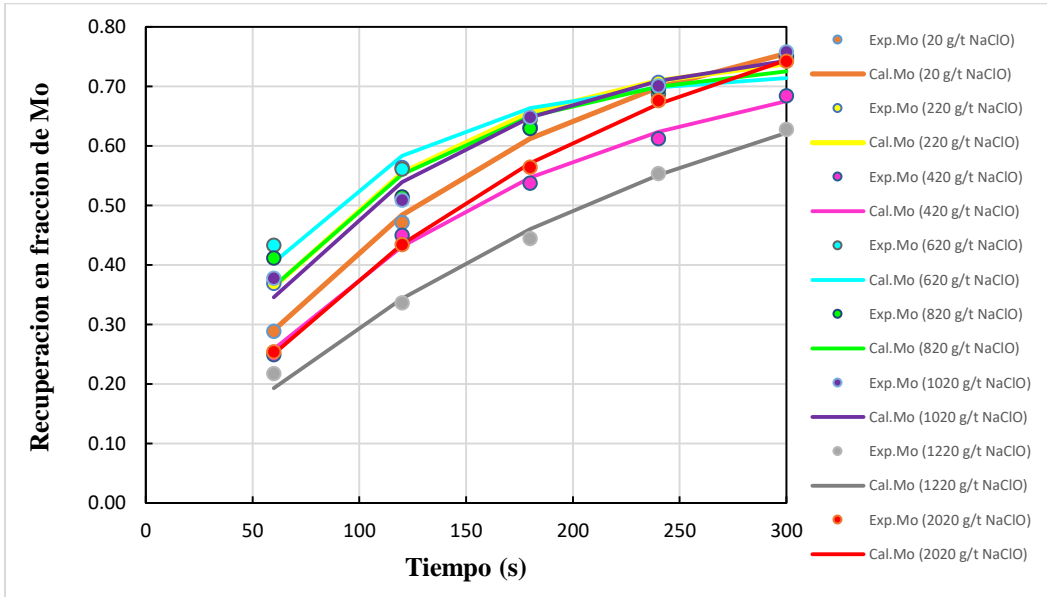


Figura 56: Cinética de flotación de Mo, donde Exp.Mo es la recuperación experimental de Mo y Cal.Mo es la recuperación calculada de Mo, variando la dosificación de NaClO.

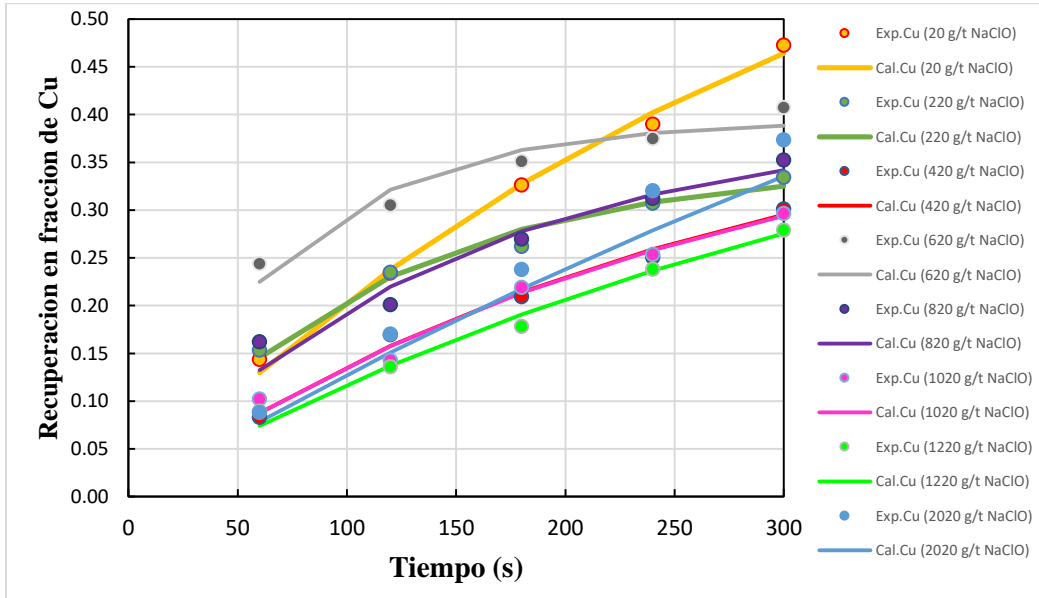


Figura 57: Cinética de flotación de Cu, donde Exp.Cu es la recuperación experimental de Cu y Cal.Cu es la recuperación calculada de Cu, variando la dosificación de NaClO.

4.5.2. Ajuste cinético de la evaluación del tiempo de acondicionamiento del agente oxidante.

Como se observa en la Figura 58, el mejor tiempo de acondicionamiento para lograr la separación Cu-Mo fue 5 min, lo que coincide con la evaluación de las pruebas metalúrgicas, ya que para este tiempo existe una buena depresión de Cu sin disminuir la recuperación de Mo. También se observa que a medida que aumenta el tiempo de acondicionamiento disminuye la brecha de separación entre ambos minerales por lo que no es recomendable realizar pruebas con un tiempo de acondicionamiento mayor a 15 min.

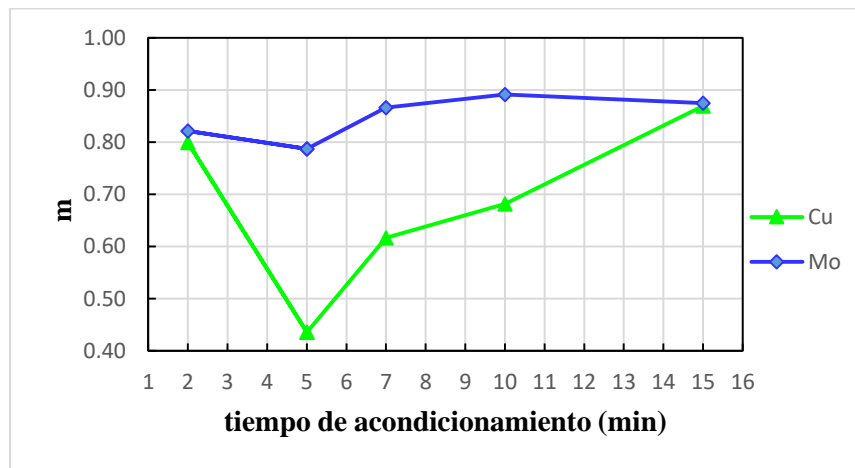


Figura 58: Efecto del aumento en el tiempo de acondicionamiento sobre la recuperación en fracción mineral (m) de Cu y Mo a pH 7 dosificando 1020 g/t de NaClO.

De la misma manera que en la sección anterior el modelo cinético de primer orden se ajustó a los datos experimentales obtenidos. En las Figuras 59 y 60 se muestra la recuperación de Cu y Mo en función del tiempo a medida que varió el tiempo de acondicionamiento del NaClO. La recuperación de Mo no presenta gran variación para los tiempos de acondicionamiento (Figura 59) debido a que se nota un comportamiento casi constante, solo a un tiempo de 10 min es donde se tiene la menor recuperación (66.07%).

Por otra parte, en la recuperación de Cu (Figura 60) si se observa un mayor efecto, las curvas muestran que a medida que se incrementa el tiempo de acondicionamiento del NaClO se incrementa la fracción recuperada, pero el tiempo donde se observa la menor recuperación es a 2 min (20.86%). Con base en ambas figuras el tiempo de acondicionamiento

recomendable a establecer es 5 min debido a que permite una baja recuperación de Cu (29.65%) sin afectar de manera considerable la recuperación de Mo (75.81%).

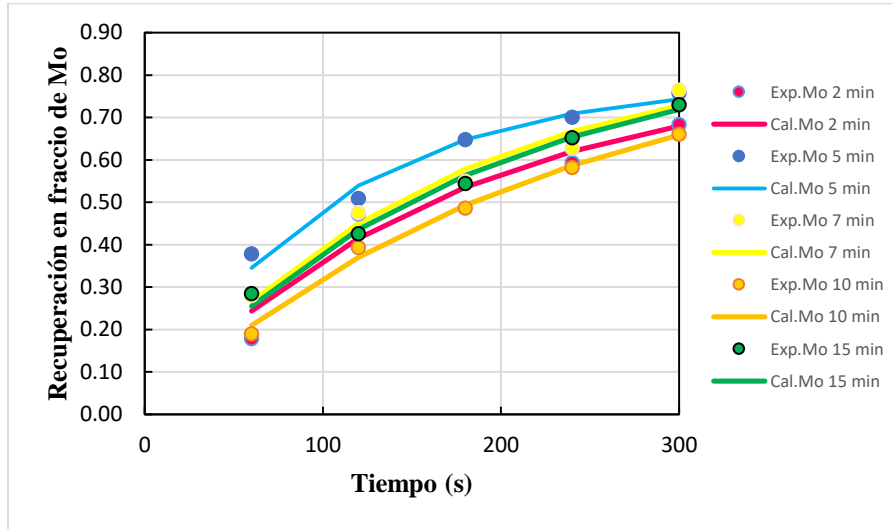


Figura 59 : Cinética de flotación de Mo, donde Exp.Mo es la recuperación experimental de Mo y Cal.Mo es la recuperación calculada de Mo, variando el tiempo de acondicionamiento del NaClO.

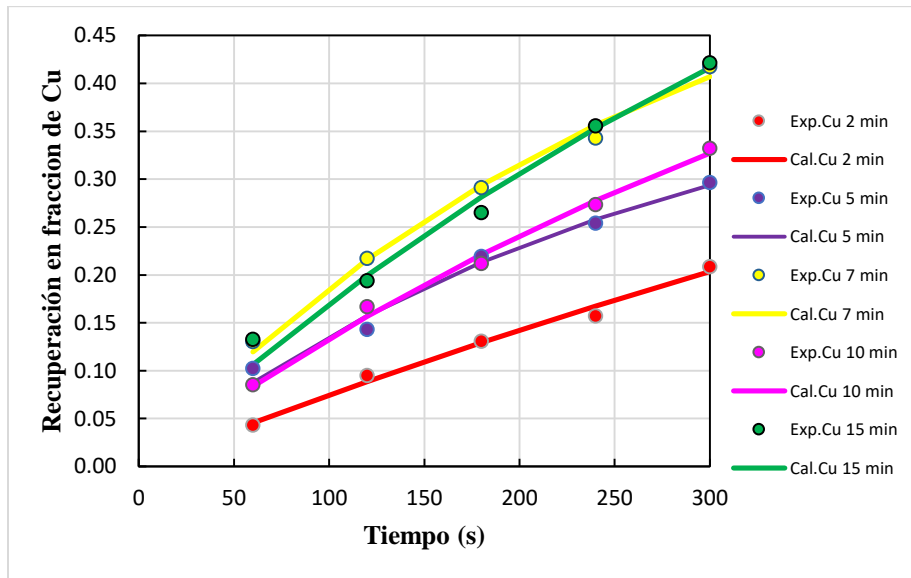


Figura 60 : Cinética de flotación de Cu donde Exp.Cu es la recuperación experimental de Cu y Cal.Cu es la recuperación calculada de Cu, variando el tiempo de acondicionamiento del NaClO.

4.5.3. Ajuste cinético de la variabilidad del pH.

Para las pruebas experimentales donde se varió el pH (Figura 61), el modelo cinético de primer orden describe correctamente los datos experimentales, llegando a la misma

conclusión planteada en el apartado anterior: es mejor acondicionar a un pH 7 ya que no es considerable el aumento de reactivo (CaO) en la depresión de calcopirita cuando el pH aumenta a 10.7.

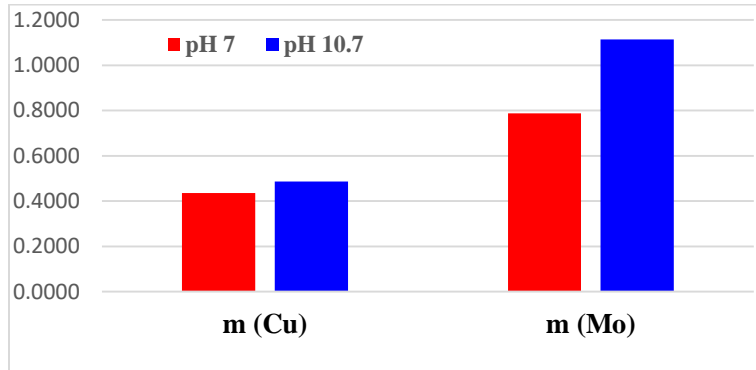


Figura 61: Ajuste cinético de la variabilidad de pH sobre la recuperación en fracción mineral (m) de Cu y Mo, dosificando 1020 g/t de NaClO.

Las Figuras 62 y 63 muestran el comportamiento de la recuperación de Mo y Cu en función del tiempo para los dos pH de estudio; es evidente que un cambio en el pH afecta la recuperación de Mo (Figura 62) ya que a 10.5 existe una menor recuperación de Mo (72.76%) con respecto a la obtenida a pH 7. Otro efecto observado en la Figura 62 es que la velocidad de recuperación a pH 10.5 es menor que a pH 7. En la recuperación de Cu se observa en la Figura 63 el mismo efecto obteniendo una menor recuperación de Cu a pH 10.5. Con estos resultados se vuelve a corroborar que el pH más adecuado para lograr una depresión de Cu sin afectar la recuperación de Mo es a pH 7.

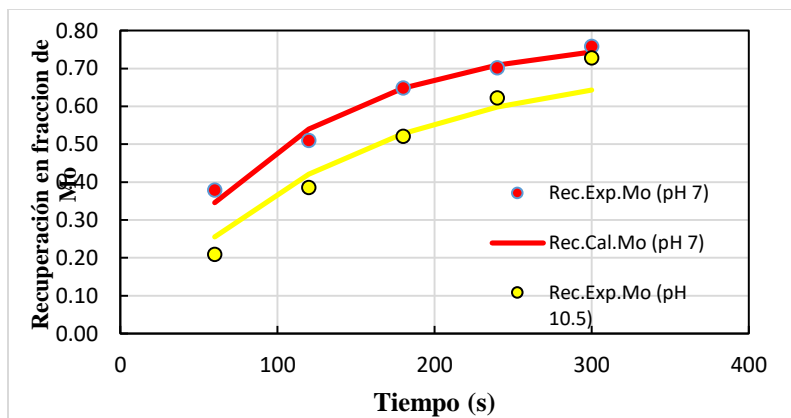


Figura 62: Cinética de flotación de Mo donde Rec.Exp.Mo es la recuperación experimental de Mo y Rec.Cal.Mo es la recuperación calculada de Mo, variando el pH.

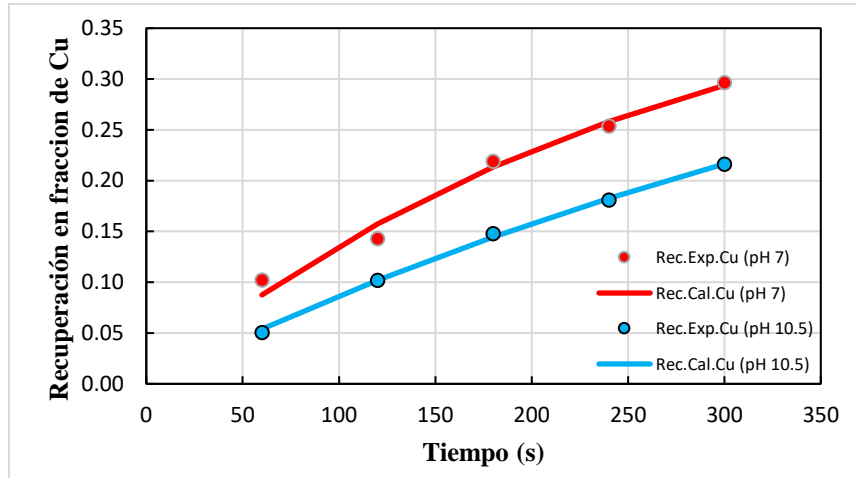


Figura 63: Cinética de flotación de Cu donde Rec.Exp.Cu es la recuperación experimental de Cu y Rec.Cal.Cu es la recuperación calculada de Cu, variando el tiempo de acondicionamiento del NaClO

4.6. Caracterización mineralógica de los electrodos de pasta de carbón.

Para determinar la pureza de los minerales empleados en los electrodos se utilizó la difracción de rayos X (DRX), la cual se complementó con análisis químico, microscopía óptica y MEB. Por difracción de rayos X se detectó calcopirita como especie predominante (Figura 64), y empleando MO y MEB se encontraron como impurezas: calcosita, pirita y ganga no sulfurada predominando la calcopirita.

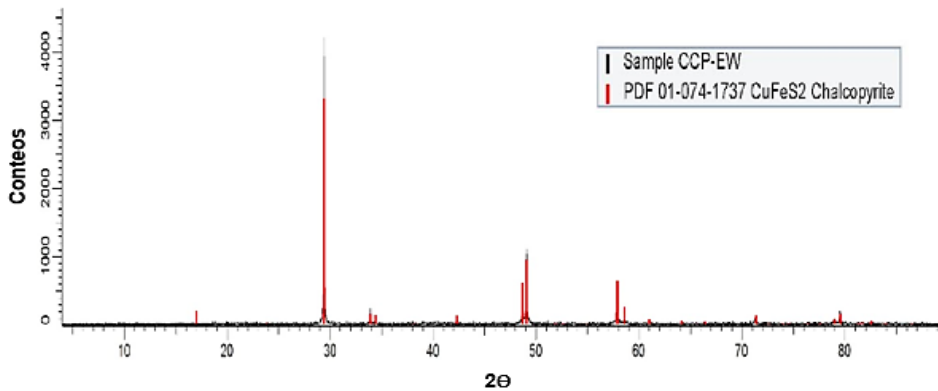


Figura 64: Difractograma obtenido con muestra de calcopirita.

El análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica permitió conocer la concentración de los metales mostrados en la Tabla 7:

Tabla 7: Análisis químico para la muestra de calcopirita pura.

Ley							
%Pb	%Zn	%Cu	%Fe	%Mo	%As	%Sb	%Bi
0.223	0.095	34.5	29.4	0	0	0	0.2484

Para la determinación en porcentaje de abundancia se efectuó una reconstrucción mineralógica a partir de los análisis químicos y las técnicas de microscopía cuyos minerales identificados y su abundancia se muestran en la Tabla 8:

Tabla 8: Abundancia de las diferentes especies minerales en la muestra de calcopirita pura.

Mineral	Libre /Asociado	Minerales Asociados	% de Abundancia
Calcopirita CuFeS ₂	Libre y asociada	Calcosita y pirita	95.04
Calcosita Cu ₂ S	Libre y asociada	Calcopirita y pirita	2.04
Pirita FeS ₂	Libre y asociada	Calcosita	0.91
Esfalerita ZnS	Libre y asociada	Calcopirita y pirita	0.14
Galena PbS	Libre y asociada	Calcopirita	0.26
Ganga No sulfurosa	Libre y asociada	Calcopirita y pirita	1.60

La muestra empleada para el electrodo de molibdenita se analizó por difracción de rayos X y se encontró la molibdenita como especie predominante (Figura 65).

