UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA

Estudio electroquímico de los mecanismos de flotación selectiva de sulfosales de cobre en medio alcalino.

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Doctora en Ingeniería de Minerales

PRESENTA:

M.I. Rubicelia García Garnica

ASESORADA POR:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

PROYECTO FINANCIADO POR:
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT),
beca número 387755.

San Luis Potosí, S. L. P., septiembre 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA

Estudio electroquímico de los mecanismos de flotación selectiva de sulfosales de cobre en medio alcalino.

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Doctora en Ingeniería de Minerales

PRESENTA:

M.I. Rubicelia García Garnica

ASESORADA POR:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

SINODALES:

Dra. Gretchen Terry Lapidus Lavine _____

Dr. Martín Reyes Pérez _____

Dr. Roel Cruz Gaona _____

Dr. Antonio Aragón Piña _____

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez _____

San Luis Potosí, S. L. P., septiembre 2022

UASLP
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

FACULTAD DE INGENIERÍA

17 de junio de 2021

M. I. RUBICELIA GARCÍA GARNICA
P R E S E N T E.

En atención a su solicitud de Temario, presentada por la **Dra. María Isabel Lázaro Báez**, Asesora de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Doctora en Ingeniería de Minerales**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 17 de junio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Estudio electroquímico de los mecanismos de flotación selectiva de sulfosales de cobre en medio alcalino"

Resumen
I. Introducción.
II. Antecedentes sobre la electroquímica y flotación selectiva de sulfosales de cobre.
III. Sistema experimental y metodología de pruebas.
IV. Estudio electroquímico del efecto de diferentes agentes oxidantes en el potencial de oxidación de enargita y calcopirita en medio alcalino.
V. Estudio electroquímico del efecto de colectores selectivos de sulfuros de cobre.
VI. Mecanismos de adsorción de colector EIPTC.
VII. Flotación selectiva de enargita en mineral de mena.
VIII. Conclusiones y recomendaciones.
Referencias bibliográficas.
Apéndice.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSI
FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION

Copia. Archivo.
*etn.

www.uaslp.mx

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Área de Investigación y Estudios de Posgrado

Aclaración

El presente trabajo que lleva por título:

"Estudio electroquímico de los mecanismos de flotación selectiva de sulfosales de cobre en medio alcalino"

Se realizó en el periodo Septiembre de 2016 a Junio de 2022 bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez.

Originalidad

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

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

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

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

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

Nombre y Firma del autor

M.I. Rubicelia García Garnica

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez y con el apoyo de CONACYT a través de la beca de doctorado número 387755.

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

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

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

Al M.M.I.M. José Manuel Martínez Gutiérrez por su apoyo en la caracterización de muestras minerales mediante microscopia electrónica de barrido y en la realización de las pruebas de flotación.

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

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

Al Tec. Francisco Núñez Ruiz por la elaboración de soportes para electrodos y construcción de celda para estudios de ángulo de contacto.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Isabel Lázaro Báez, por darme la oportunidad de desarrollar este proyecto de investigación bajo su dirección. Gracias por su confianza, paciencia y dedicación a este proyecto.

A la Dra. Gretchen Lapidus, Dr. Martín Reyes, Dr. Roel Cruz, Dr. Antonio Aragón y Dr. Iván Alejandro Reyes, quienes fungieron como mis sinodales, por su disposición, observaciones y aportaciones brindadas a esta tesis.

A mis profesores del Instituto de Metalurgia de la UASLP, por contribuir a mi formación y ser parte importante en mi desarrollo profesional.

Al Dr. Juan Luis Reyes Bahena, por proporcionarme la muestra de mineral de mena y por sus valiosas aportaciones a este proyecto de investigación.

Al Dr. Aldo Amir Sánchez, por sus aportaciones y sugerencias en el desarrollo de diferentes pruebas realizadas en este trabajo.

A la secretaria del posgrado Jenny Zertuche, por todo el apoyo y orientación en los trámites requeridos por el posgrado y sus sabios consejos.

A mis compañeros del Instituto de Metalurgia: Jorge Eduardo Rodríguez, Víctor Escot, Hilario Chávez, Gerardo Aragón, Jorge Luis Rocha, Claudia Beltrán, Xóchitl Macías, Lidya Herrera, Néstor Castillo, Francely Flores y Arait Montoya. A todos, gracias por su amistad, apoyo y conocimientos compartidos.

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme llegar a este momento en mi vida y por todas las bendiciones recibidas.

A las personas que constituyen el pilar fundamental de mi vida, mi familia, especialmente a mis hijas Ariana Renata y Emilia Mariel, fuente de mi felicidad e inspiración para ser mejor cada día.

A mi esposo Jesús Téllez, por su confianza, amor, comprensión y apoyo incondicional en esta etapa.

A mi padre, Sadot García (†), por todo el amor y por haberme ofrecido siempre la posibilidad de elegir y que ahora desde el cielo ilumina mi camino.

A mi madre, Minerva Garnica, por su amor incondicional, dedicación y fortaleza para nunca darme por vencida, así como a mis hermanos Briselda, Beatriz, Cristián e Isidro que siempre me han mostrado su apoyo.

A las mujeres que han inspirado mis metas profesionales, Mtra. Patricia Velásquez, Mtra. Flor de María Harp, Mtra. María del Carmen Ojeda y Dra. María Isabel Lázaro, gracias por brindarme la oportunidad de crecer profesionalmente a través de su enseñanza, han sido parte esencial para mi formación y sin ustedes esto no sería posible.

RESUMEN

Establecer el papel que juegan diferentes agentes oxidantes en los mecanismos de oxidación involucrados en el proceso de flotación selectiva para la separación de sulfosales de cobre, de sulfuros de cobre, es fundamental para el desarrollo de procesos a nivel industrial. Así entonces, este trabajo de tesis, parte de la premisa de que la eficiencia de separación en el proceso de flotación es afectada no solo por el potencial usado, sino por los productos que se forman en la superficie mineral, los cuales dependen del agente oxidante seleccionado.

Por lo que, se realizó un estudio electroquímico de la oxidación superficial de minerales como la enargita (Cu_3AsS_4), sulfosal de cobre más abundante a nivel mundial, y calcopirita ($CuFeS_2$) principal sulfuro de cobre, bajo condiciones de flotación alcalina. El estudio involucró medidas de potencial y técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados electroquímicos, fueron además respaldados mediante medidas de adsorción y ángulo de contacto, así como caracterización superficial mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los agentes oxidantes evaluados fueron peróxido de hidrógeno (H_2O_2), hipoclorito de sodio y calcio (NaClO, $Ca(ClO)_2$), y permanganato de potasio ($KMnO_4$). Se encontró que la enargita y la calcopirita alcanzan valores distintos usando el mismo reactivo oxidante bajo las mismas condiciones experimentales, lo cual implica que hay una oxidación diferente para cada mineral. A partir de esto, se determinó que es más importante controlar el grado de oxidación de la superficie de las sulfosales y sulfuros de cobre involucrados, que solo fijar un potencial en el sistema de flotación.

Los resultados electroquímicos mostraron que efectivamente, existen diferentes productos superficiales según el reactivo oxidante utilizado. Esto puede modificar las características de adsorción de la superficie mineral, en función de si se establece un carácter hidrofóbico o hidrofílico. De acuerdo con los resultados electroquímicos, el desempeño del NaClO como reactivo oxidante lo hace adecuado para el control de la oxidación de las superficies

minerales en el proceso de flotación, particularmente porque no genera productos que puedan interferir con este proceso.

A través de estudios de cinéticas de adsorción y mediciones de ángulo de contacto se confirmó que la superficie de enargita es afín al colector etil-isopropil tionocarbamato (EIPTC), independientemente de si se oxida o no con H_2O_2 y NaClO. En este proceso la interacción de la superficie del mineral con el colector se da a través de un proceso de adsorción química en una superficie heterogénea. Se registró una mayor adsorción de colector en la superficie oxidada de enargita con ambos agentes oxidantes que con calcopirita, logrando una alta selectividad entre estos minerales de acuerdo a pruebas de microflotación con minerales puros.

No fue posible realizar una validación con mineral de mena con contenido de enargita, no obstante, los resultados del estudio electroquímico se extendieron a una mena mineral que contenía fases de tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) y tetraedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) sulfosales de cobre que se comportaron acorde a lo proyectado para enargita.

Así entonces, pruebas de microflotación con dicha mena, permitieron validar que el uso de agentes oxidantes como H_2O_2 y NaClO en conjunto con el colector EIPTC, da lugar a una flotación selectiva de sulfosales de Cu. Asimismo, se determinó que se puede alcanzar una mayor selectividad de sulfosales de Cu usando NaClO en combinación con el colector EIPTC, condiciones con las cuales además se logró un concentrado de sulfosales de mayor grado.

ABSTRACT

Establishing the role that oxidizing agents play in the mechanism of oxidation involved in the selective floatation of sulfosalts from copper sulfides is paramount for the development of an industrial process. The premise of the work developed in this thesis, was that the separation efficiency in the floatation process is affected not only by the potential used, but also by the products formed on the mineral surface, which depend on the oxidizing agent selected.

Hence, an electrochemical study of the superficial oxidation of both enargite (Cu_3AsS_4) main sulfosalt and chalcopyrite ($CuFeS_2$) main copper sulfide, under conditions of alkaline floatation was undertaken. The study involved potential measurements and techniques such as cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The electrochemical findings were further supported by adsorption and contact angle measurements, as well as surface characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM).

The oxidizing reagents evaluated were hydrogen peroxide (H_2O_2), sodium and calcium hypochlorite (NaClO, $Ca(ClO)_2$), and potasium permanganate ($KMnO_4$). It was found that the potential achieved using the same oxidizing reagent under the same experimental conditions was different for Cu_3AsS_4 and $CuFeS_2$, implying a different oxidation process on each mineral. Therefore, it was found that more important than controlling potential is controlling the extent of oxidation of the sulfosalt and copper sulfide involved.

The electrochemical results showed that indeed, different superficial products are generated, depending on the oxidizing reagent used. The oxidation achieved on the mineral surface modifies the adsorption behavior as it could render the surface hydrophobic or hydrophilic. The performance of NaClO as oxidizing agent, makes it suitable for the control of the oxidation of the mineral surface in the floatation process, as it does not generate products that could interfere with the process.

It was confirmed through micro-floatation tests with pure mineral samples, that a more selective collector, such as ethyl isopropyl tionocarbamate (EIPTC) in conjunction with

NaClO and H_2O_2 promotes a higher collector adsorption on enargite than chalcopyrite, thus achieving a more selective separation of these minerals.

Even though an ore sample with enargite content was not available, the results of the electrochemical study were extended to an ore sample containing tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$) and tetraedrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), copper sulfosalts that appeared to behave similarly to enargite. Microfloatation tests with this ore, validated that the use of H_2O_2 and NaClO in conjuction with EIPTC allows a selective floatation of copper sulfosalts. Likewise, it was found that the use of NaClO promotes higher selectivity and a sulfosalt concentrate of higher grade.

CONTENIDO

RESUMEN I
ABSTRACT III
CONTENIDO V
ÍNDICE DE TABLAS IX
ÍNDICE DE FIGURAS X
I. INTRODUCCIÓN 1
II. ANTECEDENTES SOBRE LA ELECTROQUÍMICA Y FLOTACIÓN SELECTIVA DE SULFOSALES DE COBRE EN MEDIO ALCALINO 5
2.1 Procesamiento de sulfuros de cobre 5
2.2 Mineralogía de sulfosales de cobre 6
2.3 Flotación de sulfosales de cobre 8
2.4 Estudios electroquímicos relevantes en el proceso de flotación de sulfosales de cobre 9
2.4.1 Electroquímica de la flotabilidad natural 9
2.4.2 Estudios electroquímicos de la oxidación de sulfosales de Cu 12
2.4.3 Oxidación de minerales de cobre-arsénico en la flotación 16
2.4.4 Efecto del control de potencial en la flotación selectiva de sulfuros de cobre-arsénico 19
2.5 Potencial mixto de una superficie mineral. 24
2.6 Colectores y su efecto en el proceso de separación selectiva de sulfosales 25
2.6.1 Tionocarbamatos 29
2.6.2 Ditiofosfatos 31
2.7 Flotación selectiva de sulfuros de cobre a partir de menas minerales 34
Hipótesis 36
Objetivo General 36
Objetivos específicos 36
III. SISTEMA EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA DE PRUEBAS 38
3.1 Muestras de estudio 38
3.2 Preparación de las muestras minerales 39
3.2.1 Muestras masivas 39
3.2.2 Muestra mineral de cabeza 39
3.3 Caracterización de muestras minerales 39

3.3.1 Caracterización química 39
3.3.2 Caracterización mineralógica 40
3.4 Estudios electroquímicos 41
3.4.1 Reactivos 41
3.4.2 Electrodos de trabajo 42
3.4.3 Sistema Electroquímico 42
3.4.4 Medidas de potencial a circuito abierto (Eh) 43
3.4.5 Medidas de potencial mixto (Em) 43
3.4.6 Estudios de voltamperometría cíclica 43
3.4.7 Pruebas de disco rotatorio 44
3.4.8 Pruebas de cronoamperometría 44
3.4.9 Pruebas de impedancia electroquímica 45
3.5 Estudio de adsorción 45
3.6 Estudios de ángulo de contacto 46
3.7 Estudios de microflotación de enargita 47
3.8 Estudios de flotación de mineral de mena 48
3.8.1 Determinación de tiempo de molienda óptimo para pruebas de flotación 48
3.8.2 Flotación bulk Cu-As 49
3.8.3 Flotación selectiva de As 50
IV. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DE DIFERENTES AGENTES OXIDANTES EN EL POTENCIAL DE OXIDACIÓN DE ENARGITA Y CALCOPIRITA EN MEDIO ALCALINO 51
4.1 Composición de muestras masivas de enargita y calcopirita 51
4.2 Medidas de potencial de reposo Eh 53
4.3 Medidas de potencial de mixto (Em) 54
4.3.1 Mediciones de potencial mixto (Em) de un electrodo de calcopirita en soluciones con diferentes agentes oxidantes 54
4.3.2 Mediciones de potencial mixto (E_m) de un electrodo de enargita en soluciones con diferentes agentes oxidantes 56
4.4 Estudios de voltamperometría cíclica de enargita 60
4.5 Comparación de las características electroquímicas de enargita y calcopirita 67
4.6 Efecto de los agentes oxidantes 70
4.7 Pruebas de cronoamperometría de enargita 74
4.8 Estudio de impedancia electroquímica de enargita 77

V. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DE COLECTORES SELECTIVOS DE SULFUROS DE COBRE 87

5.1 Medidas de Em en presencia de colector 87

5.2 Efecto del colector Tionocarbamato 92

5.3 Enargita y calcopirita oxidada en presencia de colector Tionocarbamato 95

VI. MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE COLECTOR EIPTC 99

6.1 Determinación de rango de estabilidad de colector y longitud de onda de máxima absorbancia para colector EIPTC 99

6.2 Estudios de cinética de adsorción 101

6.2.1 Ajuste de modelos cinéticos de adsorción 103

6.2.2 Adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita sin oxidar 105

6.2.3 Adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con H_2O_2. 106

6.2.4 Adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con NaClO 108

6.2.5 Modelo esquemático de los mecanismos de adsorción en enargita y calcopirita 110

6.3 Pruebas de ángulo de contacto 111

6.4 Pruebas de Microflotación 112

VII. FLOTACIÓN SELECTIVA DE ENARGITA EN MINERAL DE MENA 115

7.1 Caracterización de mineral de mena 115

7.2 Determinación del tiempo de molienda 116

7.3 Flotación Bulk Cu-As 117

7.4 Composición química y mineralógica del concentrado bulk Cu-As 119

7.4.1. Composición química de mineral de cabeza 119

7.4.2. Caracterización mineralógica del mineral de cabeza Cu-As. 119

7.4.3 Análisis textural de sulfosales de Cu 122

7.4.4 Reconstrucción mineralógica 124

7.5. Pruebas de flotación selectiva de sulfosales de Cu de sulfuros de Cu. 126

7.5.1. Variables y resultados de flotación 126

7.5.2. Efecto de los agentes oxidantes en la flotación de sulfosales de Cu 128

7.5.3. Efecto del colector EIPTC 129

7.5.4. Efecto del modificador de pH 130

VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 133

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 136

APÉNDICE 145

A. Balances de cinéticas de adsorción de EIPTC. _____ 145
B. Modelos para cinética de adsorción. _____ 148
C. Reconstrucción mineralógica de concentrado de Cu-As _____ 150
D. Balances de masa de las pruebas de flotación. _____ 151

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sulfosales de cobre más comunes y sus propiedades físicas (modificado de Filippou y col., 2007). 7

Tabla 2. Resumen de condiciones de flotación selectiva de enargita usando NaClO como agente oxidante para fijar el potencial y colector xantato. 18

Tabla 3. Resumen de condiciones de potencial y de pH propuestas como ideales para la flotación de diferentes minerales (adaptado de Lotter y col., 2016). 24

Tabla 4. Resumen de casos de estudios de flotación selectiva de sulfuros de cobre de enargita. 33

Tabla 5. Agentes oxidantes evaluados 41

Tabla 6. Collar de bolas estándar del molino empleado 49

Tabla 7. Reactivos químicos para flotación bulk de minerales de cobre 50

Tabla 8. Composición química de muestras de estudio. 52

Tabla 9. Valores de Eh obtenidos en solución buffer en el rango de pH estudiado para los electrodos de enargita y calcopirita en un tiempo de 30 min. 54

Tabla 10. Relación de factores y niveles propuestos para el diseño de experimentos para la muestra de calcopirita. 55

Tabla 11. Análisis de Varianza del Diseño experimental para medidas de potencial de reposo. 55

Tabla 12. Efecto de la concentración de agentes oxidantes en el Em de enargita a diferentes valores de pH. 57

Tabla 13. Comparación de medidas de potencial mixto (E_m) de electrodos de enargita y calcopirita en medio alcalino para una concentración de 100 mg/L de diferentes agentes oxidantes. 59

Tabla 14. Medidas de Potencial Mixto (E_m) de electrodos de enargita y calcopirita en medio alcalino con diferentes agentes oxidantes para una concentración 0.003 M del ion oxidante y un pH de 10. 60

Tabla 15. Parámetros de impedancia obtenidos con cada uno de los sistemas OA y OQ evaluados. 83

Tabla 16. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre enargita natural con y sin preoxidación. 104

Tabla 17. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre calcopirita natural con y sin preoxidación. 104

Tabla 18. Composición química de mineral de cabeza 115

Tabla 19. Balance metalúrgico de flotación Bulk Cu-As 118

Tabla 20. Ley de mineral de cabeza 119

Tabla 21. Composición mineralógica de la muestra de cabeza 125

Tabla 22. Variables usadas en las pruebas de flotación selectiva a pH 10 y resultados de recuperación por elemento. 127

Tabla 23. Recuperación de minerales en pruebas de flotación a pH 10. 127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama Eh-pH para los sistemas cobre/agua (a), arsénico/agua (b) y azufre/agua (c) para una concentración de especies solubles de 1 M a 25 °C (Plackowski, 2013). _____11

Figura 2. Voltamperograma cíclico de enargita con barrido de potencial en dirección anódica. (Modificado de Guo, 2004). _____ 13

Figura 3. Voltamperograma cíclico de enargita en dirección anódica. (Modificado de Plackowski, 2014a)._____ 14

Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-As-S, [Cu]=0.075 M, [As]=0.025 M, [S]=0.1 M (Gow 2015)._____ 15

Figura 5. Diagrama Eh-pH de especies de Antimonio a [Sb]=2.90x10^{-10} M a 25 °C, (Krupka y Serne, 2002)._____ 16

Figura 6. Recuperaciones en flotación de mezcla de minerales a 1, 2, 4 y 8 min a pH 11.0 sin (20 min de acondicionamiento N_2) y con 0.013% de w/v H_2O_2 (60 min de acondicionamiento de O_2). (Fornasiero y col., 2001). _____ 17

Figura 7. Recuperación en función del potencial de la pulpa, pH 9, 20 mg/L PAX (Yen y Tajadod, 2000)._____ 20

Figura 8. Efecto del potencial de la pulpa en la flotabilidad de la enargita y calcopirita, pH 10. a) sin colector. b) 1 mg/L de colector PAX (modificado de Guo y Yen, 2005)._____ 21

Figura 9. Recuperación mineral a 1 min en función del potencial de pulpa para la enargita y calcocita (a) a pH 11 (enargita, 2 mg/L de KEX, molino de hierro, calcocita, 4 mg/L de KEX, molino de vidrio). Enargita y calcopirita (b) a pH 8 (enargita: 2 mg/L KEX, molino de hierro, calcopirita, 4 mg/L KEX, molino de acero inoxidable (modificado de Senior y col., 2006). _____ 23

Figura 10. Esquema del potencial mixto (ia=ic) impuesto en la oxidación de enargita por la reducción de NaClO. _____ 25

Figura 11. Recuperación de enargita en función de la concentración de xantato isopropilico, pH 9.8 (Baltierra, 2001). _____ 27

Figura 12. Recuperación de la enargita por flotación en función de las concentraciones de colectores tiólicos a pH 10.5 (modificado de Castro y col., 2003a) _____ 28

Figura 13. Estructura química del N-etil-O-isopropil tionocarbamato. _____ 29

Figura 14. a) Adsorción de EIPTC sobre átomo Cu de calcocita a pH ≥ 6 (Basilio, 1989) y b) Adsorción de EIPTC sobre átomo de Cu en covelita (Modificada de Botero y col.,2022) _____ 30

Figura 15. Estructura química de ditiofosfato. _____ 32

Figura 16. Goniómetro Ramme-hart (IM, UASLP). _____ 47

Figura 17. Patrones de difracción de rayos X. (a) muestra masiva de mineral de enargita y (b) muestra masiva de mineral de calcopirita. Número de identificación de señal y difracción de polvo: (●) $CuFeS_2$ (PDF 00-37-0471), (♦) Cu_3AsS_4 (PDF 00-035-0775). _____ 52

Figura 18. Evolución del E_h en electrodo de enargita (—) y calcopirita (----) a diferentes pH. ____ 53

Figura 19. Efecto de la concentración del agente oxidante en la evolución del E_m en electrodo de calcopirita a diferentes valores de pH._____ 56

Figura 20. Voltamperogramas de enargita natural a pH 10 a diferentes velocidades de barrido. El barrido de potencial se inició desde el OCP hacia la dirección positiva. _____ 62

Figura 21. Voltamperogramas de enargita natural con dirección de barrido inicial anódico (—) y dirección de barrido inicial catódico (---) a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s._____ 63

Figura 22. Voltamperogramas de enargita natural disco rotatorio, dirección de barrido anódico, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 64

Figura 23. Voltamperogramas de enargita natural con (—) λmax 600 mV/s y (---) λmax 400 mV/s, dirección de barrido anódico a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 66

Figura 24. Voltamperogramas de enargita natural disco rotatorio a 0 rpm (---) y 300 rpm (—), dirección de barrido anódico, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 67

Figura 25. Voltamperograma de calcopirita y enargita natural a pH 10, velocidad de barrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva. _____ 68

Figura 26. Voltamperogramas de calcopirita natural con dirección de barrido catódico (—) y dirección de barrido anódico (---) a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 69

Figura 27. Voltamperogramas de enargita natural a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. El barrido se inició desde el OCP hacia la dirección negativa. La línea gris corresponde a la respuesta voltamperométrica obtenida sin adición de agente oxidante y la línea de color a la preoxidación con agentes oxidantes: (a) H_2O_2, (b) NaClO, (c) $KMnO_4$ y (d) $Ca(ClO)_2$. _____ 71

Figura 28. Voltamperogramas de enargita natural preoxidada con H_2O_2, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 71

Figura 29. Voltamperogramas de enargita natural con λ a Em alcanzado con agentes oxidantes: H_2O_2, NaClO, $KMnO_4$ y $Ca(ClO)_2$, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 73

Figura 30. Voltamperogramas de calcopirita natural con λ a Em alcanzado con agentes oxidantes: H_2O_2, NaClO, $KMnO_4$ y $Ca(ClO)_2$, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 73

Figura 31. Cronoamperogramas de enargita para pulsos de potencial fijados con base en el potencial mixto alcanzado con diferentes agentes oxidantes: H_2O_2 (Em= 326 mV/SHE), NaClO (Em= 470 mV/SHE), $Ca(ClO)_2$ (Em= 501 mV/SHE) y $KMnO_4$ (Em= 483 mV/SHE). Solución buffer borato/NaOH 0.1 M a pH 10. _____ 74

Figura 32. Fotomicrografías en MEB de partículas de enargita, (a) antes del tratamiento con el agente oxidante, y tratadas con los agentes oxidantes (b) H_2O_2 (c) NaClO, (d) $KMnO_4$ y (e) $Ca(ClO)_2$. _____ 76

Figura 33. Diagramas de Nyquist de enargita obtenidos por a) oxidación anódica (OA), H_2O_2 (326mV), NaClO (487 mV), $KMnO_4$ (492 mV) y $Ca(ClO)_2$ (501 mV) y b) oxidación química (OQ). __ 77

Figura 34. Diagramas de Bode-fase de enargita preoxidada y acondiciona el Em generado por los agentes oxidantes: a) H_2O_2, b) NaClO c) $KMnO_4$ y d) $Ca(ClO)_2$. _____ 79

Figura 35. Circuitos equivalentes que representan la oxidación de enargita bajo diferentes condiciones oxidantes (OA) y con diferentes reactivos oxidantes (OQ) utilizados. Rs es la resistencia de la solución, C es la capacitancia de la doble capa eléctrica, R1 es la resistencia a la transferencia de carga, W es un elemento de difusión de Warburg asociado con la especie, CPE es un elemento de fase constante para las capas adsorbidas y de producto formadas, R2 es la resistencia de las capas adsorbidas y de producto formadas, Cad es la capacitancia de las especies adsorbidas, y Rad es la resistencia de las especies adsorbidas. _____ 80

Figura 36. Comparación de los diagramas experimentales de Nyquist y los ajustes a los circuitos equivalentes (CE) propuestos para cada sistema. _____ 82

Figura 37. Fotomicrografías en SEM de (a) precipitado de Ca, (b) enargita oxidada con $Ca(ClO)_2$ y (c) enargita oxidada con $KMnO_4$. _____ 84

Figura 38. Representación esquemática de los cambios que experimenta la superficie de enargita cuando se fija un potencial acondicionando con un reactivo oxidante (OQ) y aplicando potencial con un potenciostato (OA). _____ 86

Figura 39. Evolución del Eh en electrodo de enargita (—) y calcopirita (----) en presencia de colector ditiofosfato (DTP) y tionocarbamato (EIPTC). _____ 88

Figura 40. Efecto de los colectores ditiofosfato (DTP) y tionocarbamato (EIPTC) en la evolución del potencial mixto en electrodo de (a) enargita y (b) calcopirita con y sin oxidación con NaClO. ___ 89

Figura 41. Efecto de los colectores ditiofosfato (DTP) y tionocarbamato (EIPTC) en la evolución del E_h en electrodo de enargita (—) y calcopirita (----) oxidados con $Ca(ClO)_2$. _____ 91

Figura 42. Voltamperogramas de electrodo de Pt en ausencia y presencia de colector EIPTC ($1 X10^{-4}$ M), pH 10, velocidad de barrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva. _____ 93

Figura 43. Voltamperogramas de enargita natural en ausencia y presencia de colector EIPTC ($1X10^{-4}$ M)), pH 10, velocidad de barrrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva. _____ 94

Figura 44. Voltamperogramas de calcopirita natural en ausencia y presencia de colector EIPTC ($1 x 10^{-4}$ M), pH 10, velocidad de barrrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva. _____ 95

Figura 45. Voltamperogramas de a) enargita y b) calcopirita en ausencia y presencia de H_2O_2, en contacto con colector EIPTC [$1x10^{-4}$ M], pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 96

Figura 46. Voltamperogramas de a) enargita y b) calcopirita en ausencia y presencia de NaClO, en contacto con colector EIPTC [$1x10^{-4}$], pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. _____ 98

Figura 47. Identificación de longitud de onda con máxima absorbancia. λ = 242 nm. _____ 99

Figura 48. Identificación de longitud de onda con máxima absorbancia de colector EIPTC, λ = 242 nm._____ 100

Figura 49. Curva de calibración para colector EIPTC, Electrolito soporte = Buffer Borato/NaOH 0.1 M._____ 101

Figura 50. Adsorción de EIPTC en función del tiempo en muestras de enargita y calcopirita, condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M. _____ 102

Figura 51. Adsorción y Em de EIPTC en función del tiempo en muestras de enargita y calcopirita, condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M _____ 103

Figura 52. Densidad de adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita sin oxidar. Condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M._____ 106

Figura 53. Densidad de adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con H_2O_2. Condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M._____ 108

Figura 54. Densidad de adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con NaClO. Condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M._____ 109

Figura 55. Representación esquemática de la adsorción del colector EIPTC en superficie oxidada de enargita y calcopirita por el agente oxidante NaClO a pH 10. _____ 110

Figura 56. a) Medidas de ángulo de contacto de enargita y calcopirita en presencia y ausencia de agentes oxidantes y colector EIPTC, b) ángulo de contacto de enargita oxidada con NaClO y EIPTC, C) ángulo de contacto de calcopirita oxidada con NaClO y EIPTC. _____ 111

Figura 57. Recuperación de enargita y calcopirita con y sin preoxidar. 10 min de oxidación; [agente oxidante] = 0.003 M; 10 min de acondicionamiento con colector; [EIPTC] = 1×10^{-4} M; 1 min de flotación. _____ 113

Figura 58. Espectro de DRX de mineral de cabeza. _____ 116

Figura 59. Cinética de molienda de muestra de cabeza de mineral de cobre. _____ 116

Figura 60. Ajuste de modelo de segundo orden para calcular el tiempo de molienda. _____ 117

Figura 61. Esquema de operación para la obtención del concentrado Cu-As._____ 118

Figura 62. Espectro de DRX del concentrado bulk Cu-As._____ 119

Figura 63. Fotografía de muestra de concentrado bulk obtenida con microscopio óptico Leica, donde se observan partículas de: calcopirita, bornita, calcocita, covelita, esfalerita y pirita. ___ 120

Figura 64. Fotografías de muestra de concentrado bulk Cu-As obtenida con microscopio óptico Leica, donde se observan partículas en asociación binaria de a) calcopirita-calcocita, b) bornita-calcocita y y asociaciones terciarias de c) calcocita-calcopirita-bornita y d) pirita-bornita-calcocita. _____ 121

Figura 65. Fotografías de muestra de sulfosales de Cu en muestra de cabeza de a)tennantita y b) tetraedrita _____ 122

Figura 66. Fotomicrografías de (a) imagen panorámica y (b) mapeo de partículas de Cu, Fe y As en muestra de concentrado bulk. _____ 123

Figura 67. Fotomicrografía de partículas con asociaciones entre sulfuros de cobre, sulfosales y ganga. _____ 123

Figura 68. Fotomicrografías de partículas con asociaciones entre sulfosales de Cu con calcopirita y pirita. _____ 124

Figura 69. Recuperación de minerales de interés por flotación en ausencia y presencia de agente oxidantes. _____ 128

Figura 70. Selectividad de sulfosales de sulfuros de Cu en ausencia y presencia de agentes oxidantes. _____ 129

Figura 71. Recuperación por flotación de minerales de interés en ausencia y presencia de agente oxidantes con el colector EIPTC._____ 130

Figura 72. Recuperación por flotación de minerales de interés en Buffer y CaO sin colector EIPTC. _____ 131

Figura 73. Recuperación por flotación de minerales de interés en Buffer y CaO con colector EIPTC. _____ 132

Capítulo I

Introducción

El aumento en la demanda de metales no ferrosos como el cobre (Cu) conduce a un agotamiento rápido de yacimientos ricos en minerales de valor, que contienen a este recurso en forma accesible y fácil de procesar. Lo anterior, genera la necesidad de encontrar métodos para explotar otro tipo de depósitos minerales, que en el pasado se consideraban económicamente poco atractivos o inadecuados debido a la presencia de contaminantes.

Actualmente, los depósitos minerales de sulfuros de cobre que se extraen son complejos, debido a que se encuentran asociados a otro tipo de sulfuros o ganga, los cuales contienen impurezas como arsénico (As), mercurio (Hg), bismuto (Bi) y antimonio (Sb); elementos considerados potencialmente tóxicos al medio ambiente (Awe y Sandström, 2010). El arsénico es una de las impurezas contenidas en sulfuros de cobre que son de particular interés, ya que en la naturaleza el cobre se encuentra asociado a menudo con este elemento en forma de **sulfosales** como la enargita (Cu_3AsS_4) y la tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$), aunque también es posible encontrar minerales de cobre-arsénico, como la luzonita (Cu_3AsS_4), lautita (CuAsS), y sinnerita ($Cu_6As_4S_9$) (Hurlbut y Klein, 1992).

El arsénico es un elemento natural que se distribuye ampliamente a través de la corteza terrestre y es uno de los contaminantes inorgánicos más peligrosos, debido a su alta toxicidad (Filippou y col., 2007). La industria minero-metalúrgica ha sido una fuente de contaminación por As en aire, suelo, así como agua superficial y subterránea, ya que se produce principalmente como un subproducto de la fundición de concentrados minerales, en particular de concentrados de cobre, plomo, cobalto y níquel. En áreas cercanas a sitios mineros y complejos metalúrgicos, se reportan impactos en el ambiente y efectos en salud humana (Chávez y col., 2011). Por lo cual, la presencia simultánea de arsénico y cobre en la estructura mineral de sulfosales es uno de los desafíos más relevantes que la industria del cobre está enfrentando actualmente.

En el caso de la explotación minera y de los procesos de producción de cobre, tales como la fundición, hay lineamientos como los establecidos en Perú en donde se requiere que las emisiones de gases diarias tengan una concentración menor a 6 $\mu g/m^3$ de arsénico (315-96-EM-VMM, 1996) o como en Chile en donde se establece que debe haber una captura del 95 % de arsénico (Decreto 28 MMA, 2013) para que no presente un riesgo para el ambiente. A nivel mundial, se tienen requisitos para aceptar o rechazar un concentrado de cobre, que están en línea con sus efectos al medio ambiente y conducen a numerosas sanciones financieras.

Lo anterior, es particularmente significativo para las fundiciones que procesan concentrados que contienen más de 0.5 % en peso de arsénico, por los subsecuentes problemas de contaminación causados por los compuestos volátiles que se emiten; aunque un proceso de tostado reductivo puede expulsar el arsénico a un nivel aceptable para la fundición, esta opción se ha considerado inaceptable debido a que se produce trióxido de arsénico, el cual es de difícil disposición y por ende mantiene un posible conflicto ambiental. Las restricciones más estrictas para la fundición están en Japón y Europa, que preferentemente adquieren concentrados con menos de 0.2 % en peso de arsénico (Smith y Bruckard, 2007).

La enargita es la principal forma de mineralización de arsénico de cobre a nivel mundial, en muchos depósitos epitermales profundos de cobre y oro, así como pórfidos de cobre, los cuales se asocian comúnmente con sulfuros de cobre tales como calcopirita ($CuFeS_2$) y calcocita (Cu_2S) (Filippou y col., 2007). En México, actualmente hay 488 minas de cobre de las cuales 41 son potenciales a contener sulfosales de cobre (enargita) debido a su formación geológica, puesto que son depósitos epitermales de alta sulfuración (principalmente en el estado de Sonora) o depósitos relacionados genéticamente como el sistema pórfido-skarn-epitermal al suroeste de México, y en los depósitos epitermales de baja sulfuración se encuentra la presencia de tennantita y tetraedrita principalmente (Camprubí y Albison, 2006; GeoInfoMex del SGM, 2018). La enargita es económicamente atractiva debido a que en su estructura contienen 48.4 % de cobre, es decir, contiene más cobre que la calcopirita (34.5 % Cu) que es el mineral de cobre más abundante en el mundo. Sin embargo, la presencia de arsénico en este mineral con un contenido de 19.02 %, reduce su valor económico por el riesgo potencial que representa para el medio ambiente. Esto ha derivado en leyes ambientales y de salud sumamente estrictas, establecidas para favorecer la contención de emisiones peligrosas (Agorhom y col., 2015).

Para evitar sanciones en la comercialización de concentrados de cobre, muchas compañías han implementado estrategias de mezcla de concentrados, ya que no hay una solución directa a este problema. Como resultado de esto, actualmente, los minerales de cobre enriquecidos con sulfosales siguen la misma ruta de procesamiento que los sulfuros de cobre, la cual consiste en flotación por espuma, fundición, conversión, refinado y electro-refinación (Wills y Napier-Munn, 2006; Safarzadeh y col., 2014). Estos procesos enfrentan una serie de dificultades para reducir las emisiones de arsénico a los alrededores y difícilmente pueden cumplir con las regulaciones ambientales asociadas a la descarga de sólidos, líquidos o corrientes de gas que contienen arsénico; en México por ejemplo, se ha normado una concentración límite de 25 µg/L de arsénico soluble en agua (NOM-127-SSA1-1994; 2000) y una concentración máxima de 5 mg/L de arsénico en residuos no peligrosos (NOM-CRP-001-ECOL/93; NOM-052-SEMARNAT-2005, 2006).

La flotación de sulfosales de cobre tiene ventajas económicas significativas para lograr una separación de los minerales portadores de arsénico en esta etapa temprana del procesamiento de minerales. En esta dirección, se tienen reportes de estudios prometedores sobre la flotación selectiva de enargita y métodos para lograr una separación efectiva de sulfuros de cobre. Sin embargo, hasta la fecha no se ha desarrollado un método comercial de separación viable ampliamente aplicable en esta etapa (Plackowski y col., 2012; Argorhom y col., 2015).

Investigaciones anteriores han demostrado que la separación selectiva por flotación puede lograrse utilizando técnicas de oxidación selectiva (Guo y Yen, 2005; Lattanzi y col., 2008), o mediante el uso del control del potencial de la pulpa ya que se ha establecido que un potencial redox (ORP por sus siglas en inglés) adecuado y un control del pH, pueden lograr las condiciones para una separación eficiente entre sulfosales y sulfuros de cobre (Fornasiero y col., 2001; Kantar, 2002; Guo y Yen, 2005; Senior y col., 2006; Smith y Bruckard y col., 2007; Bruckard y col., 2010). No obstante, en todos estos estudios se ha perdido de vista, que el papel del agente oxidante va más allá de fijar un potencial, y sobre todo que este es diferente en la superficie mineral, al que se establece en la solución.

Además, la mayoría de los estudios han empleado minerales puros, naturales o sintéticos, o una mezcla de estos que, sin embargo, no han sido validados en pruebas con minerales de mena. Por otro lado, aún no se tiene una comprensión clara de los mecanismos fundamentales que

sustentan el proceso de separación de estas especies minerales. Además, el uso de colectores de flotación potencialmente más selectivos, diferentes al estándar tradicional de xantatos, ha sido un tema descuidado en la literatura concerniente a la enargita.

En consecuencia, es de interés económico y ambiental, estudiar la factibilidad técnica de separar selectivamente a las especies de arsénico, del resto de los sulfuros de cobre, con el objetivo de sentar las bases para un proceso que sea factible a nivel industrial. Por lo cual, en el presente trabajo se estudió electroquímicamente, el proceso de oxidación superficial de enargita, principal sulfosal en varios depósitos, así como el proceso de oxidación de calcopirita, principal sulfuro de cobre. El estudio se realizó usando diversos agentes oxidantes, con el fin de estudiar el grado de oxidación, la formación de especies de oxidación en la superficie de estos minerales y su efecto en la adsorción de colectores de especies de cobre más selectivos. Con el conocimiento generado, se validaron las condiciones que resultaron más eficientes con muestras masivas para extender estos resultados a un proceso selectivo de flotación aplicado a una mena mineral de cobre con contenido de sulfosales y sulfuros de cobre. Esto último incluyo una evaluación del desempeño de un colector más selectivo de Cu como el etil-isopropil-tionocarbamato (EIPTC).

Capítulo II

Antecedentes sobre la electroquímica y flotación selectiva de sulfosales de cobre en medio alcalino

2.1 Procesamiento de sulfuros de cobre

Los sulfuros de cobre son la principal fuente de cobre en el mundo, y de entre ellos, la calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4) y calcocita (Cu_2S) son los minerales más frecuentes en la corteza terrestre, teniendo a la $CuFeS_2$ como el mineral de cobre más abundante, sin embargo, la concentración de estos minerales en un cuerpo mineral es baja, con valores típicos de 0.5% de Cu en minas a cielo abierto y de 1 a 2% en minas subterráneas (William y col. 2002). Aproximadamente el 80% del cobre proviene de la $CuFeS_2$, y debido a que este mineral no se disuelve fácilmente en soluciones acuosas, la mayoría de la extracción de cobre a partir de este mineral se realiza a través de una ruta pirometalúrgica. Tal ruta implica: (a) concentración de los sulfuros de cobre mediante el método de flotación por espuma, (b) fundición del concentrado a mata de cobre (c) conversión de la mata a cobre blíster (impuro), (d) refinado reductor del cobre blíster (obtención del cobre anódico) y (e) electrorefinado del cobre anódico (99.99% Cu).

Debido al fuerte aumento en la producción mundial de cobre en los últimos años, la obtención de concentrados de alta ley y sin impurezas, es cada vez más difícil. Esto está asociado a que actualmente es más común encontrar yacimientos minerales de cobre que contienen elementos como As, Sb y Bi, en forma de sulfosales, que como tal no son adecuados para producir concentrados que serán tratados por fundición. Lo anterior, debido a que las legislaciones ambientales sobre las fundiciones de cobre para reducir las emisiones gaseosas

exigen el procesamiento de concentrados limpios, es decir, con un contenido mínimo de impurezas. El arsénico es una de las impurezas más frecuentes y con los mayores impactos nocivos en la salud, la seguridad y el medio ambiente (Safarzadeh y Miller, 2016), presentándose típicamente en sulfosales de cobre como enargita (Cu_3AsS_4) y tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$).

2.2 Mineralogía de sulfosales de cobre

El término **sulfosal** fue creado por químicos durante el siglo XIX, por analogía con las sales complejas de oxígeno, tales como sulfato, fosfato, arseniato, antimoniato, arsenito y antimonito. Las oxisales generalmente corresponden a la combinación de un catión simple con un anión complejo $(MeO_m)^{n-}$ (Moëlo y col., 2008); si bien las configuraciones encontradas en la mayoría de los estudios modernos de sulfosales son más complicadas que las encontradas en oxisales similares (por ejemplo, oxarsenitos), el término sulfosal se ha conservado como una categoría en el campo de la mineralogía, ya que el término es ampliamente utilizado en la clasificación de minerales como un subgrupo en la clase de minerales de sulfuro (Dittrich y col., 2009).

En la naturaleza, a menudo se encuentra que el cobre se asocia con arsénico en sulfosales, y entre las más comunes se encuentran la enargita (Cu_3AsS_4) y tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$). Minerales de cobre-arsénico más raros incluyen a la luzonita (Cu_3AsS_4), lautita (CuAsS) y sinnerita ($Cu_6As_4S_9$). Aunque aún más raros, se puede mencionar también a los arseniuros de cobre como la domeykita Cu_3As, algodonita Cu_6As, entre otros (Maske y Skinner 1971). La Tabla 1 muestra las principales propiedades de minerales de cobre-arsénico. Como se puede observar todas las sulfosales coinciden en los valores de densidad y dureza con una variabilidad pequeña, aunque difieren en el sistema cristalino, sin embargo, en el caso de los sistema cristalinos ortorrómbico (enargita) e isométrico (tennantita), coinciden en que los ángulos axiales $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ aunque cada una tiene sus propias restricciones respecto a las longitudes de sus aristas (dimensiones de la celda unitaria, a, b y c), y su similitud en simetría cristalina puede resultar en una concordancia en la respuesta al mismo proceso de flotación.

Tabla 1. Sulfosales de cobre más comunes y sus propiedades físicas (modificado de Filippou y col., 2007).

Nombre	Composición ideal	Sistema cristalino	Color	Densidad (g cm^{-3})	Dureza (Mohs)
Enargita	Cu_3AsS_4	Ortorrómbico	gris acero/violeta oscuro	4.46	3
Luzonita	Cu_3AsS_4	Tetragonal	gris/marrón rosado/rojo	4.48	3.5
Tennantita	$Cu_{12}As_4S_{13}$	Cúbico	gris/marrón/rojo cereza	4.64	3.5-4
Sinnerita	$Cu_6As_4S_9$	Triclínico	gris acero oscuro	4.44	5
Lautita	CuAsS	Ortorrómbico	negro/gris acero	4.82	3-3.5

La enargita, Cu_3AsS_4, cuyos estados de oxidación predominantes son (+1) para el cobre y (+5) para el arsénico (Anderson y Twidwell, 2008), se forma principalmente en depósitos pórfidos y epitermales profundos o relativamente superficiales de cobre y oro de alta sulfuración, a temperaturas moderadas (300-400 ºC) (Hurlbut y Klein, 1992; Perrello, 1994; Sillitoe, 2000; Lattanzi y col., 2008). En tales depósitos, la enargita (Cu_3AsS_4) está generalmente presente en los cuerpos de sulfuros masivos junto con pirita (FeS_2), luzonita (misma fórmula que enargita, pero con estructura tetragonal), tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) y algunos otros sulfuros de cobre que son predominantes a niveles más profundos como: covelita (CuS), calcocita (Cu_2S) y digenita (Cu_9S_5) (Camprubí y Albinson, 2006). La enargita generalmente no se encuentra asociada mineralógicamente con calcopirita ($CuFeS_2$) y bornita (Cu_5FeS_4), pero estos minerales pueden coexistir en zonas vecinas de alteración hidrotermal (Ossandón y col., 2001; Padilla Garza y col., 2001).

Por otra parte, la tennantita aparece en filones hidrotermales de minerales de cobre, plata, plomo y zinc, formados a bajas temperaturas o en depósitos metamórficos de contacto. Asociada normalmente a calcopirita, pirita, galena y otros minerales de Ag y Cu. La tennantita aparece generalmente con la tetraedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) formando series de soluciones sólidas, y debido a que sus propiedades cristalográficas y físicas son similares, es difícil distinguirlas por microscopía óptica (Hurlbut y Klein, 1992).

2.3 Flotación de sulfosales de cobre

Las sulfosales de cobre generalmente se procesan como cualquier otro sulfuro de cobre, es decir se someten a reducción de tamaño, mediante trituración y molienda, seguida de su concentración por flotación.

Después de llevar a cabo la etapa de reducción de tamaño, la pulpa pasa a una etapa de flotación por espuma en la que los sulfuros de cobre se separan selectivamente de la ganga y el producto final es un concentrado de cobre, que comúnmente se comercializa a las empresas fundidoras. En este proceso, la sulfosal se recupera en el concentrado junto con otros sulfuros de cobre, por consiguiente, el concentrado de cobre tendrá asociado un grado de arsénico que debe mantenerse por debajo de un límite máximo permisible de 0.5% para ser adecuado al proceso de fundición y cumplir con las legislaciones ambientales (Padilla y col., 2005; Tongamp y col., 2009; Ruiz y col., 2013).

Investigaciones recientes, se han enfocado en el rechazo selectivo de minerales portadores de arsénico en la etapa de flotación, en donde se reporta que, la enargita es flotable en un amplio intervalo de pH, con valores de 5 a 12, similar a otros minerales de cobre como la calcopirita (Fuerstenau y col., 2007). Los dos factores principales que favorecen la recuperación de arsénico en los concentrados de cobre tipo pórfido, son la pobre liberación entre los principales minerales de sulfuro de cobre (calcopirita, bornita, calcocita) y los minerales portadores de cobre-arsénico (tennantita, enargita, tetraedrita, etc.), así como la composición química similar entre ellos, por lo cual muestran un comportamiento de flotación similar, contaminando el concentrado de cobre incluso después de la liberación (Long y col., 2012).

Con el fin de minimizar la recuperación de arsénico, diferentes investigadores han propuesto condiciones de flotación para la separación de arsénico de concentrados de cobre mediante la preoxidación de la pulpa, control de potencial de la pulpa y el uso de depresores/colectores selectivos. Sin embargo, la flotación potencialmente controlada (potencial de pulpa) ha sido el enfoque más utilizado para la flotación diferencial entre sulfuros de cobre-arsénico y minerales como calcopirita, bornita o calcocita (Kantar, 2002; Guo y Yen, 2005; Senior y col., 2006; Plackowski y col., 2012; Ma y Bruckard, 2012; Gul y col., 2013).

2.4 Estudios electroquímicos relevantes en el proceso de flotación de sulfosales de cobre

Los mecanismos de flotación de los sulfuros minerales pueden explicarse mediante estudios electroquímicos debido a sus características semiconductoras y a una serie de reacciones que ocurren en la solución o sobre el mineral que son de naturaleza redox. Asimismo, después de estas reacciones, la superficie del mineral cambia y se forma una nueva fase que también proporciona información relevante.

2.4.1 Electroquímica de la flotabilidad natural

La flotabilidad natural en minerales sulfurosos puede explicarse por su composición, estructura superficial y los enlaces de Van der Waals entre los átomos de azufre, que son hidrofóbicos por naturaleza y no interactúan con las moléculas de agua. Por lo tanto, se asume que debido a esta característica los minerales sulfuros no requieren un potencial específico para su flotación (Chander, 1999).

Sin embargo, la mayoría de los minerales sulfuro exhiben flotabilidad natural en ausencia de colectores solo en rangos de potencial de pulpa específicos, bajo cuya condición la superficie del mineral se ha vuelto hidrófoba por la oxidación de su superficie (Hu y col., 2009). Otros autores han concluido que la flotación sin colector puede ocurrir solo en ambientes moderadamente oxidantes y ser controlada por el potencial de la pulpa (Gardner y Woods, 1979; Wang y col., 1991; Cheng e Iwasaki, 1992; Zhang y col., 2004).

La flotabilidad sin colector de enargita ha sido estudiada por varios autores; Castro y Honores (2000) reportan una baja flotabilidad de enargita en un amplio rango de pH y concluyen que la enargita no presenta flotabilidad natural. En contraparte, Kantar (2002) reporta que la enargita muestra flotabilidad natural bajo condiciones oxidantes, y se deprime bajo condiciones reductoras. Este autor observó que en medio alcalino la hidrofobicidad disminuye con el aumento del potencial de pulpa debido a la formación de CuO que es hidrofílico. Tales observaciones concuerdan con los resultados de Lattanzi y col. (2008) quienes indican que cambios superficiales importantes en la enargita ocurren solo a altos

potenciales aplicados, 0.74 V/SHE[1]. Estos autores sugieren que a un potencial de 0.56 V, hay formación de varios productos superficiales, que incluyen óxidos de cobre y arsénico, así como arseniatos de cobre.

