



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“Recuperación de molibdenita a partir de residuos de
lixiviación”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Jesús Oswaldo Vázquez Aranda

Asesor:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

San Luis Potosí, S. L. P.

Enero de 2018



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 Dra. María Isabel Lázaro Báez. Se agradece el apoyo económico de la UASLP para el desarrollo del proyecto, y la beca 698170 para estudios de maestría.

Asimismo, se reconoce el apoyo otorgado por el M. en I. José Manuel Martínez Gutiérrez por su apoyo en la realización de pruebas de flotación, al M. en I. Francisco Galindo Murillo por la caracterización de muestras minerales mediante la técnica de MEB, a la MMIM. Rosa Lina Tovar Tovar por su apoyo en el análisis de muestras mediante la técnica de DRX, a la LQ. Izanami López Acosta por su apoyo en el análisis químico de soluciones y residuos sólidos, a la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en la realización de pruebas de lixiviación y análisis volumétricos y gravimétricos, todo lo cual fue fundamental para el desarrollo de este trabajo.

Dedicatoria

A mis padres Armando Vázquez Aguiñaga y Alma Delia Aranda Camacho, por darme la libertad de elegir el camino adecuado para mi plan de vida.

A mi novia Zaira Guadalupe Fraga Camacho por apoyarme incondicionalmente a lo largo de todo este periodo, y que gracias a ella, decidí tomar este camino, el cual me ha llenado ampliamente en aspectos tanto intelectuales como personales.

A mis hermanos Armando Isael Vázquez Aranda y Luis Gustavo Vázquez Aranda, que han estado presentes y me han apoyado a lo largo de mi vida.

A mis amigos del posgrado, con los cuales he compartido grandes experiencias.

Resumen

El presente estudio estuvo dirigido a la evaluación del tratamiento de los residuos generados en un proceso de lixiviación de concentrados de cobre, a fin de lograr un aprovechamiento integral del recurso explotado.

Se partió de la premisa de remover el contenido de azufre en una primera etapa, para lo cual se evaluaron dos procesos, flotación y lixiviación, resultando este último el más conveniente. La remoción completa de azufre mediante lixiviación se logró utilizando sulfuro de sodio (Na_2S) e hidróxido de sodio (NaOH) como agentes lixiviantes. Un aspecto importante en este proceso, es que para lograr una remoción del 100% se encontró, que es necesario combinar ambos reactivos, ya que ninguno por si solo logra una remoción total. Para el tratamiento de una pulpa con 20% de sólidos se encontró que era necesario utilizar soluciones 1M de Na_2S y NaOH , a una temperatura de 60 °C, con una agitación constante de 300 rpm, por un lapso de 6 horas.

Como etapa subsecuente a la lixiviación de azufre se evaluó un proceso de flotación selectiva cobre/molibdeno, con la cual se estableció un esquema químico que en una primera etapa involucra el uso de óxido de calcio como modificador de pH hasta un valor de 12, 150 g/t de cianuro de sodio como depresor de pirita, 50g/t de xantato isobutilico de sodio como agente colector y 100 g/t de AERO 70 de la marca CYTEC como agente espumante; seguida de una etapa de limpia del concentrado, donde se utilizan 75 g/t de keroseno como colector de molibdenita.

Al aplicarse el tratamiento propuesto en el presente estudio, se generó un concentrado cobre/molibdeno con un contenido de 80% de calcopirita y un 0.26% de molibdenita. Debido a limitaciones de muestras de residuo, no fue posible evaluar la separación cobre-molibdeno, pero las características del concentrado revelan que sería posible utilizar los procesos convencionales establecidos para ello.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	1
Índice general	2
Lista de figuras	4
Lista de tablas	9
Introducción	11
1. Antecedentes sobre remoción de azufre y flotación selectiva de molibdenita	13
1.1. Remoción de azufre de residuos sólidos de lixiviación	13
1.1.1. Remoción mediante destilación	14
1.1.2. Remoción mediante extracción usando un fluido supercrítico	16
1.1.3. Remoción mediante lixiviación	17
1.1.4. Remoción mediante flotación	20
1.2. Molibdenita	22
1.2.1. Concentración de molibdenita	23
2. Sistema experimental y metodología de pruebas	29
2.1. Materiales empleados en la experimentación	29
2.1.1. Residuos de lixiviación	29
2.1.2. Reactivos y soluciones	30
2.2. Homogenización y muestreo	30
2.3. Análisis químicos	31
2.4. Análisis granulométrico	31
2.5. Análisis de difracción de rayos X (DRX)	32
2.6. Metodología del análisis modal	32
2.7. Metodología de pruebas de micro flotación para la remoción de azufre	33
2.8. Metodología de pruebas de lixiviación para la remoción de azufre	34
2.9. Metodología para la concentración de molibdenita	35

3. Generación y caracterización mineralógica del compuesto RL1	38
3.1. Generación de residuos de lixiviación	38
3.2. Caracterización mineralógica del residuo de lixiviación	38
4. Pruebas de remoción de azufre del compuesto RL1 mediante flotación	50
5. Pruebas de remoción de azufre del compuesto RL1 mediante lixiviación en un medio de sulfuro de sodio/hidróxido de sodio.	54
6. Caracterización mineralógica del compuesto RL2	57
7. Pruebas de concentración por flotación de molibdenita	64
7.1. Flotación de molibdenita con aglomeración de partículas	65
7.2. Flotación de molibdenita sin aglomeración de partículas	66
7.3. Evaluación del proceso de flotación en una celda convencional de laboratorio	76
7.4 Caracterización del concentrado cobre/molibdeno	84
Conclusiones	89
Referencias	91
Anexos	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del sistema de destilación a presión atmosférica utilizado en la remoción de azufre (modificado de Li y col. 2013).	15
Figura 2. Esquema del sistema de destilación a vacío utilizado en la remoción de azufre (modificado de Li y col. 2014).	15
Figura 3. Esquema del sistema utilizado para la extracción de azufre (modificado de Louie y col. 1993).	17
Figura 4. Diagrama de flujo para el proceso de lixiviación de azufre con sulfuro de sodio (modificado de Halfyard y col. 2012).	20
Figura 5. Arreglo atómico de molibdenita (modificado de López y Reyes 2006).	22
Figura 6. Efectos en el potencial Z en función del pH por variaciones en la concentración de iones calcio (modificado de López y col. 2006).	24
Figura 7. Recuperación de molibdenita en función del pH (modificado de Fuerstenau y Chander 1972).	25
Figura 8. Recuperación de molibdenita en función del tamaño de partícula (modificado de Aydin y Gul 2016).	26
Figura 9. Potencial zeta en función del pH reportado por diversos autores (modificado de López y col. 2006).	26
Figura 10. Secuencia experimental propuesta en el proyecto.	29
Figura 11. Fotografía que muestra el sistema experimental para pruebas de microflotación.	34
Figura 12. Fotografía del sistema de lixiviación de azufre.	35
Figura 13. Fotografía de la celda de flotación utilizada.	37
Figura 14. Compósito RL1 de residuos obtenidos en pruebas de lixiviación de concentrados de cobre	39
Figura 15. Análisis granulométrico del compósito RL1.	40
Figura 16. Distribución de las principales especies químicas del compósito RL1 por fracciones de tamaño.	41

Figura 17. Difractograma obtenido por DRX del compuesto generado. Py (pirita), Ccp (calcopirita), Mo (molibdenita), S (azufre elemental).	42
Figura 18. Fotomicrografías que muestran características morfológicas de las principales fases minerales (a) Asociación entre pirita-azufre (b) Asociación entre calcopirita-pirita-azufre, (c) Partícula de molibdenita libre, la principal característica es su brillo y la distinción de la superficie corrugada.	43
Figura 19. Resultados de liberación/asociación de partículas de pirita con azufre elemental y asociaciones ternarias.	44
Figura 20. Gráfico de liberación/asociación de partículas de calcopirita con azufre elemental y asociaciones ternarias.	45
Figura 21. Fotomicrografías que muestran asociaciones ternarias y cuaternarias. (a) Se observa una asociación ternaria entre azufre-pirita-galena en la fracción +105 μm . (b) Se observa una asociación cuaternaria entre pirita-molibdenita-azufre-calcopirita en la fracción +53 μm .	46
Figura 22. Tomas panorámicas de fotomicrografías obtenidas para las 4 fracciones de tamaño utilizadas para el análisis modal. (a). Fracción de +05 μm . (b). Fracción de -105 +53 μm . (c). Fracción de -53 +37 μm . (d). Fracción de -37 μm .	46
Figura 23. Resultados de liberación/asociación de partículas de molibdenita con diferentes fases minerales. Py (pirita), S (azufre), Mo (molibdenita), Gng (ganga), Ccp (calcopirita).	48
Figura 24. Asociación crustiforme entre molibdenita y material de ganga. Las líneas blanca y amarilla representan el tamaño aproximado de las partículas.	48
Figura 25. Fotomicrografía que muestra el tamaño de la fracción correspondiente a molibdenita (25 μm) en comparación con la totalidad de la partícula de diversas fases asociadas.	49
Figura 26(a). Pulpa mineral en vaso de precipitados después del acondicionamiento sin modificar el pH. (b) Pruebas de microflotación sin modificar el pH.	50

Figura 27(a). Pulpa mineral en vaso de precipitados después del acondicionamiento con modificación de pH. (b). Pruebas de microflotación en donde se modificó el pH.	51
Figura 28. Cinética de remoción de azufre mediante lixiviación con solución 0.5M de Na ₂ S + 0.5M NaOH a 60 °C, velocidad de agitación de 300 rpm y 5% de sólidos.	55
Figura 29. Efecto del porcentaje de sólidos en la remoción de azufre del compuesto RL1 mediante lixiviación con solución de Na ₂ S + NaOH.	56
Figura 30. Residuo sólido (a) y licor de lixiviación (b) generados en el proceso de remoción de azufre del RL1 mediante lixiviación con Na ₂ S y NaOH.	57
Figura 31. Análisis de tamaño de partícula del RL2.	58
Figura 32. Comparación de difractogramas obtenidos para los compósito RL1 (antes de remoción de azufre, DRX superior) y compósito RL2 (después de remoción de azufre, DRX inferior). Py (pirita), Ccp (calcopirita), Mo (molibdenita), Esf (esfalerita), S (azufre elemental).	60
Figura 33. Comparativo de la distribución de las principales especies en los compósitos RL1 y RL2. (a) Distribución del contenido de molibdeno en función del tamaño de partícula. (b) Distribución del contenido de cobre en función del tamaño de partícula. (c). Distribución del contenido de hierro pirítico en función del tamaño de partícula.	62
Figura 34. Fotomicrografía panorámica del compósito RL2 donde puede observarse la ausencia de azufre elemental y una importante liberación de partículas.	63
Figura 35. Comparación visual de la pulpa obtenida con (derecha) y sin (izquierda) una etapa de floculación.	65
Figura 36. Recuperación de las principales especies en función del pH, utilizando óxido de calcio como modificador.	68
Figura 37. Recuperación de las principales especies en función del pH, utilizando hidróxido de sodio como modificador.	68

Figura 38. Recuperación de las principales especies en función del pH, utilizando silicato de sodio como modificador.	69
Figura 39. Saturación de óxido de calcio alcanzando un pH de 12.5.	69
Figura 40. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación del colector (XIP).	71
Figura 41. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación del colector (keroseno).	71
Figura 42. Recuperación de las principales especies en función del pH utilizando XIP (200 g/t) como colector.	72
Figura 43. Recuperación de las principales especies en función del pH utilizando XIBS (50 g/t) como colector.	73
Figura 44. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación del colector keroseno (75 g/t) como colector.	73
Figura 45. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación de cianuro de sodio utilizando XIP (200 g/t) a pH 12.	74
Figura 46. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación de cianuro de sodio utilizando XIBS (50 g/t) a pH 12.	75
Figura 47. Esquema utilizado para las pruebas exploratorias de flotación.	77
Figura 48. Esquema utilizado para las pruebas de flotación.	79
Figura 49. Esquema utilizado para las pruebas de flotación donde se aplicaron etapas de limpia para observar el comportamiento de la molibdenita.	81
Figura 50. Esquema propuesto para la obtención del concentrado Cu/Mo.	83
Figura 51. Difractograma obtenido por DRX del compuesto generado. Ccp (calcopirita), Py (pirita), Mo (molibdenita), Esf (esfalerita), Qu (cuarzo), Mu (muscovita).	85
Figura 52. Distribución de las principales especies químicas en el compuesto Cu/Mo.	86
Figura 53. Fotomicrografía panorámica del compuesto Cu/Mo.	87
Figura 54. Esquema propuesto para el tratamiento de los residuos sólidos generados en el proceso de lixiviación de concentrado de cobre.	88

Figura A1. Representación gráfica para la homogenización del mineral.	97
Figura A2. Representación gráfica para la formación de la torta.	98
Figura A3. Representación gráfica para el método de muestreo por cuarteo.	100
Figura A4. Representación gráfica del encapsulamiento de residuo mineral.	101
Figura A5. Representación gráfica de una probeta después del proceso de desbaste y pulido.	102
Figura A6. Esquema del tubo Hallimond utilizado para pruebas de microflotación.	104
Figura A7. Esquema de la celda de flotación de laboratorio.	106
Figura A8. Movimiento utilizado para la remoción de la cama de espuma.	106

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos químicos y dosificaciones óptimas para la recuperación del azufre de residuos sólidos, generados en la lixiviación de concentrado de cobre (Lin, 2003).	21
Tabla 2. Reactivos químicos utilizados.	30
Tabla 3. Resultados de análisis químico del compósito RL1.	39
Tabla 4. Distribución de las principales especies químicas del compósito RL1 por fracciones de tamaño.	40
Tabla 5. Tamaños de partículas de molibdenita en función de la fracción analizada.	47
Tabla 6. Resultados de pruebas de microflotación para remoción de azufre elemental.	52
Tabla 7. Efecto de las condiciones experimentales en la remoción de azufre, mediante lixiviación con soluciones de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio.	54
Tabla 8. Condiciones óptimas para la remoción de azufre del compósito RL1.	56
Tabla 9. Análisis químicos de residuos sólidos y solución de lixiviación	59
Tabla 10. Análisis granulométrico de las especies de mayor relevancia en el compósito RL2	61
Tabla 11. Resultados de flotabilidad natural de especies minerales en el RL2.	64
Tabla 12. Resultados de flotación de molibdenita con una etapa de floculación de partículas.	66
Tabla 13. Efecto del colector empleado en la recuperación de especies minerales en pruebas de flotación a un pH de 12.	70
Tabla 14. Parámetros a evaluar en las pruebas de flotación en banco.	76
Tabla 15. Condiciones y resultados para las pruebas de flotación sin utilizar cianuro de sodio a pH de 12 y 100 g/t de MIBC.	78

Tabla 16. Reconstrucción mineralógica de las principales fases minerales presentes en los concentrados de las pruebas de flotación sin utilizar cianuro de sodio.	78
Tabla 17. Condiciones experimentales y resultados obtenidos en pruebas de flotación utilizando cianuro de sodio a pH de 12 y 100 g/t de MIBC.	80
Tabla 18. Reconstrucción mineralógica de las principales fases minerales presentes en los concentrados de las pruebas de flotación utilizando cianuro de sodio.	80
Tabla 19. Condiciones y resultados para las pruebas de flotación utilizando 4 etapas de flotación.	82
Tabla 20. Reconstrucción mineralógica de las principales fases minerales presentes en los concentrados de las pruebas de flotación utilizando cuatro etapas de flotación.	82
Figura 21. Resultados de análisis químico del compuesto Cu/Mo.	84
Figura 22. Análisis granulométrico de las especies de mayor relevancia en el compuesto Cu/Mo.	86

Introducción.

En las últimas décadas, la importancia del tratamiento de residuos se ha incrementado de manera exponencial, no solo en relación a los residuos generados por la industria, sino también a los que se generan por actividades domésticas; lo anterior con un enfoque ecológico donde uno de los principales principios es el reciclaje, que tiene como objetivo principal el aprovechamiento integral de los recursos explotados.

En procesos de lixiviación es común generar cantidades importantes de residuos sólidos, que en función de la composición que presenten, pueden ser considerados para su disposición como desecho o como posible fuente secundaria de valores. En el primer caso, es de especial relevancia evaluar la facilidad de disposición del residuo, en función del contenido de especies consideradas de riesgo por su toxicidad; mientras que en el segundo caso se pueden tener valores metálicos de importancia económica que hagan atractivo su tratamiento para la recuperación de los mismos.

A pesar del bajo contenido que se puede tener de un metal de interés en un determinado material, los procesos para su obtención se han optimizado de tal manera, que es posible recuperarlo aún y cuando el contenido sea menor del 1% e inclusive si está presente en tan solo algunos gramos por cada tonelada de material.

En el caso particular de los procesos de lixiviación de sulfuros de cobre, el residuo sólido generalmente contiene azufre y/o sulfatos, en función de las condiciones oxidantes del proceso de lixiviación. La lixiviación ácida oxidativa de concentrados de cobre generalmente produce un residuo con contenido de azufre, sulfuros no reaccionados (pirita, calcopirita, molibdenita, etc), valores como oro y plata e impurezas de plomo, arsénico y antimonio (Halfyard y Hawboldt, 2011).

Lo anterior, es un incentivo para el tratamiento de residuos obtenidos en procesos de lixiviación de concentrados sulfurosos de cobre para la concentración de metales de valor, tales como el molibdeno y la plata.

El presente estudio tiene origen en un proceso que se desarrolló para la extracción de cobre a partir de concentrados de cobre (López, 2012), en donde se encontró que la molibdenita presente en el concentrado, no era susceptible de lixivarse (Cárdenas, 2014) y formaba parte del residuo final. Debido a que dicho proceso se encuentra en proceso de patente y por restricciones de confidencialidad, no se abunda sobre el mismo, pero se puede mencionar que ha sido optimizado a un nivel

que permite obtener más de un 90% de extracción de cobre (Guerrero, 2016) y un residuo en el que se tiene 29.6% de azufre elemental, 51.4% de pirita, 0.15% de molibdenita, entre otros. En este proceso se ha encontrado además que la molibdenita presente en el concentrado no sufre ninguna alteración, y que se mantiene como material no reaccionado en el residuo sólido.

Estos resultados generaron interés por recuperar algunos de los valores presentes en dicho residuo de lixiviación, de manera particular la molibdenita, para lo cual se ha considerado un esquema de concentración de este mineral vía flotación. No obstante, el alto contenido de azufre en el residuo, representa una problemática para este propósito, por lo que el presente estudio incluye una evaluación de la remoción de azufre como una etapa previa a la concentración de molibdenita. La remoción de azufre es además relevante porque la presencia de azufre también complica la posible recuperación de otros valores presentes en el residuo como la plata y oro (Halfyard y col., 2011), aunque la recuperación de estas especies no forma parte de los objetivos del presente estudio.

1. Antecedentes sobre remoción de azufre y flotación selectiva de molibdenita

1.1. Remoción de azufre de residuos sólidos de lixiviación

Los residuos de lixiviación considerados en este trabajo pueden contener valores típicos de hasta 29% de azufre elemental, por lo que es un aspecto a considerar previo a la etapa de concentración de molibdeno. Lo anterior, debido a la hidrofobicidad natural del azufre elemental, que podría intervenir en el proceso de flotación de molibdenita y afectar su concentración. Asimismo, también es una limitante cuando se contempla la recuperación de otros valores como oro y plata mediante cianuración, ya que el azufre es un consumidor importante de cianuro (Filmer, 1982).

La problemática que representa la presencia de azufre en residuos de lixiviación, supondría una gran cantidad de estudios orientados a su remoción, sin embargo la literatura disponible sobre este tema es limitada. En una revisión realizada por Halfyard y Hawboldt (2011), se incluyen apenas 29 referencias, las cuales redundan en su mayoría en la aplicación del proceso Sherrit Internacional (Chalkley y col. 1990), el cual es un proceso relacionado con la fusión y filtración de azufre; además indagan en algunas otras metodologías, como la separación de ésta especie por flotación y remoción vía lixiviación con soluciones de sulfuro de amonio y sulfuro de sodio. En este último caso, se han evaluado diferentes sistemas que involucran además la combinación con hidróxido de sodio (Lin y col., 2004).

Entre los aspectos que se reportan como relevantes para la remoción de azufre, se mencionan las interferencias por presencia de mercurio (Chalkley y col., 1993), telurio y selenio (Fluck, 1984; Lin, 1996). En el primer caso, la aplicación de sulfuro de sodio parece resolver tal problemática, dado que el mercurio se disuelve en este medio en la forma de un polisulfuro. En el caso del selenio, se tiene la problemática de que éste es químicamente muy similar al azufre y tiende a sustituir átomos dentro de su estructura de anillo S_8 , formando moléculas del tipo Se_xS_{8-x} (Fluck, 1984). Lin (1996) señala que aunque la diferencia en punto de ebullición del azufre y selenio es significativa (485 y 685 °C, respectivamente), se ha encontrado evidencia de gases con la estructura molecular Se-S, por lo que se propone su extracción mediante solventes como disulfuro de carbono, xileno y tetracloroetileno, los cuales sin embargo son altamente tóxicos.

A continuación, se describen algunos procesos reportados en la literatura, que tal y como se describe en los mismos, pueden ser muy específicos y no necesariamente aplicables bajo cualquier circunstancia. No obstante, proveen información relevante

1.1.1. Remoción mediante destilación

En un estudio realizado por Li y col. (2013), se reporta que el azufre elemental que se encuentra presente en residuos de lixiviación puede ser removido por medio de un sistema de destilación; debido a que el azufre ebulle a una temperatura igual o mayor a 444.6 °C, temperatura a la cual otras especies minerales, tales como silicatos o sulfuros metálicos, se mantienen en forma sólida. Estos autores, realizaron un estudio para la remoción de azufre elemental presente en residuos de lixiviación por medio de destilación bajo condiciones atmosféricas de presión; realizando variaciones tanto de temperatura (desde 430°C hasta 490°C) como de cantidad de material alimentado al proceso. En la figura 1 se muestra el esquema del equipo utilizado. Los resultados que obtuvieron en condiciones óptimas mostraron que se podía remover más de 85% de azufre, y que éste tenía una pureza mayor al 96%.

En estudios posteriores Li y col. (2014), siguieron el mismo principio, pero emplearon un sistema de destilación a vacío (figura 2), con el objetivo de disminuir la energía utilizada para alcanzar los valores de temperatura que se requieren para tener una remoción de azufre del 85%. El rango de temperatura utilizado fue menor al empleado en un estudio previo, el cual fue de 140°C hasta 300°C. En tal estudio se evaluó el impacto que se tiene debido a la cantidad de material que se utiliza, el tamaño de partícula y el área superficial de contacto. La remoción de azufre que se alcanzó fue mayor al 98%, con una pureza de azufre similar a la obtenida por estos autores en trabajos previos (Li y col., 2013).

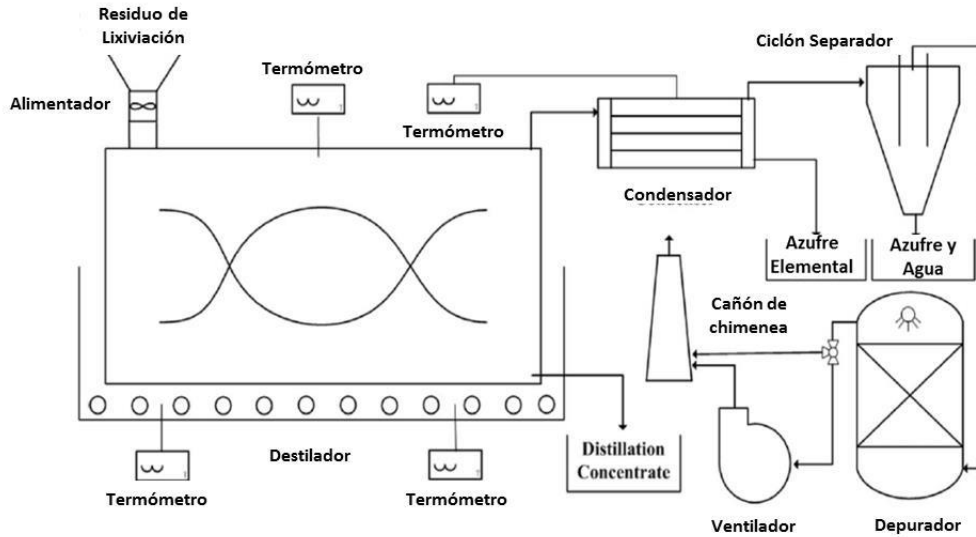


Figura 1. Esquema del sistema de destilación a presión atmosférica utilizado en la remoción de azufre (modificado de Li y col. 2013).

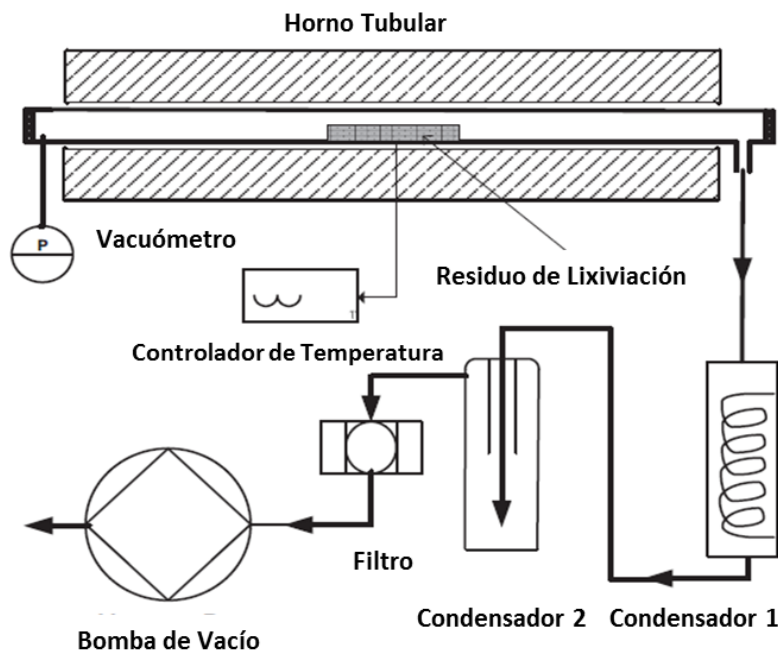


Figura 2. Esquema del sistema de destilación a vacío utilizado en la remoción de azufre (modificado de Li y col. 2014).

Si bien la remoción de azufre en este proceso parece adecuada, tal y como se mencionó anteriormente, estaría condicionada a la ausencia de selenio en el residuo, así como al contenido de oro y plata, para hacer atractivo el tratamiento del residuo mediante un proceso que involucra un consumo significativo de energía.

1.1.2. Remoción mediante extracción usando un fluido supercrítico

Este proceso está basado en el uso de sustancias, generalmente gases, que pueden manejarse en condiciones por encima de la temperatura y presión críticas, correspondientes a un fluido supercrítico. Aunque Hawthorne (1990) explica que los superfluidos no tienen ventajas sobre cualquier otro solvente en términos de solvatación, presentan características de menor viscosidad y difusividad de hasta un orden de magnitud diferente, lo cual trae consigo grandes ventajas en términos de características de transferencia de masa.

En un trabajo de Louie y col. (1993) dirigido a la remoción de azufre presente en carbón, se propuso el uso de un sistema de extracción utilizando como agente extractante un fluido supercrítico compuesto por metanol o una mezcla de metanol-dióxido de carbono (figura 3). Un aspecto fundamental en este proceso, fue establecer las condiciones necesarias para la formación del fluido supercrítico, que condujeron a aplicar una presión de 40.5 MPa y variaciones de temperatura que van desde los 45°C hasta los 110°C. Los resultados alcanzados mediante este proceso, mostraron un porcentaje de recuperación de azufre del 92.0% \pm 5%. Una limitante en este proceso fue que las interacciones entre la alimentación (carbón) y el fluido supercrítico, eran complejas y no del todo conocidas, por lo que esto dificultó la elección del solvente a emplear.

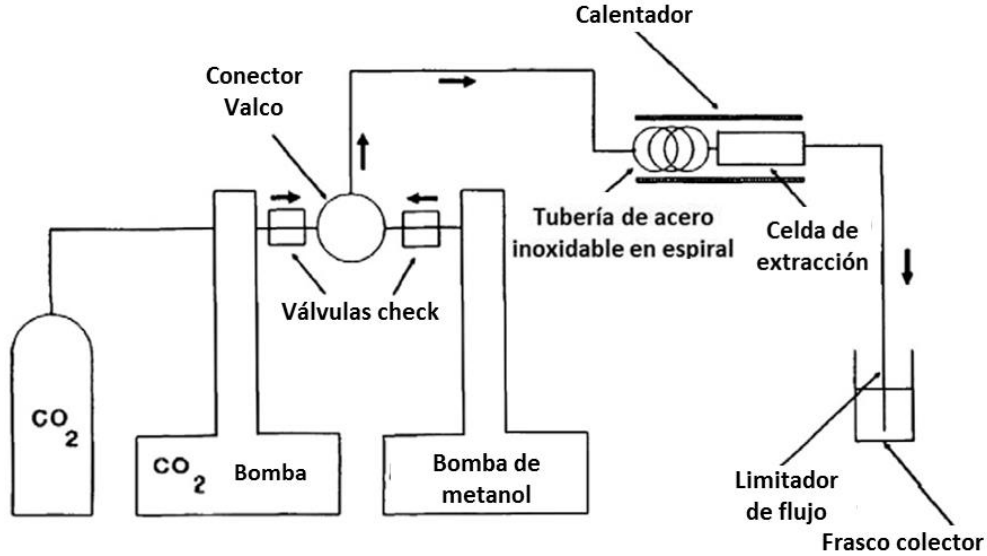
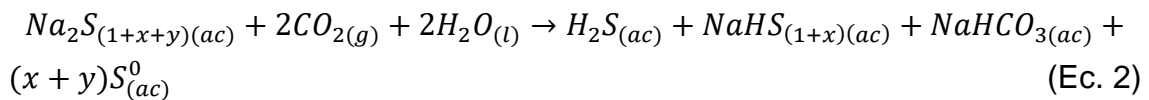
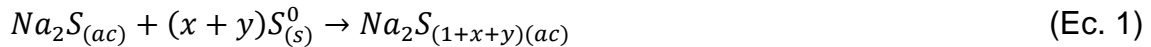
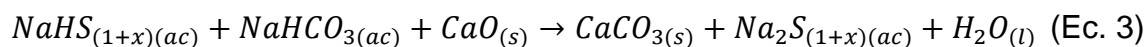


Figura 3. Esquema del sistema utilizado para la extracción de azufre (modificado de Louie y col. 1993).

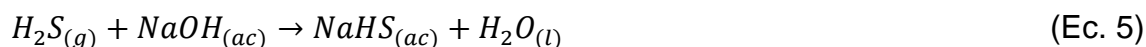
1.1.3. Remoción mediante lixiviación

Se han estudiado diversas maneras de solubilizar al azufre elemental presente en residuos, a través de la formación de una sal soluble. Una de las técnicas más conocidas, propuesta por Olper y col. (2007), es el uso de una solución de sulfuro de sodio para disolver el azufre presente en residuos hidrometalúrgicos con la formación de una solución de polisulfuros (Ec.1); este proceso es seguido por tres etapas subsecuentes que involucran la regeneración del azufre mediante la acidificación del medio con dióxido de carbono (Ec. 2), la regeneración del agente lixivante (Ec. 3) y una última etapa para la regeneración del óxido de calcio utilizado para la etapa de regeneración del agente lixivante por un proceso de tostación (Ec. 4).

