



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA

Adsorción de colectores xantato y tionocarbamato y del depresor orgánico dextrina en la interfase calcopirita/solución acuosa: Su efecto en la mojabilidad y flotabilidad de la calcopirita

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MINERALES

PRESENTA:

I.Q.M. Juan Manuel Cabrera Tejeda

ASESORADO POR:

Dr. Roel Cruz Gaona

COASESORADO POR:

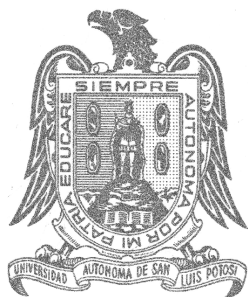
Dr. Alejandro López Valdivieso

PROYECTO FINANCIADO POR:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), beca número 181332
- Fondo mixto SLP-CONACyT 2002-5505
- Mexicana de Cobre S.A. de C.V., "Unidad La Caridad".



San Luis Potosí, S.L.P., septiembre 2007



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

INSTITUTO DE METALURGIA

Adsorción de colectores xantato y tionocarbamato y del depresor orgánico dextrina en la interfase calcopirita/solución acuosa: Su efecto en la mojabilidad y flotabilidad de la calcopirita

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MINERALES

PRESENTA:

I.Q.M. Juan Manuel Cabrera Tejeda

ASESORADO POR:

Dr. Roel Cruz Gaona

COASESORADO POR:

Dr. Alejandro López Valdivieso

SINODALES:

Dra. Isabel Lázaro Báez _____

Dr. Shaoxian Song _____

M.C. Jorge Ornelas Tavares _____



San Luis Potosí, S.L.P., Octubre de 2007



Adsorción de colectores xantato y tionocarbamato y del depresor orgánico dextrina en la interfase calcopirita/solución acuosa: Su efecto en la mojabilidad y flotabilidad de la calcopirita by Juan Manuel Cabrera Tejeda is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

RESUMEN

La calcopirita (CuFeS_2) es un mineral usado como fuente principal de cobre a nivel industrial y es recuperado mediante concentración por flotación con espuma usando reactivos químicos como colectores, depresores, modificadores, reguladores de pH y espumantes. Los esquemas químicos utilizados a nivel industrial sientan sus bases en estudios fundamentales, los cuales proporcionan información valiosa sobre el comportamiento individual de los minerales en condiciones específicas. En esta tesis se presenta una investigación basada en estudios de caracterización superficial, hidrofobicidad (flotabilidad y ángulo de contacto) y adsorción de colectores y depresor orgánico para determinar las especies responsables de flotabilidad sin colector y el efecto de los colectores y depresores en su flotabilidad. Así, por medio de estudios de voltamperometría cíclica, de ángulo de contacto con potencial electroquímico aplicado y de la flotabilidad de calcopirita, se ha propuesto que una especie superficial del tipo $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ y/o CuS que confieren flotabilidad sin colector al mineral, mientras que las especies hidrofílicas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, son las responsables una baja flotabilidad a determinadas condiciones. Los estudios de adsorción de colector xantato etílico de potasio y O-isopropil N-etil tionocarbamato, han demostrado tener un efecto positivo en la flotabilidad de calcopirita, siendo la adsorción del tionocarbamato independiente del pH, mientras que la del xantato depende del pH. De acuerdo a lo observado se propone que el mecanismo de adsorción de xantato sobre calcopirita se presenta a través de la reacción de oxidación del xantato sobre la superficie mineral y la subsecuente adsorción física del dímero dixantógeno. La adsorción del tionocarbamato se realiza sobre los sitios cobre de la calcopirita mediante una reacción quelante. Finalmente se analizó la adsorción de dextrina sobre calcopirita y se concluyó que esta ocurre sobre los sitios hidroxilados formados en la la superficie del mineral. El sistema colector-depresor tionocarbamato-dextrina resultó ser más efectivo en la flotabilidad de calcopirita debido a la baja adsorción de dextrina en presencia del tionocarbamato.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo general.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
III. ANTECEDENTES SOBRE FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA.....	4
3.1. Propiedades de la calcopirita.....	4
3.1.1. Composición química.....	4
3.1.2. Estructura cristalina.....	4
3.1.3. Yacimientos de calcopirita.....	5
3.1.4. Asociación mineralógica.....	6
3.2. Química de superficie de sulfuros metálicos.....	7
3.2.1. Reactividad de sulfuros metálicos en agua.....	7
3.2.2. Oxidación de sulfuros metálicos.....	8
3.3. Química y electroquímica de flotación de calcopirita en ausencia de colector.....	10
3.3.1. Oxidación y flotación de calcopirita en ausencia de colector.....	10
3.3.1.1. Análisis termodinámico de calcopirita en solución acuosa.....	10
3.3.1.2. Estudios electroquímicos de calcopirita.....	13
3.3.2. Mojabilidad a partir de ángulo de contacto.....	14