Kantar (2002) propone que el proceso de oxidación de enargita en ambiente alcalino, está descrito por la reacción (1).

$$Cu_3AsS_4 + 23H_2O \rightarrow 3CuO + HAsO_4^{2-} + 4SO_4^{2-} + 45H^+ + 35e^- \quad (1)$$

Se ha reportado que la eficiencia de flotación de enargita tiene una clara dependencia con el pH y Eh. Por lo que las características de estabilidad de enargita y su correlación con diferentes especies de cobre y arsénico pueden ser descritas a través de diagramas de Eh-pH para los sistemas enargita/agua, enargita/arsénico/agua y enargita/azufre/agua (Figura 1). El diagrama de Eh-pH para el sistema enargita-H_2O muestra que la enargita primero se oxida a CuS y éste se oxida subsecuentemente a Cu^{2+}, que se mantiene soluble bajo condiciones ácidas (pH<4) y se insolubiliza como CuO conforme el pH se incrementa por encima de 4.

En la Figura 1-b, se muestra que el arsénico de la enargita puede oxidarse a una especie insoluble de As_2O_3 bajo condiciones medianamente oxidantes (Eh>0.5V) y pH<10, mientras que, para condiciones más oxidantes, el arsénico se solubiliza en la forma de arseniatos a cualquier valor de pH.

En comparación con otros minerales de sulfuro, la enargita se oxida a azufre elemental en todos los rangos de pH (Figura 1c). Sin embargo, el diagrama muestra que el azufre típicamente se oxida fácilmente a SO_4^{2-} debido a su inestabilidad en condiciones alcalinas (Kantar, 2002).

[1] Electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés).

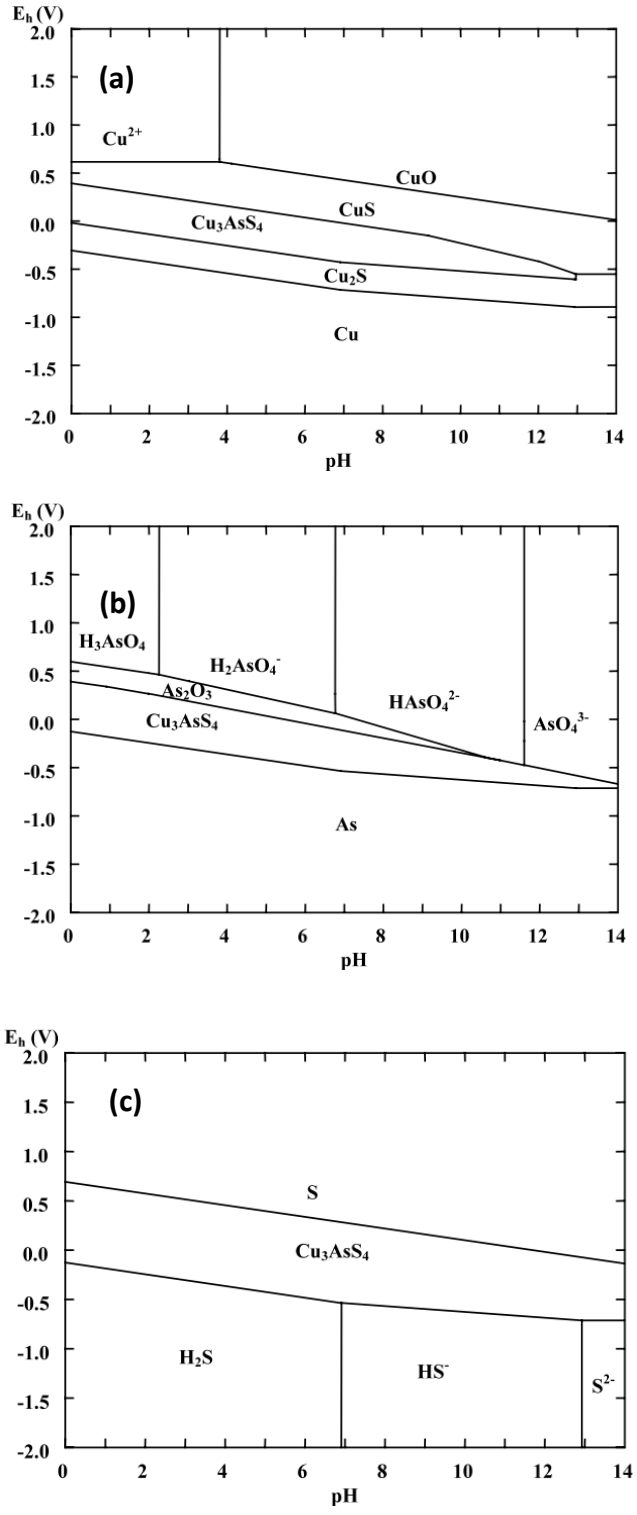


Figura 1. Diagrama Eh-pH para los sistemas cobre/agua (a), arsénico/agua (b) y azufre/agua (c) para una concentración de especies solubles de 1 M a 25 °C (Plackowski, 2013).

2.4.2 Estudios electroquímicos de la oxidación de sulfosales de Cu

Se ha demostrado que mediante técnicas de oxidación selectiva (Nguyen y col., 2004) o mediante el uso del control del potencial de la pulpa (Guo y Yen, 2005), se puede alcanzar una alta selectividad de separación de sulfosales de cobre, de sulfuros de cobre. Sin embargo, los mecanismos de oxidación involucrados en estos procesos, así como las especies generadas, aún no se comprenden bien.

Los mecanismos de oxidación de enargita, así como procesos de precipitación que están involucrados, son los más ampliamente reportados por ser la sulfosal de cobre más abundante. Aunque hay reportes con resultados prometedores (Guo y Yen, 2005; Senior y col., 2006, Bruckard y col., 2007, Smith y Bruckard, 2007; Bruckard y col. 2010, Plackowski, 2014b), en comparación con otros sulfuros de cobre, estas investigaciones y su efecto en la flotación selectiva de sulfosales de Cu para lograr una separación eficaz de los sulfuros de cobre, son relativamente limitadas.

La oxidación de la superficie, el tipo de especies formadas, así como la naturaleza de la capa superficial de enargita, se ha investigado a través de estudios electroquímicos, principalmente mediante voltamperometría cíclica. La voltamperometría cíclica es una técnica mediante la cual se puede estudiar el comportamiento electroquímico de un par redox, ya que aporta información acerca del comportamiento de óxido-reducción de las especies, las reacciones químicas en las que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y determinar parámetros electroquímicos (Saito y Kikuchi, 2013).

De acuerdo con varios autores, la oxidación de enargita en condiciones alcalinas genera la formación de diferentes especies, en la superficie del mineral. Sin embargo, existe desacuerdo acerca de la naturaleza de los productos de oxidación formados, y no está claro si especies como el hidróxido u óxido de cobre o las especies de Cu^{2+} asociadas con sulfato son los principales productos de oxidación (Guo y Yen, 2005; Plackowski y col., 2013).

Guo (2004) reporta un voltamperograma cíclico (VC) en el que identificó 5 picos de oxidación de enargita en una ventana de potencial de 100 a 1000 mV/SHE (Figura 2) los cuales asoció a las ecuaciones 2-6. De acuerdo a estas reacciones a bajo potencial (E<400 mV) se tiene una oxidación débil de la superficie, que da lugar a la disolución progresiva de la enargita de Cu^{+} a Cu^{2+} que a pH 10 precipita como $Cu(OH)_2$ en la superficie, dejando

además una superficie deficiente en cobre hasta alcanzar el potencial requerido para su oxidación completa, teniendo como productos finales $Cu(OH)_2$ y AsO_4^{3-}.

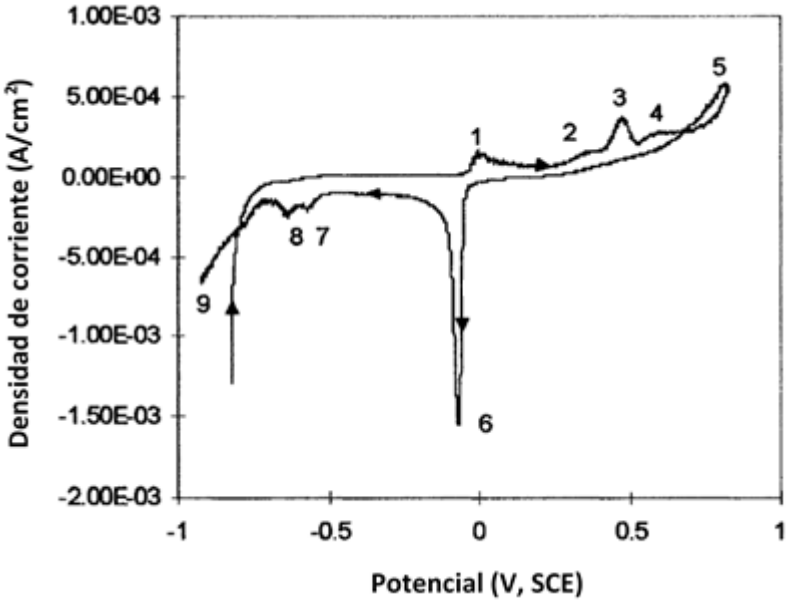


Figura 2. Voltamperograma cíclico de enargita con barrido de potencial en dirección anódica. (Modificado de Guo, 2004).

Pico 1 $$Cu_3AsS_4 + 2xOH^- \leftrightarrow Cu_{(3-x)}AsS_4 + xCu(OH)_2 + 2xe^- \quad (2)$$

Pico 2 $$Cu_3AsS_4 + 14OH^- \leftrightarrow 3Cu(OH)_2 + AsO_4^{3-} + 4S^0 + 4H_2O + 11e^- \quad (3)$$

Pico 3 $$Cu_2AsS_4 + 12OH^- \leftrightarrow 2Cu(OH)_2 + AsO_4^{3-} + 4S^0 + 4H_2O + 9e^- \quad (4)$$

Pico 4 $$CuAsS_4 + 10OH^- \leftrightarrow Cu(OH)_2 + AsO_4^{3-} + 4S^0 + 4H_2O + 7e^- \quad (5)$$

Pico 5 $$Cu_3AsS_4 + 46OH^- \leftrightarrow 3Cu(OH)_2 + AsO_4^{3-} + 4SO_4^{2-} + 20H_2O + 35e^- \quad (6)$$

Por otro lado, Plackowski y col. (2013) en un estudio voltamperométrico de enargita en una ventana de potencial similar, identificaron los 5 picos de oxidación reportados por Guo (2004) (Figura 3), sin embargo, el pico 1 lo encontraron a 347 mV y el pico 2 no era visible en el VC. Por otro lado, confirmaron mediante XPS que se producía una disolución parcial

de cobre como reacción primaria del mecanismo de oxidación de enargita. Sin embargo, posteriormente Plackowski y col., 2014a reportaron que a bajos potenciales no se da la formación de especies de $Cu(OH)_2$ o Cu_2O porque mediante XPS identificaron una señal de oxígeno, pero a una baja concentración atómica y no detectaron especies de Cu(II), por lo que proponen una reacción alternativa de oxidación de enargita (Ecuación 7).

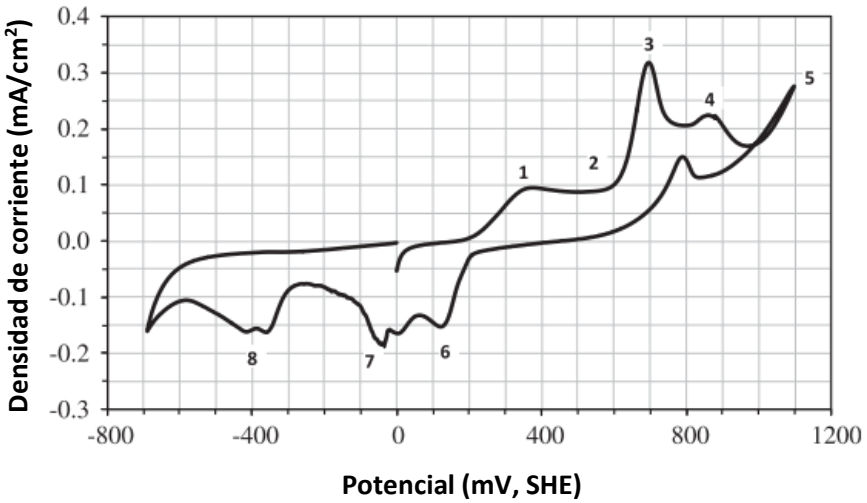


Figura 3. Voltamperograma cíclico de enargita en dirección anódica. (Modificado de Plackowski, 2014a).

$$Cu_3AsS_4 + 2xOH^- = Cu_{(3-x)}AsS_4 + xCu^{2+}_{(ac)} + 2OH + 2xe^- \quad (7)$$

De un análisis del diagrama de Eh-pH propuesto por Gow (2015) (Figura 4) se puede discernir que a un pH de 10 la reacción de oxidación completa de enargita (Ecuación 5) puede suceder en todos los valores de potencial (200 – 1000 mV/SHE), además de que la especie de arsénico formada por la oxidación a esas condiciones sería el hidrógeno arsenato ($HAsO_4^{2-}$). Por lo anterior, es importante comprender mejor la electroquímica de superficie de enargita, para tener mejor claridad de las especies que podrían estar generando mayor hidrofobicidad o adsorción de colectores con el objetivo de lograr desarrollar técnicas de flotación selectivas más eficientes de estos minerales de sulfuros de cobre convencionales.

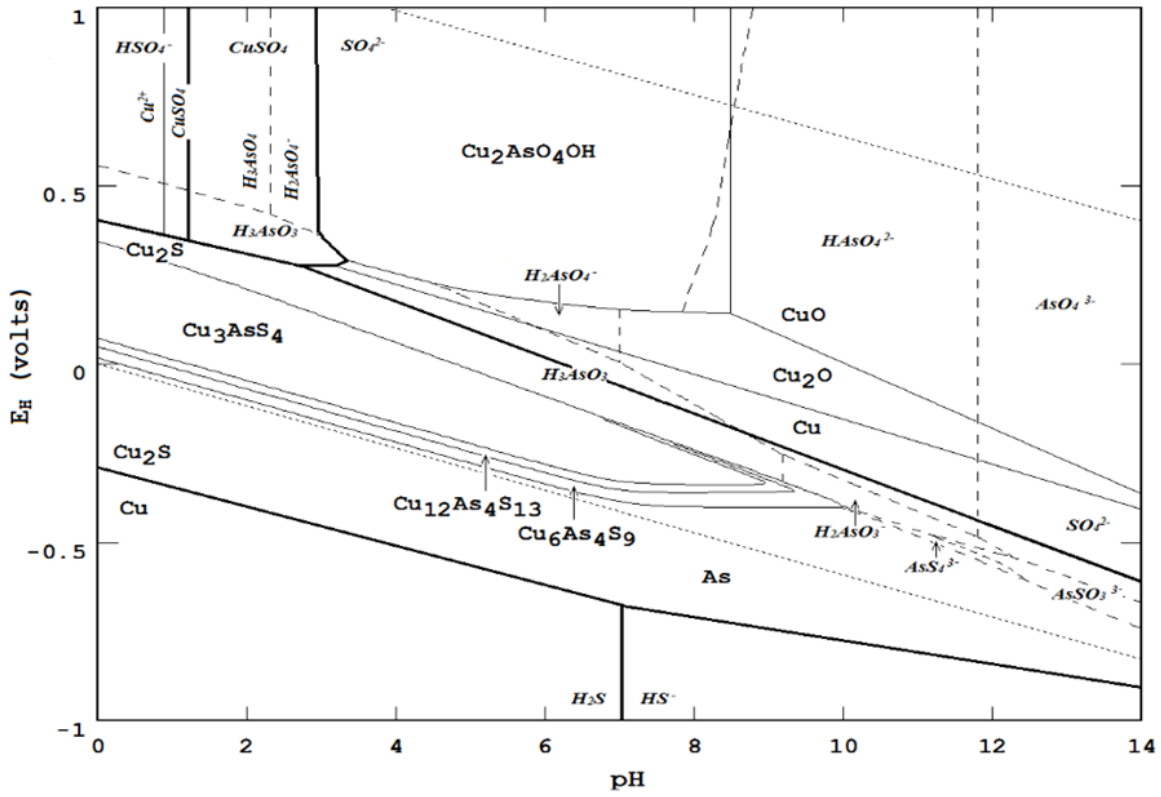


Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-As-S, [Cu]=0.075 M, [As]=0.025 M, [S]=0.1 M (Gow 2015).

En el caso de otras sulfosales, como la tennantita y tetraedrita, se tiene una ventana de potencial y pH similar al de enargita (Figura 4), por lo que se propone que podrían seguir el mismo mecanismo de oxidación. Asimismo, la oxidación de tetraedrita además de generar especies de $Cu(OH)_2$, también podría generar especies de $Sb(OH)_6^-$ que se adsorberían en la superficie del mineral (Figura 5), por lo que este es un aspecto a tomar en cuenta.

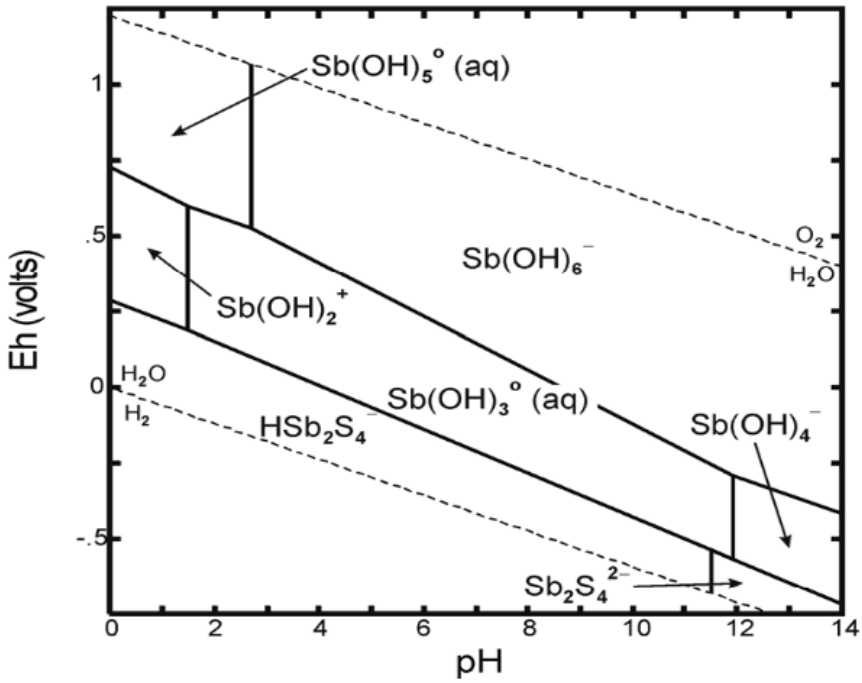


Figura 5. Diagrama Eh-pH de especies de Antimonio a [Sb]=2.90x10^{-10} M a 25 °C, (Krupka y Serne, 2002).

2.4.3 Oxidación de minerales de cobre-arsénico en la flotación

Como ya se mencionó anteriormente, la oxidación de minerales sulfuro tiene un papel importante en el comportamiento de flotabilidad de enargita. La oxidación puede promover la adsorción de los colectores o evitar su adsorción formando una capa hidrófila en la superficie del mineral (Fullston y col., 1999b). Aunque la oxidación superficial moderada puede aumentar la flotabilidad de los minerales sulfuro, formando azufre elemental o polisulfuros, la alta oxidación superficial generalmente reduce la recuperación del sulfuro y su selectividad (Senior y Trahar, 1991; Menacho y col., 1993). Los productos de oxidación son generalmente hidróxidos metálicos, los efectos depresores de los hidróxidos metálicos sobre la hidrofobicidad de los sulfuros han sido reconocidos por muchos investigadores (Senior y Trahar, 1991, Kant y col., 1994, Clarke y col., 1995, Rumball y Richmond, 1996, Greet y Smart, 2002).

En medio alcalino, a valores de pH de 11 a 11.5, se ha propuesto que la oxidación de enargita por pretratamiento con agentes oxidantes como NaClO tiene solo un ligero efecto depresor,

en comparación con otros sulfuros de cobre (Menacho y col., 1993; Castro y Honores, 2000), lo cual se atribuye principalmente a la presencia de arsenatos en la superficie del mineral, como se describe en la ecuación 1. Es decir, hay formación de dos capas de oxidación en la superficie de la enargita: una capa delgada compuesta de óxido de cobre y arsénico, o hidróxido, y una capa de sulfuro deficiente en metales y/o polisulfuro (Fullston y col., 1999c).

El grado de oxidación de la enargita es típicamente menor que la que presentan los sulfuros de cobre, con lo cual, se favorece la selectividad de flotación de enargita. A valores de pH de 11, Fornasiero y col. (2001) lograron una separación relativamente buena de enargita, de calcopirita y calcocita (Figura 6), mediante oxidación con H_2O_2 seguida por la adición de EDTA como agente complejante, el cual solo disolvía las capas de óxidos de los sulfuros que no contenían arsénico.

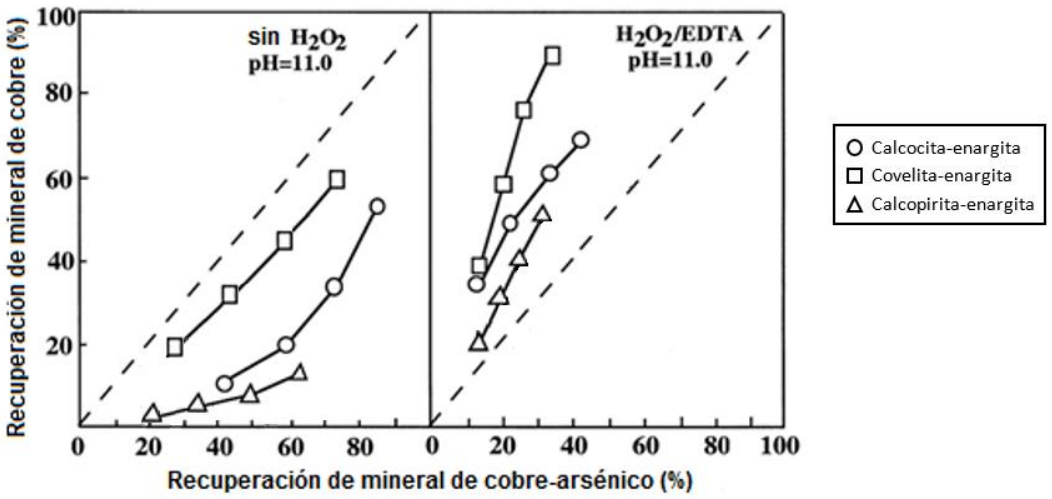


Figura 6. Recuperaciones en flotación de mezcla de minerales a 1, 2, 4 y 8 min a pH 11.0 sin (20 min de acondicionamiento N_2) y con 0.013% de w/v H_2O_2 (60 min de acondicionamiento de O_2). (Fornasiero y col., 2001).

Por lo anterior, estudiar la oxidación de los minerales de arsénico es importante para entender su rendimiento de flotación (Ma y Bruckard, 2009). En estudios de enargita (Tabla 2) en los que se ha utilizado NaClO como agente oxidante para el control de potencial de la pulpa en medio alcalino, se han obtenidos resultados de recuperación de enargita atractivos, no obstante, aún no se tienen claras las condiciones a las cuales se puede alcanzar una alta

selectividad de los sulfuros de Cu, ni efectos adicionales que puede generar el agente oxidante en la superficie de los minerales, más allá de solo fijar un potencial. Por lo anterior el estudio de la oxidación de enargita y sulfuros de cobre, con otros agentes oxidantes, es un área de oportunidad para lograr procesos de flotación selectiva entre estos minerales.

Tabla 2. Resumen de condiciones de flotación selectiva de enargita usando NaClO como agente oxidante para fijar el potencial y colector xantato.

Mineral	pH	Potencial, mV/SHE	Recuperación, %	Referencia
Enargita-Calcopirita	10	440 a 740	>90% /<20 %	Guo y Yen, 2005
Enargita	10	500	82%	Plackowski y col. 2014
Enargita	11	400	85%	Senior, 2006
Enargita – Sulfuros de Cu	11	0 a 400	>80% / >60%	Tayebi y col. 2017

La velocidad de oxidación de minerales con y sin contenido de arsénico ha sido comparada en una serie de artículos para explicar la flotación selectiva de minerales de arsénico con respecto a otros minerales de sulfuro. Sin embargo, hay desacuerdo sobre la velocidad de oxidación de algunos minerales. Por ejemplo, Fullston y col. (1999 a, b, c), Fornasiero y col. (2001) han reportado que la velocidad de oxidación a pH 11 sigue el orden: calcocita > tennantita > enargita > bornita > covelita > calcopirita. En contraste, Guo y Yen (2005) compararon la oxidación de la calcopirita y la enargita a pH 10 y encontraron que la calcopirita es oxidada más fácilmente que la enargita. Filippou y col. (2007) reportan que la enargita generalmente se caracteriza como un "mineral refractario", ya que no se puede digerir fácilmente en medios acuosos. Incluso en soluciones alcalinas, la enargita no se disuelve fácilmente y es la última en el orden en que los sulfuros de cobre se disuelven en soluciones de amoníaco: calcocita> covelita> bornita> calcopirita> enargita, coincidiendo estos resultados con los reportados por Guo y Yen (2005).

2.4.4 Efecto del control de potencial en la flotación selectiva de sulfuros de cobre-arsénico

Investigaciones sobre el efecto del control del potencial de pulpa en la flotación de minerales de cobre-arsénico muestran resultados prometedores para la separación selectiva de enargita de sulfuros de cobre, debido a la fuerte dependencia de flotación con el potencial de los minerales de arsénico (Yen y Tajadod, 2000; Kantar, 2002; Guo y Yen, 2005; Senior y col., 2006; Smith y Bruckard, 2007; Bruckard y col., 2010; Haga y col., 2012; Long y col., 2014; Plackowski y col., 2014b).

Desafortunadamente, la mayoría de estos estudios hacen hincapié en el efecto del potencial de óxido reducción (ORP, por sus siglas en inglés) en el proceso de flotación, como un elemento modificador de la hidrofobicidad natural de los minerales. El ORP conocido también como Eh, mide la energía electroquímica de oxidación-reducción de un par redox en solución y la capacidad que tiene de oxidar o reducir especies químicas. Esto es diferente al proceso que se mide en la superficie mineral cuando esta interacciona con un agente oxidante, que en realidad corresponde a un potencial mixto y que como se demostrará en este trabajo, tiene implicaciones más importantes que el ORP.

En algunos estudios se ha demostrado que la separación de enargita y calcopirita es factible en diferentes condiciones de potencial y pH; por ejemplo, Yen y Tajadod, (2000) encontraron que a pH 9 con un potencial de -10 mV/SHE se logra una mayor selectividad entre estas especies utilizando xantato amílico de potasio (PAX) (Figura 7).

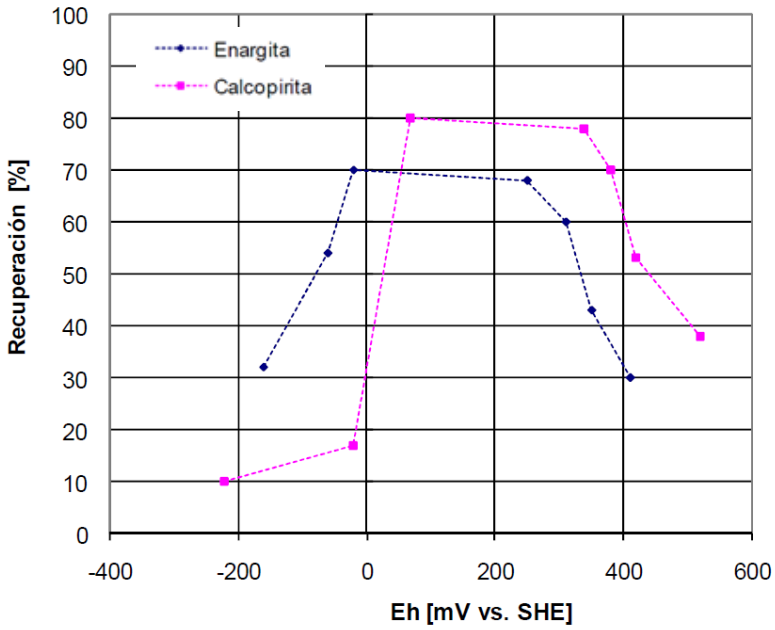


Figura 7. Recuperación en función del potencial de la pulpa, pH 9, 20 mg/L PAX (Yen y Tajadod, 2000).

En ese mismo medio, pero a pH 10 Guo y Yen (2005) demostraron que la separación de enargita de calcopirita puede lograrse por flotación de enargita y depresión de calcopirita sin necesidad de un colector, con un control de potencial en el intervalo de 159 mV/SHE a 441 mV/SHE. Asimismo, observaron que se puede lograr una separación inversa mediante flotación de calcopirita y depresión de enargita en un intervalo de potencial de 591 mV/SHE a 711 mV/SHE. Sin embargo, encontraron que la separación sólo era eficaz para la flotación de enargita a potenciales mayores a 541 mV/SHE con una máxima eficiencia a 691 mV/SHE en presencia del colector PAX (Figura 8). Guo y Yen (2005), también establecieron que la calcopirita se puede oxidar a un mayor potencial (>500 mV/SHE) que la enargita a pH 10, debido a que la calcopirita tiene una mejor conductividad que la enargita.

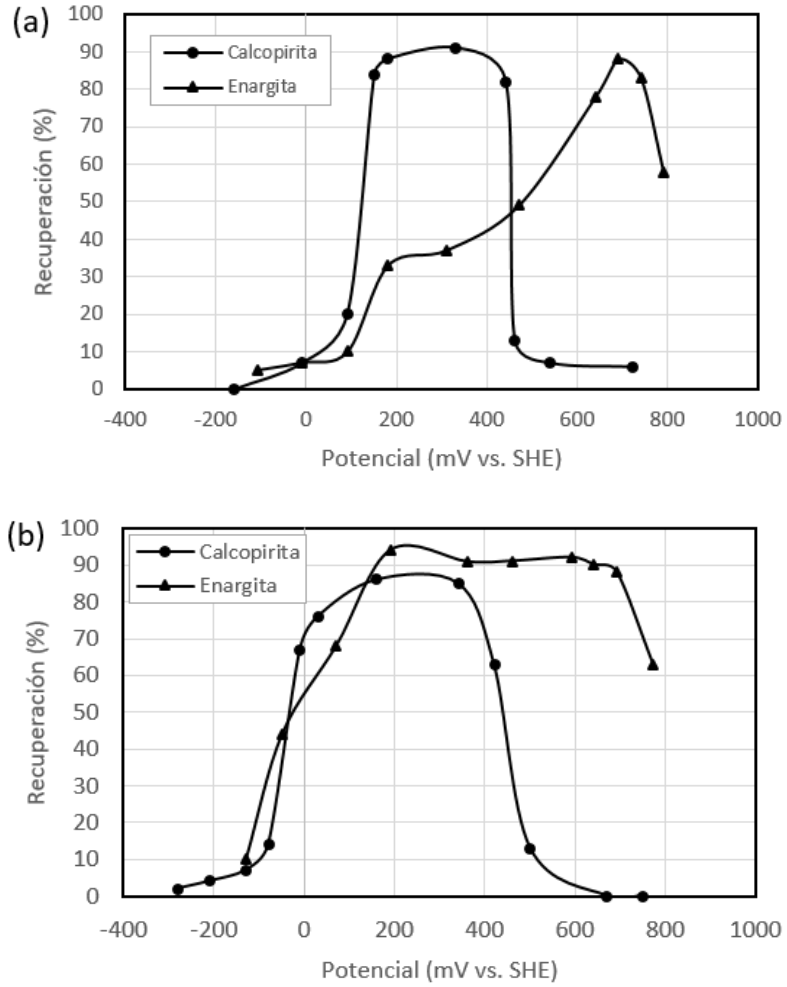


Figura 8. Efecto del potencial de la pulpa en la flotabilidad de la enargita y calcopirita, pH 10. a) sin colector. b) 1 mg/L de colector PAX (modificado de Guo y Yen, 2005).

Previamente, Guo y Yen (2002) habían indicado que la película hidrófoba en la superficie de la enargita en una solución con PAX era dixantógeno, cuya formación en la superficie del electrodo en soluciones de 10 mg/L PAX, comenzaba a partir de 41 mV/SHE a un pH de 10 y desde -34 mV/SHE a un pH de 7.

La película de dixantógeno alrededor de la superficie de la enargita se puede tornar viscosa y esto puede dificultar que la superficie del mineral se adhiera a la burbuja de aire. Sin embargo, la fuerte depresión de la enargita que Kantar (2002) reportó a un potencial mayor que 270 mV/SHE a pH 10.5, no fue observada por Guo y Yen (2005) a pH 10, ya sea en flotación inducida por PAX o sin colector.

Senior y col. (2006) determinaron que es posible separar enargita de otros minerales de cobre en presencia del colector Xantato Etílico de Potasio (KEX) controlando el potencial de la pulpa de la siguiente forma: (i) Flotando sulfuros de cobre, por ejemplo, para separar calcocita de enargita a pH 11 después de ajustar el potencial de la pulpa en aproximadamente -125 mV/SHE (Figura 9a). (ii) Flotando enargita para separarla de sulfuros Cu-Fe, como calcopirita, a pH 8 después de ajustar el potencial de la pulpa en 0 mV/ SHE (Figura 9b). Aunque cabe destacar que realizaron pruebas de flotación solo de muestras individuales de cada mineral y no de minerales mezclados, además para los sulfuros de Cu usaron molinos que no interfirieran en el potencial, por ejemplo, para preparar la calcosita usaron un molino de vidrio (no reductor), mientras que el utilizado para preparar la calcopirita era un molino de acero inoxidable.

Por otra parte, Plackowski y col. (2014b) reportan una adsorción significativa de los colectores Xantato Etílico de Sodio (SEX por sus siglas en inglés) y Disobutil-ditiofosfinato de sodio (etiquetado comercialmente como 3418A) sobre la enargita, a un pH de 10 y un potencial de 516 mV, obteniendo recuperaciones de 82 % de enargita con SEX y 69 % con el colector 3418A, a este potencial es factible una flotación selectiva de enargita con respecto a los sulfuros de cobre que flotan en rangos de potencial por debajo de 300 mV/SHE (Tabla 3).

Estudios realizados con minerales puros proporcionan información adicional sobre el potencial de umbral en el cual las sulfosales de cobre no flotan. En algunos estudios se ha demostrado que la enargita adquiere flotabilidad a medida que el potencial de pulpa aumenta a partir de -75 mV/SHE hasta 690 mV/SHE, dependiendo del pH y el colector. Este rango de potencial difiere de los potenciales de umbral para la flotación de sulfuros de cobre convencionales (Tabla 3), lo que sugiere que es posible conseguir una flotación selectiva de enargita mediante un control eficiente del potencial de la pulpa, por arriba de 300 mV en el caso de que la muestra mineral de cabeza contenga sulfuros primarios y secundarios de cobre, así como pirita.

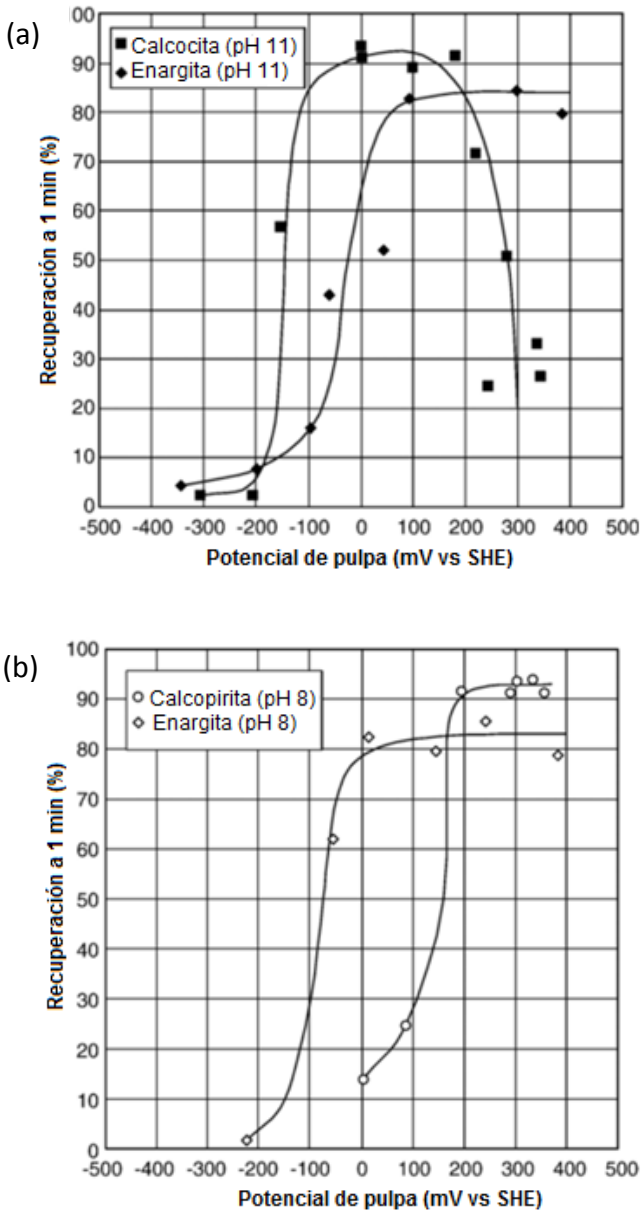


Figura 9. Recuperación mineral a 1 min en función del potencial de pulpa para la enargita y calcocita (a) a pH 11 (enargita, 2 mg/L de KEX, molino de hierro, calcocita, 4 mg/L de KEX, molino de vidrio). Enargita y calcopirita (b) a pH 8 (enargita: 2 mg/L KEX, molino de hierro, calcopirita, 4 mg/L KEX, molino de acero inoxidable (modificado de Senior y col., 2006).

Tabla 3. Resumen de condiciones de potencial y de pH propuestas como ideales para la flotación de diferentes minerales (adaptado de Lotter y col., 2016).

Mineral	Potencial, mV/SHE	pH	Referencia
Calcopirita	0–200	6–10	Fuerstenau y col., 2007; Heyes y Trahar, 1979.
Bornita	−100 a +100	5–10	Fuerstenau y col., 2007; Heyes y Trahar, 1979.
Calcocita	−200 a +0	8–11	Fuerstenau y col., 2007; Heyes y Trahar, 1979.
Covelita	50–150	5–10	Fuerstenau y col., 2007; Heyes y Trahar, 1979.
Enargita	−75 a 690	8–11	Plackowski y col., 2014; Senior y col., 2006; Guo y Yen, 2005.
Tennantita	150–250	8–12	Smith y col. 2012.
Pirita	−150 a 300	4–8	Gőktepe, 2002; Fuerstenau y col., 2007; Hu y col., 2009.
Arsenopirita	300–600	2–7	Peres y col., 1993; López Valdivieso y col., 2006.

2.5 Potencial mixto de una superficie mineral.

El término de potencial mixto (Em) es más comúnmente usado en la corrosión de metales, pero también puede aplicarse a la oxidación de minerales. Varias son las publicaciones en las que el uso del potencial redox (Eh, generalmente medido con un electrodo de platino) ha sido interpretado como un indicador directo de la oxidación de un mineral, con base en el potencial medido en solución, lo cual no es siempre correcto (Nicol y Lázaro, 2002). Existe una diferencia importante y esta es que el potencial en la superficie mineral (potencial mixto) y el potencial de la solución no son necesariamente iguales (Nicol y Lázaro, 2002; Lázaro 2002).

El potencial mixto se presenta cuando dos reacciones de naturaleza distinta alcanzan el equilibrio debido a que las corrientes, catódica (ic) y anódica (ia), son iguales; para el caso de enargita en una solución de NaClO, se puede ejemplificar con las reacciones 1 y 8.

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + OH^- \qquad (8)$$

La reacción de oxidación de enargita tendrá asociada una corriente anódica, mientras que la reducción del hipoclorito tendrá asociada una corriente catódica. La Figura 10 muestra una representación esquemática de esto, en donde es posible observar que ambos sistemas

(mineral y solución) tienen un potencial de equilibrio asociado (Eh1 y Eh2) y que el potencial mixto se ubica efectivamente en un valor en donde ia = ic.

Solo el potencial mixto medido en la superficie del mineral es representativo del proceso de oxidación, por lo que esto permite hacer una evaluación y/o simulación del proceso mediante técnicas electroquímicas.

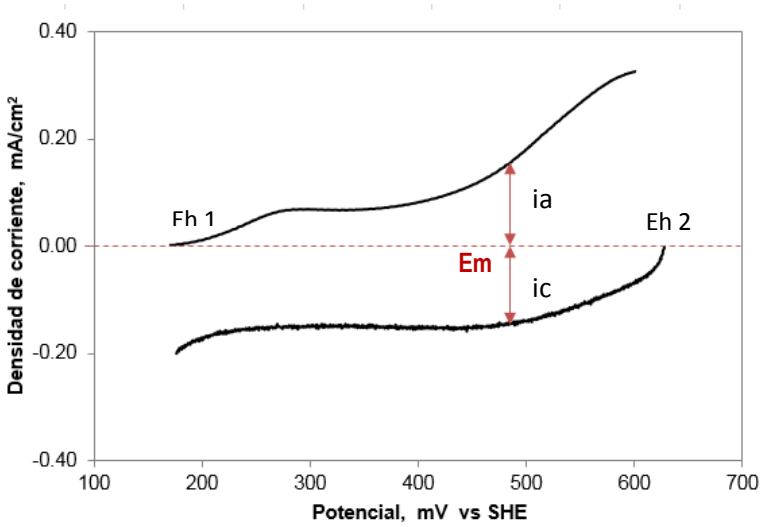


Figura 10. Esquema del potencial mixto (ia=ic) impuesto en la oxidación de enargita por la reducción de NaClO.

2.6 Colectores y su efecto en el proceso de separación selectiva de sulfosales

Los colectores son compuestos orgánicos heteropolares que disminuyen la mojabilidad de superficie de un mineral al absorberse selectivamente sobre esta, ya que su función principal es generar suficiente hidrofobicidad en la superficie del mineral para incrementar la probabilidad de unión de burbujas y mineral, es decir, convertir la superficie del mineral de interés de hidrófila a hidrófoba o aumentar su hidrofobicidad natural (Rao y col., 1992, Fuerstenau y col. 2007; Woods, 2010).

La reacción entre el colector y los minerales es la formación de la entidad hidrófoba en la superficie del mineral para que los minerales pueden flotar, por lo que se puede establecer que la reacción entre el colector y los minerales es similar a su flotabilidad (Hu y col., 2009).

Estudios electroquímicos sugieren que la interacción mineral sulfuro-colector se lleva a cabo a través de una reacción anódica en donde se transfieren electrones del colector a través de la superficie mineral hacia la solución a través de reacciones que involucran una reducción catódica de oxígeno, y una reacción anódica del colector, donde el colector transfiere electrones al mineral (Rao y col., 1992, Woods, 2010).

En el caso de los minerales de cobre, los colectores tienden a adsorberse no solo sobre los sulfuros de cobre de interés (calcopirita, bornita, calcocita y covelita) sino además en especies minerales de cobre portadoras de arsénico (enargita y tennantita), por lo que no se ha logrado la eficiencia deseada en la selectividad de flotación entre estas especies con el uso de colectores sulfhídricos como el xantato (Ásbjörnsson y col., 2004, Castro y Baltierra 2005, Senior y col., 2006, Plackowski y col., 2014, Tayebi y col. 2017).

Se han realizado estudios de flotación con minerales puros de enargita para conocer el efecto de colectores tiólicos, principalmente de xantatos (Castro y col., 2000; Baltierra, 2001; Kantar, 2002; Castro y Baltierra 2005, Senior y col., 2006; Plackowski y col., 2014b), en donde se ha encontrado que el xantato isopropílico promueve la flotabilidad de enargita a valores de pH de 9.8 y 10.5, con recuperaciones de enargita de más de 80 % usando 8 mg/L del colector a un pH de 9.8 (Figura 11). La buena respuesta de flotación se produce porque la adsorción del colector en los sitios activos en la superficie de enargita no es afectada por el aumento del pH (Castro y col., 2000; Baltierra, 2001, Castro y Baltierra, 2005).

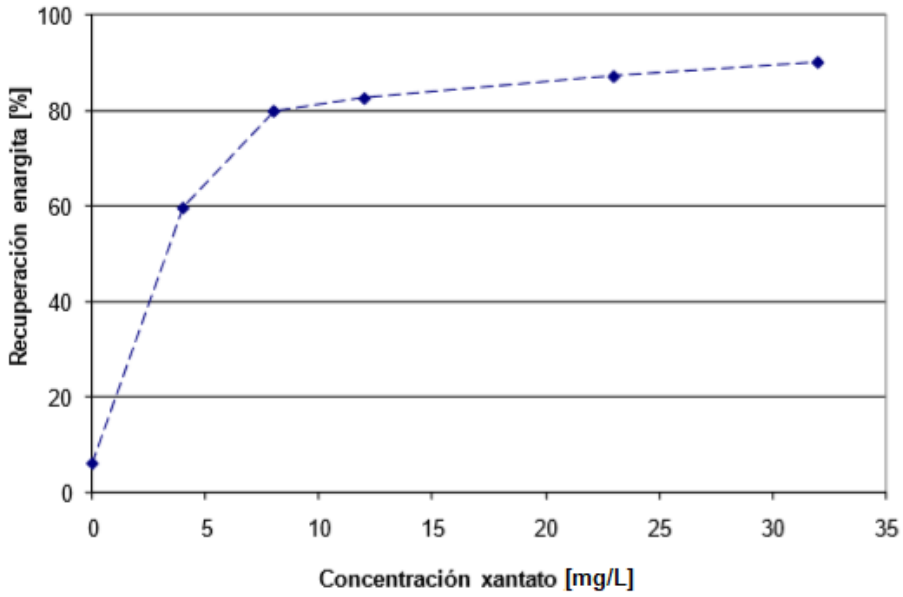


Figura 11. Recuperación de enargita en función de la concentración de xantato isopropilico, pH 9.8 (Baltierra, 2001).

Lo anterior, ha sido corroborado en un estudio de Castro y col. (2003a) quienes a un pH mayor (10.5) recuperaron un 80 % de enargita a partir de una concentración de 2 mg/L del mismo colector, es decir, a un mayor pH la recuperación de enargita se vio favorecida con una menor concentración del colector. Pauporte y Schuhmann (1996) confirmaron la formación de xantato de cobre y dixantógeno en la superficie de la enargita mediante un estudio voltamperométrico del sistema enargita-etilxantato, en donde se concluyó que la formación de dixantógeno fue la razón de la flotación de la enargita en soluciones alcalinas. Sin embargo, la presencia de oxígeno adicional a un potencial mayor de 350 mV/SHE, incrementa la oxidación de la superficie de enargita, lo que causa una disminución en su recuperación (Kantar, 2002).

Sin embargo, Castro y col., 2003 reportan una mayor eficiencia de flotación de enargita usando colectores tionocarbamato y ditiofosfato, los cuales generan una mayor hidrofobicidad que los colectores xantato (Figura 12). Lo anterior indica que el uso de colectores tiólicos más selectivos que los xantatos en la flotación de sulfuros de cobre favorece la eficiencia de flotación de la enargita, sin embargo, no se han reportado estudios posteriores con la aplicación de estos colectores en la flotación selectiva de

calcopirita/enargita y el estudio fue realizado con muestra de mineral puro por lo que los resultados obtenidos pueden no ser replicables con mineral de mena, por lo cual, deben ser estudiados más a fondo para su aplicación en la flotación selectiva de sulfuros de cobre-enargita.

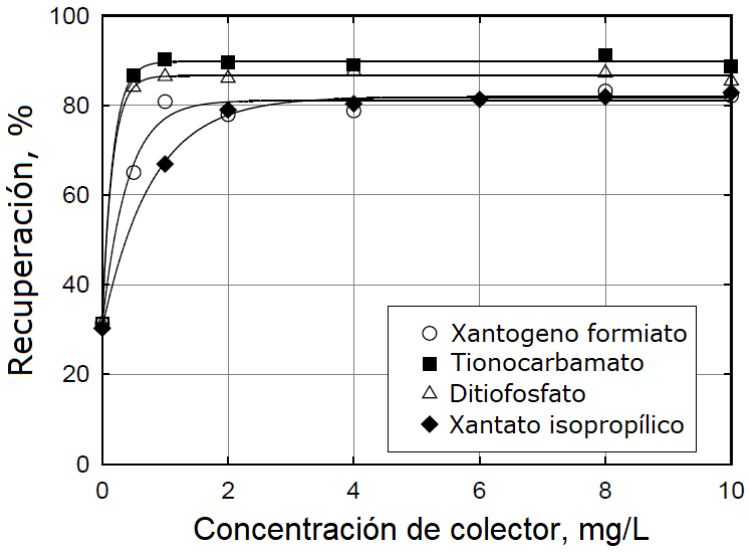


Figura 12. Recuperación de la enargita por flotación en función de las concentraciones de colectores tiólicos a pH 10.5 (modificado de Castro y col., 2003a)

En la Tabla 4 se muestra un resumen de estudios de flotación usando diferentes colectores, con condiciones que generaron una buena selectividad de enargita de sulfuros de cobre. De acuerdo con tales resultados se puede discernir que una flotación selectiva de enargita es posible en un medio alcalino con pH mayor a 10 y un potencial de pulpa por arriba de 500 mV/SHE dependiendo del colector usado.

Sin embargo, estos resultados fueron logrados en estudios con muestras de minerales puros, por lo cual la selectividad de estos minerales en muestras de mineral de cabeza (mena), puede ser afectada por fenómenos no considerados hasta ahora, como interacciones galvánicas entre la enargita y la pirita que provocan la oxidación de enargita y en consecuencia una baja flotabilidad con respecto a otros sulfuros de cobre (Tayebi-Khorami y col., 2018); es este contexto, es necesario abundar en el estudio de flotación de sistemas minerales complejos, así como investigar los mecanismos de adsorción de colectores más selectivos de enargita

(tionocarbamato y ditiofosfato), y su dosificación, esto aumentaría significativamente la comprensión de este complejo sistema, que permitiría lograr un proceso de flotación selectiva que pueda ser comercialmente aplicado.

2.6.1 Tionocarbamatos

Los tionocarbamatos de dialquilo simples son colectores oleosos neutros pertenecientes al grupo tionocarbamato (-O-[C=S]-NH-) que guarda relación con la familia de los xantatos y los dialquilditiocarbamatos.

Uno de los primeros en producirse y más ampliamente utilizado es el O-isopropil-N-etil tionocarbamato ($(CH_3)_2CHOCSNHC_2H_5$), su estructura se muestra en la Figura 12 en su forma molecular protonada (HEIPTC). El colector se conoce comúnmente como EIPTC, aunque más específicamente, $EIPTC^-$, que representa la forma aniónica y desprotonada (Buckley y col., 2014).