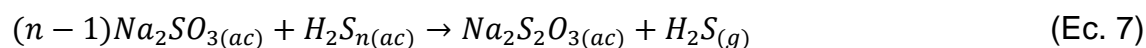
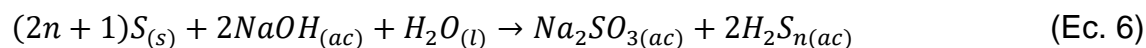




Halfyard y col. (2012) establecieron parámetros experimentales para el uso de éste sistema, y determinaron una relación molar de concentración de 1:2.67 entre el sulfuro de sodio y el azufre elemental para una lixiviación eficiente, destacando que este proceso tiene una limitante por reacción química, por lo que es necesario utilizar una temperatura de 55°C. Estos autores, también establecieron un rango de pH de 7 a 7.2, para la segunda etapa del proceso. Para la tercera etapa del proceso, utilizaron hidróxido de sodio (Ec. 5) para regenerar el sulfuro ácido de sodio (agente lixivante) en lugar de óxido de calcio, reactivo propuesto por Olper y col. (2007).



En un estudio realizado por Lin y col. (2004) en condiciones hidrotermales donde la temperatura era superior al punto de fusión del azufre, establecieron que el medio alcalino favorece la reducción de azufre elemental a través de diversas reacciones químicas. El mecanismo de reacción muestra que el azufre elemental en fase líquida reacciona con el hidróxido de sodio, polisulfuros ácidos y sulfito de sodio (Ec. 6), los cuales, posteriormente reaccionan entre sí hasta la reducción total del polisulfuro ácido a ácido sulfhídrico (Ec. 7).



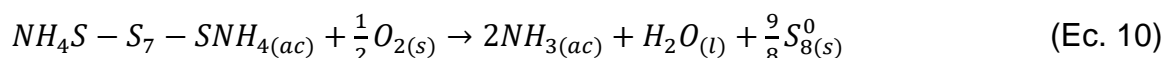
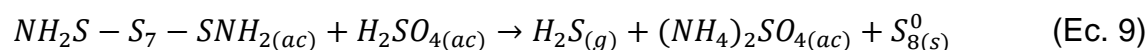
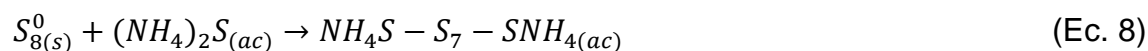
En uno de los primeros estudios de lixiviación de azufre elemental con sulfuro de sodio (Hartler y col., 1967), se encontró que la velocidad de disolución del azufre, bajo condiciones alcalinas, está influenciada en mayor proporción por el área específica de las partículas de azufre, y en menor proporción por la transferencia de masa. No obstante, los autores del estudio consideraron que puede tenerse un control por reacción química, y que el proceso está limitado por la presencia o ausencia de iones de polisulfuro.

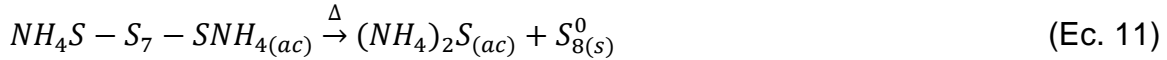
Otro resultado relevante en el estudio de Halfyard y col. (2012) fue la observación de que la temperatura no tiene un impacto en la remoción de azufre, pero sí en cuanto a la presencia de impurezas en el residuo sólido.

Las ventajas del proceso de remoción de azufre con sulfuro de sodio han fortalecido su aplicación a nivel industrial y un ejemplo de esto, es la planta de tratamiento de residuos hidrometalúrgicos de níquel generados por la empresa Vale en Argentina Terranova Canadá (Halfyard y col., 2011; Halfyard y col., 2012).

En un estudio reciente de Wang y col. (2014) aplicado a concentrados de azufre, se confirmó el potencial de aplicación del proceso, y nuevamente se destacó que la temperatura no tiene una influencia significativa.

Previo al uso de sulfuro de sodio, Kunda y col. (1974) habían propuesto la formación de una sal soluble de azufre, mediante el uso de una solución de sulfuro de amonio, el cual da lugar a la formación de un polisulfuro aniónico (Ec. 8), con una subsecuente regeneración del azufre a través de procesos de acidificación (Ec. 9), oxidación (Ec. 10) o un proceso térmico (Ec. 11). Sin embargo, el gran inconveniente de esta metodología, es la baja estabilidad del polisulfuro aniónico, derivado de la incapacidad de controlar el crecimiento de la cadena del mismo (Halfyard y Hawboldt, 2011).





La estequiometría del proceso indica que es necesario mantener una relación molar de amonio-sulfuro de al menos 2:1, con el fin de asegurar la solubilidad del azufre, la cual de acuerdo con experimentos de Kunda y col. (1974) era relativamente rápida. En tales pruebas se incluyeron muestras de aglomerados de azufre con contenido mínimo de sulfuros metálicos sin reaccionar, mineral de azufre natural, y residuos de lixiviación con contenido de azufre, sulfuros metálicos sin reaccionar y óxidos de hierro hidratados. Excepto por este último caso, los resultados demostraron la facilidad de disolución de azufre.

En la figura 4 se presenta un esquema general del diagrama de flujo propuesto para el proceso de lixiviación de azufre con sulfuro de sodio.

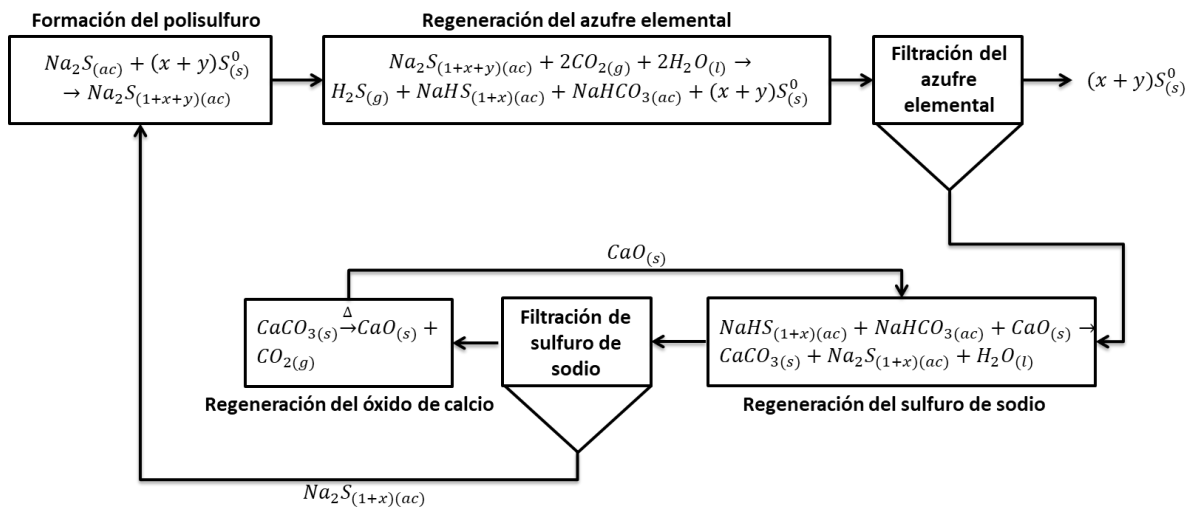


Figura 4. Diagrama de flujo para el proceso de lixiviación de azufre con sulfuro de sodio (modificado de Halfyard y col. 2012).

1.1.4. Remoción mediante flotación

A pesar de que el azufre presenta una alta hidrofobicidad natural (principio fundamental para la flotación con espuma), hay pocos conocimientos aplicados que

han sido reportados en la literatura para su obtención por un proceso de flotación selectiva.

En uno de los pocos estudios reportados, se encuentra un estudio realizado por Lin (2003) aplicado a la separación de azufre de residuos de lixiviación de cobre por medio de una flotación selectiva. Los residuos presentaban un contenido de azufre del 52%. En dicho estudio se utilizó aceite de pino como espumante, y se valoró la dosificación de colectores, dispersantes y modificadores de pH. En el caso de los colectores, solo se valoró la dosificación de keroseno, encontrando que concentraciones de 20 y 40 g/t resultan en recuperaciones del 94% con un grado del 68% y 67%, respectivamente. En este mismo estudio, para determinar efectos de dispersión de pirita se evaluaron el uso de silicato de sodio, lignosulfonato de sodio y el reactivo A-23 de Diamond Shamrock. Lin (2003), solo reportó los resultados obtenidos con el uso del silicato de sodio y argumentó que este reactivo fue el más efectivo, ya que mejoraba el grado del concentrado final, alcanzando grados de 80% y 90% con una dosificación de 50 y 75 g/t respectivamente y una recuperación del 91%.

Asimismo, se reportó el uso de óxido de calcio, hidróxido de sodio y carbonato de calcio como modificadores de pH, pero solo se incluyeron resultados obtenidos con el óxido de calcio que, de acuerdo con el autor, era ligeramente mejor en comparación con los otros dos reactivos, alcanzando una recuperación de azufre elemental del 92% y un grado del 90% a un pH de 4.9. En la tabla 1 se muestran los reactivos químicos y las dosificaciones empleadas que condujeron a los mejores resultados de flotación de azufre en el estudio de Lin (2003).

Tabla 1. Reactivos químicos y dosificaciones óptimas para la recuperación del azufre de residuos sólidos, generados en la lixiviación de concentrado de cobre (Lin, 2003).

Reactivo Químico	Función del reactivo	Dosificación, g/t
Keroseno	Colector	20
Silicato de sodio	Dispersante de pirita	75
Óxido de calcio	Modificador de pH	4.9
Aceite de pino	Espumante	20

1.2. Molibdenita

La molibdenita es la fuente primaria de molibdeno, su recuperación ha sido ampliamente estudiada debido a que el molibdeno es considerado un metal estratégico para la industria del acero, ya que le confiere propiedades termales y mecánicas a dicho material. Este mineral generalmente se encuentra asociado al cobre en depósitos tipo porfíricos (Aydin y Gul, 2016). Sus propiedades físicas favorecen su beneficio a través de procesos de flotación selectiva por espuma; todo esto debido a su alta hidrofobicidad natural, propiedad que algunas especies minerales presentan (grafito, carbón bituminoso, talco, azufre, entre otros).

El cristal de molibdenita (figura 5) consiste en un arreglo atómico hexagonal de molibdeno rodeado por un prisma trigonal de átomos de azufre, como una cama de “sándwiches” enlazados uno a otro, a través de enlaces de Van der Waals. Dentro de los cristales, los átomos de azufre y molibdeno se enlazan fuertemente a través de enlaces covalentes. En la estructura cristalina se pueden distinguir dos tipos de superficies; una formada por átomos de azufre, la cual se origina a través de la ruptura de los enlaces de Van der Waals que mantienen unidas dos camas de “sándwiches”, llamada “cara”, la cual está caracterizada por su baja energía, que permite que la molibdenita tenga buenas propiedades hidrofóbicas (Fuerstenau y Chander 1972, Kelebek 1988, Ornelas y col. 2006, Zanin y col. 2009).

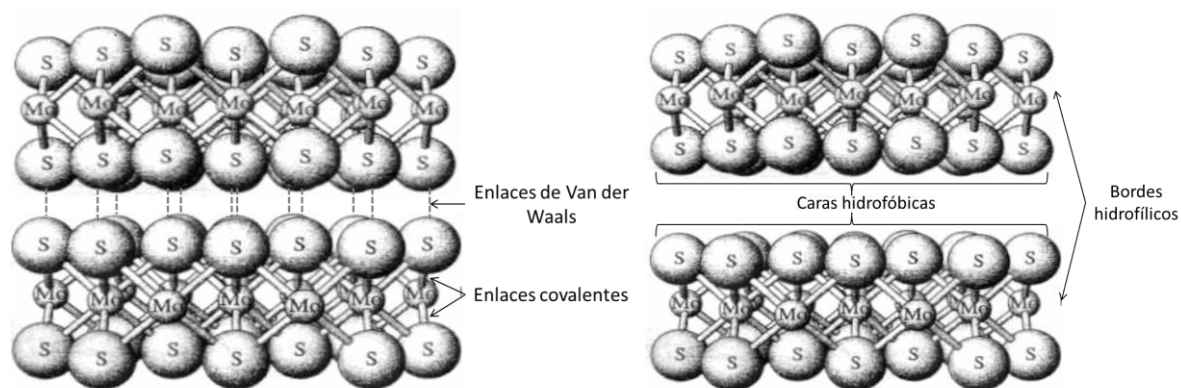


Figura 5. Arreglo atómico de molibdenita (modificado de López y Reyes 2006).

La segunda superficie formada se origina por la ruptura de enlaces covalentes que mantienen unidos los átomos de Mo-S, a la cual se le llama “borde” (Ornelas y col. 2006). Esta superficie es químicamente activa con el agua debido a la ruptura del

enlace covalente, dando como resultado la formación de molibdatos, tales como HMoO_4^- y MoO_4^{2-} , especies que proporcionan características hidrofílicas (Fuerstenau y Chander, 1972).

Los sulfuros de cobre suelen asociarse a la molibdenita, y en el caso de operaciones localizadas en el norte de México, es una práctica común realizar una separación de estos minerales para obtener concentrados de cobre y molibdeno, aunque en ambos casos esta separación no es completa, de ahí que los concentrados de cobre lleguen a presentar contenidos de hasta 0.054% de molibdeno (Guerrero 2016).

1.2.1. Concentración de molibdenita

Aproximadamente el 50% de la producción mundial de molibdenita se obtiene como un producto secundario de menas de cobre/molibdeno, y el proceso convencional de concentración involucra dos etapas. En la primera etapa se realiza una flotación tipo “bulk” con la finalidad de extraer la mayor cantidad de especies sulfurosas de cobre (calcopirita, calcosita) y molibdeno (molibdenita), para separarlas de la ganga presente en la pulpa, comúnmente pirita y cuarzos. En la segunda etapa de este proceso de concentración, se realiza una depresión de los sulfuros de cobre y se aprovechan las características hidrofóbicas de la molibdenita para separarla por flotación.

Para la primera etapa de concentración de molibdenita es común el uso de óxido de calcio para controlar el pH, xantatos como colectores primarios y secundarios de cobre/molibdeno; la selección del espumante puede variar debido principalmente a la presencia de minerales arcillosos, siendo común el uso de una mezcla de diversos espumantes a base de alcohol (Srdjan y col. 2007). En la segunda etapa es común utilizar algunos colectores a base de ésteres de xantato e incluso hidrocarburos como el diésel, keroseno, aceite transformado o aceite solar (Castro y Mayta 1994; CYTEC 2010; Tingshu y col. 2011; Yang y col. 2014).

A pesar de la hidrofobicidad natural que presentan los cristales de molibdenita hay algunos factores derivados de la morfología del cristal que afectan su flotabilidad. López y col. (2006) destacan que la morfología de la cara (zona hidrofóbica) del cristal de la molibdenita está constituida de manera heterogénea por microcristales con microbordes y microcaras; lo cual determina que las caras de partículas de molibdenita presenten áreas hidrófilas e hidrófobas. De acuerdo con Fuerstenau y Chander (1972), la carga eléctrica del potencial zeta se debe a la formación de

molibdatos en el borde del cristal (HMoO_4^- y MoO_4^{2-}), los cuales proporcionan el carácter negativo del mismo; no obstante, esto puede alterarse al utilizar óxido de calcio para modificar el pH de la pulpa, debido a la adsorción de iones hidroxocomplejo de calcio (CaOH^+) sobre los bordes del cristal, afectando en buena proporción la magnitud del potencial zeta de la molibdenita, que por ende altera la interacción del colector con la zona activa del cristal, alterando la recuperación por flotación de esta especie (Figura 6).

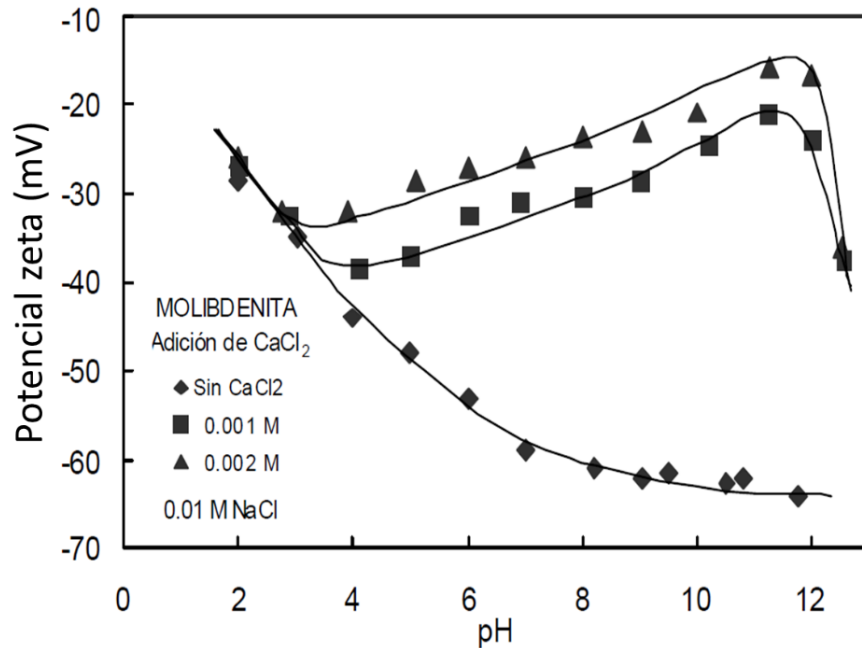


Figura 6. Efectos en el potencial Z en función del pH por variaciones en la concentración de iones calcio (modificado de López y col. 2006).

Dejando a un lado el efecto que ejercen los iones calcio sobre el cristal de molibdenita, Fuerstenau y Chander (1972 y 1974), encontraron una correlación entre la recuperación de esta especie en función del pH (Figura 7). Zhou (2010) relaciona este efecto con una repulsión eléctrica entre las partículas y las burbujas generadas en la celda, lo cual se traduce a una menor recuperación en este tipo de procesos.

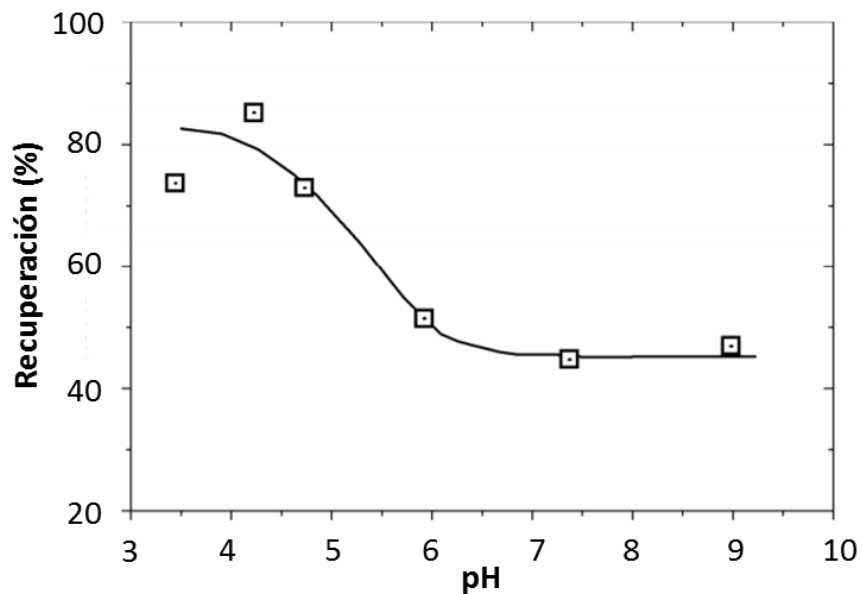


Figura 7. Recuperación de molibdenita en función del pH (modificado de Fuerstenau y Chander 1972)

Otro efecto adverso ocasionado por la morfología del cristal, es la baja flotabilidad de partículas pequeñas (figura 8). Esto se debe a la disminución en la relación cara/borde, que por ende disminuye la hidrofobicidad natural del cristal (Aydin y Gul 2016; Jiangang y col 2012; Ornelas y col. 2006; Song y col. 2012).

Diversos autores (Fuerstenau y Chander 1972; Hoover y Malhotra 1976; López 1980; Raghavan y Hsu 1984) han estudiado el potencial zeta de los cristales de molibdenita, con diferentes tamaños de partícula, obteniendo resultados diferentes entre cada uno de ellos. Los resultados de dichos trabajos se resumen en la figura 9. Aunque los resultados son diferentes entre cada uno de los autores, se puede destacar la misma tendencia, donde al incrementarse el valor de pH disminuye el valor del potencial zeta.

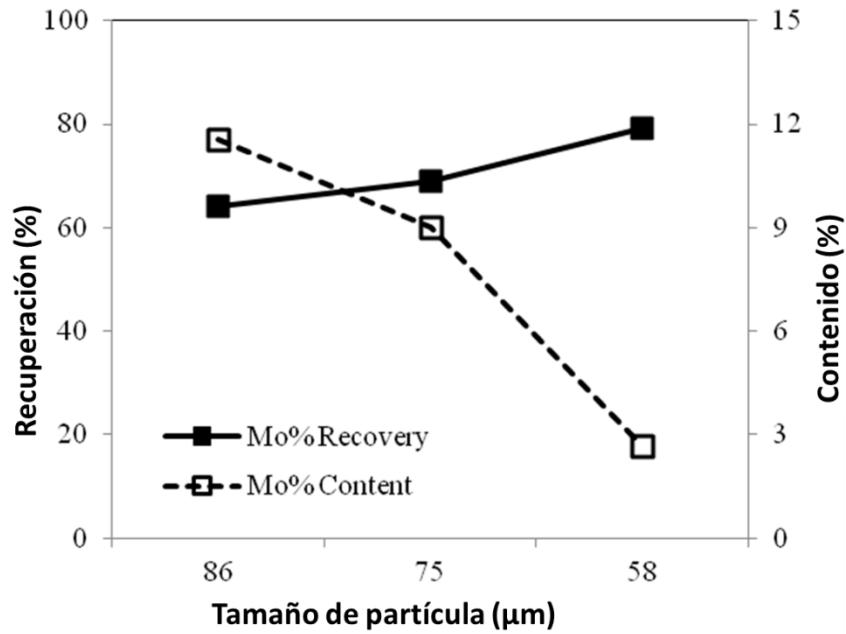


Figura 8. Recuperación de molibdenita en función del tamaño de partícula (modificado de Aydın y Gul 2016).

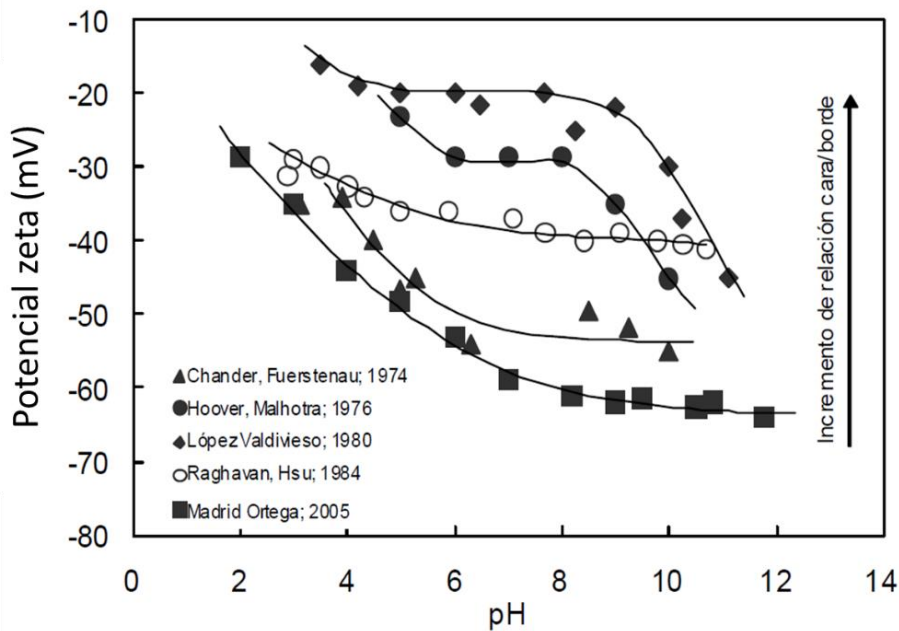


Figura 9. Potencial zeta en función del pH reportado por diversos autores (modificado de López y col. 2006).

Pese a los inconvenientes que pueden presentarse en el proceso de flotación, diversos autores han estudiado la manera de contrarrestar los efectos negativos derivados de la morfología del mineral. Siguiendo este objetivo Park y Jeón (2010) y Whan-zhong y col. (2010), evaluaron el uso de distintos modificadores de pH con la finalidad de proponer un modificador diferente al óxido de calcio, que no interfiera en la adsorción del colector sobre la molibdenita.

Asimismo, se reportan trabajos (Song y col. 2012, Jiangang y col 2012), en los que se ha evaluado la aplicación de una etapa de aglomeración con hidrocarburos previa a la etapa de flotación selectiva, con la finalidad de aglomerar partículas finas y contrarrestar la afinidad de éstas por el medio acuoso.

En este trabajo, se han considerado los resultados descritos anteriormente para la definición de un esquema químico que produzca la mayor eficiencia de concentración de molibdenita. La selección del esquema para la flotación de molibdenita es sumamente relevante, y para ello se deben considerar, tanto las características morfológicas de la especie de interés, como las de especies minerales catalogadas como impurezas.

Con base en la revisión realizada y las condiciones involucradas en las diversas metodologías utilizadas para la remoción de azufre, se ha descartado el uso de sistemas que requieren el suministro de cantidades considerables de energía para lograr una remoción eficiente. Dentro de estas consideraciones se encuentran los sistemas de destilación propuestos por Li y col. (2013 y 2014), en el cual se requieren temperaturas por arriba de 400°C a condiciones de presión atmosféricas, o en su defecto un sistema a -0.1 MPa de presión y una temperatura de 200°C; así como el sistema de extracción estudiado por Louie y col. (1993), donde se necesitan condiciones de 40.5 MPa, además del uso de metanol.

Por lo que para la etapa previa de remoción de azufre se consideró evaluar el sistema de flotación de azufre, así como el sistema de lixiviación con sulfuro de sodio. A partir de una caracterización química y mineralógica del residuo generado en las pruebas de remoción de azufre, se estableció un esquema de flotación selectiva para la concentración de molibdenita, que con base en la revisión bibliográfica apuntó hacia la evaluación del efecto de distintos reactivos químicos clasificados como modificadores de pH, colectores de cobre/molibdeno, depresores de pirita, e incluso la aplicación de una etapa de aglomeración.

Hipótesis

El azufre presente en los residuos de lixiviación es la impureza de mayor relevancia debido a sus características de flotabilidad similares a las de molibdenita, por lo que su remoción previa al proceso de flotación de molibdenita es fundamental para la aplicación de un esquema convencional de concentración de molibdeno.

Objetivo general

Establecer una metodología para el tratamiento de un residuo sólido de lixiviación de concentrado de cobre, que permita la recuperación de molibdenita contenida en el mismo.

Objetivos específicos

- Generar un compósito de residuo sólido de lixiviación con un contenido menor al 3% de cobre.
- Evaluar procesos de remoción de azufre como etapa previa a la flotación de molibdenita.
- Evaluar los esquemas químicos que permitan la concentración de molibdenita.
- Evaluar el esquema establecido para la concentración de molibdenita a una escala nivel banco.

2. Sistema experimental y metodología de pruebas

En la figura 10 se ejemplifica la metodología general empleada en este proyecto.

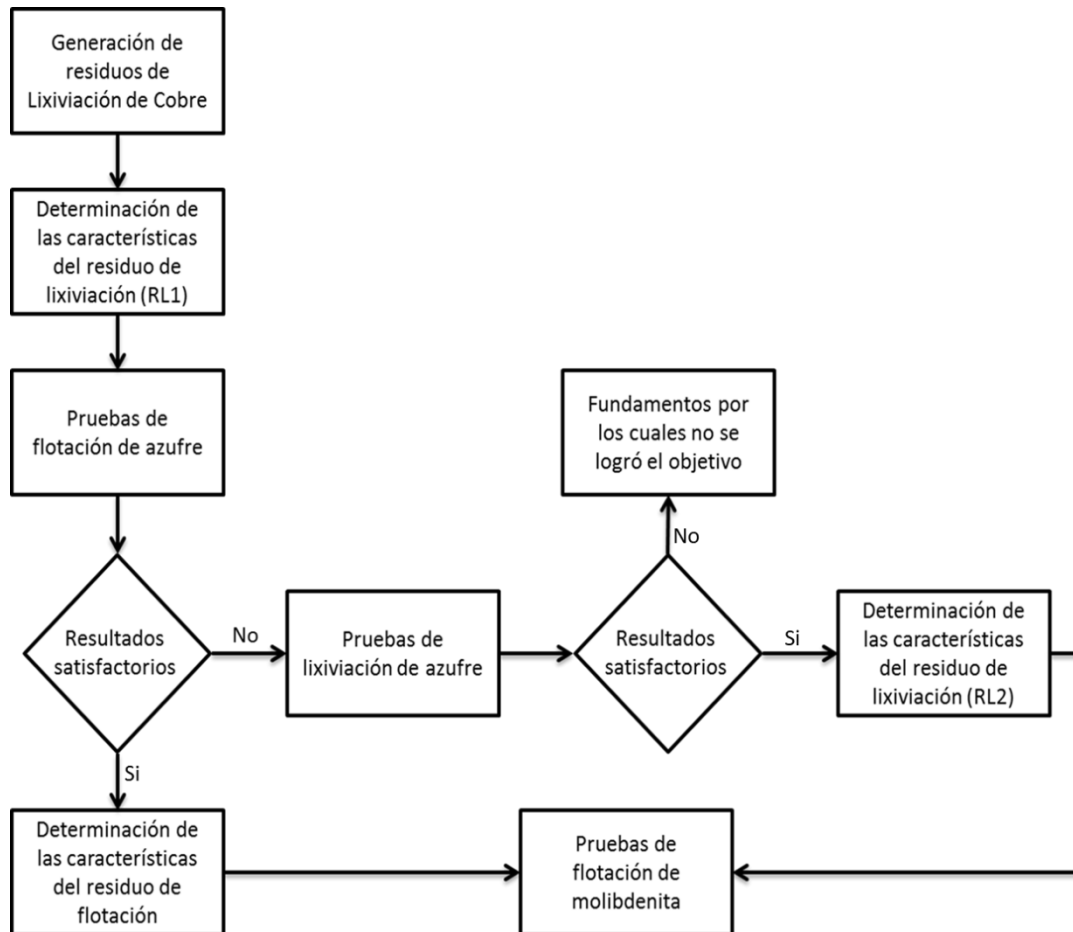


Figura 10. Secuencia experimental propuesta en el proyecto

2.1. Materiales empleados en la experimentación

2.1.1. Residuos de lixiviación

Los residuos de lixiviación utilizados en la experimentación fueron generados con la metodología propuesta por Guerrero (2016). El mineral utilizado para la generación de residuos fue obtenido de la unidad minera “La Caridad”, perteneciente a la

empresa Grupo México. Dicha unidad está ubicada cerca de la cresta de Sierra Juriquipa, a 15 km al sureste del poblado de Nacozari, Sonora, México.