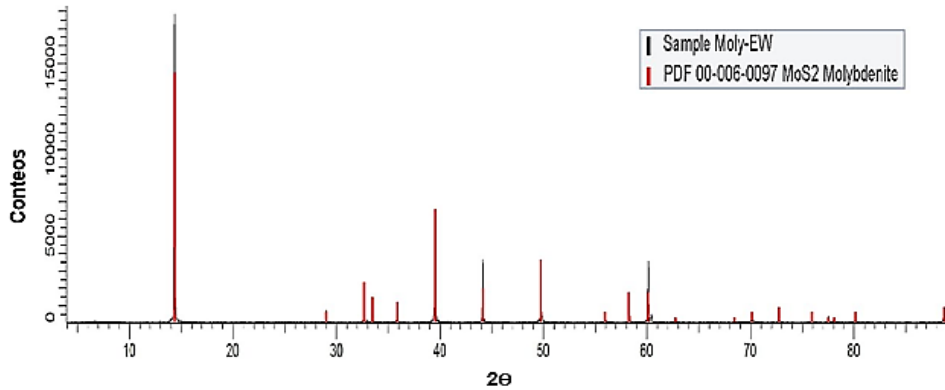


Figura 65: Difractograma obtenido con muestra de molibdenita.

El análisis químico de la muestra de molibdenita (Tabla 9) mostró la presencia de los siguientes elementos:

Tabla 9: Análisis químico para la muestra de molibdenita pura.

Ley							
%Pb	%Zn	%Cu	%Fe	%Mo	%As	%Sb	%Bi
0	0.085	0.23	0.23	55.6	0	0	0.007

Conjuntando el análisis químico y las técnicas de microscopia se hizo la reconstrucción mineralógica cuyos minerales identificados y su abundancia se presentan en la Tabla 10:

Tabla 10: Abundancia de las diferentes especies minerales en la muestra de molibdenita pura.

Mineral	Libre /Asociado	Minerales Asociados	% de Abundancia
Molibdenita MoS ₂	Libre y asociada	Calcopirita y pirita	92.76
Calcopirita CuFeS ₂	Libre y asociada	Calcosita molibdenita y pirita	0.22
Calcosita Cu ₂ S	Libre y asociada	Calcopirita y pirita	0.01
Pirita FeS ₂	Libre y asociada	Calcosita	0.35
Esfalerita ZnS	Libre y asociada	Calcopirita y pirita	0.13
Ganga	Libre	Calcopirita	6.53

4.7 Mediciones de potencial en solución con hipoclorito de sodio.

A fin de conocer la zona de potencial donde el NaClO oxida a la calcopirita y la molibdenita, se midió el potencial redox con un electrodo de Pt y el potencial mixto con un electrodo de pasta de carbón. Se efectuaron mediciones del potencial redox en soluciones buffer pH 7 (0.025 mol L⁻¹ KH₂PO₄ + 0.025 mol L⁻¹ Na₂HPO₄) a diferentes concentraciones de NaClO por un tiempo de 5 min. La Figura 66 muestra que, al incrementar la concentración de agente oxidante el potencial de solución (Eh) se incrementa, efecto también observado en la medición de ORP de las pruebas de flotación. De igual manera se observa que para las dosificaciones de 220, 420 y 620 g/t, el potencial de solución es similar, lo que podría explicar por qué el grado de Cu obtenido en los concentrados de cobre con esas dosificaciones no cambia de manera significativa.

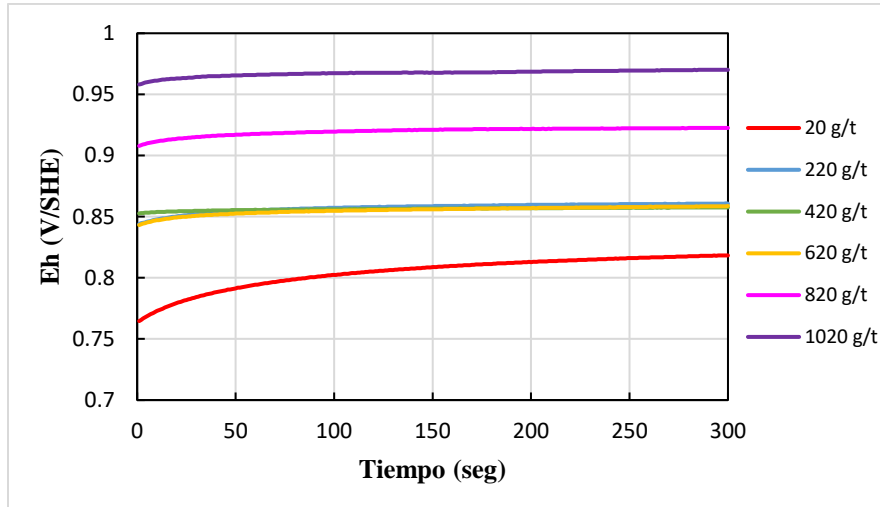
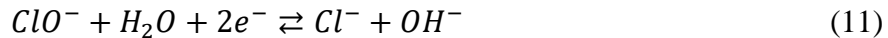


Figura 66: Mediciones de potencial redox (Eh) para diferentes concentraciones de NaClO en solución pH 7.

Como lo han mencionado otros investigadores, el potencial redox (Eh) no es un indicador de la oxidación del mineral, y su incremento está relacionado con la ecuación de Nernst (10) de acuerdo con el equilibrio de la Ec.11:

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{2.303RT}{nF} \right) \log \left(\frac{[ClO^{-}]}{[Cl^{-}][OH^{-}]} \right) \quad (10)$$



De acuerdo con la ecuación 10, a medida que se incrementa la dosificación de NaClO y el Eh es más anódico, la concentración de los iones ClO^{-} tiende a incrementarse, también se observa que esta reacción será dependiente del pH dado los OH^{-} generados.

4.8. Mediciones de potencial mixto en solución de hipoclorito de sodio a pH 7.

Las mediciones de potencial mixto en presencia del agente oxidante son importantes ya que definirán la región de potencial en la cual los minerales son oxidados, y por lo tanto la región donde los procesos de oxidación anódica deben ser estudiados (Nicol, 2019). Se efectuaron mediciones de potencial en soluciones constituidas por buffer pH 7, agua desionizada, concentraciones de NaClO de 20, 220, 420, 820 y 1020 g/t. Estas concentraciones fueron seleccionadas debido a que para 1020 g/t NaClO se obtiene la mejor respuesta en la depresión de calcopirita. Las primeras mediciones de potencial mixto se efectuaron a un tiempo de 5

min, este tiempo fue elegido dado que fue el tiempo de acondicionamiento del agente oxidante en las pruebas de flotación. Como se esperaba, existe un aumento en el potencial mixto (E_m) para los electrodos de molibdenita (Figura 67) y calcopirita (Figura 68) a medida que aumenta la concentración de agente oxidante.

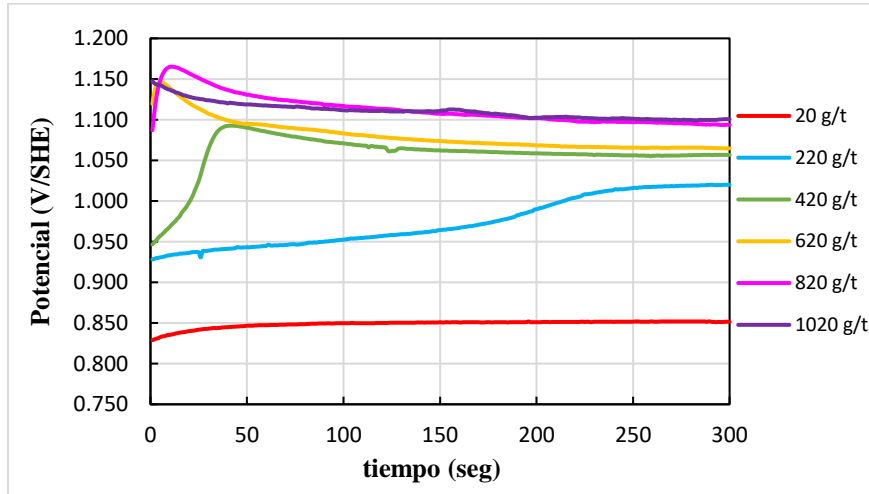


Figura 67: Mediciones de potencial mixto para molibdenita a diferentes concentraciones de agente oxidante a pH de 7.

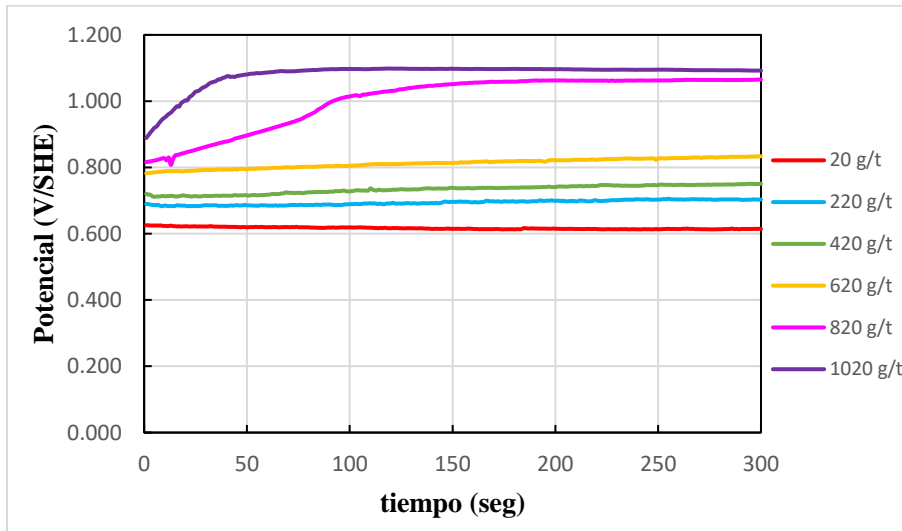


Figura 68: Mediciones de potencial mixto para calcopirita a diferentes concentraciones de agente oxidante a pH de 7.

De igual manera se observa que el potencial mixto medido para la molibdenita es más anódico que el obtenido para calcopirita a las diferentes dosificaciones de agente oxidante, debido a que la molibdenita tiene un potencial de reposo menor (0.2 V/SHE) que el de la

calcopirita (0.56 V/SHE), por lo que la molibdenita estaría oxidándose primero (Tayebi-Khorami et al., 2018) La interacción de los minerales establecería un comportamiento tal que la calcopirita fungiría como cátodo y la molibdenita como ánodo.

Otro resultado esperado es que el potencial redox es mayor que el potencial mixto para ambos minerales (Tabla 11). Esto indica que la medición de potencial mixto es más precisa para cuándo se requiere saber el valor del potencial al cual se puede estar formando una especie, y esto puede ser aplicado al estudio del proceso de flotación por medio de la medición de potenciales con un electrodo del mineral de interés, en lugar de medir el potencial con un electrodo de ORP. Un efecto similar fue observado por Nicol (2019) al registrar estos dos potenciales en soluciones de NaOH en presencia de hipoclorito de sodio para calcopirita. De esto se puede determinar que la medición de potencial mixto es más adecuada para determinar el potencial al cual se forma una especie durante el proceso de flotación.

Tabla 11: Análisis comparativo de los valores de potencial mixto y potencial redox obtenidos después de 5 minutos en solución buffer pH 7 a diferentes dosificaciones de NaOCl.

Dosificación (g/t)	Eh (V/SHE)	Em, Ccp (V/SHE)	Em, Mo (V/SHE)
20	1.062	0.6145	0.851
220	1.105	0.7034	1.02
420	1.102	0.7510	1.057
620	1.103	0.8338	1.065
820	1.167	1.0654	1.094
1020	1.214	1.0923	1.101

Posterior a estas mediciones de potencial mixto a 5 min, se repitieron las mediciones bajo las mismas condiciones considerando un tiempo de inmersión de electrodo de 30 min. Esto fue hecho con el fin de determinar el potencial de reposo, y de esta manera establecer los potenciales de inicio para las pruebas de voltamperometría cíclica. En la Figura 69 se muestran las mediciones de potencial mixto para la molibdenita con un tiempo de inmersión de 30 min. A medida que se incrementa la concentración del agente oxidante, la oxidación del mineral es mayor; sin embargo, se observa que para una dosificación de 820 g/t y 1020 g/t, el incremento en la oxidación del mineral no es significativo debido a que el potencial del mineral cae en la misma zona de potencial. En el caso de la calcopirita (Figura 70) se observó que el potencial aumenta de manera más pronunciada a medida que se incrementa la

concentración de agente oxidante, con lo que se puede determinar que a mayor dosificación de agente oxidante mayor será la oxidación del mineral.

Un efecto interesante detectado para las mediciones es que durante los primeros segundos de medición existe un incremento súbito de potencial, lo que indicaría una rápida oxidación de los minerales, y que después de un tiempo el incremento deja de presentarse debido a los productos formados en la superficie del mineral; este mismo efecto fue observado por Azizkarimi et al. (2014) en la calcopirita.

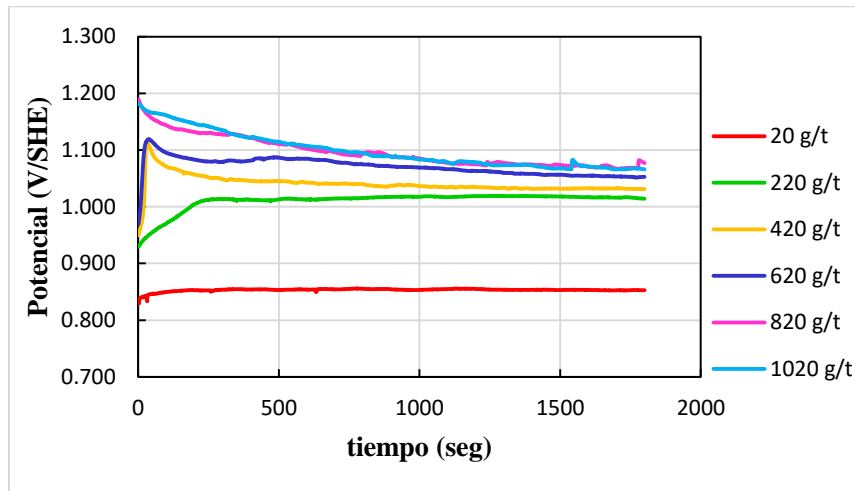


Figura 69: Mediciones de potencial mixto para el electrodo de molibdenita en solución buffer pH 7 por un tiempo de 30 minutos (1800 segundos).

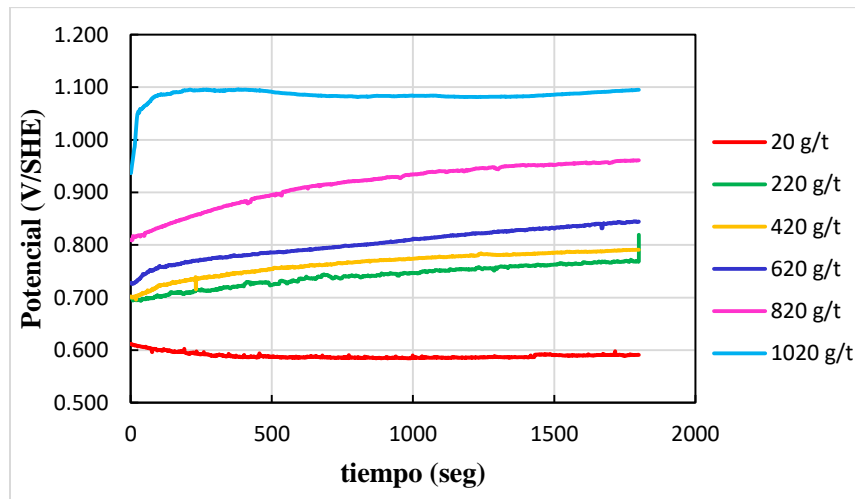


Figura 70: Mediciones de potencial mixto para el electrodo de calcopirita en solución buffer pH 7 por un tiempo de 30 minutos (1800 segundos).

Por otro lado, debido a que la molibdenita presenta un potencial más positivo, su superficie sería catódica, mientras que la calcopirita observaría un comportamiento anódico (pares galvánicos). Para corroborar la protección catódica se analizaron mediante MEB algún cambio en la morfología de la molibdenita y la calcopirita. Para ello se analizó una muestra de cabeza antes de la adición del agente oxidante y también se analizó el concentrado de Cu con una dosificación de 1020 g/t. En la Figura 71 (A) se muestra una fotomicrografía de una partícula de calcopirita antes del tratamiento con el agente oxidante, en esta se observa que la superficie de la calcopirita es lisa y que se encuentran algunas partículas del mismo mineral encima de esta. Se realizó un microanálisis en la superficie de la calcopirita y el espectro obtenido es el que se observa en la Figura 71 (B), donde se nota claramente que se trata de calcopirita y no existe algún otro elemento ajeno a la composición química del mineral.

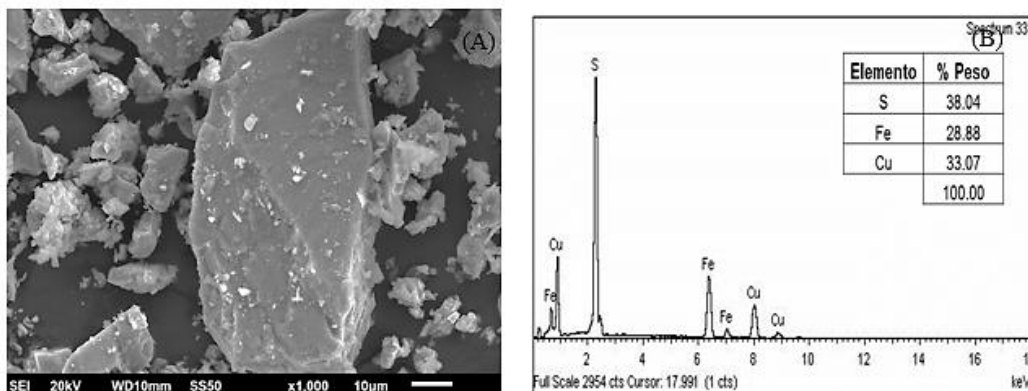


Figura 71: Fotomicrografía de partícula de calcopirita antes del tratamiento con el agente oxidante(A) y espectro correspondiente de la partícula de calcopirita (B).

En la Figura 72 se observa una partícula de calcopirita después del tratamiento con el agente oxidante, y se puede observar que existen pequeñas partículas depositadas de apariencia escamosa a lo largo de toda la superficie. Cuando se realiza una toma a mayor magnificación (Figura 73 A) es más notorio la formación de las pequeñas escamas en la superficie de la calcopirita las cuales son de forma irregular y de diferente tamaño. Al hacer un microanálisis puntual sobre una de estas partículas, el espectro de la Figura 73 B muestra una alta presencia de oxígeno. Estos resultados sugieren que se están formando óxidos de Cu y/o Fe superficiales sobre la calcopirita, cambiando la morfología. Este efecto es muy parecido al observado en otros trabajos (Biegler y Swift, 1979; Yelloji y Natarajan, 1987; Hajime et al.,

2017; Nicol, 2019) donde se han detectado la formación de pequeñas protuberancias formadas por materiales de óxidos e hidróxidos.