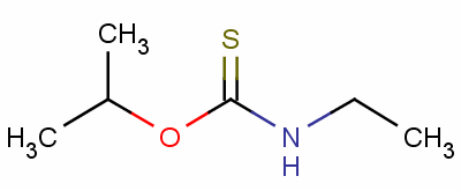


Figura 13. Estructura química del N-etil-O-isopropil tionocarbamato.

El EIPTC es un colector aceitoso y ligeramente soluble en agua que se utiliza ampliamente en el procesamiento de minerales sulfuros de cobre y sulfuros activados por cobre principalmente, debido a su alta selectividad en el proceso de flotación frente a pirita y minerales de ganga. Desde que se inició el uso del colector EIPTC para la flotación de minerales sulfurosos bajo el nombre comercial Z-200 se han validado sus ventajas ya que presenta una mayor selectividad y estabilidad de almacenamiento a largo plazo sobre colectores como los xantatos y ditiofosfatos, además de su estabilidad en condiciones alcalinas como ácidas, un amplio rango de pH operativo y un mayor rendimiento económico, siendo en medio alcalino donde los sulfuros de cobre alcanzan recuperaciones mayores a 90

% (Harris y Fischback, 1954, Avotins y col. 1994, Seryakova y col., 1975, Woods y Hope, 1999, Liu, 2004, Liu y col., 2010; Cytec, 2010; Buckley y col., 2014). Sin embargo, no se considera un colector poderoso y no es muy efectivo a valores bajos de pH (Nagaraj y col., 1986).

De acuerdo con estudios previos, se ha determinado que el colector EIPTC se adsorbe a los átomos de Cu en la superficie de sulfuros de Cu por quimisorción (Basilio, 1989; Woods y Hope, 1999; Hope y col., 2000; Buckley y col., 2014). Varios autores han demostrado que la interacción de EIPTC sobre Cu metálico a pH 6, produce el compuesto CuEIPTC a través del enlace del S del EIPTC a la superficie de Cu, de acuerdo con el proceso anódico mostrado en la ecuación 9 (Woods y Hope, 1999 y Hope y col., 2000).

$$Cu + EIPTC = CuEIPTC + H^+ + e^- \quad (9)$$

Basilio (1989) determinó que el colector EIPTC se adsorbe fuertemente al átomo de cobre de calcocita (Cu_2S), a través de sus átomos de S y O a pH ≥ 6 (Figura 14a). Por otro lado, Botero y col. (2022) reportaron que el mecanismo de adsorción de EIPTC en la superficie de covelita sugiere que el enlace se activa a través del elemento de doble enlace del colector con átomos de Cu en la superficie de la covelita, es decir, que el enlace de EIPTC con el cobre ocurre a través del grupo C=S (Figura 14b).

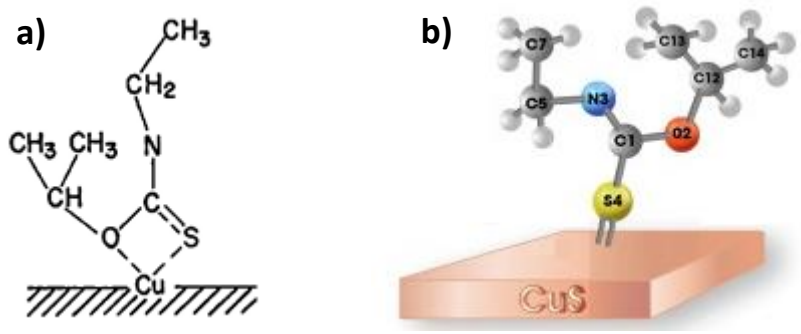


Figura 14. a) Adsorción de EIPTC sobre átomo Cu de calcocita a pH ≥ 6 (Basilio, 1989) y b) Adsorción de EIPTC sobre átomo de Cu en covelita (Modificada de Botero y col.,2022)

De acuerdo con Buckley y col. 2014 las especies colectoras de EIPTC adsorbidas en minerales de sulfuro de Cu varían desde EIPTC adsorbido por quimisorción (y formación de CuEIPTC para concentraciones suficientemente altas) sobre cuprita, pasando por concentraciones comparables de HEIPTC y EIPTC quimisorbido sobre calcocita, hasta HEIPTC adsorbido sobre covelita, calcopirita, bornita y pirita.

Este intercambio de EIPTC quimisorbido a HEIPTC quimisorbido, se correlacionó con una disminución en la disponibilidad de $Cu\text{-}OH_{surf}$ para el intercambio de OH superficial con EIPTC, de acuerdo a la ecuación 10. Cuando se adsorbió EIPTC a nivel de monocapa, se quimisorbió a los átomos de Cu en la superficie del mineral en lugar de los átomos de S de la superficie. La adsorción de IPETC monocapa no fue en forma de CuIPETC molecular y no condujo a la eliminación de la capa de óxido en la superficie mineral expuesta al aire. Esto muestra que el HEIPTC podría adsorberse como una especie multicapa sobre el EIPTC quimisorbido, o bien, que cuando la cobertura de EIPTC quimisorbido es baja, se adsorbería como una especie monocapa. Así, las superficies resultantes de dicha monocapa con HEIPTC serían hidrofóbicas.

$$Cu - OH_{surf} + HEIPTC \;=\; Cu - EIPTC_{ads} + H_2O \qquad (10)$$

2.6.2 Ditiofosfatos

Los ditiofosfatos conocidos como Aerofloats son colectores de gran importancia en la flotación de sulfuros, que se caracterizan por tener en su grupo sólidofílico al fósforo pentavalente. En particular el diisobutil ditiofosfato de sodio ($C_8H_{18}NaO_2PS_2$) (Figura 13) se comercializa como un colector fuerte de sulfuros de cobre, con una alta selectividad frente a la pirita, sin embargo, también presenta afinidad con minerales de molibdeno, plomo y metales nativos (Cytec, 2010).

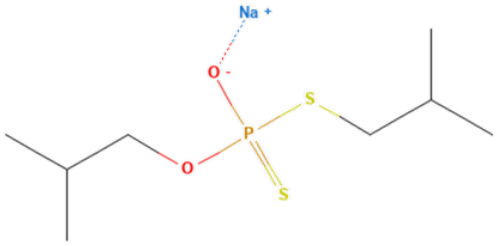


Figura 15. Estructura química de ditiofosfato.

Este colector es estable en un amplio rango de pH, pero presenta una mayor eficiencia en el medio alcalino, debido a que es soluble en agua, puede ser agregado en la molienda, en el acondicionador o directamente en la celda (Contreras, 2018).

Tijsseling y col. 2019 demostraron que había una alta selectividad del colector ditiofosfato en sulfuros de Cu (calcopirita, bornita y calcocita), obteniendo recuperaciones superiores al 90% en el proceso de flotación a pH neutro, sin embargo, también observaron que había una alta recuperación de minerales de ganga. Por otro lado, la recuperación de óxidos de Cu como CuO, malaquita y crisocola fue de 16%, 50% y 48% respectivamente. Lo anterior, indica que la oxidación de la superficie tanto de sulfuros de cobre como de sulfosales de Cu, tendría un efecto negativo en la adsorción de este colector, por lo que su hidrofobicidad se vería afectada.

Tabla 4. Resumen de casos de estudios de flotación selectiva de sulfuros de cobre de enargita.

Minerales de Cu	Acondicionamiento	Colector	pH	Potencial de pulpa (mV)	Recuperación	Referencia
Calcocita	H_2O_2	Dietil ditiofosfato	5.0	NA	32 % Enargita 83 % Calcocita	Fornasiero y col., 2001
Covelita	H_2O_2	Dietil ditiofosfato	5.0	NA	37 % Enargita 82 % Covelita	Fornasiero y col., 2001
calcopirita	H_2O_2	Dietil ditiofosfato	5.0	NA	37 % Enargita 82 % Calcopirita	Fornasiero y col., 2001
Covelita	H_2O_2/EDTA	Dietil ditiofosfato	11.0	NA	34 % Enargita 92 % Covelita	Fornasiero y col., 2001
NA	NA	Xantato etílico de sodio (NaEX)	10.5	140 - 200	98 % Enargita	Kantar, 2002
Calcopirita	NA	Xantato amílico de potasio (PAX)	10.0	691	88 % Enargita 0 % Calcopirita	Guo y Yen, 2005
Calcopirita	NA	NA	10.0	691	88 % Enargita 7 % Calcopirita	Guo y Yen, 2005
Calcopirita	NA	Xantato Etil de potasio (KEX)	8.0	0	78 % Enargita 13 % Calcopirita	Senior y col., 2006
Calcocita	NA	Xantato Etil de potasio (KEX)	11.0	-125	16 % Enargita 85 % Calcocita	Senior y col., 2006
Covelita	NA	Tionocarbamato/ester xantato	11.8	500	82 % Enargita 18 % Covelita	Smith y col., 2012
NA	NA	Xantato etílico de Sodio	10.0	+516	82 % Enargita	Plackowski y col., 2014
NA	NA	Disobutil-ditiofosfinato (3418A)	10.0	+516	69 % Enargita	Plackowski y col., 2014
Sulfuros Cu	NaClO	Xantato Etil de potasio (KEX)	11.0	+400		Tayebi y col. 2017

NA= no aplica

2.7 Flotación selectiva de sulfuros de cobre a partir de menas minerales

Es posible que los minerales sulfuro contenidos en una mena tengan un comportamiento de flotación diferente al predicho en estudios con minerales puros. Pero hay que considerar que la diferencia en flotabilidad puede deberse a aspectos relacionados con la mineralogía, el grado de liberación de minerales valiosos, la distribución de tamaño de partícula, posibles interacciones galvánicas y la oxidación superficial de estos.

La mineralogía, textura y liberación del mineral son factores importantes que afectan el rendimiento de flotación. Por lo que es importante definir las asociaciones minerales entre los minerales de valor y los minerales de ganga, así como la distribución del tamaño de partícula (Kappes y Gathje, 2010; Cropp y col., 2013).

El objetivo principal en las plantas de procesamiento de minerales por flotación es obtener una alta recuperación y grado del mineral de valor, es decir lograr un proceso selectivo de los minerales de interés, lo cual está limitado principalmente por la liberación de minerales durante la etapa de molienda (Zhou y col., 2008; Evans, 2010). Por lo tanto, la meta principal de la etapa de conminución es liberar los minerales valiosos de los minerales de ganga. Si el mineral valioso no tiene un alto grado de liberación del mineral de ganga, no puede concentrarse. Así, la liberación tiene un efecto directo sobre las interacciones entre minerales y reactivos (Evans, 2002; Vianna, 2004). Un bajo grado de liberación de minerales de cobre-arsénico dificulta la selectividad durante la flotación de sulfuros de cobre. En consecuencia, se requiere una molienda fina para liberar estos minerales y permitir la flotación diferencial del cobre-arsénico y sulfuros de cobre.

Aunque la liberación es importante, se ha llevado a cabo muy poca investigación en esta área, especialmente en el estudio de la separación de sulfosales de cobre de otros minerales sulfuros de cobre donde la baja liberación de sulfosales de cobre dificulta una flotación selectiva de éstas (Agorhom y col., 2015; Tayebi-Khorami y col., 2017).

En estudios encaminados a comprender el efecto del tamaño de partícula de las sulfosales en el proceso de flotación; se ha encontrado que se puede lograr una mejora significativa en la recuperación de cobre (Byrne y col.,1995), incorporando un proceso de remolienda en el circuito de flotación para efectuar la liberación tetraedrita-tennantita de calcopirita hasta

tamaños de molienda fina (<20 µm); de igual manera Kappes y col. (2007) utilizaron molienda microfina (<20 µm) pero en un mineral de cabeza para liberar tennantita de calcopirita logrando eliminar del 62 % al 80 % del arsénico, pero con pérdidas del 7.4 % al 14.1 % de cobre liberado. Aunque estos autores lograron una buena separación de los minerales de cobre, hubo limitaciones en su recuperación y la efectividad de estos enfoques estuvo limitada por la mineralogía de cada muestra. Además, esto dio lugar a problemas inherentes a la flotación con partículas de tamaño fino (<20 m) por ejemplo, efecto hidrodinámico, colisión de burbujas, etc.

Para establecer el tamaño de óptimo de liberación entre estos minerales, es decir, el tamaño al que se debe moler para liberar los minerales cobre-arsénico y comprender el efecto que tiene la asociación y liberación de los minerales de estudio en la eficiencia de la flotación, se requiere una caracterización mineralógica para determinar el tamaño del producto de molienda en función del tamaño de grano de la especie mineral problema. Lo anterior, debido a que una separación de la enargita de otros sulfuros de cobre (calcopirita y bornita) es posible a partir de un P_{80} de 90 µm, ya que la enargita es molida más fácilmente que los otros sulfuros y en consecuencia se presenta comúnmente en las fracciones de tamaño fino (Tayebi-Khorami y col., 2017).

Hipótesis

Con base en la revisión de la literatura se plantearon las siguientes hipótesis para este estudio:

i. La separación de sulfosales de Cu, de sulfuros de Cu, depende de la oxidación superficial generada en estas especies por el potencial mixto que se logra establecer en la superficie mineral en función del agente oxidante utilizado y por ende de los productos que se puedan generar en la superficie y que modifican el carácter hidrofóbico (óxidos de cobre principalmente)

ii. La separación de sulfosales de Cu se favorece con colectores selectivos de cobre bajo condiciones oxidantes en medio alcalino.

Objetivo General

Determinar el efecto del potencial en el mecanismo de oxidación de sulfosales de cobre y los efectos de diferentes agentes oxidantes en este proceso, así como la interacción producida con colectores diferentes al xantato bajo las condiciones oxidantes estudiadas. A partir de esto, validar las condiciones que favorecen el proceso de flotación selectiva de sulfosales para obtener un concentrado de sulfosales de Cu, usando muestras puras y mineral de mena.

Objetivos específicos

i. Mediante un análisis estadístico, establecer efecto de pH y concentración de diferentes agentes oxidantes (H_2O_2, $KMnO_4$, $Ca(ClO)_2$, NaClO) en la ventana de potencial mixto obtenida en superficies minerales de enargita y calcopirita, así como las especies químicas presentes en la superficie de estos minerales a través de estudios electroquímicos.

ii. Determinar el efecto de colectores tionocarbamato y ditiofosfato en la superficie oxidada de enargita y calcopirita

iii. Definir características (tipo, cantidad, rapidez) de adsorción del colector más selectivo a enargita y realizar un análisis comparativo con calcopirita, bajo condiciones oxidantes.

iv. Obtener un concentrado bulk de cobre-arsénico con máximo grado a partir de un sistema mineral de mena para evaluar el efecto del potencial aplicado con agentes oxidantes en la flotación de sulfosales de Cu.

v. Validar condiciones de esquema de flotación (pH, tamaño de partícula, agente oxidante y colector) para la obtención de un concentrado de sulfosales de Cu.

Capítulo III

Sistema experimental y metodología de pruebas

El alcance de la investigación descrita en este proyecto comprendió tres fases, la primera de ellas encaminada a conocer cómo se modifica la superficie de minerales enargita y calcopirita, por acción de diferentes agentes oxidantes en medio alcalino. La segunda fase dirigida al estudio de la interacción superficie mineral oxidada con el colector EIPTC. Y la tercera en aplicar los agentes oxidantes y colector EIPTC en la modificación de superficie de mineral de mena para obtener por flotación selectiva concentrados con alto contenido de As.

3.1 Muestras de estudio

Para los estudios electroquímicos, de adsorción, medidas de ángulo de contacto y microflotación se utilizaron muestras masivas de mineral. Se utilizó una muestra de enargita natural proveniente de un espécimen de roca altamente mineralizado obtenido de Leonard Mine, Butte, Montana. Mientras que la calcopirita utilizada fue una muestra natural obtenida de un yacimiento ubicado en Charcas San Luis Potosí.

Para el estudio de flotación se empleó una muestra de mineral de cabeza de sulfuros de cobre, con contenido de sulfosales de cobre, proveniente de la Unidad Buenavista del Cobre de Minera México.

3.2 Preparación de las muestras minerales

3.2.1 Muestras masivas

Para los estudios electroquímicos se construyeron electrodos de trabajo de muestras masivas de enargita y calcopirita, el mineral se cortó con un disco de diamante y mediante maquinado se le dio un acabado en forma de cilindro con un área expuesta de 0.3 cm^2 y 1 cm^2, para enargita y calcopirita respectivamente.

Para los estudios de adsorción y microflotación las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y tamizadas para separar las fracciones de tamaño -200 + 325 mallas (- 75 + 45µm) usada en pruebas de microflotación y la fracción -400 mallas (-37µm) empleada en estudios de adsorción. Las muestras minerales fueron almacenadas en contenedores cerrados herméticamente para evitar que se oxidaran por efecto del aire.

3.2.2 Muestra mineral de cabeza

La muestra de cabeza se recibió a un tamaño estándar de -10 mallas (-2000 µm) y se homogenizó mediante la técnica de cono y cuarteo para obtener un 50% como muestra testigo la cual fue almacenada en recipiente sellado. El 50% restante fue la muestra para el desarrollo de las pruebas de este proyecto.

El material de estudio fue homogenizado y cuarteado sucesivamente hasta tener muestra representativa de 100 g para estudios de caracterización mineralógica y análisis químicos de mineral de cabeza. Por cuarteo en cuarteador Jones se formaron lotes de 1 kg para el desarrollo de pruebas metalúrgicas.

3.3 Caracterización de muestras minerales

3.3.1 Caracterización química

Se realizaron análisis químicos de las muestras minerales de cabeza y de concentrados y colas para el control de pruebas metalúrgicas de flotación, en las cuales se analizaron específicamente los elementos Cu, Pb, Zn, Fe, As y Sb.

Las muestras sólidas se homogenizaron mediante tapeteo para posteriormente tomar una sub-muestra de aproximadamente 20 g mediante la técnica de cuarteo. Las muestras para análisis químico se pulverizaron asegurando que todo el mineral estuviera a tamaños menores de 75 µm utilizando un tamiz #200 de la marca Tyler. La digestión total de las muestras sólidas se llevó a cabo por el método de agua regia (relación 3:1 de HCl/HNO_3) y ácido fluorhídrico. Todas las soluciones fueron analizadas mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un equipo Perkin Elmer 3110 con lámparas de cátodo hueco.

3.3.2 Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica es de gran importancia para este proyecto ya que a partir de esta se identificaron las especies minerales de sulfosales y sulfuros de cobre que conforman las muestras de cabeza y productos resultantes de los procesos utilizados en este estudio.

Las técnicas utilizadas para la caracterización mineralógica fueron:

a) Difracción de Rayos X

Para la caracterización de las muestras minerales masivas y la identificación de los minerales mayores que componen la muestra de estudio de mineral de mena se realizaron análisis por difracción de rayos X (DRX), una técnica que permite conocer las especies minerales con una concentración arriba del 5 % en masa, además de que proporciona un análisis semicuantitativo de la composición porcentual de los minerales identificados en cada muestra.

Las muestras fueron preparadas a -400 mallas (-37µm) y se analizaron en un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance daVinci. Las condiciones del equipo para las identificaciones fueron: ángulo 2Θ: de 4º - 90º, step size: 0.02, tiempo por step size: 0.3 s, tiempo de prueba total: 21 min. El análisis semicuantitativo se realizó por el método de Proporción Relativa de la Intensidad (RIR) en el software DIFFRAC.EVA, versión 3.1, marca Bruker.

b) Microscopia electrónica de barrido

Para la identificación y cuantificación de las especies minerales menores se realizaron análisis de caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB) en la muestra de concentrado de Cu-As de flotación bulk y muestras de concentrados y colas de microflotación.

Debido a que las muestras de mineral de cabeza eran productos de flotación, el tamaño de partícula utilizado para los estudios de caracterización fue el mismo utilizado en los experimentos de flotación (-200 mallas). Las muestras se montaron en probetas con resina epóxica y posteriormente se pulieron hasta obtener un acabado tipo espejo. Finalmente, para poder visualizar las partículas minerales, las probetas se recubrieron con una capa de grafito para hacerla conductora.

Este trabajo se realizó en microscopio electrónico de barrido Jeol, modelo JSM-6610LV, para análisis elemental semicuantitativo y un detector de electrones retrodispersados para la obtención de imágenes por contraste de número atómico promedio (EDS, de sus siglas en inglés para energy dispersive spectroscopy).

3.4 Estudios electroquímicos

3.4.1 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Como electrolito soporte se usó solución buffer borato/hidróxido de sodio 0.1 M que permite fijar el pH en valores de 9.5, 10, 10.5 y 11. Los agentes oxidantes evaluados en este trabajo se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Agentes oxidantes evaluados

Reactivo	Formula química	Marca
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	CTR Scientific
Hipoclorito de sodio	NaClO	CTR Scientific
Hipoclorito de calcio	$Ca(ClO)_2$	Golden Bell
Permanganato de potasio	$KMnO_4$	J.T. Baker

Los promotores estudiados denominados como colectores O-isopropil N-etil tionocarbamato (EIPTC, Aero 3894) y di-isobutil ditiofosfato (Aero 3477) fueron provistos por la empresa SOLVAY. De acuerdo con su hoja de seguridad el Aero 3894 contiene O-isopropil N-etil tionocarbamato ≈ 96%, 0-3% Isopropanol y < 0.5% 1,3-dietil-2-tiourea; el Aero 3477 tiene una composición de Ditiofosfato di-isobutil sódico ≈ 45 - 55 % e hidróxido de sodio 0.5 - 1 % en volumen.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una conductividad de 18 MΩ-cm, la cual fue obtenida a partir de un tratamiento mediante un equipo de osmosis inversa (RO, por sus siglas en inglés para reverse osmosis), marca Hydronix modelo CB-25-1005, y un posterior tratamiento mediante un desionizador Barnstead E-pure D4641, el cual utiliza cartuchos de resinas de intercambio iónico.

3.4.2 Electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo fueron construidos a partir de muestras masivas de mineral con forma de cilindro. Para mejorar las características conductoras de los electrodos, se depositó una película de cobre sobre una de las caras del mineral, posteriormente se unió a un soporte de acero inoxidable (diseñado para pruebas de disco rotatorio) utilizando pegamento de plata marca Alfa Aesar. Finalmente, el mineral y el soporte se encapsularon en resina epóxica.

La superficie de este electrodo se preparó mediante pulido en papel de carburo de silicio con tamaño de grano de 600 y un pulido posterior con solución de alúmina (0.05 μm) sobre un paño. Para renovar la superficie esta se enjuagaba con agua destilada, y se procedía a realizar nuevamente la preparación de la superficie de acuerdo con el procedimiento mencionado.

3.4.3 Sistema Electroquímico

El sistema electroquímico involucra una celda de vidrio de tres electrodos, la cual cuenta con una chaqueta de vidrio para control de temperatura, que se realizó mediante un baño térmico marca Thermo Scientific con recirculación de agua. Los electrodos de trabajo son los descritos en 3.4.2, como electrodo de referencia se usó un electrodo saturado de cloruro mercuroso también llamado electrodo de Calomel (SCE, por sus siglas en inglés) y como contraelectrodo se usó una barra de grafito con dimensiones que aseguraron un área 100 veces mayor al área de los electrodos de trabajo empleados.

Para controlar y registrar las medidas de potencial y de corriente en las pruebas electroquímicas, se empleó un potenciostato/galvanostato 3F VersaSTAT controlado por el software VersaStudio®

3.4.4 Medidas de potencial a circuito abierto (Eh)

Se realizaron medidas de potencial de reposo de electrodos minerales de enargita y calcopirita en soluciones buffer de borato/hidróxido de sodio a pH 9.5, 10, 10.5 y 11, con el objetivo de establecer las características de equilibrio del sistema con cada uno de los minerales. Estas mediciones se hicieron durante un tiempo de 30 min, tiempo suficiente para obtener un valor constante de Eh.

3.4.5 Medidas de potencial mixto (Em)

Para establecer las condiciones oxidantes generadas en la superficie de enargita y calcopirita, con los diferentes agentes oxidantes estudiados (Tabla 6), se realizaron medidas de potencial mixto bajo diferentes condiciones experimentales. En todos los casos se fijó un tiempo de 30 minutos para realizar la medición y se evaluaron las siguientes variables:

a. El potencial asociado a las reacciones redox que ocurren en la superficie de enargita y calcopirita en presencia de los agentes oxidantes a concentraciones de 10, 100, 500 y 1000 mg/L.

b. El potencial asociado a las reacciones redox que ocurren en la superficie de enargita y calcopirita en presencia de 0.003M del ion oxidante de cada reactivo estudiado.

c. El efecto de los colectores tionocarbamato y ditiofosfato en el potencial asociado a las reacciones redox en la superficie de enargita y calcopirita con y sin oxidación.

3.4.6 Estudios de voltamperometría cíclica

Con el objetivo de caracterizar los procesos de óxido-reducción que se dan en la ventana de potencial mixto obtenido con cada agente oxidante, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica con electrodos de trabajo de enargita y calcopirita.

Las variables evaluadas en el estudio voltamperométrico fueron:

a. Los procesos anódicos y catódicos en la superficie de enargita y calcopirita que ocurren en la ventana de potencial establecida (-400 a 600 mV) con los agentes oxidantes de acuerdo a las medidas de Em.
b. Evaluación electroquímica de la alteración de la superficie de enargita y calcopirita por preoxidación de los electrodos de trabajo con los agentes oxidantes.
c. El efecto de los colectores en los procesos de oxidación anódica de la superficie de enargita y calcopirita (con y sin preoxidación), que se producen en la ventana de potencial establecida.

Todos los voltamperogramas fueron iniciados a partir del potencial de circuito abierto (OCP), después de un tiempo de inmersión de 3 minutos, ya que las medidas de potencial mostraron que a partir de este tiempo se tiene un Eh de enargita estable en el medio estudiado. El potencial anódico limite fue de 600 mV, un valor 100 mV más positivo que el máximo valor de Em alcanzado con los agentes oxidantes.

3.4.7 Pruebas de disco rotatorio

Se realizaron pruebas de disco rotatorio para la caracterización electroquímica de las especies solubles generadas en los procesos de oxidación de enargita.

La técnica de disco rotatorio consiste en agitar el electrodo mediante rotación, para hacer que el fluido se mueva en la misma dirección en la que gira el electrodo, manteniendo un patrón de flujo definido y continúo de especies hacia la superficie de éste. Esta técnica fue adecuada para caracterizar especies solubles que con la rotación migraron hacia el seno de la solución.

Las condiciones de las pruebas fueron las mismas que las evaluadas en los experimentos de voltamperometría cíclica en estado estacionario, la velocidad de rotación del electrodo fue de 300 rpm.

3.4.8 Pruebas de cronoamperometría

Se realizaron estudios de cronoamperometría con el objetivo de una mayor comprensión de los procesos de oxidación caracterizados en los estudios voltamperométricos. Esta técnica consiste en la aplicación de un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción

electroquímica) y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo (Kissinger y Heineman 1996).

Se evaluaron pulsos de potencial acorde a los valores de Em registrados con cada agente oxidante en enargita y calcopirita. Los pulsos fueron impuestos por un tiempo de 180 segundos, que fue suficiente para obtener una curva transiente (zona en que la corriente ya no cambia con el tiempo) en una solución buffer de borato/NaOH 0.1 M a pH 10.

3.4.9 Pruebas de impedancia electroquímica

Esta técnica fue considerada ya que tiene la capacidad de analizar el comportamiento de la interfase mineral/solución, para caracterizar, identificar y estudiar los fenómenos oxidativos en forma in situ. Esto facilita evaluar los productos de oxidación formados sobre la superficie mineral, antes de que estos difundan al seno de la solución si son solubles, o que sufran procesos de transformación posterior, si son productos sólidos.

Se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés para electrochemical impedance spectroscopy) en un intervalo de frecuencias de 10^{-2} a 10^{4} Hz, con la aplicación de una señal de excitación sinusoidal de 10 mV de amplitud y 10 puntos por década.

Antes de cada prueba, el electrodo se pulió y estabilizó en la solución respectiva durante 1 h. Se realizaron dos tipos de pruebas: uno donde en la solución buffer se aplicaron pulsos de potencial durante una hora simulando los valores de potencial mixto obtenidos por cada agente oxidante, y otro en el que el electrodo estuvo en solución buffer con los distintos agentes oxidantes durante una hora. Los datos obtenidos se analizaron mediante el programa de software ZView2 TM.

3.5 Estudio de adsorción

El principal objetivo de los estudios cinéticos de adsorción fue determinar la densidad de adsorción y el modelo cinético que mejor describe el fenómeno de adsorción del colector EIPTC en la superficie de enargita y calcopirita. Para este estudio, se utilizó la técnica de ultravioleta visible (UV/Vis) para cuantificar los derivados del colector EIPTC adsorbidos en la superficie

de enargita, para pruebas con y sin oxidación, a una longitud de onda de 291.5 nm. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro UV/Vis Thermo Scientific Genesys 10S.

Para estos estudios las muestras minerales se prepararon a un tamaño de partícula 100% a -37 µm (400 mallas) y se almacenaron en frascos de plástico hermético. Los experimentos consistieron en mezclar 0.5 g de mineral preoxidado durante 5 min con cada agente oxidante a una concentración de 3 x 10^{-3} M, en 50 mL de solución buffer de borato/NaOH 0.1 M a pH 10, para una concentración de 1X10^{-4} M de colector EIPTC a 25 °C y una velocidad de agitación de 400 rpm.

La toma de alícuotas se realizó en tiempos de 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 30, 45 y 60 minutos, iniciando la toma de tiempo al momento de añadir el colector EIPTC. La concentración de cada alícuota se midió después de ser filtrada.

La densidad de adsorción del colector en la superficie de la enargita y calcopirita ($\Gamma_{colector}$) fue calculada con la ecuación:

$$\Gamma_{colector} = \left(\frac{[colector]_0 - [colector]_1}{m}\right).V \qquad (15)$$

Donde: $\Gamma_{colector}$ (mg/g) es la cantidad de adsorción del colector, V (L) es volumen de la solución utilizado, $[colector]_0$ (mol/L) es la concentración inicial de colector, $[colector]_1$ es la concentración final de colector y m (g) es la masa de la muestra mineral.

Estas cinéticas fueron ajustadas con modelos no lineales que fueron simulados en el software Origin 8.

3.6 Estudios de ángulo de contacto

Se evaluó la hidrofobicidad de la enargita mediante mediciones del ángulo de contacto por el método de la burbuja cautiva (Taggart y col. 1930), este método tiene la ventaja de asegurar un ambiente controlado, con condiciones semejantes a las generadas en la celda de flotación.

Las medidas de ángulo de contacto se realizaron en un goniómetro marca Ramme-Hart Instrument modelo 90U3CA, con una celda adaptada para el método de la burbuja cautiva (Figura 16). La técnica consiste en acondicionar la superficie masiva del mineral en las

soluciones con los agentes oxidantes estudiados. Posteriormente dispensar una burbuja de aire con una jeringa curva en la superficie del mineral a un tiempo constante y medir el ángulo de contacto en el software DROPimage CA.

Para fines comparativos con medidas de ángulo de contacto por el método de la gota sésil, que consiste en la medida del ángulo de contacto de una gota de solución sobre una superficie plana, se reporta el ángulo de contacto externo. Lo anterior, debido a que el ángulo debe ser idéntico al de una burbuja de aire bajo la misma superficie inmersa en dicha solución.



Figura 16. Goniómetro Ramme-hart (IM, UASLP).

3.7 Estudios de microflotación de enargita

La microflotación o flotación en tubo Hallimond modificado es uno de los métodos más utilizados para determinar la flotabilidad de muestras de minerales puros ya que entre sus principales ventajas se tiene que, permite determinar la influencia de un gran número de variables de la solución (pH, potencial de pulpa, concentración de colectores, depresores, activadores, etc.) sobre las propiedades de flotabilidad de los minerales y permite obtener resultados reproducibles con cantidades mínimas de muestra.

Se realizaron pruebas de microflotación de enargita en un tubo Hallimond modificado para la inyección de gas nitrógeno, con el fin de determinar el efecto de la preoxidación de la pulpa de enargita y calcopirita, y el efecto del colector EIPTC. Se utilizó 1.0 g de mineral, la pulpa se acondicionó previamente con cada agente oxidante, posteriormente se agregó el colector a una concentración de $1x10^{-4}$ M, se colocó en el tubo y se flotó durante 1 minuto.

Los productos obtenidos (concentrado y colas) fueron filtrados, secados y pesados. Se consideró como flotabilidad de enargita y calcopirita a la recuperación en peso de producto flotado o concentrado.

3.8 Estudios de flotación de mineral de mena

3.8.1 Determinación de tiempo de molienda óptimo para pruebas de flotación

El tiempo necesario para alcanzar el tamaño de grano requerido para tener expuestos los minerales de sulfuros y sulfosales de cobre para el proceso de flotación fue determinado mediante un análisis cinético del proceso de molienda.

Las moliendas se realizaron en húmedo con 1 kg de muestra a un 66% de sólidos en molino de bolas estandarizado, el cual tiene un diámetro de 20.5 cm y un largo de 27 cm, con un collar de bolas estándar de laboratorio cuya distribución se muestra en la Tabla 6. Los tiempos de molienda fueron de 5, 10, 15 y 20 minutos. Después de la molienda se realizó un cribado en húmedo al mineral de alimentación (tamices con mallas de 20, 40, 60, 80, 100, 140, 200, 230, 325 y 400) y cada una de las fracciones se pesó para calcular el porcentaje en peso. Finalmente se aplicó un modelo de regresión lineal a la gráfica de cinética de molienda generada con los datos obtenidos a fin de calcular el tiempo de molienda y poder obtener el tamaño de grano requerido para las pruebas de flotación.

Tabla 6. Collar de bolas estándar del molino empleado

Bola	Cantidad	Peso Unitario, kg	Peso, kg
1 ½"	10	0.233	2.23
1 ¼"	36	0.131	4.71
1"	54	0.067	3.62
¾"	21	0.028	0.59
5/8"	21	0.016	0.34
½"	30	0.008	0.25
		Total	11.75

3.8.2 Flotación bulk Cu-As

El proceso de flotación en celda del mineral de mena se usó como una primera etapa para obtener un concentrado bulk de sulfuros de cobre y arsénico, que fungió como el mineral de cabeza de las pruebas de flotación selectiva.

Para obtener el concentrado bulk se adaptó el esquema de flotación de Cu usado en la mina Buenavista del Cobre, lugar del cual provenía el mineral de cabeza. El esquema de flotación consiste en una flotación primaria con 4 agotativos, posteriormente al concentrado obtenido se le aplicó 1 limpia, con lo cual se logró un mayor grado de Cu-As en el concentrado final.

Las pruebas se realizaron en un equipo de flotación marca Denver con celda de acero inoxidable con capacidad de 4 y 8 L para 1 kg de muestra. La velocidad de agitación en ambas celdas se controló a 1100 rpm. Los porcentajes de sólidos fueron variables: en flotaciones primarias con 1 kg de mineral, 25% y en las limpias de 15%.

El cuadro de reactivos usado en el esquema de flotación se presenta en la tabla 7.

Tabla 7. Reactivos químicos para flotación bulk de minerales de cobre

Nombre	Efecto
F11	Colector de Cu
AP8944	Colector de Mo
TNP156	Modificador
T100-50	Espumante
CaO	Regulador de pH

3.8.3 Flotación selectiva de As

Para poder predecir el rendimiento de separación de las sulfosales de As de sulfuros de Cu en el proceso de flotación, con las variables estudiadas en este proyecto, se evaluaron dos aspectos de manera primordial, el efecto de los agentes oxidantes en la superficie y el efecto del colector EIPTC.

En esta segunda etapa de flotación se estudió la selectividad de As contenido en el concentrado bulk de Cu-As, por lo que el concentrado obtenido en la etapa de flotación bulk se consideró el mineral de cabeza en esta etapa de flotación selectiva de As, debido a que la cantidad de mineral de concentrado obtenido por kg de mineral flotado fue de aproximadamente 35 g, se decidió aplicar el proceso de microflotación para las pruebas de flotación selectiva de sulfosales de Cu.

Las variables evaluadas en las microflotaciones de concentrado Cu-As:

a. El efecto de la oxidación generada por los agentes oxidantes estudiados.
b. El efecto del colector en la selectividad de minerales de Cu-As
c. El efecto del medio

Las condiciones de las pruebas fueron: (i) pH 10 y (ii) tiempo de flotación 1min. Para llevar a cabo las pruebas se pesaron 2 g de concentrado Cu-As y se acondicionó durante (5 min) con el agente oxidante, posteriormente se agregó el colector EIPTC y se acondicionó durante 10 minutos (tiempo fijado con base en la cinética de adsorción). Posteriormente la solución se decantó y la pulpa fue transferida al tubo de Hallimond y la flotación se llevó a cabo durante 1 min con un flujo de N_2 de 8 a 12 mL/min. La recuperación de As y Cu se determinó por medio de análisis químico.

Capítulo IV

Estudio electroquímico del efecto de diferentes agentes oxidantes en el potencial de oxidación de enargita y calcopirita en medio alcalino

4.1 Composición de muestras masivas de enargita y calcopirita

El análisis de difracción de rayos X demostró que las muestras masivas usadas en los electrodos para los estudios electroquímicos corresponden a las fases minerales de enargita (Figura 17 a) y calcopirita (Figura 17 b). No se identificaron impurezas asociadas, sin embargo, esto es debido al límite de detección de esta técnica ya que de acuerdo con los resultados del análisis químico de las muestras (Tabla 8) la pureza de estos minerales es de 96% y 98% para enargita y calcopirita respectivamente, teniendo silicatos como principal impureza. Sin embargo, se aseguró que en los experimentos la superficie expuesta fuera lo más pura posible.

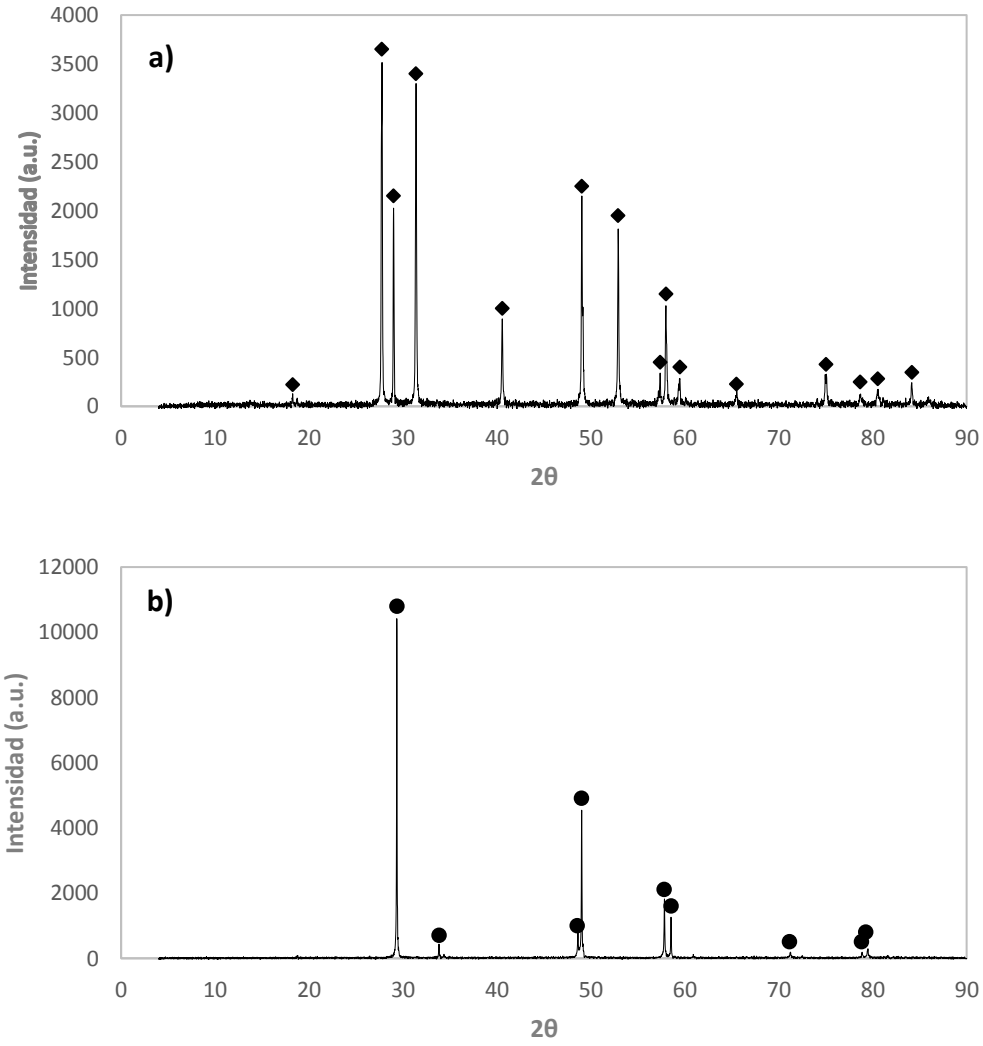


Figura 17. Patrones de difracción de rayos X. (a) muestra masiva de mineral de enargita y (b) muestra masiva de mineral de calcopirita. Número de identificación de señal y difracción de polvo: (●) $CuFeS_2$ (PDF 00-37-0471), (♦) Cu_3AsS_4 (PDF 00-035-0775).

Tabla 8. Composición química de muestras de estudio.

Mineral	Formula química	Cu, %	As, %	Fe,%	S, %	Pb, %	Zn, %	Total	% masa
Enargita	Cu_3AsS_4	46.3	17.42	0.089	34.20	0.03	0.005	98.04	96
Calcopirita	$CuFeS_2$	32.3	>0.0003	30.2	35.30	0.06	0.072	97.93	98

4.2 Medidas de potencial de reposo Eh

Debido a sus propiedades conductoras, cuando los minerales sulfuro se colocan en un medio acuoso, desarrollan un potencial relativo a la solución, esto se denomina potencial de reposo (E_h), el potencial de reposo de un electrodo proporciona información para determinar la identidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie mineral y la velocidad de estos procesos (Hu y col., 2009).

En la Figura 18 se muestran los resultados de E_h obtenidos para el electrodo de calcopirita y enargita en el rango de pH estudiado (9.5-11), se observa que a medida que el pH disminuye el potencial incrementa en los dos casos. En el caso del proceso de flotación selectiva de enargita-calcopirita, esto indica que bajo condiciones específicas de pH la presencia de agentes oxidantes debería afectar en diferente grado a estos minerales, amplificando las diferencias naturales que presentan, lo cual permitiría que un mineral pueda ser flotado mientras el otro se mantiene deprimido por la oxidación de su superficie.

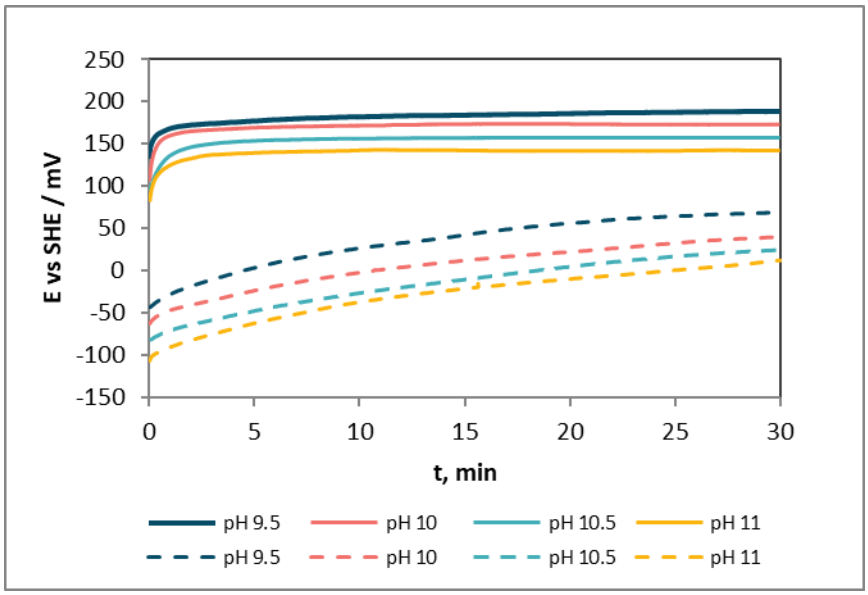


Figura 18. Evolución del E_h en electrodo de enargita (—) y calcopirita (----) a diferentes pH.

Determinar el E_h en el rango de pH estudiado y en presencia de los agentes oxidantes es de relevancia también, debido a que la adsorción de las especies oxidadas de los colectores en la

superficie del mineral depende del E_h que presenten. Por ejemplo, para minerales sulfuro con potenciales de reposo superiores a 130 mV/SHE a un pH de 7 (pirita, arsenopirita, pirrotita) el producto oxidado del etil xantato, dixantógeno, es la especie adsorbida en la superficie del mineral. En este caso, en el intervalo de pH estudiado la calcopirita tiene un potencial de reposo menor a 130 mV/SHE (Tabla 9) lo cual indica que la especie adsorbida en la superficie de la calcopirita sería xantato cuproso, teniendo como resultado una flotación deficiente, sin embargo, los potenciales de reposo de enargita a los mismos valores de pH son mayores a 140 mV/SHE (Tabla 9) lo cual indica que es más probable la adsorción de dixantogeno en su superficie y contrario a la calcopirita se favorece su flotación, por lo que se podría lograr una una flotación selectiva entre estas especies.

Tabla 9. Valores de Eh obtenidos en solución buffer en el rango de pH estudiado para los electrodos de enargita y calcopirita en un tiempo de 30 min.

pH	Potencial mV/SHE	
	Enargita	Calcopirita
9.5	189	69
10	173	40
10.5	157	25
11	142	12

4.3 Medidas de potencial de mixto (Em)

4.3.1 Mediciones de potencial mixto (Em) de un electrodo de calcopirita en soluciones con diferentes agentes oxidantes

Para conocer las condiciones que permiten una mayor eficiencia en la oxidación de calcopirita y con ello lograr una flotación selectiva de enargita, se realizaron medidas de Em con base en una matriz experimental donde se evaluaron tres factores de operación como variables independientes: pH, agente oxidante y concentración de agente oxidante. Los valores naturales de cada factor y sus respectivos niveles se presentan en la Tabla 10 dando un total de 80 pruebas. La variable de respuesta es el Em (mV/SHE) a 30 min.

Tabla 10. Relación de factores y niveles propuestos para el diseño de experimentos para la muestra de calcopirita.

Factor / Nivel	pH	Agente Oxidante	Concentración AO, mg/L
1	9.5	H_2O_2	0
2	10	NaClO	10
3	10.5	$Ca(ClO)_2$	100
4	11	$KMnO_4$	500
5	-	-	1000

El ANOVA para la matriz de experimentos se presenta en la Tabla 11. Se toma un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. En este caso, con base en la probabilidad, se tiene que solo los factores *Agente oxidante* y *Concentración* son significativos ($Pr < 0.05$), lo que indica que uno o más agentes oxidantes y su concentración tiene efecto sobre el incremento en el Em con un 95 % de confianza.

Tabla 11. Análisis de Varianza del Diseño experimental para medidas de potencial de reposo.

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F- Valor	Pr > F
Agente Oxidante	3	56866.49	18955.50	11.80	<.0001
pH	3	14210.51	4736.84	2.95	0.0445
Concentración	2	327477.04	163738.52	101.94	<.0001

Del análisis estadístico a través de una prueba de Tukey con las medias de la variable de respuesta analizada y la Figura 19 se puede discernir que los agentes oxidantes $KMnO_4$ y NaClO tienen un mayor efecto en la oxidación de la calcopirita que el H_2O_2 y $Ca(ClO)_2$. Por lo que se determinó que el orden en capacidad de oxidación de cada agente oxidante con calcopirita es $KMnO_4 > NaClO > Ca(ClO)_2 > H_2O_2$.

El factor pH muestra la tendencia ya analizada de que a mayor pH hay una menor oxidación en la muestra por lo que el pH adecuado para la flotación selectiva enargita-calcopirita se debe seleccionar al comparar los resultados de Em alcanzados en ambas muestras. Al analizar el

factor concentración del agente oxidante se puede observar que una concentración por arriba de 100 mg/L no tiene efecto sobre la variable de respuesta para el mismo de nivel de significancia.

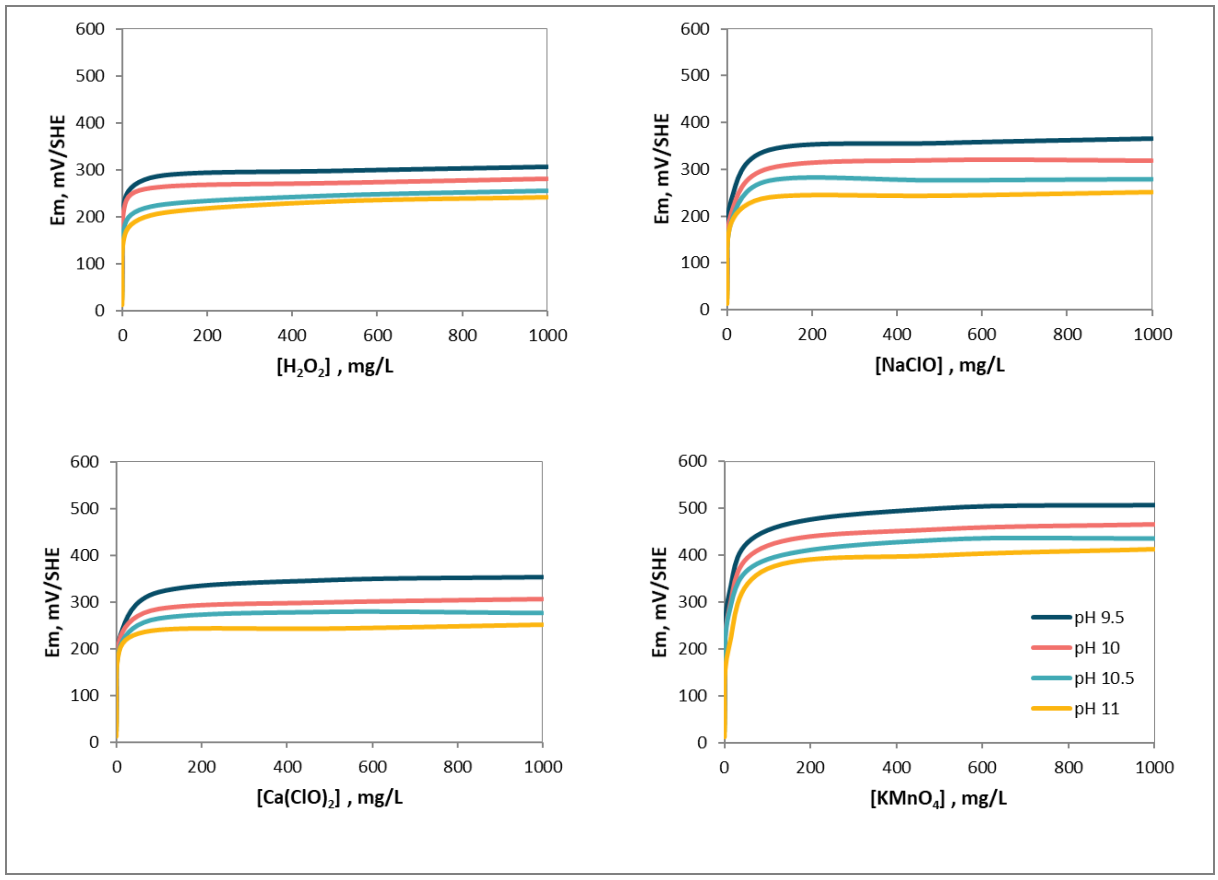


Figura 19. Efecto de la concentración del agente oxidante en la evolución del E_m en electrodo de calcopirita a diferentes valores de pH.