2.1.2. Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados para las pruebas experimentales y análisis químicos fueron de grado analítico a excepción de los reactivos utilizados como colectores en la etapa de flotación de los cuales se desconoce su pureza. En la Tabla 2 se muestran los reactivos químicos utilizados. Las soluciones fueron preparadas usando agua destilada, con la concentración requerida de acuerdo con el tipo de análisis.

Tabla 2. Reactivos químicos utilizados

Reactivo químico	Fórmula	Marca
Sulfuro de sodio	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fermont
Hidróxido de sodio	NaOH	Fermont
Óxido de calcio	CaO	J. T. Baker
Metasilicato de sodio	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Jalmek
Xantato Isopropílico de Sodio	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCSNa}$	Alkemin
Xantato Butílico de Sodio	$(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{OCSSNa}$	Alkemin
Keroseno	Hydrocarburo	Adydsa
Cianuro de sodio	NaCN	Fermont
Aerofroth 70	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH}$	CYTEC
Ácido clorhídrico	HCl	Fermont
Ácido nítrico	HNO_3	Fermont
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Fermont
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Fermont
Bisulfuro de carbono	CS_2	Fermont

2.2. Homogenización y muestreo

Previo a cualquier análisis o experimentación, se homogenizó el residuo de lixiviación para obtener muestras representativas. Se consideró el método de homogenización por “tapeteo” ya que éste es el más adecuado con respecto a la

cantidad de mineral que se tiene. Una vez que se homogenizó el mineral, se prosiguió con el muestreo con el método de cuarteo que se encuentra descrito en el apéndice A1.

2.3. Análisis químico.

Las muestras de concentrado, residuos sólidos de lixiviación, así como los productos obtenidos en las pruebas de remoción de azufre y concentración de molibdenita fueron sometidas a un proceso de digestión siguiendo el procedimiento incluido en el apéndice A2. Las soluciones obtenidas posteriormente a la digestión, fueron analizadas mediante un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer Analyst modelo 3110 para la cuantificación principalmente de los elementos: molibdeno, cobre, hierro, zinc, plomo, arsénico, antimonio, bismuto y selenio.

Para conocer las concentraciones de azufre total y azufre elemental en los residuos sólidos iniciales, y en los residuos sólidos obtenidos en las etapas de remoción de azufre, se utilizaron dos métodos de análisis gravimétrico que pueden ser consultados en los apéndices A3 y A4.

En el caso de hierro pirítico, se calculó el contenido de calcopirita, relacionándolo con el porcentaje de hierro correspondiente a la misma y se restó del porcentaje de hierro total.

2.4. Análisis granulométrico

Con la finalidad de conocer el tamaño de partículas de los residuos sólidos de lixiviación generados en cada etapa, se realizó un análisis granulométrico, en el cual, las muestras se tamizaron en seco por medio de un Ro-Tap de la marca W. S. Tyler modelo RX-29, clasificándolas por tamaño utilizando las mallas 50, 100, 140, 200, 270, y 400. Finalmente, el peso de sólidos retenidos en cada malla fue registrado y graficado contra el tamaño de partícula.

2.5. Análisis de difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron análisis de difracción de rayos X de los residuos de lixiviación de cobre y de cada uno de los residuos obtenidos a partir de cada una de las etapas de remoción de azufre y de concentración de molibdeno, lo anterior, con la finalidad de conocer las principales especies que los constituyen; además de conocer si el azufre elemental presente en los residuos de lixiviación de cobre se encuentra en forma cristalina o amorfa. Para este análisis, se tomaron muestras de 5 g de cada etapa y se molieron a un tamaño menor a 37 μm , posteriormente se enviaron al laboratorio de difracción de rayos X para ser analizadas. Para este análisis se empleó un Difractómetro de la marca Bruker modelo D8 Advance que cuenta con un detector denominado ojo de lince®. Para el análisis de señales detectadas se utilizó la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD) versión 2015.

2.6. Metodología del análisis modal

El análisis modal permite determinar las características principales de los residuos utilizados como materia prima lo cual consistió en identificar la manera en que se disponen las fases minerales presentes, así como su tamaño de partícula, principales asociaciones e intercrecimiento entre estas especies. Este estudio se realizó en cada una de las muestras obtenidas en las diferentes etapas; dividiendo en cuatro rangos de tamaño de partículas y preparando cada una de las muestras de manera adecuada para su análisis (apéndice A5). Para este estudio fue utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Phillips modelo XL-30 acoplado a un detector de electrones retrodispersados de la marca EDAX modelo NEW XL30 y un detector de rayos X por longitud de onda marca Microspec modelo WDX-400 (apéndice A6).

El detector de electrones retrodispersados sirve para la identificación de diferentes fases minerales a través de una escala de grises; por otra parte, el detector de rayos X se utilizó para realizar un análisis químico de la partícula observada y determinar la fase mineral a la cual correspondía.

2.7. Metodología de pruebas de micro flotación para la remoción de azufre

Las pruebas de microflotación consisten en evaluar un proceso de flotación selectiva, con la ventaja de utilizar una menor cantidad tanto de muestra mineral (1 a 3 g) como de reactivos químicos, en comparación con la técnica de flotación en una celda estándar de laboratorio, donde el mínimo de mineral que puede utilizarse es de 100 g para un porcentaje de sólidos del 10%. Sin embargo, la microflotación es típicamente aplicada a muestras puras de mineral, y no se considera que refleje apropiadamente las condiciones de flotación industrial, ya que no es posible, por ejemplo, hacer uso de espumantes (Klasen y Makrusov, 1963). Pese a esto, se consideró su aplicación en este trabajo debido a las limitaciones de la cantidad generada de muestra problema que se tenían (4 Kg). Asimismo, como ventajas de esta técnica se tiene el uso de nitrógeno para crear la burbuja en la cual las partículas minerales se adhieren para llegar a la superficie, con lo cual se evita la oxidación superficial de las fases minerales presentes en la pulpa por acción del aire, el cual es típicamente utilizado en pruebas de flotación en una celda estándar de laboratorio.

Para estas pruebas se utilizó un tubo Hallimond y como esquema químico se consideró uno similar al propuesto por Lin (2003), para lo cual se utilizó keroseno como colector y ácido sulfúrico como modificador de pH. La preparación del keroseno para su uso en las pruebas de microflotación puede consultarse en el apéndice A7. Para la formación de burbujas se utilizó nitrógeno regulando su inyección a través de un flujómetro, esto con la finalidad de no oxidar la superficie del mineral. Para mantener una agitación constante dentro de la celda se utilizó una parrilla de agitación magnética. Un procedimiento más detallado de estas pruebas puede consultarse en el apéndice A8.

En la figura 11 se muestra el sistema utilizado para las pruebas de micro-flotación.

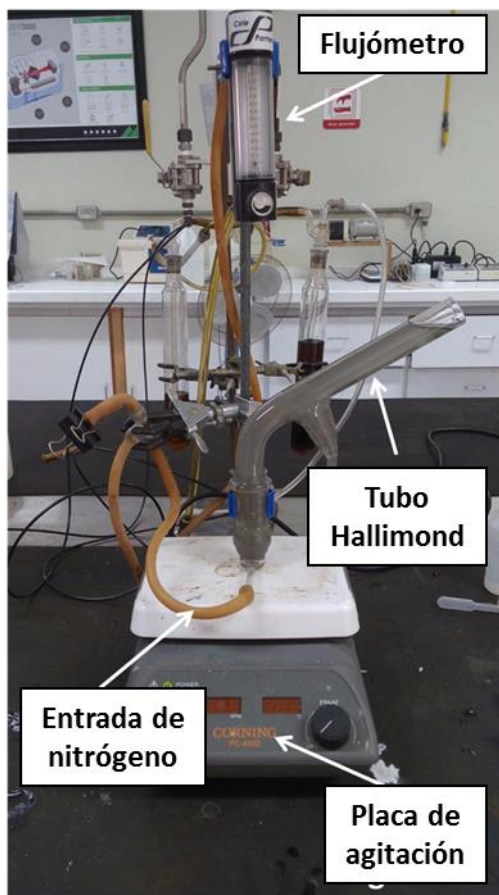


Figura 11. Fotografía que muestra el sistema experimental para pruebas de microflotación.

2.8. Metodología de pruebas de lixiviación para la remoción de azufre

Para estas pruebas se utilizaron soluciones con diferentes concentraciones de sulfuro de sodio, en presencia o ausencia de hidróxido de sodio. Las pruebas se realizaron en un vaso de precipitados de 250 mL con un agitador de hélice de 3 palas de flujo axial acoplado a un agitador de turbina tipo Rushton, tanto los agitadores como la flecha eran de acero inoxidable, y se acoplaron a un agitador mecánico marca IKA modelo RW16; para controlar la temperatura en el sistema se utilizó una parrilla de calentamiento marca Corning modelo PC-420D.

En la figura 12 se muestra el sistema utilizado para las pruebas de lixiviación.

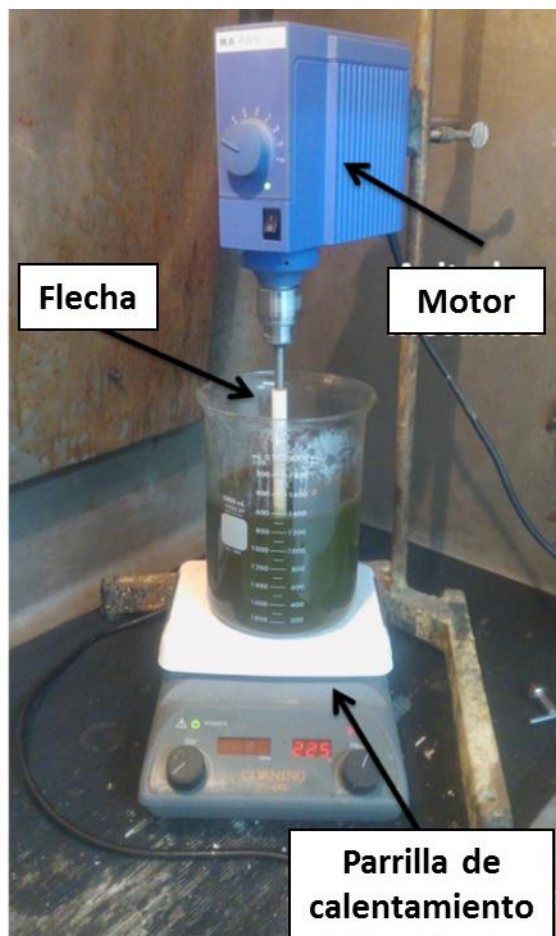


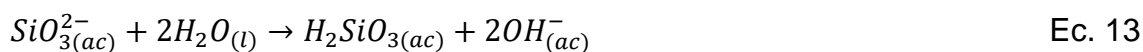
Figura 12. Fotografía del sistema de lixiviación de azufre.

2.9. Metodología para la concentración de molibdenita

Para la etapa de concentración de molibdenita por flotación se consideraron dos alternativas, una flotación selectiva estándar y una flotación selectiva con una etapa previa de aglomeración de partículas. Como se mencionó anteriormente, el proceso convencional es realizar una flotación de cobre-molibdeno y posteriormente una etapa de separación entre las especies minerales de estos dos elementos, por lo que se utilizaron reactivos químicos que pueden promover tales procesos.

Para ambas alternativas, se utilizó un tubo Hallimond similar al utilizado en las pruebas para flotación de azufre (Figura 11). En estas pruebas se varió el uso y dosificación de los colectores: xantato isopropílico de sodio (XIP), xantato isobutílico de sodio (XIBS) y keroseno. Como depresor de pirita se utilizó cianuro de sodio y como modificadores de pH, óxido de calcio, hidróxido de sodio y silicato de sodio.

Cabe destacar que el silicato de sodio en procesos de flotación se utiliza comúnmente como un dispersante de minerales de ganga (Aydin y Gul, 2016; He y col., 2011; Park y Jeon, 2010; Whan-zhong y col. 2009), pero esta especie por tener la característica de ser una sal alcalina, al disociarse en agua (ec. 12), el ión silicato tiende a tomar iones hidrógeno de la molécula de agua, provocando la descomposición y liberación de iones hidroxilo (ec. 13), incrementando el pH del medio.



En el caso particular del sistema de flotación con aglomeración de partículas, la etapa de acondicionamiento para la generación de la emulsión usada como aglomerante, se realizó utilizando un vaso de precipitados como reactor y un sistema de agitación similar al utilizado en el proceso de lixiviación de azufre (figura 12). Con base en lo descrito por Song y col. (2012) y Jiangang y col. (2012), se preparó una emulsión de keroseno, y se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 1000 rpm, por un tiempo de 8 minutos, utilizando un gramo de residuo obtenido en las pruebas de lixiviación de azufre. Posteriormente esta mezcla se trasvasó a la celda de flotación y se prosiguió con una metodología similar a la flotación selectiva estándar para concentrar molibdenita.

La evaluación a mayor escala del esquema químico obtenido en pruebas de microflotación se realizó en una celda de laboratorio de la marca Denver modelo D12. Un procedimiento más detallado de estas pruebas puede consultarse en el apéndice A9. En la figura 13 se muestra una fotografía de la celda Denver utilizada.



Figura 13. Fotografía de la celda de flotación utilizada.

3. Generación y caracterización mineralógica del compuesto RL1

3.1. Generación de residuos de lixiviación (muestra problema)

El residuo de lixiviación objeto del presente estudio, fue obtenido siguiendo el proceso desarrollado por Guerrero (2016) para lixiviación de concentrados de cobre. Es importante hacer notar que había una expectativa original de contar con muestras de residuos generados por la evaluación a nivel piloto del proceso de lixiviación, lo cual sin embargo no fue posible concretar. Así entonces, fue necesario realizar una serie de pruebas de lixiviación batch, que permitieron generar 4 kg de residuo sólido con el cual se produjo un compuesto, denominado compuesto RL1. El tiempo para la producción de dicho compuesto fue de aproximadamente 4 meses, lo cual impuso sin lugar a duda, una seria limitante debido a que fue la muestra total disponible para todo el estudio. No obstante, la serie de 23 pruebas de lixiviación permitió hacer una valoración del proceso de lixiviación de concentrados de cobre, en cuanto a reproducibilidad de resultados, lo cual, permitió validar el desempeño de extracción de cobre, que se encuentra en valores de 94% con una desviación estándar de ± 0.21 ; obteniendo un residuo con un contenido de 2.59% de cobre, lo cual está dentro de la meta establecida en este trabajo.

3.2. Caracterización mineralógica del residuo de lixiviación

Se realizó análisis químico del compuesto RL1, y los resultados se resumen en la tabla 3. De acuerdo con dicho análisis el contenido mayoritario corresponde a azufre (28.86%) y aunque en menor proporción, el contenido de molibdeno (0.088%) es suficiente para considerar su recuperación, bajo la consideración de que al remover el azufre, este porcentaje se incrementa y que la alimentación típica en procesos de flotación de molibdenita es de 0.18% (Aydin y Gul, 2016).

Debido a que el azufre presenta propiedades de flotabilidad similares a la molibdenita, poder separar a este sulfuro es función de lograr la remoción del azufre como una primera etapa. En la figura 14 se presenta una fotografía del compuesto RL1, en el cual se pueden apreciar algunas partículas de gran tamaño, que con base en los análisis granulométricos y microscópicos que se muestran posteriormente, se determinó que este fenómeno se debe a la aglomeración de partículas de sulfuro no reaccionado con el azufre elemental.

Tabla 3. Resultados de análisis químico del compuesto RL1

Ensayes (%)									
S	Mo	Cu	Fe	Zn	As	Pb	Se	Bi	Sb
28.86	0.088	2.59	22.2	0.126	0.046	0.017	-	-	0.017



Figura 14. Compósito RL1 de residuos obtenidos en pruebas de lixiviación de concentrados de cobre

Asimismo, debe tenerse en cuenta el alto contenido de hierro (~22.2%), del cual una parte minoritaria, forma parte de los cristales de calcopirita que no fueron afectadas por el tratamiento de lixiviación. Asimismo, la alta concentración de hierro en el residuo es un indicador de un importante contenido de pirita, que puede ser un obstáculo en el proceso de limpieza del producto final.

Derivado del análisis granulométrico se calculó un D_{80} de ~500 μm (figura 15), el cual es mayor en comparación con el D_{80} de las partículas antes del proceso de lixiviación de cobre, el cual es de ~76 μm ; lo cual indica que hay un incremento del 557.9% en tamaño. Lo anterior, se sugiere es debido a una deposición de azufre elemental sobre los sulfuros metálicos sin reaccionar, como se confirma más adelante con el análisis mediante microscopía electrónica de barrido.

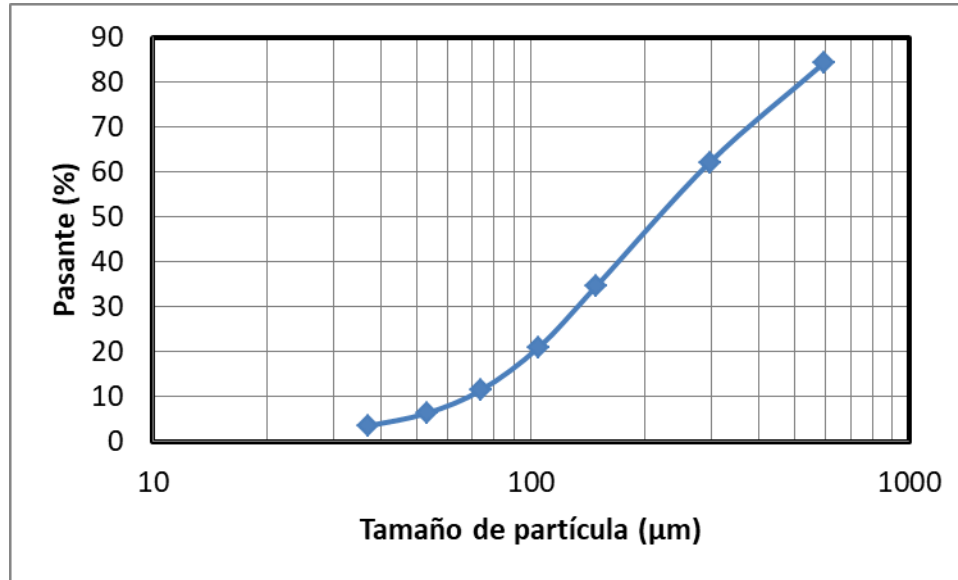


Figura 15. Análisis granulométrico del compuesto RL1.

Derivado de los pesos obtenidos en el análisis granulométrico del compuesto RL1 se realizaron análisis químicos para conocer la distribución de las principales especies presentes en función al tamaño de partícula. Los resultados se resumen en la tabla 4 y en la figura 16. Para tener un conocimiento más detallado de las características granulométricas del RL1 (anexo A10).

Tabla 4. Distribución de las principales especies químicas del compuesto RL1 por fracciones de tamaño.

Fracción (µm)	Peso (%)	Ensayes (%)				Retenido (%)			
		Mo	Cu	Fe (Py)	S	Mo	Cu	Fe (Py)	S
+595	15.6	0.06	2.67	19.75	36.90	13.7	16.1	15.3	18.5
-595 +297	22.2	0.06	2.67	19.75	36.90	33.1	39.0	37.0	44.7
-297 +149	27.5	0.06	2.60	23.32	32.08	58.8	66.7	68.8	73.0
-149 +105	13.6	0.07	2.50	21.30	30.20	72.7	79.7	83.2	86.1
-105 +74	9.5	0.07	3.08	19.09	19.26	82.1	91.0	92.2	92.0
-74 +53	5.2	0.08	2.96	14.60	12.04	88.1	96.9	96.0	94.0
-53 +37	2.9	0.09	1.78	12.54	11.22	91.9	98.9	97.8	95.0
-37	3.5	0.16	0.83	12.97	44.50	100	100	100	100
	Ley calculada	0.07	2.59	20.17	31.22				

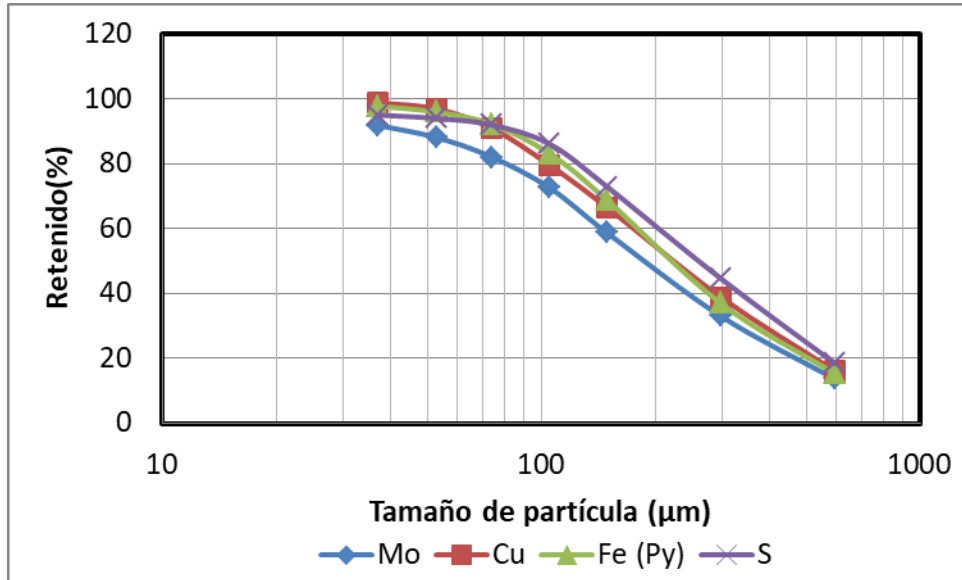


Figura 16. Distribución de las principales especies químicas del compuesto RL1 por fracciones de tamaño.

De acuerdo con la figura 16, no solo es evidente que el mayor porcentaje de los cuatro principales elementos (72.7% de azufre, 68.8% de hierro pirítico, 66.7% de cobre y 58.8% de molibdeno) se encuentra en fracciones de tamaño mayores a 149 µm, sino que hay una cierta similitud entre la relación de distribución de las 4 especies principales, lo cual puede atribuirse a una aglomeración de distintas especies por acción del azufre.

Mediante un análisis por DRX (figura 17), se encontró que el azufre presente en el compuesto posee una forma cristalina. Asimismo, se observó una cantidad importante de pirita, la cual de acuerdo con dicho difractograma es la principal especie de hierro presente en el compuesto RL1. A pesar del bajo contenido de molibdeno, la señal correspondiente a molibdenita en el difractograma alcanza a ser detectable, esto debido a su cristalinidad. Los picos no etiquetados corresponden a cuarzo y muscovita, que son las principales especies de ganga en el compuesto RL1.

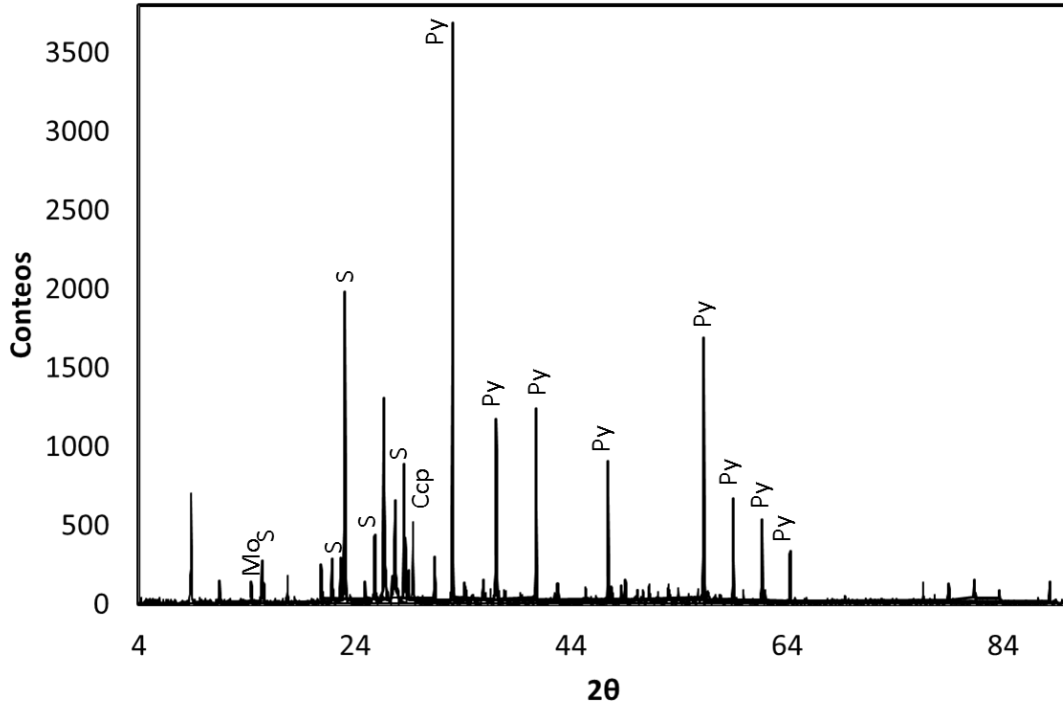


Figura 17. Difractograma obtenido por DRX del compuesto RL1. Py (pirita), Ccp (calcopirita), Mo (molibdenita), S (azufre elemental)

Para facilitar el análisis de muestras de los siete grupos de tamaño que se obtuvieron en el análisis granulométrico, se redujeron a solo cuatro grupos, correspondientes a tamaños de partículas de +105, -105 +53, -53 +37, -37 μm . Las cuatro agrupaciones se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB), en la modalidad de electrones retrodispersados (BSE de sus siglas en inglés para backscattered electrons).

Para posteriores referencias y que pueda ser visible la distinción entre las principales fases minerales del compuesto RL1, en la figura 18 se muestran imágenes donde se presentan las características de la molibdenita, calcopirita, pirita y azufre.

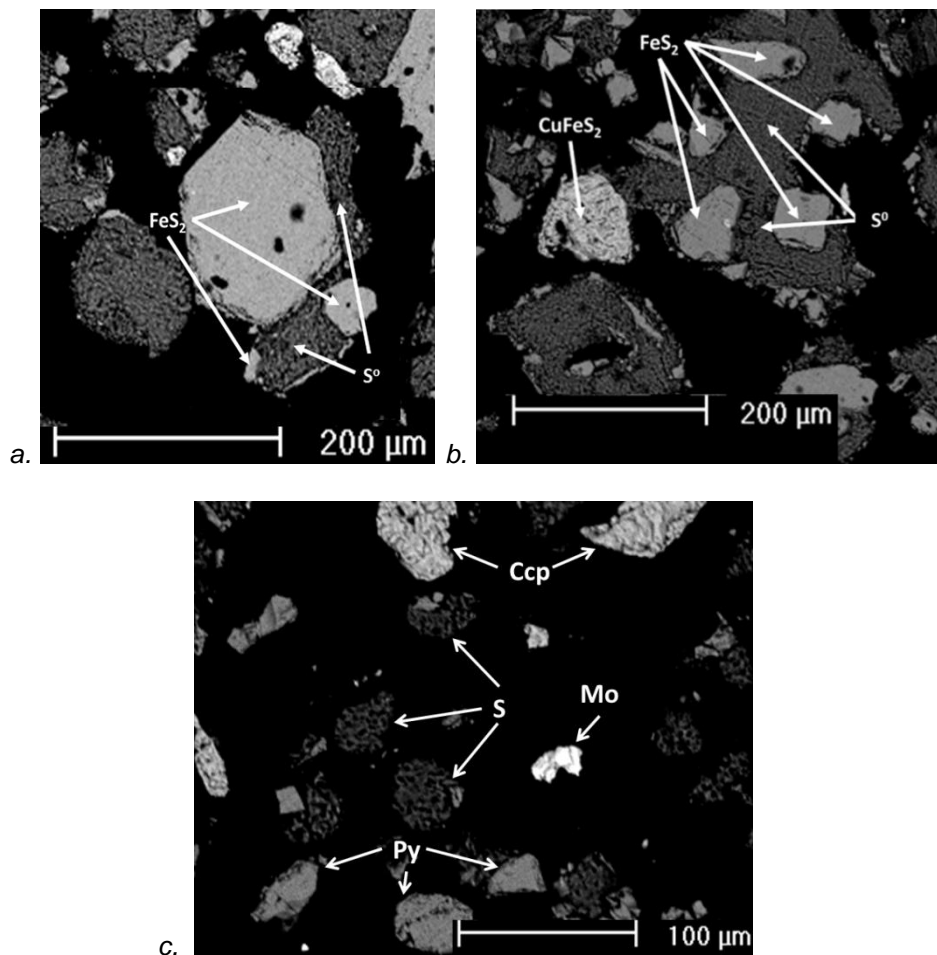


Figura 18. Fotomicrográficas que muestran características morfológicas de las principales fases minerales (a) Asociación entre pirita-azufre (b) Asociación entre calcopirita-pirita-azufre, (c) Partícula de molibdenita libre, la principal característica es su brillo y la distinción de la superficie corrugada.

En la figura 18a se muestra una asociación entre azufre y pirita, que como ya se mencionó da lugar al incremento en tamaño de partículas, ya que se observan aglomerados de partículas de estos minerales. Las características morfológicas de la pirita, es que presenta una superficie lisa y con un color grisáceo, en cambio el azufre se presenta en una coloración más oscura y con una superficie rugosa. En la figura 18b se muestra una asociación terciaria entre pirita, calcopirita y azufre; las características distintivas de la fase de calcopirita es que presenta una superficie irregular y de mayor brillo al de la pirita. En la figura 18c se muestra una partícula de molibdenita, en la cual se destaca su brillo, en comparación con la superficie de las demás especies minerales, y la ausencia de azufre elemental.

Con la finalidad de conocer las liberaciones y asociaciones de partículas, se realizó un análisis modal utilizando la técnica de conteo de partículas. Cabe destacar, que durante las observaciones en el microscopio electrónico de barrido no se encontró un número considerable de asociaciones entre fases minerales de interés con fases minerales de ganga. En las figuras 19 y 20, se presentan las principales asociaciones de calcopirita y pirita en el compuesto RL1. En cuanto a las asociaciones ternarias para ambos casos, se tiene la asociación de calcopirita-pirita-azufre. En estos gráficos no se hace referencia a la asociación entre estas dos fases minerales con molibdenita

Como se observa, en la figura 19, en fracciones mayores a 37 μm , más del 50% de las partículas de pirita se encuentran asociadas a azufre elemental, destacando que la asociación de pirita con azufre no es equitativa, sino que el azufre engloba a varias partículas de pirita; mientras que para la fracción de menor tamaño (-37 μm) más del 70% de pirita se encuentra libre.