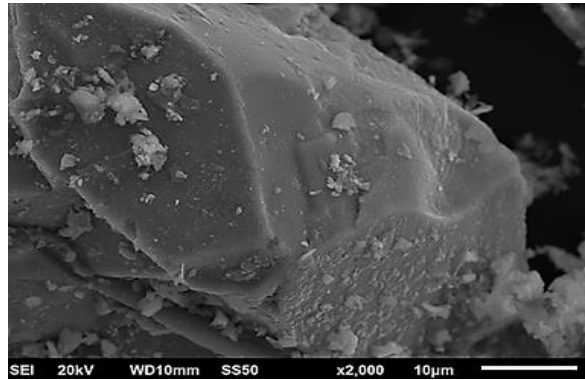


Figura 72: Fotomicrografía de partícula de calcopirita después del tratamiento con el agente oxidante.

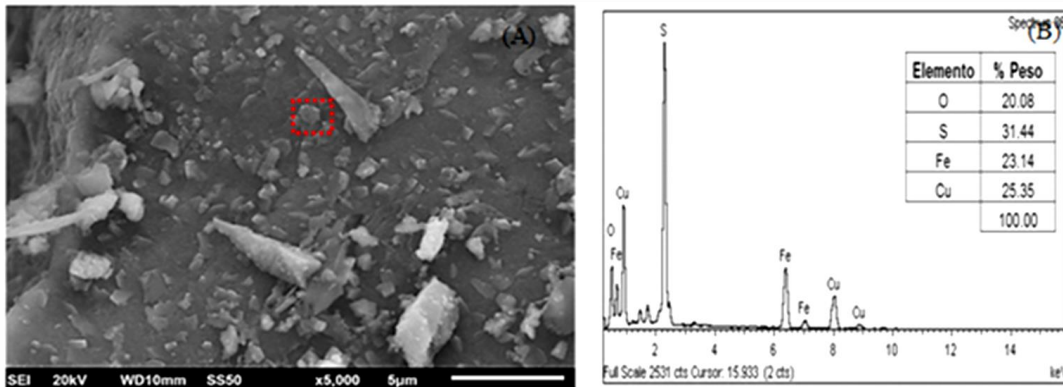


Figura 73: Fotomicrografías de diferentes partículas de calcopirita después del tratamiento con el agente oxidante a 5000 aumentos y espectro correspondiente a una de las escamas que se observan en la superficie (cuadro rojo).

En el caso de la molibdenita de la Figura 74 (A), la partícula antes del tratamiento con el agente oxidante muestra una cara lisa, y algunas partículas más pequeñas se encuentran sobrepuestas, pero siguen siendo partículas de molibdenita. Al efectuar un microanálisis de la partícula (Figura 74 B) se corrobora que se trata de molibdenita y no contiene algún elemento ajeno a la composición del mineral.

Posteriormente se analizó una partícula de molibdenita después del tratamiento con el agente oxidante (Figura 75 A) y no se observó alguna alteración morfológica del mineral, la cual típicamente está formada por capas de molibdenita. Al agrandar la magnificación sobre la

misma partícula, sigue sin apreciarse algún cambio en la morfología (Figura 75 B). Asimismo, se efectuó un microanálisis sobre la partícula de molibdenita y el espectro obtenido no muestra señales de algún otro elemento como en el caso de la calcopirita.

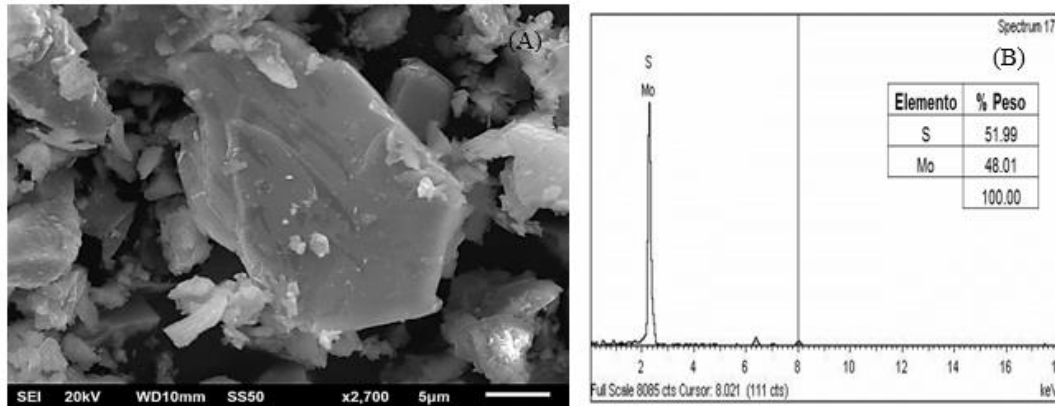


Figura 74: Fotomicrografía de partícula de molibdenita antes del tratamiento con el agente oxidante(A) y espectro correspondiente de la partícula de (B).

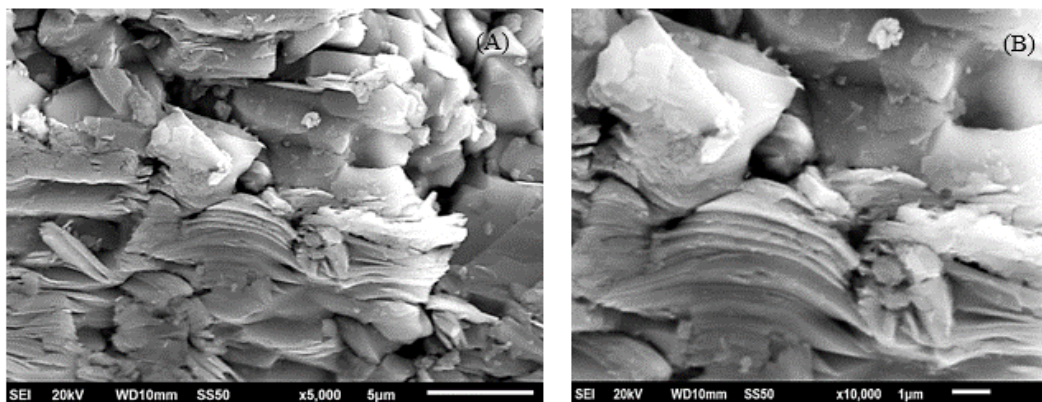


Figura 75: Fotomicrofotografías de partículas de molibdenita después del tratamiento con el agente oxidante, a 5000 aumentos(A) y a 10000 aumentos (B).

A partir de estas imágenes puede concluirse que la molibdenita no tuvo alteraciones en su morfología ni tampoco en la composición química de su superficie, por lo que puede considerarse que el hipoclorito de sodio no afecta superficialmente el mineral. Caso contrario es el de la calcopirita, ya que para este mineral sí se observa un cambio considerable dado que se detectaron óxidos de Cu en la superficie confiriéndole así un carácter hidrofílico.

Los resultados obtenidos en estas mediciones de potencial explicarían las recuperaciones obtenidas de calcopirita. El hecho de dosificar una menor cantidad de agente oxidante,

generaría una menor oxidación del mineral y en consecuencia menor cantidad de especies superficiales de Cu_2O , CuO $\text{Cu}(\text{OH})_2$ las cuales le confieren un carácter hidrófilo. Para una dosificación de 1020 g/t de agente oxidante, se tiene una mayor oxidación del mineral y se supone se ha formado una capa hidrófila de óxidos, lo cual se corrobora con las imágenes de MEB presentadas. Asumiendo que para una concentración de 1020 g/t de NaClO se tienen condiciones oxidantes para ambos minerales, se concluye que la máxima condición oxidante para la molibdenita y la calcopirita se encuentran entre 1.0 y 1.4 V/SHE. En este intervalo de potencial se ubica el Em de ambos minerales para un tiempo de 30 min con una dosificación de 1020 g/t de NaClO .

4.9. Estudio voltamperométrico con electrodos de pasta de carbón de calcopirita y molibdenita.

Los estudios de voltamperometría cíclica con el sistema de tres electrodos (Figura 76), se hicieron empleando como electrodo de trabajo los electrodos de pasta de carbón de calcopirita y molibdenita. Primeramente, se evaluó el efecto de la velocidad de barrido para determinar si los procesos de oxidación eran lentos o rápidos. Una vez determinada la velocidad de barrido se cambiaron los límites de potencial para estudiar los diferentes procesos de oxidación a medida que cambiaba el potencial aplicado al sistema.



Figura 76: Sistema de tres electrodos conectado al potenciostato VersaSTAT 3F empleado para el análisis voltamperométrico.

4.9.1. Estudio voltamperométrico del electrodo de pasta de carbono de molibdenita y el efecto de la velocidad de barrido.

Inicialmente se determinó la velocidad de barrido más adecuada para el estudio voltamperométrico de la molibdenita, y para ello se evaluaron las velocidades de barrido de 10, 20, 50 y 100 mV s⁻¹. La Figura 77 muestra el voltamperograma iniciando en sentido anódico para el electrodo de molibdenita, donde se observa que para velocidades lentas (10 y 20 mV s⁻¹) no se presenta ningún proceso definido en la zona anódica, pero sí hay un pico de reducción en la zona catódica del voltamperograma (C1 y C2). Cuando la velocidad es de 50 mV s⁻¹, este proceso de reducción se define de mejor manera (inserto de la Figura 77). Este proceso, para cada velocidad de barrido, es probablemente consecuencia de la oxidación previa, y para velocidades más rápidas (50 y 100 mV s⁻¹) la corriente catódica asociada es mayor (inserto Figura 77, C3 y C4). De acuerdo al diagrama de la Figura 12 y la reacción 8, la especie formada durante el barrido anódico sería MoO₄²⁻, la cual durante el barrido catódico (procesos C1 a C4) estaría reduciéndose a MoO₂ o Mo, de acuerdo a la Figura 78 y las reacciones (12) y (13).

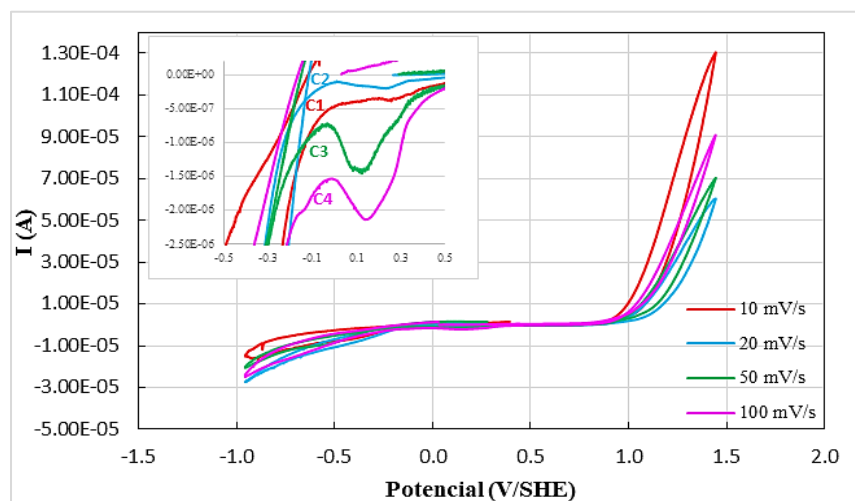
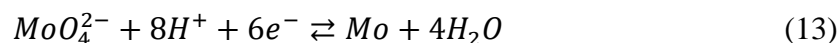
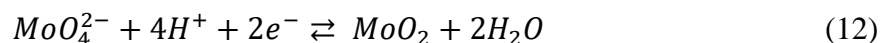


Figura 77: Voltamperograma empleando electrodo de pasta de carbón de MoS₂ obtenidos a distintas velocidades de barrido, iniciados a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos.

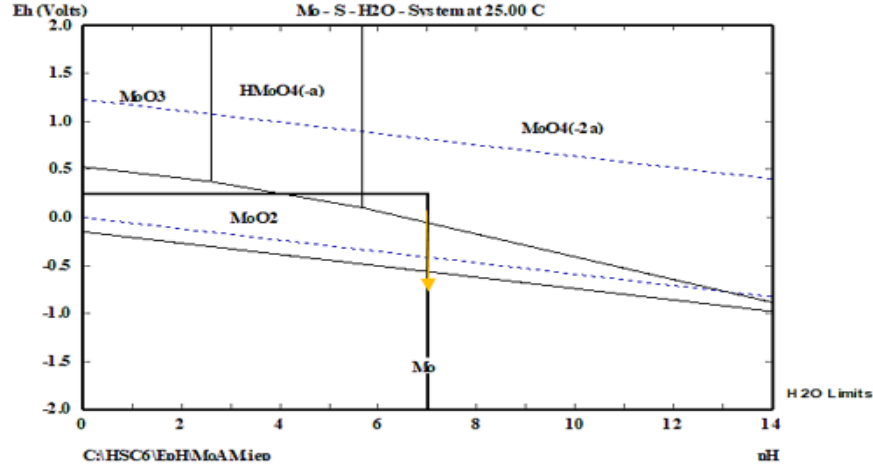
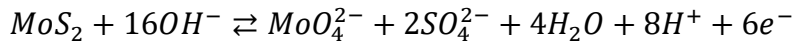


Figura 78: Diagrama Eh-pH para el sistema Mo-S calculado con el software HSC® Chemistry 6 usando concentraciones 2×10^{-4} mol L⁻¹ de molibdeno y 2×10^{-4} mol L⁻¹ de azufre, la flecha indica la disminución en el potencial para la formación de MoO₂ o Mo.

La Figura 79 corresponde a un nuevo voltamperograma a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ iniciando hacia dirección positiva con respecto al potencial de reposo. Comparando esta figura con la anterior, se observa que para esta velocidad de barrido existe una reproducibilidad de los voltamperogramas, punto importante en el estudio de minerales con electrodos de pasta de carbono. Nuevamente, en la figura no se observan picos definidos en la zona anódica, pero si se observa una vez más la formación del pico pequeño en la zona catódica. La oxidación anódica ocurre en una región de potencial entre 0.9–1.2 V/SHE, la cual, como ya fue mencionado, podría ser a la formación de la especie MoO₄²⁻ que es un óxido que se encuentra en solución y no sobre la superficie del mineral. La reacción de formación (Chander y Fuerstenau, 1983; Hajime et al., 2017) es:



La formación de este tipo de óxido explicaría por qué a lo largo de las pruebas de flotación donde se varió el agente oxidante la recuperación de molibdenita no tuvo cambios significativos, lo cual también ha sido reportado por (Miki et al.2017). Asimismo, comparando la región de potencial observada en el voltamperograma con los valores de Em para molibdenita reportados en la tabla 11, estos coinciden cercanamente.

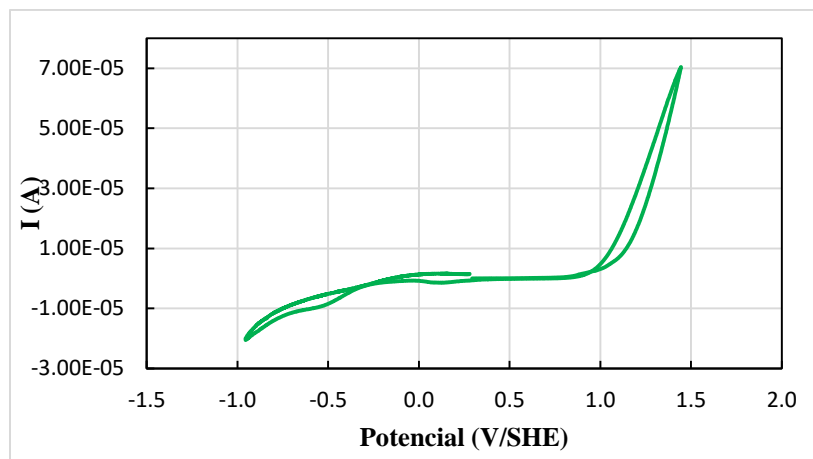


Figura 79: Voltamperometría cíclica de molibdenita a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} iniciado a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7.

Para evaluar los procesos de reducción del mineral, se realizó una voltamperometría cíclica iniciando hacia dirección negativa catódica partiendo del potencial de reposo. En la Figura 80 donde observa la comparación del voltamperograma obtenido en sentido anódico con el voltamperograma en sentido catódico, es evidente que en sentido catódico no se encuentra la presencia del proceso (C1) el cual se asumió podría ser la respuesta de la reducción de la especie anódica MoO_4^{2-} , al no aparecer en el voltamperograma en sentido catódico se podría concluir que ese proceso sí es la reducción de los productos de oxidación.

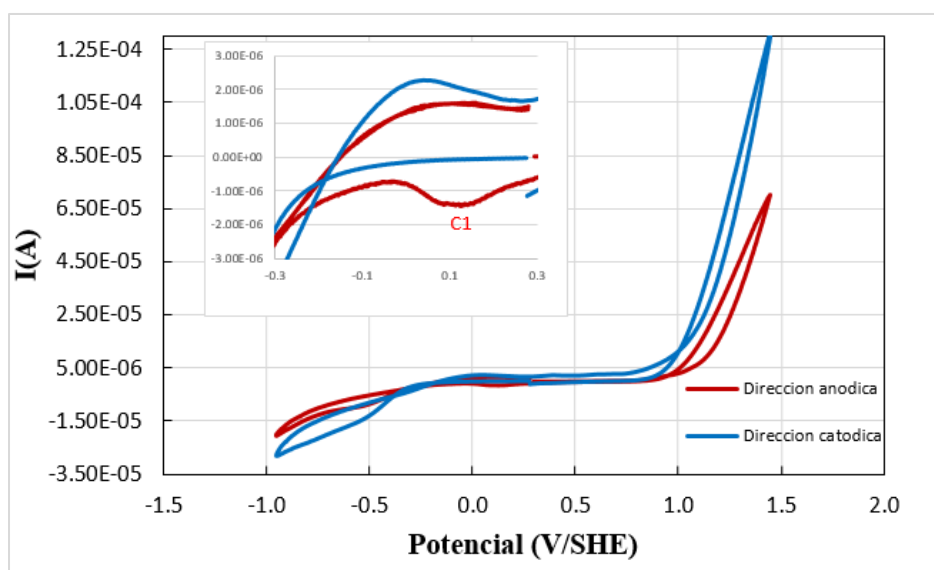


Figura 80: Voltamperometría de molibdenita a una velocidad de 50 mV s^{-1} en buffer pH 7 en dirección anódica y catódica. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos.

Una vez evaluados los procesos de oxidación de la molibdenita, se determinó el efecto de la convección forzada de la solución, y para ello la solución fue agitada a 100 y 250 rpm durante la voltamperometría cíclica. La Figura 81 muestra el voltamperograma del electrodo de molibdenita bajo condiciones de agitación de la solución. Analizando la zona catódica durante el barrido inverso se observa que en ambas velocidades ya no aparece ningún proceso en la zona de 0–0.5 V/SHE, lo que confirmaría que la especie formada durante el barrido anódico es removida de la interfase por efecto de la agitación, por lo que subsecuentemente ya no puede ser reducida, no observándose el pico de reducción detectado en la Figura 80. Así, puede establecerse que la formación de este óxido soluble MoO_4^{2-} está relacionado con las recuperaciones de molibdenita obtenidas a lo largo de las cinéticas de flotación donde se evalúa la eficiencia del hipoclorito de sodio, ya que no se observa ninguna afectación ni variación significativa en las recuperaciones, lo que indicaría que el MoO_4^{2-} no afecta la hidrofobicidad natural del mineral.