4.3.2 Mediciones de potencial mixto (E_m) de un electrodo de enargita en soluciones con diferentes agentes oxidantes

Para evaluar el efecto de los agentes oxidantes en la oxidación de la superficie de enargita en medio alcalino (intervalo de pH de 9.5 a 11), y conocer las condiciones que permiten una mayor eficiencia en la oxidación, se realizaron medidas de E_m de un electrodo de este mineral (Tabla 12). Se reporta que la enargita presenta una mayor resistencia a la oxidación en medio alcalino que la calcopirita (Guo y Yen, 2005; Filippou y col., 2007), por otro lado, mediciones de potencial con calcopirita con concentraciones de agentes oxidantes de 500 y 1000 mg/L no

produjeron incrementos en el E_m, por lo que, para fines comparativos en el caso de enargita, se consideró evaluar solo concentraciones de 10 mg/L y 100 mg/L de agente oxidante.

A partir de los resultados se observa que el agente oxidante H_2O_2 es el que muestra un menor efecto en el valor de potencial mixto, esto se debe a que en el caso de la oxidación con H_2O_2 el E_m medido depende solo del pH de la solución y no de la superficie del mineral o de la naturaleza de la solución, debido a que la velocidad de oxidación de los minerales es relativamente pequeña comparada con la velocidad de oxidación y reducción del H_2O_2 (Nicol, 2020); contrariamente, los agentes oxidantes $KMnO_4$, NaClO y $Ca(ClO)_2$ presentan un incremento significativo en el valor de E_m al incrementar su concentración en todo el intervalo de pH evaluado. Por otro lado, este efecto se ve disminuido al incrementar el valor de pH.

Tabla 12. Efecto de la concentración de agentes oxidantes en el Em de enargita a diferentes valores de pH.

Agente oxidante	Concentración, mg/L	Potencial (Em), mV/SHE			
		pH 9.5	pH 10	pH 10.5	pH 11
H_2O_2	10	324	299	251	236
	100	354	326	279	237
NaClO	10	293	283	267	256
	100	489	470	434	415
$Ca(ClO)_2$	10	401	387	379	363
	100	500	491	463	441
$KMnO_4$	10	371	353	325	300
	100	503	483	457	422

Con base en el concepto de potencial mixto, esto muestra la diferencia que presentan las reacciones de oxidación en la superficie mineral y reducción del agente oxidante presente en el medio, cuando ocurren sobre superficies de minerales diferentes, aunque el agente oxidante en solución mantenga las mismas condiciones de concentración y pH (Nicol y Lázaro, 2001). De acuerdo a los potenciales mixtos alcanzados con una concentración de 100 mg/L de agente

oxidante, la capacidad de oxidación de los agentes oxidantes para la superficie de enargita tendría el siguiente orden $Ca(ClO)_2$ > $KMnO_4$ > NaClO > H_2O_2 a valores de pH mayores a 10.

En la Tabla 13 se ilustra la diferencia en potencial mixto, bajo las mismas condiciones de concentración de agente oxidante y pH, para los minerales enargita y calcopirita. Se puede observar que la principal diferencia entre enargita y calcopirita fue que, la enargita alcanza potenciales más positivos que la calcopirita al comparar el valor obtenido con cada uno de los agentes oxidantes. Sin embargo, tanto para el H_2O_2 como para el $KMnO_4$, la diferencia entre el potencial alcanzado con la enargita y la calcopirita es de apenas 50 mV/SHE, lo cual se atribuye a su naturaleza de agentes oxidantes fuertes, por lo que tienen un comportamiento de oxidación muy similar con ambos minerales. Lo anterior, sugiere que el oxidante ClO^- permitiría llevar a cabo un mejor control de la oxidación de las superficies minerales con propósitos de depresión y por lo tanto una mayor selectividad en el proceso de flotación. Por otra parte, una mayor ventana de E_m en la oxidación entre enargita y calcopirita con los diferentes agentes oxidantes se pudo observar a pH 10 por lo que este valor fue seleccionado como condición para los análisis posteriores, los cuales consisten en un análisis voltamperométrico de enargita y calcopirita en ausencia y presencia de los agentes oxidantes estudiados.

Tabla 13. Comparación de medidas de potencial mixto (E_m) de electrodos de enargita y calcopirita en medio alcalino para una concentración de 100 mg/L de diferentes agentes oxidantes.

Agente oxidante	Electrodo	Potencial (Em), mV/SHE			
		pH 9.5	pH 10	pH 10.5	pH 11
H_2O_2	Enargita	354	326	279	237
	Calcopirita	288	263	216	199
	ΔEm	66	63	63	38
NaClO	Enargita	489	470	434	415
	Calcopirita	347	302	277	240
	ΔEm	142	168	157	175
$Ca(ClO)_2$	Enargita	500	491	463	441
	Calcopirita	322	265	275	239
	ΔEm	178	226	188	202
$KMnO_4$	Enargita	503	483	457	422
	Calcopirita	453	421	400	371
	ΔEm	50	62	57	51

Con el objetivo de realizar una comparación en términos de efectividad del ion oxidante se realizaron mediciones para una condición que permitiera tener una concentración equiparable. Para tal efecto, se seleccionó una concentración 0.003 M de agente oxidante a un pH de 10 y se obtuvieron las medidas presentadas en la tabla 14, que están en línea con los resultados obtenidos anteriormente.

Tabla 14. Medidas de Potencial Mixto (E_m) de electrodos de enargita y calcopirita en medio alcalino con diferentes agentes oxidantes para una concentración 0.003 M del ion oxidante y un pH de 10.

Agente oxidante	Electrodo	Potencial, mV/SHE
H_2O_2	enargita	326
	calcopirita	263
	ΔEm	63
NaClO	enargita	487
	calcopirita	309
	ΔEm	178
$Ca(ClO)_2$	enargita	501
	calcopirita	294
	ΔEm	207
$KMnO_4$	enargita	492
	calcopirita	451
	ΔEm	41

4.4 Estudios de voltamperometría cíclica de enargita

En la Figura 20 se muestran voltamperogramas cíclicos (VC) de la respuesta de enargita natural en una ventana de potencial de -440 a 600 mV/SHE a un pH de 10. Los VC se obtuvieron a diferentes velocidades de barrido, con el objetivo de evaluar la rapidez (representado por el valor de densidad de corriente, j) de los procesos de oxidación y la velocidad de barrido más adecuada para su estudio. Típicamente se utilizan velocidades bajas si los procesos a estudiar son lentos (Saito y Kikuchi, 2013). Asimismo, el potencial de inversión anódica (λ_+ max) corresponde a un valor 100 mV más positivo que el máximo valor de E_m alcanzado con los agentes oxidantes estudiados a una concentración de 0.003 M (Tabla 14). Aunque otros trabajos emplean una ventana de potencial anódica más amplia (Guo, 2004; Plackowski y, 2014), con base en los resultados de E_m, se establece que no es posible alcanzar potenciales más positivos

que 600 mV y por lo tanto esto restringe la zona de potencial de interés para el proceso de flotación selectiva de enargita.

Se observa que, a todas las velocidades de barrido evaluadas, se presentan los mismos procesos. En el VC se aprecian dos zonas de oxidación (AE1 y AE2) y dos zonas de reducción (CE1 y CE2). La zona de oxidación A1 denota una meseta de corriente alrededor de 290 mV característica de la oxidación inicial de enargita, la cual involucra una zona de pasivación. Esta zona se modifica al incrementar el potencial a valores por encima de 400 mV dando lugar a un incremento de corriente (AE2) que se referirá como zona transpasiva.

La zona de oxidación AE1, se ubica en una zona de potencial (280 mV) que está en línea con lo reportado por Guo (2003). Mientras que en el trabajo de Plackowski y col. (2013) se encuentra que la zona de oxidación A1 presenta un desplazamiento a valores más positivos de potencial (347 mV). Plackowski y col. (2013) atribuyen la diferencia observada al método experimental y presencia de impurezas en el mineral, aunque no reportan ni el porcentaje ni el tipo de impurezas. Otro aspecto relevante, es que el proceso AE2 observado en el presente trabajo, es prácticamente nulo en los trabajos citados. Nuevamente, aunque se discuten procesos a potenciales más positivos que 600 mV, en este trabajo no se consideran relevantes para el proceso de flotación.

El efecto de la velocidad de barrido muestra que el proceso AE1 es un proceso lento, por lo que a velocidades altas tendería a desaparecer, por lo que para este estudio se seleccionó una velocidad de 5 mV/s.

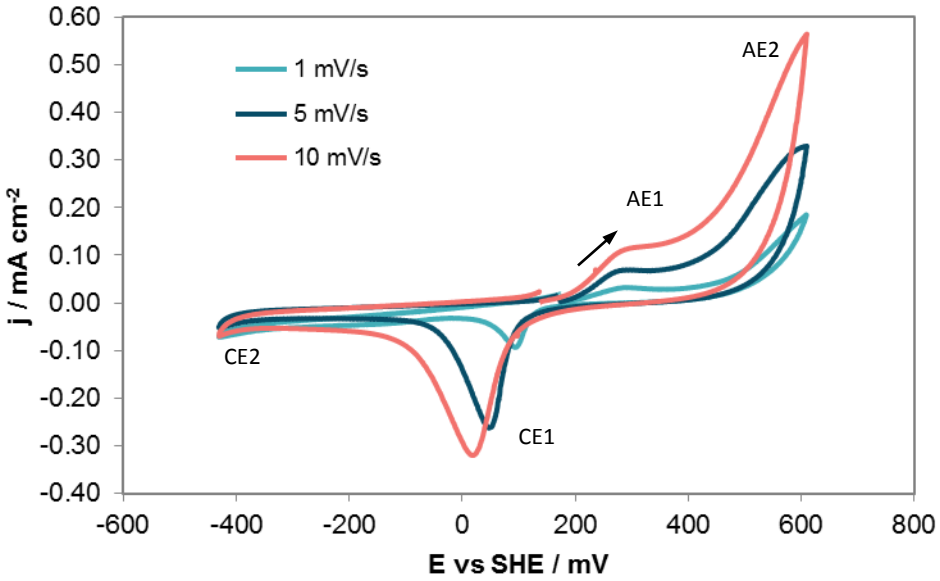


Figura 20. Voltamperogramas de enargita natural a pH 10 a diferentes velocidades de barrido. El barrido de potencial se inició desde el OCP hacia la dirección positiva.

Con el fin de caracterizar los procesos de reducción, se obtuvo un VC iniciando el barrido de potencial en dirección catódica (Figura 21). En este VC se puede observar que el cambio más evidente, con respecto al VC obtenido con barrido inicial en dirección anódica, es la desaparición del pico catódico CE1, lo cual indica que este pico es resultado de la reacción de reducción de los productos de oxidación de la enargita (AE1 y AE2). Por otro lado, la respuesta de reducción parecía indicar que el proceso CE2 correspondía a la reducción de enargita. Sin embargo, mediante un experimento que se presenta más adelante, se determinó que esto no es así.

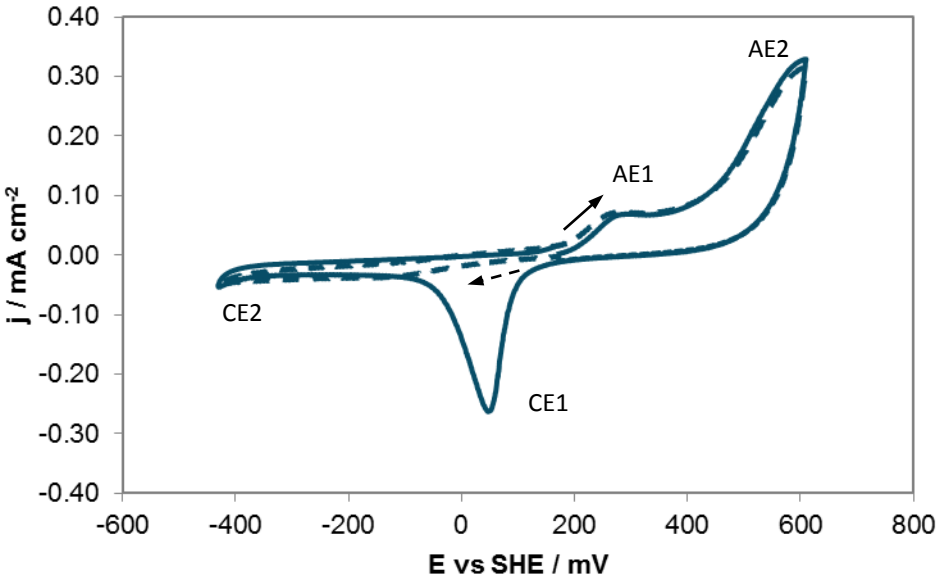


Figura 21. Voltamperogramas de enargita natural con dirección de barrido inicial anódico (—) y dirección de barrido inicial catódico (---) a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

Guo (2003) propone que el proceso representado por AE1 corresponde a la reacción descrita por la Ecuación 8. Esto indica que a bajo potencial (E<400 mV) se tiene una oxidación débil de la superficie, dando lugar a la disolución progresiva de la enargita de Cu^{+} a Cu^{2+} que a pH 10 precipita como $Cu(OH)_2$ en la superficie del electrodo, lo cual explicaría la formación de una meseta en corriente.

$$Cu_3AsS_4 + 2xOH^- \rightarrow Cu_{3-x}AsS_4 + xCu(OH)_2 + 2xe^- \quad (11)$$

Un estudio de Plackowski y col. (2014) confirmó mediante XPS que hay una disolución parcial de cobre como reacción primaria del mecanismo de oxidación de enargita. Sin embargo, proponen que a ese potencial no se da la formación de especies de $Cu(OH)_2$ o Cu_2O porque mediante XPS identificaron una señal de oxígeno, pero a una baja concentración atómica y no detectaron especies de Cu(II).

No obstante, para corroborar la Ecuación 11 se evaluó si las especies de cobre formadas son solubles o insolubles mediante VC obtenidos con un electrodo de disco rotatorio en donde se consideró realizar pruebas agregando a la solución un agente complejante como EDTA. Las pruebas se realizaron en una ventana de potencial que comprende la formación del proceso AE1.

Como se puede observar en la Figura 22 al comparar el VC de un electrodo estático y uno rotatorio, agitado a una velocidad de rotación de 300 rpm, en ausencia de EDTA, se observa un proceso CE1 con la misma densidad de corriente. Este resultado indica que hay reducción de una especie insoluble que se forma durante el proceso AE1, la cual se deposita en la superficie del mineral y no es removida con la agitación. Por otro lado, al agregar un agente quelante como el EDTA se observa que el proceso CE1 disminuye, lo cual se atribuye a la formación del complejo Cu(II)-EDTA. Estos resultados sugieren que en AE1 si puede haber formación de $Cu(OH)_2$ por lo que esto da soporte a la Ecuación 11.

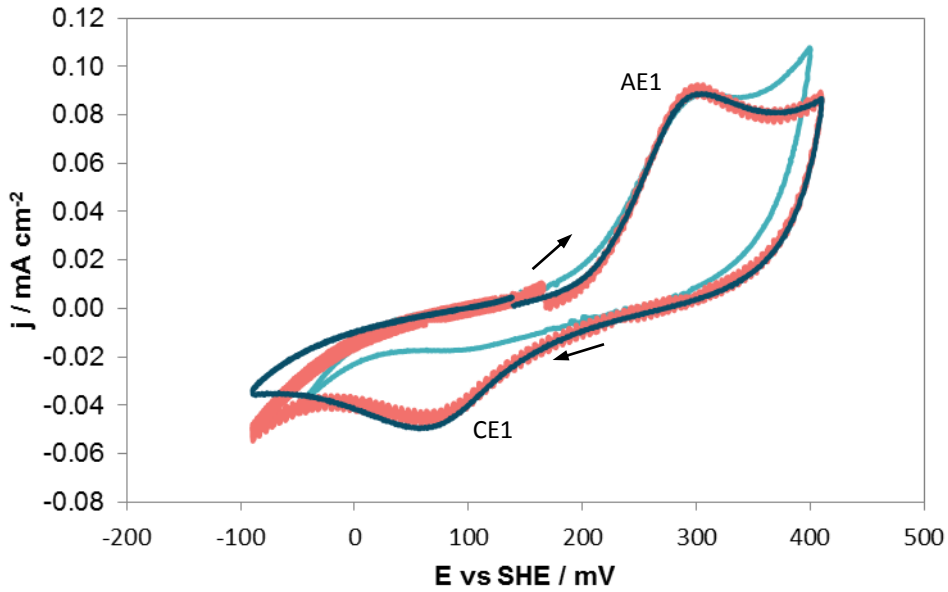


Figura 22. Voltamperogramas de enargita natural disco rotatorio, dirección de barrido anódico, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

El proceso de oxidación de enargita en la zona de potencial de 400-600 mV (AE2), de acuerdo con Guo (2003) está descrita por la Ecuación 12.

$$Cu_2AsS_4 + 12OH^- \rightarrow 2Cu(OH)_2 + AsO_4^{3-} + 4S^\circ + 4H_2O + 9e^- \quad (12)$$

Sin embargo, tal y como señalan varios autores (Lattanzi y col., 2008; Plackwoski y col., 2014a) cuando el *As* deja la estructura de enargita en medio alcalino no se pueden generar especies de

azufre elemental, sino polisulfuros (S_n^{2-}), hasta alcanzar el potencial requerido para la formación de especies sulfato (SO_4^{2-}), de acuerdo con las Ecuaciones 13 y 14.

$$Cu_{3-x}AsS_4 + (10-2x)H_2O \rightarrow (3-x)Cu(OH)_2 + HAsO_4^{2-} + 4S^{2-} + (13-2x)H^+ + (3-2x)e^- \quad (13)$$

$$S^{2-} + 4H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 32H^+ 32e^- \quad (14)$$

Con base en los diagramas de Eh-pH propuestos por Plackowski y col. 2014a y Gow (2015) se puede proponer la reacción descrita por la Ecuación 12, que a un pH de 10 puede suceder en todos los valores de potencial (200 – 1000 mV/SHE) para los picos anódicos encontrados, por lo cual se realizó un cálculo del Eh de la reacción para un valor de ΔG° de formación de enargita de 206.74 kJ mol^{-1} (Castro y Baltierra, 2005; Gow, 2015). A partir de esto, se obtuvo un Eh de -296 mV/SHE que corresponde al potencial de equilibrio de la Ecuación 15, por lo que se propone que a partir de este potencial se tiene la disolución progresiva de la enargita hasta alcanzar el sobrepotencial necesario para que se lleve a cabo la oxidación completa.

$$Cu_3AsS_4 + 26H_2O \rightarrow 3Cu(OH)_2 + HAsO_4^{2-} + 4SO_4^{2-} + 45H^+ + 35e^- \quad (15)$$

El proceso CE1 encontrado en el barrido catódico a un potencial de 50 mV/SHE (Figura 14), representa la reducción tanto de $Cu(OH)_2$ como de $HAsO_4^{-2}$, de acuerdo con las Ecuaciones 16 y 17.

$$2Cu(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cu_2O + 2OH^- + 2H_2O \quad (16)$$

$$HAsO_4^{-2} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow HAsO_3^{-2} + H_2O \quad (17)$$

Para corroborar lo anterior, se realizaron experimentos modificando el valor de E+λ a 400 mV/SHE. La Figura 23 muestra que el pico catódico CE1 se modifica, observándose uno de menor magnitud CE1´, lo cual demuestra que en CE1 hay contribución de productos de

oxidación obtenidos a un E+λ de 600 mV/SHE (AE2, Ecuación 15). Por lo que, CE1' correspondería a la reducción del $Cu(OH)_2$ formado en AE1 (Ecuación 16), el pico AE2 se interpreta entonces como una mayor formación de $Cu(OH)_2$ a medida que la enargita alcanza una oxidación completa con el incremento del potencial anódico (Ecuación 15).

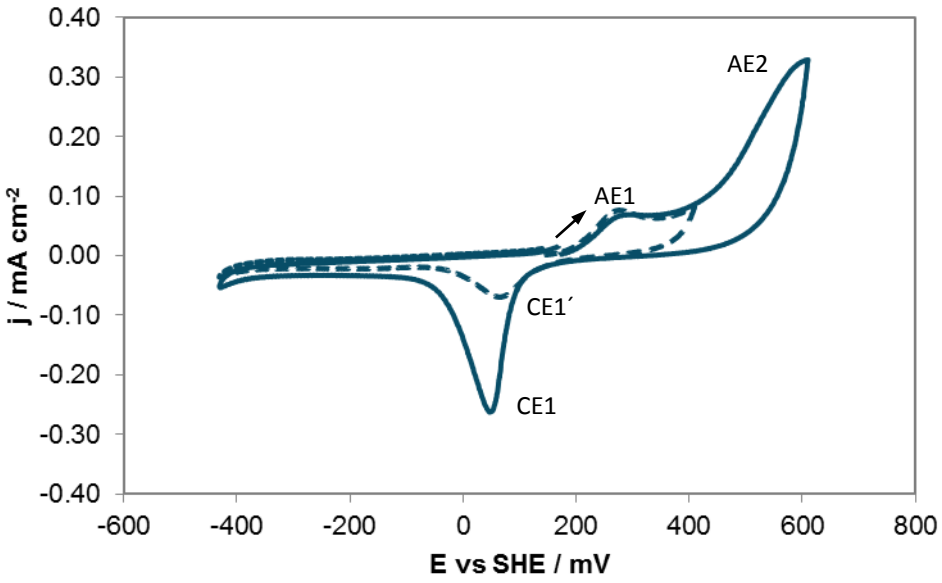


Figura 23. Voltamperogramas de enargita natural con (—) λmax 600 mV/s y (---) λmax 400 mV/s, dirección de barrido anódico a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

Dado que además de $Cu(OH)_2$ se tienen especies solubles de As(V), se consideró realizar una prueba usando un disco rotatorio de electrodo de enargita (Figura 24) y se encontró un pico CE1´´ con una densidad de corriente menor que la de CE1 pero mayor que la de CE1´. Esto confirma que CE1 es resultado de la reducción de $Cu(OH)_2$ y especies solubles de As(V). La menor densidad de corriente de CE1" se atribuye al desplazamiento de las especies solubles de $HAsO_4^{2-}$ de la interfase hacia el seno de la solución. Asimismo, se observó un desplazamiento en corriente en el proceso de reducción CE2 lo cual se atribuye a que al rotar el electrodo se favorece la difusión del medio hacia la superficie del electrodo y por ello hay una mayor contribución por reducción del medio (CE2). Esto último se corroboró comparando esta señal voltamperométrica con la obtenida con un electrodo de platino, rotando a 300 rpm, con lo cual se demuestra que CE2 no corresponde a reducción de enargita.

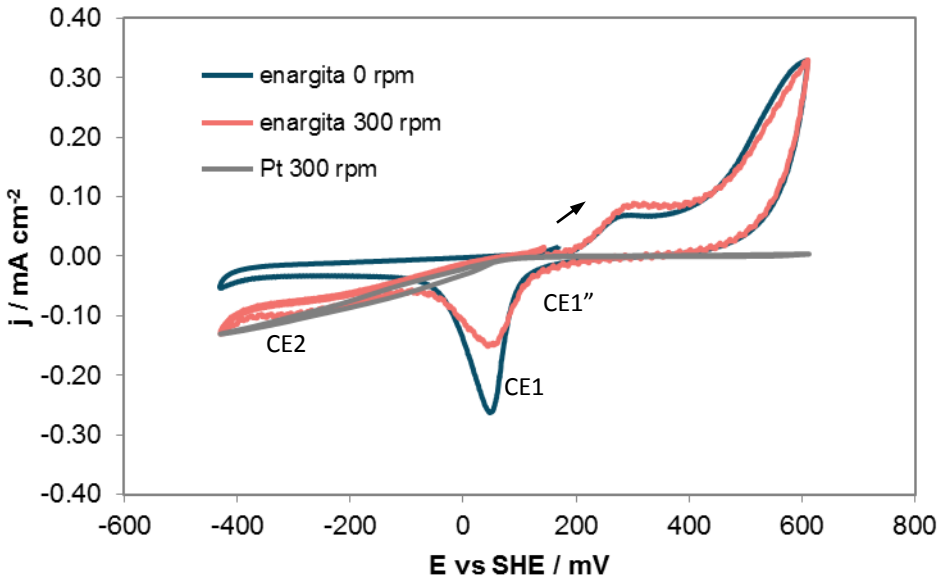


Figura 24. Voltamperogramas de enargita natural disco rotatorio a 0 rpm (---) y 300 rpm (—), dirección de barrido anódico, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

4.5 Comparación de las características electroquímicas de enargita y calcopirita

Para poder comparar los procesos de oxidación de enargita con calcopirita se realizaron estudios de VC con un electrodo masivo de calcopirita mineral en las mismas condiciones de pH, ventana de potencial y velocidad de barrido aplicadas en el estudio de la enargita. El comportamiento voltamperométrico obtenido de calcopirita es diferente al de enargita (Figura 25) y se observan tres zonas de oxidación (AC1, AC2 y AC3), típicas de la oxidación de calcopirita en medio alcalino (Yin y col., 2000; Aziskarimi y col., 2014). En la zona catódica se observa un proceso CC1 y el inicio de un proceso CC2.

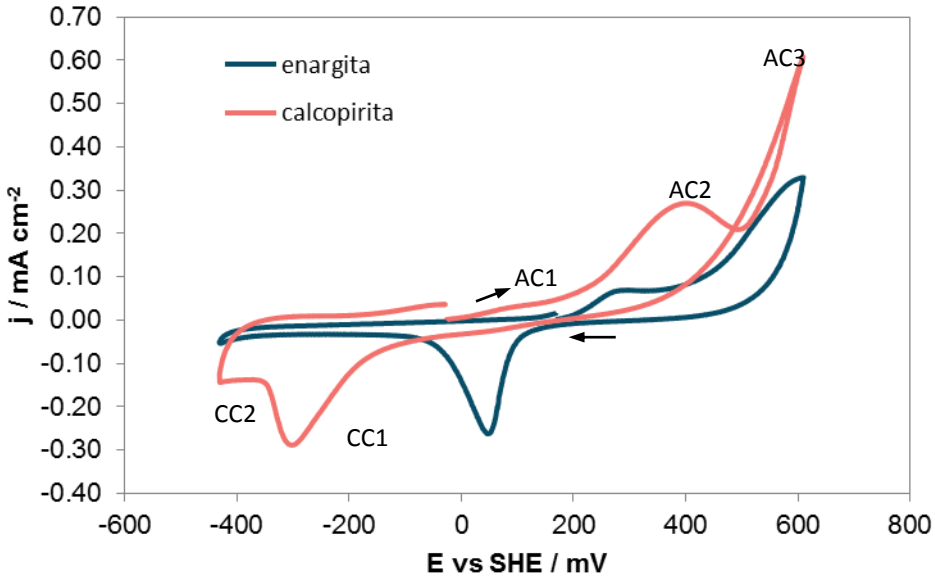


Figura 25. Voltamperograma de calcopirita y enargita natural a pH 10, velocidad de barrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva.

De acuerdo con Yin y col. (2000) el proceso AC1 está relacionado con una etapa de oxidación parcial de la calcopirita donde se forma un sulfuro de cobre no estequiométrico deficiente de hierro (Ecuación 18) y el proceso AC2 corresponde a la oxidación completa de su superficie (Ecuación 19). El proceso AC3 está asociado con la oxidación de los productos formados en AC2 de acuerdo con la Ecuación 20.

$$2CuFeS_2 + 6xOH^- \rightarrow 2CuFe_{1-x}S_2 + xFe_2O_3 + 3xH_2O + 6xe^- \quad (18)$$

$$CuFeS_2 + 3OH^- \rightarrow CuS_2^* + Fe(OH)_3 + 3e^- \quad (19)$$

$$CuS_2^* + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 + 2S + 2e^- \quad (20)$$

Aziskarimi y col. (2014) asocia al proceso AC3 con la ecuación 18 como la más factible químicamente para representar la oxidación de calcopirita.

$$2CuFeS_2 + 34OH^- \rightarrow 2Cu(OH)_2 + Fe_2O_3 + 4SO_3^{2-} + 15H_2O + 26e^- \quad (21)$$

El proceso catódico CC1 corresponde a la reducción de los productos de oxidación de la calcopirita de acuerdo con la Ecuación 22, ya que en al barrer en dirección negativa, este proceso no aparece (Figura 26). Por otro lado, aunque hay una mínima reducción del medio (CC´), esta no afecta los procesos típicos de oxidación AC1, AC2 y AC3, en el barrido inverso. Esto es más evidente al iniciar un barrido de potencial en dirección negativa donde se observa que un barrido de reducción previo en el mineral no afecta a estos procesos. Sin embargo, barriendo en ambas direcciones se puede observar un efecto de histéresis al alcanzar el potencial positivo de AC3, que de acuerdo a los resultados de Yin y col. (2000) corresponde a un crecimiento de películas en la superficie mineral, ya que cuando se forma una monocapa de CuS junto con la especie de hierro (Ecuación 19), esto forma una barrera que inhibe la reducción adicional de $Cu(OH)_2$ a CuS.

$$Cu(OH)_2 + S + 2e^- \rightarrow CuS + 2OH^- \qquad (22)$$

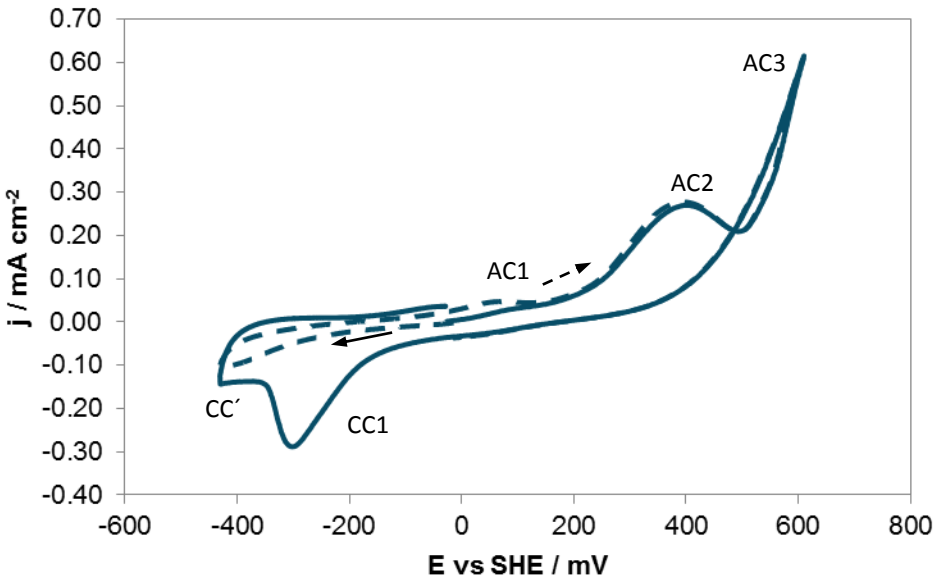


Figura 26. Voltamperogramas de calcopirita natural con dirección de barrido catódico (—) y dirección de barrido anódico (---) a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

Al comparar los VC de enargita y calcopirita (Figura 25), es posible apreciar que la oxidación de calcopirita inicia a potenciales menos positivos que para enargita. Por otra parte, en el mismo

intervalo de potencial, la calcopirita es más activa que la enargita con una densidad de corriente de procesos de oxidación mayor que la asociada a enargita. Pese a que la oxidación de calcopirita comienza a un potencial menor que el de enargita, la enargita alcanza la zona de pasivación a un potencial menor que la calcopirita (250 mV/SHE enargita y 500 mV/SHE calcopirita).

4.6 Efecto de los agentes oxidantes

En la Figura 27 se muestran voltamperogramas de superficies preoxidadas (por 3 min) de enargita con cada agente oxidante en solución buffer a pH 10. Se observa que el proceso AE1 desaparece, es decir, el VC inicia a potenciales anódicos más positivos, lo cual puede interpretarse como formación de una capa de pasivación en la superficie mineral provocada por los productos de la oxidación superficial generados con los agentes oxidantes empleados. Con excepción del H_2O_2, en todos los casos se observa una zona transpasiva AE2.

La corriente de oxidación AE2 y reducción CE1 observada con H_2O_2 (Figura 27 a) corresponde a oxidación del medio, según se corrobora al obtener un VC usando un electrodo de platino (Figura 28). En el caso de la oxidación con NaClO (Figura 27 b) se puede observar una disminución de la corriente en AE2 y un ligero aumento en la densidad de corriente asociada a CE1, sin embargo, el comportamiento es prácticamente el mismo, esto indica que no hay un efecto adicional del medio con los procesos mencionados al usar este agente oxidante. Contrario a esto, en el caso del $KMnO_4$ y $Ca(ClO)_2$ (Figura 27 c y d) CE1 parece ensancharse y desplazarse hacia potenciales más negativos. En el caso de $KMnO_4$ además se puede observar una onda de reducción adicional alrededor de 200 mV, que se propone está relacionada con la reducción de Mn(IV) a Mn(II).

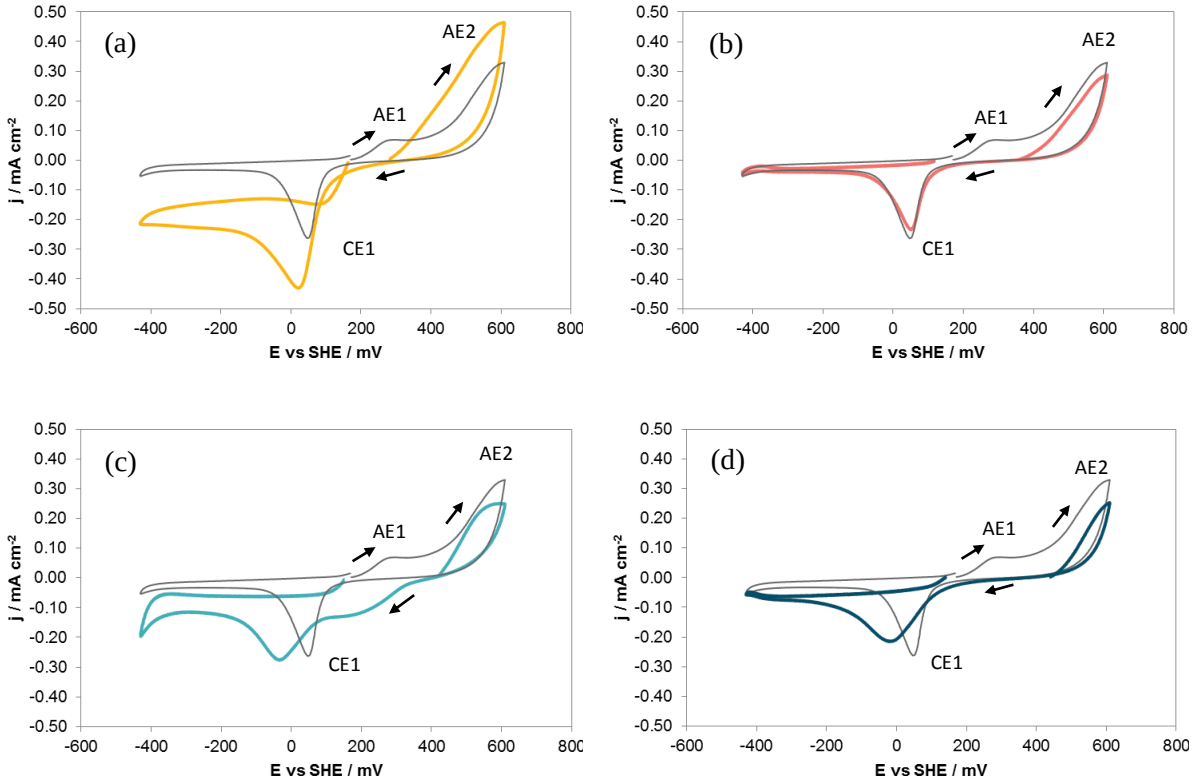


Figura 27. Voltamperogramas de enargita natural a pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s. El barrido se inició desde el OCP hacia la dirección negativa. La línea gris corresponde a la respuesta voltamperométrica obtenida sin adición de agente oxidante y la línea de color a la preoxidación con agentes oxidantes: (a) H_2O_2, (b) NaClO, (c) $KMnO_4$ y (d) $Ca(ClO)_2$.

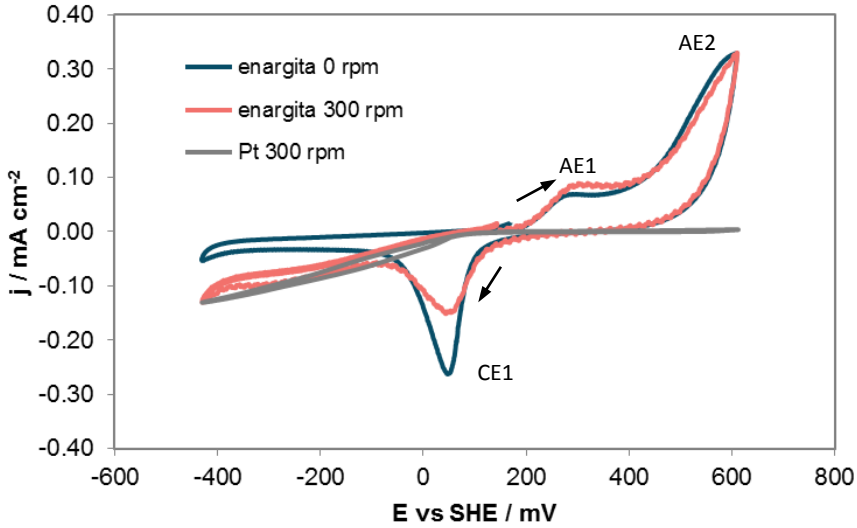


Figura 28. Voltamperogramas de enargita natural preoxidada con H_2O_2, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

De acuerdo con los VC de la Figura 29 y Figura 30 la enargita sería oxidada más fácilmente, ya que en el caso del H_2O_2 alcanza potenciales en la zona AE1 y con los agentes oxidantes NaClO, $Ca(ClO)_2$ y $KMnO_4$, potenciales en la zona de transpasivación AE2 (Figura 29). En el caso de la calcopirita (Figura 30), los VC muestran que la superficie de este mineral presenta una mayor resistencia a la oxidación ya que los agentes oxidantes H_2O_2, NaClO, $Ca(ClO)_2$ alcanzan potenciales cercanos al inicio del proceso AC2 a diferencia de la preoxidación con $KMnO_4$ que al ser un agente oxidante más fuerte es capaz de generar una oxidación en el proceso AC2. Sin embargo, de acuerdo con la Ecuación 13, los productos de oxidación de la enargita involucrados en AE2 son $Cu(OH)_2$ (una especie hidrofílica) y polisulfuros de cobre (que son hidrofóbicos), contrario a la calcopirita, que involucra sulfuros de cobre deficientes de hierro y Fe_2O_3 (Ecuación 18) en AC1, especies que disminuyen su hidrofobicidad. Por lo anterior, las especies hidrofílicas que se pueden generar en la superficie de calcopirita provocarían su depresión en el proceso de flotación, mientras que la enargita flotaría en una ventana de potencial de 200 a 500 mV.

Los agentes oxidantes que podrían favorecer más una flotación selectiva en la ventana de potencial mencionada anteriormente serían el NaClO y el $Ca(ClO)_2$. Al comparar los procesos anódicos que se tendrían según el potencial alcanzado con cada agente oxidante, en el caso de la enargita, ambos agentes oxidantes logran la formación de $Cu(OH)_2$ lo que se corrobora con la formación del proceso CE1 correspondiente a la reducción de esta especie (Figura 29), en el caso de la calcopirita de acuerdo a la reacciones de oxidación primero se estaría formando Fe_2O_3 y $Fe(OH)_2$, y una superficie deficiente por lo que el proceso catódico CC1 correspondiente a la reducción del $Cu(OH)_2$ no se observa en este caso (Figura 30).

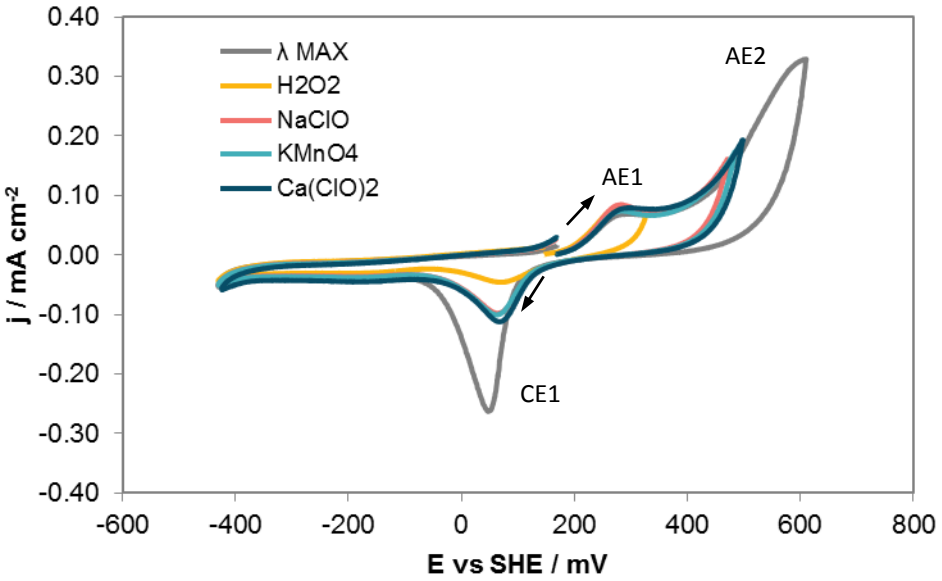


Figura 29. Voltamperogramas de enargita natural con λ a Em alcanzado con agentes oxidantes: H_2O_2, NaClO, $KMnO_4$ y $Ca(ClO)_2$, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

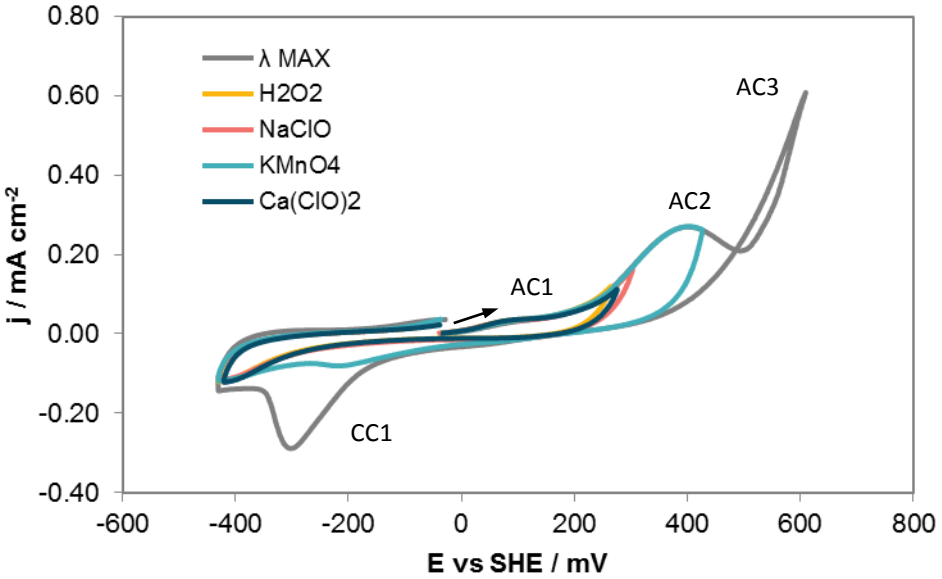


Figura 30. Voltamperogramas de calcopirita natural con λ a Em alcanzado con agentes oxidantes: H_2O_2, NaClO, $KMnO_4$ y $Ca(ClO)_2$, pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

4.7 Pruebas de cronoamperometría de enargita

En la Figura 31 se muestran cronoamperogramas obtenidos al aplicar pulsos de potencial sobre una superficie mineral de enargita, con valores correspondientes al potencial mixto generado con cada uno de los 4 agentes oxidantes evaluados (Tabla 14). El propósito de seleccionar estos valores de potencial es analizar la oxidación que podrían generar los agentes oxidantes en la superficie del mineral.

Los resultados de la cronoamperometría muestran una disminución de la corriente, la cual es característica de un proceso controlado por difusión (Ásbjörnsson y col., 2004) que, en este caso, de acuerdo a las reacciones de oxidación de enargita, sería la difusión de iones Cu^{2+}. Así, la corriente inicialmente alta en el CA cae rápidamente y luego tiende hacia un valor constante o ligeramente decreciente a un tiempo de 10 segundos, típico de un transiente de corriente.

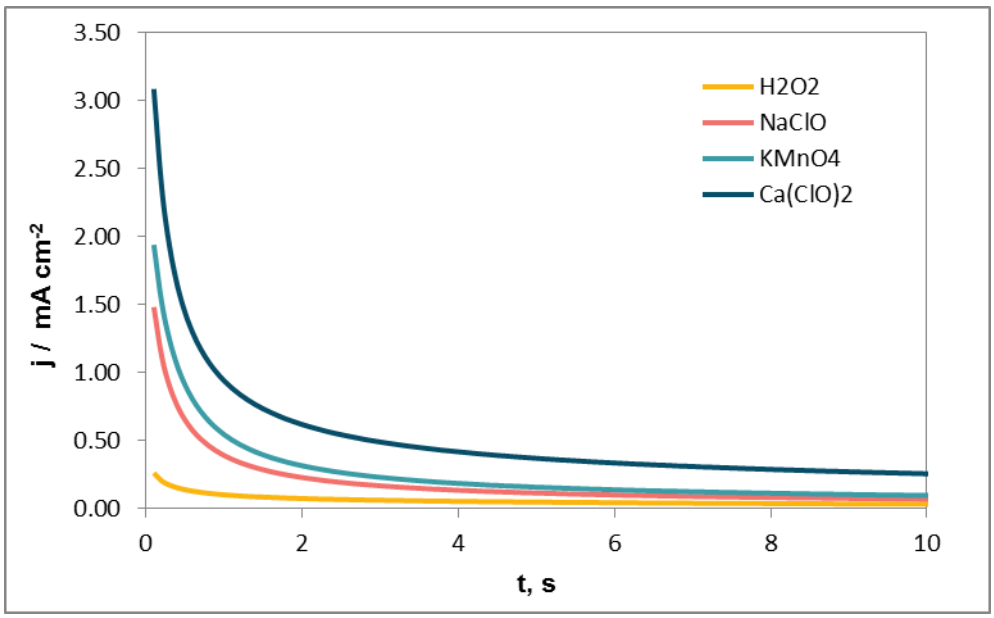


Figura 31. Cronoamperogramas de enargita para pulsos de potencial fijados con base en el potencial mixto alcanzado con diferentes agentes oxidantes: H_2O_2 (Em= 326 mV/SHE), NaClO (Em= 470 mV/SHE), $Ca(ClO)_2$ (Em= 501 mV/SHE) y $KMnO_4$ (Em= 483 mV/SHE). Solución buffer borato/NaOH 0.1 M a pH 10.

Al potencial más bajo aplicado 326 mV/SHE correspondiente al H_2O_2, la corriente cae a valores menores de 0.2 µA en menos de un minuto y se aproxima a cero, lo que indica la formación de una capa pasiva delgada; de igual manera con los potenciales de NaClO (Em= 470 mV/SHE) y

$KMnO_4$ (Em= 483mV/SHE) la corriente cae rápidamente a valores menores de 0.3µA después de 5 s y se aproximan a cero después de los 10 s. Con el potencial más alto $Ca(ClO)_2$ (Em= 501 mV/SHE) la corriente disminuye rápidamente y continúa reduciéndose gradualmente a menor velocidad después de 10 s. Con base en estos resultados, se puede inferir que a medida que un agente oxidante genera una mayor oxidación, las capas de óxidos, en este caso $Cu(OH)_2$ (Ecuación 10), que se forman en el mineral pasivan la superficie y dificultan la reacción de oxidación que causa la disminución de la corriente.

Lo anterior se puede corroborar con fotomicrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) que se presentan en la Figura 32. Se observa, que a diferencia de la muestra sin oxidar (Figura 32a), hay formación de productos en forma de hojuelas en la superficie del mineral, cuando la superficie es tratada con agentes oxidantes (Figuras 32 b, c y d), con excepción de $Ca(ClO)_2$ (Figura 32 e). Asimismo, la cantidad de hojuelas está en relación al potencial obtenido H_2O_2 < NaClO < $KMnO_4$. En el caso de $Ca(ClO)_2$, no se observan hojueleas, sino formación de orificios que indican un mayor ataque del agente oxidante (Figura 32e), por lo que la mayor densidad de corriente observada en el cronoamperograma a un potencial de 501 mV, pudiera estar relacionada con un incremento de área.