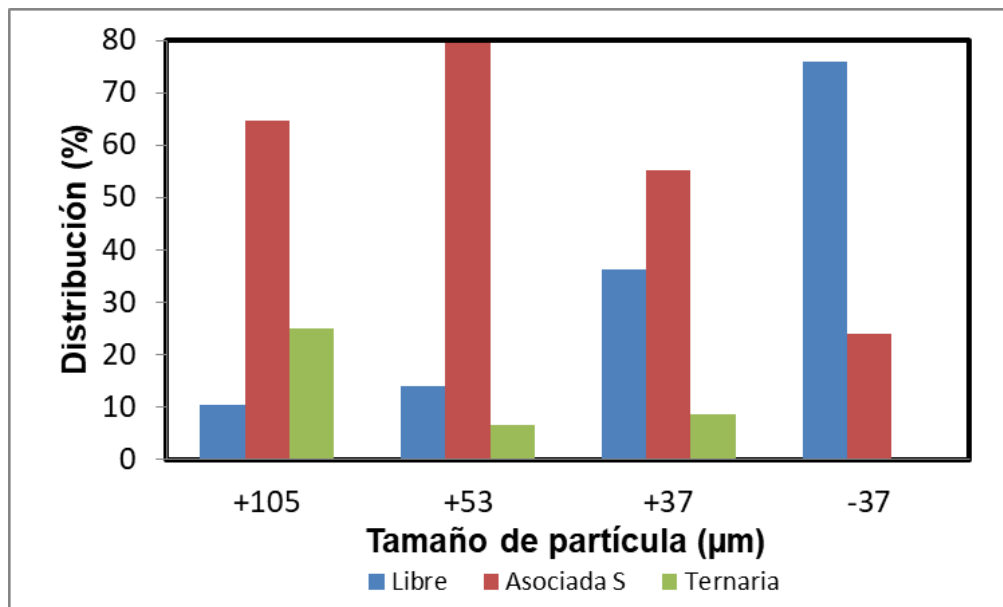


Figura 19. Resultados de liberación/asociación de partículas de pirita con azufre elemental y asociaciones ternarias.

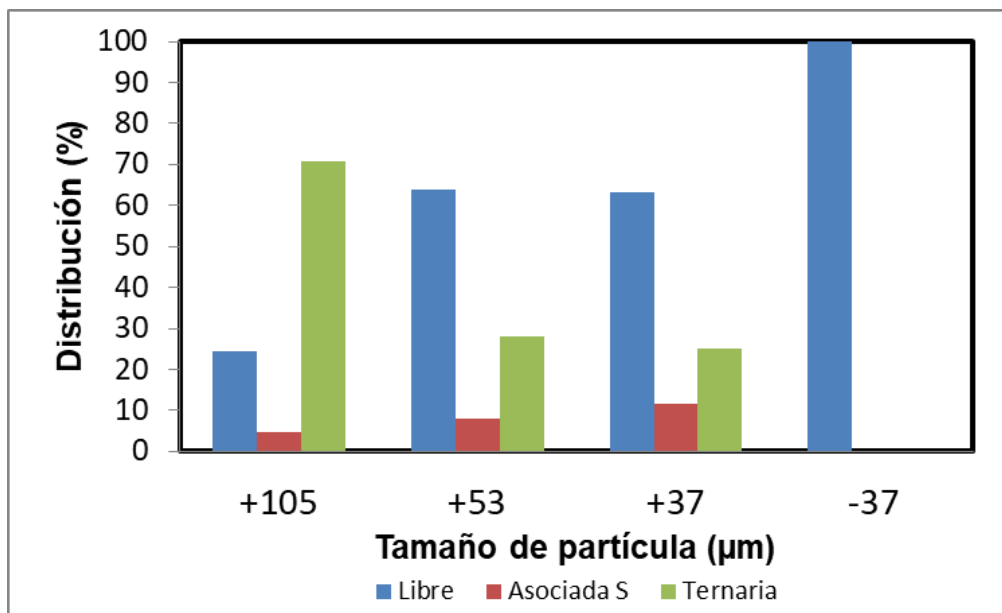


Figura 20. Gráfico de liberación/asociación de partículas de calcopirita con azufre elemental y asociaciones ternarias.

En la figura 20 se observa que en las fracciones de +105, +53 y +37 µm, de partículas de calcopirita, hay un bajo porcentaje de asociaciones binarias con azufre elemental; mientras que en asociaciones ternarias se incrementa el porcentaje de partículas asociadas involucrando a pirita y azufre elemental. En la fracción de menor tamaño (-37 µm), el 100% de las partículas de calcopirita se encuentran libres.

Los resultados anteriores pueden indicarnos que hay un proceso de nucleación del azufre presente en el medio lixivante, donde la deposición de esta especie es preferente sobre partículas de pirita; como puede observarse en la figura 20, hay un bajo porcentaje de asociaciones binarias hacia azufre, pero en las asociaciones ternarias donde se involucra la fase de pirita, se incrementa este porcentaje en gran medida. El incremento de la deposición de azufre, en función del tiempo, permite la aglomeración de distintas fases minerales en una sola unidad.

Al igual que el análisis de liberación, las observaciones en el MEB fueron cruciales para poder revelar este fenómeno de aglomeración. En la figura 21, puede observarse la aglomeración de diversas fases minerales siendo el azufre elemental la fase aglomerante. En la figura 22 se presentan tomas panorámicas de las cuatro fracciones de tamaño, donde se observa que para las fracciones de 105 µm, y 53 µm la fase de azufre elemental aglomera partículas de diferentes especies, por lo cual aparentan ser partículas de mayor tamaño.

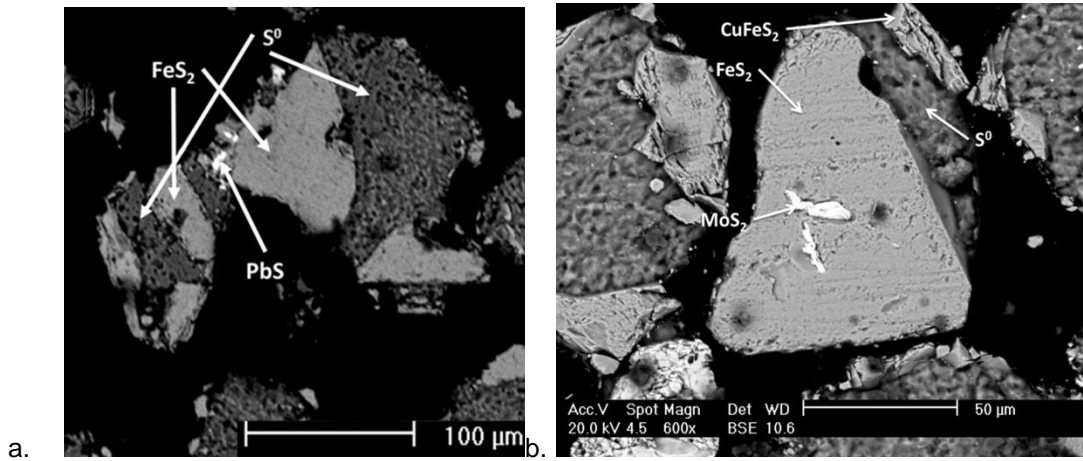


Figura 21. Fotomicrografías que muestran asociaciones ternarias y cuaternarias. (a) Se observa una asociación ternaria entre azufre-pirita-galena en la fracción +105 μm (b) Se observa una asociación cuaternaria entre pirita-molibdenita-azufre-calcopirita en la fracción +53 μm .

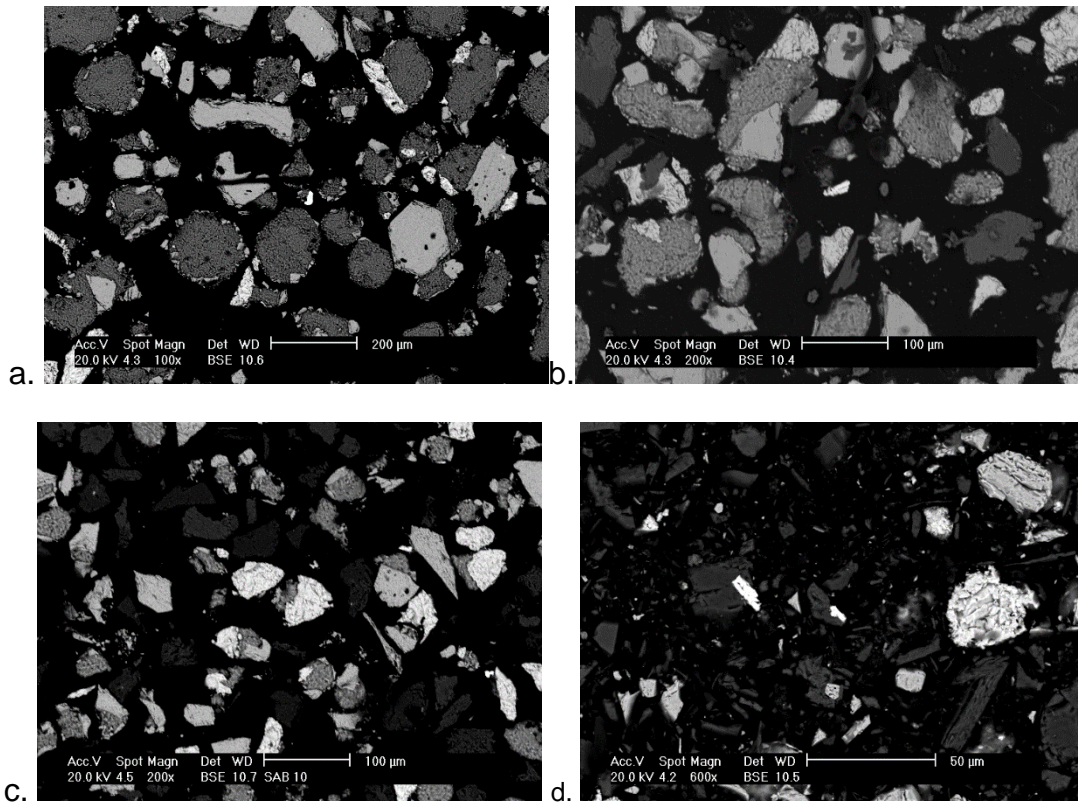


Figura 22. Tomas panorámicas de fotomicrografías obtenidas para las 4 fracciones de tamaño utilizadas para el análisis modal. (a). Fracción de +105 μm (b). Fracción de -105 +53 μm (c). Fracción de -53 +37 μm (d). Fracción de -37 μm .

Por otra parte, de las observaciones en el MEB en referencia a las partículas de molibdenita, se destaca el tamaño de las partículas, que en su totalidad es menor a 40 μm , llegando a tener tamaños de hasta 3 μm como partículas libres (Tabla 5). Este tamaño de partícula se clasifica como ultrafino y puede ser un factor limitante, esto se debe a que al disminuir el tamaño del cristal de molibdenita, también se disminuye la relación cara/borde, aumentando la relación de la parte hidrofílica del cristal en comparación con la parte hidrofóbica, y por ende, disminuye su hidrofobicidad natural (Fuerstenau y Chander 1972, Kelebek 1988, Ornelas y col. 2006, Zanin y col. 2009). Lo anterior, representaría un problema en un proceso de flotación al aplicar una metodología estándar, sin importar la alta hidrofobicidad natural que caracteriza a esta fase mineral.

Tabla 5. Tamaños de partículas de molibdenita en función de la fracción analizada.

Fracciones de tamaño (μm)	Distribución (%)
+40 -31	11.8
+31 -21	29.4
+21 -11	41.2
-11	17.6
	100

Las partículas libres de molibdenita solo representan el 41.2%, mientras que en el otro 58.8% se tienen asociaciones binarias, ternarias y hasta cuaternarias (figura 23), donde principalmente se tienen intercrecimientos simples y oclusiones, aunque se han logrado identificar intercrecimientos crustiformes (Figura 24). A pesar de que se tienen asociaciones ternarias y cuaternarias donde se involucra el azufre elemental, este suele estar asociado a pirita, pero sin tener un enlace directo a la fase de molibdenita (figura 25).

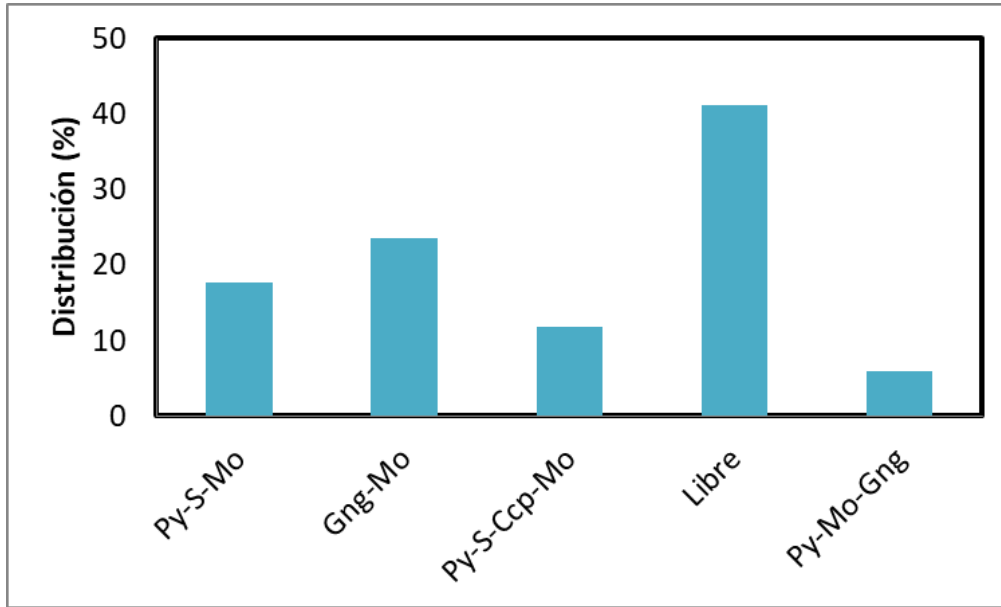


Figura 23. Resultados de liberación/asociación de partículas de molibdenita con diferentes fases minerales. Py (pirita), S (azufre), Mo (molibdenita), Gng (ganga), Ccp (calcopirita)

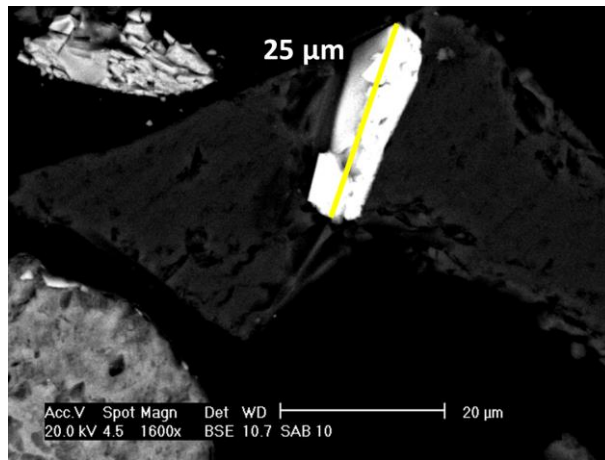


Figura 24. Asociación crustiforme entre molibdenita y material de ganga. Las líneas blanca y amarilla representan el tamaño aproximado de las partículas.

A pesar de que se tienen partículas asociadas de hasta 120 μm , donde la molibdenita es uno de los constituyentes, la proporción correspondiente a las partículas de molibdenita es minoritaria (figura 25).

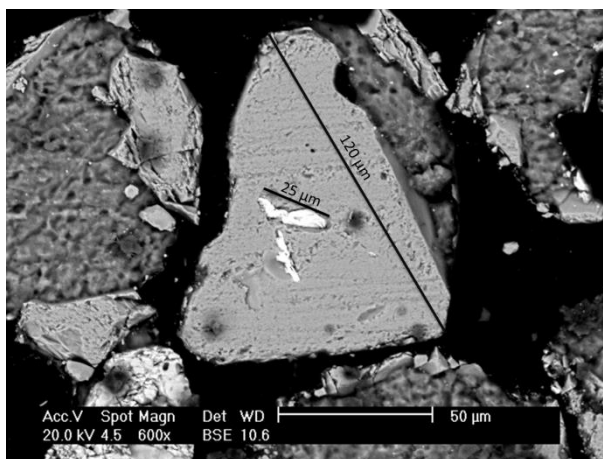


Figura 25. Fotomicrografía que muestra el tamaño de la fracción correspondiente a molibdenita ($25 \mu\text{m}$) en comparación con la totalidad de la partícula de diversas fases asociadas.

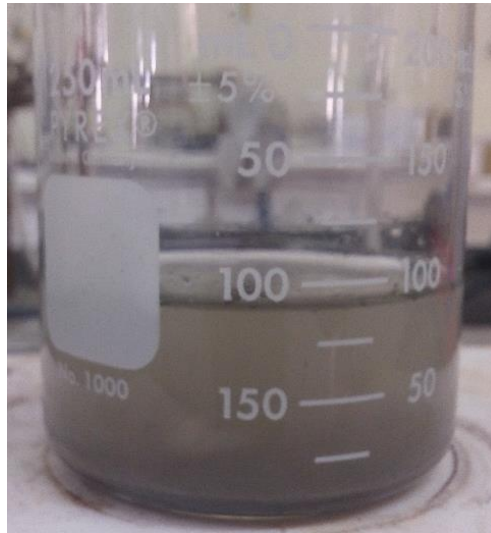
De acuerdo con estas observaciones para el compuesto RL1, no solamente el azufre elemental puede interferir con el proceso de recuperación de molibdenita, sino que el tamaño de partícula de molibdenita es un factor relevante para su concentración, además del alto contenido de pirita.

Otro resultado relevante, obtenido a partir de los análisis microscópicos, es que no se observaron partículas de ganga asociadas con el azufre elemental, en ninguna de las 4 fracciones de tamaño analizadas. Por lo que, con base en estos resultados, se consideró evaluar un proceso de flotación y de lixiviación para la remoción de azufre elemental.

Tomando en cuenta que la fase mineral de pirita se asocia principalmente al azufre elemental, el proceso de flotación podría permitir la separación de estas dos especies, que para el objetivo de este proyecto son consideradas impurezas, con respecto a la fase de interés (molibdenita). Aunque esto podría conllevar a que las especies de cobre y molibdeno también puedan ser separadas en este proceso; en el caso de las especies de cobre debido a las asociaciones ternarias, y por parte de la molibdenita, dadas sus características de flotabilidad tan similares a las de azufre elemental.

4. Pruebas de remoción de azufre del compuesto RL1 mediante flotación

Se realizaron pruebas de flotación para la separación del azufre presente en el compuesto RL1, aprovechando la hidrofobicidad natural de esta especie. El proceso probó ser problemático, debido a la alta suspensión de partículas en el medio acuoso, lo cual se atribuyó a la presencia del azufre elemental en partículas finas. Lo anterior, causó que la decantación de la pulpa posterior al acondicionamiento con los reactivos químicos no fuera eficiente y por consiguiente que en el tubo Hallimond no se tuviera un comportamiento adecuado (figura 26). Debido a este fenómeno, no se pudo evaluar la flotabilidad del RL1 al pH natural de 2.34.



a.



b.

Figura 26(a). Pulpa mineral en vaso de precipitados después del acondicionamiento sin modificar el pH. (b) Pruebas de microflotación sin modificar el pH.

Con la finalidad de sustentar esta metodología se prosiguió con el acondicionamiento del medio, siguiendo la recomendación de Lin (2003) de aumentar el pH hasta 4.9 con óxido de calcio, lo cual permitió que la pulpa se decantara de manera efectiva, y resultó en una mayor reproducibilidad de las pruebas (Figura 27).

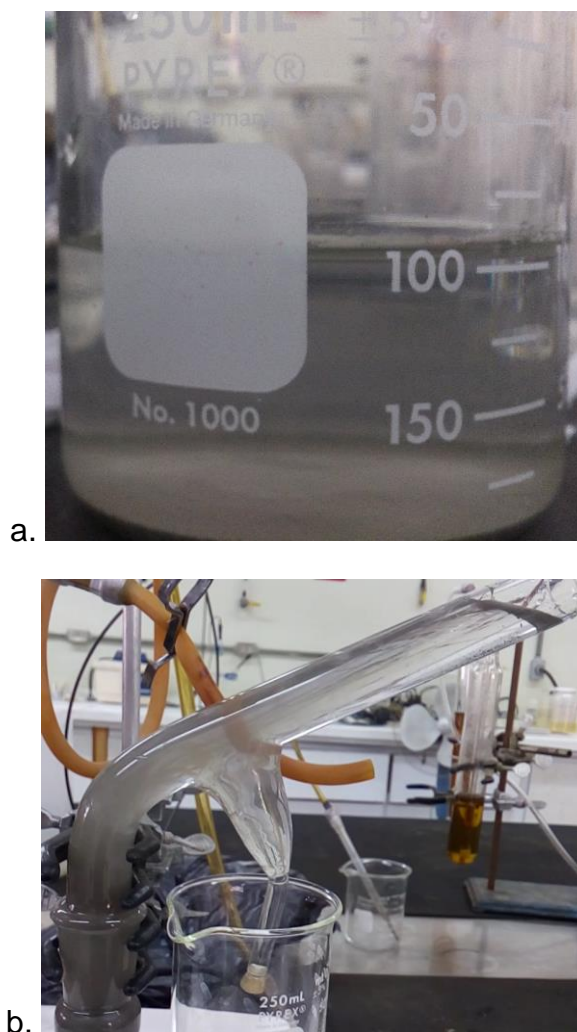


Figura 27(a). Pulpa mineral en vaso de precipitados después del acondicionamiento con modificación de pH. (b). Pruebas de microflotación en donde se modificó el pH.

Las pruebas de remoción de azufre por medio de flotación se realizaron adecuando las condiciones, a las reportadas como óptimas en la literatura, y que se encuentran descritas en la tabla 1. La única modificación que se realizó a este esquema fue la dosificación del keroseno, que es la variable de mayor relevancia para la flotación

de azufre, debido a que debe estar en proporción al porcentaje de azufre contenido en el material; y que de acuerdo con Srdjan (2007), los reactivos derivados del petróleo utilizados como colectores, tienen una mayor afinidad por las fases minerales que presentan una alta hidrofobicidad natural, a través de un efecto de adsorción del colector a la partícula mineral. Lo anterior sugiere, que este mismo efecto podría provocar también la flotación de la molibdenita contenida en el RL1.

Tanto las condiciones como los resultados de las pruebas de flotación se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados de pruebas de microflotación para remoción de azufre elemental

Clasificación	Peso (%)	Keroseno (g/t)	Remoción de S (%)
Conc	36.23	0	49.9
Cola	63.77		
Conc	37.74	10	49.39
Cola	62.26		
Conc	22.08	20	61.35
Cola	77.92		
Conc	23.42	40	60.5
Cola	76.58		
Conc	83.28	50	71.24
Cola	16.72		

Como se puede ver en la tabla 6, se puede alcanzar hasta un 60.5% de remoción de azufre con una dosificación de 20 y 40 g/t de keroseno. Cabe destacar que conforme se aumenta la dosificación de keroseno, aumenta la remoción de azufre elemental del RL1, pero se ve afectada de manera negativa la selectividad del proceso. Tomando en cuenta el porcentaje en peso de la tabla 6, cuando se tiene una dosificación de 10 g/t del colector, se separa el 37.74% del RL1, con una remoción del 49.39% del azufre elemental; mientras que para dosificaciones de 50 g/t se separa el 83.28% del RL1, con una remoción del 71.24% del azufre elemental.

Haciendo un análisis comparativo entre los resultados obtenidos en el presente estudio y los resultados reportados en la literatura (Lin, 2003), se tiene que la remoción de azufre reportada es del 90%, lo cual difiere con los resultados del presente trabajo (tabla 6). Pese a que se buscó igualar las condiciones que conciernen en aspectos químicos de la pulpa, hay ciertas diferencias en cuanto a

las características del material y aspectos técnicos utilizados en los diferentes estudios que pudieran haber afectado el comportamiento de flotación.

Lin (2003), reporta un contenido de cobre mayor al 50%, con un tamaño de partículas cristalinas de azufre en un rango de 5-10 μm , las cuales se asocian principalmente a partículas de ganga. Mientras que el 86.14% de las partículas de azufre presentes en el RL1 del presente estudio, se encuentran en fracciones mayores a 105 μm , en asociaciones binarias, ternarias y cuaternarias donde se involucran partículas de pirita, calcopirita y molibdenita, pero sin una asociación simple a partículas de ganga.

En cuanto a los aspectos técnicos de la metodología empleada en el presente estudio y la utilizada por Lin (2003), se tiene una diferencia de escala que hay que considerar. En este estudio se realizaron pruebas de microflotación con un tubo Hallimond con una capacidad de 100 mL y un gramo de RL1; mientras que en el estudio de Lin (2003) se utilizó una celda de 1000 mL con un 30% de sólidos. Otra diferencia es que en la metodología utilizada por Lin (2003) se pueden utilizar agentes espumantes para mejorar las propiedades físicas de las burbujas de aire que transportan el mineral hacia la superficie, lo cual como ya se mencionó antes era una de las limitantes que se sabía podía existir en pruebas de microflotación.

Pese a estos resultados, se considera que podría haber potencial de aplicación de esta técnica para la remoción de azufre, dadas sus propiedades hidrofóbicas que benefician a este proceso. Sin embargo, debido a las limitaciones de muestra, se optó por continuar el estudio evaluando un proceso de lixiviación.

5. Pruebas de remoción de azufre del compuesto RL1 mediante lixiviación en un medio de sulfuro de sodio/hidróxido de sodio.

El método de lixiviación de azufre que se consideró es el propuesto por Olper y col. (2007), donde el sulfuro de sodio actúa como el principal reactivo para llevar a cabo la formación de una sal soluble de azufre; no obstante, este proceso se complementó con lo propuesto por Lin y col. (2004), que reportan que el medio alcalino puede favorecer el proceso de disolución. En base a estas referencias se consideraron los parámetros iniciales para estas pruebas de lixiviación, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Efecto de las condiciones experimentales en la remoción de azufre, mediante lixiviación con soluciones de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio.

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	[NaOH] (mol/L)	[Na ₂ S] (mol/L)	% remoción S°
6	30	0.5	0	68
6	60	3	0	91.8
6	60	3	0.05	98.6
6	60	1.5	0.5	100
6	60	1	0.5	100
6	60	0.5	0.5	100
6	60	0.25	0.5	98.82
6	60	0	0.5	98.18
6	30	0.5	0.5	99.1

De acuerdo con los resultados obtenidos, el sulfuro de sodio tiene un efecto más notable que el hidróxido de sodio, ya que, aunque una concentración 3M de hidróxido de sodio permite una remoción de hasta 91.8% de azufre, es necesario agregar al menos 0.05M de sulfuro de sodio para lograr una remoción de 98.6%. El efecto del sulfuro de sodio se intensifica al incrementar su concentración a 0.5M, aún y cuando la concentración de hidróxido de sodio se reduzca de 3M a 0.5M, logrando en todos los casos una remoción del 100%. Se encontró que también el Na₂S por sí solo no produce la disolución total del azufre, y que para una

concentración 0.5M de sulfuro, se requiere al menos de una concentración 0.5M de NaOH, para lograr la remoción total de azufre. Asimismo, se observó que una disminución en la temperatura de 60 a 30 °C, afecta muy ligeramente la disolución de azufre, ya que aún a esta temperatura se logra remover 99% de azufre.

Con el fin de evaluar el comportamiento cinético del proceso, se realizaron pruebas bajo condiciones de 0.5M Na₂S + 0.5M NaOH, a una temperatura de 60 °C y con una velocidad de agitación de 300 rpm. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 28, en la cual se observa que la disolución inicial del azufre es rápida en los primeros 30 minutos y se vuelve lenta a partir de este punto, requiriendo hasta 6 horas para alcanzar la máxima disolución.

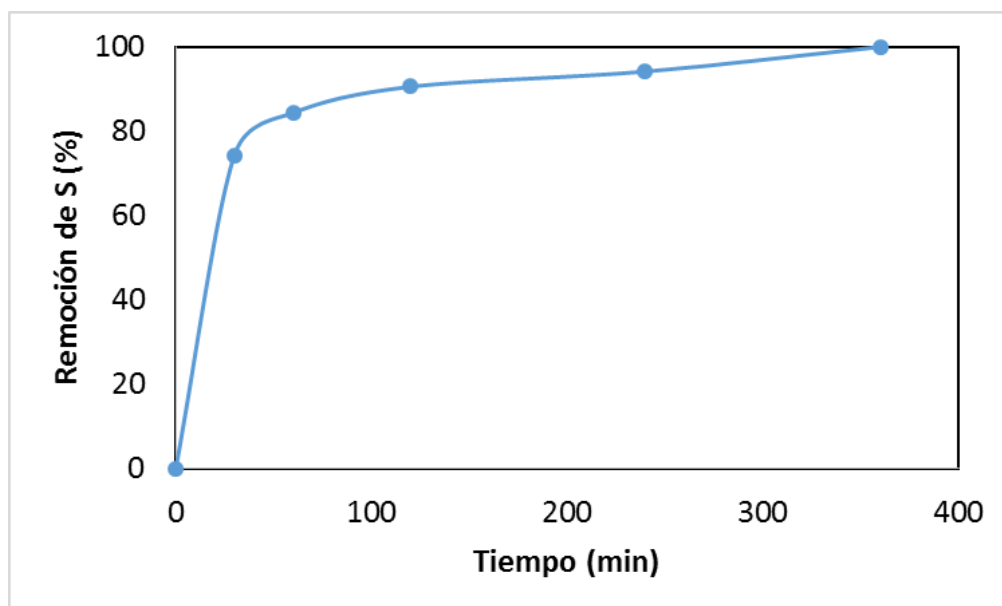


Figura 28. Cinética de remoción de azufre mediante lixiviación con solución 0.5M de Na₂S + 0.5M NaOH a 60 °C, velocidad de agitación de 300 rpm y 5% de sólidos.

Con el objetivo de evaluar el efecto de incrementar el % de sólidos en las pruebas de lixiviación de azufre con sulfuro de sodio alcalino, se realizaron pruebas con un porcentaje de sólidos en el intervalo de 5 a 20%. Como puede observarse en la figura 28, el porcentaje de remoción de azufre se mantuvo constante en el intervalo de 5 a 15% de sólidos, pero se observa una disminución en la remoción (76.9%) al emplear 20% de sólidos (figura 29).