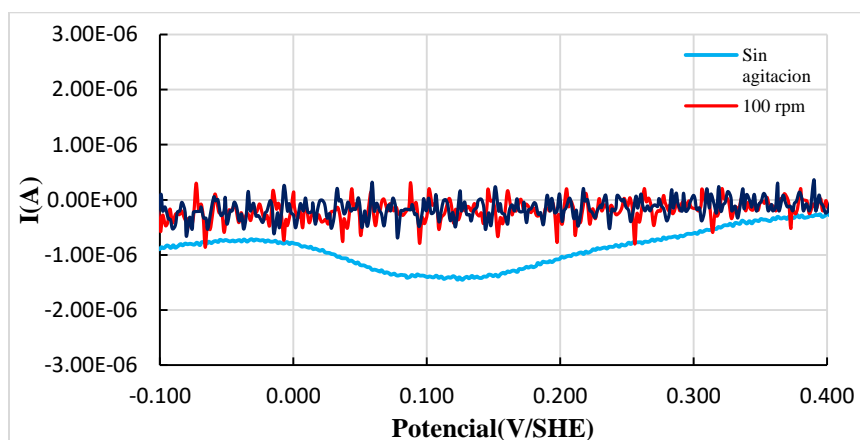


Figura 81: Voltamperometría cíclica para el electrodo de molibdenita sometido a diferentes agitaciones a una velocidad de 50 mV s^{-1} , iniciados a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7.

4.9.2. Cronoamperometría para el electrodo de pasta de carbón de molibdenita.

Los experimentos de cronoamperometría fueron llevados a cabo en las soluciones buffer pH 7 ($0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) e imponiendo dos potenciales de electrodo. Los potenciales impuestos al electrodo de pasta de carbón de molibdenita fueron 0.139 V/SHE (potencial para el proceso C1 de la Figura 80) y 0.575 V/SHE , valores catódico y anódico respectivamente con respecto al OCP (0.262 V/SHE). La Figura 82 muestra el

cambio de la densidad de corriente para 0.575 V/SHE, el cual puede asociarse a la formación de la especie de óxido de molibdeno bajo este potencial. Para confirmar que durante la cronoamperometría a 0.575 V/SHE la oxidación del mineral produciría el óxido soluble MoO_4^{2-} , se realizó una voltamperometría lineal en sentido catódico (Figura 83) después de la cronoamperometría. La curva no presenta un valor de corriente a +0.1 V/SHE debido probablemente a que durante la oxidación del mineral, la especie soluble difunde a través de la interfase hacia el medio, lo cual favorece que la molibdenita no pierda su hidrofobicidad natural.

En el caso del segundo potencial (0.139V/SHE) el cronoamperograma no mostró una señal en corriente debido a que a este potencial la molibdenita no presenta procesos de reducción por estar cerca del OCP.

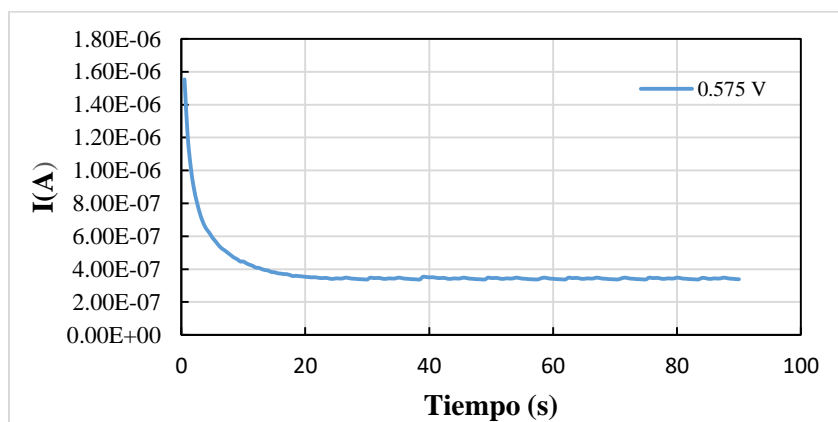


Figura 82: Curva cronoamperométrica de molibdenita a pH 7, las leyendas indican los potenciales impuestos.

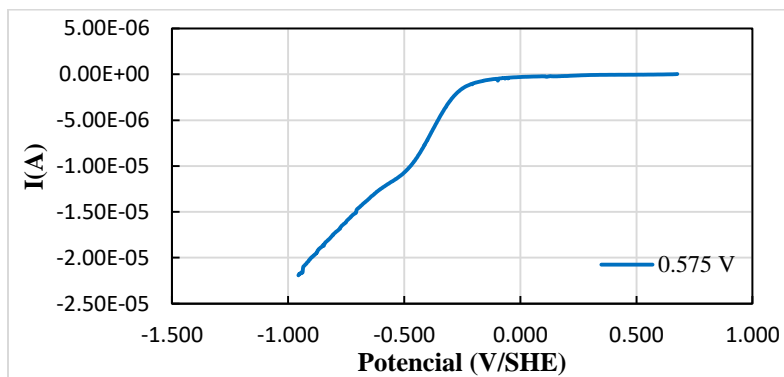
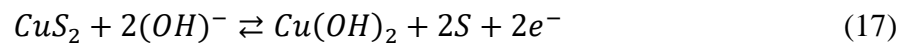
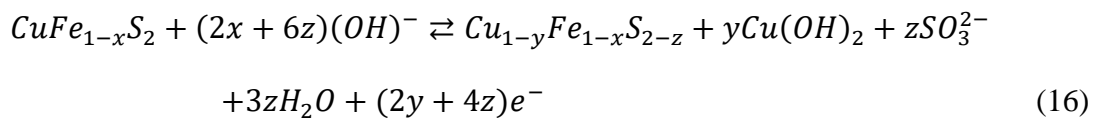
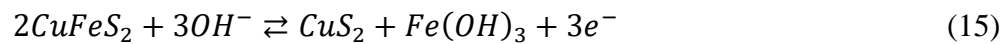
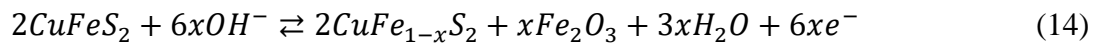


Figura 83: Voltamperometría lineal iniciada a los potenciales indicados para el electrodo de molibdenita a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , en solución buffer pH 7.

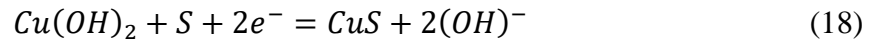
4.9.3. Estudio voltamperométrico del electrodo de pasta de carbono de calcopirita y el efecto de la velocidad de barrido.

Primeramente, de la misma manera que para el electrodo de molibdenita, para la calcopirita se seleccionó la velocidad de barrido más adecuada para el estudio voltamperométrico, y para ello se evaluaron diferentes velocidades de barrido. Las velocidades de barrido evaluadas fueron 10, 20, 50 y 100 mV s⁻¹. En la Figura 84 se presenta el voltamperograma del electrodo de pasta de carbono de calcopirita, iniciando en sentido positivo al OCP (0.342 V/SHE). A una velocidad de 10 mV s⁻¹ no se observa ningún pico de oxidación definido, sólo el incremento de la corriente anódica a partir de un potencial de 0.75 V/SHE. Después, cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección negativa no se detecta ningún proceso de reducción asociado a la oxidación previa del mineral. Para velocidades 20 y 50 mV s⁻¹ el comportamiento anódico es análogo a 10 mV s⁻¹, sin embargo, en estos experimentos se definen un par de picos en la zona catódica (inserto de la Figura 84). En el caso de 100 mV s⁻¹ el proceso de oxidación también es similar, y los picos catódicos se notan menos definidos, pero con un incremento en la densidad de corriente catódica mayor a la observada para las otras velocidades de barrido. Durante el barrido anódico la especie formada podría corresponder a un sulfuro de cobre secundario CuS₂ y a CuFe_{1-x}S₂, especies propuestas de acuerdo con las reacciones (14), (15), (16) y (17) estudiadas por Azizkarimi et al. (2014) y que también están en función del diagrama de la Figura 85, 86 y 87.



Cuando el barrido de potencial se invierte hacia sentido catódico los picos de reducción corresponderían a los procesos C2 y C3 (inserto Figura 84, todos los colores), los cuales son correspondientes a la especie Cu (OH)₂ (Azizkarimi et al., 2014) de acuerdo a la reacción

(18), y el pico C1 es formado debido a la reducción de los productos de oxidación de las reacciones (14) y (15) en sentido contrario.



Al aparecer la presencia de estas especies que son insolubles, corrobora la hipótesis de la formación de óxidos de cobre y hierro sobre la superficie de la calcopirita cuando se adiciona el hipoclorito de sodio, proporcionándole así un carácter hidrofílico la mineral lo que disminuiría la poca hidrofobicidad que tenía precedentemente. Para identificar los productos de oxidación propuestos se analizaron aguas recuperadas del filtrado de la flotación con 1020 g/t de NaClO. Los análisis no mostraron la presencia de Cu y Fe, lo que sugiere que efectivamente los óxidos formados permanecen en la superficie del mineral.

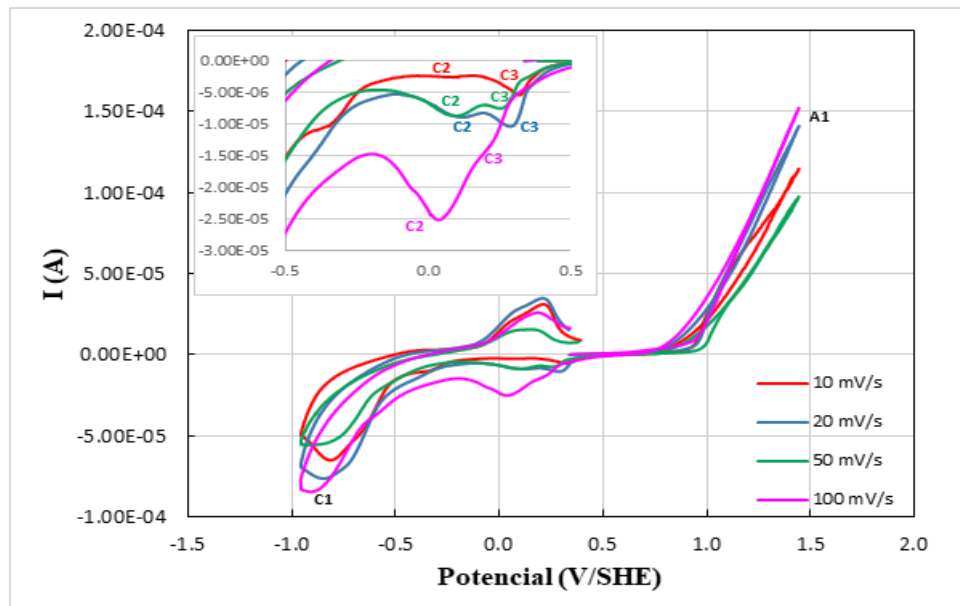


Figura 84: Voltamperogramas empleando electrodo de pasta de carbón de calcopirita obtenidos a distintas velocidades de barrido, iniciados a partir de OCP en dirección anódica, en solución buffer pH 7. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos.

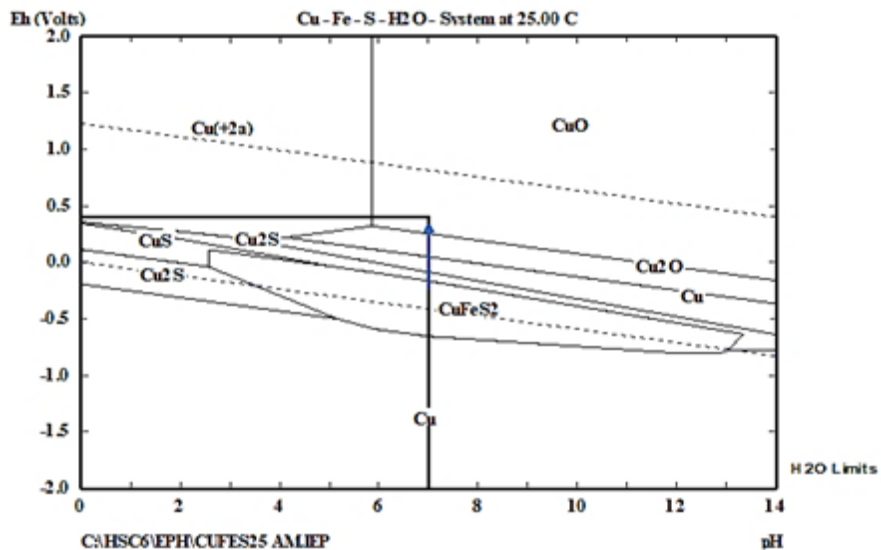


Figura 85: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Cu es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L⁻¹, calculado con el software HSC® Chemistry 6.

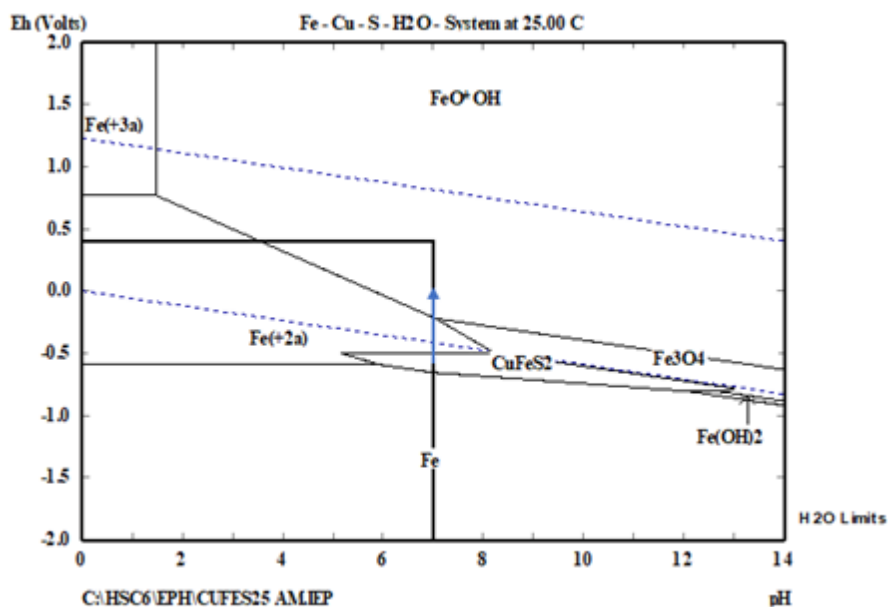


Figura 86: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde Cu es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L⁻¹, calculado con el software HSC® Chemistry 6.

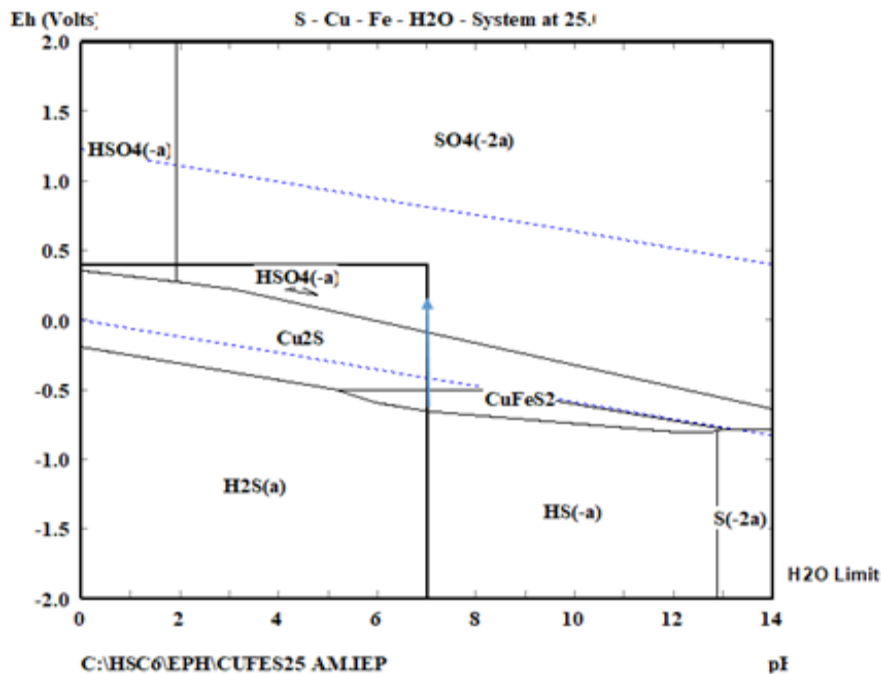


Figura 87: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe donde S es el principal elemento a concentraciones de Cu y Fe a 1×10^{-4} mol L⁻¹ de S a 2×10^{-4} mol L⁻¹, calculado con el software HSC® Chemistry 6.

Para relacionar que los picos catódicos observados en la Figura 84 con la oxidación del mineral, se llevó a cabo una voltamperometría cíclica aumentando progresivamente el límite de potencial anódico. La Figura 88 muestra que para los límites de potencial de 0.5 a 1.14 V/SHE no se observa la aparición de algún pico catódico correspondiente a la reducción de los productos de oxidación. A medida que el límite de potencial es más positivo, aumenta la densidad de corriente anódica (1.24 V), y aparecen los procesos catódicos C3 y C2. Para los valores de 1.34 y 1.44 es más evidente que conforme el límite de potencial es más positivo, las corrientes de los picos catódicos aumentan, lo que confirma que son procesos de reducción de los productos de la oxidación, como fue propuesto precedentemente.

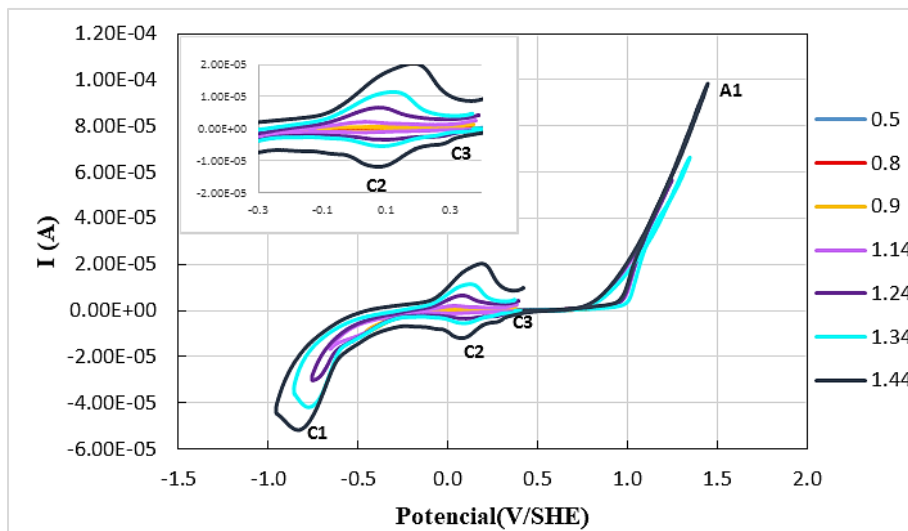


Figura 88: Voltamperometría de calcopirita a una velocidad de 50 mV s^{-1} , en buffer pH 7 en dirección anódica cambiando los potenciales de inversión.