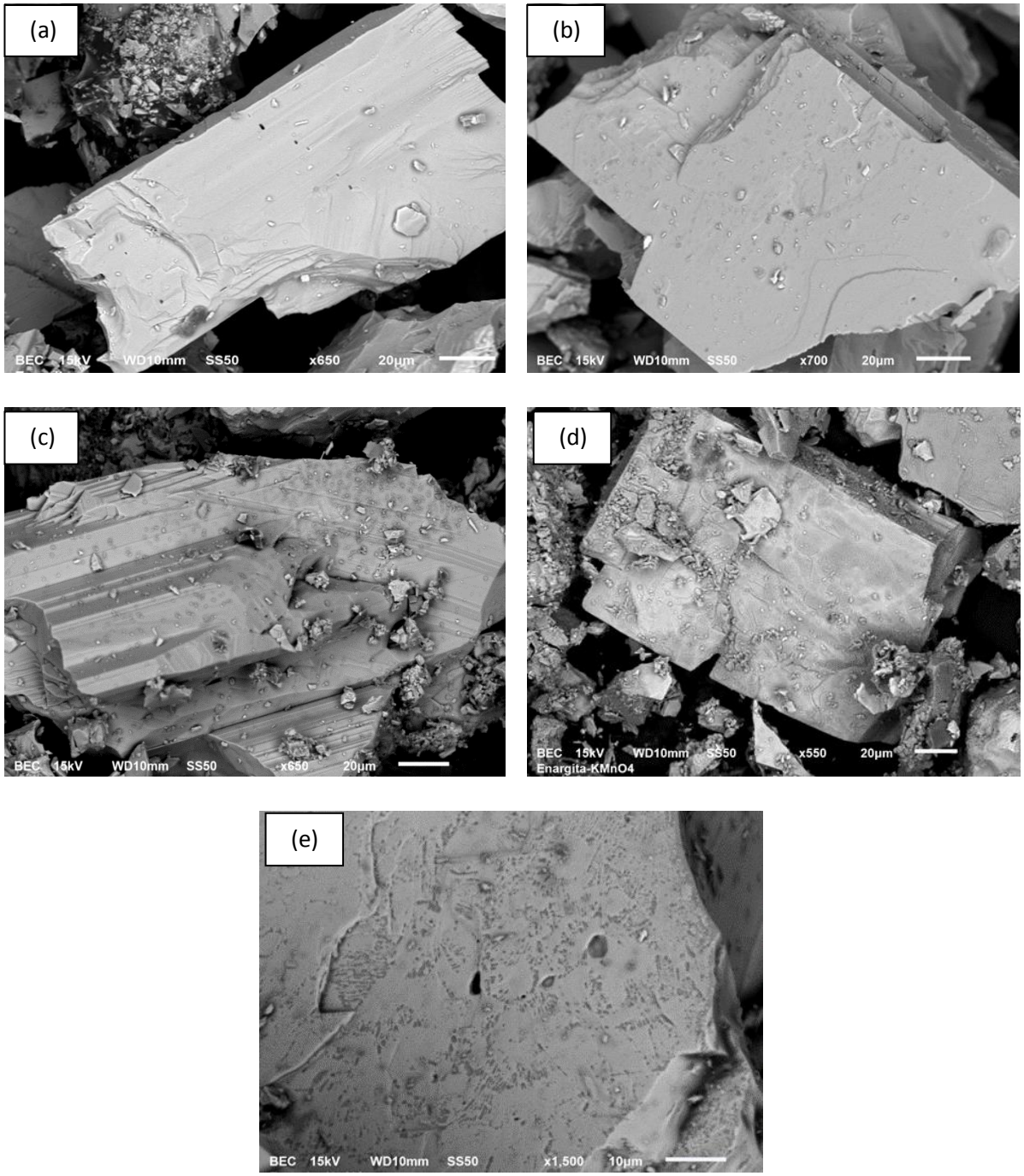


Figura 32. Fotomicrografías en MEB de partículas de enargita, (a) antes del tratamiento con el agente oxidante, y tratadas con los agentes oxidantes (b) H_2O_2 (c) NaClO, (d) $KMnO_4$ y (e) $Ca(ClO)_2$.

4.8 Estudio de impedancia electroquímica de enargita

De acuerdo con los resultados del estudio voltamperométrico, los agentes oxidantes generan productos de oxidación que modifican la superficie de enargita, dado que estas especies formadas afectan los procesos de transferencia de electrones en la interfase, se consideró apropiado realizar mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) para evaluar con más detalle los cambios en la superficie de enargita generados por una oxidación anódica (a través de pulsos de potencial, OA, Figura 33 a) o por oxidación química (fijados por el agente oxidante, OQ, Figura 33 b). Los resultados de los experimentos de EIS se presentan en gráficos de Nyquist.

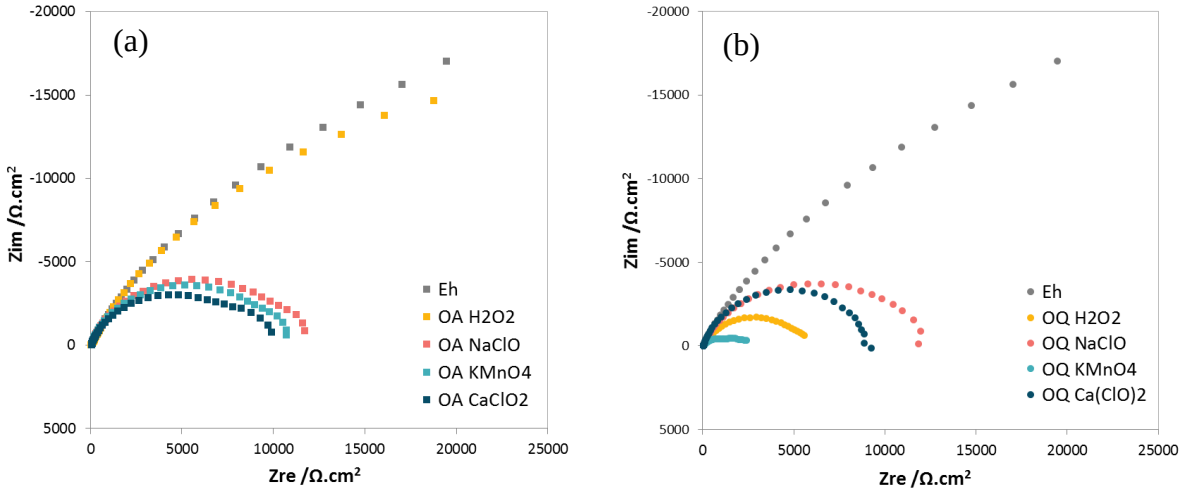


Figura 33. Diagramas de Nyquist de enargita obtenidos por a) oxidación anódica (OA), H_2O_2 (326mV), NaClO (487 mV), $KMnO_4$ (492 mV) y $Ca(ClO)_2$ (501 mV) y b) oxidación química (OQ).

Los CV de la Figura 29 muestran que, a excepción del H_2O_2, todos los agentes oxidantes evaluados alcanzaron valores de Em dentro de la zona transpasiva de enargita. La diferencia de comportamiento para el sistema H_2O_2 también se muestra en los diagramas de Nyquist en la Figura 33, donde las respuestas de todos los sistemas OA tienen una forma similar, excepto para OA H_2O_2, que está más cerca del potencial de reposo en la solución buffer (Eh). Cabe mencionar que la impedancia medida sigue una tendencia decreciente a medida que el potencial aplicado

incrementa, por ejemplo, el potencial de $Ca(ClO)_2$ en la tabla 15 es el más alto pero su semicírculo es el más pequeño (OA $Ca(ClO)_2$, Figura 33 a).

La impedancia global registrada para OQ NaClO y OQ $Ca(ClO)_2$ es similar a la lograda por oxidación anódica (Figura 33). Sin embargo, el comportamiento de la enargita oxidada con H_2O_2 o $KMnO_4$ muestra una respuesta diferente a la observada en la Figura 33a. Esto último implica que los sistemas OQ tienen un efecto adicional en la superficie de la enargita al producido por el potencial mixto.

Las diferencias en los sistemas OA y OQ son más evidentes en los gráficos Bode-fase (Figura 33), donde se observa que todos los sistemas presentan un tiempo constante (**τ1**) entre las frecuencias de 10 y 1 Hz y están relacionados a la oxidación parcial de la enargita (ecuación 11). El hecho de que **τ1** esté dentro de un rango de frecuencias intermedias implica que los procesos de transferencia de carga en la doble capa están asociados con un proceso de difusión.

Como era de esperar, se observa una segunda constante de tiempo (**τ2**) en la zona de baja frecuencia, excepto para los sistemas H_2O_2 (Figura 34 a). Esto puede estar asociado con la oxidación progresiva de enargita, de acuerdo con la Ecuación 12. Así entonces, solo los sistemas AO NaClO y OR NaClO muestran el mismo comportamiento (Figura 34 b), por lo que solo en este caso se cumple con la teoría del potencial mixto.

Como se puede observar, los sistemas OQ H_2O_2 (Figura 34 a) y OQ $KMnO_4$ (Figura 34 c) no siguen el comportamiento esperado de la teoría del potencial mixto, ya que existen diferencias significativas con los resultados de EIS obtenidos respecto a los correspondientes sistemas AO. En el caso del sistema OQ $Ca(ClO)_2$ (Figura 34 d) se observa que la impedancia alcanzó valores positivos de ángulo a bajas frecuencias, una característica que es observable en el diagrama de Nyquist, y que como se verá más adelante puede estar asociado a la presencia de especies de calcio en la superficie.

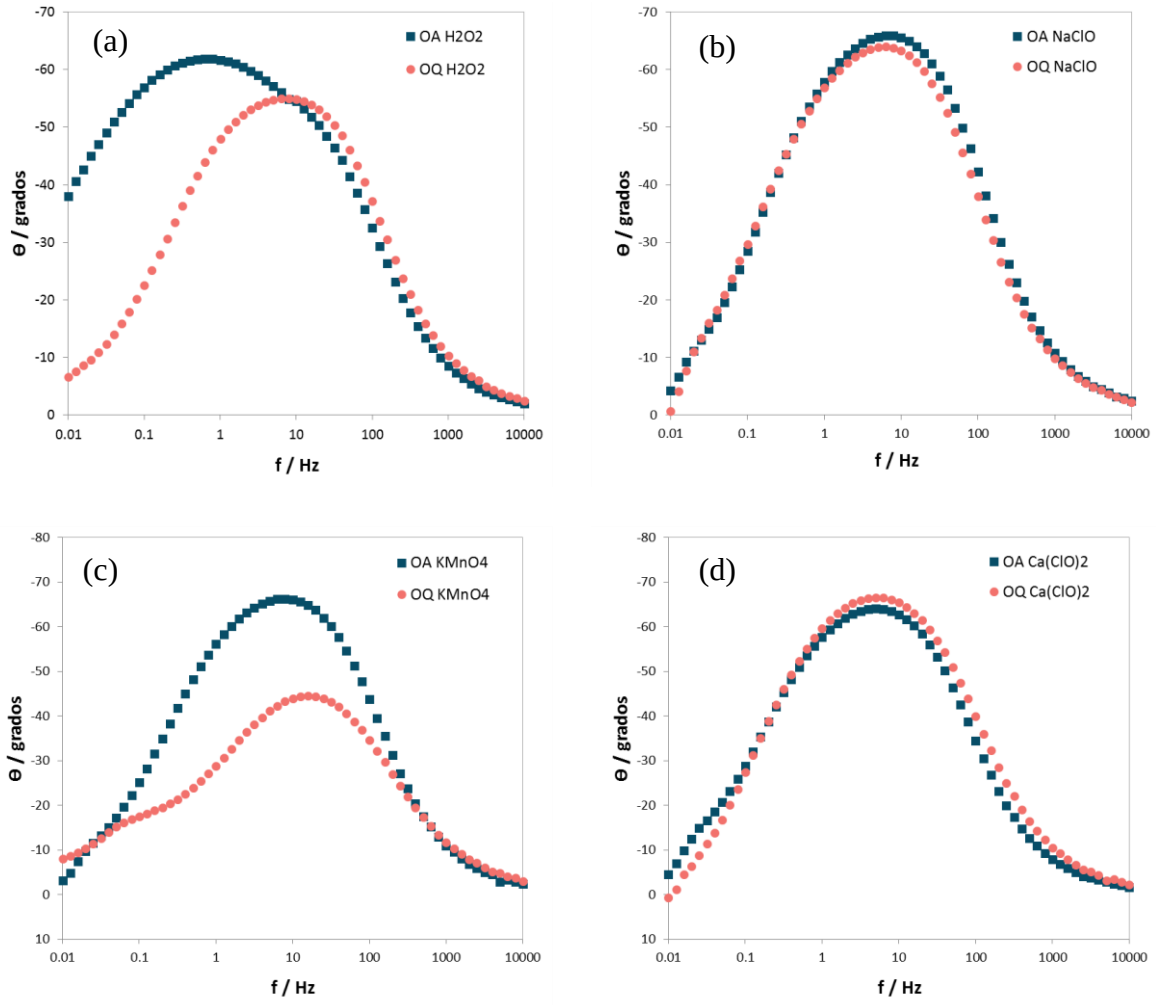


Figura 34. Diagramas de Bode-fase de enargita preoxidada y acondiciona el Em generado por los agentes oxidantes: a) H_2O_2, b) NaClO c) $KMnO_4$ y d) $Ca(ClO)_2$.

Los datos de impedancia se ajustaron a circuitos equivalentes (CE) que fueron construídos tomando como base a los diagramas de Nyquist y Bode-fase, en conjunto con las reacciones químicas involucradas en la oxidación de la enargita.

En la Figura 35 se puede observar que todos los CE implican al menos un circuito base, en el lado derecho, (CE I), consistente con la resistencia de la solución (Rs), de una capacitancia (C) conectada en paralelo tanto a un elemento de Warburg como a una resistencia (R1). Donde C es la capacitancia de la doble capa eléctrica y R1 es la resistencia a la transferencia de carga. La

presencia de un elemento de Warburg se reveló en los gráficos de la fase de Bode, lo que confirma que la oxidación de enargita en medios alcalinos es inmediata desde el potencial de reposo (Olvera y col., 2013), y como el potencial aumenta más allá de la zona pasiva, la oxidación es por medio de un reactivo oxidante (sistemas OQ) o aplicando potenciales más positivos (sistemas OA). Además, se modifica la superficie, que está representada por **τ2** y un segundo circuito en serie (lado izquierdo) que involucra diferentes elementos eléctricos, lo cual se discutirá en términos del sistema al que se ajustan.

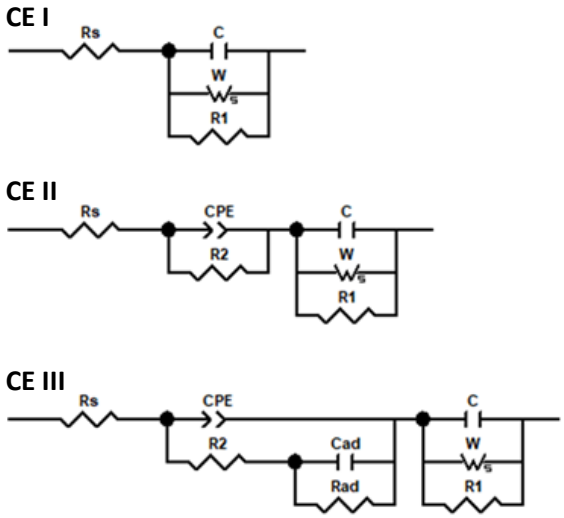


Figura 35. Circuitos equivalentes que representan la oxidación de enargita bajo diferentes condiciones oxidantes (OA) y con diferentes reactivos oxidantes (OQ) utilizados. Rs es la resistencia de la solución, C es la capacitancia de la doble capa eléctrica, R1 es la resistencia a la transferencia de carga, W es un elemento de difusión de Warburg asociado con la especie, CPE es un elemento de fase constante para las capas adsorbidas y de producto formadas, R2 es la resistencia de las capas adsorbidas y de producto formadas, Cad es la capacitancia de las especies adsorbidas, y Rad es la resistencia de las especies adsorbidas.

La Figura 36 muestra el ajuste de cada CE a los datos de impedancia de los sistemas OQ y OA. La impedancia en el potencial de reposo en la solución buffer (173 mV) se ajusta bien a CE I, un circuito similar al propuesto por Pauporte y Schuhmann (1996) para una zona de potencial de 142 a 442 mV a pH 9.2. Sin embargo, a diferencia de lo que proponen estos autores, en el presente trabajo se propone un elemento de Warburg y no un elemento de fase constante (CPE). Esto último se debe a que el valor τ1 indica un proceso de difusión, que está mejor representado por un elemento de Warburg (Skale y col., 2007).

Las diferencias observadas para los sistemas OA y OQ para H_2O_2 son nuevamente respaldadas por los CE ajustados a los datos de impedancia. El sistema OA se ajusta a CE I, lo que confirma que, a este Em, la superficie de enargita experimenta pasivación. En este proceso, está involucrada la difusión de iones Cu^{2+} a la solución, generando una superficie no estequiométrica deficiente en cobre (Ecuación 11).

En cambio, el sistema OQ H_2O_2 se ajusta a CE II, que implica un elemento de fase constante y una resistencia que podría estar asociada con la adsorción del O_2 generado por la descomposición del H_2O_2 en medio alcalino (Nicol, 2020).

Se demostró que los sistemas OQ y OA para NaClO sigue la teoría del potencial mixto, y esto está respaldado por el ajuste de ambos a CE II. En el caso del sistema OA $Ca(ClO)_2$ también se ajusta a CE II, sin embargo, el sistema OQ $Ca(ClO)_2$ ajusta a CE III. En contraste con el sistema H_2O_2, el CPE y R2 para el sistema NaClO y el sistema OA $Ca(ClO)_2$ se atribuyen a la disolución progresiva de enargita (Ecuación 12).

En el caso del sistema OQ $Ca(ClO)_2$, el CPE representa una capa de producto que, como se ha observado en estudios de depresión de pirita (Bai y col., 2019), podría estar relacionado con la formación de depósitos de calcio, estos depósitos de calcio pueden ser $CaSO_4$ u $Ca(OH)_2$, ya que al llevar a cabo la caracterización por MEB de una muestra de enargita oxidada con $Ca(ClO)_2$ se identificaron partículas en forma de precipitados, que como se puede observar dan una señal de Ca (Figura 37a). En un estudio de la corrosión del acero (Balusamy y Nishimura, 2016), se reportó que el calcio puede provocar una oxidación localizada que da como resultado la porosidad de la superficie. Por lo tanto, esto podría explicar los resultados de la caracterización por MEB (Figura 37b) que revelan una superficie porosa de enargita donde el análisis EDS muestra que en los sitios porosos aumenta la concentración de oxígeno. Esto también podría estar asociado a la formación de depósitos de $Cu(OH)_2$ en la superficie de enargita que ocurren simultáneamente con la acción oxidativa del hipoclorito. Este proceso fue modelado con el circuito CE III donde la adsorción de especies de calcio en la superficie de enargita se representa con los elementos Cad / Rad con el cual se obtuvo un buen ajuste (Figura 36e).

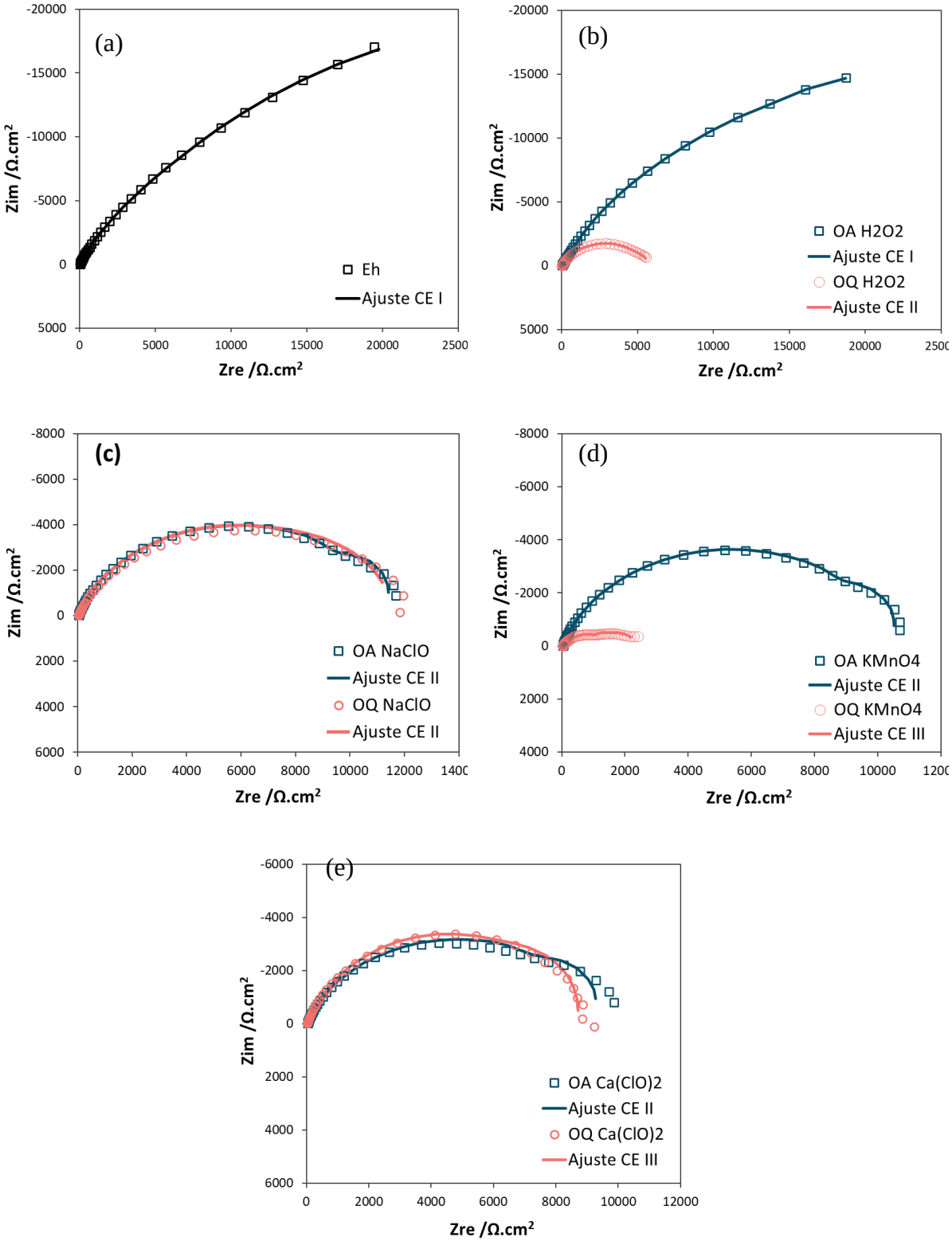


Figura 36. Comparación de los diagramas experimentales de Nyquist y los ajustes a los circuitos equivalentes (CE) propuestos para cada sistema.

Tabla 15. Parámetros de impedancia obtenidos con cada uno de los sistemas OA y OQ evaluados.

Sistema	OA					OQ			
	Sin OX	H_2O_2	NaClO	$KMnO_4$	$Ca(ClO)_2$	H_2O_2	NaClO	$KMnO_4$	$Ca(ClO)_2$
	Eh	326 mV	487 mV	492 mV	501 mV				
Tipo de CE	EC I	EC I	EC II	EC II	EC II	EC II	EC II	EC III	EC III
X^2	1.92E-03	6.75E-04	1.30E-04	8.55E-05	5.15E-04	1.06E-04	3.62E-03	9.65E-04	6.07E-04
Rs (Ωcm^2)	46.78	44.60	45.99	43.42	50.68	52.80	45.99	43.55	40.00
C (μFcm^{-2})	18. 6	1.61	17.90	20.70	28.20	59.70	83.30	12.87	69.05
W ($\Omega s^{-0.5}$)	111540	166700	142820	128170	93379	76027	67666	3836	75780
R1 (Ωcm^2)	53254	45974	12024	10143	10036	5478	11322	2727	8490
CPE ($\mu S\ s^n\ cm^{-2}$)	-	-	1330	1700	2270	284	274	352	365
n	-	-	0.54	0.52	0.50	0.68	0.69	0.50	0.67
R2 (Ωcm^2)	-	-	13.86	20.78	22.24	462.7	1784	11.24	181.2
Cad (μFcm^{-2})	-	-	-	-	-	-	-	60.57	10.68
Rad (Ωcm^2)	-	-	-	-	-	-	-	764.9	846.2

Al igual que con el $Ca(ClO)_2$, en el caso de $KMnO_4$, no hay coincidencia entre los sistemas OA y OQ. El primero ajusta a CE II y el segundo a CE III. Por lo tanto, R2 representa la formación de $Cu(OH)_2$ en la superficie de la enargita, pero en este caso se infiere que Cad / Rad representan la adsorción del producto de reducción de MnO_4^-, probablemente MnO_2 según lo revelado por SEM (Figura 36c). Los resultados de la Tabla 15 muestran que para este sistema R1 tiene el valor más bajo, lo que se atribuye al hecho de que el par redox Mn (VII) / Mn (IV) está más favorecido que la oxidación de enargita.

Al comparar los parámetros de ajuste para ambos sistemas (OA y OQ) (Tabla 15), se puede observar que los valores correspondientes a la transferencia de carga (R1) y el elemento de Warburg para el sistema OA son superiores a los obtenidos con el sistema OQ. Esto implica que el proceso de oxidación inicial (Ecuación 11) se da a una mayor velocidad cuando se usan reactivos químicos para fijar el potencial en la superficie del mineral, lo cual es respaldado por los valores de capacitancia que también son altos.

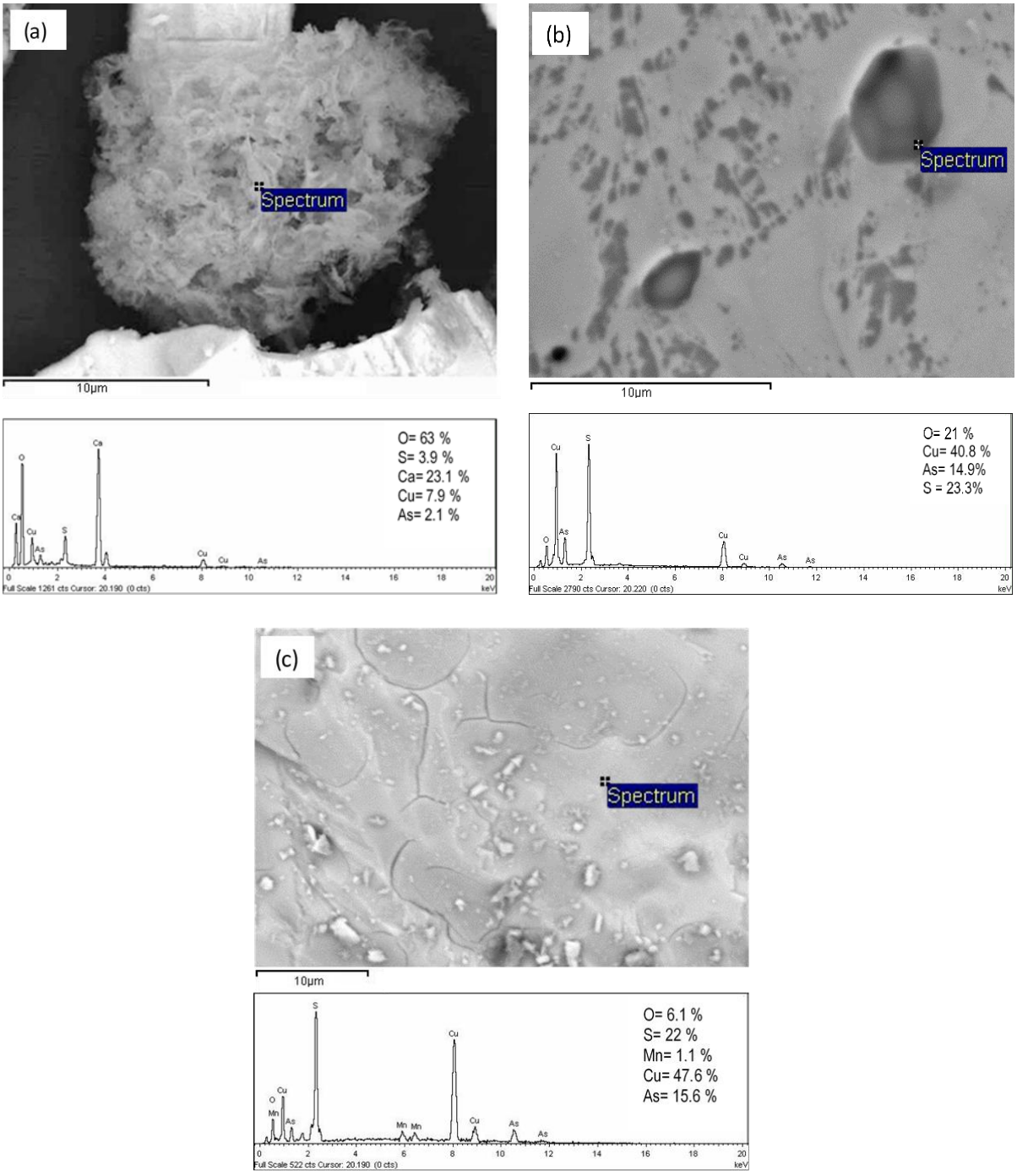


Figura 37. Fotomicrografías en SEM de (a) precipitado de Ca, (b) enargita oxidada con $Ca(ClO)_2$ y (c) enargita oxidada con $KMnO_4$.

Estos resultados, como en el caso del estudio de VC, enfatizan que, cuando se usan agentes oxidantes como medio de control de potencial, además de considerar que se genera un potencial mixto en la superficie mineral, adicionalmente hay que tomar en cuenta los efectos químicos que pueden producir estos reactivos en la superficie de dichos minerales. El control del potencial mixto permite la oxidación selectiva de minerales, pero la eficiencia de este proceso está limitada por la formación de productos adicionales que favorece cada agente oxidante, los cuáles pueden competir con las especies hidrofóbicas o hidrofílicas generadas en la superficie del mineral por oxidación. Esto es de relevancia debido a que dichas especies pueden interferir con la adsorción de colectores, afectando así la selectividad buscada en el proceso de flotación (Hirajima y col., 2016).

Por ejemplo, de acuerdo a los resultados de este trabajo, cuando se utilizan $Ca(ClO)_2$ y MnO_4^- como reactivos oxidantes, debido a los productos de Mn y Ca adsorbidos en la superficie de enargita, se produce una hidrofilicidad adicional. Por el contrario, cuando se utilizan H_2O_2 y NaClO, a pesar de formar especies hidrófilas como $Cu(OH)_2$, esta especie puede actuar como un sitio de adsorción para colectores selectivos de Cu (Suyantara y col., 2020) generando así una superficie más hidrófoba.

En la Figura 38 se presenta un esquema de los cambios superficiales y productos que se forman en la superficie de enargita de acuerdo con la evaluación del efecto que experimenta la superficie fijando un potencial con un reactivo oxidante (OQ) o aplicando un potencial potenciostáticamente (OA). En línea con los resultados de VC Y EIS, se destaca que se produce una oxidación progresiva de la superficie de enargita a medida que aumenta el potencial y, por lo tanto, en el caso de OA, el producto $Cu(OH)_2$ es más abundante con el aumento de potencial. Sin embargo, cuando el potencial se fija con un reactivo oxidante (OQ), se deben considerar los productos adicionales al $Cu(OH)_2$ de acuerdo al agente oxidante usado y esto explica la diferencia de resultados entre los sistemas OA y OQ. Además, estas especies adicionales modifican el carácter hidrofóbico o hidrofílico que se pretende generar en la superficie, por lo que debe tomarse en consideración más allá del efecto del potencial.

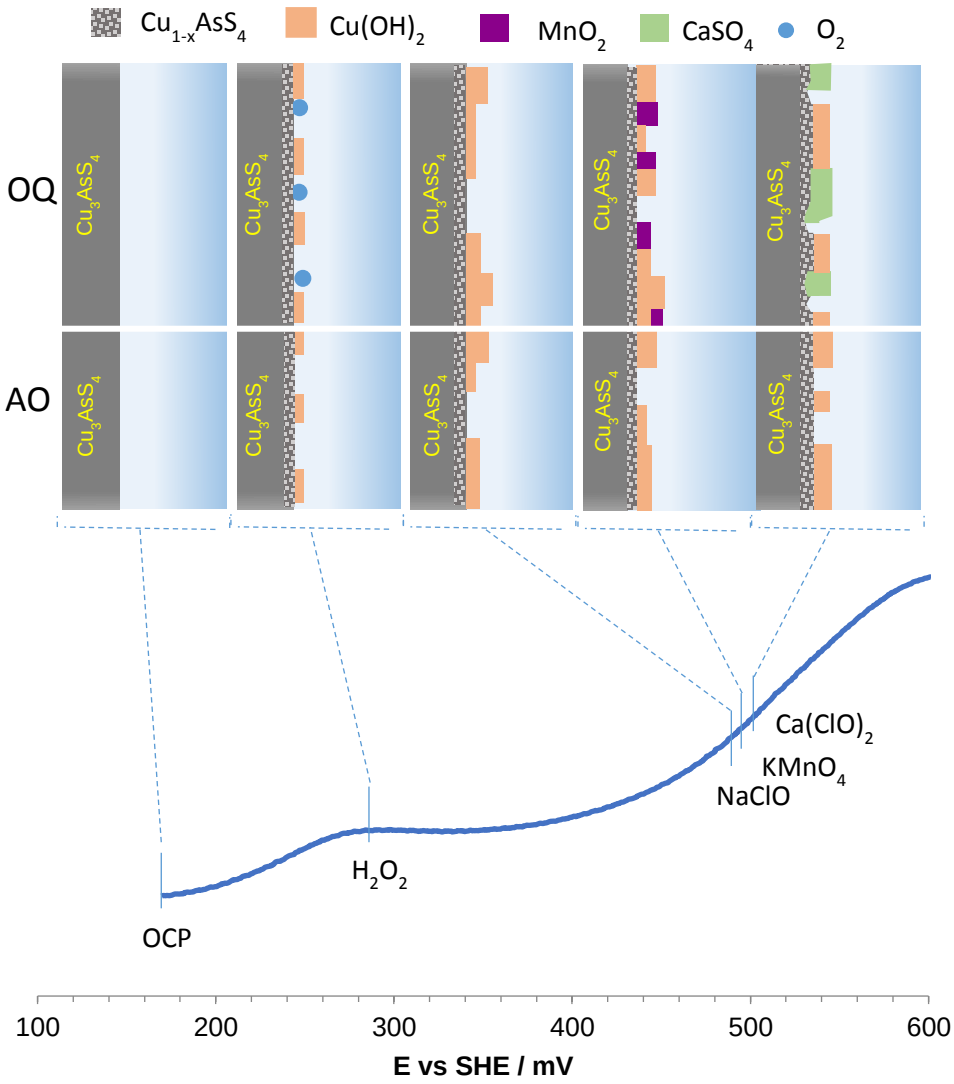


Figura 38. Representación esquemática de los cambios que experimenta la superficie de enargita cuando se fija un potencial acondicionando con un reactivo oxidante (OQ) y aplicando potencial con un potenciostato (OA).

Capítulo V

Estudio electroquímico del efecto de colectores selectivos de sulfuros de cobre

5.1 Medidas de Em en presencia de colector

Como ya se demostró, la presencia de un mismo agente oxidante impone diferentes potenciales en la superficie de enargita y calcopirita, lo que genera distintas especies químicas que pueden interactuar de manera diferente con colectores que son afines a especies de Cu, por lo que se consideró relevante evaluar la interacción electroquímica adicional que habría por la presencia de un colector. Lo anterior, debido a que la adsorción de un colector en la superficie de minerales sulfuro depende del potencial, ya que los minerales sulfuro al ser semiconductores su interacción con los colectores implica transferencia de electrones, lo que resulta en una diferencia de potencial que es responsable de conducir los electrones entre las especies que reaccionan (Fuerstenau y col., 2007). Este proceso se puede llevar a cabo a través de mecanismos electroquímicos, químicos o la combinación de ambos (Hu y col., 2009, Ekmekçi, 2011), por lo que las especies formadas en la superficie como resultado de la oxidación anódica, determinarán si el colector es capaz de adsorberse y consecuentemente aumentar la hidrofobicidad del mineral.

En la Figura 39 se presentan los resultados de medidas de potencial a pH 10 de los electrodos de calcopirita y enargita en presencia y ausencia de colectores tionocarbamato (EIPTC) y ditiofosfato (DTP). Estos colectores fueron seleccionados con base en los resultados reportados por Castro y col. (2003), quienes obtuvieron recuperaciones de enargita por arriba del 80% en pruebas de microflotación. Los resultados muestran que los colectores modifican el potencial de superficie de los dos minerales, haciéndolo más positivo y que este efecto es más notorio en

el caso de calcopirita. Sin embargo, no se obtuvo diferencia en el potencial registrado con ambos colectores para cada mineral.

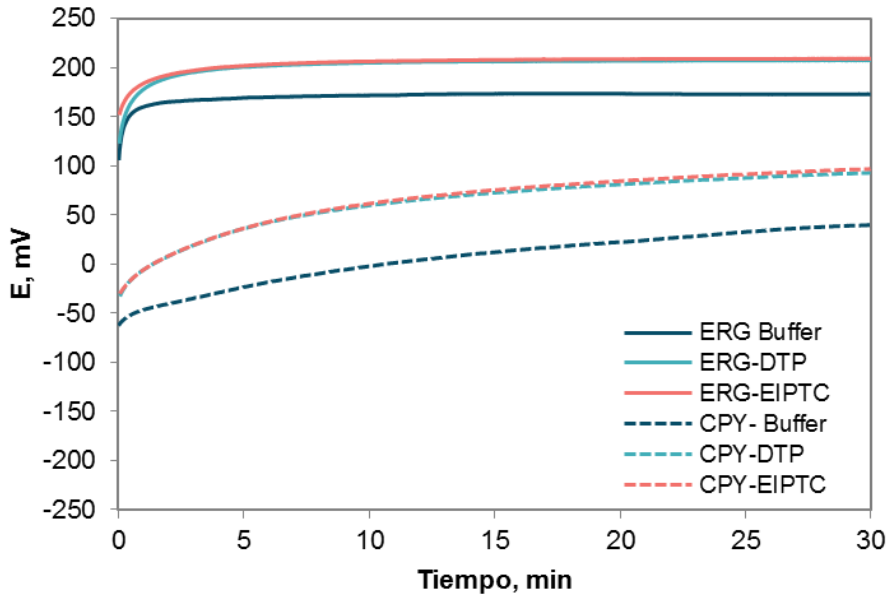


Figura 39. Evolución del Eh en electrodo de enargita (—) y calcopirita (----) en presencia de colector ditiofosfato (DTP) y tionocarbamato (EIPTC).

Bajo la premisa de que los oxidantes tipo hipoclorito (NaClO y $Ca(ClO)_2$) permitirían una mayor selectividad en la flotación, se evaluó el efecto de la interacción agente oxidante-colector en los potenciales mixtos registrados para enargita y calcopirita con ambos agentes oxidantes. Pese a que los resultados de impedancia confirman un efecto adicional del Ca^{2+} en el caso del uso del $Ca(ClO)_2$ en la oxidación de enargita, se decidió estudiar si hay diferencia en la interacción con el colector por la presencia de esta especie adicional en la superficie de enargita.

Al analizar el efecto de los colectores en la superficie oxidada y sin oxidar de enargita y calcopirita con NaClO (Figura 40), se observó una tendencia similar en ambos minerales, el potencial registrado es más negativo en presencia de colector. Asimismo, se encontró que para ambos minerales se genera una mayor ventana de potencial con el colector DTP, en presencia y ausencia del agente oxidante. Sin embargo, al comparar con los potenciales alcanzados solo con el colector, hay un menor aumento del potencial con el colector EIPTC, esto se puede interpretar como una mayor adsorción del colector EIPTC el cual forma una capa sobre la

superficie del mineral, lo que resulta en la pasivación de las reacciones de oxidación en la superficie, por lo que, el potencial alcanzado por la interacción con el colector disminuye aun en presencia del agente oxidante en el medio.

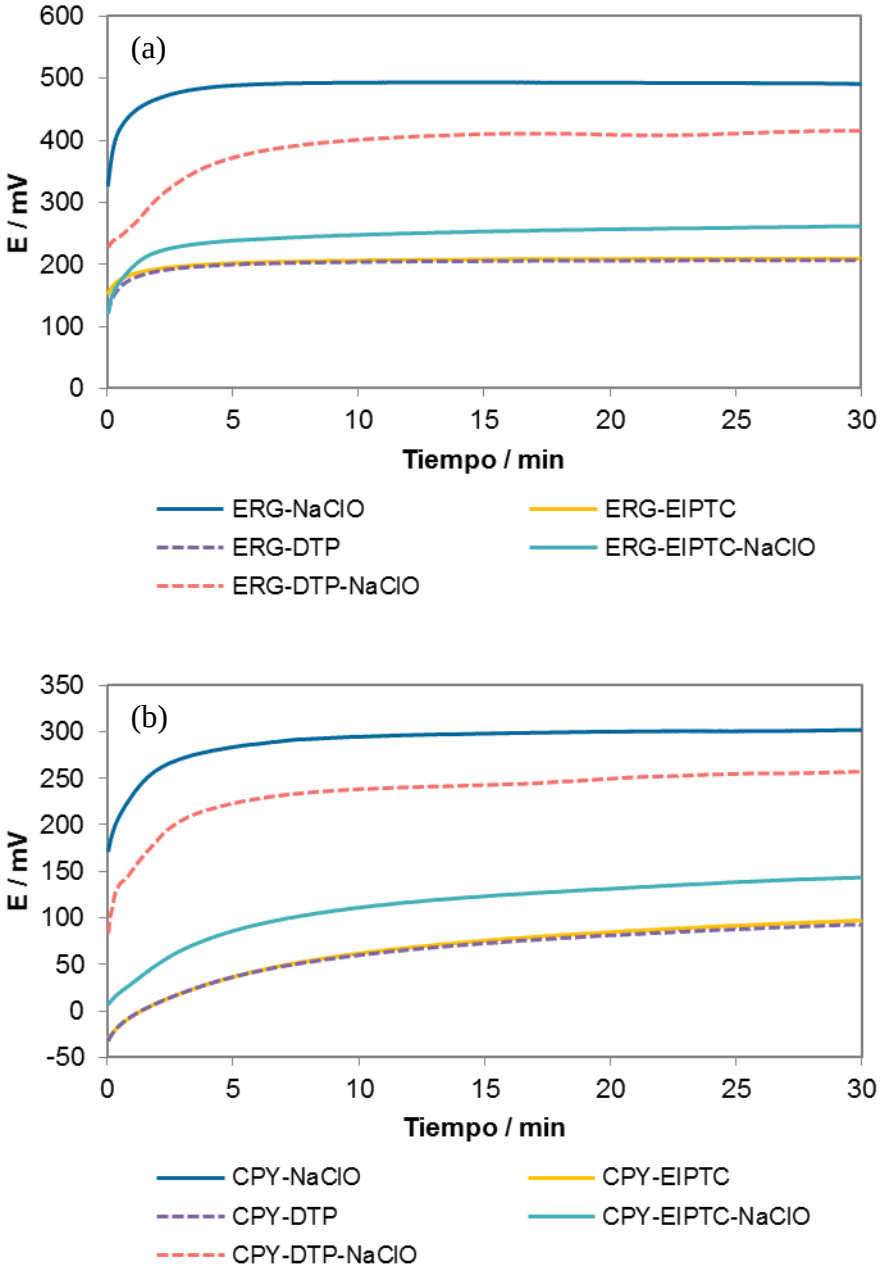


Figura 40. Efecto de los colectores ditiofosfato (DTP) y tionocarbamato (EIPTC) en la evolución del potencial mixto en electrodo de (a) enargita y (b) calcopirita con y sin oxidación con NaClO.

De igual manera se puede observar que al utilizar el agente oxidante $Ca(ClO)_2$ para oxidar la superficie de enargita y calcopirita, la interacción con los colectores estudiados sigue la misma tendencia (Figura 41), pero en este caso la ventana de potencial obtenida entre ambos minerales se magnifica en presencia de los dos colectores. En el caso de la enargita (Figura 41 a), el colector DTP en presencia del agente oxidante alcanza un Em ligeramente menor al obtenido solo por efecto del agente oxidante, esto indica que el colector no está siendo adsorbido en la superficie del mineral, ya que la adsorción del colector DTP se ve limitada por la presencia de las especies de oxidación generadas por el agente oxidante (Tijsselin y col., 2019). Además, se puede observar que al usar el EIPTC el Em es menor que el Em alcanzado con el DTP, lo que indica que el colector se adsorbe en la superficie oxidada del mineral, sin embargo, esta adsorción sería mínima ya que el Em es muy cercano al obtenido solo por el efecto del agente oxidante, lo cual corrobora el efecto negativo que tiene la formación de especies adicionales en la superficie del mineral.

El mismo efecto se puede observar en el caso de la calcopirita (Figura 41 b), sin embargo, en este caso, el Em fijado por el agente oxidante y su interacción con el colector DTP es el mismo en el tiempo evaluado, por lo que se puede inferir que no hay adsorción de este colector en la superficie oxidada de calcopirita con $Ca(ClO)_2$.

Los resultados muestran que para ambos minerales en presencia del $Ca(ClO)_2$ la adsorción de los colectores se minimiza ya que los Em son cercanos al Em generado solo por el efecto del agente oxidante y el colector DTP es el que menos capacidad de adsorción tendría.

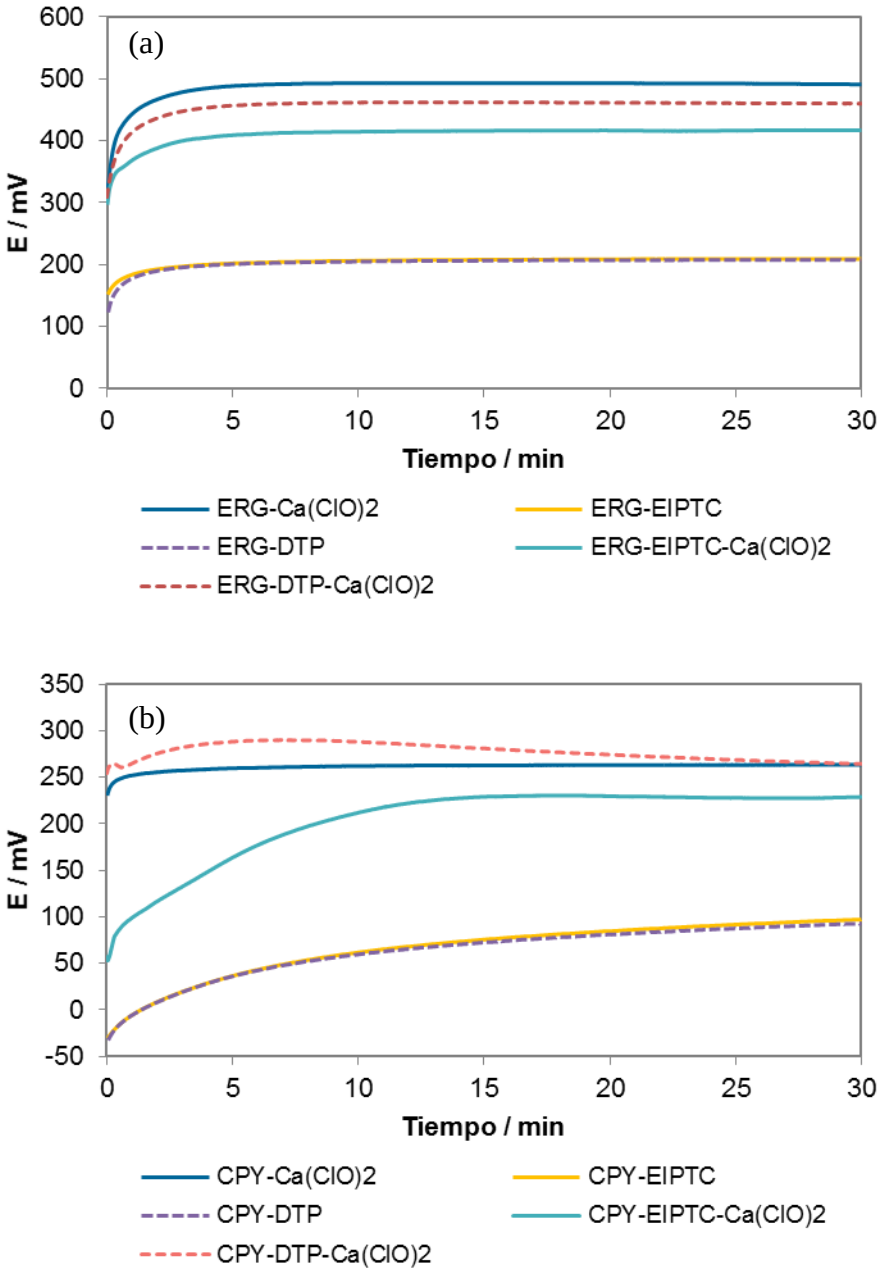


Figura 41. Efecto de los colectores ditiofosfato (DTP) y tionocarbamato (EIPTC) en la evolución del E_h en electrodo de enargita (—) y calcopirita (----) oxidados con $Ca(ClO)_2$.

5.2 Efecto del colector Tionocarbamato

Los datos anteriores muestran que es posible lograr una mayor ventana de potencial entre enargita y calcopirita con el colector EIPTC, lo que puede generar una mayor selectividad entre estas especies en el proceso de flotación. Se ha demostrado que el proceso de flotación involucra reacciones de transferencia de electrones en la interacción superficie mineral-colector, por lo que tales procesos pueden ser evaluados mediante técnicas electroquímicas, entre ellas VC (Pecina y col., 2006; Sun y col., 2016, Flores-Alvares y col., 2017, Guo y col., 2020), para comprenderlos y optimizarlos.

Así entonces, con el objetivo de conocer el comportamiento electroquímico del colector tionocarbamato, se realizaron estudios de VC para comprender los procesos de oxidación y reducción que se producen en la superficie de enargita y calcopirita en presencia de este colector, bajo las mismas condiciones establecidas previamente.

Se obtuvieron voltamperogramas en la misma ventana de potencial empleada para los sulfuros minerales, pero usando un electrodo de platino (Figura 42). El voltamperograma iniciado en dirección anódica, muestra un proceso de oxidación del medio, ya que es similar al obtenido en ausencia de colector. Sin embargo, se observa una mayor densidad de corriente de reducción a potenciales menores de 50 mV, duplicando el valor en corriente de la meseta observada. Esto confirma que a potenciales negativos se da una reducción del colector, el mecanismo de reducción del colector tionocarbamato no es conocido, pero puede ser atribuido a la reducción del S o el N contenido en su estructura (Figura 14), sin embargo, debido a que ese intervalo de potencial no es de interés para este estudio y no hay efecto en la zona de oxidación de enargita y calcopirita, el estudio de tal mecanismo esta fuera del alcance de este trabajo.

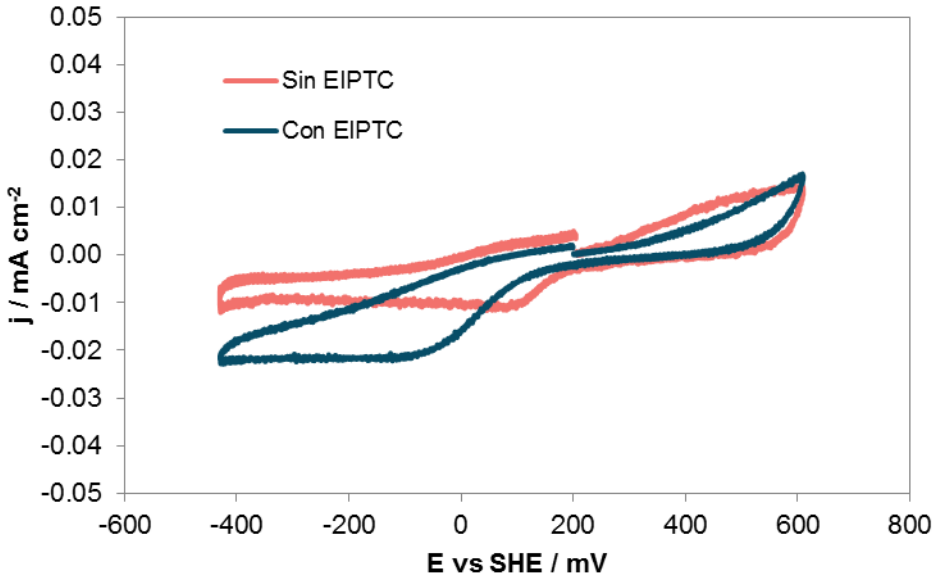


Figura 42. Voltamperogramas de electrodo de Pt en ausencia y presencia de colector EIPTC (1 X10^{-4} M), pH 10, velocidad de barrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva.