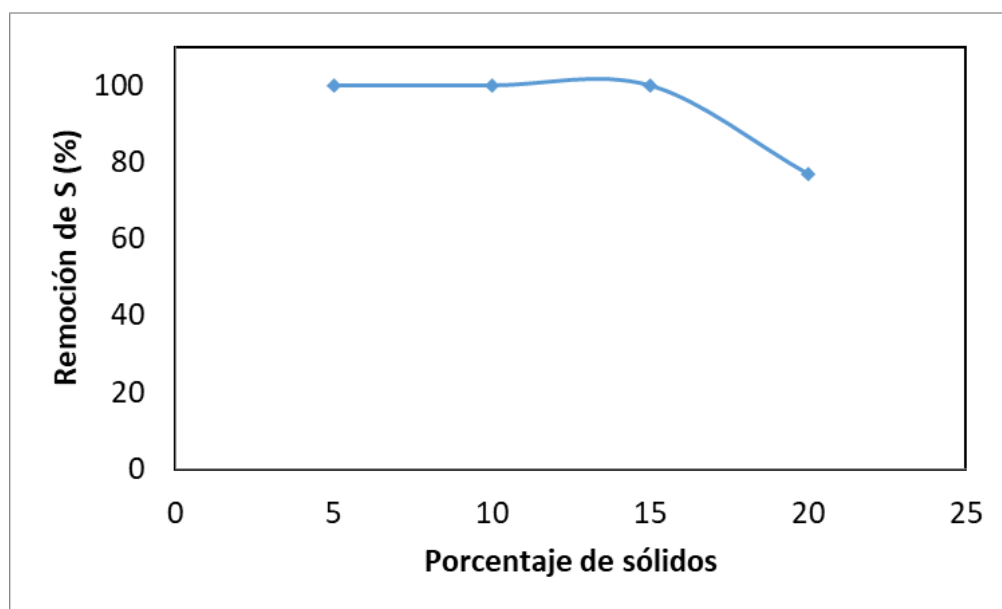


Figura 29. Efecto del porcentaje de sólidos en la remoción de azufre del compuesto RL1 mediante lixiviación con solución de $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$

Lo anterior se atribuye a que se genera un mayor consumo de reactivo, por lo que se incrementó la concentración del sulfuro e hidróxido de sodio a 1 M, con lo cual, se logró obtener una remoción total de azufre con 20% de sólidos. Con base en estos resultados se consideró, emplear este método para el tratamiento del compuesto RL1. Así entonces, se realizaron pruebas de lixiviación en lote bajo las condiciones experimentales que se resumen en la Tabla 8, a partir de lo cual se generó un nuevo compuesto libre de azufre, denominado RL2.

Tabla 8. Condiciones óptimas para la remoción de azufre del compuesto RL1

Concentración de Na_2S , M	1
Concentración de NaOH , M	1
Tiempo, min	360
Velocidad de agitación, rpm	300
Temperatura, °C	60
Sólidos, %	20

6. Caracterización mineralógica del compuesto RL2

En la figura 30 se presenta una foto del compuesto RL2 y del licor de lixiviación obtenido en las pruebas de remoción de azufre del compuesto RL1. En la figura 30a es posible apreciar el color característico de la fase mineral de pirita, la cual se presenta en gran abundancia y distribuida sobre la mayor parte del RL2. En la figura 30b se muestra el licor de lixiviación, en el cual se apreciaba una coloración amarillo-oscuro y en el que además se pudo percibir un olor característico de ácido sulfhídrico.



Figura 30. Residuo sólido (a) y licor de lixiviación (b) generados en el proceso de remoción de azufre del RL1 mediante lixiviación con Na_2S y NaOH .

Con la finalidad de conocer la disminución del tamaño de las partículas en el residuo de lixiviación (RL2), se realizó un análisis granulométrico en donde se determinó el D_{80} (Figura 31). En comparación con el análisis granulométrico del RL1 se tiene una disminución de tamaño considerable. En el RL1 (figura 15) el 80% de las partículas tienen un tamaño máximo de 140 μm , mientras que en el RL2 el 80% de las partículas tienen un tamaño máximo de 100 μm .

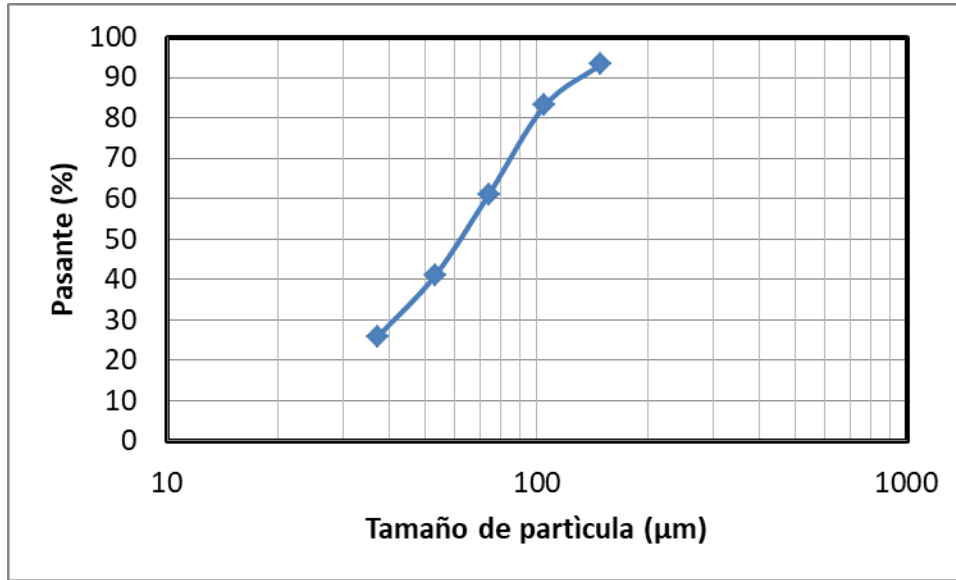


Figura 31. Análisis de tamaño de partícula del RL2.

Para corroborar la presencia de pirita se realizó un estudio de DRX, con el cual además se pudo corroborar la ausencia de azufre. En la tabla 9 se muestra un comparativo de los análisis químicos antes y después del proceso de remoción de azufre, donde se observa el aumento de la concentración de todos los elementos químicos analizados, mostrando de manera relevante la concentración de molibdeno, hierro, cobre y arsénico.

Tabla 9. Análisis químicos de residuos sólidos y solución de lixiviación

Residuo sólido obtenido en la lixiviación de concentrado de cobre (RL1), %								
Mo	Cu	Fe	Zn	As	Pb	Se	Bi	Sb
0.088	2.59	22.2	0.126	0.046	0.007	-	-	0.017
Licor obtenido en la lixiviación del RL1, mg/L								
Mo	Cu	Fe	Zn	As	Pb	Se	Bi	Sb
-	46	1	0.3	-	0.9	-	-	9.93
Residuo sólido después de la remoción de azufre mediante lixiviación (RL2), %								
Mo	Cu	Fe	Zn	As	Pb	Se	Bi	Sb
0.12	4.1	35.5	0.145	0.061	0.019	-	0.007	0.03

En la figura 32 se muestra un análisis comparativo de los difractogramas obtenidos con muestras de los compósitos RL1 y RL2. Claramente puede observarse la ausencia de señales correspondientes a azufre en el difractograma del RL2, así como el aumento en la intensidad de la señal de pirita. Nuevamente y pese a que el contenido de molibdeno es mínimo, se observa una señal correspondiente a la molibdenita. Una situación similar ocurre con la detección de señales de esfalerita, no observadas en el difractograma del RL1, pero que son identificables en el RL2 una vez que se remueve el azufre.

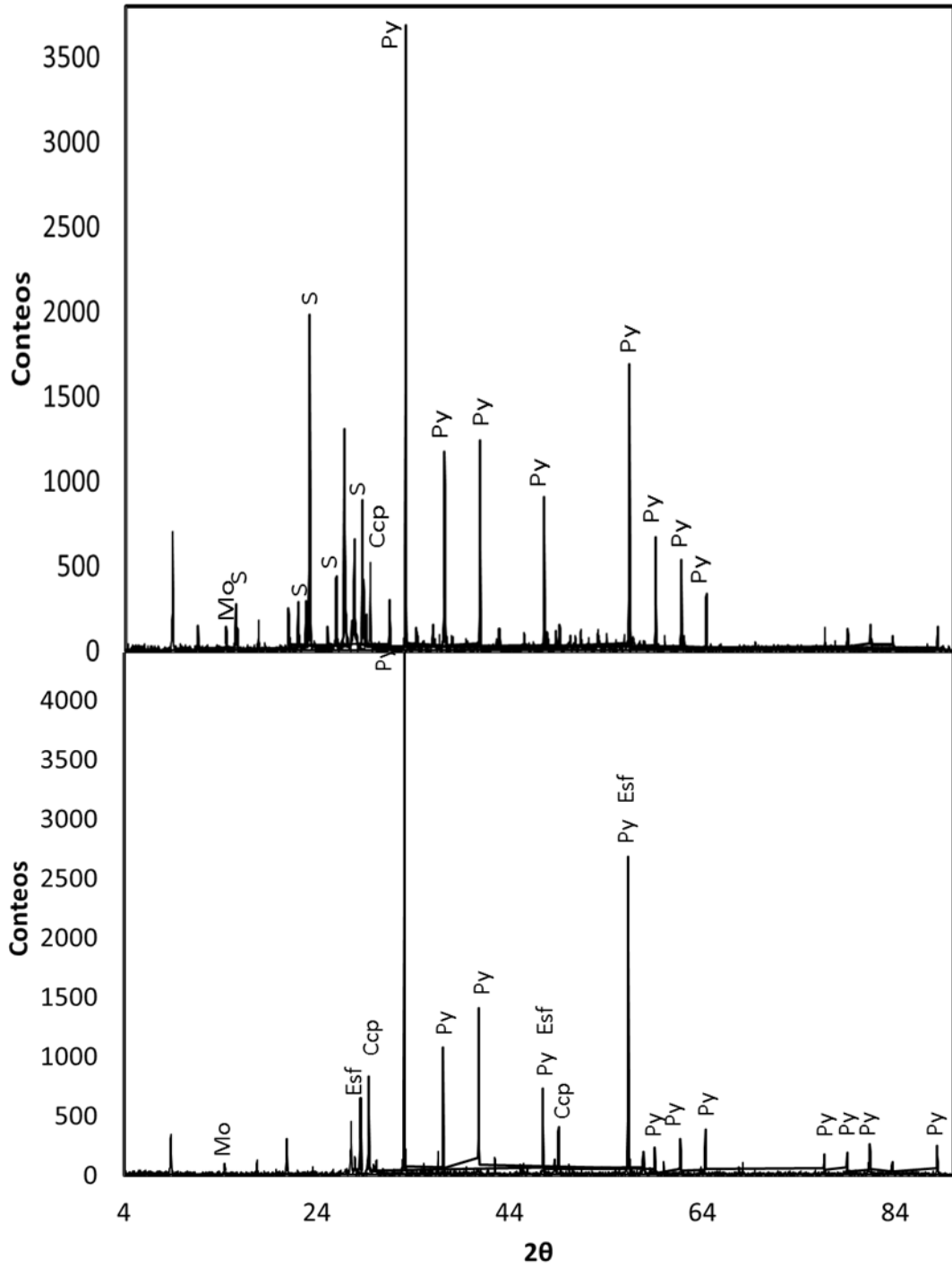


Figura 32. Comparación de difractogramas obtenidos para el compuesto RL1 (antes de remoción de azufre, DRX superior) y compuesto RL2 (después de remoción de azufre, DRX inferior). Py (pirita), Ccp (calcopirita), Mo (molibdenita), Esf (esfalerita), S (azufre elemental)

Se realizó un análisis granulométrico donde se pudo comparar la distribución de las especies minerales por fracciones de tamaño. En la tabla 10, se observa que el tamaño de las partículas es menor a 297 μm (Anexo A11). Por lo que se puede concluir, que la totalidad de las partículas retenidas en esta fracción de tamaño (tabla 4), estaban asociadas a partículas aglomeradas por acción del azufre elemental. De acuerdo con la tabla 4 de la sección 3.2, el 77.2% en peso del RL1 se encontraba en fracciones mayores a 105 μm , mientras que en el caso del RL2, éste porcentaje disminuyó a 16.9%, y se observa que el 83.1% se distribuye de manera uniforme en las siguientes fracciones.

Tabla 10. Análisis granulométrico de las especies de mayor relevancia en el compósito RL2.

Fracción (μm)	Peso (%)	Ensayes			Retenido (%)		
		Mo	Cu	Fe(Py)	Mo	Cu	Fe(Py)
149	6.7	0.45	3.00	21.36	26.1	5.0	4.8
105	10.2	0.08	6.20	25.65	32.9	20.5	13.6
74	22.1	0.04	6.00	28.03	40.0	53.0	34.3
53	20.1	0.04	5.30	29.94	46.8	79.1	54.5
37	15.2	0.07	3.30	29.90	55.6	91.4	69.7
0	25.8	0.20	1.36	35.10	100	100	100
Ley Calculada		0.12	4.07	29.83			

Con base en los resultados de la Tabla 10, se realizó un análisis comparativo del contenido de las especies minerales de interés de molibdeno, cobre y hierro en los compósitos RL1 y RL2, los resultados de dicho análisis se muestran en las figuras 33 (a, b y c).

Como puede observarse en la Tabla 10, la fracción de mayor tamaño es de 149 μm , esto debido a la eliminación de azufre, lo cual, provocó la liberación de fases aglomeradas, aumentando el contenido de molibdeno, cobre y hierro pirítico en fracciones de menor tamaño. En cuanto a molibdeno, en un tamaño menor a 37 μm , se incrementó su contenido en un 36.5%, siendo este porcentaje el contenido en fracciones de mayor tamaño.

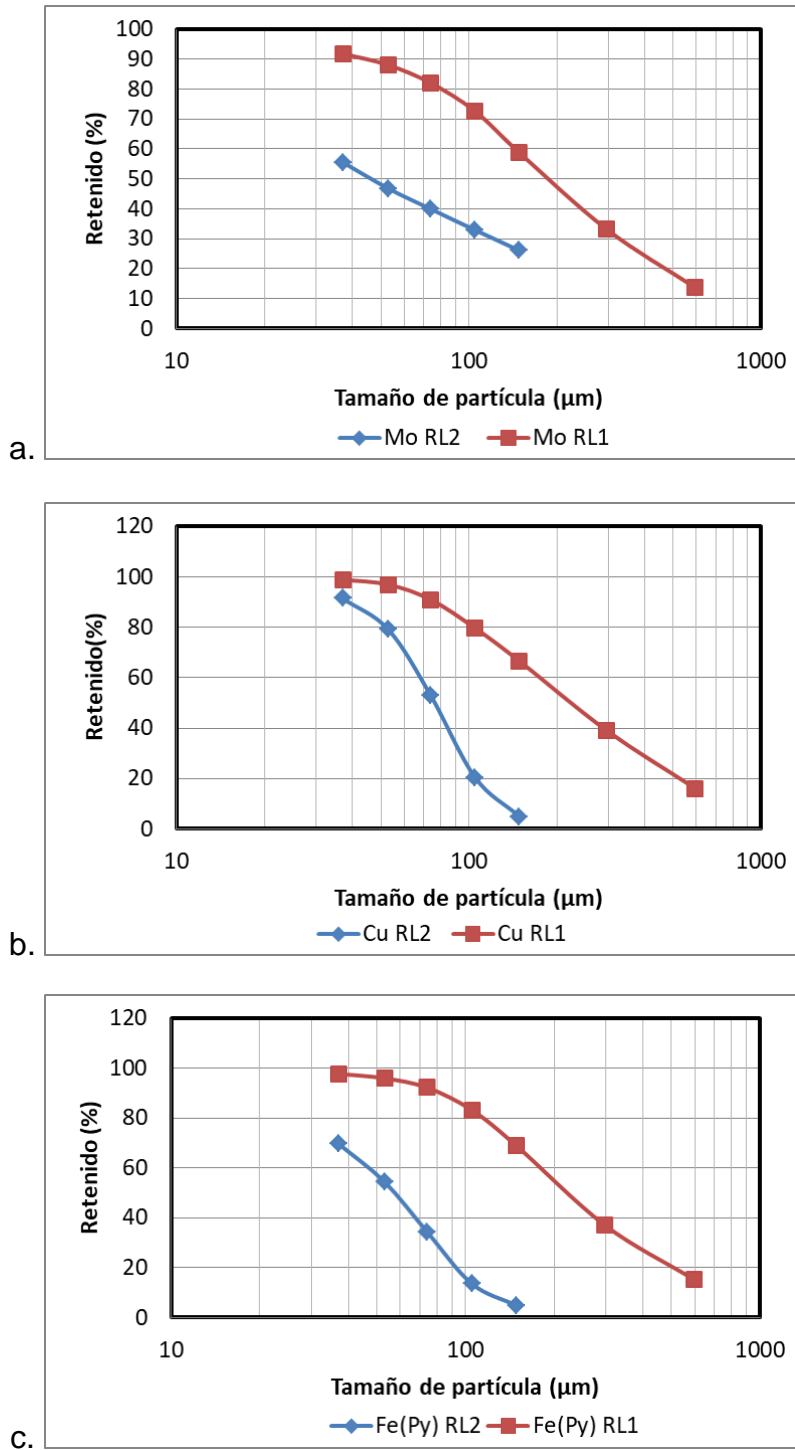


Figura 33. Comparativo de la distribución de las principales especies en los compósitos RL1 y RL2. (a) Distribución del contenido de molibdeno en función del tamaño de partícula, (b) Distribución del contenido de cobre en función del tamaño de partícula, (c) Distribución del contenido de hierro pirítico en función del tamaño de partícula.

El hierro pirítico sufre un efecto similar al de molibdeno (Tabla 10), donde se tiene un mayor incremento de su contenido en la fracción menor a 37 μm (de 2.2% a 30.3%), atribuido de igual manera, a la eliminación de azufre.

En el caso de las fases minerales de cobre (Tabla 10), no se tiene un comportamiento similar al de molibdeno y hierro, ya que para éste, se tiene un incremento para las fracciones de $-105\mu\text{m} +74\mu\text{m}$ y $-74\mu\text{m} +53\mu\text{m}$ del 21.2% y 20.2% respectivamente.

En la figura 34 se muestra una fotomicrografía panorámica del compuesto RL2, en la cual se destaca la ausencia total de azufre elemental y la predominancia de fases minerales de pirita; otra observación destacable en esta figura, es la gran cantidad de partículas de pirita y calcopirita sin asociación alguna.

Tomando como referencia el análisis modal que se realizó para la caracterización del RL1, con respecto a la proporción de partículas de molibdenita asociadas a partículas de pirita, se tiene un 35.3% de asociaciones binarias y ternarias donde se involucran estas especies.

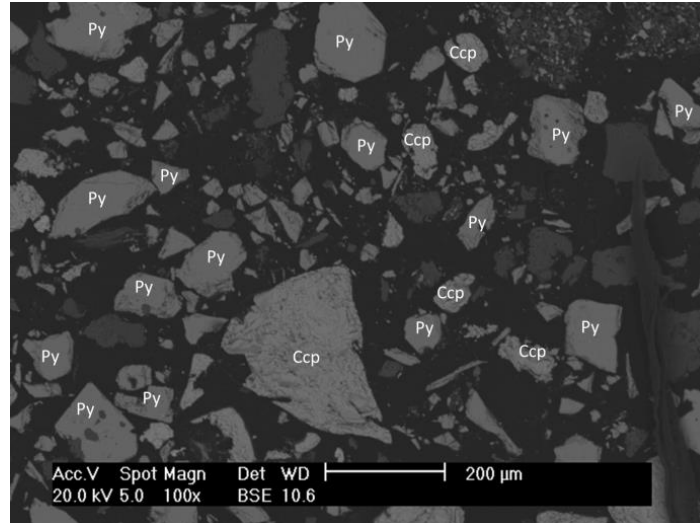


Figura 34. Fotomicrografía panorámica del compuesto RL2 donde puede observarse la ausencia de azufre elemental y una importante liberación de partículas.

7. Pruebas de concentración por flotación de molibdenita

Con base en los resultados obtenidos en la caracterización de residuos de lixiviación de azufre, se realizaron pruebas de flotación para la concentración de molibdenita utilizando keroseno como colector, cianuro de sodio como depresor de pirita, así como silicato de sodio, hidróxido de sodio y óxido de calcio como modificadores de pH.

Una de las observaciones relevantes en el compuesto RL2 y que representa un inconveniente, es su contenido de 35.5% de hierro. Esta concentración de hierro se distribuye principalmente en dos especies, las cuales son pirita y calcopirita. Con base en este análisis, se determinó que en el RL2 hay un 68.4% de pirita.

Para conocer el comportamiento de flotación del compuesto RL2, se realizaron pruebas preliminares para establecer la flotabilidad natural de los minerales presentes en el mismo, sin agregar ningún reactivo químico que pudiera alterar dicho comportamiento. Los parámetros evaluados y resultados obtenidos se resumen en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados de flotabilidad natural de especies minerales en el RL2

pH	Peso	Clasificación	Ensayes (%)			Recuperación		
			Mo	Cu	Fe(Py)	Mo	Cu	Fe(Py)
6.8	66.33	Concentrado	0.09	4.19	34.22	57.70	78.66	73.96
	33.67	Cola	0.13	2.24	23.73			
		Ley calculada	0.10	3.53	30.69			

Se encontró que hay una mayor recuperación de especies de hierro y cobre; en cuanto al molibdeno solo se recupera el 57.7%. Lo anterior indica que a pesar de las características hidrofóbicas que presenta la molibdenita en un amplio rango de pH (López y Reyes, 2005), en este caso, el efecto del tamaño de partícula (<40 μm para las fases de molibdenita) parece ser más relevante e interfiere de manera negativa en el proceso de recuperación de las mismas.

Con base en las características del residuo sólido (RL2) se diseñaron dos esquemas de flotación; el primero incluye una fase de aglomeración previa a la etapa de flotación, esto debido al tamaño que presentan las partículas de la fase mineral de

molibdenita. En el segundo esquema se utilizaron colectores tipo xantato, con la finalidad de promover la flotación de molibdenita y calcopirita, asimismo se acondicionó el medio para promover la depresión de pirita.

De acuerdo con la literatura mantener un pH alcalino en la pulpa ayuda a deprimir la especie mineral de pirita, debido a la formación de un hidróxido de hierro sobre la superficie de esta fase mineral, disminuyendo su hidrofobicidad y por ende disminuye el ángulo de contacto entre la superficie y la burbuja generada en la celda de flotación (Monte y col. 1997); con base en lo anterior, en estas pruebas se consideró trabajar solo a pH alcalino.

7.1. Flotación de molibdenita con aglomeración de partículas.

En primera instancia se evaluó un proceso de floculación de partículas, para lo cual se utilizó keroseno, que de acuerdo con Song y col. (2012) y Jiangang y col. (2012), es un reactivo que además de tener características colectoras tiene una buena afinidad para la aglomeración de partículas finas de molibdenita. En la figura 35 se presenta una comparación visual de la pulpa de RL2 con y sin una etapa de aglomeración, donde es relevante el tamaño de los flóculos generados (vaso de precipitados ubicado a la derecha), en comparación con las partículas del material sin flocular (vaso de precipitados ubicado a la izquierda).

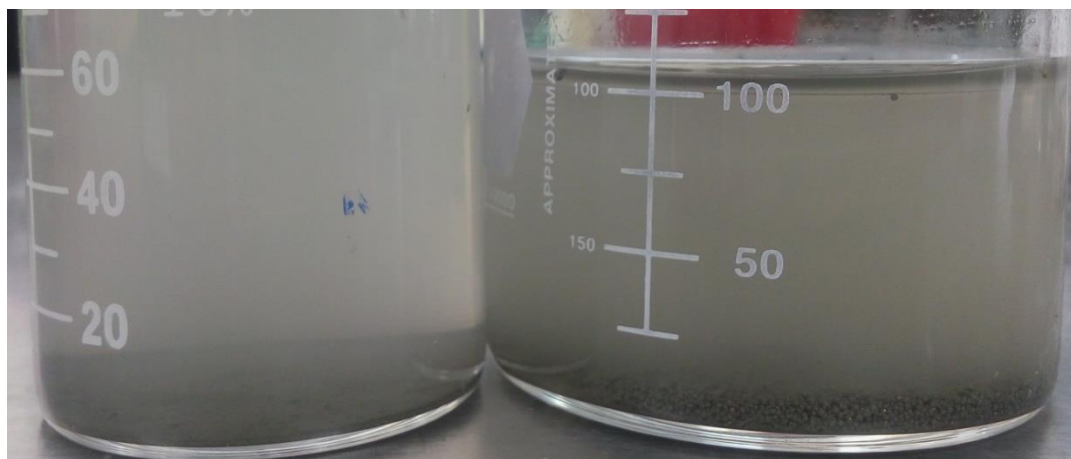


Figura 35. Comparación visual de la pulpa obtenida con (derecha) y sin (izquierda) una etapa de floculación.

De acuerdo con los resultados que se presentan en la tabla 12, el proceso de floculación con keroseno no tiene una buena selectividad, ya que promueve que más del 70% en peso del RL2 flote hacia el concentrado. Asimismo, otra problemática que se presentó fue la presencia de sólidos suspendidos (SS) sobre la emulsión, la cual contenía molibdenita y pirita, y se incrementaba al aumentar el valor de pH, aunque el efecto fue más significativo hacia la pirita.

Tabla 12. Resultados de flotación de molibdenita con una etapa de floculación de partículas.

pH	Peso (g)	Peso (%)	Clasificación	Ensayes (%)		Distribución (%)	
				Mo	Fe	Mo	Fe
9	0.76	77.18	Conc	0.05	35.00	48.6	80.8
	0.19	19.18	Cola	0.11	28.06	26.6	16.1
	0.04	3.64	SS	0.54	28.06	24.8	3.1
				Total		100	100
10	0.66	72.26	Conc	0.08	37.40	54.0	81.3
	0.21	22.85	Cola	0.13	19.80	27.7	13.6
	0.04	4.89	SS	0.40	34.92	18.3	5.1
				Total		100	100

Debido a las dificultades técnicas del proceso y que los resultados de recuperación no fueron satisfactorios, se decidió proseguir con pruebas de flotación sin aglomeración.

7.2. Flotación de molibdenita sin aglomeración de partículas.

Un aspecto fundamental para diseñar un cuadro químico eficiente para la recuperación de molibdenita por medio de un proceso de flotación, es considerar el contenido de pirita que tiene el material a flotar, y como ya se mencionó anteriormente en el caso del RL2 representa el 68.4%. Con base en esto, y considerando la flotabilidad natural de la molibdenita, se evaluó en primera instancia el efecto de la recuperación de especies minerales de molibdeno y hierro en función del pH. Como se mencionó anteriormente, la fase mineral de pirita es fuertemente deprimida en pH alcalino (Boulton y col. 2001a, Monte y col. 1997, Mermillod-Blondin y col. 2005). Para evaluar este efecto se utilizó óxido de calcio, hidróxido de sodio y silicato de sodio como modificadores de pH.

A pesar de que diversos autores (Fuerstenau y col. 1985, Rao y Leja 2004, Li y col. 2012) han demostrado que los iones complejos de CaOH^+ tienen un mayor efecto depresor que los iones OH^- , se decidió evaluar el efecto de diferentes modificadores de pH, ya que se ha reportado que el uso de óxido de calcio afecta a la flotabilidad de la molibdenita (Castro y col. 2016; López y col., 2006; Park y Jeón, 2010). Asimismo, se consideró el uso de silicato de sodio, debido a que Park y Jeón (2010) encontraron un efecto positivo para la concentración de molibdenita, en comparación con el uso de óxido de calcio.

En las figuras 36, 37 y 38 se presentan los resultados obtenidos, en donde se comprueba que el uso de óxido de calcio tiene un mayor efecto en la depresión de pirita, en comparación con el hidróxido de sodio y el silicato de sodio; teniendo un 7.78%, 25.16 y 25.37% de recuperación de hierro, respectivamente. Así entonces, se observó que un pH de 12 producía la mayor depresión de especies de hierro, usando óxido de calcio como agente modificador de pH. Sin embargo, se confirmó el efecto negativo en la recuperación de molibdenita (Figura 36), lo cual contrasta con el uso de hidróxido de sodio, en donde no se ve afectada la recuperación de molibdenita al incrementar la alcalinidad del medio, pero tiene un efecto menor en cuanto a la depresión de fases de hierro y cobre (Figura 37).

En el caso del uso de silicato de sodio, no se alcanza a percibir un efecto sobre las fases de molibdenita y pirita en un pH de 10, 11 y 12 (Figura 38), pero si un efecto ligeramente depresor de fases de hierro y cobre a un pH de 9.

Como se puede ver en las figuras 36, 37 y 38, la recuperación de molibdenita en ausencia de agentes colectores se sitúa en un rango del 50-60% en el mejor de los casos.

Con la finalidad de mantener baja la recuperación de pirita y evitar un proceso posterior de "limpia", se consideró continuar la experimentación utilizando óxido de calcio como modificador de pH.

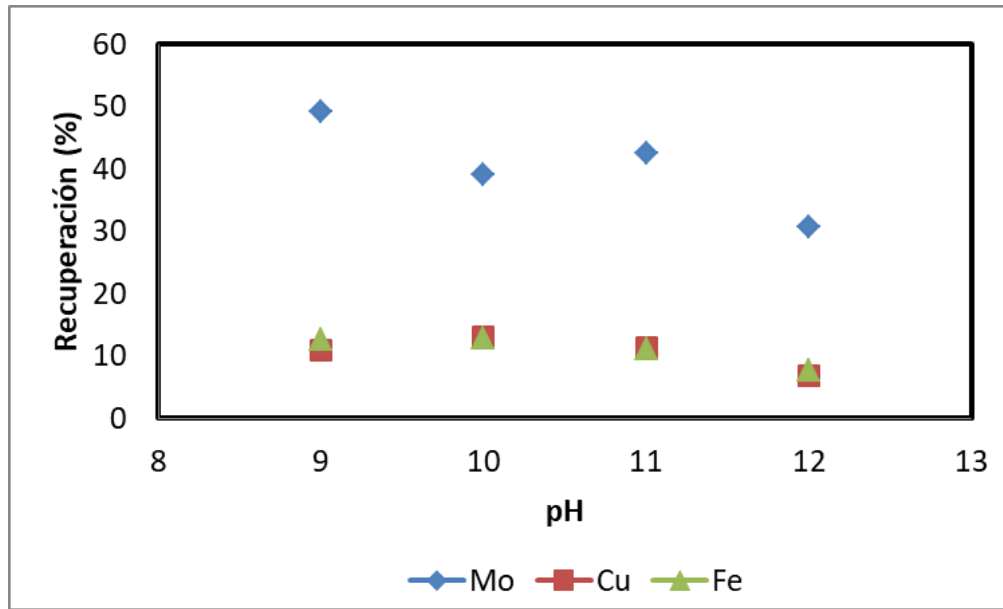


Figura 36. Recuperación de las principales especies en función del pH, utilizando óxido de calcio como modificador.