Por otro lado, para confirmar que el proceso C1 es parte de la reducción de los productos de oxidación generados durante el barrido en sentido anódico, se hizo una voltamperometría iniciando desde un potencial más negativo que el potencial de reposo (Figura 89), y el voltamperograma a estas condiciones fue comparado con el obtenido iniciando en sentido anódico (Figura 84 a 50 mV s^{-1}). Es evidente que no aparece ningún proceso en la misma zona catódica (inserto Figura 89) lo que indicaría que las especies C2 y C3 corresponden a la reducción de los productos de oxidación como se propuso anteriormente, y que el pico C1 es un también un proceso de reducción de los productos de oxidación de la reacción (14).

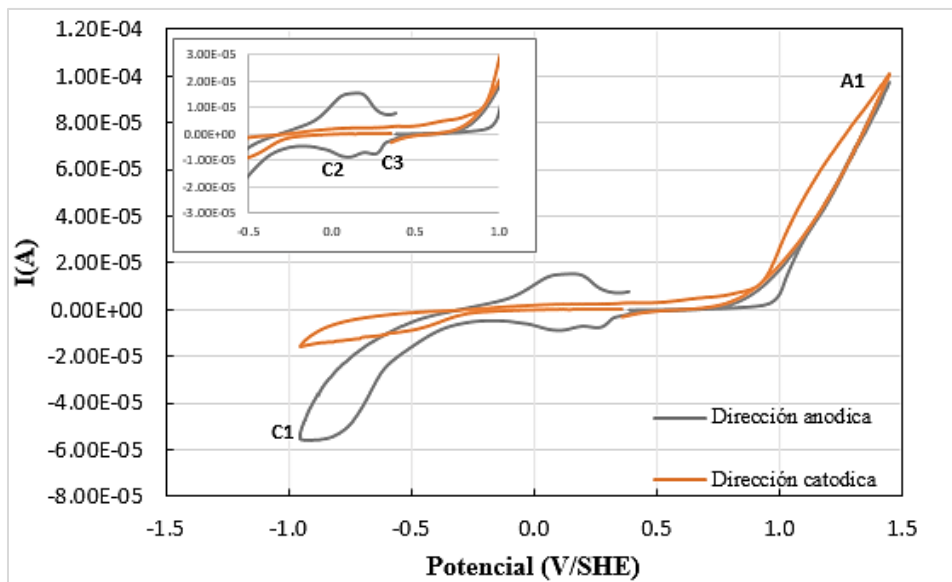


Figura 89: Voltamperometría de calcopirita a una velocidad de 50 mV s^{-1} en buffer pH 7 en dirección anódica y catódica. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos.

Finalmente, para completar que las especies formadas en la zona catódica son insolubles se efectuó una voltamperometría para el electrodo de calcopirita sometido a diferentes agitaciones (100 y 250 rpm), la cual se muestra en la Figura 90.

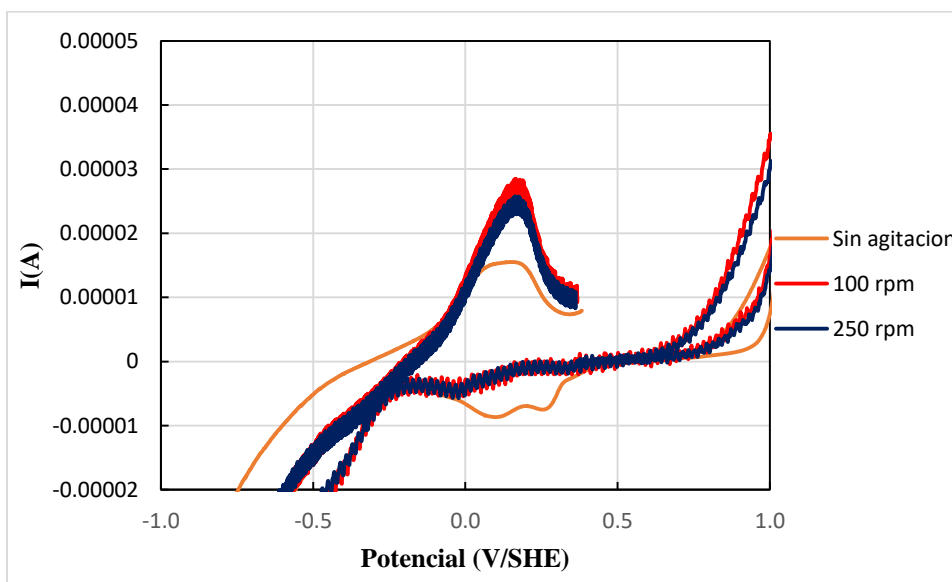


Figura 90 : Voltamperometría cíclica para el electrodo de calcopirita sometándolo a diferentes agitaciones a una velocidad de 50 mV s^{-1} .

El voltamperograma muestra que a pesar de la agitación de la solución, los picos entre 0–0.5 V/SHE (Figura 90) continúan apareciendo, lo que confirmaría que las especies formadas en ese rango de potencial son insolubles y se puede asumir que corresponden a hidróxido de cobre, como se había planteado anteriormente y como lo han propuesto diversos autores (Brookins, 1988; Yin et al., 2000; Güler et al., 2005; Azizkarimi et al., 2014; Miki et al., 2017).

4.9.4. Cronoamperometría para el electrodo de pasta de carbón de calcopirita.

Los experimentos de cronoamperometría se hicieron en soluciones buffer pH 7 ($0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) imponiendo potenciales de 0.331 V/SHE (catódico) y 0.575 V/SHE (anódico) con respecto al OCP (0.342 V). La Figura 91 muestra que para el potencial de 0.575 V/SHE existe una caída rápida de corriente en los primeros segundos y después se estabiliza gradualmente, y este cambio en la densidad de corriente es consecuencia de la oxidación de la calcopirita que produce capas pasivas que impiden la transferencia de electrones (Azizkarim et al, 2014). En el caso del experimento a 0.331 V no se observó ningún proceso de oxidación, lo que confirma que a ese potencial sólo aparecen procesos catódicos como consecuencia de la reducción de los productos de oxidación generados durante el barrido en sentido anódico directo.

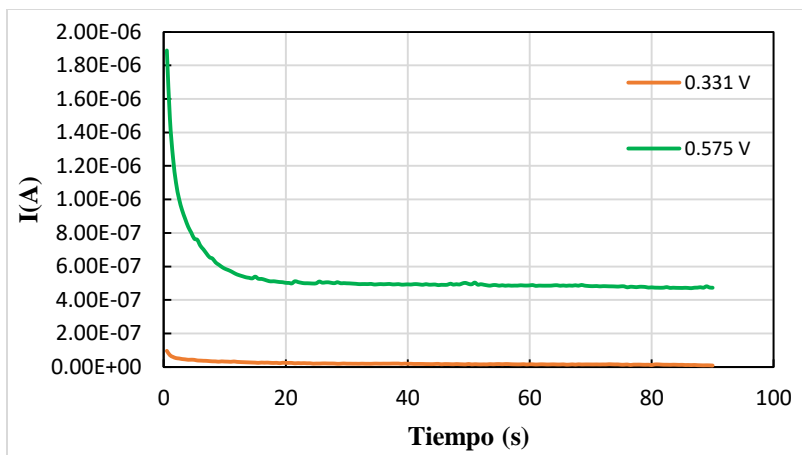


Figura 91: Curvas cronoamperométricas de calcopirita a pH 7, las leyendas indican los potenciales impuestos.

Una vez que se oxidó el mineral (0.575 V) se realizó una voltamperometría lineal en sentido catódico (Figura 92) para confirmar que la oxidación del mineral produce productos

insolubles y que estos pueden ser reducidos. La curva muestra un ligero valor de corriente como consecuencia de la reducción catódica de estos productos.

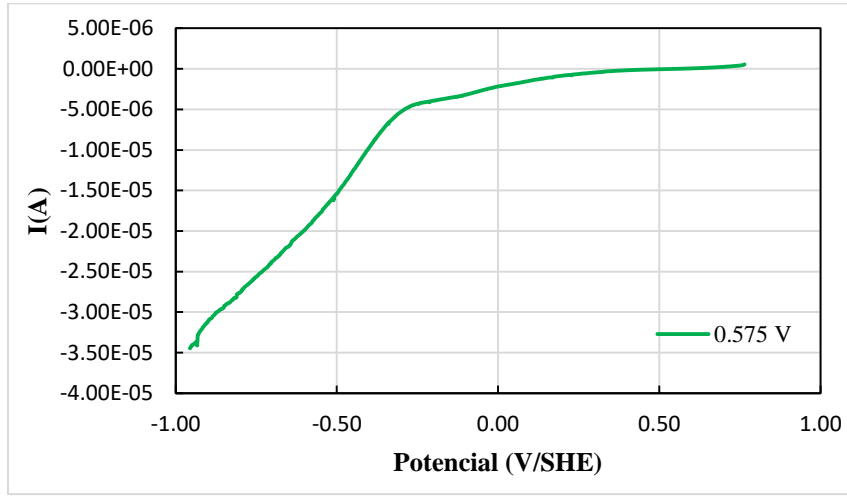


Figura 92: Voltamperometría lineal iniciada a los potenciales indicados para el electrodo de calcopirita a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , en solución buffer pH 7

A partir de los resultados de flotación y de las técnicas electroquímicas, el fenómeno de la formación de especies oxidadas de molibdeno y cobre debido al potencial generado por la adición del agente oxidante NaClO en la flotación selectiva Cu-Mo, se resume en la Figura 93.

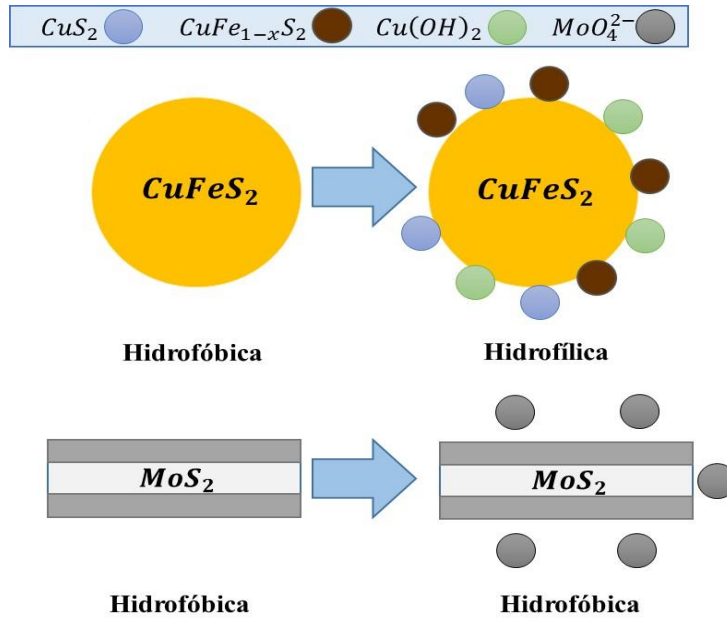


Figura 93: Esquema de oxidación de calcopirita y molibdenita.

Conclusiones.

El presente trabajo demuestra que puede usarse el NaClO como depresor de la calcopirita. Las pruebas de flotación donde se evalúa el uso de este reactivo como depresor de calcopirita en la separación Cu-Mo, mostraron una disminución en la recuperación del mineral a medida que aumenta la dosificación del agente oxidante sin afectar la flotabilidad natural de la molibdenita, esto sin exceder los 1020 g/t de NaClO.

Las condiciones a las cuales el hipoclorito de sodio puede ser empleado como depresor de calcopirita en la separación por flotación Cu-Mo son: 1020 g/t de NaClO con un tiempo de acondicionamiento de 5 mi y pH 7. Sin embargo, aunque se observa un efecto depresor para la calcopirita, no es lo suficientemente importante para obtener un concentrado de molibdenita con alto grado, por lo que se recomendaría hacer un proceso subsecuente de limpias.

Cuando se realiza la evaluación de la combinación de NaClO con el depresor D8 para promover la depresión de calcopirita y reducir la dosificación de este depresor comercial, se determinó que el mejor esquema es: dosificar primero el NaClO (1020 g/t) y después el D8 (1300 g/t), ambos con un tiempo de acondicionamiento de 5 min y un ajuste de pH a 7 durante 2 min. Con esta propuesta se obtiene una depresión de calcopirita con una recuperación de cobre del 14.5%, y una recuperación de 83.57% de molibdeno.

Aunque esto es un resultado favorable no se considera adecuado debido a que la dosificación del depresor D8 es alta lo cual económicamente no mejora el proceso.

El uso del NaClO en la flotación selectiva Cu-Mo promueve un aumento en el potencial ORP a medida que aumenta su dosificación. De acuerdo al diagrama Eh-pH de calcopirita, estas condiciones favorecen la formación de óxidos e hidróxidos de cobre superficiales que se depositan en el mineral confiriéndole así un carácter hidrofílico.

Las técnicas electroquímicas mostraron que la oxidación de calcopirita y molibdenita es posible mediante la adición del NaClO, ya que su dosificación progresiva permite alcanzar potenciales para oxidar ambos minerales.

Al ser oxidada la molibdenita es posible detectar la formación de un producto soluble, probablemente MoO_4^{2-} ; y por lo tanto, estable en la solución. Esto es acorde a los resultados

reportados en las cinéticas de flotación ya que la recuperación de este mineral no sufre cambios significativos debido a que el óxido formado no afecta la flotabilidad natural del mineral.

Cuando se oxida la calcopirita es posible formar productos insolubles que probablemente correspondan a las especies CuS_2 , $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, la formación de estas especies en la superficie de la calcopirita modifica la flotabilidad del mineral haciéndola menos hidrófoba.

Este cambio en la superficie del mineral es observado en las cinéticas de flotación ya que la recuperación de calcopirita se ve disminuida obteniendo así un efecto depresor, sin embargo, no se ve tan pronunciado este efecto, lo cual puede ser debido a la presencia de las especies CuS_2 y $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$.

Referencias.

- Azizkarimi M., Tabaian S.H., Rezai B. Electrochemical investigation of chalcopyrite oxidation in alkaline solutions. *Separation Science and Tecnology (Philadelphia)*, 49,2014: 2595-2601.
- Beattie M.J.V., Pouling G.W. A Study of the Surface Oxidation of Arsenopyrite Using Cyclic Voltammetry. *International Journal of Mineral Processing*,20, 1987: 87-108.
- Biegler T., Swift D.A. Anodic electrochemistry of chalcopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry*,9, 1979: 545-554.
- Bingqiao Y., Song S., Lopez-Valdivieso A. Effect of particle size on the contact angle of molybdenite powders. *Mineral Processing & Extractive Metall.*, 2014: 208-215.
- Braga P.F.A., Chaves A.P., Luz A.B., França S.C.A. The use of dextrin in purification byflotation of molybdenite concentrates. *International Journal of Mineral Processing*,127, 2014: 23-27.
- Brookins D.G. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Heidelberg, Berlin: Springer, 1988.
- Bulatovic M.S. Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice: Flotation of sulfide ores. Elsevier Science and Tecnology Books,1, 2007: 236-244.
- Castro S.H., Correa A. The effect of particle size on the surface energy and wettability of molybdenite. *International Symposium on Processing of Hydrophobic Minerals and Fine Coal.*, 1995.
- Castro S., Lopez-Valdivieso A., Laskowski J.S. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties. *International Journal of Mineral Processing*,148, 2016: 48-58.
- Chander S, Fuerstenau D.W. Electrochemical Flotation Separation Of Chalcocite From Molybdenite. *International Journal of Mineral Processing*,10, 1983: 89-94.
- Chimonyo W., Wiese J., Corin K., O'Connor C. The use of oxidising agents for control of electrochemical potential in flotation. *Minerals Engineering* ,109, 2017: 135-143.
- Cox B.A, Wark W.I. The nature of the adsoption of the soluble collectors. *Journal of Physical Chemistry*,37, 1933: 797-803.

- CYTEC. *Mining Chemicals Handbook*. Cytec Industries Inc, USA: 2010. 99-100.
- Ekmekçi Z, Demirel H. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. *International Journal Of Mineral Processing*,52, 1997: 31-48.
- Gardner J.R, Woods R. An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*,6, 1979: 1-16.
- Garlapalli R.K., Cho E.H., Yang R.Y.K. Leaching of Chalcopyrite with Sodium Hypochlorite. *Metallurgical and Materials Transactions*,4, 2010: 308-317.
- Güler T., Hiçylmaz C., Göfkagac G., Ekmekçi Z. Electrochemical behaviour of chalcopyrite in the absence and presence of dithiophosphate. *Int. J. Miner. Process.*,75, 2005: 217-228.
- Guo H., Yen W.T. Pulp potential and floatability of chalcopyrite. *Minerals Engineering*,16, 2003: 247-256.
- He T., Wan H., Song N., Guo L. The influence of composition of nonpolar oil on flotation of molybdenite. *Minerals Engineering*,24, 2011: 1513-1516.
- Hirajima T., Miki H., Suyantara G.P.W., Matsuoka H., Elmahdy A.M., Sasaki K., Imaizumi Y., Kuroiwa S. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H₂O₂ oxidation. *Minerals Engineering*,100, 2017: 83-92.
- Hu Y., Sun W., Wang D. (2009) *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. Beijing: Springer.
- Hsu, Lie Ko Land. *Surface chemistry of molybdenite (Molybdenum-Disulfide) with special reference to its flotability from porphyry copper ores*. Thesis-Reproduction (electronic), Arizona: The University of Arizona, 1982.
- López Valdivieso A., Madrid Ortega I., Reyes Bahena J.L., Sánchez López A.A., Song, S. «Propiedades de la interfase molibdenita/solución acuosa y su relación con la flotabilidad del mineral.» *Memoria del XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*. Saltillo, Coah., México, 2006. 226-235.

- López Valdivieso A., Reyes Bahena J.L. «Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos.» *X Simposio sobre Procesamiento de Minerales*. Chillán, Chile., 2005.
- Li C.Y., Wang F.Y., Hao X.L., Ding X., Zhang H., Ling M.X., Zhou J.B., Li Y.L., Fan W.M., Sun W.D. Formation of the world's largest molybdenum metallogenic belt: a plate-tectonic perspective on the Qinling molybdenum deposits. *International Geology Review*,54, 2012: 1093-1112.
- Liu G.Y., Lu Y.P., Zhong Z., Cao Z.F., Xu Z.H. A novel approach for preferential flotation recovery of molybdenite from a porphyry copper–molybdenum ore. *Minerals Engineering*,36-38, 2012: 37-44.
- Li M., Wei D., Liu Q., Liu W., Zheng J., Sun H. Flotation separation of copper–molybdenum sulfides using chitosan. *Minerals Engineering*,83, 2015: 217-222.
- Li M.Y., Wei D.Z., Shen Y.B., Liu W.G., Gao S.L., Liang G.Q. Selective depression effect in flotation separation of copper–molybdenum sulfides using 2,3-disulfanylbutanedioic acid. *Transactions. Nonferrous Metals. Society of China*,25, 2015: 3126-3132.
- Lin Q.Q., Gu G.H., Wang H., Liu Y.C., Wang C.Q., Fu J.G., Zhao J.Y., Huang L.L. Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via iso-flotability flotation *Transactions of Nonferrous Metals. Society of China*,27, 2017: 2260-2271.
- Machuca, Lizandro Ernesto Lobos. Evaluación del uso de NaSH en el circuito de flotación selectiva de molibdeno de los Pelambres. *MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO*. Santiago de Chile: Universidad de Chile, Facultad de ciencias Físicas Y Matemáticas , 09 de Julio de 2015.
- Miki H., Hirajima T., Muta Y., Suyantara G.P.W., Sasaki K. Effect of Sodium Sulfite on Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite. *Minerals*,8, 2018: 2-11.
- Miki H., Matsuoka H., Hirajima T., Suyantara G.P.W., Sasaki K. Electrolysis Oxidation of Chalcopyrite and Molybdenite for Selective Flotation. *Materials Transactions*,58, 2017: 761-767.
- Mondragón R.J., Reyes Bahena J.L., Castellanos M.E. Mejoras en la Separación Cu/Mo por flotación usando nuevos reactivos depresores. III Congreso Internacional de flotación de Minerales, 2018.