La respuesta electroquímica de enargita (Figura 43) en presencia de EIPTC muestra una disminución de la corriente asociada al proceso AE1 y que se mantiene en AE2 como resultado de la interacción electroquímica del mineral con el colector a pH 10. Esto se puede interpretar como la formación de una película generada por la adsorción del colector en la superficie del mineral (Flores-Álvarez y col., 2017), la cual generaría una superficie hidrofóbica. La adsorción rápida del colector en la superficie de enargita pasiva la oxidación del mineral, por lo que esto afecta al proceso catódico CE1, lo que se puede observar como una disminución en la densidad de corriente asociada.

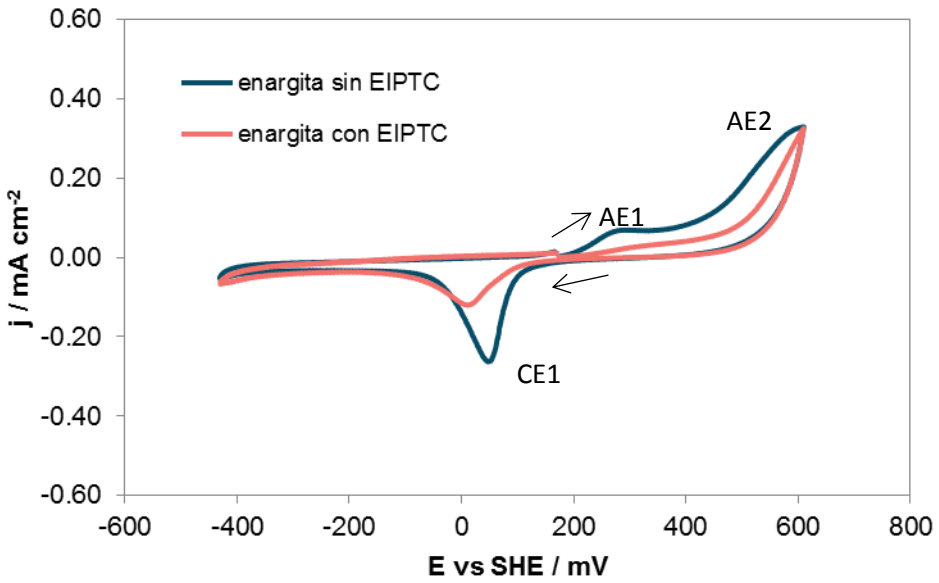


Figura 43. Voltamperogramas de enargita natural en ausencia y presencia de colector EIPTC (1X10^{-4} M)), pH 10, velocidad de barrrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva.

Por otro lado, la interacción electroquímica de la calcopirita con el colector EIPTC (Figura 44) muestra que la adsorción del colector no está favorecida para la condición de pH estudiado, ya que la respuesta voltamperométrica observada es prácticamente la misma que en ausencia de colector, principalmente en AC1, lo que se puede corroborar por no presentar un incremento de densidad de corriente en CC1. Las variaciones en el desplazamiento de potencial e incremento en la densidad de corriente en AC2, podrían indicar una ligera adsorción del colector pero que, en comparación con la enargita, no logra pasivar la oxidación al incrementar el potencial.

Esto indica que la enargita en medio alcalino presenta una mayor adsorción de EIPTC que la calcopirita lo cual puede favorecer la selectividad de flotación buscada entre estas especies.

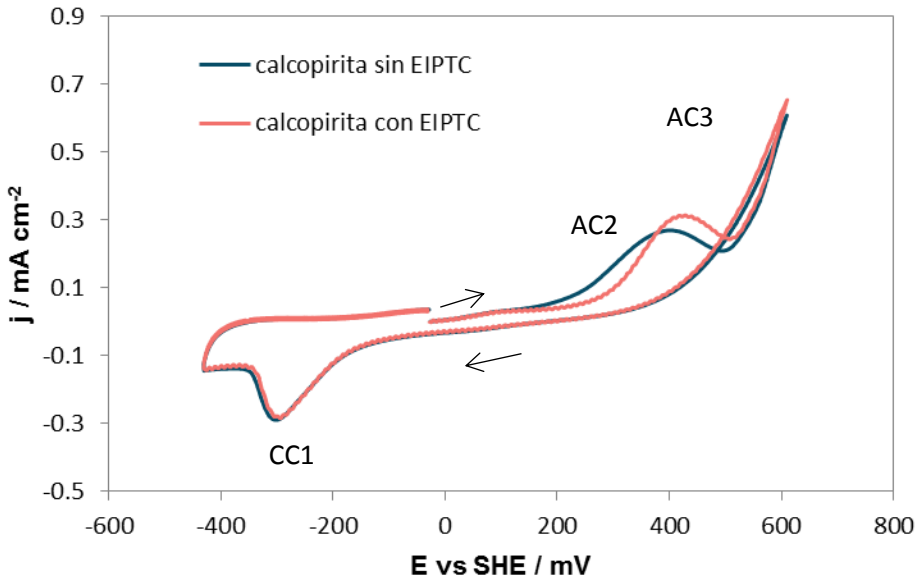


Figura 44. Voltamperogramas de calcopirita natural en ausencia y presencia de colector EIPTC (1 x 10^{-4} M), pH 10, velocidad de barrrido 5 mV/s. La exploración se inició desde el OCP hacia la dirección positiva.

5.3 Enargita y calcopirita oxidada en presencia de colector Tionocarbamato

De acuerdo con los resultados anteriores se decidió estudiar la interacción del colector EIPTC con la superficie de enargita y calcopirita en ausencia y presencia de H_2O_2 y NaClO, ya que se demostró que estos agentes oxidantes no generan especies que interfieran en la adsorción de surfactantes usados en el proceso de flotación.

En la Figura 45 se presentan los voltamperogramas de enargita y calcopirita con H_2O_2 y su interacción con EIPTC, donde se puede observar, que para el caso de enargita Figura 45a la densidad de corriente asociada al pico EA1 decrece al interactuar con el colector EIPTC, sin embargo, a medida que el potencial se acerca a 300 mV, la densidad de corriente incrementa, contrario a lo que se puede observar cuando la superficie sin oxidar interactúa solo con el colector (línea rosa), esto indica que hay una adsorción de colector en la superficie oxidada de enargita por H_2O_2, pero esta no es tan resistiva como la generada en la superficie sin oxidar ya que no es capaz de pasivar las reacciones de oxidación subsecuentes (Ecuaciones 13 y 14), que dan lugar a los productos reducidos en CE1.

En el caso de la calcopirita (Figura 45 b), la interacción del colector con la superficie del mineral oxidada con H_2O_2 genera un desplazamiento en el Em y una disminución de la densidad de

corriente asociada al pico CA2, lo cual muestra que el colector si está siendo adsorbido y que esta adsorción disminuye la oxidación de la superficie en presencia del agente oxidante.

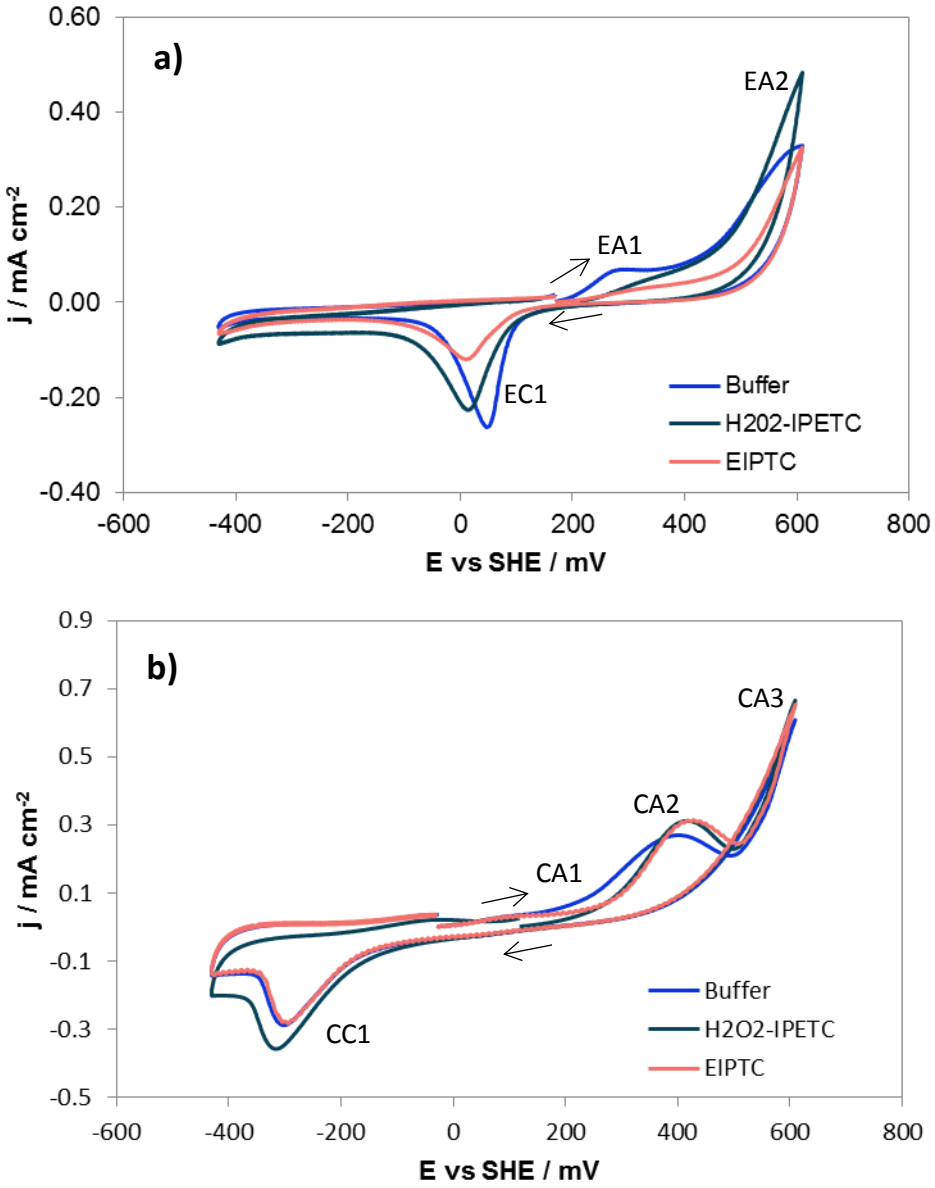


Figura 45. Voltamperogramas de a) enargita y b) calcopirita en ausencia y presencia de H_2O_2, en contacto con colector EIPTC [1x10^{-4} M], pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

La respuesta voltamperométrica de enargita y calcopirita oxidada con NaClO y su interacción con el colector EIPTC se presentan en la Figura 46. En la polarización anódica de enargita (Figura 46 a) se puede observar un aumento en el OCP, lo que está en línea con lo observado

en las medidas de Em (Figura 39a), y una disminución en la densidad de corriente en comparación con la polarización anódica de enargita en el medio (Buffer), lo anterior se puede interpretar como una adsorción del colector que interfiere con el proceso de oxidación asociados al pico EA1y que en EA2 se observa como incremento en la densidad de corriente pero que es menor que lo observado para H_2O_2.

Por otro lado, la respuesta de calcopirita preoxidada con NaClO en presencia del colector EIPTC (Figura 46 b), no presenta diferencias significativas en la densidad de corriente asociada a CA1 que indique pasivación de la superficie de la calcopirita. Sin embargo, al comparar la respuesta de la enargita oxidada en presencia de EIPTC con la calcopirita en el buffer, se puede observar solo un ligero desplazamiento en el potencial, esto sugiere que existe una ligera adsorción de EIPTC en la superficie de calcopirita, la cual genera un desplazamiento en el potencial asociado al proceso CA2.

De acuerdo con los resultados analizados en este capítulo, el agente oxidante NaClO tiene una mayor capacidad de generar una selectividad entre las especies estudiadas, ya que la adsorción de EIPTC en calcopirita sería menor que la que se pudiera alcanzar en la superficie de enargita, por lo que la enargita puede ser más susceptible a incrementar su hidrofobicidad y por ende tener una mayor capacidad de flotación que la calcopirita bajo las condiciones analizadas.

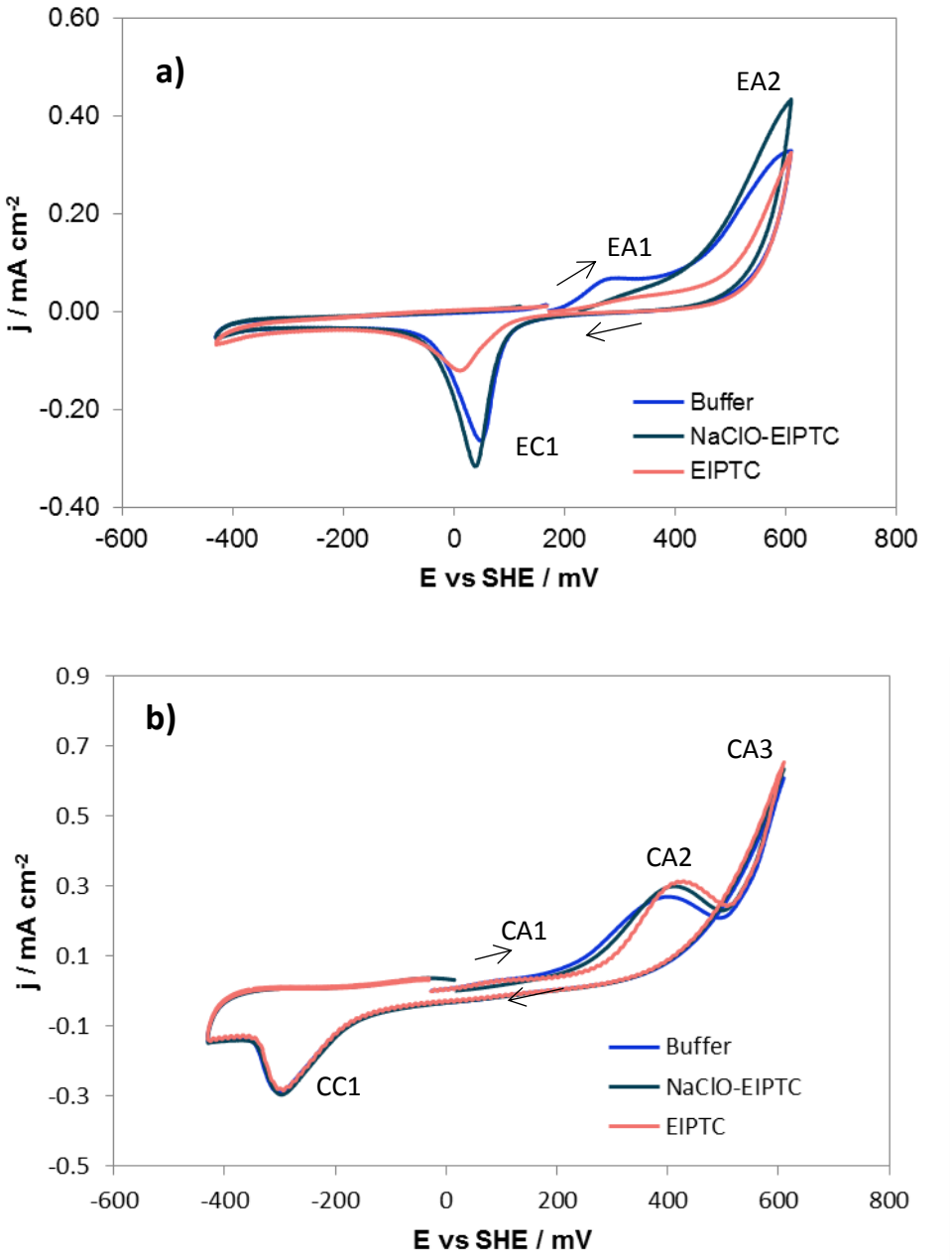


Figura 46. Voltamperogramas de a) enargita y b) calcopirita en ausencia y presencia de NaClO, en contacto con colector EIPTC [1x10^{-4}], pH 10, velocidad de barrido de 5 mV/s.

Capítulo VI

Mecanismos de adsorción de colector EIPTC

6.1 Determinación de rango de estabilidad de colector y longitud de onda de máxima absorbancia para colector EIPTC

Para determinar el intervalo de concentración que permite estabilidad del colector se realizaron medidas de absorbancia en UV-Vis a diferentes concentraciones de EIPTC comprendida entre $5x10^{-6}$ M y $1x10^{-3}$ M, a pH 10, evaluando esto en un intervalo de longitud de onda de 190 a1100 nm. Como se puede observar en la Figura 47 a partir de una longitud de onda de 350 nm no aparecen picos de absorbancia asociados al colector, además, se puede apreciar que a concentraciones por arriba de $1x10^{-4}$ M y por debajo de $3x10^{-5}$ M el colector está fuera del límite de detección, ya que el pico característico pierde definición a estas concentraciones.

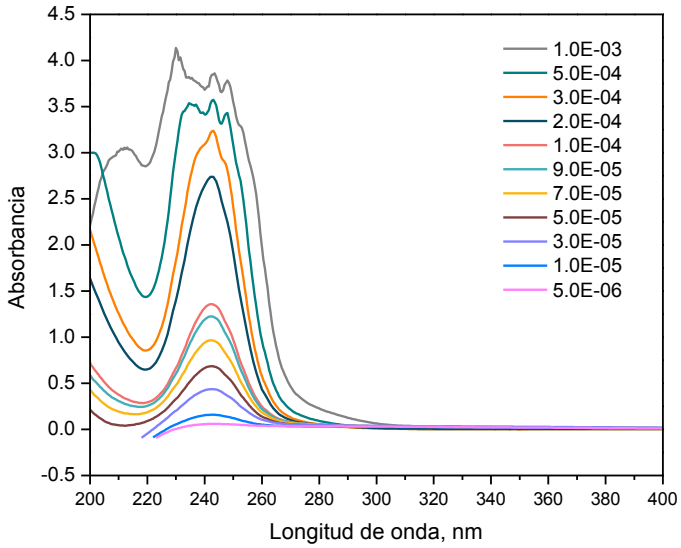


Figura 47. Identificación de longitud de onda con máxima absorbancia. λ = 242 nm.

Por lo anterior se estableció para este estudio un intervalo de concentración de colector EIPTC de $3x10^{-5}$ M a $2x10^{-4}$ M (Figura 48), dónde la máxima intensidad del pico característico de adsorción del colector corresponde a una longitud de onda de 242 nm, esta longitud de onda está en línea con lo reportado con Faithorne y col. (1996) y Rocha J., (2018) quienes identificaron la máxima absortividad del colector EIPTC a una longitud de onda de 241.5 nm. Este intervalo de concentración de colector se usó para la determinación de la curva de calibración (Figura 49) para calcular la absortividad del colector en los minerales de estudio con un ajusté de R^2 = 0.9999. Por lo que, la concentración de colector usada en el estudio electroquímico de $1x10^{-4}$ M, se encuentra dentro de la curva de concentración.

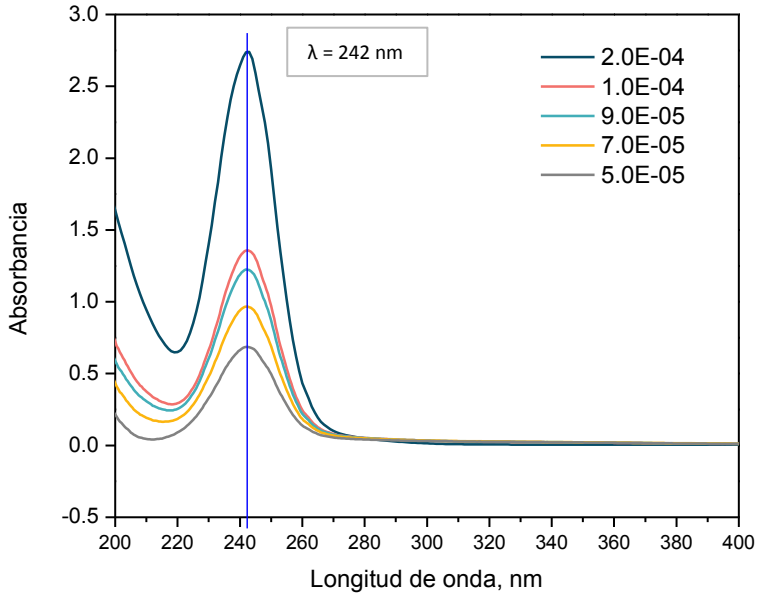


Figura 48. Identificación de longitud de onda con máxima absorbancia de colector EIPTC, λ = 242 nm.

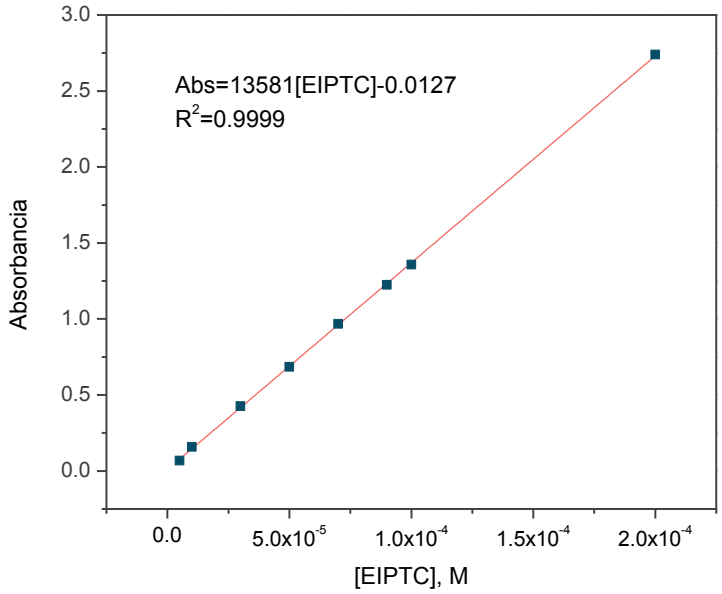


Figura 49. Curva de calibración para colector EIPTC, Electrolito soporte = Buffer Borato/NaOH 0.1 M.

6.2 Estudios de cinética de adsorción

Se realizaron pruebas de cinéticas de adsorción en muestras de enargita y calcopirita sin oxidar a pH 10, usando una concentración de 1×10^{-4} M EIPTC (Figura 50). Como se puede observar el comportamiento de adsorción de las muestras (tendencia) no es parecido, además de que la cantidad de colector adsorbida por cada uno de los minerales es diferente. La enargita presenta una mayor adsorción de EIPTC, al adsorber 58 % más de colector que la muestra de calcopirita, lo cual sugiere que el porcentaje de recuperación de enargita podría ser mayor que el de calcopirita en el proceso de flotación bajo estas condiciones.

El tiempo de equilibrio, es decir, el tiempo que requiere la muestra mineral para adsorber la mayor cantidad de colector y a partir del cual no se observa un cambio relevante en la densidad de adsorción, fue de 10 min para la muestra de enargita, ya que a tiempos mayores la adsorción se incrementa de forma mínima. En el caso de la calcopirita se puede observar que a partir de 30 min la velocidad de adsorción empieza a disminuir, sin embargo, no alcanza el equilibrio en el tiempo estudiado, pese a esto, no se consideró aumentar el tiempo de evaluación de las cinéticas debido a que en el proceso de flotación de minerales se utilizan tiempos de acondicionamiento menores a 20 min, y en este caso, se busca una flotación selectiva entre estos

minerales, y una mayor velocidad de adsorción de colector en enargita favorece la selectividad ya que se puede esperar una mayor recuperación en el proceso de flotación pues la adsorción de EIPTC en calcopirita en tiempos cortos es menor.

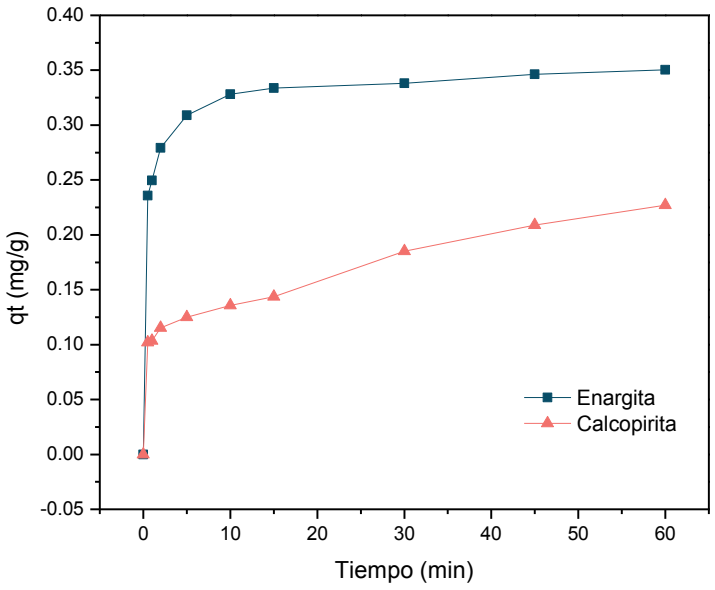


Figura 50. Adsorción de EIPTC en función del tiempo en muestras de enargita y calcopirita, condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1 × 10^{-4} M.

Al correlacionar los resultados de adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita con las medidas de Em obtenidas con EIPTC en el medio (Figura 51) se observa que la adsorción de colector en enargita es proporcional a un mayor Em para este mineral. También cabe destacar que la ventana de Em y la ventana de adsorción entre ambos minerales es similar lo cual indica una alta correlación entre la densidad de adsorción y el Em que genera el colector en el mineral y esto corrobora que la hidrofobicidad está influenciada por una adsorción electroquímica, ya que los minerales sulfuros al ser semiconductores interactúan con los colectores a través de una reacción electroquímica simultánea en la superficie del mineral, donde el proceso catódico generalmente involucra la reacción del oxígeno y el proceso anódico implica la oxidación del colector o del mineral (Woods, 2010).

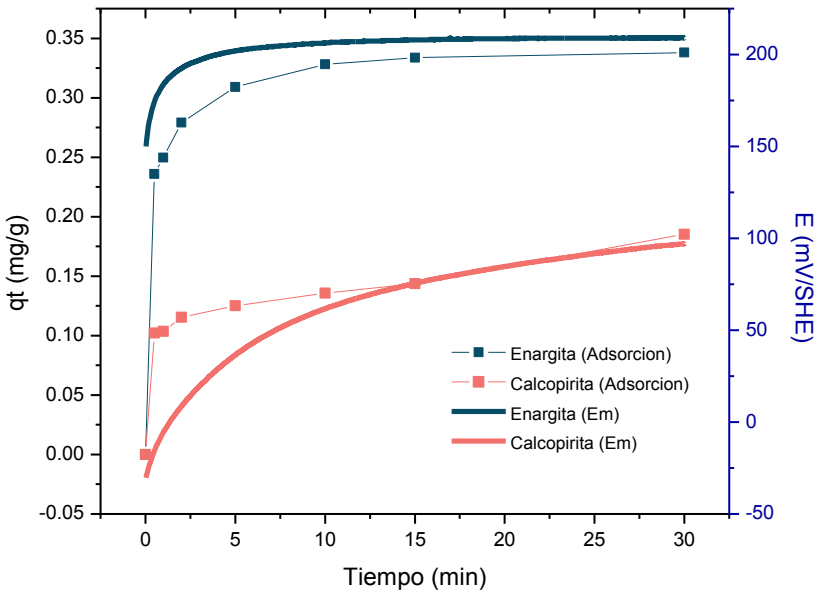


Figura 51. Adsorción y Em de EIPTC en función del tiempo en muestras de enargita y calcopirita, condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1 × 10^{-4} M

6.2.1 Ajuste de modelos cinéticos de adsorción

Los datos experimentales obtenidos en las pruebas de cinética de adsorción del colector EIPTC con muestra de enargita natural, sin oxidar y preoxidadas con los agentes oxidantes estudiados (Apéndice A), se ajustaron a modelos cinéticos no lineales, primer orden (fisisorción), pseudo segundo orden (quimisorción) y de segundo orden o de Elovich (quimisorción en una superficie heterogenea para entender la naturaleza de la adsorción del colector en los minerales, la descripción de estos modelos se incluye en el Apéndice B. A partir de la simulación de los modelos cinéticos se obtuvieron las constantes cinéticas y parámetros estadísticos mostrados en las Tablas 16 y 17.

Tabla 16. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre enargita natural con y sin preoxidación.

Modelo	Parámetro	Agente oxidante		
		s/oxidación	H_2O_2	NaClO
Pseudo 1° Orden	q_{eq} (mol m^{-2})	0.3078	0.3247	0.3595
	K1 (min^{-1})	4951.1140	5041.3224	5646.6115
	RSS	0.0147	0.00897	0.0206
	X^2	0.0018	0.0011	0.0026
	R^2	**0.8349**	**0.9029**	**0.8309**
Pseudo 2° Orden	q_{eq}	0.3391	0.3412	0.01735
	K2	10.2597	22.4594	8.87427
	RSS	0.0013	0.0048	0.0132
	X^2	1.63E-04	5.94E-04	0.0016
	R^2	**0.9853**	**0.9486**	**0.8920**
2° Orden (Elovich)	a	936.4624	147714.345	3045.74
	b	40.7417	55.1426	37.96
	RSS	0.0006	0.0013	0.0044
	X^2	7.73E-05	1.63E-04	5.5E-04
	R^2	**0.9930**	**0.9860**	**0.9738**

Tabla 17. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre calcopirita natural con y sin preoxidación.

Modelo	Parámetro	Agente oxidante		
		s/oxidación	H_2O_2	NaClO
Pseudo 1° Orden	q_{eq} (mol m^{-2})	0.1496	0.2330	0.2363
	K1 (min^{-1})	2485.89	3624.32	3732
	RSS	0.0172	0.0052	0.0055
	X^2	0.0022	0.0006	0.0007
	R^2	**0.4820**	**0.8919**	**0.8886**
Pseudo 2° Orden	q_{eq}	0.1838	0.2482	0.2536
	K2	6.2843	23.5252	20.2828
	RSS	0.0074	0.0017	0.0012
	X^2	0.0009	0.0002	0.0001
	R^2	**0.7767**	**0.9642**	**0.9761**
2° Orden (Elovich)	a	1.2111	29315.29	44496.58
	b	39.1991	70.9789	71.8470
	RSS	0.0025	0.0006	0.0010
	X^2	0.0030	0.0001	0.0001
	R^2	**0.9261**	**0.9882**	**0.9797**

Para establecer el modelo que describe mejor las cinéticas de adsorción se analizaron los valores de: sumatoria de residuales cuadrados (RSS), Chi o Ji cuadrado (X^2) y el coeficiente de correlación (R^2).

Un valor de RSS y X^2 pequeño (≈ 0) indica una mayor similitud entre los datos experimentales y los datos del modelo (Shahverdi y col., 2015), mientras que un valor de R^2 igual a 1 significa un ajuste lineal perfecto, es decir, representa una correspondencia de los datos simulados con los experimentales del 100% y, por ende, un valor de cero indica la no representatividad del modelo.

6.2.2 Adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita sin oxidar

El ajuste de los resultados experimentales muestra que el modelo de segundo orden o de Elovich, describe de forma más precisa el comportamiento de la cinética de adsorción bajo las condiciones estudiadas, para las muestras de enargita (Tabla 16) y calcopirita (Tabla 17) sin oxidar de acuerdo con los valores de R^2 de 0.9930 y 0.9261, respectivamente. La simulación del modelo con los datos experimentales se presenta en forma gráfica en la Figura 52.

El ajuste del modelo de Elovich con los datos experimentales de ambos minerales indica que la adsorción corresponde a una adsorción química de EIPTC sobre una superficie heterogénea, típica de los minerales sulfuros, donde se forman sistemas de adsorción con metales como Cu^{2+} en este caso (Aharoni y Tompkins, 1970; Cheung y col., 2000; Wu y col., 2009). Aunque cabe mencionar que los valores de R^2 en el caso de enargita son muy cercanos para el modelo de segundo orden y segundo orden de Elovich, 0.9853 y 0.9930 respectivamente, ambos indican que la adsorción se da a través de un proceso químico.

La constante "a" del modelo de Elovich obtenido en el ajuste para enargita fue de 936.46 mg g^{-1} min^{-1} y para calcopirita fue de 1.21 mg g^{-1} min^{-1}, confirmando que el colector se adsorbe a una mayor velocidad en la muestra de enargita. La constante "b" para enargita fue de 40.74 mg/g y de 39.20 mg/g para calcopirita, esto indica que la superficie cubierta por el colector EIPTC en ambos minerales fue casi igual, por lo que se puede inferir que la superficie disponible para interaccionar con el colector fue muy similar, y que en el caso de la enargita esta interacción se da a una velocidad muy rápida, sin embargo en el caso de la calcopirita la velocidad a la que se

adsorbe el colector es de casi dos órdenes de magnitud menor que en enargita, pero en el tiempo evaluado de 60 min el área cubierta es muy cercana.

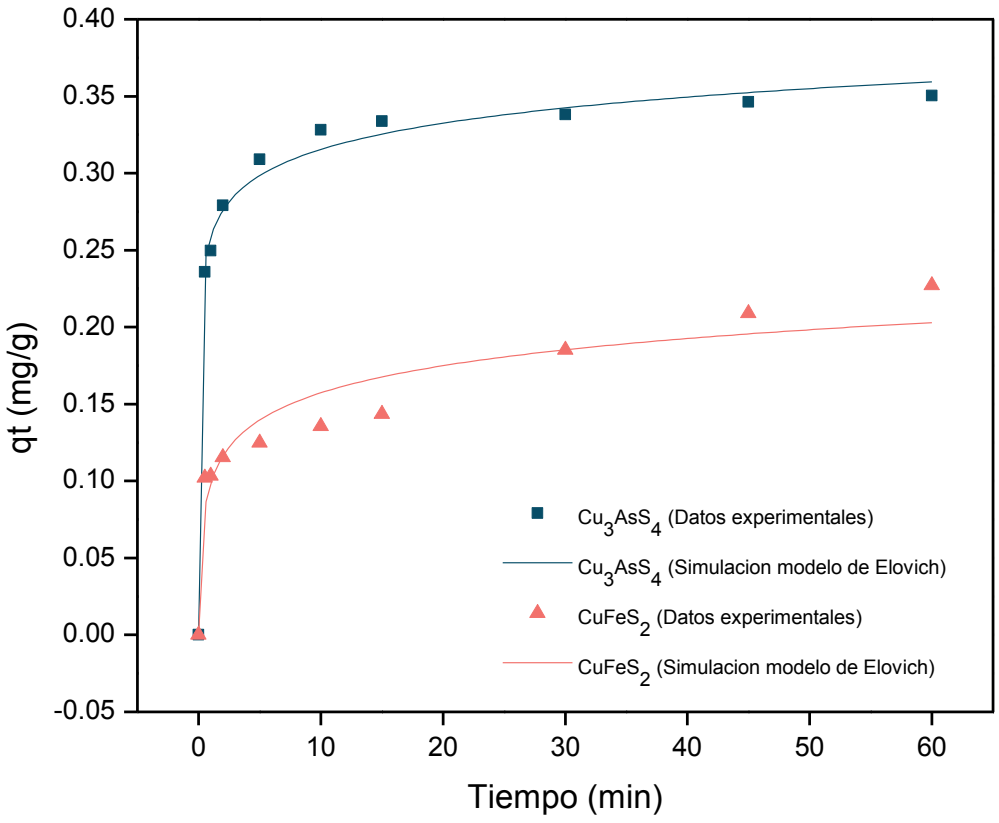


Figura 52. Densidad de adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita sin oxidar. Condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M.

6.2.3 Adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con H_2O_2.

En la Figura 53 se muestra la representación gráfica de los datos experimentales de la cinética de adsorción del colector en las muestras preoxidadas de enargita y calcopirita con el agente oxidante H_2O_2, y la simulación correspondiente al modelo de Elovich que de acuerdo con los datos de las Tablas 16 y 17 tiene una mayor representatividad de los procesos de adsorción que se está llevando a cabo en las muestras.

Como se puede observar hay una diferencia de EIPTC adsorbido por ambos minerales de aproximadamente 15 mg/g que se mantiene constante en el tiempo evaluado, durante el cual la

adsorción de EIPTC en la superficie de enargita oxidada con H_2O_2 es mayor, además de que esta adsorción se da a una mayor velocidad en enargita (a= 147714.35 mg g^{-1} min^{-1}) que en calcopirita (a= 29315.29 mg g^{-1} min^{-1}), pero contrario a la adsorción en la superficie sin oxidar, solo con una diferencia de un orden de magnitud. Estos resultados están en línea con lo reportado por Buckley y col. 2014, quienes reportaron que la adsorción de EIPTC en la superficie mineral está relacionada con la disponibilidad de Cu-OH superficial para el intercambio de OH con EIPTC.

Por otro lado, la constante "b" para enargita fue de 55.14 mg/g y de 70.98 mg/g para calcopirita, lo que indica que en un tiempo de 60 min la superficie cubierta por el colector EIPTC fue mayor en calcopirita, sin embargo, de acuerdo a los estudios electroquímicos, la adsorción del colector en la superficie de calcopirita oxidada no logra pasivar las reacciones de oxidación, por lo que podría estar relacionado al cambio de EIPTC quimisorbido a HEIPTC. Lo anterior, de acuerdo con Buckley y col. (2014) se correlaciona con una menor disponibilidad de Cu-OH en la superficie, como se observa en el caso de la calcopirita, lo cual se deriva de una mayor área cubierta por la adsorción de EIPTC. Sin embargo, cuando el EIPTC se protona sus propiedades cambian.

Lo anterior, se puede deber a que en la calcopirita a potenciales menos positivos el Fe es el primero en salir de la estructura mineral, formando Fe_2O_3 que se puede estar adsorbiendo en la superficie, dejando una menor superficie disponible para interactuar con el colector, lo que hace que la adsorción del colector sea más lenta, pero debido a que la superficie generada en la calcopirita no es resistiva, las reacciones de oxidación se siguen llevando a cabo. Por el contrario, la superficie de enargita se oxida a potenciales más positivos, y en el caso de la superficie oxidada con H_2O_2 genera una superficie deficiente de Cu pero con una cantidad menor de especies que se pudieran estar adsorbiendo en la superficie, además de que la rápida adsorción del colector pasiva las reacciones de oxidación, por lo que estaría más favorecida para interactuar con el colector.

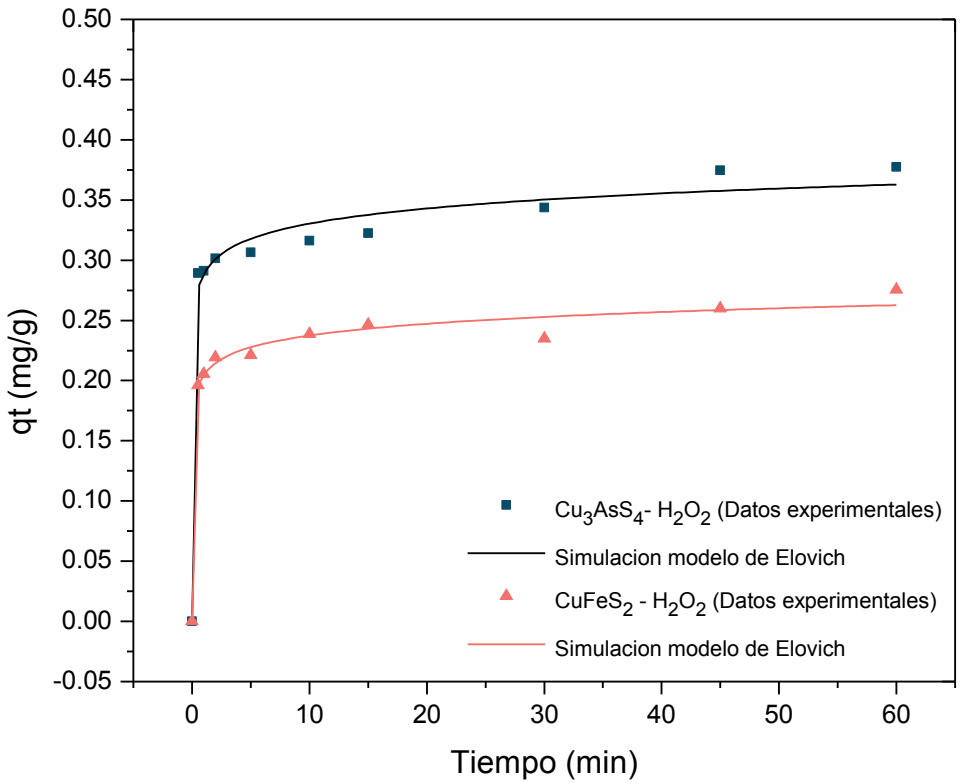


Figura 53. Densidad de adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con H_2O_2. Condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M.

6.2.4 Adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con NaClO

Los resultados de los experimentos de cinética de adsorción del colector en las muestras preoxidadas de enargita y calcopirita con el agente oxidante NaClO se presentan en la Figura 54, además del ajuste de los datos experimentales que de acuerdo con los datos de las Tablas 16 y 17 corresponde al modelo de 2º orden de Elovich, ya que dicha adsorción se estaría llevando a cabo a través de un proceso químico en una superficie heterogénea.

Al igual que en el caso de los minerales oxidados con H_2O_2, se puede observar una mayor cantidad de colector adsorbido en la superficie oxidada de enargita con NaClO, alcanzado una adsorción de hasta 20 mg/g más que el adsorbido por calcopirita. La adsorción de EIPTC en calcopirita se da a una mayor velocidad (a= 44496.58 mg g^{-1} min^{-1}) que en enargita (a= 3045.74 mg g^{-1} min^{-1}). Además, la constante "b" indica que la superficie de enargita oxidada con NaClO que se cubrió con EIPTC (37.96 mg/g) fue menor que en la calcopirita (71.84 mg/g). No obstante, los resultados electroquímicos mostraron que la adsorción del colector en enargita

oxidada con NaClO es resistiva, lo que genera que la superficie se pasive, contrario a la calcopirita, donde las reacciones de oxidación que se siguen llevando a cabo en la superficie pueden generar desorción del colector.

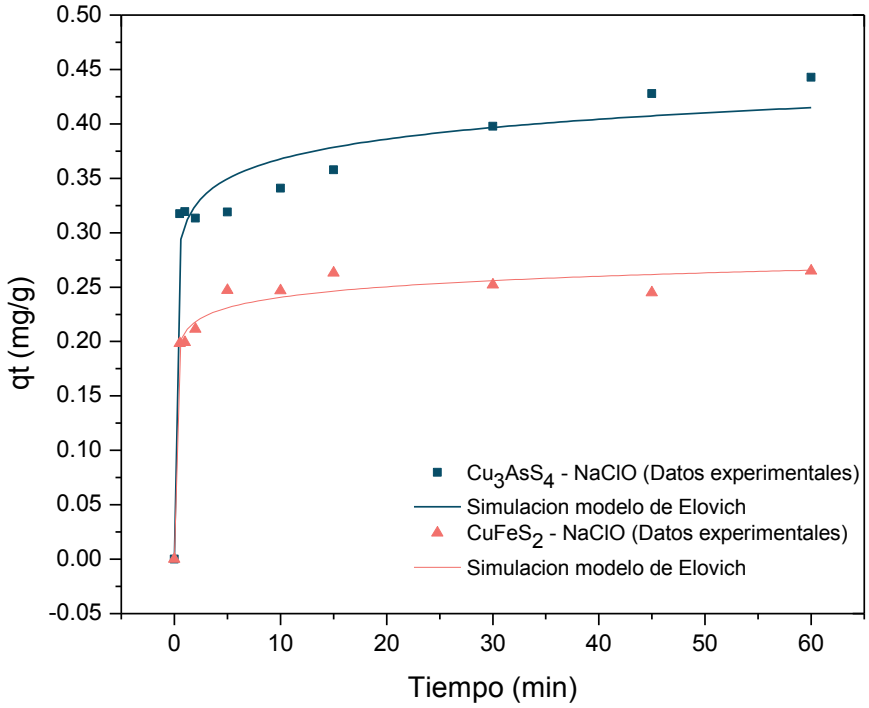


Figura 54. Densidad de adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita oxidadas con NaClO. Condiciones de experimentación: pH 10, [EIPTC] = 1×10^{-4} M.

Se ha reportado que la adsorción de EIPTC en sulfuros de cobre tiene lugar mediante un mecanismo de quimisorción y este mecanismo se ha caracterizado como una combinación de procesos químicos y electroquímicos dependiendo del potencial del sistema (Buckley y col., 2014). Cuando existe tal mecanismo, la reacción entre el anión EIPTC y los átomos metálicos expuestos en la superficie de la red mineral da como resultado la formación de Cu(EIPTC) (Güler y col., 2006). Por lo anterior se puede entender que en el caso de la enargita dónde el cobre se oxida a una mayor velocidad la interacción Cu-EIPTC está más favorecida que en calcopirita, donde el potencial en el que se encuentra promueve primero la salida del Fe de su estructura.

6.2.5 Modelo esquemático de los mecanismos de adsorción en enargita y calcopirita

En la Figura 55 se presenta un esquema de los cambios superficiales y la adsorción de EIPTC en las superficies de enargita y calcopirita oxidadas por el agente oxidante NaClO. Este esquema toma como base los resultados del estudio electroquímico, cinéticas de adsorción y estudios previos. De acuerdo con lo que se ha discutido en este trabajo, la oxidación progresiva de la superficie de enargita produce $Cu(OH)_2$ que se adsorbe en la superficie, y este producto favorece la adsorción de EIPTC en acuerdo con lo que se ha reportado previamente (Buckley y col. 2014).

En ambos minerales hay generación de un polisulfuro de cobre, deficiente en arsénico en el caso de enargita y deficiente en hierro en el caso de calcopirita; y aunque el colector tiene afinidad por los átomos de cobre, la disponibilidad de sitios de adsorción en calcopirita se ve limitada precisamente por la liberación selectiva de Fe, ya que esto da lugar a una mayor abundancia de óxidos tipo $Fe(OH)_2$ y/o Fe_2O_3 en su superficie. Por lo anterior, la adsorción de EIPTC se ve más favorecida en la superficie de enargita que en la de calcopirita, lo cual le da un carácter más hidrofóbico.

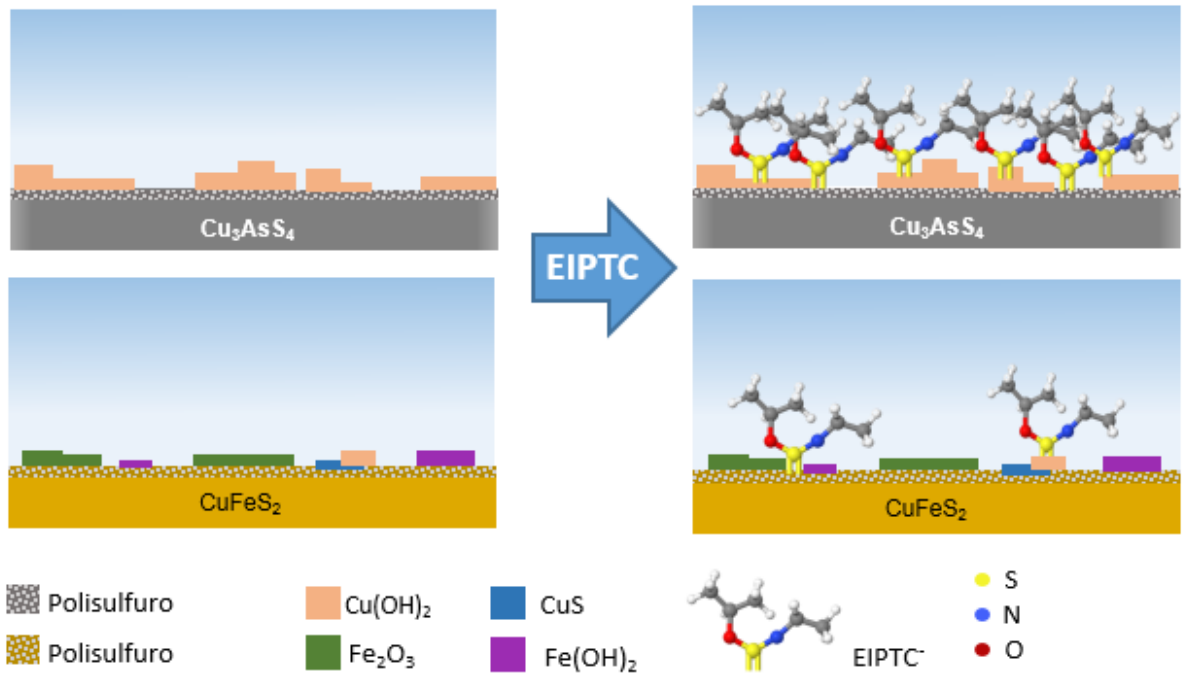
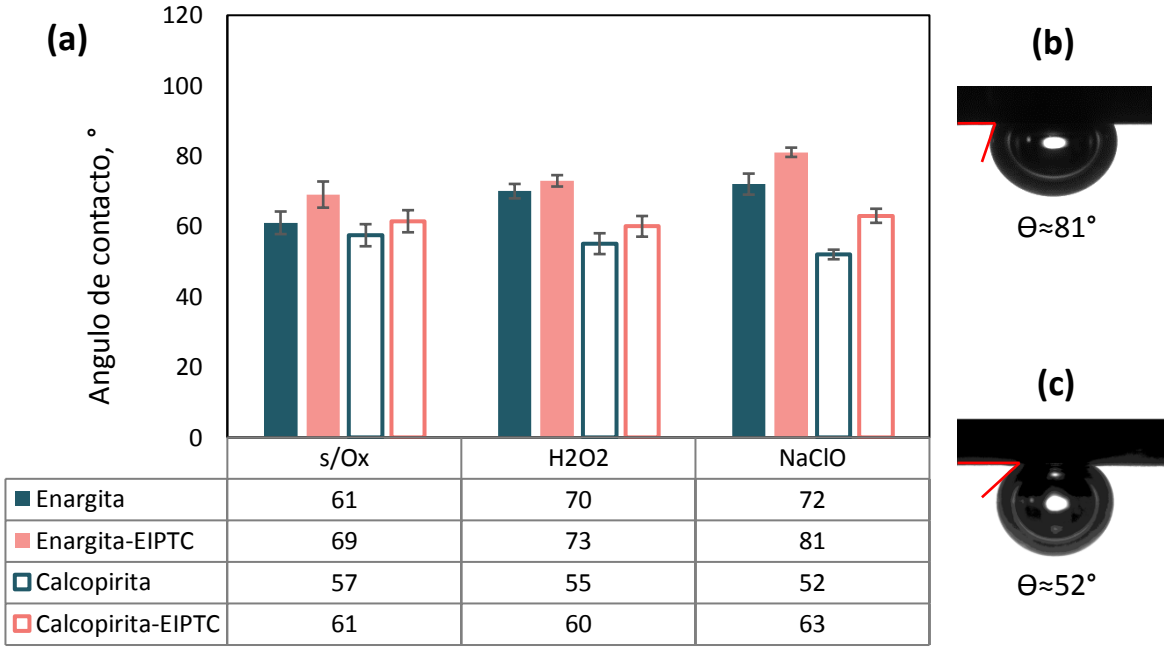


Figura 55. Representación esquemática de la adsorción del colector EIPTC en superficie oxidada de enargita y calcopirita por el agente oxidante NaClO a pH 10.