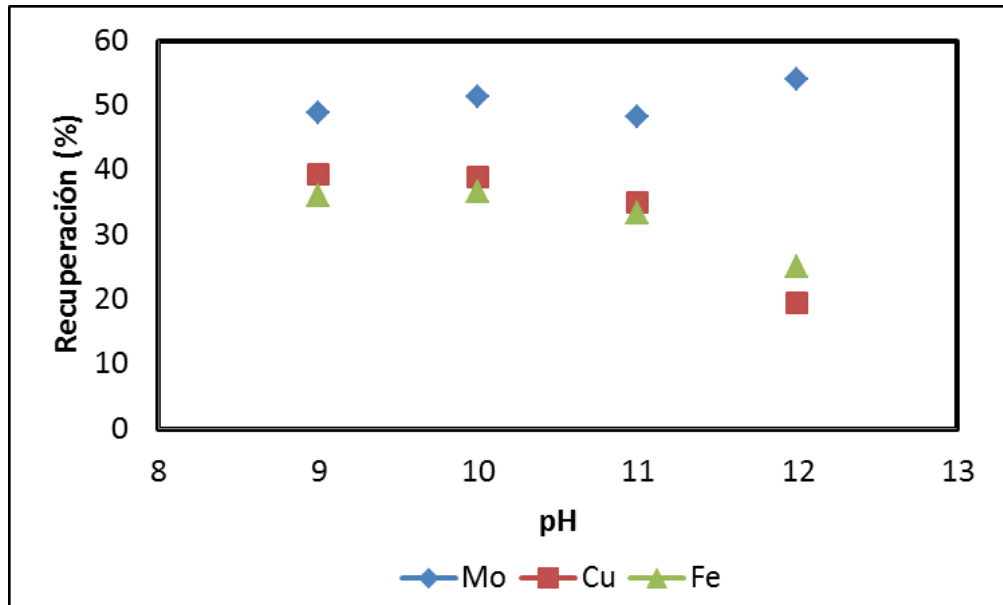


Figura 37. Recuperación de las principales especies en función del pH, utilizando hidróxido de sodio como modificador.

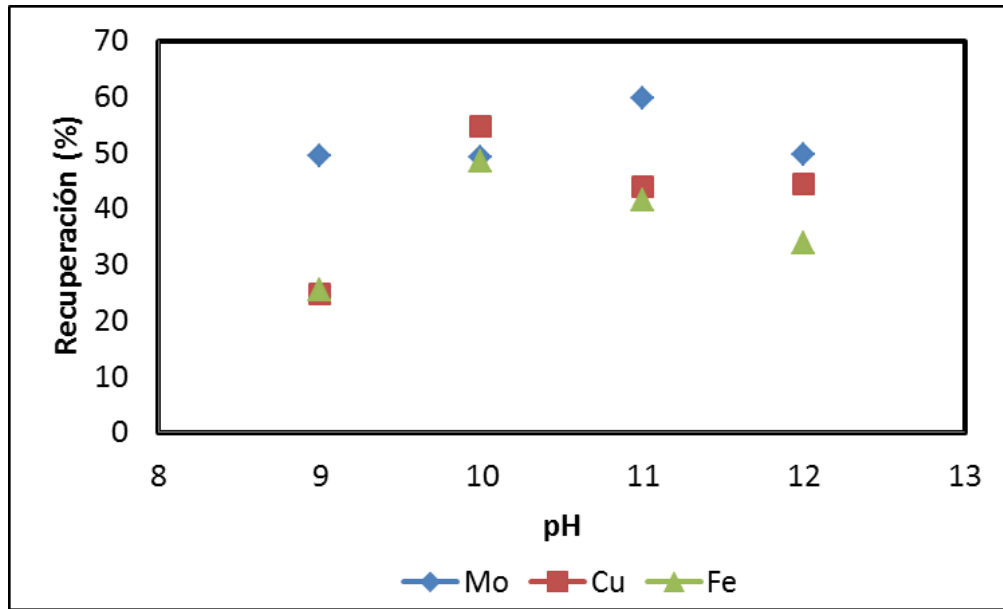


Figura 38. Recuperación de las principales especies en función del pH, utilizando silicato de sodio como modificador.

Cabe destacar que el pH de 12.5 es el máximo valor alcanzado utilizando óxido de calcio, debido a que en este punto se tiene la saturación y formación de un precipitado de hidróxido de calcio (Castro y col. 2016), el cual puede observarse en la figura 39. Debido a la saturación de la pulpa con óxido de calcio, todas las pruebas posteriores se acondicionaron a valores de pH de 12 para promover la depresión de pirita.

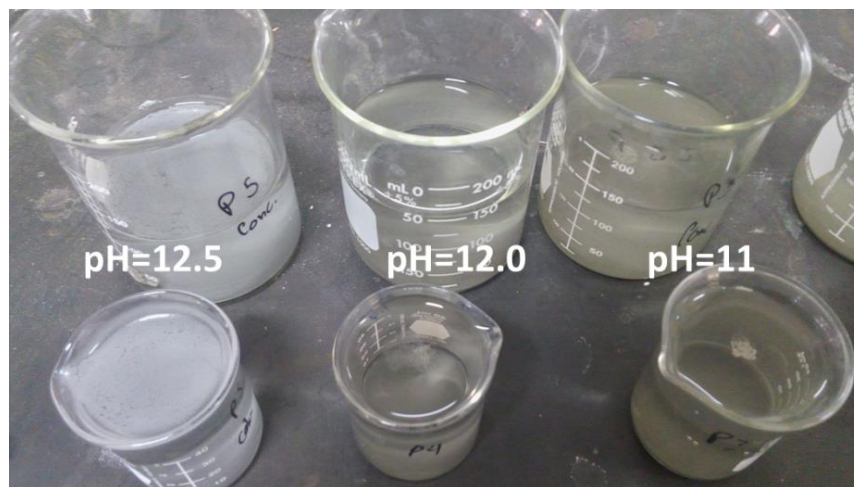


Figura 39. Saturación de óxido de calcio alcanzando un pH de 12.5.

Para promover la recuperación de molibdenita, se evaluó el uso de distintos colectores. Con base en la literatura, se evaluó el uso de xantato isopropílico de sodio (XIP), xantato isobutílico de sodio (XIBS) y keroseno como colectores (López y Reyes 2005; He y col. 2006; Boulton y col. 2001; Chen y col. 2011; Guang-yi y col. 2011; Aydin y Gul, 2016). Además, tomando en consideración la depresión de pirita en función del pH se realizaron experimentos manteniendo una concentración constante de colectores de 50 g/t a un pH de 12.

Aunque en la literatura se recomienda una dosificación de 200 g/t para el XIP y de 75 g/t para keroseno, se eligió una concentración de 50 g/t para efectos de poder comparar con el XIBS, para el cual se usa tal dosificación. De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 13, el colector XIP produce la mayor recuperación de molibdenita, en tanto que el keroseno no se adsorbe sobre la superficie de las especies minerales de cobre y hierro, evitando su separación por flotación. Con base en estos resultados, se consideró importante evaluar la dosificación de los colectores XIP y keroseno, con la finalidad de encontrar los valores óptimos.

Tabla 13. Efecto del colector empleado en la recuperación de especies minerales en pruebas de flotación a un pH de 12

Colector	Peso (W)	Ensayes (%)			Recuperación (%)		
		Mo	Cu	Fe(Py)	Mo	Cu	Fe(Py)
XIP	32.3	0.27	4.33	27.7	64.79	34.34	31.58
	67.7	0.07	3.95	28.6			
XIBS	27.3	0.32	4.12	24.6	57.54	31.95	21.06
	72.7	0.09	3.29	34.6			
Keroseno	16.3	0.42	2.68	23.7	44.10	13.52	13.44
	83.7	0.10	3.34	29.7			

En la figura 40 se observa que al incrementar la dosificación de XIP modifica ligeramente la recuperación de molibdenita, sin embargo, a una dosificación de 200 g/t es posible una mayor depresión de especies minerales de cobre y hierro. Por otra parte, para la dosificación de keroseno (figura 41) se observa que hay cambios mínimos en la recuperación de especies minerales, pero para una dosificación de 75 g/t se observa una ligera mejora en la disminución de la recuperación de cobre y hierro, lo cual puede deberse a la baja afinidad entre el colector con estas especies

(Aydin y Gul 2016). Lo anterior coincide con observaciones de He y col. (2006) y Whan-zhong y col. (2009).

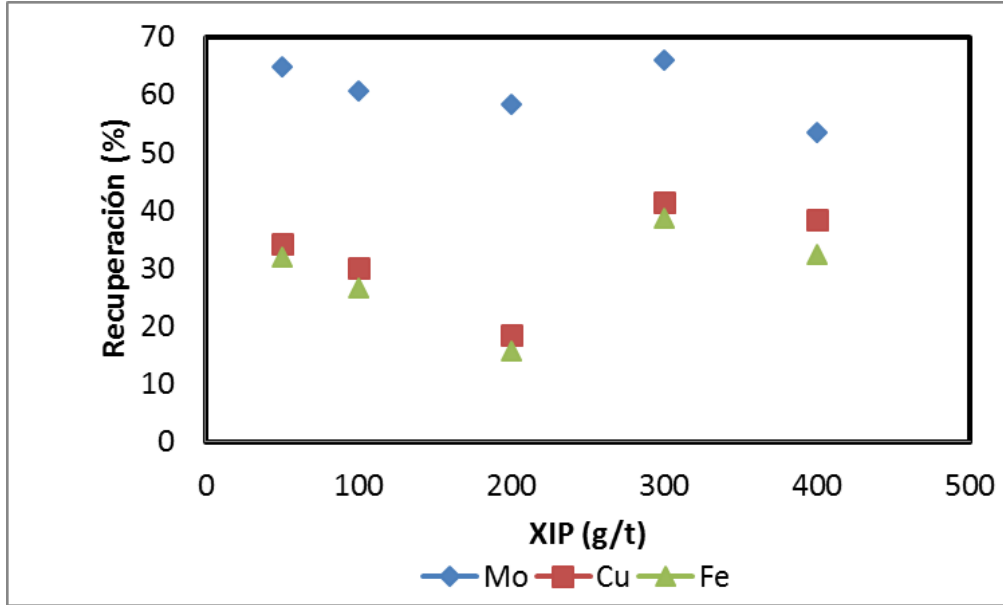


Figura 40. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación del colector (XIP).

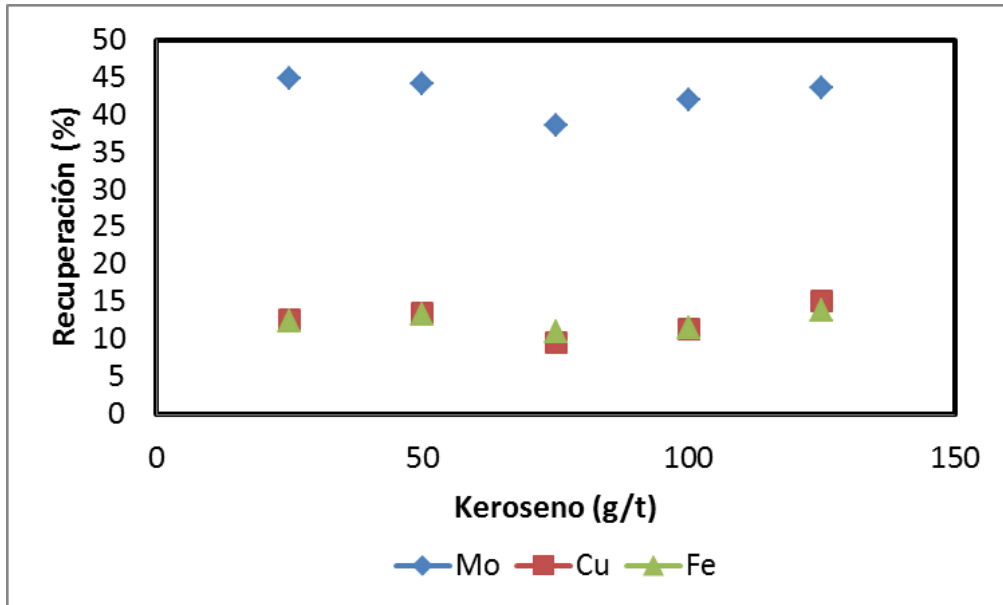


Figura 41. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación del colector (keroseno).

En la figura 42 se presentan los resultados obtenidos al utilizar 200 g/t de XIP, donde se evaluó la separación de molibdenita en función del pH. Como puede observarse, las especies de hierro y cobre tienden a deprimirse ligeramente en valores de pH de 10 y 11, pero para valores de 12 este efecto se intensifica, dando una depresión del 84.4%. En cuanto a la recuperación de molibdenita en un pH de 9, 10 y 11, no se ve ningún efecto, manteniéndose una recuperación constante de 65.9%; pero en un pH de 12 esta recuperación disminuye, teniendo una recuperación del 58.4%.

El comportamiento de flotación del RL2 utilizando XIBS se presenta en la figura 43, en la cual es posible notar que en el intervalo de pH de 9 a 11 no hay ninguna alteración en la concentración de hierro. Al igual que al utilizar XIP, el mayor efecto depresor de pirita se presenta en un pH de 12, donde solo se recupera el 22% respectivamente. En cuanto a la molibdenita, al utilizar este colector, si se ve un efecto positivo al incrementarse el pH, alcanzando recuperaciones del 65.4%.

El keroseno, utilizado comúnmente para las etapas de separación cobre/molibdeno, aumenta la recuperación de hierro y cobre sin aumentar la recuperación de molibdenita (Figura 44). Los valores de recuperación de molibdeno son similares a los obtenidos en la figura 35.

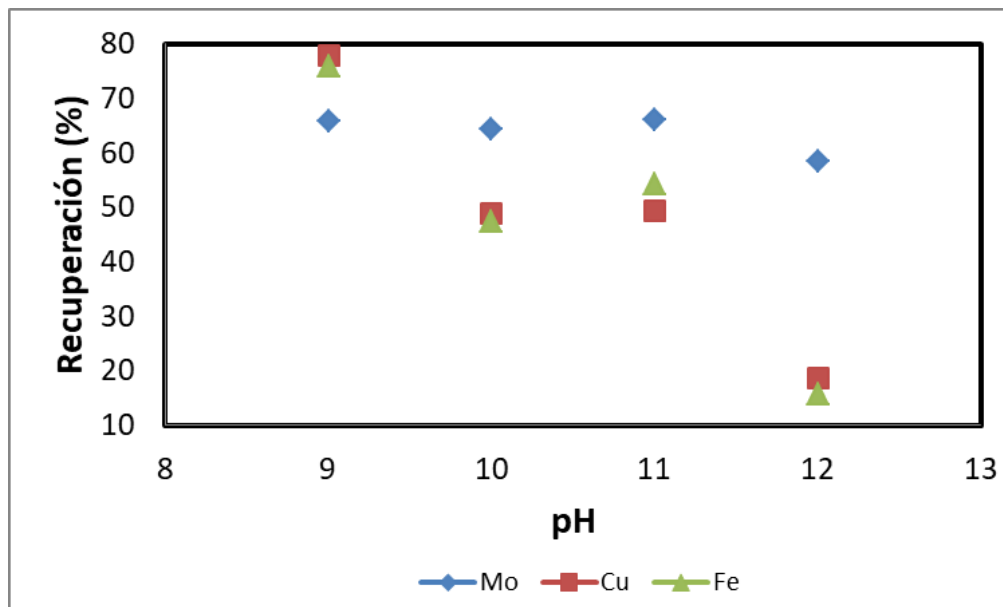


Figura 42. Recuperación de las principales especies en función del pH utilizando XIP (200 g/t) como colector.

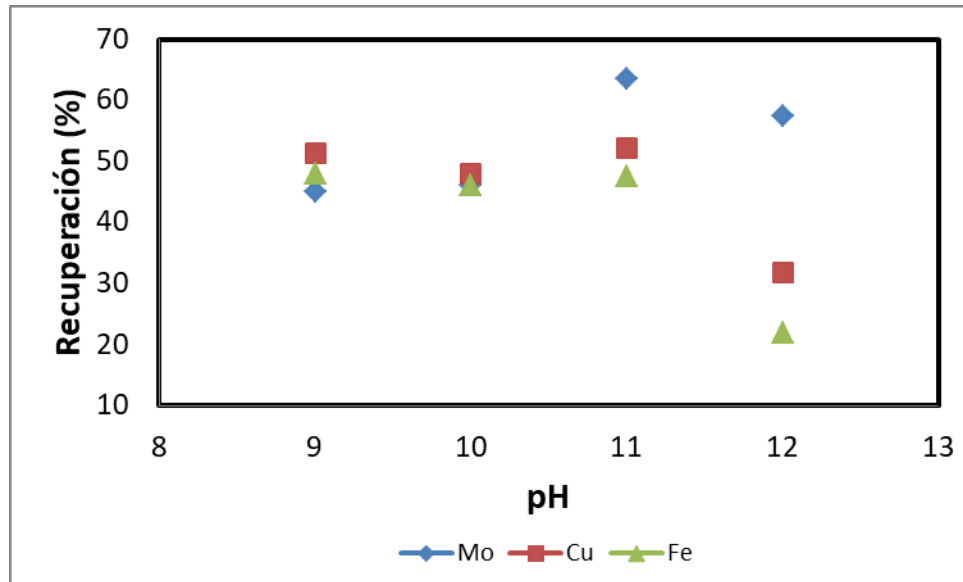


Figura 43. Recuperación de las principales especies en función del pH utilizando XIBS (50 g/t) como colector.

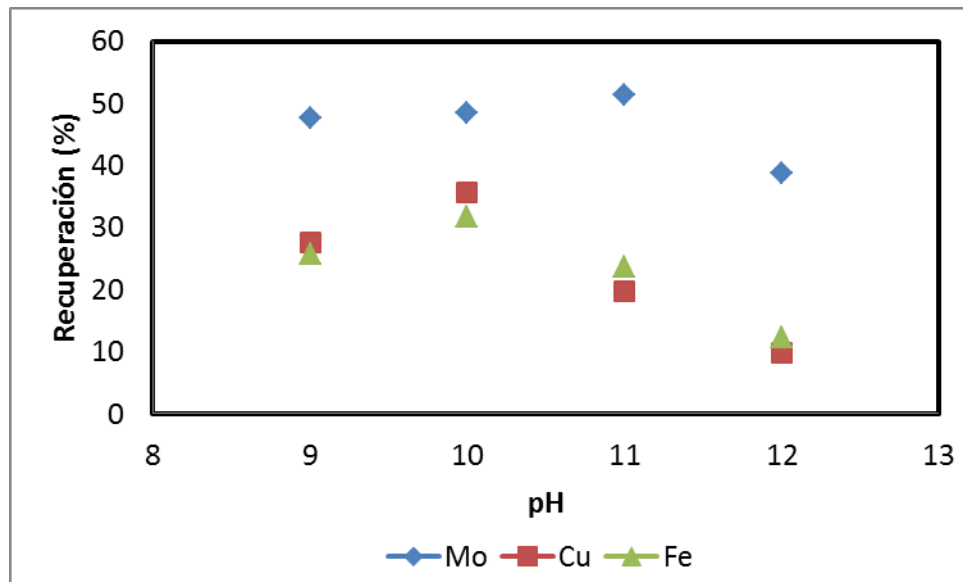


Figura 44. Recuperación de las principales especies en función del pH utilizando keroseno (75 g/t) como colector.

De acuerdo con la literatura al usar cianuro de sodio es posible formar un complejo insoluble de Fe-CN, inhibiendo así la oxidación de colectores tipo xantato sobre la

superficie de pirita, con lo cual se promueve además la depresión de esta especie (Janetski y col. 1977; De Wet y col. 1995; Guo y col. 2015).

Tomando como referencia los resultados obtenidos anteriormente, se dosificó cianuro de sodio a un pH de 12, para una dosificación de 200 y 50 g/t de XIP y XIBS, respectivamente. Los resultados de estas pruebas se muestran en las figuras 45 y 46, en donde se confirma que la dosificación de cianuro de sodio permite reducir la recuperación de especies de hierro.

En la figura 45 puede observarse que la recuperación de especies de hierro y molibdeno se mantienen constantes con dosificaciones de cianuro de sodio en el intervalo de concentración de 100 a 200 g/t, mientras que al utilizar XIBS (figura 46) el aumento en la dosificación de cianuro de sodio aumenta la depresión de hierro; pero también afecta de manera negativa la recuperación de molibdeno, esta proporción puede tener cierta correlación con las partículas de molibdenita asociadas a fases de pirita.

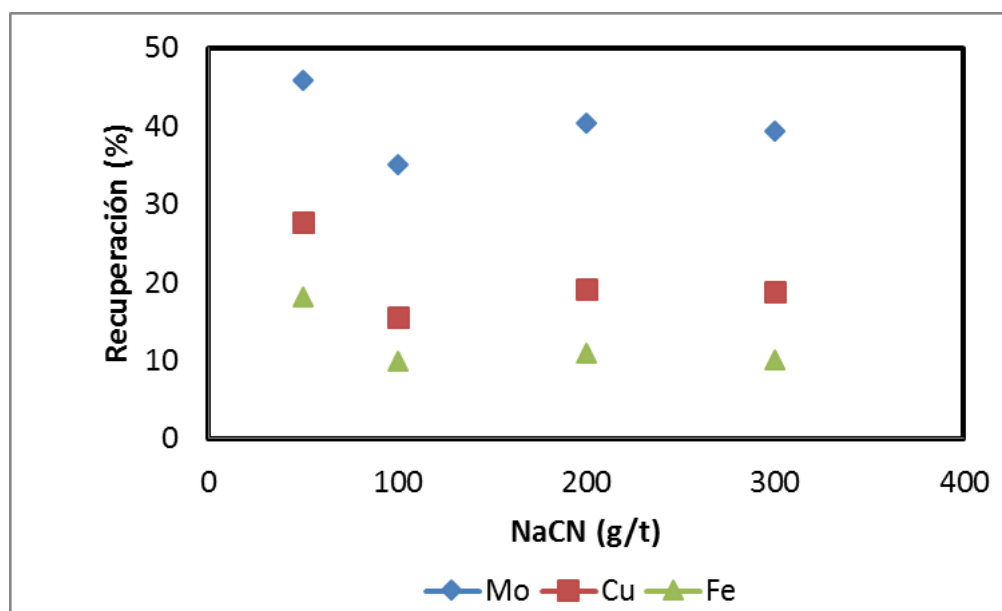


Figura 45. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación de cianuro de sodio utilizando XIP (200 g/t) a pH de 12.

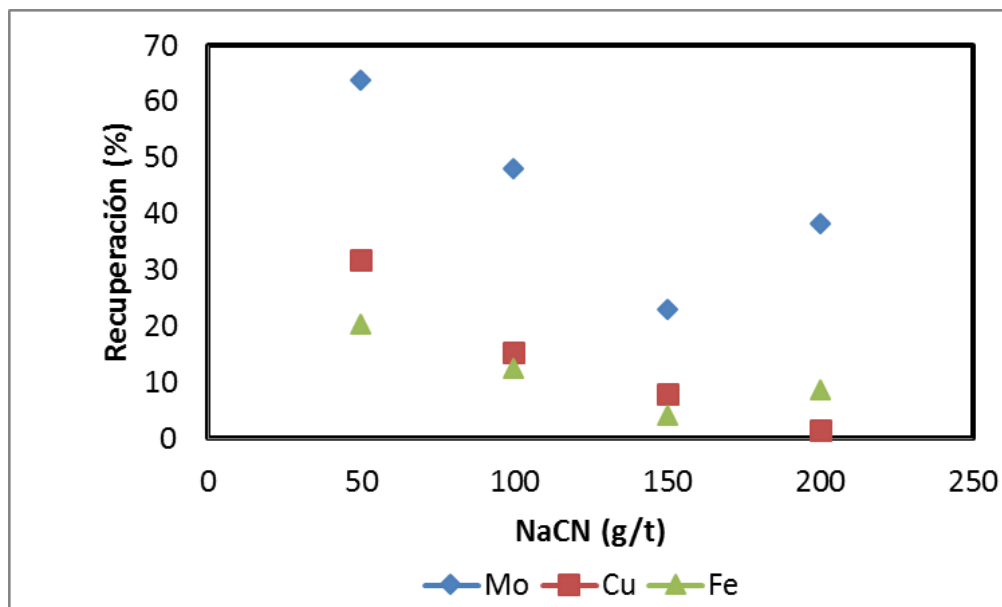


Figura 46. Recuperación de las principales especies en función de la dosificación de cianuro de sodio utilizando XIBS (50 g/t) a pH 12.

Con base en estos resultados, se consideró que los parámetros de mayor relevancia es el grado de alcalinidad, destacando el uso de óxido de calcio para obtener un mayor efecto depresor de las fases de pirita en la pulpa. Estos resultados concuerdan con lo expuesto por diversos autores para un fin similar (Fuerstenau y col. 1985; Rao y Leja 2004; Lin y col. 2012). En concordancia con lo expuesto por diversos autores, el óxido de calcio puede provocar la depresión de molibdenita, sin embargo, se determinó que este modificador de pH mejora la selectividad, en comparación con el silicato de sodio y el hidróxido de sodio.

En cuanto al utilizar de cianuro de sodio, resultó en la disminución de la recuperación de molibdenita, lo cual puede deberse a la proporción asociada entre esta especie y pirita.

Los resultados indican que el xantato isopropílico de sodio presenta mejores resultados, en comparación con los otros dos colectores utilizados, ya que hay una mayor recuperación de molibdenita.

Aunque se parte de que hay características inherentes a la técnica de microflotación en el tubo Hallimond que pueden producir resultados diferentes a los obtenidos con una celda Denver tipo Sub-A, se decidió realizar pruebas en una celda de este tipo,

tomando como punto de partida los resultados obtenidos en las pruebas de microflotación.

7.3. Evaluación del proceso de flotación en una celda convencional.

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas de microflotación, se establecieron los parámetros a ser empleados en pruebas de flotación en banco, los cuales se resumen en la Tabla 14, adicionalmente se utilizó Aero 70 (MIBC) de la marca CYTEC como espumante (Veliz y Molina 1984).

Tabla 14. Parámetros a evaluar en las pruebas de flotación en banco

Modificador de pH	pH	Colector	Dosificación de colector (g/t)
Óxido de calcio	12	XIP	200
Óxido de calcio	12	XIBS	50
Óxido de calcio	12	Keroseno	75

Para cada una de las pruebas de flotación se utilizó un porcentaje de sólidos del 10%, y una celda con capacidad para 1 litro de pulpa. La velocidad de agitación se reguló con base en la formación de la cama de espuma en la superficie de la pulpa, ajustando este parámetro a 1100 rpm con ayuda de un tacómetro. El primer esquema a utilizar fue acondicionar con óxido de calcio para modificar el pH hasta un valor de 12, con un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos. Posteriormente, se añadió el colector para un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos y en los últimos 30 segundos del tiempo de acondicionamiento del colector, se agregó el espumante; la concentración del espumante se ajustó de manera que la cama de espuma se mantuviera uniforme en toda la celda. Al concluir el tiempo de acondicionamiento de los distintos reactivos químicos, se abrió la válvula para la entrada de aire para la formación de la espuma, iniciando el tiempo de flotación. En este proceso se obtuvieron dos productos denominados, concentrado y cola.

En la figura 47 se muestra un esquema de la metodología utilizada para las pruebas preliminares de flotación en banco.

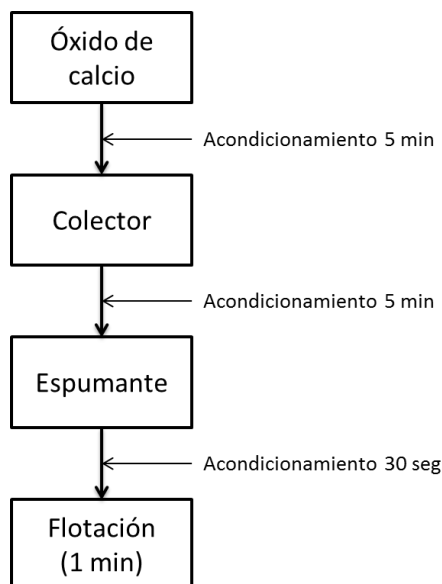


Figura 47. Esquema utilizado para las pruebas explorativas de flotación en banco

Una observación relevante en este proceso es que el tiempo de flotación fue de un minuto, ya que al pasar este tiempo las partículas minerales no tuvieron la misma afinidad de adherirse a las burbujas y por consiguiente no se obtenían partículas flotadas. Lo anterior, se vio reflejado en la apariencia de la espuma, resultando en una cama de espuma blanquecina y se corroboró con una tentadura. En la tabla 15 se resumen las concentraciones de reactivos químicos utilizados y la recuperación de los principales elementos presentes.

Por otra parte, en la tabla 16 se muestra el porcentaje de recuperación de cada una de las principales especies minerales obtenidas con cada uno de los colectores empleados.

Tabla 15. Condiciones y resultados para las pruebas de flotación sin utilizar cianuro de sodio a pH de 12 y 100 g/t de MIBC.

Colector	g/t	Clasif.	Peso (%)	Ensayes (%)			Recuperación (%)		
				Mo	Cu	Fe(Py)	Mo	Cu	Fe(Py)
XIP	200	Conc	11.87	0.07	26	1.05	6.72	87.92	0.44
		Cola	88.13	0.12	0.48	30.4			
XIBS	50	Conc	11.55	0.09	22.4	4.61	7.77	83.21	1.87
		Cola	88.45	0.14	0.59	31.4			
Keroseno	75	Conc	5.87	0.27	19.1	14.8	10.97	34.61	3.03
		Cola	94.13	0.14	2.25	29.6			

Tabla 16. Reconstrucción mineralógica de las principales fases minerales presentes en los concentrados de las pruebas de flotación sin utilizar cianuro de sodio.

Colector	Fase mineral (%)		
	Molibdenita	Calcopirita	Pirita
XIP	0.11	75.09	2.26
XIBS	0.15	64.69	9.91
Keroseno	0.44	55.16	31.83

Como puede verse en la tabla 15 la recuperación de molibdeno fue muy baja en comparación con los resultados obtenidos en las pruebas de microflotación, siendo el keroseno el mejor colector para molibdeno, aunque con una baja selectividad. Una de las posibles causas para la diferencia entre las recuperaciones de molibdeno en pruebas de microflotación y a nivel banco, es que en el tubo Hallimond se tienen burbujas de mayor tamaño, las cuales pueden conducir a una turbulencia mayor y por ende un arrastre mecánico de las partículas finas de molibdenita. A pesar de esto, el keroseno resultó ser el mejor colector de molibdenita, aunque con una baja selectividad.

Otro aspecto relevante que se muestra en la Tabla 15, es la alta recuperación de cobre al utilizar los colectores tipo xantato, del 87.92% con XIP y 83.21% con XIBS;

para el caso del hierro pirítico, a pesar de que se tiene una baja recuperación con el uso de los tres colectores, el contenido de pirita es alto al utilizar keroseno como colector (Tabla 16), mientras que para los colectores XIP Y XIBS, el contenido de pirita es del 2.26% y 9.91% respectivamente.

Para corroborar lo obtenido en las pruebas de microflotación, se consideró utilizar cianuro de sodio como depresor de pirita, al utilizarse colectores tipo xantato, y aumentar el tiempo de acondicionamiento para las especies depresoras de esta especie, incrementando de 5 a 10 minutos el tiempo de acondicionamiento del pH y cianuro de sodio; con la finalidad de aumentar la interacción de las especies depresoras con los cristales de pirita. Además, se disminuyó el tiempo de acondicionamiento (de 5 a 2 minutos) de los distintos colectores, para evitar la interacción con las partículas de pirita. En la figura 48 se muestra un diagrama del esquema propuesto para estas pruebas de flotación. En el caso particular al usar keroseno, solo se aumentó el tiempo de acondicionamiento del pH (de 5 a 10 minutos) y se disminuyó el tiempo de acondicionamiento del colector (de 5 a 2 minutos).