- Moslemia H., Gharabaghi M. A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,47, 2017: 1-18.
- Moyo T., Petersen J., Franzidis J.P., Nicol M. An electrochemical study of the dissolution of chalcopyrite in ammonia–ammonium sulphate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*,54, 2015: 269-278.
- Nagaraj D.R., Wang S.S., Avotins P.V., Dowling E. Structure-activity relationships for copper depressants. *SME Preprint*, 1983: 83-100.
- Nguyen A.V., Schulze , H.J. Colloidal Science of Flotation. *Marcel Dekker Inc.*, 2004,118,: 850.
- Nicol M.J. The electrochemistry of chalcopyrite in alkaline solutions. *Hydrometallurgy*,187, 2019: 134-140.
- Ornelas Tabares J., Madrid Ortega I., Reyes Bahena J.L., Sánchez López A.A., Valdez Pérez D., López Valdivieso A. Surface Properties And Flotability Of Molybdenite. *Workshop on Minerals Particle Technology*, 2006.
- Plackowski Ch., Bruckard W.J., Nguyen A.V. Surface characterisation, collector adsorption and flotation response of enargite in a redox potential controlled environment. *Minerals Engineering*,65, 2014: 61-73.
- Pérez S.E., Espinoza M.E., Mendoza C.A., Vidal S.J. Descubrimiento de vivianita en la mina La Caridad, Sonora, México. *Boletín De La Sociedad Geológica Mexicana*,61, 2009: 499-503.
- Raghavan S., Hsu L.Y. Factors Affecting The Flotation Recovery of Molybdenite from Porphyry Copper Ores. *International Journal of Mineral Processing*,12, 1984: 145-162.
- Romano P., Blazquez M.L., Alguacil F.J., Muñoz J.A., Ballester A., González F. Comparative study on the selective chalcopyrite bioleaching of a molybdenite concentrate with mesophilic and thermophilic bacteria. *FEMS Microbiology Letters*,196, 2001: 71-75.
- Servicio Geológico Mexicano, Secretaria de Economía. *Panorama minero del estado de Sonora*. Diciembre 2017.

- Sepulveda-Suarez, C., Castro, S.H. The effect of redoxpotential on the selective flotation of molybdenite by using Anamol-D as copper depressant. *Proceedings International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing* (Woods, R., Doyle, F.M., Richardson, P. (Eds.)), 1996: 98-107.
- Senior G.D., Smith L.K., Silvester E., Bruckard W.J. The flotation of gersdorffite in sulphide nickel systems-A single mineral study. *International Journal of Mineral Processing*,93, 2009: 165-171.
- Shirley J.F. By-product molybdenum recovery. En *International Molybdenum Encyclopaedia*,Santiago-Chile: Internet Publications,2, 1979: 37-56.
- Sillitoe R.H. Porphyry copper systems. *Econ. Geol.*105, 2010: 3-41.
- Silva Yañez S.A. (2016) Evaluación del proceso de flotación cobre molibdeno. *Borrador de Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Metalurgista*. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín.
- Sun W., Huang R.F., Li H., Hu Y.B., Zhang C.C., Sun S.J., Zhang L.P., Ding X., Li C.Y., Zartman R.E., Ling M.X. Porphyry deposits and oxidized magmas. *Ore Geology Reviews*,65, 2015: 97-131.
- Sunyantara G.P.W., Hirajima T., Miki H., Sasaki K., Yamane M., Takida E., Kuroiwa S., Imaizumi Y. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite using H₂O₂ oxidation method with the addition of ferrous sulfate. *Minerals Engineering*,122,
- Tayebi-Khorami M., Manlapig E., Forbes E., Edrakic M., Bradshaw D. Effect of surface oxidation on the flotation response of enargite in a complex ore system. *Minerals Engineering*,119, 2018: 149-155.
- Triffet B., Veloo C., Adair, B.J.I., Bradshaw, D. An investigation of the factors affecting the recovery of molybdenite in the Kennecott Utah Copper bulk flotation circuit. *Minerals Engineering*,21, 2008.
- Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2–10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy. *Geochim. Cosmochim.*,67, 2003: 2137-2146.

- Wan H., Yang W., Cao W., He T., Liu Y., Yang J., Guo L., Peng Y. The Interaction between Ca^{2+} and Molybdenite Edges and Its Effect on Molybdenum Flotation. *Minerals*,7, 2017: 2-11.
- Wang H., Gu G., Fu J., Chen L., Hao Y. Study of the interfacial interactions in the molybdenite flotation system. *Journal of China University of Mining and Technology*, 18, 2008: 82-87.
- Yelloji Rao M.K., Natarajan K.A. Electrochemical aspects of selective sulphide minerals dissolution. *Key Engineering Materials*,20-28, 1987: 403.416.
- Yin Q., Vaughan D.J., England K.E.R., Kelsall G.H., Brandon N.P. Surface Oxidation of Chalcopyrite (CuFeS_2) in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*,147, 2000: 2945-2951.
- Yin W.Z., Zhang L.R., Xie F. Flotation of Xinhua molybdenite using sodium sulfide as modifier. *Transactions. Nonferrous Metals. Society of. China*,20, 2010: 702-706.
- Yin Z.G., Sun W., Hu Y.H., Guan Q.J., Zhang C.H., Gao Y.S., Zhai J.H. Depressing behaviors and mechanism of disodium bis (carboxymethyl) trithiocarbonate on separation of chalcopyrite and molybdenite. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*,27, 2017: 883-890.
- Zhao Q., Liu W., Wei D., Wang W., Cui B., Liu W. Effect of copper ions on the flotation separation of chalcopyrite and molybdenite using sodium sulfide as a depressant. *Minerals Engineering*,115, 2018: 44-52.
- Zanin M., Ametov I., Grano S., Zhou L., Skinner W. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *International Journal of Mineral Processing*,93, 2009: 256-266.

Anexos.

Anexo 1. Análisis químicos para análisis de contenido de Cu, Fe y Mo.

Análisis químico para Cu y Fe.

Para analizar el contenido de Cu y Fe en el mineral se realizó una digestión ácida. Para ello se pesaron 0.2 g de muestra en un vaso de precipitados de 250 mL, a los cuales se adicionaron 20 mL de agua regia (3:1 de HCl:HNO₃), y después 5 gotas de HF concentrado. La mezcla fue calentada a una temperatura de 90°C, en una parrilla hasta sequedad completa. Una vez las muestras deshidratadas, estas fueron retiradas, y se agregó a cada una 40 mL de una mezcla de agua destilada:HCl concentrado (1:1). Los vasos se taparon con vidrios de reloj, y nuevamente fueron puestos en la parrilla para incrementar la temperatura de la mezcla hasta llegar al punto de ebullición por un tiempo de 10 minutos. Finalizado el proceso, las muestras se dejaron enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente y filtraron con papel filtro de poro abierto, pasando las soluciones resultantes a matraces volumétricos de 200 mL y aforando con agua destilada a una temperatura de 40°C. Para ello, el aforo fue hecho hasta que la muestra estuvo a temperatura ambiente; después el matraz se tapó y agitó manualmente.

Análisis químico para Mo.

Para analizar el contenido de Mo en el mineral, se pesaron 0.2 g de muestra en un vaso de precipitados de 250 mL, al cual se agregaron 20 mL de HNO₃ concentrado y después 1 g de KClO₃. La mezcla se colocó en una parrilla de calentamiento, tapando el vaso con un vidrio de reloj, y la mezcla se dejó bajo temperatura fijando una temperatura en la parrilla de 90°C hasta que todo el molibdeno precipitó como ácido molibdico. Para saber que todo el molibdeno ha precipitado como ácido molibdico se corrobora visualmente ya que la coloración inicial gris plateada del molibdeno pasa a ser blanco gelatinoso cuando precipita como ácido molibdico. Una vez que todo el molibdeno precipitó como ácido molibdico, la muestra se retiró de la parrilla y se dejó enfriar a temperatura ambiente. A la muestra a temperatura ambiente se adicionaron 20 mL de agua regia y 3 gotas de HF, se colocó nuevamente el vidrio de reloj como tapa y se calentó la muestra en la parrilla hasta el punto de ebullición por un tiempo de 10 minutos. Ya que alcanzó el punto de ebullición se bajó el vaso y nuevamente se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente para después filtrar la solución remanente con papel filtro de poro abierto, pasando las soluciones resultantes a

matraces volumétricos de 200 mL y aforando con agua destilada a una temperatura de 40°C. El aforo fue hecho hasta que la muestra estuvo a temperatura ambiente (después de filtrar con agua destilada a temperatura de 40°C) y como último paso se tapó y agitó manualmente.

Anexo 2. Analisis modal de muestra de cabeza.

Composición mineralógica.

Fracción	Peso (%)	Composicion mineralógica (%)								Distribución (%)							
		Arg	Gln	Esf	Ccp	Ccc	Py	Moly	Gn	Arg	Gln	Esf	Ccp	Ccc	Py	Moly	Gn
100	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-100+200	21.05	0.01	0.15	0.97	62.79	1.57	10.05	6.04	18.42	11.47	16.11	13.42	20.79	21.43	16.55	32.49	23.58
-200+325	24.15	0.01	0.14	1.24	53.68	1.77	22.88	3.80	16.49	15.35	17.33	19.73	20.39	27.68	43.22	23.42	24.21
-325+400	7.75	0.01	0.15	1.43	58.64	1.62	24.15	3.22	10.77	5.04	6.07	7.33	7.15	8.14	14.64	6.38	5.08
-400	47.05	0.03	0.25	1.92	69.83	1.40	6.95	3.14	16.48	68.13	60.49	59.52	51.68	42.75	25.59	37.71	47.14
										100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Liberación relativa y asociaciones binarias por especie mineral.

Galena		Binarias									
µm	libre	Arg	Esf	Ccp	Ccc	Py	Moly	Gng	t/c	Total	
75	50	0	0	0	50	0	0	0	0	100	
45	20	0	0	0	0	0	0	40	40	100	
38	25	0	0	75	0	0	0	0	0	100	
-38	0	0	0	100	0	0	0	0	0	100	

Esfalerita		Binarias									
µm	libre	Arg	Gln	Ccp	Ccc	Py	Moly	Gng	t/c	Total	
75	70.27	0.00	0.00	13.51	0.00	5.41	0.00	5.41	5.41	100	
45	87.50	0.00	0.00	9.38	0.00	0.00	0.00	3.13	0.00	100	
38	78.57	0.00	0.00	7.14	0.00	7.14	0.00	7.14	0.00	100	
-38	85.71	0.00	0.00	0.00	0.00	7.14	0.00	7.14	0.00	100	

Calcopirita		Binarias									
µm	libre	Arg	Gln	Esf	Ccc	Py	Moly	Gng	t/c	Total	
75	95.44	0.00	0.09	0.22	1.91	0.74	0.43	1.04	0.13	100	
45	96.56	0.00	0.00	0.15	1.85	0.67	0.08	0.41	0.26	100	
38	97.03	0.00	0.00	0.12	1.72	0.65	0.06	0.24	0.18	100	
-38	98.55	0.00	0.00	0.00	1.04	0.27	0.00	0.09	0.00	100	

Calcosita		Binarias								
μm	libre	Arg	Gln	Esf	Ccp	Py	Moly	Gng	t/c	Total
75	56.49	0.00	0.00	0.00	28.57	11.69	0.00	0.00	3.25	100
45	59.09	0.00	0.00	0.00	27.27	11.36	0.00	0.00	2.27	100
38	60.40	0.00	0.00	0.00	28.71	10.89	0.00	0.00	0.00	100
-38	67.31	0.00	0.00	0.00	22.12	10.58	0.00	0.00	0.00	100

Pirita		Binarias								
μm	libre	Arg	Gln	Esf	Ccp	Ccc	Moly	Gng	t/c	Total
75	76.50	0.00	0.00	1.09	9.29	9.84	1.37	1.91	0.00	100
45	80.49	0.00	0.00	0.61	7.93	9.15	0.00	1.52	0.00	100
38	82.80	0.00	0.00	0.96	7.01	7.01	0.00	2.23	0.00	100
-38	85.71	0.00	0.00	1.10	3.30	5.49	0.00	3.85	1.00	100

Molibdenita		Binarias								
μm	libre	Arg	Gln	Esf	Ccp	Ccc	Py	Gng	t/c	Total
75	89.66	0.00	0.00	0.00	5.52	0.00	1.72	2.76	0.00	100
45	96.00	0.00	0.00	0.00	1.50	0.00	0.00	2.00	0.00	100
38	98.80	0.00	0.00	0.00	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	100
-38	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100

Ganga no sulfurosa		Binarias								
μm	libre	Arg	Gln	Esf	Ccp	Ccc	Py	Moly	t/c	Total
75	92.12	0.00	0.00	0.49	5.54	0.00	0.86	0.99	0.00	100
45	90.91	0.00	1.14	0.57	4.55	0.00	1.42	1.14	0.00	100
38	94.97	0.00	0.00	1.01	2.01	0.00	1.76	0.00	0.00	100
-38	80.00	0.00	0.00	3.45	3.45	0.00	13.10	0.00	0.00	100

Liberaciones y asociaciones absolutas.

La liberación absoluta se obtiene de multiplicar la liberación relativa de la especie por su porcentaje de distribución de composición en peso en la misma fracción granulométrica conforme a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Liberación absoluta total} = \% \text{ distribución mineralgica} \times \left(\frac{\text{Liberación relativa}}{100} \right)$$

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

Tipo	Liberación y asociación absolutas							
Asoc	Arg	Gln	Esf	Ccp	Ccc	Py	Moly	gng
Liberada	0.00	13.04	83.63	97.00	61.94	81.59	95.25	77.73
bin-Arg		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
bin-Gln	5.74		0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.27
bin-Esf	0.00	0.00		0.08	0.00	0.85	0.00	1.58
bin-Ccp	0.00	65.04	3.98		25.68	6.69	2.37	13.97
bin-Ccc	5.74	8.06	0.00	1.44	0.00	8.19	0.00	0.00
bin-Py	0.00	0.00	5.51	0.49	10.92	0.00	0.56	5.75
bin-Moly	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.23	0.00	0.64
bin-Gng	0.00	6.93	6.12	0.74	0.00	2.26	1.59	
t/c	0.00	6.93	0.77	0.09	1.37	0.26	0.00	0.00
	11.47	100	100	100	100	100	100	100

Anexo 3. Balances de masa de las cinéticas de flotación variando hipoclorito de sodio.

	NaClO	20 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	121.80	12.18	26.70	6.10	25.40	14.40	28.88	11.19	3.25	0.74	3.09	26.70	6.10	25.40	14.40	28.88	11.19	1.00
C2	76.00	7.60	26.80	6.20	25.40	9.02	18.31	6.98	2.04	0.47	1.93	26.74	6.14	25.40	23.42	47.19	18.17	2.00
C3	75.30	7.53	27.70	5.40	25.90	9.23	15.80	7.05	2.09	0.41	1.95	27.00	5.93	25.54	32.65	63.00	25.22	3.00
C4	51.60	5.16	27.80	3.50	25.50	6.35	7.02	4.76	1.43	0.18	1.32	27.13	5.55	25.53	39.00	70.02	29.98	4.00
C5	67.80	6.78	27.60	1.84	25.70	8.28	4.84	6.30	1.87	0.12	1.74	27.21	4.91	25.56	47.28	74.85	36.28	5.00
Cola	607.50	60.75	19.60	1.07	29.00	52.72	25.15	63.72	11.91	0.65	17.62							
	1000	39.25	22.59	2.57	27.65	100.00	100.00	100.00										

	NaClO	220 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	129.10	12.91	27.00	7.40	25.30	15.36	36.98	11.94	3.49	0.96	3.27	27.00	7.40	25.30	15.36	36.98	11.94	1.00
C2	67.80	6.78	27.30	7.40	24.40	8.15	19.42	6.05	1.85	0.50	1.65	27.10	7.40	24.99	23.51	56.40	17.99	2.00
C3	23.00	2.30	26.70	7.70	24.80	2.71	6.85	2.09	0.61	0.18	0.57	27.06	7.43	24.97	26.21	63.25	20.08	3.00
C4	37.90	3.79	27.10	5.10	25.00	4.52	7.48	3.46	1.03	0.19	0.95	27.07	7.09	24.97	30.74	70.73	23.54	4.00
C5	22.70	2.27	27.00	5.10	24.30	2.70	4.48	2.02	0.61	0.12	0.55	27.06	6.93	24.92	33.44	75.21	25.56	5.00
Cola	719.50	71.95	21.00	0.89	28.30	66.56	24.79	74.44	15.11	0.64	20.36							
	1000	28.05	22.70	2.58	27.35	100.00	100.00	100.00										

	NaClO	420 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	78.80	7.88	26.10	8.90	24.30	9.13	24.98	7.16	2.06	0.70	1.91	26.10	8.90	24.30	9.13	24.98	7.16	1.00
C2	79.30	7.93	26.90	7.10	25.00	9.47	20.06	7.42	2.13	0.56	1.98	26.50	8.00	24.65	18.60	45.04	14.58	2.00
C3	36.10	3.61	27.20	6.80	25.00	4.36	8.75	3.38	0.98	0.25	0.90	26.63	7.77	24.72	22.96	53.79	17.95	3.00
C4	36.70	3.67	27.80	5.70	25.50	4.53	7.45	3.50	1.02	0.21	0.94	26.82	7.44	24.84	27.49	61.24	21.46	4.00
C5	44.20	4.42	28.30	4.60	25.50	5.55	7.24	4.22	1.25	0.20	1.13	27.06	6.99	24.95	33.04	68.48	25.67	5.00
Cola	725.20	72.50	20.80	1.22	27.40	66.96	31.52	74.33	15.08	0.88	19.86							
	1000	27.50	22.52	2.81	26.73	100.00	100.00	100.00										

	NaClO	620 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	197.30	19.73	27.30	5.30	26.60	24.39	43.36	19.43	5.39	1.05	5.25	27.30	5.30	26.60	24.39	43.36	19.43	1.00
C2	50.50	5.05	26.90	6.10	24.40	6.15	12.77	4.56	1.36	0.31	1.23	27.22	5.46	26.15	30.54	56.14	24.00	2.00
C3	36.90	3.69	27.30	5.40	24.70	4.56	8.26	3.38	1.01	0.20	0.91	27.23	5.45	25.96	35.10	64.40	27.37	3.00
C4	18.60	1.86	28.50	5.60	25.80	2.40	4.32	1.78	0.53	0.10	0.48	27.31	5.46	25.95	37.50	68.72	29.15	4.00
C5	29.20	2.92	24.60	4.80	22.00	3.25	5.81	2.38	0.72	0.14	0.64	27.07	5.41	25.61	40.76	74.53	31.53	5.00
Cola	667.50	66.75	19.60	0.92	27.70	59.24	25.47	68.47	13.08	0.61	18.49							
	1000	33.25	22.08	2.41	27.00	100.00	100.00	100.00										