6.3 Pruebas de ángulo de contacto

El comportamiento de la hidrofobicidad de enargita y calcopirita promovida por el colector EIPTC e influenciada por la adición de los agentes oxidantes H_2O_2 y NaClO en medio alcalino, se cuantificó a través de mediciones de ángulo de contacto (Θ) a través del método de la burbuja cautiva, donde las condiciones para la medición se aproximan más a lo que se genera en la celda de flotación. Para estas mediciones, se reporta el ángulo (Θ) de la interface líquido-sólido. El carácter hidrofóbico de la superficie se estableció de la siguiente manera, hidrofílico (Θ < 90°), hidrofóbico (Θ > 90°) (Yuehua y Randall, 2013).

Al analizar los resultados de la Figura 56, se puede observar que los Θ generados por la interfase líquido-calcopirita son menores a 65°, sin y con acondicionamiento de EIPTC (Figura 56 a),. Lo anterior, indica una mayor mojabilidad de calcopirita antes y después del pretratamiento con los agentes oxidantes a pH 10.



	s/Ox	H2O2	NaClO
Enargita	61	70	72
Enargita-EIPTC	69	73	81
Calcopirita	57	55	52
Calcopirita-EIPTC	61	60	63

Figura 56. a) Medidas de ángulo de contacto de enargita y calcopirita en presencia y ausencia de agentes oxidantes y colector EIPTC, b) ángulo de contacto de enargita oxidada con NaClO y EIPTC, C) ángulo de contacto de calcopirita oxidada con NaClO y EIPTC.

Como se puede observar en la Figura 56a el ángulo de contacto en enargita incrementa a medida que se incrementa el potencial de acuerdo con el agente oxidante aplicado, lo que sugiere que la oxidación de la superficie estaría generando una mayor hidrofobicidad de enargita por una mayor adsorción del colector EIPTC cuando es preoxidada por NaClO (Figura 56b), lo que es promovido por una mayor abundancia de $Cu(OH)_2$ en su superficie, contrario a la calcopirita que bajo las mismas condiciones su superficie se vuelve más hidrofilica (Figura 56c). Estos resultados están en línea con los estudios de adsorción, donde los resultados mostraron que hay una mayor adsorción de colector en enargita que en calcopirita en ausencia y presencia H_2O_2 y NaClO. Por lo que, en línea con el análisis electroquímico, esta adsorción genera una pasivación de las reacciones de oxidación subsecuentes.

De acuerdo con las cinéticas de adsorción, la adsorción de EIPTC en enargita y calcopirita en todos los casos de estudio se da por adsorción química en una superficie heterogénea, en superficies sólidas lisas, pero químicamente heterogéneas, el Θ experimental no es necesariamente igual al ángulo de equilibrio termodinámico, sin embargo, se puede esperar que sea una buena aproximación (Chau y col., 2009).

6.4 Pruebas de Microflotación

La Figura 57 muestra los resultados de las pruebas de microflotación donde se utilizó una oxidación de 3 min con los agentes oxidantes estudiados. El acondicionamiento con colector se realizó durante 10 min con solución 1×10^{-4} M EIPTC debido a que en las pruebas de adsorción fue el tiempo necesario para que la enargita alcanzara el equilibrio y es un tiempo adecuado a los tiempos de acondicionamiento en la flotación industrial.

Los datos muestran diferencia en la recuperación de enargita y calcopirita, lo que concuerda con los estudios de adsorción donde se encontró una mayor adsorción del colector en la superficie de enargita. De acuerdo con estos resultados el H_2O_2 y el NaClO presentan una respuesta similar, logrando recuperaciones mayores a 80% de enargita y menores a 25% de calcopirita. Esto confirma su eficiencia para modificar la superficie de enargita y favorecer una flotación selectiva. Sin embargo, es necesario validar estos resultados con muestras de mineral de mena, donde el H_2O_2 al ser un agente oxidante menos estable en medio alcalino, podría no tener la capacidad de generar la misma oxidación en la superficie de los minerales.

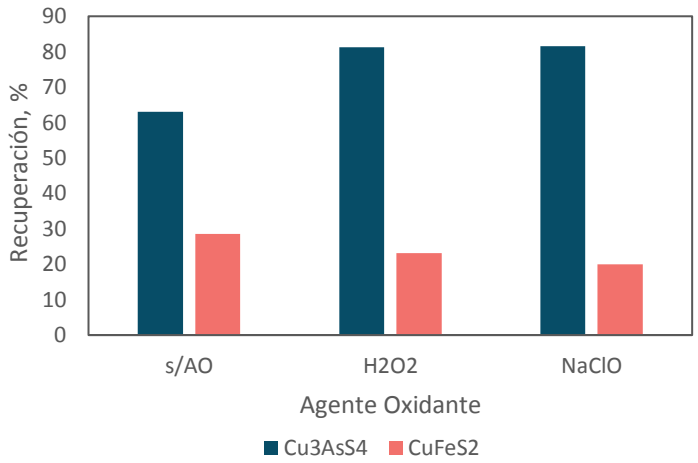


Figura 57. Recuperación de enargita y calcopirita con y sin preoxidar. 10 min de oxidación; [agente oxidante] = 0.003 M; 10 min de acondicionamiento con colector; [EIPTC] = 1×10^{-4} M; 1 min de flotación.

En estudios de flotación de enargita, con una alta eficiencia en recuperación (Tabla 2) se ha utilizado al NaClO como agente oxidante para el control de potencial de pulpa, pero en todos los casos, en combinación con el uso de colectores xantato. De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio se puede inferir que las recuperaciones de enargita a potenciales como los mostrados en la Tabla 4, no son derivados de una mayor capacidad de oxidación de la superficie de estos minerales, sino de la adsorción del colector que se está llevando a cabo en la superficie oxidada. De acuerdo con esto, la enargita no está adquiriendo una mayor hidrofobicidad que la calcopirita por ser más resistente a la oxidación, sino porque la superficie oxidada de enargita promueve una mayor adsorción del colector. Este comportamiento, permite al mineral adherirse a la burbuja de aire rápidamente a diferencia de la calcopirita, que se oxida a potenciales más bajos que la enargita, provocando que su superficie oxidada no permita que el colector se adsorba en ella al mismo nivel que la enargita.

Al comparar los resultados del % de recuperación de los minerales en las microflotaciones con los resultados de las mediciones de θ, se puede observar que en el caso de la calcopirita dónde los valores de θ son menores que en enargita, se esperaría obtener una menor recuperación en la flotación debido a que θ más cercanos a 0° indican una mayor mojabilidad. Sin embargo, se ha reportado que es difícil obtener significado y valores de ángulos de contacto reproducibles

de muestras reales, debido a su sensibilidad a una variedad de factores que influyen como la rugosidad de la superficie, heterogeneidad, tamaño de partícula y forma de partícula. Se han utilizado ecuaciones como la de Wenzel y Cassie para tener en cuenta la rugosidad y heterogeneidad de las superficies reales, pero recientemente se ha revelado que son aplicables sólo en determinadas condiciones. Por lo tanto, se sugiere que la clave para comprender los fenómenos de mojabilidad de superficies reales probablemente no esté en tratar de ajustar los datos experimentales a modelos idealizados, sino en examinar la naturaleza detallada de las superficies y caracterizar las superficies a la escala más pequeña posible, donde los supuestos son mínimos (Yehua y Randall, 2007).

En flotación, la derivación de un modelo robusto que funcione para diferentes condiciones, composiciones minerales y escalas es aún un desafío. Hasta ahora, no existe una correlación cuantitativa absoluta del ángulo de contacto con la recuperación de los minerales en flotación.

Capítulo VII

Flotación selectiva de enargita en mineral de mena

7.1 Caracterización de mineral de mena

La composición química del mineral de cabeza para las pruebas de flotación selectiva de Cu-As se presenta en la Tabla 18, donde se puede observar contenidos de As y Sb que indican la posible presencia de una sulfosal en la muestra seleccionada.

Tabla 18. Composición química de mineral de cabeza

Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	Mo
%	%	%	%	%	%	%
0.668	0.070	0.207	1.820	0.043	0.018	0.036

El análisis de difracción de Rayos X muestra que la matriz está compuesta principalmente por cuarzo, sanidina, moscovita, caolinita y albita. Otros minerales identificados fueron calcopirita y pirita. El espectro de difracción obtenido se muestra en la Figura 58.

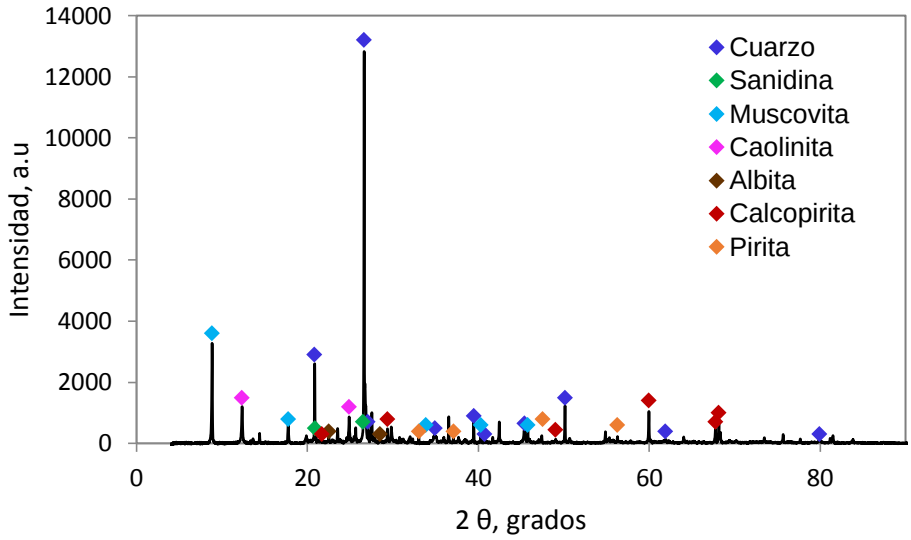


Figura 58. Espectro de DRX de mineral de cabeza.

7.2 Determinación del tiempo de molienda

Se realizó una cinética de molienda para el mineral de mena con el objetivo de determinar el tiempo de molienda necesario para obtener el tamaño de partícula de liberación establecido en el esquema de flotación Bulk P80 -75 µm (malla 200). El análisis granulométrico se muestra en la Figura 59, la cual presenta el porciento acumulado (-) para cada tiempo de molienda.

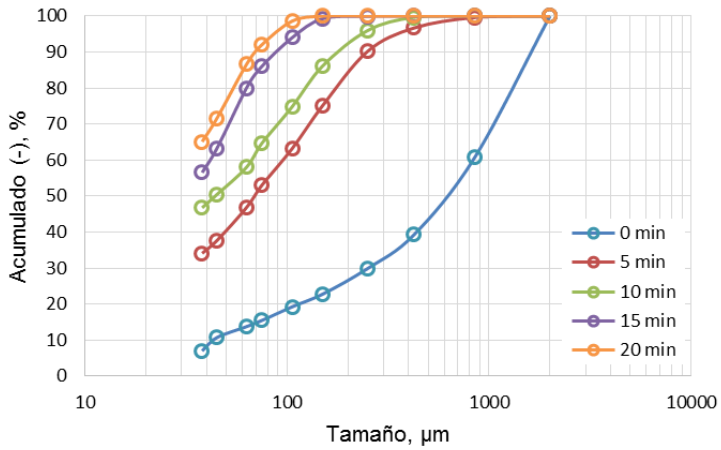


Figura 59. Cinética de molienda de muestra de cabeza de mineral de cobre.

Para estimar el tiempo necesario de molienda se realizó un ajuste cuadrático con los valores de P_{80} resultantes para los tiempos de molienda aplicados. De acuerdo con la Figura 60; la ecuación obtenida mostró un buen ajuste (R^2= 0.9946), dando como resultado un tiempo de molienda de 14 min para obtener un P_{80} de 75 µm.

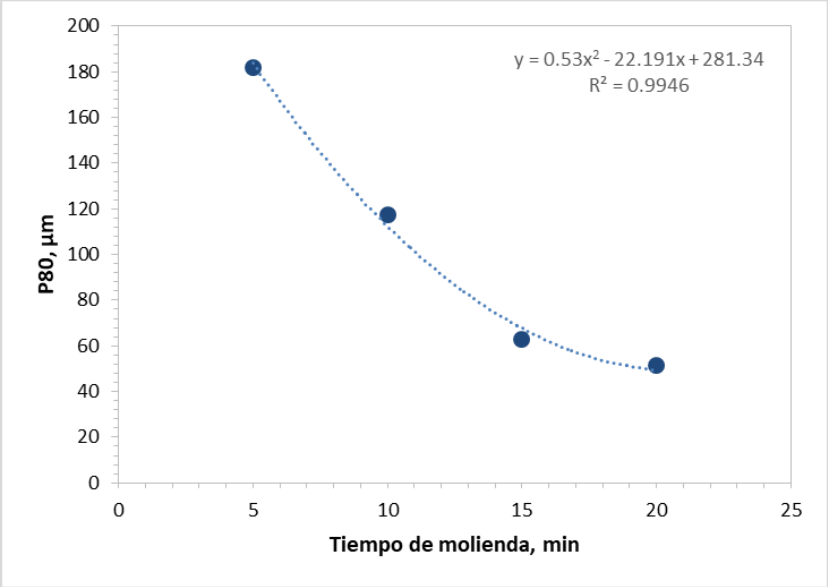


Figura 60. Ajuste de modelo de segundo orden para calcular el tiempo de molienda.

7.3 Flotación Bulk Cu-As

Para obtener un concentrado Bulk Cu-As con una alta recuperación y grado, se optimizó el esquema de flotación usado en la Unidad Buenavista del Cobre como se muestra en la Figura 61. De acuerdo al esquema de flotación, los experimentos se realizaron en tres etapas de flotación después de la molienda, en la etapa primaria (Primario Cu-As) después de agregar los reactivos se acondicionó durante 1 min y se flotó por 5 min, , en la segunda etapa (Agotativo Cu-As) se agregó colector, se acondicionó por 1 min y se flotó por 2 min y finalmente una etapa de limpias donde el concentrado obtenido en las etapas anteriores, se flotó por 5 min (Limpia 1) y el concentrado obtenido de esa limpia se flotó por 3 min (Limpia 2) para obtener finalmente el concentrado Cu-As.

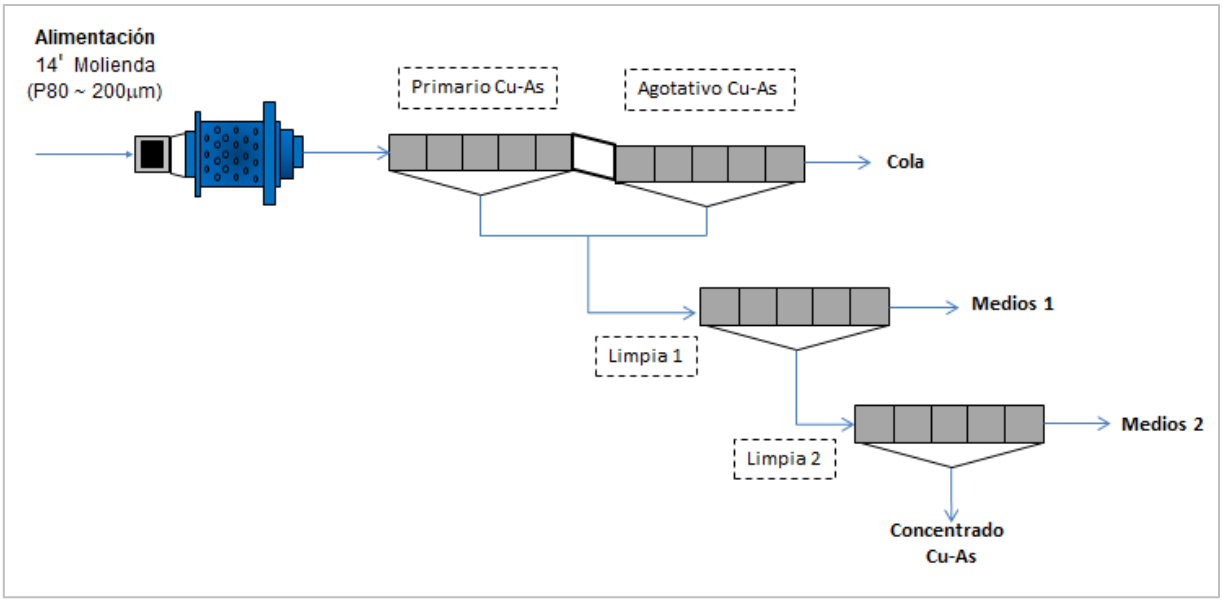


Figura 61. Esquema de operación para la obtención del concentrado Cu-As.

La Tabla 19 muestra el balance metalúrgico de flotación, en donde se puede observar que en el concentrado primario de sulfuros se obtuvo una recuperación de Cu y As arriba del 85%, que se incrementó al 90 % con las limpias (medios 1 y 2). Se observa además que en el caso del Pb se recuperó un 60% en el concentrado, sin embargo, en el caso del Fe se logró eliminar el 61.43%.

Tabla 19. Balance metalúrgico de flotación Bulk Cu-As

PRODUCTO	Peso	Ensayes							Distribución						
		Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	Mo	Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Concentrado	2.7	22.37	1.49	4.86	18.96	1.36	0.36	1.29	87.59	60.50	62.62	26.16	85.99	51.19	19.04
Medios 1	1.3	1.40	0.09	0.26	3.60	0.10	0.22	0.01	2.75	1.84	1.71	2.50	3.11	15.72	21.00
Medios 2	0.3	7.58	0.22	1.34	11.89	0.63	0.16	0.37	3.01	0.93	1.75	1.67	4.06	2.31	14.18
Cola	95.7	0.05	0.03	0.07	1.40	0.00	0.01	0.00	6.64	36.73	33.92	69.68	6.84	30.77	45.78
Total	100	0.68	0.07	0.21	1.92	0.04	0.02	0.04	100	100	100	100	100	100	100

Para eliminar los restos de residuos de los reactivos de flotación usados en la flotación bulk, el concentrado fue sometido a un lavado con acetona grado reactivo a temperatura ambiente.

7.4 Composición química y mineralógica del concentrado bulk Cu-As

7.4.1. Composición química de mineral de cabeza

La Tabla 20 presenta la composición química del concentrado bulk Cu-As que es la muestra que se obtuvo para las pruebas de flotación selectiva de Cu- As.

Tabla 20. Ley de mineral de cabeza

Cu	Pb	Zn	Fe	As	Sb	Mo
%	%	%	%	%	%	%
22.80	1.49	4.85	18.89	1.37	0.38	1.26

7.4.2. Caracterización mineralógica del mineral de cabeza Cu-As.

De acuerdo a los resultados del análisis de difracción de Rayos X (Figura 62) el concentrado bulk está compuesto por calcopirita y como sulfosales de Cu tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) y tetraedrita ($(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$), además de esfalerita (ZnS), molibdenita (MoS_2), galena (PbS) y pirita (FeS_2) y muscovita como mineral de ganga. Como se puede observar no se detectó presencia de enargita, pese a que se esperaba contenido de este mineral, tomando como base otros reportes de muestras de depósitos similares (Bruce y col., 2012).

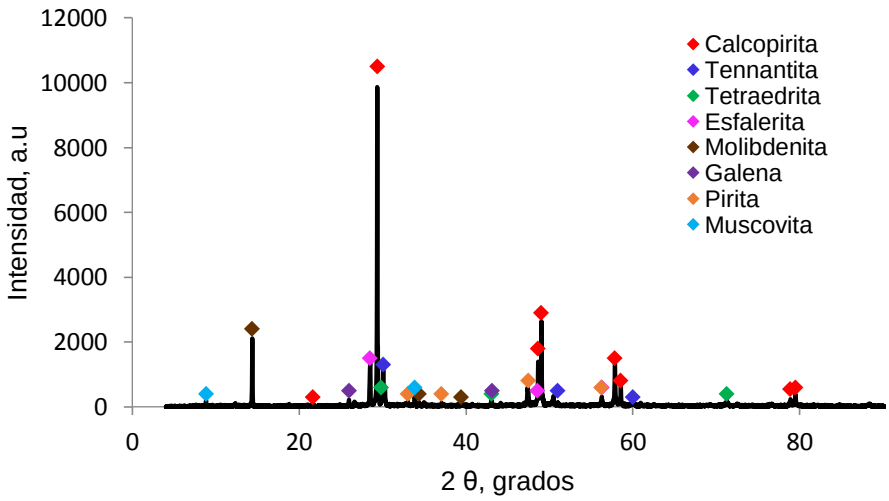


Figura 62. Espectro de DRX del concentrado bulk Cu-As.

La identificación de especies menores, así como sus asociaciones se realizó por microscopia óptica y MEB. En la Figura 63 obtenida por microscopia óptica, se puede observar la presencia principalmente de calcopirita, calcocita, bornita, esfalerita, pirita y ganga. Las partículas de calcopirita se encuentran mayormente libres y se identifican por su color amarillo latón con una textura rugosa, la calcocita tienen un color azul y su superficie es lisa, la bornita se puede identificar por su color marrón y la pirita presenta un color amarillo más tenue, superficie lisa y con bordes más rectos que los de la calcopirita, la molibdenita tiene un color plateado y con ligeras líneas que pasan a lo largo de la superficie (clivaje).

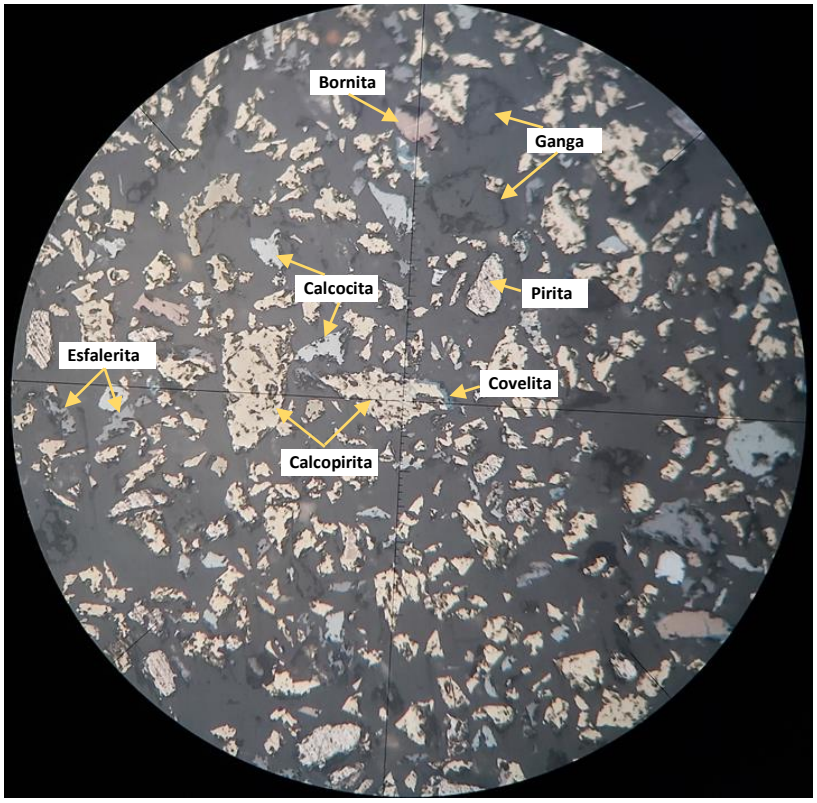


Figura 63. Fotografía de muestra de concentrado bulk obtenida con microscopio óptico Leica, donde se observan partículas de: calcopirita, bornita, calcocita, covelita, esfalerita y pirita.

Como se puede observar en la Figura 64 la muestra presenta asociaciones binarias entre los minerales de calcopirita, calcocita, pero también se pudieron identificar algunas partículas con asociaciones terciarias entre los sulfuros de Cu con pirita.

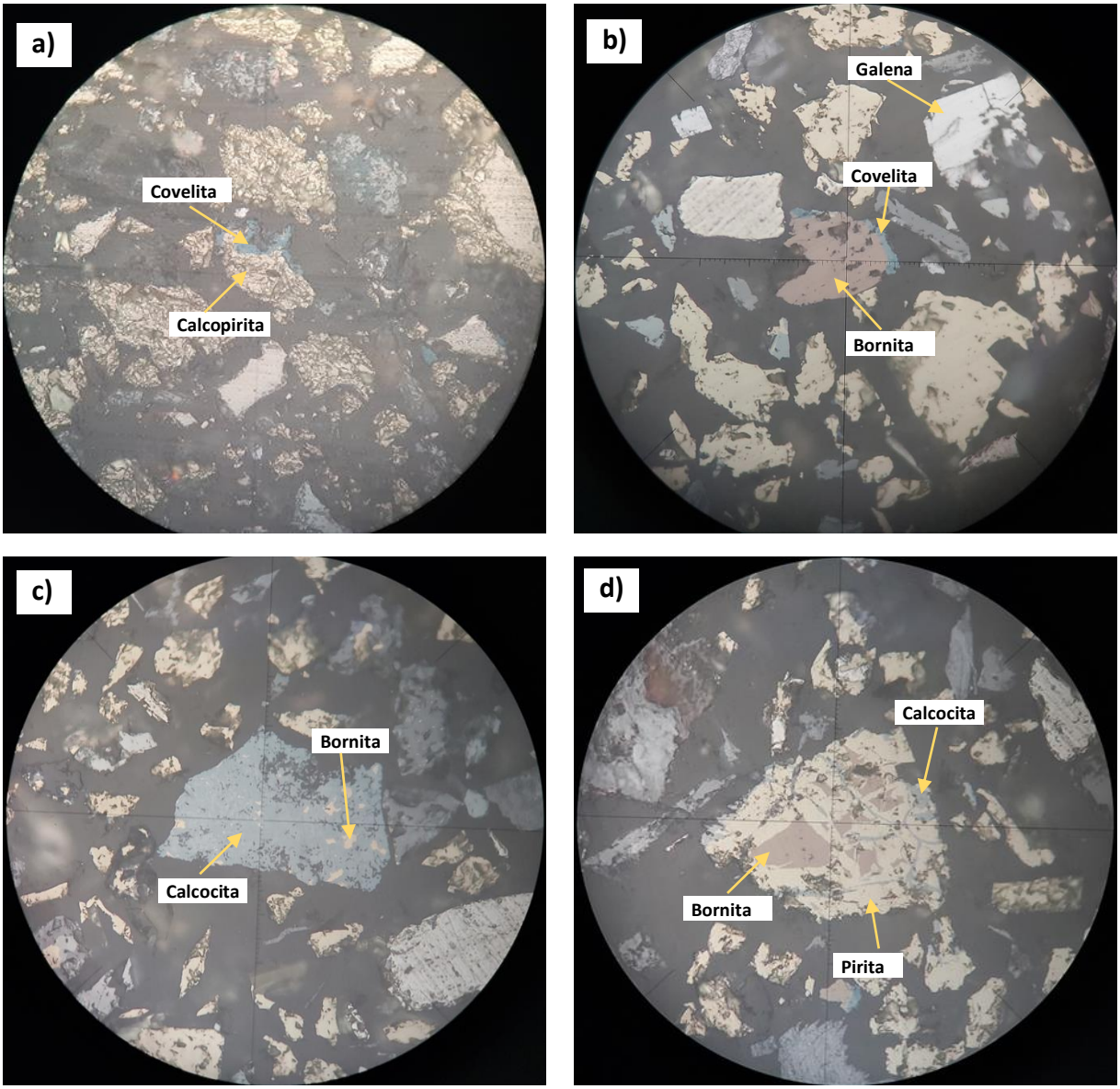
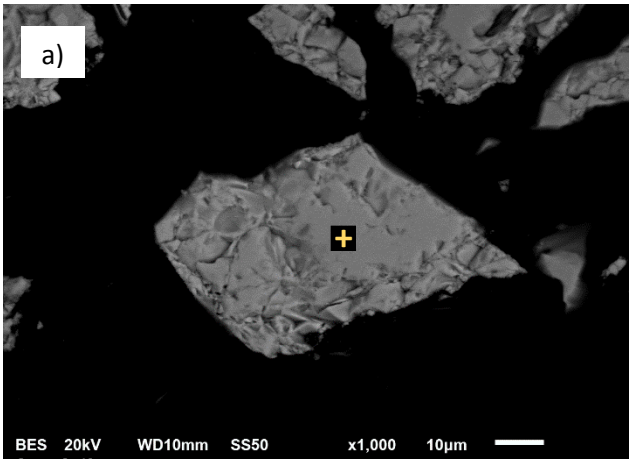
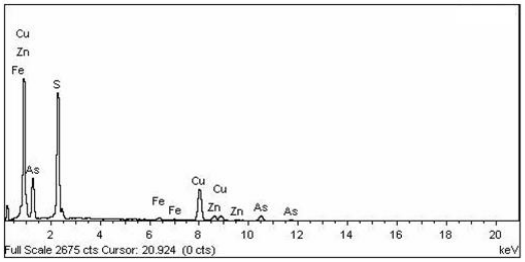


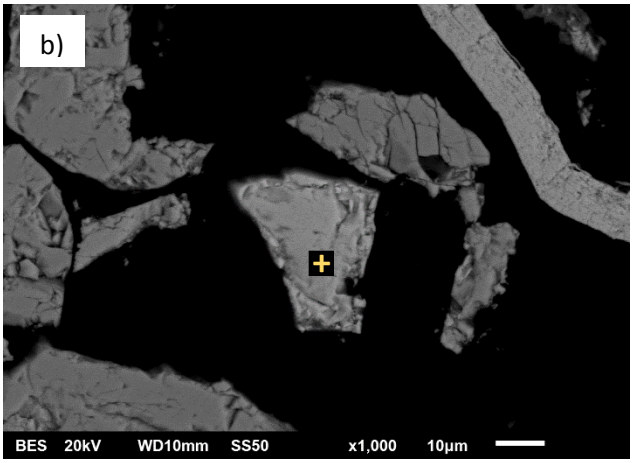
Figura 64. Fotografías de muestra de concentrado bulk Cu-As obtenida con microscopio óptico Leica, donde se observan partículas en asociación binaria de a) calcopirita-calcocita, b) bornita-calcocita y y asociaciones terciarias de c) calcocita-calcopirita-bornita y d) pirita-bornita-calcocita.

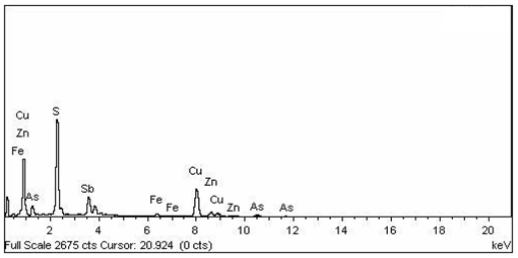
Los resultados obtenidos con el MEB mediante el detector de imagen BSE confirmaron la presencia de sulfosales de Cu en la muestra (Figura 65), que coinciden con las analizadas por DRX de acuerdo con su composición más cercana a tennantita y tetraedrita, aunque la tennantita presenta Fe en su estructura, en el caso de la tetraedrita presenta un alto contenido de As.





Elemento	*%Peso*
S	*29.51*
Fe	*1.50*
Cu	*40.57*
Zn	*7.12*
As	*21.5*





Elemento	*%Peso*
S	*26.51*
Fe	*1.50*
Cu	*40.57*
Zn	*7.00*
As	*6.99*
Sb	*17.62*

Figura 65. Fotografías de muestra de sulfosales de Cu en muestra de cabeza de a)tennantita y b) tetraedrita

7.4.3 Análisis textural de sulfosales de Cu

En la Figura 66 se presenta una imagen panorámica de la muestra y el mapeo de partículas de Cu (rojo), Fe (verde) y As (azul) en dicha imagen. Como se puede observar en la Figura 66 b las partículas en color rojo y verde corresponden principalmente a calcopirita que se encuentran mayormente libres y algunas a bornita, las rojas a sulfuros de cobre secundarios, las verdes a pirita, las azules a las sulfosales de Cu que se encuentran libres a tamaños promedio de 10 µm y asociadas con calcopirita, pirita y ganga. Las partículas color gris claro corresponden a la esfalerita, la gris oscuro a la ganga y las blancas brillantes a la galena.

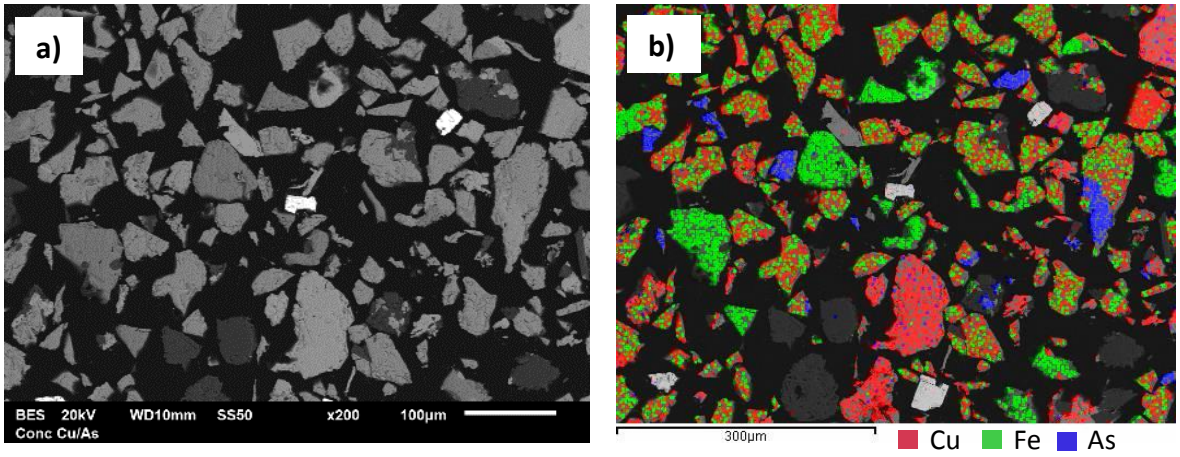


Figura 66. Fotomicrografías de (a) imagen panorámica y (b) mapeo de partículas de Cu, Fe y As en muestra de concentrado bulk.

En la figura 67 se pueden observar las asociaciones más representativas en las que se encuentran las sulfosales de cobre con sulfuros de cobre y minerales de ganga. También se puede observar una partícula de 50 µm que presenta asociación compleja formada por calcopirita y ganga en asociación simple y una inclusión de sulfosal.

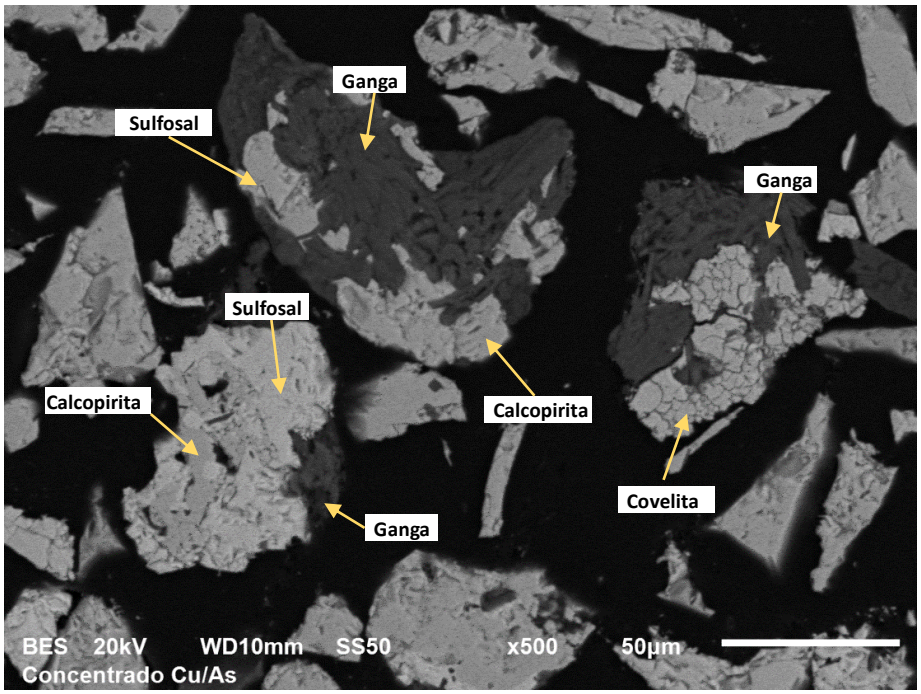


Figura 67. Fotomicrografía de partículas con asociaciones entre sulfuros de cobre, sulfosales y ganga.

Un conteo de partículas permitió determinar que las sulfosales de Cu se encuentran 70% libres en tamaños promedio 20 µm y el restante 30% asociado a calcopirita, pirita y ganga, lo que es típico de su mineralogía, ya que normalmente aparece en yacimientos hidrotermales formados a bajas temperaturas o epitermales de baja sulfuración (Hurbult y Klein, 1992, Camprubí y Albinson; 2006). En la Figura 68 se presentan partículas de asociaciones más comunes presentes en la muestra

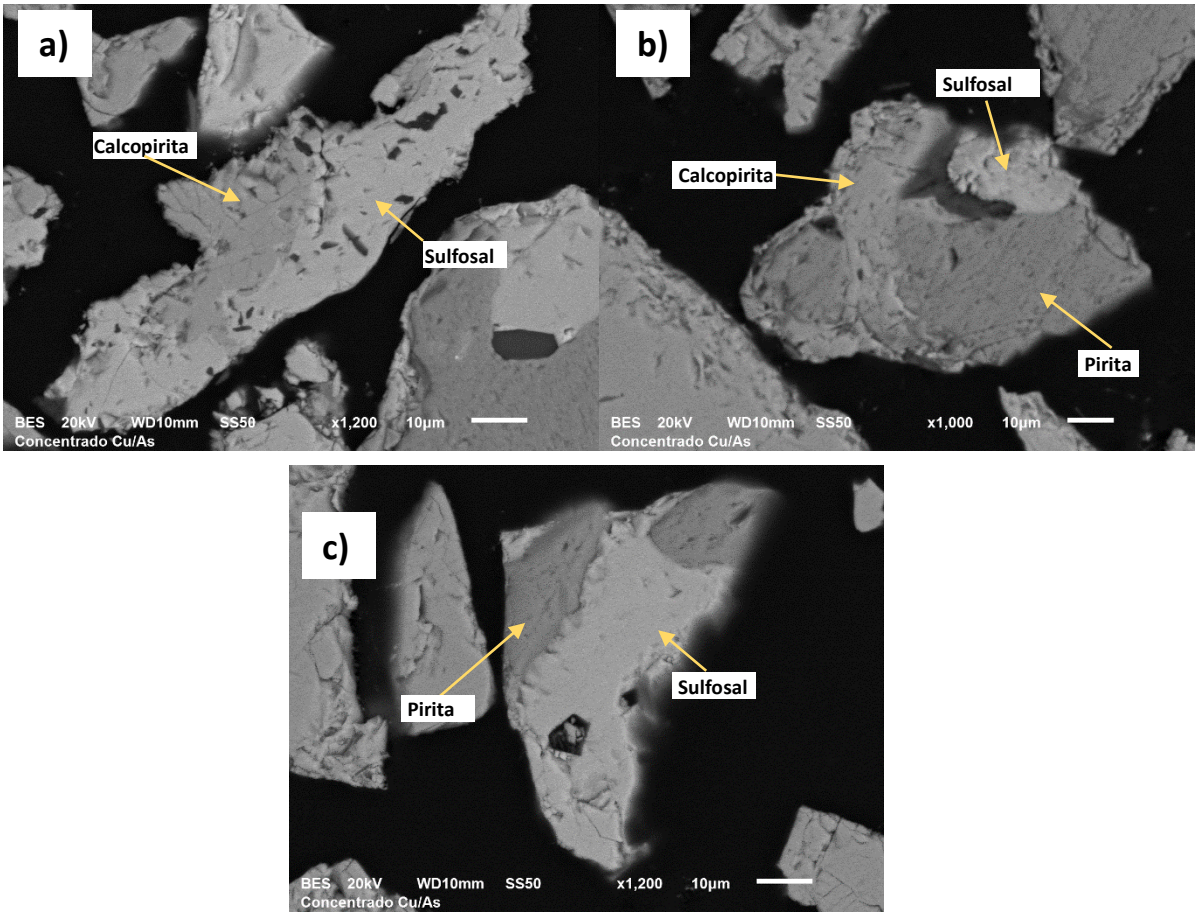


Figura 68. Fotomicrografías de partículas con asociaciones entre sulfosales de Cu con calcopirita y pirita.

7.4.4 Reconstrucción mineralógica

Con base a los análisis químicos, a la identificación y cuantificación de los minerales presentes en la muestra por microscopía óptica y MEB, se realizó la reconstrucción mineralógica que incluye todas las especies presentes en la muestra. Los resultados se presentan en la Tabla 21 en orden de

abundancia de acuerdo con el tipo de mineral. La información del balance para la reconstrucción se presenta en el Apéndice C.

Tabla 21. Composición mineralógica de la muestra de cabeza

Clasificación	Mineral	Formula	% Peso
Sulfuros de Cu primarios	Calcopirita	$CuFeS_2$	46.92
	Bornita	Cu_5FeS_4	1.35
Sulfuros de Cu secundarios	Calcocita	Cu_2S	1.71
	Covelita	CuS	1.37
Sulfosales de Cu	Tennantita	$(Cu,Fe,Zn)_{12}As_4S_{13}$	7.42
	Tetraedrita	$Cu_6[Cu_4(Fe,Zn,As)_2]Sb_4S_{13}$	2.95
Otros sulfuros	Esfalerita	ZnS	6.36
	Pirita	FeS	9.28
	Galena	PbS	1.72
	Molibdenita	MoS	2.1
Ganga	Muscovita y cuarzo		18.81
		Total	100.00

En el caso de los sulfuros de cobre se pudo observar en su composición mostrada en la Figura 65 que son fases de tennantita -tetrahedrita con Fe y Zn en su estructura, lo que es típico de estos minerales ya que, aunque su elemento principal es el Cu, el Fe siempre está presente en 1 a 13% y el Zn hasta un 8% (Johnson and col., 1988; Hurbult y Klein, 1992)

7.5. Pruebas de flotación selectiva de sulfosales de Cu de sulfuros de Cu.

Como se puede observar en la composición mineralógica presentada en la Tabla 23, los sulfuros de cobre presentes en la muestra en orden de abundancia son, calcopirita, calcocita, covelita y bornita. Sin embargo, las especies presentes como sulfosales de Cu son fases de tennantita y tetraedrita. Aunque la muestra no contiene enargita, dada la dificultad de contar con otra muestra, se decidió hacer una extensión de los resultados obtenidos con la muestra masiva de enargita, ya que de acuerdo con un análisis del diagrama Eh-pH (Gow, 2015), se puede inferir que las fases de tennantita y tetraedrita pueden seguir el mismo mecanismo de oxidación propuesto para enargita.

Por lo que, se realizaron pruebas de flotación para validar la eficiencia de los agentes oxidantes H_2O_2 y NaClO en conjunto con el colector EIPTC para una separación selectiva de las sulfosales de Cu presentes en la muestra problema.

7.5.1. Variables y resultados de flotación

En la Tabla 22 se muestran las variables evaluadas en las pruebas de microflotación, además de los resultados obtenidos en forma recuperación de los elementos químicos analizados. Los balances metalúrgicos de cada prueba se incluyen en el Apéndice D.

Sin embargo, para realizar un análisis de selectividad entre las sulfosales y los sulfuros de Cu, es necesario conocer la recuperación por especie mineral, por lo que, en la Tabla 23 se presentan la recuperación obtenida de los minerales de interés de las pruebas presentadas en la Tabla 22.

De acuerdo con la Tabla 23 se puede observar que la mayor recuperación de sulfosales fue de 78.01 % y se pudo alcanzar en la muestra preoxidada con NaClO en combinación con el colector EIPTC en medio buffer, con estas mismas condiciones pero usando cal para acondicionar el pH 10, la recuperación de NaClO disminuyo a 64.51 % y la selectividad disminuyo también.

Tabla 22. Variables usadas en las pruebas de flotación selectiva a pH 10 y resultados de recuperación por elemento.

No. Prueba	Medio	Agente Oxidante	[EIPTC], M	Cu, %	Pb, %	Zn, %	Fe, %	As, %	Sb, %
1	Buffer	s/AO	0	33.22	28.35	71.08	33.36	38.25	49.49
2	Buffer	H_2O_2	0	23.06	24.63	55.44	23.59	43.74	59.21
3	Buffer	NaClO	0	22.57	11.83	24.93	26.84	44.81	60.33
4	Buffer	s/AO	$1x10^{-4}$	38.81	18.34	56.08	25.89	58.01	58.99
5	Buffer	H_2O_2	$1x10^{-4}$	27.31	21.19	27.49	24.69	34.10	40.25
6	Buffer	NaClO	$1x10^{-4}$	33.54	18.77	18.07	22.58	62.71	60.22
7	CaO	s/AO	0	19.37	6.98	35.84	21.11	26.57	31.79
8	CaO	H_2O_2	0	19.95	14.67	26.97	20.43	32.23	50.41
9	CaO	NaClO	0	19.03	11.97	21.18	17.63	36.45	38.46
10	CaO	s/AO	$1x10^{-4}$	22.81	6.06	27.75	24.10	37.58	32.81
11	CaO	H_2O_2	$1x10^{-4}$	25.18	19.99	37.78	15.78	43.43	35.28
12	CaO	NaClO	$1x10^{-4}$	36.69	29.80	47.56	35.95	51.18	56.40

Tabla 23. Recuperación de minerales en pruebas de flotación a pH 10.

Minerales	Recuperación, %											
	Buffer						CaO					
	s/EIPTC			c/EIPTC			s/EIPTC			c/EIPTC		
	s/AO	H_2O_2	NaClO	s/AO	H_2O_2	NaClO	s/AO	H_2O_2	NaClO	s/AO	H_2O_2	NaClO
Sulfuros de Cu	35.23	19.90	18.11	38.67	24.56	25.41	16.77	15.36	14.20	19.77	16.57	31.84
Sulfosales	49.95	57.86	60.46	70.46	53.68	78.01	34.04	44.65	45.52	44.84	49.76	64.51
Galena	27.91	21.51	9.88	15.70	20.93	15.70	6.98	14.53	12.21	5.81	16.86	29.65
Pirita	11.31	15.95	25.54	0.65	24.14	1.83	16.38	37.28	28.66	39.22	20.91	29.20
Esfalerita	74.53	37.11	13.52	52.67	25.16	9.75	24.21	24.53	17.92	23.74	21.54	30.03

7.5.2. Efecto de los agentes oxidantes en la flotación de sulfosales de Cu

En la Figura 69 se presenta el % de recuperación de los sulfuros contenidos en el concentrado de flotación en ausencia y presencia de los agentes oxidantes H_2O_2 y NaClO. Como se puede observar en la gráfica hubo una mayor recuperación de sulfosales en presencia de los agentes oxidantes, siendo el NaClO el que alcanza una mayor eficiencia de selectividad entre estas especies, con una recuperación del 60 % de sulfosales y 18 % de sulfuros de Cu, esto demuestra la fuerte dependencia de las sulfosales de Cu del potencial para ser flotadas y promover la selectividad de los sulfuros de Cu (Menacho y col., 1993; Yen y Tajadod, 2000; Kantar, 2002; Guo y Yen, 2005; Senior y., 2006; Bruckard y col., 2010; Haga y col., 2012a, 2012b). En el caso de la galena y esfalerita, se puede observar el efecto depresor que lograron los agentes oxidantes ya que acondicionando con NaClO se deprimió más del 70 % de ambas especies, pero en el caso de la pirita la adición de los agentes oxidantes incremento la recuperación hasta un 10 %, sin embargo, en todos los casos su recuperación fue menor del 30%.

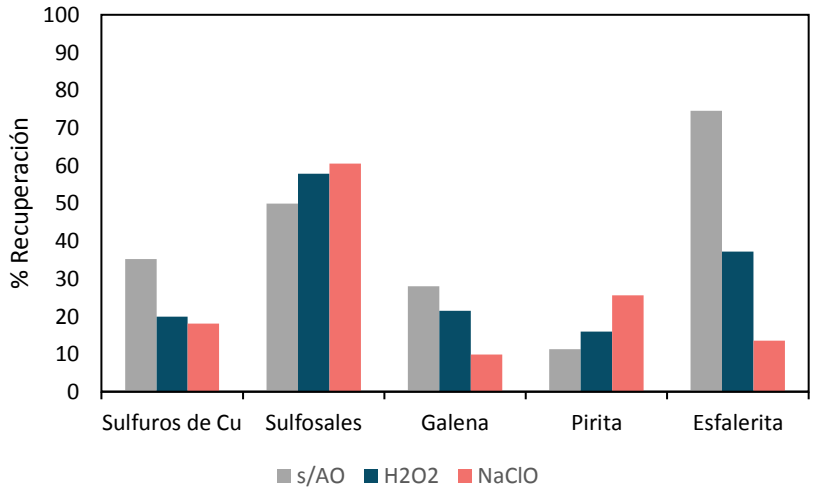


Figura 69. Recuperación de minerales de interés por flotación en ausencia y presencia de agente oxidantes.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 70 el efecto del potencial impuesto a través de los agentes oxidantes H_2O_2 y NaClO, no solo incrementa la recuperación de las sulfosales, sino que también deprime los sulfuros de Cu, esto está en línea con los resultados electroquímicos, ya que de acuerdo a la ecuación 18 en la superficie de la calcopirita se estarían

produciendo Fe_2O_3, que estaría deprimiendo esta especie mineral que es la más abundante de los sulfuros de Cu.