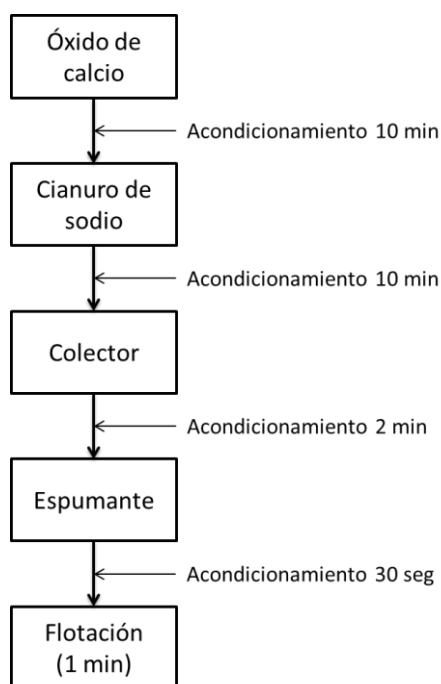


Figura 48. Esquema utilizado para las pruebas de flotación.

En la tabla 17 se muestran las condiciones de la pulpa y la recuperación de los principales elementos. En la tabla 18 se muestra una reconstrucción mineralógica de las principales especies minerales recuperadas en cada prueba de flotación.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 17, se comprueba el efecto depresor del cianuro de sodio sobre las 3 especies, pero resultando en una mayor selectividad del proceso para la concentración de cobre, en comparación con la prueba anterior. En relación con el uso de keroseno, aunque se aumentó la selectividad del proceso, también se vio afectada negativamente la recuperación de molibdenita.

Tabla 17. Condiciones experimentales y resultados obtenidos en pruebas de flotación utilizando cianuro de sodio a pH de 12 y 100 g/t de MIBC.

NaCN (g/t)	Colector	g/t	Producto	Peso (%)	Ensayes (%)			Recuperación		
					Mo	Cu	Fe (Py)	Mo	Cu	Fe(Py)
150	XIP	200	Conc	10.17	0.08	28.5	0	5.74	81.00	0
			Cola	89.83	0.15	0.76	28.5			
150	XIBS	50	Conc	8.91	0.12	30.2	1.6	9.07	71.63	0.57
			Cola	91.09	0.12	1.17	26.7			
-	Keroseno	75	Conc	6.2	0.1	28.3	2.8	4.22	54.17	0.69
			Cola	93.8	0.14	1.88	26.0			

Tabla 18. Reconstrucción mineralógica de las principales fases minerales presentes en los concentrados de las pruebas de flotación utilizando cianuro de sodio.

Colector	Fase mineral (%)		
	Molibdenita	Calcopirita	Pirita
XIP	0.13	82.31	0
XIBS	0.11	87.22	2.49
Keroseno	0.16	81.73	6.08

A partir del proceso anterior (Tabla 17), el uso de XIBS, da como resultado una mayor ley de molibdeno y cobre, aunque se tiene una menor selectividad en comparación con el XIP. En base a estos resultados, se propuso el esquema que se muestra en la figura 49. Con la finalidad de utilizar en primera instancia el colector

de mayor efectividad para la concentración de cobre (XIBS), y continuar con etapas agotativas, utilizando keroseno para promover la flotación de molibdenita.

Los resultados obtenidos para este esquema se muestran en la tabla 19 y 20. Para consultar las condiciones de la pulpa, ver Anexo A12.

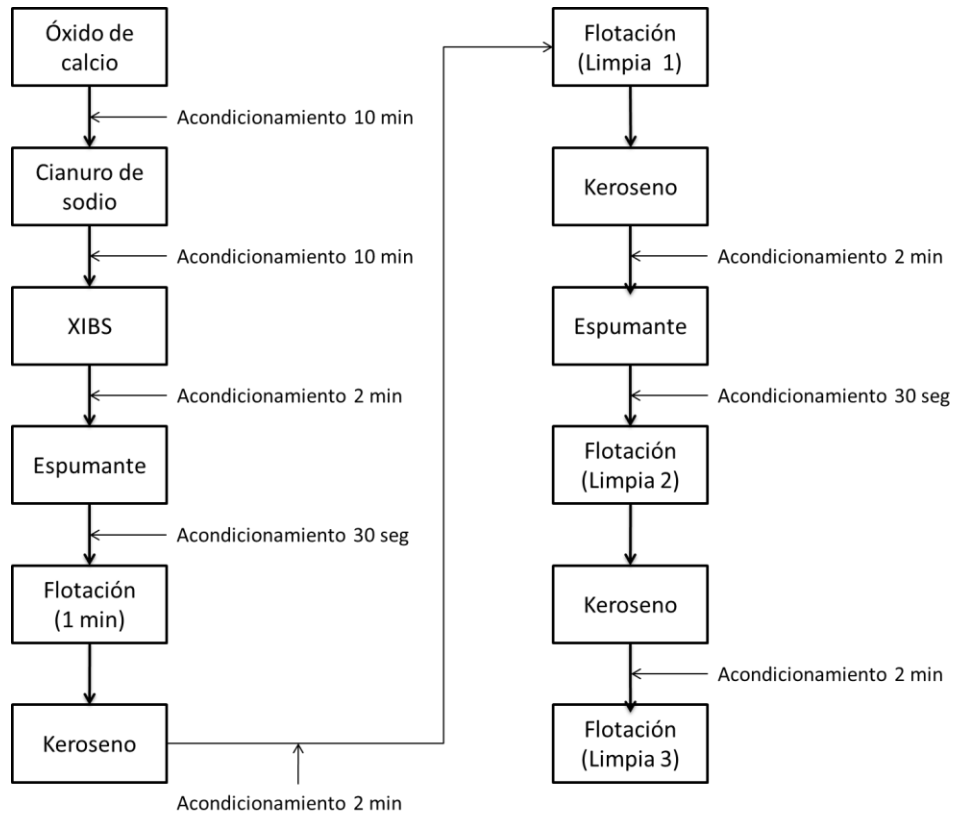


Figura 49. Esquema utilizado para las pruebas de flotación donde se aplicaron etapas de limpia para observar el comportamiento de la molibdenita.

Tabla 19. Resultados para las pruebas de flotación utilizando 4 etapas de flotación a pH de 12.

Producto	Peso (%)	Ensayes (%)			Recuperación (%)		
		Mo	Cu	Fe (Py)	Mo	Cu	Fe (Py)
Conc	8.28	0.15	30.8	0	10.24	69.58	0
Agotativo 1	2.65	0.21	25.0	0	4.59	18.07	0
Agotativo 2	1.86	0.37	15.9	6.47	5.67	8.07	0.45
Agotativo 3	0.45	0.23	17.5	5.9	0.85	2.15	0.10
Cola	86.76	0.11	0.09	30.6	78.65	2.13	99.45
	Ley calculada	0.12	3.67	26.70	100	100	100

Tabla 20. Reconstrucción mineralógica de las principales fases minerales presentes en los concentrados de las pruebas de flotación utilizando cuatro etapas de flotación.

Etapa	Fase mineral (%)		
	Molibdenita	Calcopirita	Pirita
Concentrado	0.24	88.9	0
Agotativo 1	0.34	73.35	0
Agotativo 2	0.61	45.92	13.91
Agotativo 3	0.38	50.54	12.61

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla 20, se observa una buena recuperación de cobre y gran selectividad del proceso en la primera etapa. En las etapas agotativas, se ve ligeramente afectada la selectividad, pero se incrementa la recuperación de molibdeno y cobre, de 10.97% a 21.35% y de 87.92% a 97.87%, respectivamente.

El probable efecto en la recuperación de molibdeno en el esquema de la figura 49, es que la adsorción del colector sobre los bordes del cristal, promovió que se tuviera una mayor zona hidrofóbica, aumentando la afinidad entre esta fase mineral y el keroseno.

Por otra parte, tomando en cuenta el contenido de pirita en las etapas denominadas Agotativo 2 y Agotativo 3 (Tabla 20), se consideró la eliminación de estas para posteriores estudios, con la finalidad de obtener un concentrado con menor cantidad de impurezas.

Derivado de estas observaciones se propone el esquema químico de flotación descrito en la figura 50.

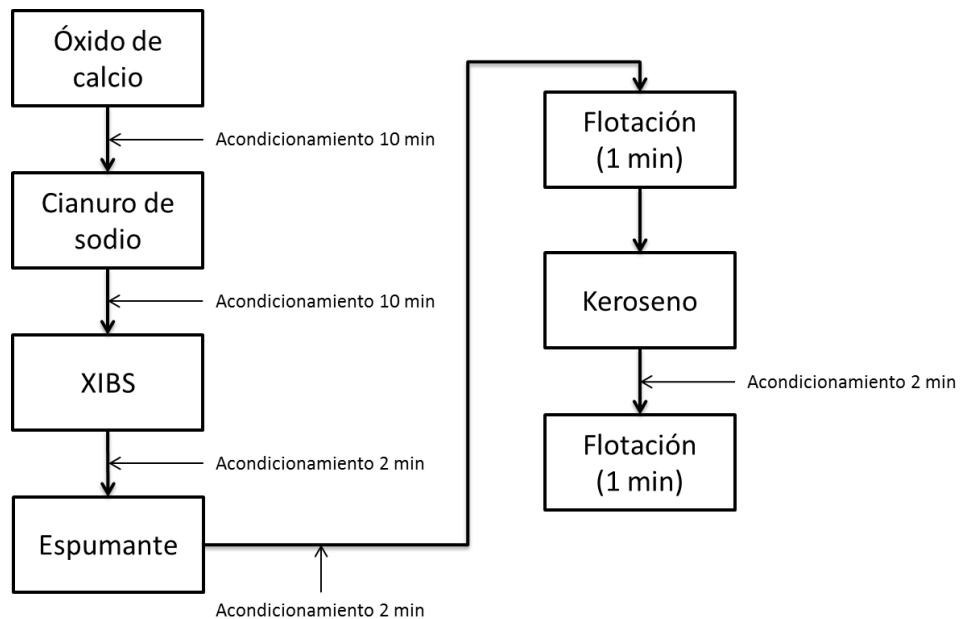


Figura 50. Esquema propuesto para la obtención del concentrado Cu/Mo

Haciendo un análisis comparativo con respecto a la recuperación de molibdeno, las pruebas de microflotación mostraron una diferencia significativa de recuperación en comparación con el escalamiento del esquema químico obtenido a pruebas nivel banco, donde hay una disminución del 55% en la recuperación de esta especie.

Como se mencionó anteriormente, las condiciones de acidez de la pulpa no son las aptas para la recuperación de la especie de interés, pero una disminución en la alcalinidad del medio afecta la selectividad del proceso. Esto aunado, al tamaño de partícula que se tiene en la fase de molibdenita, y el porcentaje de partículas asociadas entre esta especie y pirita, pueden ser los factores que determinan su baja recuperación.

En base a estos resultados se determinó que la aplicación de la metodología de microflotación no es adecuada para evaluar procesos de flotación en residuos de lixiviación, lo cual puede deberse a la amplia distribución de tamaños que se pueden tener en este tipo de materiales, las alteraciones superficiales por el proceso previo, la precipitación de especies químicas por un proceso redox, etc., los cuales pueden ser factores que alteren su comportamiento en un proceso superficial como lo es la flotación selectiva con espuma.

Debido a que para este punto solo se disponía de 1 kg de RL2, no se consideró factible el estudio de parámetros para la evaluación de un esquema químico para la separación de cobre/molibdeno.

Por otra parte, se realizaron una serie de pruebas de flotación siguiendo el esquema propuesto (figura 49), para la generación de un compuesto Cu/Mo, con la finalidad de realizar una caracterización y conocer aspectos morfológicos de las principales especies minerales.

7.3.1 Caracterización del concentrado cobre/molibdeno

Se realizó un análisis químico para conocer la composición general del compuesto Cu/Mo (Tabla 21). Como puede observarse, se obtiene un concentrado con un alto contenido de cobre, con una ley de 27.7%, lo cual equivalente a un 80% de calcopirita. A pesar de que el esquema químico propuesto se planteó para la separación de molibdeno, ésta especie se mantiene con una ley baja (0.16% equivalente al 0.27% de molibdenita). Mientras que en el caso del hierro como fase de pirita se tiene una ley de 2.96% (equivalente a 6.35% de pirita). En el 13.39% del sólido restante se encuentran fases de esfalerita (~0.79%), galena (~0.025%), cuarzo y muscovita, los cuales fueron detectados mediante la técnica de difracción de rayos X (Figura 51).

Tabla 21. Resultados de análisis químico del compuesto Cu/Mo

Ensayes (%)					
Mo	Cu	Fe(Py)	Pb	Zn	Cd
0.16	27.7	2.96	0.022	0.53	0.003

En la figura 51 se observa la reducción de la señal correspondiente a pirita en comparación con la figura 32 y un aumento considerable en las señales correspondientes a las especies de molibdenita y calcopirita. Además se incrementaron señales que en la figura 32 no podían definirse, apareciendo señales de esfalerita y de una intensidad mayor las señales de ganga.

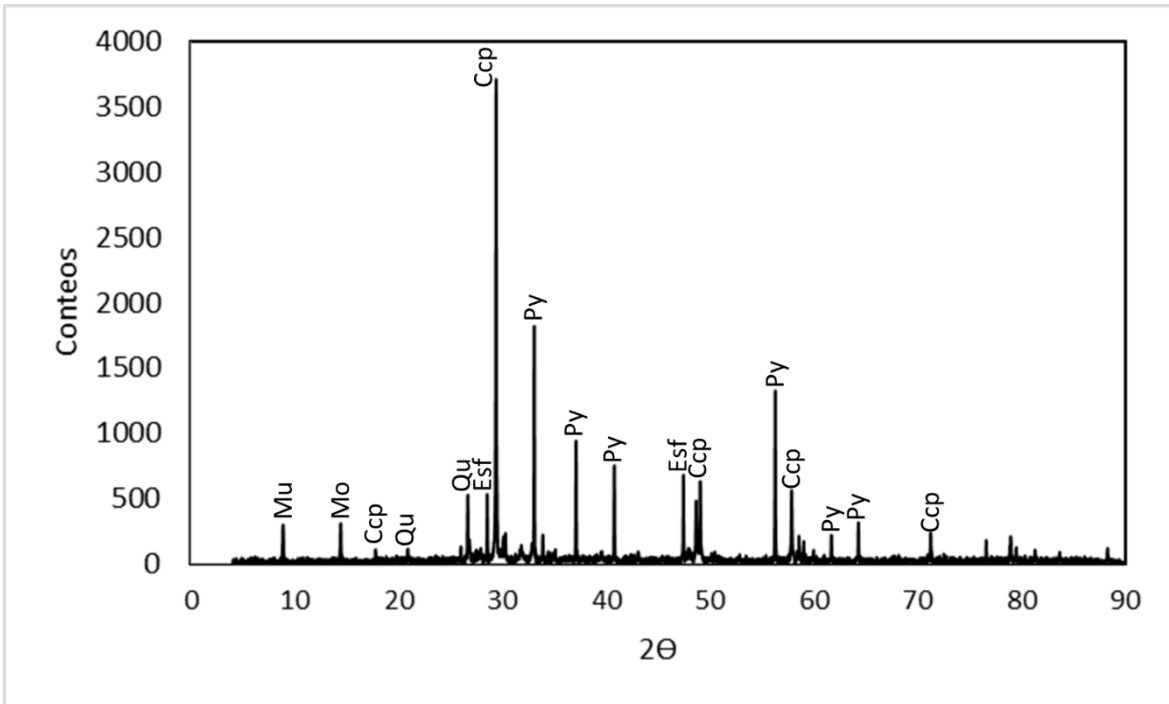


Figura 51. Difractograma obtenido por DRX del compuesto generado. Ccp (calcopirita), Py (pirita), Mo (molibdenita), Esf (esfalerita), Qu (cuarzo), Mu (muscovita).

En la tabla 22 (Anexo A13), y en la figura 52 se presentan resultados de análisis granulométrico, con los que se muestra la distribución de las principales especies en las diferentes fracciones de tamaño.

Tabla 22. Análisis granulométrico de las especies de mayor relevancia en el compuesto Cu/Mo.

Fracción (µm)	Peso (%)	Ensayes			Retenido (%)		
		Mo	Cu	Fe(Py)	Mo	Cu	Fe(Py)
+149	6.7	0.39	14.9	14.56	21.2	4.4	15.2
-149 +105	10.2	0.12	25.7	25.60	33.2	18.7	27.4
-105 +74	22.1	0.07	32.0	31.94	45.2	49.0	36.5
-74 +53	20.1	0.05	32.8	32.75	53.3	76.1	42.4
-53 +37	15.2	0.11	31.0	30.90	63.2	91.1	47.4
-37	25.8	0.31	13.6	13.33	100	100	100
	Ley calculada	0.14	26.59	0.84			

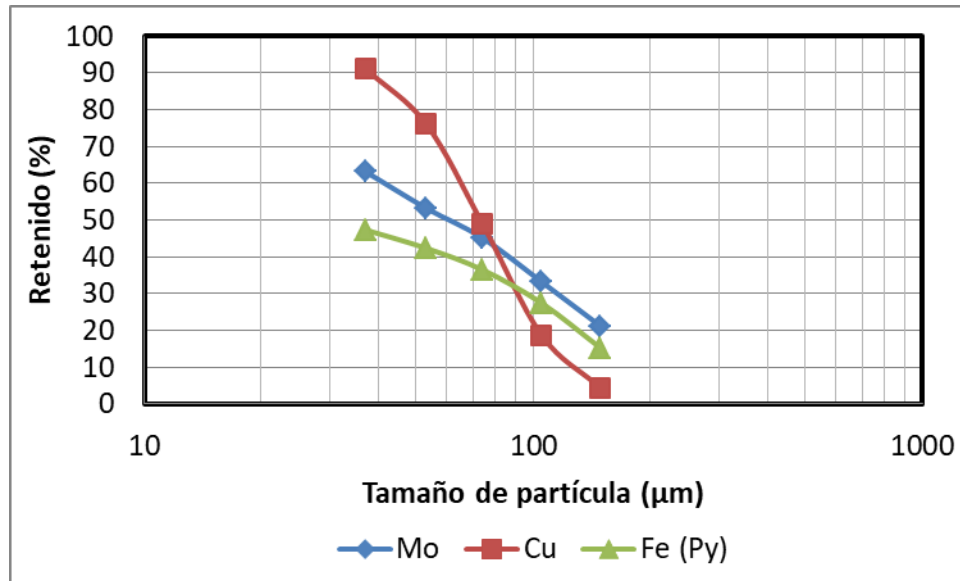


Figura 52. Distribución de las principales especies químicas en el compuesto Cu/Mo.

Como se observa en la tabla 22, en las fracciones de mayor y menor tamaño (+149µm y -37µm), se encuentra la mayor cantidad de molibdenita (58%) y hierro pirítico (67.8%); esto aunado a la tendencia similar de estas especies, en la Figura 52, puede indicar una asociación entre estas fases; este efecto también se observó en el compuesto RL2. Mientras que, para el cobre la mayor proporción (86.7%) se encuentra en fracciones de tamaño medio (-149 µm +105 µm, -105 µm +74 µm, -74 µm +53 µm, -53 µm +37µm).

En la figura 53 se observa una fotomicrografía panorámica del compuesto Cu/Mo, en la cual se destaca claramente la predominancia de fases de calcopirita en comparación con las demás especies, que como se mencionó anteriormente es la especie de mayor predominancia, siendo el 80% del concentrado.

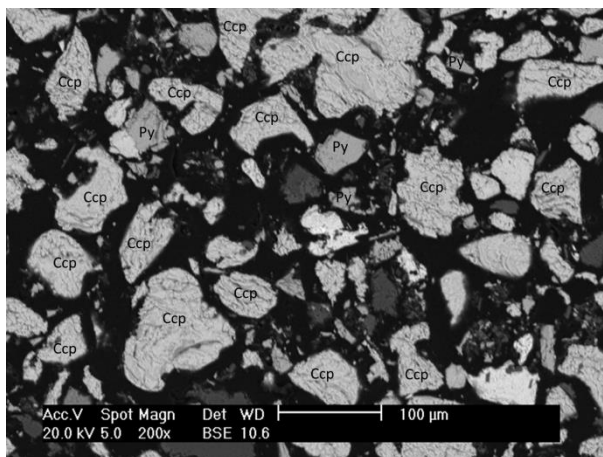


Figura 53. Fotomicrografía panorámica del compuesto Cu/Mo.

Con base a la caracterización del compuesto Cu/Mo, se considera que, para una etapa posterior para la separación de estas especies, se puede lograr una buena recuperación de molibdenita por un proceso de flotación selectiva. Esto con base en que el 63.2% de esta especie se encuentra en fracciones mayores a $37\mu\text{m}$. Mientras que el 76.1% de cobre se encuentra a un tamaño mayor a $53\mu\text{m}$. Tomando como referencia el estudio realizado por Castro y col. (2016), los tamaños de partícula son los adecuados para la separación y recuperación de ambas especies.

En la figura 54 se muestra el esquema que se propone a partir de los resultados del presente estudio, con las etapas requeridas para el tratamiento de los residuos generados en un proceso de lixiviación de concentrado de cobre.

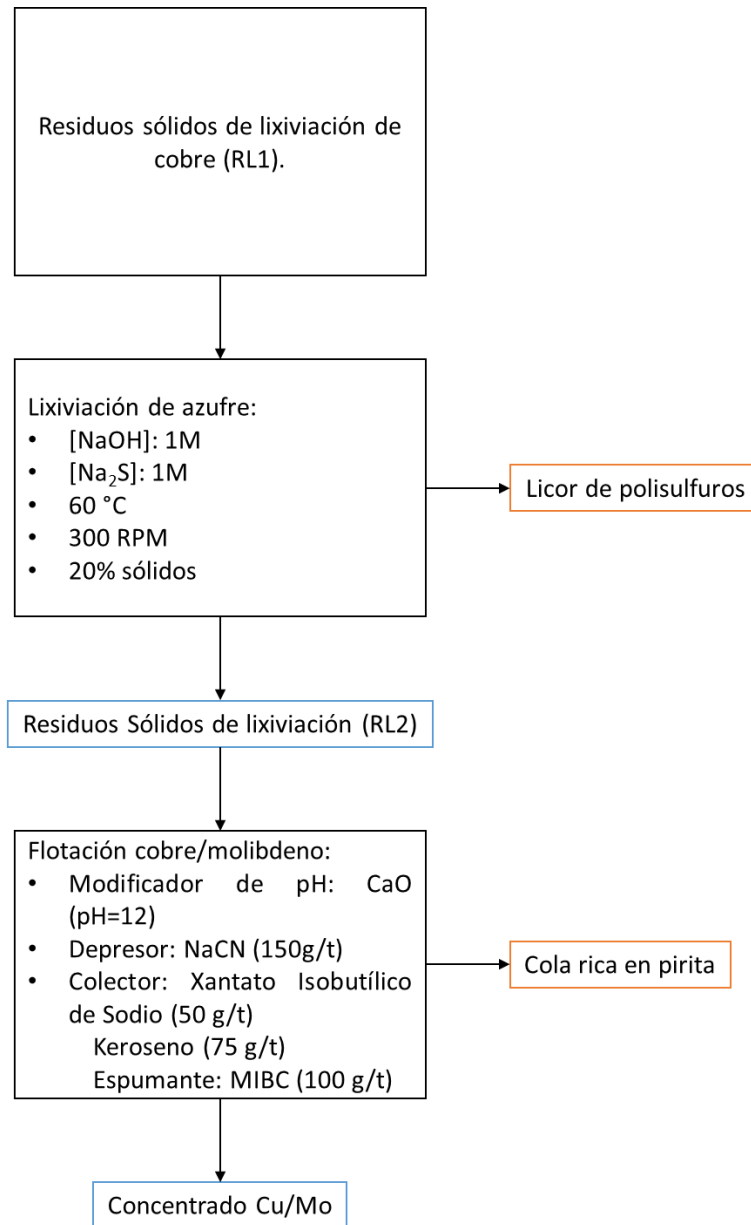


Figura 54. Esquema propuesto para el tratamiento de los residuos sólidos generados en el proceso de lixiviación de concentrado de cobre.

Conclusiones

Se logró establecer una metodología, que puede ser potencialmente aplicada al tratamiento de residuos sólidos generados en un proceso de lixiviación de concentrados de cobre. Lo anterior, permitiría además la recuperación de valores presentes en los mismos. El estudio dio oportunidad a validar el proceso de lixiviación de concentrados de cobre, demostrándose que la recuperación fue en promedio de 94% de cobre.

El estudio de caracterización del residuo obtenido en la lixiviación de concentrado de cobre, mostró que el azufre aglomeraba diferentes partículas excepto las de mineral de ganga. Asimismo, la presencia de molibdenita fue detectada en partículas menores a 40 μm , lo cual permitía entrever dificultades para su recuperación en la mayoría de los procesos disponibles.

Pese a las limitaciones en la extensión del estudio por insuficiencia de muestra, la metodología propuesta permitió la recuperación de cobre y molibdeno. Para lo cual, se confirmó que es primordial la remoción total de azufre elemental. Aunque se evaluaron dos procesos para este propósito, se encontró que la lixiviación usando sulfuro de sodio e hidróxido de sodio, era la opción más adecuada.

Así entonces, la remoción total del azufre se consiguió utilizando una mezcla de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio, como agentes lixiviantes. Un aspecto importante en este proceso, es que para lograr una remoción del 100% se encontró que es necesario combinar ambos reactivos, ya que ninguno por si solo logra una remoción total. Para el tratamiento de una pulpa con 20% de sólidos se encontró que era necesario utilizar soluciones 1M de Na_2S y NaOH , a una temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$, con una agitación constante de 300 rpm, por un lapso de 6 horas.

El residuo sin azufre elemental fue sometido a un proceso de flotación para la recuperación de molibdenita. En este proceso, se evaluó un proceso de flotación selectiva cobre/molibdeno, con la cual se estableció un esquema químico que en una primera etapa involucra el uso de óxido de calcio como modificador de pH hasta un valor de 12, 150 g/t de cianuro de sodio como depresor de pirita, 50g/t de xantato isobutílico de sodio como agente colector y 100 g/t de MIBC de la marca CYTEC como agente espumante; seguida de una etapa de limpia del concentrado, donde se utilizan 75 g/t de keroseno como colector de molibdenita.

El concentrado cobre/molibdeno está constituido de 0.27% de molibdenita, 80% de calcopirita, 6.4% de pirita, 0.03% de galena, 0.8% de esfalerita y un 12.5% de minerales de ganga (cuarzo y muscovita).

Debido a limitaciones de muestras de residuo, no fue posible evaluar la separación cobre-molibdeno, pero las características del concentrado revelan que sería posible utilizar los procesos convencionales establecidos para ello.

Estos resultados son sin lugar a duda un incentivo adicional para la evaluación del proceso a nivel piloto.

Pese a que no se obtuvieron resultados satisfactorios para la separación del azufre por un proceso de flotación, no se descarta la posibilidad de ampliar un estudio a este respecto aprovechando la alta hidrofobicidad de esta especie. Esto debido a que este tipo de metodología presenta ventajas ambientales, en comparación con un proceso de lixiviación en cuanto a la generación de residuos.

Referencias

- Aydin S.B., Gul A., 2016. Optimization of flotation parameters for beneficiation of a molybdenum ore, 53(1) 524-540 pp.
- Boulton, A., Fornasiero D., Ralston J., 2001a. A comparison of methods to selectively depress iron sulphide flotation. Proceedings of the 4th UBC McGill International Symposium of Fundamentals of Mineral Processing-Interactions in Minerals Processing, Canadian Institute of Mining, Montreal 2001.
- Boulton A., Fornasiero D., Ralston J., 2001b. Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers. Minerals Engineering, 14 (9), 1067-1079 pp.
- Cárdenas S. (2014) Optimización de un proceso de lixiviación con ácido sulfúrico para la extracción de cobre a partir de sulfuros minerales. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP. p. 107.
- Castro S., Mayta E., 1994. A kinetics approach to the effect of particle size on the flotation of molybdenite. Processing of Hydrophobic Mineral and Fine Coal: Proceedings of the first UBC. McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing, Metallurgical Society of CIM, Montreal 2011.
- Castro S., López A., Laskowski J., 2016. Review of molybdenite. Part I: Surface properties and flotability, International Journal of Mineral Processing, 148, 48-58 pp.
- Chalkley M., Collins M., Makwan M., Masters I., 1990. Purification of elemental Sulphur. Canadian patent 2,037,051.
- Chalkley M., Collins M., Ozberk E., 1993. The behavior of Sulphur in the Sherrit zinc pressure leach process. International Symposium – World Zinc '93. Hobart, 1993.
- Chen J., Li Y., Chen Y., 2011. Cu-S flotation separation via the combination of sodium humate and lime at low pH medium. Minerals Engineering, 24, 58-63 pp.
- CYTEC, 2010. Mining chemicals handbook, 154-157 pp.
- De Wet J., Hodgkinson G., Pistorius P., Prinsloo L. Sandenbergh R., 1995. The influence of cyanide on the flotation of pyrite from Witwatersrand gold leach residues. Minerals Engineering, 8 (11), 1333-1345 pp.

- Filmer A.O., 1982. The dissolution of gold from roasted pyrite concentrate, J. of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 90-94 pp.
- Fluck E., 1984. Gmelin handbuch der anorganischen chemie. Berlin Achte Völligneubearbeitete Auflage, B2. Springer-Verlag, pp 280-315.
- Fuerstenau D., Chander S., 1972. On the natural Floatability of Molybdenite. Transactions SME, 255 (1), 62-69 pp.
- Fuerstenau D., Chander S., 1974. Electrochemical study of the molybdenite-potassium diethyldithiophosphate system. Trans. SME, 256, 193-196 PP.
- Fuerstenau M., Miller J., Kuhn M., 1985. Chemistry of flotation. Edición 1°. Ed. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers.
- Guang-yi L., Hong Z., Liu-yin X., Shuai W., Zheng-he X., 2011. Improving copper flotation recovery from a refractory copper porphyry ore by using ethoxycarbonyl thiourea as a collector. Minerals Engineering, 24, 817-824 pp.
- Guo B., Peng Y., Espinoza R., 2015. Effects of free cyanide and cuprous cyanide on the flotation of gold and silver bearing pyrite. Minerals Engineering, 71, 194-204 pp.
- Guerrero J. J. (2016) Evaluación del desempeño de lixiviación de concentrados de cobre en un reactor Pfaudler a escala y adecuación de su hidrodinámica mediante dinámica de fluidos computacional. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP. p. 97
- Halfyard J., Hawboldt K., 2011. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: review. Hydrometallurgy, 109, 80-89pp.
- Halfyard J., Hawboldt K., Bottaro C., 2011. Removal of elemental sulfur from hydrometallurgical waste derived from massive sulfide concentrates. Proceedings of the 50th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Montreal, 2011.
- Halfyard J., Hawboldt K., Harrison I., Bottaro C., 2012. Elemental sulfur removal from hydrometallurgical leach residue via polysulfide: process considerations. Proceedings of the 51st Annual Conference of Metallurgists of CIM, Canada, 2012.
- Hartler N., Libert J., Teder A., 1967. Rate of sulfur dissolution in aqueous sodium sulfide. I&EC Process Design and Development, 6 (4), 398-406 pp.