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

P-A5	NaClO	820 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	137.80	13.79	26.50	7.90	25.30	16.22	41.18	12.64	3.65	1.09	3.49	26.50	7.90	25.30	16.22	41.18	12.64	1.00
C2	32.70	3.27	26.80	8.30	25.00	3.89	10.27	2.96	0.88	0.27	0.82	26.56	7.98	25.24	20.11	51.44	15.61	2.00
C3	55.40	5.54	27.90	5.50	26.10	6.86	11.53	5.24	1.55	0.30	1.45	26.89	7.37	25.45	26.97	62.97	20.85	3.00
C4	34.00	3.40	28.30	5.20	25.90	4.27	6.69	3.19	0.96	0.18	0.88	27.07	7.09	25.51	31.25	69.66	24.04	4.00
C5	32.00	3.20	28.20	4.50	26.50	4.01	5.45	3.08	0.90	0.14	0.85	27.20	6.80	25.62	35.25	75.10	27.12	5.00
Cola	707.70	70.80	20.60	0.93	28.40	64.75	24.90	72.88	14.58	0.66	20.11							
	1000	29.20	22.53	2.64	27.59	100.00	100.00	100.00										

P-A6	NaClO	1020 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	89.90	8.99	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	2.29	1.06	2.14	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	1.00
C2	34.30	3.43	26.50	10.70	24.20	4.06	13.09	3.14	0.91	0.37	0.83	25.78	11.50	23.91	14.30	50.91	11.24	2.00
C3	61.00	6.10	28.00	6.40	25.50	7.63	13.92	5.89	1.71	0.39	1.55	26.51	9.82	24.43	21.92	64.83	17.13	3.00
C4	27.40	2.74	28.30	5.40	25.20	3.46	5.28	2.61	0.78	0.15	0.69	26.74	9.25	24.53	25.38	70.11	19.74	4.00
C5	34.00	3.40	28.10	4.70	27.20	4.27	5.70	3.50	0.96	0.16	0.92	26.93	8.62	24.90	29.65	75.81	23.24	5.00
Cola	753.80	75.35	20.90	0.90	26.90	70.35	24.19	76.76	15.75	0.68	20.27							
	1000	24.65	22.39	2.80	26.41	100.00	100.00	100.00										

P-A7	NaClO	1220 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	76.70	7.67	26.80	7.78	25.10	8.95	21.79	7.17	2.06	0.60	1.92	26.80	7.78	25.10	8.95	21.79	7.17	1.00
C2	40.50	4.05	26.40	8.02	23.80	4.66	11.86	3.59	1.07	0.32	0.96	26.66	7.86	24.65	13.61	33.65	10.77	2.00
C3	36.20	3.62	26.80	8.19	24.60	4.22	10.83	3.32	0.97	0.30	0.89	26.69	7.94	24.64	17.83	44.48	14.09	3.00
C4	49.10	4.91	28.00	6.08	25.90	5.99	10.90	4.74	1.37	0.30	1.27	27.01	7.49	24.94	23.82	55.38	18.83	4.00
C5	34.70	3.47	27.10	5.86	25.20	4.09	7.43	3.26	0.94	0.20	0.87	27.02	7.25	24.98	27.91	62.80	22.08	5.00
Cola	763.00	76.28	21.7	1.34	27.4	72.09	37.20	77.92	16.55	1.02	20.90							
	1000	23.72	22.96	2.74	26.83	100.00	100.00	100.00										

P-A8	NaClO	2020 g/t	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	75.50	7.55	26.10	9.57	23.40	8.82	25.44	6.64	1.97	0.72	1.77	26.10	9.57	23.40	8.82	25.44	6.64	1.00
C2	68.60	6.86	26.80	7.47	23.40	8.23	18.04	6.04	1.84	0.51	1.61	26.43	8.57	23.40	17.04	43.48	12.68	2.00
C3	55.80	5.58	27.10	6.62	24.80	6.77	13.01	5.20	1.51	0.37	1.38	26.62	8.03	23.79	23.81	56.48	17.88	3.00
C4	64.80	6.48	28.40	4.90	26.20	8.23	11.18	6.38	1.84	0.32	1.70	27.06	7.26	24.38	32.04	67.66	24.27	4.00
C5	42.20	4.22	28.20	4.44	25.60	5.32	6.60	4.06	1.19	0.19	1.08	27.21	6.87	24.55	37.37	74.26	28.33	5.00
Cola	693.00	69.31	20.2	1.06	27.5	62.63	25.74	71.67	14.00	0.73	19.06							
	1000	30.69	22.35	2.84	26.59	100.00	100.00	100.00										

Anexo 4. Balances de masa de las cinéticas de flotación variando el tiempo de acondicionamiento del hipoclorito de sodio.

	T.Acond.	2 min	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-B1																		
C1	43.50	4.35	25.00	10.70	21.70	5.16	17.82	3.49	1.09	0.47	0.94	25.00	10.70	21.70	5.16	17.82	3.49	1.00
C2	48.10	4.81	22.60	16.00	23.70	5.15	29.47	4.22	1.09	0.77	1.14	23.74	13.48	22.75	10.31	47.29	7.71	2.00
C3	31.00	3.10	24.10	6.10	25.00	3.54	7.24	2.87	0.75	0.19	0.78	23.83	11.62	23.32	13.85	54.53	10.58	3.00
C4	23.00	2.30	24.00	5.50	25.10	2.62	4.84	2.14	0.55	0.13	0.58	23.86	10.65	23.60	16.47	59.38	12.72	4.00
C5	43.10	4.31	24.90	5.42	26.00	5.09	8.95	4.15	1.07	0.23	1.12	24.10	9.46	24.15	21.56	68.32	16.86	5.00
Cola	811.00	81.12	20.4	1.02	27.7	78.44	31.68	83.14	16.55	0.83	22.47							
	1000	18.88	21.10	2.61	27.03	100.00	100.00	100.00										

	T.Acond.	5 min	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-B2																		
C1	89.90	8.99	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	2.29	1.06	2.14	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	1.00
C2	34.30	3.43	26.50	10.70	24.20	4.06	13.09	3.14	0.91	0.37	0.83	25.78	11.50	23.91	14.30	50.91	11.24	2.00
C3	61.00	6.10	28.00	6.40	25.50	7.63	13.92	5.89	1.71	0.39	1.55	26.51	9.82	24.43	21.92	64.83	17.13	3.00
C4	27.40	2.74	28.30	5.40	25.20	3.46	5.28	2.61	0.78	0.15	0.69	26.74	9.25	24.53	25.38	70.11	19.74	4.00
C5	34.00	3.40	28.10	4.70	27.20	4.27	5.70	3.50	0.96	0.16	0.92	26.93	8.62	24.90	29.65	75.81	23.24	5.00
Cola	753.80	75.35	20.90	0.90	26.90	70.35	24.19	76.76	15.75	0.68	20.27							
	1000	24.65	22.39	2.80	26.41	100.00	100.00	100.00										

	T.Acond.	7 min	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-B3																		
C1	113.60	11.36	24.00	5.80	25.00	13.04	28.08	10.09	2.73	0.66	2.84	24.00	5.80	25.00	13.04	28.08	10.09	1.00
C2	74.00	7.40	24.50	6.18	25.40	8.67	19.49	6.68	1.81	0.46	1.88	24.20	5.95	25.16	21.71	47.57	16.77	2.00
C3	60.10	6.01	25.80	2.91	26.60	7.41	7.45	5.68	1.55	0.17	1.60	24.59	5.21	25.51	29.12	55.02	22.45	3.00
C4	41.90	4.19	25.70	4.34	26.70	5.15	7.75	3.98	1.08	0.18	1.12	24.75	5.09	25.68	34.27	62.77	26.42	4.00
C5	68.80	6.88	22.70	4.68	26.00	7.47	13.72	6.36	1.56	0.32	1.79	24.35	5.01	25.74	41.74	76.50	32.78	5.00
Cola	641.30	64.15	19	0.86	29.5	58.26	23.50	67.22	12.19	0.55	18.92							
	1000	35.85	20.92	2.35	28.15	100.00	100.00	100.00										

	T.Acond.	10 min	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-B4																		
C1	75.40	7.54	23.60	6.35	24.40	8.52	19.01	6.87	1.78	0.48	1.84	23.60	6.35	24.40	8.52	19.01	6.87	1.00
C2	70.00	7.00	24.30	7.33	25.10	8.15	20.37	6.56	1.70	0.51	1.76	23.94	6.82	24.74	16.67	39.38	13.44	2.00
C3	38.20	3.82	24.60	6.10	25.40	4.50	9.25	3.63	0.94	0.23	0.97	24.07	6.67	24.87	21.17	48.63	17.06	3.00
C4	51.90	5.19	24.80	4.64	25.80	6.17	9.56	5.00	1.29	0.24	1.34	24.23	6.22	25.08	27.34	58.19	22.07	4.00
C5	49.00	4.90	25.00	4.05	25.80	5.87	7.88	4.72	1.23	0.20	1.26	24.37	5.85	25.20	33.21	66.07	26.79	5.00
Cola	715.10	71.54	19.5	1.20	27.4	66.79	33.93	73.21	13.95	0.85	19.60							
	1000	28.46	20.89	2.52	26.77	100.00	100.00	100.00										

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

P-B5	T.Acond.	15 min	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	115.10	11.51	24.10	6.28	25.60	13.27	28.47	11.53	2.77	0.72	2.95	24.10	6.28	25.60	13.27	28.47	11.53	1.00
C2	53.40	5.34	24.00	6.72	24.50	6.13	14.13	5.12	1.28	0.36	1.31	24.07	6.42	25.25	19.40	42.60	16.65	2.00
C3	60.50	6.05	24.60	4.99	25.70	7.12	11.89	6.08	1.49	0.30	1.55	24.21	6.04	25.37	26.52	54.49	22.73	3.00
C4	77.20	7.72	24.50	3.54	25.70	9.05	10.76	7.76	1.89	0.27	1.98	24.28	5.41	25.45	35.56	65.25	30.50	4.00
C5	54.10	5.41	25.40	3.65	26.60	6.57	7.78	5.63	1.37	0.20	1.44	24.45	5.15	25.63	42.14	73.03	36.13	5.00
Cola	640.10	63.98	18.9	1.07	25.5	57.86	26.97	63.87	12.09	0.68	16.32							
	1000	36.02	20.90	2.54	25.55	100.00	100.00	100.00										

Anexo 5. Balances de masa de las cinéticas de flotación variando el pH.

P-C1	pH	7	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	89.90	8.99	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	2.29	1.06	2.14	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	1.00
C2	34.30	3.43	26.50	10.70	24.20	4.06	13.09	3.14	0.91	0.37	0.83	25.78	11.50	23.91	14.30	50.91	11.24	2.00
C3	61.00	6.10	28.00	6.40	25.50	7.63	13.92	5.89	1.71	0.39	1.55	26.51	9.82	24.43	21.92	64.83	17.13	3.00
C4	27.40	2.74	28.30	5.40	25.20	3.46	5.28	2.61	0.78	0.15	0.69	26.74	9.25	24.53	25.38	70.11	19.74	4.00
C5	34.00	3.40	28.10	4.70	27.20	4.27	5.70	3.50	0.96	0.16	0.92	26.93	8.62	24.90	29.65	75.81	23.24	5.00
Cola	753.80	75.35	20.90	0.90	26.90	70.35	24.19	76.76	15.75	0.68	20.27							
	1000	24.65	22.39	2.80	26.41	100.00	100.00	100.00										

P-C2	pH	10.5	Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	45.70	4.57	22.40	13.56	21.90	5.07	20.89	3.94	1.02	0.62	1.00	22.40	13.56	21.90	5.07	20.89	3.94	1.00
C2	44.20	4.42	23.50	11.82	22.90	5.14	17.61	3.99	1.04	0.52	1.01	22.94	12.70	22.39	10.21	38.50	7.93	2.00
C3	39.00	3.90	23.70	10.32	23.30	4.57	13.57	3.58	0.92	0.40	0.91	23.17	11.98	22.67	14.78	52.07	11.51	3.00
C4	28.80	2.88	23.20	10.38	22.90	3.31	10.08	2.60	0.67	0.30	0.66	23.18	11.69	22.71	18.09	62.15	14.10	4.00
C5	30.50	3.05	23.50	10.32	23.00	3.55	10.61	2.76	0.72	0.31	0.70	23.23	11.47	22.76	21.64	72.76	16.86	5.00
Cola	812.00	81.18	19.5	1.00	26	78.36	27.24	83.14	15.83	0.81	21.11							
	1000	18.82	20.20	2.97	25.39	100.00	100.00	100.00										

Anexo 6. Balances de masa de las cinéticas de flotación combinando NaClO y depresor D8.

	NaClO 1020 g/t		Leyes %			Recuperación %			Contenido			Grado %			Recuperación %			Tiempo
	D8	0 g/t	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-E1	peso g	peso %																
C1	89.90	8.99	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	2.29	1.06	2.14	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	1.00
C2	34.30	3.43	26.50	10.70	24.20	4.06	13.09	3.14	0.91	0.37	0.83	25.78	11.50	23.91	14.30	50.91	11.24	2.00
C3	61.00	6.10	28.00	6.40	25.50	7.63	13.92	5.89	1.71	0.39	1.55	26.51	9.82	24.43	21.92	64.83	17.13	3.00
C4	27.40	2.74	28.30	5.40	25.20	3.46	5.28	2.61	0.78	0.15	0.69	26.74	9.25	24.53	25.38	70.11	19.74	4.00
C5	34.00	3.40	28.10	4.70	27.20	4.27	5.70	3.50	0.96	0.16	0.92	26.93	8.62	24.90	29.65	75.81	23.24	5.00
Cola	753.80	75.35	20.90	0.90	26.90	70.35	24.19	76.76	15.75	0.68	20.27							
	1000	24.65	22.39	2.80	26.41	100.00	100.00	100.00										

	NaClO 1020 g/t		Leyes %			Recuperación %			Contenido			Grado %			Recuperación %			Tiempo
	D8	300 g/t	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-E2	peso g	peso %																
C1	55.10	5.51	28.70	10.59	26.20	6.85	19.34	5.57	1.58	0.58	1.44	28.70	10.59	26.20	6.85	19.34	5.57	1.00
C2	53.40	5.34	27.10	8.85	24.70	6.27	15.67	5.09	1.45	0.47	1.32	27.91	9.73	25.46	13.12	35.01	10.66	2.00
C3	45.40	4.54	27.00	7.36	24.20	5.31	11.08	4.24	1.23	0.33	1.10	27.64	9.03	25.09	18.43	46.08	14.90	3.00
C4	49.20	4.92	27.60	6.08	25.70	5.88	9.92	4.88	1.36	0.30	1.26	27.63	8.32	25.24	24.31	56.00	19.78	4.00
C5	28.60	2.86	28.10	6.00	26.10	3.48	5.69	2.88	0.80	0.17	0.75	27.69	8.03	25.34	27.80	61.69	22.66	5.00
Cola	768.00	76.82	21.7	1.51	26.1	72.20	38.31	77.34	16.67	1.16	20.05							
	1000	23.18	23.09	3.02	25.92	100.00	100.00	100.00										

	NaClO 1020 g/t		Leyes %			Recuperación %			Contenido			Grado %			Recuperación %			Tiempo
	D8	800 g/t	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-E3	peso g	peso %																
C1	73.50	7.35	26.10	13.08	23.40	8.34	33.50	6.38	1.92	0.96	1.72	26.10	13.08	23.40	8.34	33.50	6.38	1.00
C2	64.80	6.48	27.80	8.60	25.40	7.83	19.42	6.11	1.80	0.56	1.65	26.90	10.98	24.34	16.16	52.92	12.49	2.00
C3	58.40	5.84	27.80	6.32	25.60	7.05	12.86	5.55	1.62	0.37	1.49	27.16	9.60	24.71	23.22	65.78	18.04	3.00
C4	55.50	5.55	27.90	4.88	25.20	6.73	9.44	5.19	1.55	0.27	1.40	27.33	8.56	24.82	29.95	75.22	23.23	4.00
C5	43.30	4.33	28.90	3.24	26.90	5.44	4.89	4.32	1.25	0.14	1.16	27.56	7.78	25.12	35.38	80.11	27.55	5.00
Cola	704.80	70.46	21.1	0.81	27.7	64.62	19.89	72.45	14.87	0.57	19.52							
	1000	29.54	23.01	2.87	26.94	100.00	100.00	100.00										

	NaClO 1020 g/t		Leyes %			Recuperación %			Contenido			Grado %			Recuperación %			Tiempo
	D8	1300 g/t	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
P-E4	peso g	peso %																
C1	44.80	4.48	16.60	30.00	14.60	3.26	48.01	2.45	0.74	1.34	0.65	16.60	30.00	14.60	3.26	48.01	2.45	1.00
C2	26.76	2.68	23.00	15.96	20.20	2.70	15.26	2.02	0.62	0.43	0.54	18.99	24.75	16.69	5.96	63.26	4.47	2.00
C3	26.80	2.68	24.20	9.62	22.70	2.84	9.21	2.28	0.65	0.26	0.61	20.41	20.63	18.33	8.80	72.47	6.75	3.00
C4	22.40	2.24	25.90	8.04	23.80	2.54	6.43	2.00	0.58	0.18	0.53	21.43	18.29	19.35	11.34	78.90	8.75	4.00
C5	27.30	2.73	26.40	4.78	24.80	3.16	4.66	2.54	0.72	0.13	0.68	22.35	15.80	20.35	14.50	83.57	11.29	5.00
Cola	852.00	85.19	22.9	0.54	27.8	85.50	16.43	88.71	19.51	0.46	23.68							
	1000	14.81	22.82	2.80	26.70	100.00	100.00	100.00										

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

Anexo 7. Balances de masa de las cinéticas de flotación combinando depresor D8 y NaClO.