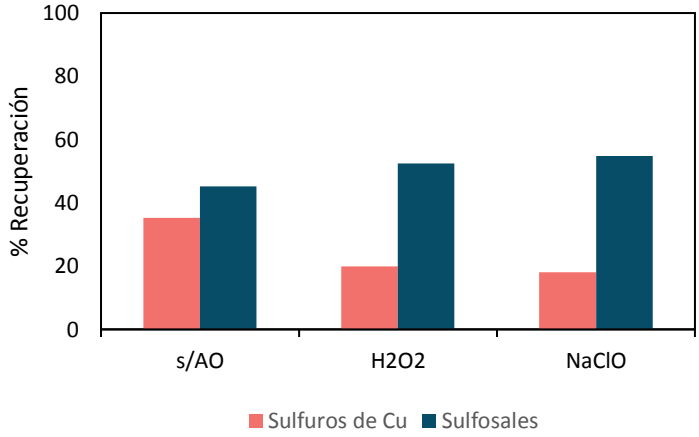


Figura 70. Selectividad de sulfosales de sulfuros de Cu en ausencia y presencia de agentes oxidantes.

7.5.3. Efecto del colector EIPTC

De acuerdo a la Figura 71 el % de recuperación de las sulfosales preoxidadas con NaClO en presencia de EIPTC fue de 71 %, logrando una mayor selectividad que en ausencia del colector (Figura 70), donde solo se alcanzó una recuperación del 55 %, contrario a esto, en el caso de la interacción H_2O_2-EIPTC la recuperación de sulfosales disminuyo drásticamente, por lo que hubo una mayor recuperación de sulfosales en ausencia de agente oxidante. Por otro lado, con la interación NaClO- EIPTC las especies de galena y esfalerita tuvieron bajas recuperaciones y en el caso de la pirita se logró deprimir el 98 % lo que indica que además de la alta selectividad de sulfosales alcanzada con el uso del NaClO y la adición del colector EIPTC, se estaría logrando un concentrado más limpio.

La baja recuperación de las sulfosales con la interacción H_2O_2–EIPTC concuerda con los resultados de adsorción del colector EIPTC, donde se reportó una menor adsorción de EIPTC en la superficie oxidada con H_2O_2, que de acuerdo con los estudios electroquímicos se infiere es efecto de la presencia de O_2 en la superficie de la sulfosal de Cu, producto de la descomposición del H_2O_2. Sin embargo, contrasta con los resultados obtenidos en microflotaciones con muestras de mineral puro, donde la enargita acondicionada con H_2O_2

alcanzó una recuperación cercana a la obtenida con NaClO, que fue del 80% aproximadamente. Mientras que, en el caso de las sulfosales contenidas en mineral de mena solo alcanzo un 52% de recuperación, pese a que la recuperación de sulfuros de Cu, sigue la misma tendencia que en muestras puras obteniendo recuperaciones de menos del 30%.

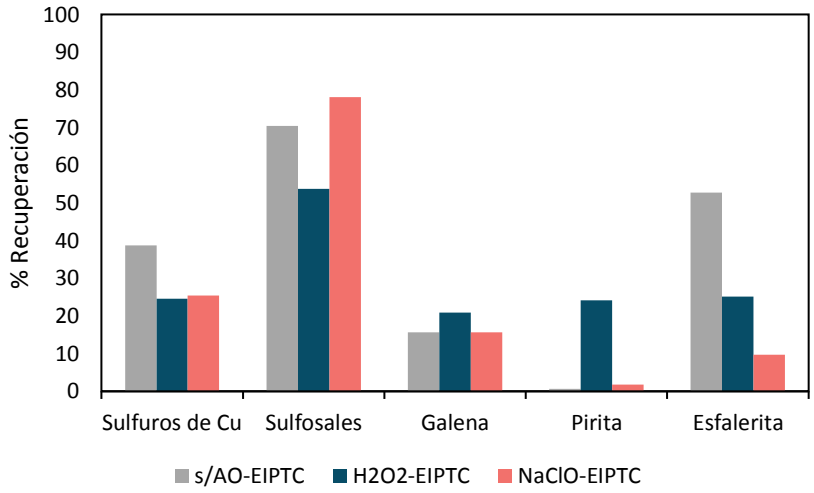


Figura 71. Recuperación por flotación de minerales de interés en ausencia y presencia de agente oxidantes con el colector EIPTC.

7.5.4. Efecto del modificador de pH

En el proceso de flotación de sulfuros a nivel laboratorio e industrial el hidróxido de sodio (NaOH) y la cal (en forma de óxido de calcio, CaO, o hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$) son los modificadores de pH de pulpa más utilizados. Aunque la cal es realmente el reactivo preferido debido principalmente a su bajo costo y fácil adquisición (Jhon y col., 2020).

Por lo anterior se realizaron estudios de flotación usando cal como modificador de pH para tener un resultado más cercano a lo que se pudiera esperar en planta aplicando las condiciones que se establecieron para lograr una mayor selectividad de sulfosales de Cu, ya que los reactivos modificadores no solo reaccionan con las superficies minerales, sino también con el colector y otros iones que se pueden encontrar en la pulpa de flotación, dando como resultado una respuesta de flotación diferente (Bulatovic, 2007).

En la Figura 72 se presenta el % de recuperación de los sulfuros flotados a pH 10 utilizando una solución buffer (Borato/NaOH) y su recuperación cuando se utilizó cal para acondicionar ese pH. Como se puede observar en el caso de las sulfosales de Cu la recuperación decae en todos los casos hasta un 15%, lo que genera que la selectividad disminuya también ya que los sulfuros de Cu tienen una recuperación muy similar acondicionando con ambos reactivos. En el caso de la galena, acondicionar con cal genera un efecto depresor, logrando deprimir más del 85% en presencia de los agentes oxidantes y del 92% en ausencia de estos. La misma tendencia se pudo observar con la esfalerita, donde se logró deprimir más del 80 %. Por otro lado, en la pirita tuvo el efecto contrario ya que, aunque se ha reportado que la cal tiene un efecto depresor en pirita a pH alcalinos, esto se logra a pH >11.5 (Li y col., 2006), y a pH 10 la recuperación se incrementó en ausencia y presencia de H_2O_2 y NaClO.

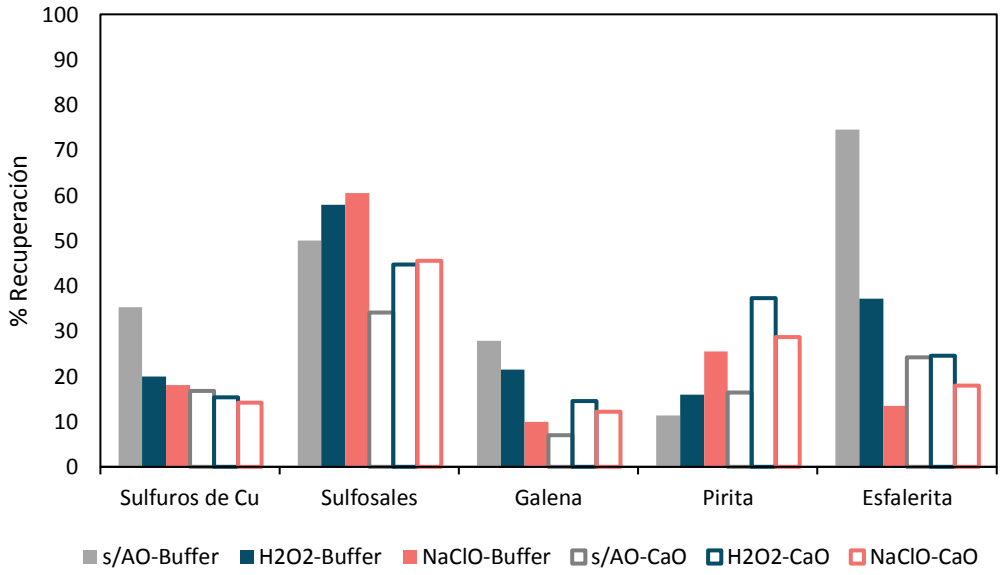


Figura 72. Recuperación por flotación de minerales de interés en Buffer y CaO sin colector EIPTC.

De acuerdo a la Figura 73, al acondicionar el pH con cal, este interfiere en la adsorción del colector EIPTC, ya que la recuperación de sulfosales, también disminuye excepto en presencia de H_2O_2, donde además se mantiene constante la recuperación de todos los sulfuros analizados.

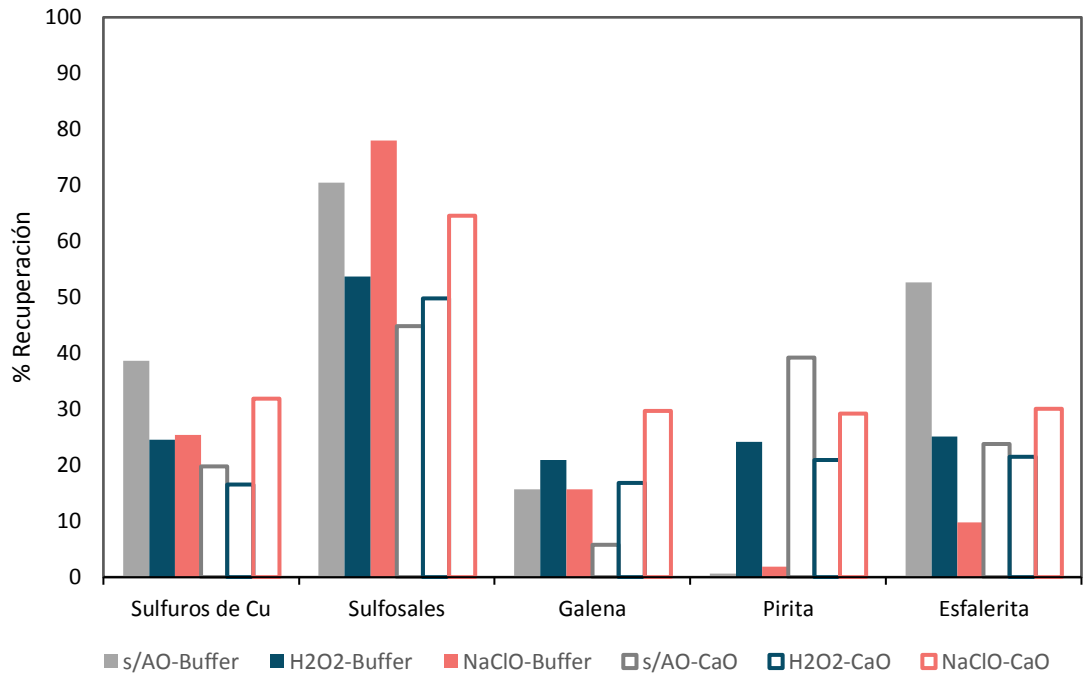


Figura 73. Recuperación por flotación de minerales de interés en Buffer y CaO con colector EIPTC.

Capítulo VIII

Conclusiones y recomendaciones

Los resultados de este trabajo demuestran que efectivamente, la separación de enargita (sulfosal) de calcopirita (sulfuro de cobre), es función del potencial alcanzado en la superficie mineral y por lo tanto del grado de oxidación. Asimismo, se encontró que esto depende de productos de oxidación superficial como $Cu(OH)_2$ en el caso de enargita y de los óxidos Fe_2O_3 y $Fe(OH)_3$ en el caso de calcopirita. De acuerdo con esto, el NaClO es el agente oxidante con mejor desempeño debido a que no genera productos que interfieran con la adsorción del colector. Aunque el H_2O_2 también presenta esta característica, sufre descomposición que lo hace menos adecuado para el proceso de flotación.

Por otra parte, mediante pruebas de adsorción y medidas de ángulo de contacto se confirmó que la adsorción de colectores selectivos a cobre, como el etil isopropil tionocarbamato (EIPTC), se favorece bajo las condiciones oxidantes generadas por el H_2O_2 y NaClO. En este proceso la interacción de la superficie del mineral con el colector se da a través de un proceso de adsorción química en una superficie heterogénea. Asimismo, se registró una mayor adsorción de colector en la superficie oxidada de enargita con ambos agentes oxidantes que con calcopirita, logrando una alta selectividad entre estos minerales de acuerdo a pruebas de microflotación con minerales puros.

El estudio electroquímico permitió definir los mecanismos de oxidación y efectos adicionales de los diferentes agentes oxidantes en la superficie de enargita en medio alcalino. De acuerdo con los resultados de medidas de Em, el orden de potencial fijado por agente oxidante empleado, para la enargita fue $Ca(ClO)_2>KMnO_4>NaClO>H_2O_2$ y para la calcopirita $KMnO_4>NaClO>Ca(ClO)_2>H_2O_2$.

Un estudio voltamperométrico a pH 10 mostró que la oxidación de enargita requiere potenciales más positivos que la calcopirita; sin embargo, al exponer ambos minerales al mismo reactivo oxidante, la enargita alcanza potenciales más altos que la calcopirita y, por lo tanto, se oxida más rápido. Esto resulta en la producción de especies hidrofílicas e hidrofóbicas que pueden producir diferentes efectos sobre la superficie mineral dependiendo del reactivo oxidante.

Los resultados de IES, a través de circuitos equivalentes (CE) proveen evidencia que demuestra que, el papel del reactivo oxidante utilizado no se limita a fijar un potencial en la superficie. Y que las especies adsorbidas en enargita al utilizar $Ca(ClO)_2$ y MnO_4, los hacen inadecuados como agentes oxidantes para la flotación selectiva de sulfosales de cobre.

La evaluación de los colectores tionocarbamato (EIPTC) y ditiofosfato (DTP) reveló que, bajo las condiciones de oxidación estudiadas, el colector EIPTC es más adecuado para alcanzar una mayor selectividad entre enargita y calcopirita. Los resultados de adsorción revelaron que el colector EIPTC es más afín a la superficie de enargita, lo que permitió alcanzar una mayor recuperación en la flotación de enargita.

No fue posible realizar una validación con mineral de mena con contenido de enargita, no obstante, los resultados del estudio electroquímico se extendieron a una mena mineral que contenía fases de tennantita y tetraedrita, sulfosales de cobre que en apariencia se comportaron acorde a lo proyectado para enargita. Así entonces, pruebas de microflotación con dicha mena, permitieron validar que el uso de agentes oxidantes como H_2O_2 y NaClO en conjunto con el colector EIPTC, da lugar a una flotación selectiva de sulfosales de Cu. Asimismo, se determinó que se puede alcanzar una mayor selectividad de sulfosales de Cu usando NaClO en combinación con el colector EIPTC, condiciones con las cuales además se logró un concentrado de sulfosales de mayor grado.

Si bien el grado de oxidación, es decir, la abundancia de formación de especies de oxidación como $Cu(OH)_2$ en el caso de enargita, es más relevante que el potencial fijado, es un hecho que se requiere establecer una correlación entre la dosificación de agente oxidante-potencial-grado de oxidación, por lo que se recomienda ampliar este estudio empleando además de muestras masivas de sulfosales con arsénico como la tennantita, o sin arsénico como la tetraedrita,

sistemas que involucren mineral en pulpa. Finalmente, se recomienda un análisis de flotación en celda con un mineral de cabeza con una mayor concentración de As, en donde de ser posible la especie mineralógica sea enargita, para poder implementar un proceso selectivo de sulfosales como proceso inicial y no de un bulk.

Referencias bibliográficas

Agorhom, E. A., Lem, J. P., Skinner, W., Zanin, M. (2015). Challenges and opportunities in the recovery/rejection of trace elements in copper flotation-a review. *Minerals Engineering*, 78, 45–57.

Aharoni, C. Tompkins, F.C. (1970). Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation, Advances in Catalysis. *Academic Press*, 21, 1-49.

Anderson, C. G., twidwell, l. G. (2008). Hydrometallurgical processing of gold-bearing copper enargite concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(3), 337–346.

Ásbjörnsson, J., Kelsall, G. H., Pattrick, R. A. D., Vaughan, D. J., Wincott, P. L., Hope, G. A. (2004). Electrochemical and surface analytical studies of enargite in acid solution. *Journal of the Electrochemical Society*, *151*, E250–E256.

Avotins, P.V., Wang, S.S., Nagaraj, D.R., (1994). Recent advances in sulfide collector development. In: *Mulukutha, P.S. (Ed.), Reagents for Better Metallurgy. Society of Mining Engineers, Littleton, Colorado*, 47–56.

Awe, S. A., Sandström, Å. (2010). Selective leaching of arsenic and antimony from a tetrahedrite rich complex sulphide concentrate using alkaline sulphide solution. *Minerals Engineering*, *23*(15), 1227–1236.

Azizkarimi M., Tabaian, S.H., Rezai, B. (2014). Electrochemical investigation of chalcopyrite oxidation in alkaline solutions, Separation Science and Tecnology (Philadelphia), 49, 2595-2601.

Bai S., Yu, P. Li, C., Wen, S., Ding, Z. (2019). Depression of pyrite in a low-alkaline medium with added calcium hypochlorite: Experiment, visual MINTEQ models, XPS, and ToF–SIMS studies. *Minerals Engineering*, 141, 105853.

Baltierra, L. (2001). Flotación selectiva de enargita desde calcocita, calcopirita y pirita por oxidación diferencial y formación superficial del complejo $MgNH_4AsO_4$. *Universidad de Concepción.*

Balusamy T., Nishimura T. (2016). Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Observation on Scratched Epoxy Coated Carbon Steel in Saturated $Ca(OH)_2$ with Various Chloride Concentration. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 7(4), 1-12.

Basilio (1989). Fundamental studies of thionocarbamate interactions with sulfide minerals. Tesis de doctorado. *Virginia Polytechnic Institute and State University*, Blacksburg, Virginia.

Blanco-Flores, A., Colín-Cruz, A., Gutiérrez-Segura, E., Sánchez-Mendieta, V., Solís Casados, D. A., Garrudo-Guirado, M. A., Batista-González, R. (2014). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environmental Technology*, 35(12), 1508-1519.

Botero, Y.L., Canales-Mahuzier A., Serna-Guerrero, R., López-Valdivieso, A., Benzaazoua M., Cisternas, L.A. (2022). Physical-chemical study of IPETC and PAX collector's adsorption on covellite surface. Applied Surface Science, 602, 54232.

Bruce, R., Mayhew, K., Demopoulos, R., Heidel, A. (2012), Arsenic Stability and Characterization of CESL Process Residues, Conference of Metallurgists Proceedings, Niagara Falls, Canada.

Bruckard, W. J., Kyriakidis, I., Woodcock, J. T. (2007). The flotation of metallic arsenic as a function of pH and pulp potential a single mineral study. *Int. J. Miner. Process*., 84, 25−32.

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

Buckley, A.N., Hope, G.A., Lee, K.C, Petrovic, E.A, Woods, R. (2014).Adsorption of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate on Cu sulfide ore minerals. *Minerals Engineering*, 69, 120-132.

Bulatovic, S. M. (2007). Handbook of Flotation Reagents - chemistry, theory and practice: Flotation of Sulfide Ores, Amsterdam; Boston, Elsevier.

Byrne, M., Grano, S., Ralston, J., Franco, A. (1995). Process development for the separation of tetrahedrite from chalcopyrite in the Neves-Corvo ore of Somincor S.A., Portugal. *Minerals Engineering*, *8*(12), 1571–1581.

Camprubí, A., Albinson, T. (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, *58*(1), 27–81.

Castro, S.H., Honores, S. (2000). Surface properties and floatability of enargite. In: P. Massacci (Editor), *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Conference. Elsevier Science B. V.,* Rome, Italy, B8b, 47-53.

Castro, S.H., Baltierra, L., Hernandez, C. (2003a). Redox conditions in the selective flotation of enargite. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VI: Proceedings of the International Symposium. The Electrochemical society*, 18, 27-53.

Castro, S.H., Baltierra, L., Muñoz, P. (2003b). Depression of enargite by magnesium-ammonium mixtures. Proceedings of the Copper 2003. The 5th International Conference, *Volume III-Mineral Processing*, 257-269.

Castro, S. H., Baltierra, L. (2005). Study of the surface properties of enargite as a function of pH. *International Journal of Mineral Processing*, *77*(2), 104–115.

Chander, S. (1999). Fundamentals of sulphide mineral flotation. In: MILLER, J. D. & PAREKH, B. K. (eds.) *Advances in Flotation Technology. Littleton,* CO: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

Chávez, C., Castro, J., Díaz-Barriga., F., Monroy, M. (2011). Modelo conceptual de riesgo ambiental por arsénico y plomo en el distrito minero de Santa María de la Paz, San Luis Potosí, México. *e-Gnosis*, 9(8), 1-25.

Cheng, X., Iwasaki, I., (1992). Pulp potential and its implications to sulphide flotation. *Miner. Process. Extract. Metall. Rev*. 11, 187–210.

Cheung, C. W., Porter, J. F. y McKay, G. (2000). Elovich equation and modified second- order equation for adsorption of cadmium ions onto bone char. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 75, 963–970.

Clarke, P., Fornasiero, D., Ralston, J., Smart, R. S. (1995). A study of the removal of oxidation-products from sulfide mineral surfaces. *Minerals Engineering*, 8, 1347-1357.

Contreras, G. J. (2018). Estudio de la hidrofobicidad de calcopirita. *Escuela de Ingeniería de minas, Universidad de Azuay.*

Cropp, A. F., Goodall, W. R. Bradshaw, D., J. (2013). The influence of textural variation and gangue mineralogy on recovery of copper by flotation from porphyry ore - *A review. In: DOMINY, S., ed. GeoMet 2013: The Second AusIMM International Geometallurgy Conference, Brisbane, QLD, Australia. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy (AusIMM).*

CYTEC. (2010). Minning Chemicals Handbook. *Dil, E. A., Editorial: Cytec Industries, Inc*

Decreto 28, MMA (2013). Norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes de arsénico. *Ministerio del Medio Ambiente*, Chile.

Dittrich, H., Stadler, A., Topa, D., Schimper, H. J., Basch, A. (2009). Progress in sulfosalt research. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 206(5), 1034–1041.

Ekmekçi, Z., Tekes Bagci, E., Can, M., Bıçak, Ö., Pekmez, K., (2011). Electrochemical predictions of flotability. The Optimization of Mineral Processes by Modelling and Simulation 2008–2011. AMIRA P9O. *Mineral Processing*, 417–486.

Evans, C. (2002). Mineral Liberation Research at the JKMRC - Past, Present and Future. *Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre: Sustainable Minerals Institute.*

Fairthorne, G., Fornasiero, D., y Ralston, J. (1996). Solution properties of thionocarbamate collectors. *International Journal of Mineral Processing*, 46(1–2), 137–53.

Filippou, D., St-Germain, P., Grammatikopoulos, T. (2007). Recovery of Metal Values From Copper—Arsenic Minerals and Other Related Resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *28*(4), 247–298.

Flores-Álvarez, J.M., Elizondo-Álvarez, M.A., Dávila-Pulido, G.I., Uribe-Salas, A. (2016). Electrochemical behavior of galena in the presence of calcium and sulfate ions. *Miner. Eng.*,111, 158–166.

Fornasiero, D., Fullston, D., Li, C., Ralston, J. (2001). Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution. *International Journal of Mineral Processing*, *61*(2), 109–119.

Fuerstenau M.C., G.J. Jameson, R.H. Yoon, (2007). Froth Flotation: A Century of Innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc.

Fullston, D., Fornasiero, D., Ralston, J., (1999a). Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids and Surface A: Physiochemical and Engineering Aspects 146*, 113–121.

Fullston, D., Fornasiero, D., Ralston, J., (1999b). Oxidation of synthetic and natural samples of enargite and tennantite: 1. Dissolution and zeta potential study. *Langmuir 15*, 4524–4529.

Fullston, D., Fornasiero, D., Ralston, J., (1999c). Oxidation of synthetic and natural samples of enargite and tennantite: 2. X-Ray photoelectron spectroscopic study. *Langmuir 15*, 4530–4536.

Gardner, J. R; Woods, R. (1979) An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite. *Int. J. Minerals Process*. 6, 1–16.

GeoInfoMex del SGM, (2018). Disponible en https://www.sgm.gob.mx/GeoInfoMexGobMx. Consulta Febrero 5-18, 2018.

Gow R.N., Young C., Huang H., Hope G., (2015). Spectroelectrochemistry of enargite III: Alkaline sulfide leaching, Minerals and Metallurgical Processing 32(1), 14–21.

Greet, C., Smart, R.S C., (2002). Diagnostic leaching of galena and its oxidation products with EDTA. *Minerals Engineering*, 15, 515-522.

Gul, A., Bulut, G., Sirkeci, A. (2013). Beneficiation of arsenic-bearing complex sulphide ore by flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49, 203-212.

Güler, T., Hiçyilmaz, C., Gökag˘aç, G., Ekmeçi, Z. (2006). Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphinate on chalcopyrite. Minerals Engineering, 19(1), 62-71.

Guo, B. H. Yen, W. T. (2002). Surface potential and wettability of enargite in potassium amyl xanthate solution. *Minerals Engineering, 15,* 405–414.

Guo, H., Yen, W.T. (2003). Pulp potential and floatability of chalcopyrite. *Minerals Engineering*, *16*(3), 247–256.

Guo, H. (2004). Electrochemistry and flotation of enargite and chalcopyrite. In *ProQuest Dissertations and Theses*, Queen's University (Canada).

Guo, H., Yen, W.-T. (2005). Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control. *Minerals Engineering*, *18*(6), 605–612.

Guo H., W.T. Yen, (2006). Electrochemical floatability of enargite and effects of depressants. *In Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Conference, Istanbul, Turkey.*

Guo H., Yen W.T., (2008). Electrochemical study of synthetic and natural enargites. *Proc. Int. Miner, Process. Congr.*, 24th, 1, 1138− 1145.

Guo, B., Lin, X., Fu, W., Ku, J. (2020). Establishment of electrochemical methods to examine the adsorption of flotation surfactants onto a mineral surface. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 95(5), 1580–1589.

Haga, K., Tongamp, W., Shibayama, A. (2012). Investigation of flotation parameters for copper recovery from enargite and chalcopyrite mixed ore. Materials Transactions, 53, 707-715.

Harris, G.H., Fischback, B.C., (1954). Process for the manufacture of dialkyl thionocarbamates. U.S. Patent No. 2,691,635.

Heyes, G.W., Trahar, W.J., (1979). Oxidation-reduction effects in the flotation of chalcocite and cuprite. *Int. J. Mineral Process*, 6, 229–252.

Hirajima T., Suyantara G.P.W., Ichikawa O., Elmahdy, A.M., Miki H., Sasaki K., (2016). Effect of Mg2+ and Ca2+ as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 96, 83–93.

Ho, Y. S. (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics,* 59, 171–177.

Hope, G.A., Woods, R., Watling, K., (2000). Surface enhanced Raman scattering spectroscopic studies of the adsorption of flotation collectors. *Proc. Electrochem. Soc*. 14, 48–59.

Hu, Y., Sun, W., Wang, D. (2009). Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals. *Springer Verlag*.

Hurlbut C.S., C. Klein, (1992). Manual de Mineralogía de Dana. Tercera edición. Ed. Reverté, Barcelona, España.

John, J., Evans, C., Johnson, N.W. (2020). The influence of lime and sodium hydroxide conditioning on sulfide sulfur behaviour in pyrite flotation, Minerals Engineering, 151, 106304.

Johnson N. E., Craig J. R., Donald J. (1988). Crystal chemistry of tetrahedrite. *American Mineralogist* 73 (3-4), 389–397.

Kant, C., Rao, S. R., Finch, J. A. (1994). Distribution of surface metal ions among the products of chalcopyrite flotation. *Minerals Engineering*, 7, 905-916.

Kantar, C. (2002). Solution and flotation chemistry of enargite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *210*(1), 23–31.

Kappes, R. Gathje, J. (2010). The metallurgical development of an enargite-bearing deposit. *XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) Brisbane*, QLD, Australia.

Kappes, R., Brosnahan, D., Gathje, J., (2007). Characterisation of copper flotation products utilizing the JKMRC/FEI mineral liberation analyser (MLA). *SME Annual Meeting*, 1–9.

Krupka, K. M., Serne, R. J., (2002). Geochemical factors affecting the behaviour ofantimony, cobalt, europium, technetium and uranium in Vadose sediments. *PacificNorthwest National Laboratory, Richland, Washington*.

Lattanzi, P., Da Pelo, S., Musu, E., Atzei, D., Elsener, B., Fantauzzi, M., Rossi, A. (2008). Enargite oxidation: A review. *Earth-Science Reviews*, 86(1–4), 62–88.

Li, J., Dabrowski, B., Miller, J.D., Dietrich, M. LeVier, K.M., Wan, R.Y. (2006). The influence of pyrite pre-oxidation on gold recovery by cyanidation. Minerals Engineering, 19(9), 883-895.

Long, G., Peng, Y., Bradshaw, D. (2012). A review of copper – arsenic mineral removal from copper concentrates. *Minerals Engineering*, 36–38, 179–186.

Long, G., Peng, Y., Bradshaw, D. (2014). Flotation separation of copper sulphides from arsenic minerals at Rosebery copper concentrator. *Minerals Engineering*, *66–68*, 207–214.

López Valdivieso, A., Sánchez López, A. A., Ojeda Escamilla, C. Fuerstenau, M. C. (2006). Flotation and depression control, of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as collector. *Int.*

Lotter, N. O., Bradshaw, D. J., Barnes, A. R. (2016). Classification of the Major Copper Sulphides into semiconductor types, and associated flotation characteristics. *Minerals Engineering*, *96*, 177–184.

Ma, X., Bruckard, W. J. (2009). Rejection of arsenic minerals in sulfide flotation — A literature review. *International Journal of Mineral Processing*, 93(2), 89–94.

Maske, S., Skinner, B. J. (1971). Studies of the sulfosalts of copper. I. Phases and phase relations in the system Cu–As–S. *Economic Geology*, 66, 901–918.

Menacho, J. M., Aliaga, W., Valenuela, R., Ramos, V., Olivares, I. (1993). Selective flotation of enargite and chalcopyrite. *Minerals*, 48, 33-39.

Moëlo, Y., Makovicky E., Mozgova, N., Nickel, E.H., Graeser, S., Karup-Moller, S., Balic-Zunic, T., Mumme, W, Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente., Shimizu, M. (2008). Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* 20, 7–46.

Nicol M.J., I. Lázaro, (2002). The role of EH measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals, Hydrometallurgy 63(1) 15–22.

Nicol M.J., (2020). The role and use of hydrogen peroxide as an oxidant in the leaching of minerals. II. alkaline solutions, Hydrometallurgy 194, 105365.

NORMA Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, (2006). Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación.

NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, (2000). Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación.

NORMA Oficial Mexicana NOM-CRP-001-ECOL/1993. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Diario Oficial de la Federación.

Olvera O.G., Dixon, D.G., Asselin, E. (2013). Electrochemical study of the dissolution of enargite (Cu_3AsS_4) in contact with activated carbon. *Electrochim. Acta*, 107, 525-536.

Ossandón, C.G., Fréraut, C.R., Gustafson, L.B., Lindsay, D.D., Zentilli, M. (2001). Geology of the Chuquicamata Mine: A progress report. *Economic Geology*, 96, 249–270.

Padilla-Garza, R., Titley, S. R., Pimentel, B. F. (2001). Geology of the Escondida porphyry copper deposit, Antofagasta Region, Chile. *Economic Geology*, 96, 307–324.

Padilla, R., Girón, D., Ruiz, M.C. (2005). Leaching of enargite in H2SO4–NaCl–O2 media. *Hydrometallurgy*, 80(4), 272–279.

Pauporte, T., Schuhmann, D. (1996). An electrochemical study of natural enargite under conditions relating to those used in flotation of sulphide minerals. Colloids and Surfaces, *Physicochemical and Engineering Aspects*, 111, 1-19.

Pecina, E.T., Uribe, A., Finch, J.A., Nava, F. (2006). Mechanism of di-isobutyl dithiophosphinate adsorption onto galena and pyrite. Minerals Engineering, 19(9), 904-911.

Perello, J.A., (1994). Geology, porphyry Cu–Au, and epithermal Cu– Au–Ag mineralization of the Tombulilato district, North Sulawesi, Indonesia. *J. Geochem. Explor.* 50, 221–256.

Peres, A.E.C., Diät, F.V., Salum, M.A.G. (1993). Fundamental studies on pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite. *Proc. Turkiye XML Madencilik Kongresi*, 513–518.

Plackowski, C., Nguyen, A. V., Bruckard, W. J. (2012). A critical review of surface properties and selective flotation of enargite in sulphide systems. *Minerals Engineering*, *30*, 1–11.

Plackowski, C., Hampton, M. A., Nguyen, A. V., Bruckard, W. J. (2013). Fundamental studies of electrochemically controlled surface oxidation and hydrophobicity of natural enargite. *Langmuir*, *29*(7).

Plackowski C., Hampton M.A., Bruckard W.J., Nguyen A.V., (2014a). An XPS investigation of surface species formed by electrochemically induced surface oxidation of enargite in the oxidative potential range. *Minerals Engineering*, 5560–74.

Plackowski, C., Bruckard, W. J., Nguyen, A. V. (2014b). Surface characterization collector adsorption and flotation response of enargite in a redox potential controlled environment. *Minerals Engineering*, *65*, 61–73.

Rao, S. R., Labonte, G., Finch, I. A. (1992). Electrochemistry in the plant. In: MARVOS, P. & MATIS, K. A. (eds.) *Innovations in flotation technology*. Dordrecht: Kluwer Academic.

Rocha, J. (2017). Efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita, en la adsorción del colector tionocarbamato y su relevancia en flotación. *UASLP*.

Ruiz, M. C., Bello, R., Padilla, R. (2013). Remoción de arsénico desde concentrados de cobre que contienen enargita. *Revista Metalúrgica*, *33*, 16–20.

Rumball, J. A., Richmond, G. D. (1996). Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA. *International Journal of Mineral Processing*, 48, 120.

Saito Y, Kikuchi T. (2013). Voltammetry: Theory, Types and Applications. *Nova Science Publishers, Inc*.

Safarzadeh, M. S., Moats, M. S., Miller, J. D. (2014). An Update to "Recent Trends in the Processing of Enargite Concentrates." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 35, 390–2014.

Safarzadeh, M. S., Miller, J. D. (2016). The pyrometallurgy of enargite: A literature update. *International Journal of Mineral Processing*, 157, 103–110.

Senior, G. D., Trahar, W. J. (1991). The influence of metal-hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 33, 321-341.

Senior, G. D., Guy, P. J., Bruckard, W. J. (2006). The selective flotation of enargite from other copper minerals — a single mineral study in relation to beneficiation of the Tampakan deposit in the Philippines. *International Journal of Mineral Processing*, *81*(1), 15–26.

Shahverdi, F., Ahmadi, M., Avazmoghadam, S. y Fathabadi, G. (2015). Comparative studies of linear and nonlinear methods of pseudo-second-order kinetic in Ni(II) removal from aqueous solution onto calcium alginate. Desalin. Water Treat. 57, 12663–12674.

Sillitoe, R. H. (2000). Styles of high-sulphidation gold, silver and copper miner- alisation in porphyry and epithermal environments. *The AusIMM Proceed- ings*, 305(1), 19–34.

Skale S., Doleček V., Slemnik M., (2007). Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings, Corrosion Science 49(3), 1045-1055.

Smith, L. K., Bruckard, W. J. (2007). The separation of arsenic from copper in a Northparkes copper–gold ore using controlled-potential flotation. *International Journal of Mineral Processing*, *84*(1–4), 15–24.

Smith, L. K., Davey, K. J., Bruckard, W. J. (2012). The use of pulp potential control to separate copper and arsenic - An overview based on selected case studies. In *26th International Mineral Processing Congress, IMPC 2012: Innovative Processing for Sustainable Growth - Conference Proceedings*.

Sun W, Sun C, Liu R, Cao X and Tao H, (2016). Electrochemical behavior of galena and jamesonite flotation in high alkaline pulp. *T Nonferr Metal Soc*, 26, 551– 556.

Suyantara G.P.W., Hirajima T., Miki H., Sasaki K., Kuroiwa S., Aoki Y., (2020). Effect of H_2O_2 and potassium amyl xanthate on separation of enargite and tennantite from chalcopyrite and bornite using flotation. *Minerals Engineering*, 152, 106371.

Taggart Arthur F., Taylor T. C., Knoll A. F., (1930). Chemical reactions in flotation, *Trans. American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Milling and concentration*, 17.

Tajadod, J., Yen, W. T. (1997). A comparison of surface properties and flotation characteristics of enargite and chalcopyrite. *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, vol. III, Aachen, Germany*, 409–418.

Tayebi-Khorami, M., Manlapig, E., Forbes, E. (2017). Relating the Mineralogical Characteristics of Tampakan Ore to Enargite Separation. *Minerals*, *7*(5), 77.

Tayebi-Khorami, M., Manlapig, E., Forbes, E., Edraki, M., & Bradshaw, D. (2018). Effect of surface oxidation on the flotation response of enargite in a complex ore system. *Minerals Engineering*, 119, 149–155.

Tijsseling, L.T., Dehaine, Q., Rollinson, G.K., Glass, H.J. (2019). Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors.Minerals Engineering, 138, 246-256.

Tongamp, W., Takasaki, Y., Shibayama, A. (2009). Arsenic removal from copper ores and concentrates through alkaline leaching in NaHS media. *Hydrometallurgy*, 98(3), 213–218.

Tran, H., You, S., Hosseini-Bandegharaei, A. y Chao, H. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 120, 88–116.

Vianna, S. M. (2004). The effect of particle size, collector coverage and liberation on the floatability of galena particles in an ore. PhD/Thesis, University of Queensland.

Wills, B. A., Napier-Munn, T. J. (2006). Mineral Processing Technology. *7 th ed. Elsevier Science & Technology Books.*

Woods, R., Hope, G.A., (1999). A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of O-isopropyl N-ethylthionocarbamate with copper surfaces. *Colloids Surf.*, 146, 63–74.

Woods, R. (2010). Electrochemical aspects of sulphide mineral flotation. In: GREET, C. J. (ed.) *Flotation plant optimisation: a metallurgical guide to identifying and solving problems in flotation plants*. Parkville VIC, Australia: Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

Wu, F., Tseng, R. y Juang, R. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J*. 150, 366–373.

Yakout, S. M. y Elsherif, E. (2010). Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. *Carbon - Sci. Technol*. 3, 144–153

Yang, X. y Al-Duri, B. (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci*. 287, 25–34

Yen, W. T., Tajadod, J. (2000). Selective flotation of enargite and chalcopyrite. *In Proceedings of the XX International Mineral Processing Conference, (P. Massacci, Ed.), Rome, Italy: Elsevier, vol. B8a*, 49–55.

Yin Q., Vaughan D.J., England K.E.R., Kelsall G.H, Brandon N.P., (2000). Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS2) in alkaline solutions. *J. Electrochem. Soc.* 147, 2945–2951.

Zhang, Q., Hu, Y.H., Gu, G.H., Xu, J. (2004). Selective flotation separation of jamesonite from pyrrhotite by Lime. *Min. Metall. Eng*. 24 (2), 30–32.

315-96-EM-VMM, (1996). Niveles Máximos Permisibles de elementos y Compuestos presentes en emisiones gaseosas provenientes de las Unidades Minero – Metalúrgicas. *Marco Normativo Peruano.*

Apéndice

A. Balances de cinéticas de adsorción de EIPTC.

Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC en enargita, condiciones de experimentación: pH 10, 5 min acondicionamiento en solución Buffer, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.05 L, m = 0.5 g.

Tiempo, min	[EIPTC]residual, mg/L	[EIPTC]adsorbido, mg/L	qt (mg/g)
0	14.72	0.00	0
0.5	12.51	2.21	0.22
1	12.31	2.42	0.23
2	11.82	2.90	0.27
5	11.18	3.54	0.31
10	10.69	4.03	0.34
15	10.40	4.32	0.34
30	9.91	4.81	0.36
45	9.41	5.31	0.37
60	8.85	5.87	0.38

Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC en enargita, condiciones de experimentación: pH 10, 5 min acondicionamiento con 0.003 M H_2O_2, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.05 L, m = 0.5 g.

Tiempo, min	[EIPTC]residual, mg/L	[EIPTC]adsorbido, mg/L	qt (mg/g)
0	14.72	0.00	0.00
0.5	11.83	2.89	0.29
1	11.70	3.02	0.29
2	11.46	3.26	0.30
5	11.26	3.47	0.31
10	10.96	3.76	0.32
15	10.67	4.05	0.32
30	10.13	4.59	0.34
45	9.35	5.38	0.37
60	8.86	5.86	0.38

Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC en enargita, condiciones de experimentación: pH 10, 5 min acondicionamiento con 0.003 M NaClO, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.05 L, m = 0.5 g.

Tiempo, min	[EIPTC]residual, mg/L	[EIPTC]adsorbido, mg/L	qt (mg/g)
0	14.72	0.00	0.00
0.5	11.55	3.17	0.32
1	11.41	3.32	0.32
2	11.33	3.39	0.31
5	11.12	3.61	0.32
10	10.67	4.05	0.34
15	10.23	4.50	0.36
30	9.40	5.32	0.40
45	8.59	6.13	0.43
60	7.84	6.88	0.44

Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC en calcopirita, condiciones de experimentación: pH 10, 5 min acondicionamiento en solución Buffer, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.05 L, m = 0.5 g.

Tiempo, min	[EIPTC]residual, mg/L	[EIPTC]adsorbido, mg/L	qt (mg/g)
0	14.44	0.00	0.00
0.5	13.87	0.85	0.09
1	13.84	0.89	0.09
2	13.61	1.11	0.10
5	13.31	1.42	0.13
10	12.98	1.74	0.15
15	12.87	1.85	0.15
30	12.19	2.53	0.19
45	11.67	3.06	0.21
60	11.22	3.50	0.23

Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC en calcopirita, condiciones de experimentación: pH 10, 5 min acondicionamiento con 0.003 M H_2O_2, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.05 L, m = 0.5 g.

Tiempo, min	[EIPTC]residual, mg/L	[EIPTC]adsorbido, mg/L	qt (mg/g)
0	14.72	0.00	0.00
0.5	12.91	1.82	0.18
1	12.59	2.13	0.21
2	12.35	2.37	0.22
5	12.22	2.50	0.22
10	11.89	2.84	0.24
15	11.63	3.10	0.25
30	11.58	3.14	0.23
45	11.00	3.73	0.26
60	10.44	4.28	0.28

Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC en calcopirita, condiciones de experimentación: pH 10, 5 min acondicionamiento con 0.003 M NaClO, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.05 L, m = 0.5 g.

Tiempo, min	[EIPTC]residual, mg/L	[EIPTC]adsorbido, mg/L	qt (mg/g)
0	14.72	0.00	0.00
0.5	13.33	1.39	0.14
1	13.24	1.48	0.14
2	13.03	1.70	0.16
5	12.52	2.21	0.20
10	12.38	2.35	0.20
15	12.01	2.72	0.22
30	11.94	2.78	0.21
45	11.80	2.92	0.20
60	11.19	3.53	0.23

B. Modelos para cinética de adsorción.

El análisis cinético de adsorción permite describir la velocidad a la que un adsorbato es adsorbido en la superficie del adsorbente, y provee información sobre el mecanismo a través del cual se lleva a cabo la interacción mineral-colector. Lo anterior se determina de forma experimental al medir la cantidad de adsorbato adsorbida en la superficie del mineral en función del tiempo

La importancia de determinar qué ecuación de velocidad rige el sistema de adsorción es que permite obtener información sobre la naturaleza de esta; si es química, física o algunas otras aportaciones dependiendo del modelo aplicado. Algunos de los modelos que describen las cinéticas de adsorción son pseudo primer orden (Modelo de Lagergren), pseudo segundo orden (Modelo de Ho), segundo orden (Modelo de Elovich), los cuale se muestran con más detalle en la siguiente Tabla (Cheung y col., 2000; Ho y col., 2004; Yang y col. 2005; Yakout y col., 2010; Blanco y col., 2014; Rocha, 2017; Tran y col., 2017).

Modelo	**Ecuación**	**Definición**
Pseudo primer orden	$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_1(k_{eq} - k_t)$ Siendo la forma integrada: $q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t})$ Donde q_{eq} y qt son las cantidades adsorbidas del adsorbato (mg/g) en el equilibrio y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de Lagergren.	Esta ecuación cinética ha sido usada mayormente para la adsorción de un adsorbato de una solución acuosa y describe el comportamiento de una fisisorción donde la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de soluto en la solución. Se grafica q_{eq} vs t.
Pseudo segundo orden	$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_2(q_{eq} - q_t)^2$ Siendo la forma integrada: $q_t = \frac{(q_{eq^2}.k_2.t)}{(1 + [q_{eq^2}.k_2.t])}$	Este modelo asume que la adsorción se lleva a cabo por reacción química que involucra fuerza de valencias a través del intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente.

	Donde q_{eq} y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y al tiempo t respectivamente, k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg.min).	
Segundo orden	$\frac{d_{qt}}{d_t} = a.exp(-bq_t)$ Siendo la forma integrada: $q_t = \frac{1}{b}\ln(1+abt)$ Donde q_t (mg/g) es la capacidad adsorbida al tiempo t, a (g/mg min-1) es la velocidad inicial de adsorción y b ($g.m^{-2}$) está relacionado al grado de cobertura de la superficie y a la energía de activación para la quimisorción, también llamada en ocasiones constante de desorción.	Ha sido utilizada en procesos de adsorción química y aplicada para sistemas con superficies de adsorción heterogéneas de materiales.

C. Reconstrucción mineralógica de concentrado de Cu-As

Composición química de la muestra

%Cu	%Pb	%Zn	%Fe	%As	%Sb	%Mo
22.80	1.49	4.85	18.89	1.371	0.380	1.260

Composición atómica de las Sulfosales de Cu, obtenidos de un promedio de los análisis puntuales por MEB.

Mineral	Factor	% Atómico						Total
		Cu	Fe	Zn	As	Sb	S	
Fase tennantita	3.10	32.27	1.35	5.50	14.37	0.00	46.51	100.00
Fase tetraedrita	2.878	34.74	1.36	5.84	5.08	7.89	45.09	100.00

Balance mineralógico

Mineral	% Peso	Pb	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Mo
Tennantita	7.42		2.39	0.41	0.10	1.22		
Tetraedrita	2.95		1.03	0.17	0.04	0.15	0.380	
Calcopirita	46.92		16.25		14.28			
Bornita	1.35		0.86		0.15			
Calcocita	1.71		1.37					
Covelita	1.37		0.91					
Esfalerita	6.36			4.27				
Pirita	9.28				4.32			
Galena	1.72	1.49						
Molibdenita	2.10							1.26
Ganga	18.81							
Total	100.00	1.49	22.80	4.85	4.47	1.37	0.380	1.26

D. Balances de masa de las pruebas de flotación.

Balances de masa de las pruebas de microflotación de mineral de mena de acuerdo a las condiciones presentadas en la Tabla 22.

PRUEBA 1		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	39.6	19.15	1.06	8.79	15.91	1.32	0.48	33.22	28.35	71.08	33.36	38.25	49.49
Cola	60.4	25.20	1.75	2.34	20.80	1.39	0.32	66.78	71.65	28.92	66.64	61.75	50.51
	100.0	22.80	1.47	4.89	18.87	1.36	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 2		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	30.0	17.52	1.22	8.98	14.82	1.99	0.75	23.06	24.63	55.44	23.59	43.74	59.21
Cola	70.0	25.05	1.60	3.10	20.57	1.10	0.22	76.94	75.37	44.56	76.41	56.26	40.79
	100.0	22.79	1.49	4.86	18.84	1.37	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 3		Ensaye, %						Distribución, %					
PRODUCTO	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	25.5	19.77	0.68	4.76	19.88	2.49	0.89	22.57	11.83	24.93	26.84	44.81	60.33
Cola	74.5	23.17	1.73	4.90	18.51	1.05	0.20	77.43	88.17	75.07	73.16	55.19	39.67
	100.0	22.30	1.46	4.87	18.86	1.42	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 4		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	32.4	27.32	0.82	8.24	15.25	2.48	0.69	38.81	18.34	56.08	25.89	58.01	58.99
Cola	67.6	20.63	1.75	3.09	20.90	0.86	0.23	61.19	81.66	43.92	74.11	41.99	41.01
	100.0	22.79	1.45	4.76	19.07	1.38	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 5		Ensaye, %						Distribución, %					
PRODUCTO	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	25.9	24.10	1.19	5.13	18.03	1.80	0.61	27.31	21.19	27.49	24.69	34.10	40.25
Cola	74.1	22.42	1.55	4.74	19.22	1.22	0.32	72.69	78.81	72.51	75.31	65.90	59.75
	100.0	22.85	1.46	4.84	18.91	1.37	0.39	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 6		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	36.4	20.99	0.74	2.39	11.70	2.45	0.63	33.54	18.77	18.07	22.58	62.71	60.22
Cola	63.6	23.84	1.84	6.21	23.00	0.83	0.24	66.46	81.23	81.93	77.42	37.29	39.78
	100.0	22.80	1.44	4.82	18.88	1.42	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 7		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	19.7	22.43	0.53	8.82	20.28	1.86	0.61	19.37	6.98	35.84	21.11	26.57	31.79
Cola	80.3	22.89	1.74	3.87	18.57	1.26	0.32	80.63	93.02	64.16	78.89	73.43	68.21
	100.0	22.80	1.50	4.84	18.91	1.38	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 8		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	22.2	20.46	0.98	5.89	17.43	1.98	0.86	19.95	14.67	26.97	20.43	32.23	50.41
Cola	77.8	23.47	1.63	4.56	19.41	1.19	0.24	80.05	85.33	73.03	79.57	67.77	49.59
	100.0	22.80	1.49	4.86	18.97	1.37	0.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 9		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	19.5	22.26	0.92	5.27	17.05	2.57	0.77	19.03	11.97	21.18	17.63	36.45	38.46
Cola	80.5	22.97	1.64	4.76	19.32	1.09	0.30	80.97	88.03	78.82	82.37	63.55	61.54
	100.0	22.83	1.50	4.86	18.88	1.37	0.39	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 10		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	26.5	20.25	0.34	4.81	17.40	1.96	0.48	22.81	6.06	27.75	24.10	37.58	32.81
Cola	73.5	24.71	1.90	4.51	19.76	1.17	0.35	77.19	93.94	72.25	75.90	62.42	67.19
	100.0	23.53	1.49	4.59	19.13	1.38	0.39	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 11		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	17.8	27.68	1.42	6.77	18.78	3.36	0.68	25.18	19.99	37.78	15.78	43.43	35.28
Cola	82.2	17.86	1.23	2.42	21.76	0.95	0.27	74.82	80.01	62.22	84.22	56.57	64.72
	100.0	19.61	1.26	3.20	21.23	1.38	0.34	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

PRUEBA 12		Ensaye, %						Distribución, %					
Producto	**Peso, %**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**	**Cu**	**Pb**	**Zn**	**Fe**	**As**	**Sb**
Concentrado	40.5	20.71	1.10	5.75	16.80	1.73	0.55	36.69	29.80	47.56	35.95	51.18	56.40
Cola	59.5	24.28	1.76	4.31	20.34	1.12	0.29	63.31	70.20	52.44	64.05	48.82	43.60
	100.0	22.83	1.49	4.89	18.91	1.37	0.39	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00