- Hawthorne S., 1990. Analytical scale supercritical fluid extraction. *Anal. Chem.* 62 (11) 633A-642A pp.
- He S., Skinner W., Fornasiero D., 2006. Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 80, 169-176 pp.
- Hoover M., Malhotra D., 1976. Emulsion flotation of molybdenite. *Flotation I. Guadin Memorial*, vol. 1, New York, 485-505 pp.
- Janetski N., Woodburn S., Woods R., 1977. An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression. *International Journal of Mineral Processing*, 4, 227-239 pp.
- Jiangang F., Kaida C., Hui W., Chao G., Wei L., 2012. Recovering molybdenite from ultrafine waste tailings by oil agglomerate flotation. *Minerals Engineering*, 39, 133-139 pp.
- Klassen V.I., Makrousov, V.A. (1963) *An Introduction to the Theory of Flotation*, Butterworths, London, pp 493.
- Kelebek S., 1988. Critical surface tension of wetting and of flotability of molybdenite and Sulphur. *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, 504-514 pp.
- Kunda W., Rudyk B., Veltman H., 1974. Recovery of elemental sulfur from sulphur bearing materials. Presentation at the Canadian Sulphur Symposium 1974.
- Li H., Yao X., Wang M., Wu S., Ma W., Wei W., Li L., 2013. Recovery of elemental sulfur from zinc concentrate direct leaching residue using atmospheric distillation: A pilot-scale experimental study. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64 (1), 95-103 pp.
- Li H., Wu X., Wang M., Wang J., Wu S., Yao X., Li L., 2014. Separation of elemental sulfur from zinc concentrate direct leaching residue by vacuum distillation. *Separation and purification technology*, 138, 41-46pp.
- Lin H., 1996. Simultaneous oxidation and stripping for separating Se and Te from sulfur. *JOM*, 48 (3), 50-52pp.
- Lin H., 2003. Characterization and flotation of sulfur from chalcopyrite concentrate leaching residue. *Journal of minerals & materials characterization & engineering*, 2, 1-9pp.

- Lin H., Li Z., Tohji K., Tsuchiya N., Yamasaki N., 2004. Reaction of sulfur with water under hidrothermal conditions. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, Kyoto, 2004.
- López A., 1980. A study of electrokinetics and flotation properties of talc and molybdenite. Master of science in metallurgical engineering South Dakota school of mines and technology, 23 p.
- López D. G. (2012) Extracción de cobre a partir de concentrados sulfurosos, usando ácido sulfúrico concentrado Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP. p. 137.
- López A., Madrid I., Reyes J., Sánchez A., Song S., 2006. Propiedades de la interfase molibdenita/solución acuosa y su relación con la flotabilidad del mineral. Memoria del XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, México, abril 2006.
- López A., Reyes J., 2005. Flotación de calcopirita, piritita y molibdenita en minerales tipo pórfidos. X Simposio sobre procesamiento de minerales, Chillán, Noviembre 2005.
- Louie P., Timpe R., Hawthorne S, Miller D., 1993 Determination of elemental sulphur in coal by supercritical fluid extraction and gas chromatography with atomic emission detection, 72, 225–231pp.
- Mermillod-Blondin R., Kongolo M., Donato P., Benzaazoua M., Barrés O., Bussiére B., Aubertin M., 2005. Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions – application to environmental desulfurisation. Centenary of Flotation Symposium, Brisbane, June 2005
- Monte M., Lins F., Oliveira J., 1997. Selective flotation of gold from pyrite under oxidizing conditions. International Journal of Mineral Processing, 51, 255-267 pp.
- Olper M., Maccagni M., Cossali S., 2007. Process for the recovery of elemental sulphur from residues produced in hydrometallurgical processes. US patent. US 7604785 B2.
- Ornelas J., Madrid I., Reyes J., Sánchez A., Valdez D., López A., 2006. Surface properties and flotability of molybdenite. 2006 China-Mexico Workshop on Minerals Particle Technology, 115-116pp.

- Park C., Jeon H., 2010. The effect of sodium silicate as pH modifier and depressant in the froth flotation of molybdenite ores. *Material Transactions*, 51, No. 7, 1367-1369 pp.
- Raghavan S., Hsu L., 1984. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores. *International Journal of Mineral Processing*, issue 12, 145-162 pp.
- Rao S., Leja J., 2004. *Surface chemistry of froth flotation*. Edición: 2°. Ed. Springer US.
- Song S., Zhang X., Yang B., Lopez-Mendoza A., 2012. Flotation of molybdenite fines as hydrophobic agglomerates. *Separation and Purification Technology*, 98, 451-455 pp.
- Srdjan B., 2007. *Handbook of Flotation Reagents*. Edición: 1°. Ed: Elsevier Science & Technology Books.
- Tingshu H., Wan H., Song N., Guo L., 2011. The influence of composition of nonpolar oil on flotation of molybdenite. *Minerals Engineering*, 24, 1513-1516 pp.
- Triffett B., Veloo C., Addair B.J.I., Bradshaw D., 2008. An investigation of the factors affecting the recovery of molybdenite in the Kennecott Utah Copper bulk flotation circuit, *Minerals Engineering*, 21, 832-840 pp.
- Veliz N., Molina E., 1984. Study of the adsorption of frothers on molybdenite. Thesis Department of Chemical and Metallurgical
- Wan-zhong Y., Li-rong Z., Feng X., 2010. Flotation of Xinhua molybdenite using sodium sulfide as modifier. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 702-706 pp.
- Wang Z., Cai X., Zhang Z., Zhang Li., Wang S., Peng J., 2014. Separation and enrichment of elemental sulfur and mercury from hydrometallurgical zinc residue using sodium sulfide. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 25 (2), 640-646 pp.
- Yang B., Song S., López A., 2014. Effect of particle size on the contact angle of molybdenite powders. *Mineral Process. Extr. Metall. Rev.* 35, 208-215 pp.
- Zanin M., Ametov I., Grano S., Zhou L., Skinner W., 2009. A study of mechanisms affecting Molybdenite Recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *International Journal of Mineral Processing*, 93, 256-266pp.

Zhou L., 2010. Molybdenite flotation. Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy: Applied Science. Ian Wark Research Institute, University of South Australia. p. 153.

ANEXOS

A1. Homogenización y muestreo de residuos de lixiviación.

Para asegurar una buena homogenización, el residuo sólido debe estar completamente seco y no tener grumos o aglomeraciones.

Para eliminar la humedad, el residuo sólido se coloca en una charola y se introduce en una estufa o mufla a una temperatura de entre 40 °C y 60 °C, por un periodo de 24 a 48 horas. El tiempo depende de la humedad presente en el sólido.

Una vez que el mineral está seco, se prosigue a colocarlo al centro de un pliego de plástico o papel periódico (procurando que sea del tamaño adecuado para evitar derrame del sólido). Se toma un vértice del pliego utilizado y se hace un movimiento hacia el vértice contrario, procurando que se forme una cascada con el mineral. Se prosigue a realizar el mismo movimiento con cada uno de los vértices al menos 5 veces (Figura A1).

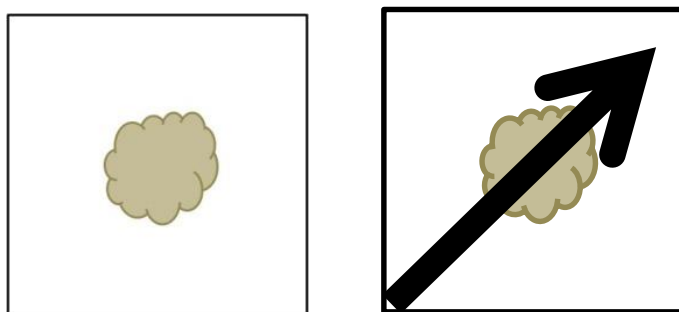


Figura A1. Esquema para la homogenización del mineral.

Una vez que se homogenizó el mineral, se forma un cono con la ayuda de una espátula para proseguir con el método de cuarteo para la toma de muestras. Se introduce una espátula desde el centro del cono hasta tocar la superficie donde se apoya la muestra, se realizará este mismo movimiento repetidas veces girando perpendicularmente la espátula con respecto a la superficie, hasta la formación de una torta con un grosor menor a 1 cm (Figura A2).

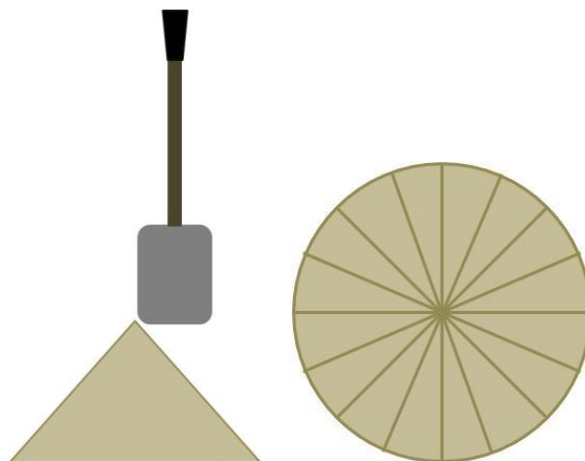


Figura A2. Esquema para la formación de la torta.

Una vez formada la torta circular, se seccionará en cuatro partes iguales y se separarán dos cuadrantes opuestos de la muestra (Figura A3). Con los dos cuadrantes restantes se volverá a formar la torta circular y se repetirá el procedimiento hasta tener la cantidad de muestra que se desee.

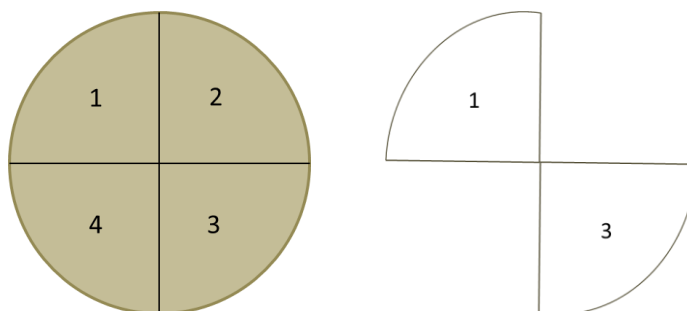


Figura A3. Esquema para el método de muestreo por cuarteo

A2. Digestión de muestras sólidas

Procedimiento:

- Pesar 0.2 g de muestra, la cual debe estar completamente seca y con un tamaño menor a 149 μm .
- Colocar la muestra en un vaso de precipitados de 250 mL, añadirle 25 mL de ácido nítrico; calentar hasta que se disuelva molibdeno, tomando una coloración blanca, procurando mantener un volumen de 5 mL como mínimo.

- Añadir 10 gotas de peróxido de hidrógeno al 3% y dejar enfriar.
- Añadir 10 mL de ácido clorhídrico y 10 ml de ácido nítrico, cubriendo el vaso de precipitados con un vidrio de reloj. Calentar hasta alcanzar el punto de ebullición para que se disuelva todo el sólido soluble y fumar todos los vapores nitrosos (vapor café).
- Dejar enfriar la solución y filtrar con papel filtro Whatman No. 5 (del cual se sabe el peso total en seco) sobre un matraz volumétrico de 200 mL y aforar con agua destilada.
- Tomar una alícuota de 5 mL y aforar en un matraz volumétrico de 50 mL con agua destilada.
- Ambas soluciones se analizan a través de absorción atómica.

A3. Análisis de azufre elemental

Procedimiento:

- Pesar 0.5 g de muestra, la cual debe estar completamente seca.
- Colocar la muestra en un vaso de precipitados de 250 mL, añadirle 30 mL de anilina; calentar hasta ebullición y dejar durante 2 o 3 minutos, agitando ocasionalmente el contenido.
- Se coloca un papel filtro Whatman No. 5 del tamaño adecuado para la base de un crisol Gooch, del cual se sabe el peso total en seco (W_1). Filtrar en caliente y con vacío lo contenido en el vaso de precipitados.
- Lavar el vaso varias veces con bisulfuro de carbono sobre el crisol Gooch hasta que el residuo quede libre de anilina lo que se puede apreciar cuando el CS_2 pasa completamente incoloro.
- El residuo contenido en el crisol se coloca en un desecador por un periodo mínimo de 4 horas o hasta que esté completamente seco. Se pesa el crisol (W_2), se registra el dato.

Fórmula:

$$\%S \text{ elemental} = \frac{W \text{ muestra} - (W_2 - W_1)}{W \text{ muestra}} \times 100$$

A4. Análisis de azufre total

Procedimiento:

- Se enciende la mufla programada a una temperatura de 850°C.
- Pesar 0.5 g de muestra, la cual debe estar completamente seca sobre un crisol de níquel.
- Añadir 1.5 g de peróxido de sodio y 2 g de hidróxido de sodio. Con ayuda de un agitador de vidrio homogenizar el material contenido en el crisol de níquel.
- Una vez que la mufla haya alcanzado la temperatura programada, se coloca el crisol de níquel por un periodo de 2 minutos, o hasta que se haya fundido completamente el sólido contenido en el crisol.
- Se saca el crisol de la mufla y se hacen movimientos circulares, para homogenizar el contenido, hasta que se forme una pasta sólida. Disminuir la temperatura del crisol colocándolo al chorro de agua del grifo, sin que entre en contacto con la masa formada.
- En un vaso de precipitados de 500 ml se añaden 50 ml de agua y se coloca el crisol dentro del mismo. Se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se añade agua lentamente hasta que la masa formada en el crisol deje de efervescer.
- Se añade suficiente ácido clorhídrico para disolver completamente la masa del crisol. Se enjuaga con agua destilada el crisol y se retira el crisol del vaso de precipitados.
- Se añaden 30 ml de amoníaco; se formará un precipitado gelatinoso color café (hidróxido de hierro), se filtra en un embudo de vidrio con papel filtro de poro cerrado, se recibe el filtrado en un vaso de precipitados de 400 mL, lavando el papel filtro con agua caliente. A partir de este punto se puede disponer del hidróxido de hierro formado, según los protocolos establecidos para manejo de residuos.
- A la solución obtenida en el filtrado, se le añaden 4 a 5 gotas de anaranjado de metilo, se añaden 50 mL de ácido clorhídrico hasta que vire a color rosa y se calienta la solución.
- Antes de que empiece a ebulir la solución, se agregan 4 g de cloruro de bario agitando con una varilla de vidrio y se deja sobre la parrilla de calentamiento por 3 minutos.
- Se retira el vaso de la parrilla y se deja reposando por un periodo de 4 horas.
- Se filtra con papel Whatman No. 42, realizando lavados con agua caliente. El papel filtro con el sólido se coloca en un crisol de arcilla y se deja secando a temperatura ambiente.
- El papel filtro se calcina dentro de una mufla a 750°C por un periodo de 90 minutos.

- Se deja enfriar el filtro a temperatura ambiente y posteriormente se coloca en un desecador. Se pesa el sólido resultante y se registra el dato (W_1).

Fórmula:

$$\%S \text{ total} = \frac{W_1 \times 0.1373}{W \text{ muestra}} \times 100$$

A5. Preparación de muestras para MEB

El material utilizado para encapsular muestras sólidas en una probeta, está hecho a partir de 100 partes de resina epóxica de Buehler y 39 partes de endurecedor epoxi Buehler.

Encapsulamiento

En un molde cilíndrico previamente limpio y lubricado con un antiadherente orgánico se vierte una parte de la mezcla de resina y endurecedor, esto asegurándose de cubrir el fondo del molde, para posteriormente agregar la muestra de forma dispersa sobre la superficie de la resina, una vez colocada la muestra se adiciona el resto de la mezcla, atrapando así las partículas minerales (Figura A4), una vez hecha la probeta se deja fraguar durante 24 horas.



Figura A4. Esquema de encapsulamiento de residuo mineral

Desbaste de la probeta

El desbaste de las probetas de resina con curado en frío, se realiza partiendo desde el lado más cercano a las partículas de mineral encapsulado, y para ello se inicia con una lija de grano grueso (46.2, 35.0 y 25.8 μm), esto hasta llegar a las partículas. Posteriormente se realiza un desbaste fino de manera uniforme, utilizando lijas con granulometría fina (18.3, 15.3, 12.6 y 10.3 μm), toda esta abrasión se debe realizar utilizando como lubricante agua por un periodo de 5 minutos para cada lija y haciéndolo en forma perpendicular al desbaste de la lija anterior.

Pulido.

El pulido es la etapa final de la abrasión, se realiza utilizando un paño de seda empapado en pasta de diamante de entre 3 μm y 1 μm . Durante el pulido se debe direccionar la probeta en un sentido perpendicular a las rayas dejadas por el desbaste hecho con la última lija, una vez que las probetas fueron pasadas por la etapa de pulido están listas para ser observadas por microscopía óptica.

Como parte final para la eliminación de residuos de pasta de diamante se utiliza un paño de seda seco a una baja presión y velocidad por un lapso de 30 segundos. En la Figura A5 se muestra un esquema de la probeta obtenida.

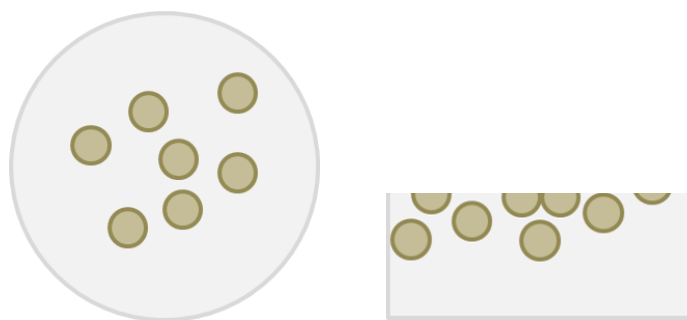


Figura A5. Esquema de la cara y borde de una probeta después del proceso de desbaste y pulido.

A6. Análisis modal

Para que se puedan observar las probetas, se recubren con grafito para que la superficie tenga propiedades conductoras de electricidad. Una vez recubiertas las probetas, se colocan dentro en la cámara del microscopio electrónico de barrido (MEB). Con ayuda del detector de electrones retro dispersados (BSE) y rayos X se realiza la distinción de las distintas fases minerales, de acuerdo a sus características morfológicas.

Una vez que se puedan distinguir las diferentes especies minerales que se tienen en el residuo, se toman capturas panorámicas para realizar el conteo de partículas por especie y tamaño, además de identificar los tipos de asociaciones que se presentan, realizando un análisis estadístico para las principales especies minerales.

A7. Preparación de keroseno

En las pruebas de micro flotación no es posible agregar de manera directa los reactivos utilizados como colectores y depresores, debido a que la concentración de estos es de algunos gramos por cada tonelada de mineral, por lo que es necesario realizar una serie de diluciones para tener la concentración adecuada. En el caso del keroseno se tomó una alícuota de 380 μL que es el equivalente a 0.25 gramos, esta se diluyó a 100 mL y se mezcló con un tratamiento ultrasónico en un equipo de ultrasonido de la marca Branson modelo 2510 a una frecuencia de 40 Hz por 10 minutos. Una vez que se homogenizó la muestra, se tomó 1 mL y se diluyó a 100 mL siguiendo el mismo procedimiento.

A8. Micro flotación

Procedimiento

- Se coloca la base del tubo Hallimond (Figura A6) sobre una parrilla de agitación magnética.
- Se pesa 1 g de residuos y se coloca en la base del tubo Hallimond junto con un agitador magnético.
- Se añaden 50 mL de agua y cada uno de los reactivos químicos mientras se atiende una agitación constante, dando un tiempo de acondicionamiento entre cada uno de los reactivos procurando que el volumen acuoso no alcance la sección esmerilada de la base del tubo Hallimond. El orden establecido para añadir los reactivos es el siguiente:
 1. Modificador de pH.

2. Depresor.
 3. Colector.
- Una vez añadido el colector y haya transcurrido el 20% del tiempo de acondicionamiento, se coloca la parte superior del tubo Hallimond. Lentamente se añade agua hasta alcanzar el nivel de agua como se muestra en la figura A6.
 - Al terminar el tiempo de acondicionamiento del colector se abre el flujo de aire, dando un tiempo de flotación de 2 minutos.
 - Una vez finalizado el tiempo de flotación del mineral, se separa el contenido del tubo Hallimond en dos grupos, el que contiene las partículas flotadas y el que contiene las partículas que se quedaron en la base del tubo y se filtran.
 - Se secan, se pesan y se envían al laboratorio de análisis químicos para su posterior análisis químico cuantitativo.

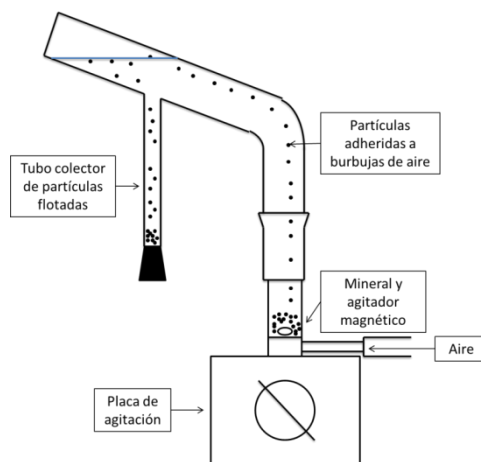


Figura A6. Esquema del tubo Hallimond utilizado para pruebas de microflotación.

Notas:

La agitación de la pulpa debe ajustarse de tal manera que la turbulencia no sobrepase la base del tubo Hallimond. El flujo de nitrógeno dentro del sistema debe ajustarse de forma que se evite turbulencia que provoque el movimiento de partículas hidrofílicas a la zona de partículas flotadas.

A9. Pruebas de flotación en una celda estándar de laboratorio.

Procedimiento:

- Se pesa y se coloca en una celda de acero inoxidable la cantidad necesaria de mineral para tener el porcentaje de sólidos que se requiere.
- Se agrega agua hasta dejar aproximadamente 3 cm de espacio entre el borde y la pulpa.
- Se enciende el mecanismo de agitación y se agregan los reactivos químicos en el siguiente orden:
 1. Modificador de pH
 2. Depresor
 3. Colector
 4. Espumante
- Entre la adición de cada reactivo se le da 5 minutos de acondicionamiento para asegurar la interacción entre los reactivos y el mineral. En el caso del espumante, se añade cuando quede 1 minuto de acondicionamiento del colector.
- Una vez transcurrido el tiempo de acondicionamiento se abre la válvula que permite la entrada de aire en la parte inferior de la celda para la creación de la burbuja y por ende la formación de una cama de espuma (Figura A7).
- Con ayuda de una espátula, se arrastra la espuma que se encuentra en la superficie hacia una bandeja receptora identificada, procurando no arrastrar parte de la pulpa (Figura A8). Este movimiento debe de ser constante y de 30 veces por minuto.
- Una vez transcurrido el tiempo de flotación se cierra la válvula de entrada de aire y con ayuda de un vaso de precipitados se toma una muestra de la pulpa y se coloca sobre una bandeja adecuadamente identificada y se apaga el sistema de agitación de la celda.
- La pulpa que se separó en bandejas se decanta y se seca para ser analizada por absorción atómica. El residuo que queda en la celda se dispone adecuadamente.

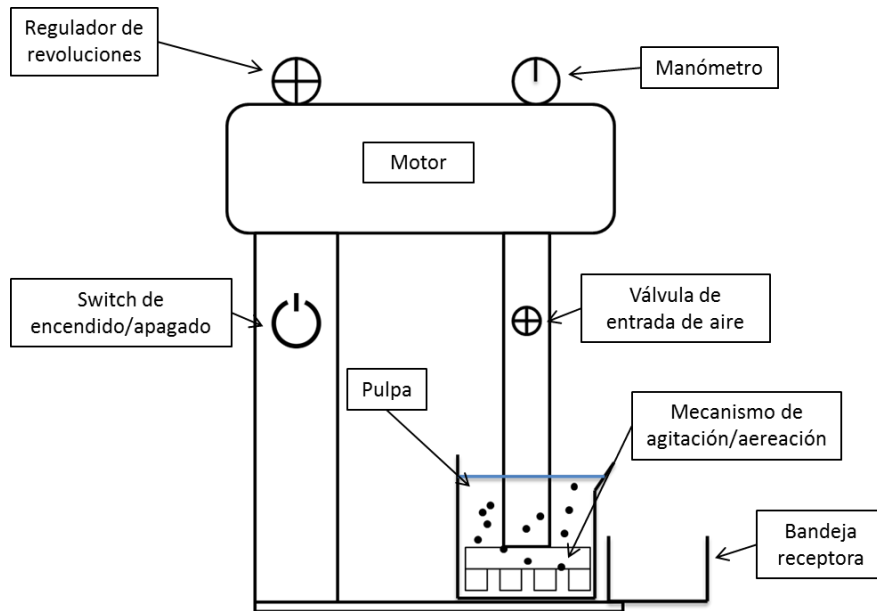


Figura A7. Esquema de la celda de flotación de laboratorio.

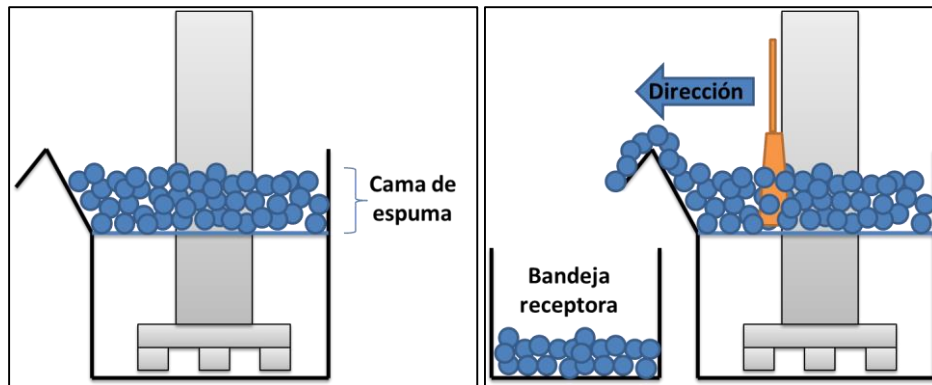


Figura A8. Movimiento utilizado para la remoción de la cama de espuma.

A10. Análisis granulométrico del RL1.

Fracción (µm)	%W	Ensaye				Contenido			
		Mo	Cu	Fe (Py)	S	Mo	Cu	Fe (Py)	S
+595	15.6	0.06	2.67	19.75	36.90	0.01	0.42	3.09	5.77
-595 +297	22.2	0.06	2.67	19.75	36.90	0.01	0.59	4.38	8.19
-297 +149	27.5	0.06	2.60	23.32	32.08	0.02	0.72	6.41	8.82
-149 +105	13.6	0.07	2.50	21.30	30.20	0.01	0.34	2.90	4.11
-105 +74	9.5	0.07	3.08	19.09	19.26	0.01	0.29	1.82	1.83
-74 +53	5.2	0.08	2.96	14.60	12.04	0.00	0.15	0.76	0.63
-53 +37	2.9	0.09	1.78	12.54	11.22	0.00	0.05	0.36	0.32
-37	3.5	0.16	0.83	12.97	44.50	0.01	0.03	0.45	1.55
						0.07	2.59	20.17	31.22

Fracción (µm)	%W	Distribución				Retenido			
		Mo	Cu	Fe (Py)	S	Mo	Cu	Fe (Py)	S
+595	15.6	13.7	16.1	15.3	18.5	13.7	16.1	15.3	18.5
-595 +297	22.2	19.4	22.9	21.7	26.2	33.1	39.0	37.0	44.7
-297 +149	27.5	25.7	27.6	31.8	28.3	58.8	66.6	68.8	73.0
-149 +105	13.6	13.9	13.1	14.4	13.2	72.7	79.7	83.2	86.1
-105 +74	9.5	9.4	11.3	9.0	5.9	82.1	91.0	92.2	92.0
-74 +53	5.2	6.0	6.0	3.8	2.0	88.1	96.9	96.0	94.0
-53 +37	2.9	3.8	2.0	1.8	1.0	91.9	98.9	97.8	95.0
-37	3.5	8.1	1.1	2.2	5.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		100.0	100.0	100.0	100.0				

A11 Análisis granulométrico del RL2.

Fracción (µm)	%W	Ensaye			Contenido		
		Mo	Cu	Fe (Py)	Mo	Cu	Fe (Py)
-297 +149	6.7	0.45	3	21.36	0.03	0.20	1.44
-149 +105	10.2	0.078	6.2	25.65	0.01	0.63	2.61
-105 +74	22.1	0.037	6	28.03	0.01	1.33	6.19
-74 +53	20.1	0.0397	5.3	29.94	0.01	1.06	6.01
-53 +37	15.2	0.067	3.3	29.90	0.01	0.50	4.54
-37	25.8	0.2	1.36	35.10	0.05	0.35	9.04
					0.12	4.07	29.83

RECUPERACIÓN DE MOLIBDENTA A PARTIR DE RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN

Fracción (µm)	%W	Distribución			Retenido		
		Mo	Cu	Fe (Py)	Mo	Cu	Fe (Py)
-297 +149	6.7	26.1	5.0	4.8	26.1	5.0	4.8
-149 +105	10.2	6.8	15.5	8.8	32.9	20.5	13.6
-105 +74	22.1	7.0	32.6	20.8	40.0	53.0	34.3
-74 +53	20.1	6.9	26.1	20.1	46.8	79.1	54.5
-53 +37	15.2	8.8	12.3	15.2	55.6	91.4	69.7
-37	25.8	44.4	8.6	30.3	100.0	100.0	100.0
		100	100	100			

A12 Condiciones y resultados del esquema de flotación

Producto	Condiciones			
	NaCN	Colector	g/t	MIBC
Concentrado	150	XIBS	50	100
Agotativo 2	-	Keroseno	75	-
Agotativo 2	-	Keroseno	75	-
Agotativo 3	-	Keroseno	75	100

A13 Análisis granulométrico del compuesto Cu/Mo.

Fracción (µm)	%W	Ensaye			Contenido		
		Mo	Cu	Fe (Py)	Mo	Cu	Fe (Py)
-297 +149	6.7	0.39	14.90	14.56	0.03	1.16	0.93
-149 +105	10.2	0.12	25.70	25.60	0.02	3.81	0.75
-105 +74	22.1	0.07	32.00	31.94	0.02	8.06	0.56
-74 +53	20.1	0.05	32.80	32.75	0.01	7.21	0.36
-53 +37	15.2	0.11	31.00	30.90	0.01	3.99	0.31
-37	25.8	0.31	13.60	13.33	0.05	2.36	3.24
					0.14	26.59	6.15

RECUPERACIÓN DE MOLIBDENTA A PARTIR DE RESIDUOS DE LIXIVIACIÓN

Fracción (μm)	%W	Distribución			Retenido		
		Mo	Cu	Fe (Py)	Mo	Cu	Fe (Py)
-297 +149	6.7	21.16	4.38	15.20	21.2	4.4	15.2
-149 +105	10.2	12.08	14.33	12.25	33.2	18.7	27.4
-105 +74	22.1	11.92	30.31	9.06	45.2	49.0	36.5
-74 +53	20.1	8.11	27.12	5.86	53.3	76.1	42.4
-53 +37	15.2	9.94	14.99	5.00	63.2	91.1	47.4
-37	25.8	36.80	8.87	52.64	100.0	100.0	100.0
		100	100	100			