P-F1	D8		Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	NaClO	1020 g/t																min
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	89.90	8.99	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	2.29	1.06	2.14	25.50	11.80	23.80	10.24	37.83	8.10	1.00
C2	34.30	3.43	26.50	10.70	24.20	4.06	13.09	3.14	0.91	0.37	0.83	25.78	11.50	23.91	14.30	50.91	11.24	2.00
C3	61.00	6.10	28.00	6.40	25.50	7.63	13.92	5.89	1.71	0.39	1.55	26.51	9.82	24.43	21.92	64.83	17.13	3.00
C4	27.40	2.74	28.30	5.40	25.20	3.46	5.28	2.61	0.78	0.15	0.69	26.74	9.25	24.53	25.38	70.11	19.74	4.00
C5	34.00	3.40	28.10	4.70	27.20	4.27	5.70	3.50	0.96	0.16	0.92	26.93	8.62	24.90	29.65	75.81	23.24	5.00
Cola	753.80	75.35	20.90	0.90	26.90	70.35	24.19	76.76	15.75	0.68	20.27							
	1000	24.65	22.39	2.80	26.41	100.00	100.00	100.00										

P-F2	D8		Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	NaClO	1020 g/t																min
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	54.80	5.48	23.30	7.84	26.70	5.98	15.81	5.39	1.28	0.43	1.46	23.30	7.84	26.70	5.98	15.81	5.39	1.00
C2	71.00	7.10	24.00	6.09	28.30	7.97	15.91	7.40	1.70	0.43	2.01	23.70	6.85	27.60	13.95	31.73	12.80	2.00
C3	71.60	7.16	24.50	5.22	28.00	8.21	13.76	7.39	1.75	0.37	2.00	23.99	6.26	27.75	22.16	45.48	20.18	3.00
C4	78.20	7.82	24.30	4.56	27.10	8.89	13.12	7.81	1.90	0.36	2.12	24.08	5.78	27.56	31.05	58.60	27.99	4.00
C5	87.70	8.77	24.20	3.82	28.20	9.93	12.33	9.11	2.12	0.33	2.47	24.11	5.31	27.72	40.98	70.93	37.10	5.00
Cola	636.90	63.68	19.8	1.24	26.8	59.02	29.07	62.90	12.61	0.79	17.07							
	1000	36.32	21.36	2.72	27.13	100.00	100.00	100.00										

P-F3	D8		Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	NaClO	1020 g/t																min
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	70.40	7.04	24.10	7.50	27.40	7.74	18.32	7.08	1.70	0.53	1.93	24.10	7.50	27.40	7.74	18.32	7.08	1.00
C2	59.10	5.91	24.80	6.60	27.30	6.69	13.54	5.92	1.47	0.39	1.61	24.42	7.09	27.35	14.43	31.86	13.01	2.00
C3	60.00	6.00	24.70	5.76	28.30	6.76	11.99	6.23	1.48	0.35	1.70	24.51	6.67	27.65	21.20	43.86	19.24	3.00
C4	60.60	6.06	25.30	5.14	28.40	7.00	10.81	6.32	1.53	0.31	1.72	24.70	6.30	27.83	28.19	54.67	25.56	4.00
C5	57.60	5.76	25.70	4.42	28.90	6.76	8.84	6.11	1.48	0.25	1.67	24.89	5.95	28.03	34.95	63.50	31.67	5.00
Cola	691.90	69.22	20.6	1.52	26.9	65.05	36.50	68.33	14.26	1.05	18.62							
	1000	30.78	21.92	2.88	27.25	100.00	100.00	100.00										

P-F4	D8		Leyes %			Recuperacion %			Contenido			Grado %			Recuperacion %			Tiempo
	NaClO	1020 g/t																min
	peso g	peso %	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	min
C1	66.00	6.60	26.90	10.59	23.40	7.39	25.12	5.57	1.78	0.70	1.55	26.90	10.59	23.40	7.39	25.12	5.57	1.00
C2	57.80	5.78	27.40	8.48	23.80	6.59	17.61	4.96	1.58	0.49	1.38	27.13	9.60	23.59	13.98	42.73	10.54	2.00
C3	68.10	6.81	28.00	7.00	24.70	7.94	17.13	6.07	1.91	0.48	1.68	27.44	8.68	23.98	21.92	59.86	16.61	3.00
C4	59.80	5.98	28.80	6.12	24.70	7.17	13.15	5.33	1.72	0.37	1.48	27.76	8.07	24.15	29.08	73.01	21.94	4.00
C5	40.80	4.08	29.40	4.72	25.90	4.99	6.92	3.81	1.20	0.19	1.06	27.99	7.60	24.40	34.08	79.93	25.75	5.00
Cola	707.10	70.74	22.4	0.79	29.1	65.92	20.07	74.25	15.85	0.56	20.58							
	1000	29.26	24.04	2.78	27.72	100.00	100.00	100.00										

Anexo 8. Ajustes cinéticos de las cinéticas de flotación.

Variabilidad de la dosificación del hipoclorito de sodio.

P-A1	20 g/t	Experimentales		Experimental		Recuperacion calculada		Error		
		Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Rec. Acum. Cu	Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu
Alimentación	0		0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60		14.40	28.88	0.1440	0.2888	0.12984476	0.29058505	0.0002	0.0000
Concentrado 2	120		23.42	47.19	0.2342	0.4719	0.23775617	0.48402164	0.0000	0.0001
Concentrado 3	180		32.65	63.00	0.3265	0.6300	0.32743921	0.61278846	0.0000	0.0003
Concentrado 4	240		39.00	70.02	0.3900	0.7002	0.40197301	0.69850594	0.0001	0.0000
Concentrado 5	300		47.28	74.85	0.4728	0.7485	0.46391657	0.75556632	0.0001	0.0000
					0.0031	0.0068	k		0.0004	0.0005
					0.7687	0.8692	m inf			

P-A2	220 g/t	Experimentales		Experimental		Recuperacion calculada		Error		
		Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Rec. Acum. Cu	Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu
Alimentación	0		0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60		15.36	36.98	0.1536	0.3698	0.1456	0.1159	0.0001	0.0644
Concentrado 2	120		23.51	56.40	0.2351	0.5640	0.2304	0.1702	0.0000	0.1550
Concentrado 3	180		26.21	63.25	0.2621	0.6325	0.2797	0.1872	0.0003	0.1983
Concentrado 4	240		30.74	70.73	0.3074	0.7073	0.3084	0.2146	0.0000	0.2428
Concentrado 5	300		33.44	75.21	0.3344	0.7521	0.3251	0.2303	0.0001	0.2723
					0.0090	0.0106	k		0.0005	0.9329
					0.3484	0.7702	m inf			

P-A4	620 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2		
		Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu
Alimentación	0		0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60		24.39	43.36	0.2439	0.4336	0.3942	0.4043	0.0226	0.0009
Concentrado 2	120		30.54	56.14	0.3054	0.5614	0.3942	0.5838	0.0079	0.0005
Concentrado 3	180		35.10	64.40	0.3510	0.6440	0.3942	0.6634	0.0019	0.0004
Concentrado 4	240		37.50	68.72	0.3750	0.6872	0.3942	0.6987	0.0004	0.0001
Concentrado 5	300		40.76	74.53	0.4076	0.7453	0.3942	0.7144	0.0002	0.0010
					0.0141	0.0135	k		0.0329	0.0028
					0.3942	0.7269	m inf			

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

P-A5	820 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error) ²	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	16.22	41.18	0.1622	0.4118	0.1324	0.3643	0.0009	0.0023
Concentrado 2	120	20.11	51.44	0.2011	0.5144	0.2200	0.5524	0.0004	0.0014
Concentrado 3	180	26.97	62.97	0.2697	0.6297	0.2779	0.6494	0.0001	0.0004
Concentrado 4	240	31.25	69.66	0.3125	0.6966	0.3163	0.6996	0.0000	0.0000
Concentrado 5	300	35.25	75.10	0.3525	0.7510	0.3417	0.7255	0.0001	0.0007
				0.0069	0.0110	k		0.0014	0.0047
				0.3915	0.7531	m inf			

P-A6	1020 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error) ²	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	10.24	37.83	0.1024	0.3783	0.0875	0.3457	0.0002	0.0011
Concentrado 2	120	14.30	50.91	0.1430	0.5091	0.1575	0.5396	0.0002	0.0009
Concentrado 3	180	21.92	64.83	0.2192	0.6483	0.2134	0.6483	0.0000	0.0000
Concentrado 4	240	25.38	70.11	0.2538	0.7011	0.2580	0.7092	0.0000	0.0001
Concentrado 5	300	29.65	75.81	0.2965	0.7581	0.2937	0.7434	0.0000	0.0002
				0.0037	0.0096	k		0.0005	0.0023
				0.4358	0.7871	m inf			

P-A7	1220 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error) ²	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	8.95	21.79	0.0895	0.2179	0.07407934	0.19335674	0.0002	0.0006
Concentrado 2	120	13.61	33.65	0.1361	0.3365	0.13714317	0.34368945	0.0000	0.0001
Concentrado 3	180	17.83	44.48	0.1783	0.4448	0.19082948	0.46057146	0.0002	0.0002
Concentrado 4	240	23.82	55.38	0.2382	0.5538	0.2365327	0.55144592	0.0000	0.0000
Concentrado 5	300	27.91	62.80	0.2791	0.6280	0.2754399	0.62209981	0.0000	0.0000
				0.0027	0.0042	k		0.0004	0.0009
				0.4982	0.8690	m inf			

P-A8	2020 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error) ²	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	8.82	25.44	0.0882	0.2544	0.078481	0.25085651	0.0001	0.0000
Concentrado 2	120	17.04	43.48	0.1704	0.4348	0.15080272	0.43532683	0.0004	0.0000
Concentrado 3	180	23.81	56.48	0.2381	0.5648	0.21744857	0.57097928	0.0004	0.0000
Concentrado 4	240	32.04	67.66	0.3204	0.6766	0.27886399	0.67073292	0.0017	0.0000
Concentrado 5	300	37.37	74.26	0.3737	0.7426	0.33545946	0.74408795	0.0015	0.0000
				0.0014	0.0051	k		0.0041	0.0001
				1.0000	0.9479	m inf			

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

Variabilidad en el tiempo de acondicionamiento del NaClO.

P-B1	T.Acond:2 min	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	4.31	17.82	0.0431	0.1782	0.04561099	0.24336995	0.0000	0.0042
Concentrado 2	120	9.51	47.29	0.0951	0.4729	0.08861876	0.41463046	0.0000	0.0034
Concentrado 3	180	13.08	54.53	0.1308	0.5453	0.1291719	0.53514722	0.0000	0.0001
Concentrado 4	240	15.72	59.38	0.1572	0.5938	0.16741049	0.6199554	0.0001	0.0007
Concentrado 5	300	20.86	68.32	0.2086	0.6832	0.20346664	0.67963529	0.0000	0.0000
				0.0010	0.0059	k		0.0002	0.0084
				0.7992	0.8214	m inf			

P-B2	T.Acond:5 min	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	10.24	37.83	0.1024	0.3783	0.08751695	0.34570106	0.0002	0.0011
Concentrado 2	120	14.30	50.91	0.1430	0.5091	0.15746054	0.5395655	0.0002	0.0009
Concentrado 3	180	21.92	64.83	0.2192	0.6483	0.2133595	0.64828203	0.0000	0.0000
Concentrado 4	240	25.38	70.11	0.2538	0.7011	0.25803398	0.70924878	0.0000	0.0001
Concentrado 5	300	29.65	75.81	0.2965	0.7581	0.29373784	0.7434381	0.0000	0.0002
				0.0037	0.0096	k		0.0005	0.0023
				0.4358	0.7871	m inf			

P-B3	T.Acond:7 min	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	13.04	28.08	0.1304	0.2808	0.11966471	0.26615655	0.0001	0.0002
Concentrado 2	120	21.71	47.57	0.2171	0.4757	0.21611341	0.4505222	0.0000	0.0006
Concentrado 3	180	29.12	55.02	0.2912	0.5502	0.29385023	0.57823159	0.0000	0.0008
Concentrado 4	240	34.27	62.77	0.3427	0.6277	0.35650541	0.66669542	0.0002	0.0015
Concentrado 5	300	41.74	76.50	0.4174	0.7650	0.40700494	0.72797398	0.0001	0.0014
				0.0036	0.0061	k		0.0004	0.0045
				0.6168	0.8661	m inf			

P-B4	T.Acond:10 min	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	8.52	19.01	0.0852	0.1901	0.08355202	0.20980569	0.0000	0.0004
Concentrado 2	120	16.67	39.38	0.1667	0.3938	0.15686691	0.37024036	0.0001	0.0006
Concentrado 3	180	21.17	48.63	0.2117	0.4863	0.22119898	0.49292188	0.0001	0.0000
Concentrado 4	240	27.34	58.19	0.2734	0.5819	0.27764883	0.58673425	0.0000	0.0000
Concentrado 5	300	33.21	66.07	0.3321	0.6607	0.32718223	0.65847089	0.0000	0.0000
				0.0022	0.0045	k		0.0002	0.0010
				0.6819	0.8916	m inf			

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

P-B5	T.Acond:15 min	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	13.27	28.47	0.1327	0.2847	0.10627967	0.25489582	0.0007	0.0009
Concentrado 2	120	19.40	42.60	0.1940	0.4260	0.19956351	0.43555351	0.0000	0.0001
Concentrado 3	180	26.52	54.49	0.2652	0.5449	0.28144064	0.56359484	0.0003	0.0004
Concentrado 4	240	35.56	65.25	0.3556	0.6525	0.35330588	0.65434428	0.0000	0.0000
Concentrado 5	300	42.14	73.03	0.4214	0.7303	0.41638347	0.71866305	0.0000	0.0001
				0.0022	0.0057	k		0.0010	0.0015
				0.8692	0.8752	m inf			

Variabilidad en el tiempo del pH.

P-C1	pH 7	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	10.24	37.83	0.1024	0.3783	0.0875	0.3457	0.0002	0.0011
Concentrado 2	120	14.30	50.91	0.1430	0.5091	0.1575	0.5396	0.0002	0.0009
Concentrado 3	180	21.92	64.83	0.2192	0.6483	0.2134	0.6483	0.0000	0.0000
Concentrado 4	240	25.38	70.11	0.2538	0.7011	0.2580	0.7092	0.0000	0.0001
Concentrado 5	300	29.65	75.81	0.2965	0.7581	0.2937	0.7434	0.0000	0.0002
				0.0037	0.0096	k		0.0005	0.0023
				0.4358	0.7871	m inf			

P-C2	pH 10.5	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	5.07	20.89	0.0507	0.2089	0.0539	0.2548	0.0000	0.0021
Concentrado 2	120	10.21	38.50	0.1021	0.3850	0.1018	0.4204	0.0000	0.0013
Concentrado 3	180	14.78	52.07	0.1478	0.5207	0.1445	0.5280	0.0000	0.0001
Concentrado 4	240	18.09	62.15	0.1809	0.6215	0.1826	0.5979	0.0000	0.0006
Concentrado 5	300	21.64	72.76	0.2164	0.7276	0.2164	0.6433	0.0000	0.0071
				0.0019	0.0072	k		0.0000	0.0111
				0.4917	0.7276	m inf			

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

Variabilidad en la combinación de NaClO y depresor D8.

NaClO: 1020 g/t		Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error) ²	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	6.85	19.34	0.0685	0.1934	0.0695	0.1970	0.0000	0.0000
Concentrado 2	120	13.12	35.01	0.1312	0.3501	0.1316	0.3480	0.0000	0.0000
Concentrado 3	180	18.43	46.08	0.1843	0.4608	0.1871	0.4639	0.0000	0.0000
Concentrado 4	240	24.31	56.00	0.2431	0.5600	0.2367	0.5528	0.0000	0.0001
Concentrado 5	300	27.80	61.69	0.2780	0.6169	0.2811	0.6210	0.0000	0.0000
				0.0019	0.0044	k		0.0001	0.0001
				0.6544	0.8455	m inf			

NaClO: 1020 g/t		Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error) ²	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	8.34	33.50	0.0834	0.3350	0.0847	0.3266	0.0000	0.0001
Concentrado 2	120	16.16	52.92	0.1616	0.5292	0.1620	0.5335	0.0000	0.0000
Concentrado 3	180	23.22	65.78	0.2322	0.6578	0.2325	0.6646	0.0000	0.0000
Concentrado 4	240	29.95	75.22	0.2995	0.7522	0.2968	0.7476	0.0000	0.0000
Concentrado 5	300	35.38	80.11	0.3538	0.8011	0.3554	0.8002	0.0000	0.0000
				0.0015	0.0076	k		0.0000	0.0002
				0.9645	0.8910	m inf			

NaClO: 1020 g/t		Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error) ²	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado	60	3.26	48.01	0.0326	0.4801	0.1188	0.2509	0.0074	0.0525
Concentrado	120	5.96	63.26	0.0596	0.6326	0.1999	0.4353	0.0197	0.0389
Concentrado	180	8.80	72.47	0.0880	0.7247	0.2551	0.5710	0.0279	0.0236
Concentrado	240	11.34	78.90	0.1134	0.7890	0.2928	0.6707	0.0322	0.0140
Concentrado	300	14.50	83.57	0.1450	0.8357	0.3186	0.7441	0.0301	0.0084
				0.0064	0.0051	k		0.1174	0.1375
				0.3737	0.9479	m inf			

"Flotación y comportamiento electroquímico del proceso de separación Cu-Mo en presencia del agente oxidante hipoclorito de sodio"

Variabilidad en la combinación del depresor D8 y NaClO.

D8 : 300 g/t									
P-F1	NaClO: 1020 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Rec. Acum. (Rec. Acum. N	Rec. Acum. (Rec. Acum. N	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado	60	5.98	15.81	0.0598	0.1581	0.0899	0.2006	0.0009	0.0018
Concentrado	120	13.95	31.73	0.1395	0.3173	0.1708	0.3564	0.0010	0.0015
Concentrado	180	22.16	45.48	0.2216	0.4548	0.2437	0.4776	0.0005	0.0005
Concentrado	240	31.05	58.60	0.3105	0.5860	0.3092	0.5717	0.0000	0.0002
Concentrado	300	40.98	70.93	0.4098	0.7093	0.3683	0.6449	0.0017	0.0042
				0.0018	0.0042	k		0.0041	0.0082
				0.9000	0.9000	m inf			

D8 : 800 g/t									
P-F2	NaClO: 1020 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	Rec. Acum. (Rec. Acum. N	Rec. Acum. (Rec. Acum. N	Rec. Acum. (Rec. Acum. N	Rec. Acum. (Rec. Acum. N	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado	60	7.74	18.32	0.0774	0.1832	0.0806	0.1855	0.0000	0.0000
Concentrado	120	14.43	31.86	0.1443	0.3186	0.1541	0.3328	0.0001	0.0002
Concentrado	180	21.20	43.86	0.2120	0.4386	0.2209	0.4497	0.0001	0.0001
Concentrado	240	28.19	54.67	0.2819	0.5467	0.2817	0.5425	0.0000	0.0000
Concentrado	300	34.95	63.50	0.3495	0.6350	0.3371	0.6162	0.0002	0.0004
				0.0016	0.0038	k		0.0003	0.0007
				0.9000	0.9000	m inf			

D8 : 1300 g/t									
P-F3	NaClO: 1020 g/t	Experimentales		Experimental / 100%		Recuperacion calculada		(Error)^2	
Producto	Tiempo Acum. (s)	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	% Rec. Acum. Cu	% Rec. Acum. Mo	Cu %	Mo %	Cu	Mo
Alimentación	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Concentrado 1	60	7.39	25.12	0.0739	0.2512	0.0796	0.2782	0.0000	0.0007
Concentrado 2	120	13.98	42.73	0.1398	0.4273	0.1528	0.4704	0.0002	0.0019
Concentrado 3	180	21.92	59.86	0.2192	0.5986	0.2202	0.6031	0.0000	0.0000
Concentrado 4	240	29.08	73.01	0.2908	0.7301	0.2822	0.6949	0.0001	0.0012
Concentrado 5	300	34.08	79.93	0.3408	0.7993	0.3393	0.7583	0.0000	0.0017
				0.0014	0.0062	k		0.0003	0.0055
				1.0000	0.9000	m inf			