3.3.2.1. Mojabilidad inducida de calcopirita por aplicación de potencial electroquímico.....	17
3.4. Flotabilidad de calcopirita en presencia de colectores sulfhídricos....	19
3.4.1. Clasificación de colectores sulfhídricos.....	19
3.4.2. Flotabilidad de calcopirita en presencia de xantato.....	21
3.4.3. Colectores xantato.....	21
3.4.3.1. Preparación de xantato.....	21
3.4.3.2. Reacciones de descomposición de xantato.....	22
3.4.3.3. Mecanismos de adsorción de xantato sobre sulfuros metálicos.....	23
3.4.3.4. Adsorción de xantato sobre calcopirita.....	27
3.4.3.5. Mojabilidad de calcopirita por la aplicación de potencial electroquímico en presencia de xantato.....	29
3.4.4. Colectores tionocarbamato.....	31
3.4.4.1. Preparación de tionocarbamatos.....	32
3.4.4.2. Adsorción de tionocarbamatos sobre sulfuros de cobre.....	32
3.5. Depresión de sulfuros metálicos mediante depresores orgánicos....	35
3.5.1. Adsorción de depresores orgánicos sobre sulfuros metálicos....	36
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA EL ANÁLISIS DE SISTEMAS DE FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA.....	40
4.1. Materiales.....	40
4.1.1. Mineral.....	40
4.1.2. Reactivos químicos.....	40

4.1.3. Agua.....	42
4.2. Experimentación.....	42
4.2.1. Mediciones de pH y potencial de oxido-reducción (ORP) en pulpa mineral.....	42
4.2.2. Sistema de análisis electroquímico.....	43
4.2.3. Determinación de mojabilidad de la superficie de calcopirita bajo condiciones de potencial aplicado.....	44
4.2.4. Estudios de microflotación de calcopirita.....	45
4.2.4.1. Flotabilidad sin colector.....	45
4.2.4.2. Flotabilidad con colectores XEK, EIPTC y DEX.....	46
4.2.5. Determinación de concentración residual de colectores y depresor.....	46
4.2.6. Adsorción de XEK, EIPTC y DEX sobre calcopirita.....	48
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CALCOPIRITA	49
5.1. Análisis químico de las muestras de calcopirita.....	49
5.2. Estudio electroquímico del estado superficial de calcopirita.....	50
5.2.1. Estudio voltamperométrico de calcopirita.....	50
5.2.2. Análisis de mojabilidad de calcopirita inducida electroquímicamente.....	61
5.2.3. Flotabilidad de calcopirita.....	63
5.2.4. Flotabilidad inducida con control de Eh de pulpa.....	65

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE EL ANÁLISIS DE SISTEMAS CALCOPIRITA-COLECTOR-DEPRESOR	68
6.1 Efecto de la adsorción de colectores sulfhídricos en la flotación de calcopirita.....	68
6.1.1 Estudio electroquímico de los colectores sulfhídricos con electrodo de carbón vítreo.....	68
6.1.2. Efecto de la concentración de XEK en el ángulo de contacto...	70
6.1. 3. Efecto de la concentración de EIPTC en el ángulo de contacto	72
6.1.4 . Efecto del tipo de colector y el pH en el ángulo de contacto.....	77
6.1.5 Cinética de adsorción de XEK y EIPTC.....	76
6.1.6 Adsorción de XEK sobre calcopirita.....	77
6.1.7. Adsorción de EIPTC sobre calcopirita.....	80
6.1.8 Flotabilidad de calcopirita en presencia de colector.....	82
6.1.9 Efecto del pH y la concentración de XEK en la flotabilidad de calcopirita.....	83
6.1.10 Efecto del tipo del colector y su concentración en la flotabilidad de la calcopirita a pH 8.....	84
6.2 Efecto de la adsorción de dextrina sobre calcopirita.....	85
6.2.1. Adsorción de DEX sobre calcopirita.....	85
6.2.2. Efecto del pH en la adsorción de DEX sobre calcopirita.....	87
6.2.3. Adsorción de DEX sobre calcopirita en presencia de XEK y EIPTC.....	87
6.2.4. Efecto de DEX y XEK y en la flotabilidad de calcopirita.....	90

6.2.5. Efecto de la concentración de DEX en la flotabilidad.....	90
6.2.6. Efecto de la DEX y el tipo de colector en la flotabilidad de la calcopirita.....	92
CONCLUSIONES.....	95
BIBLIOGRAFÍA.....	97
APÉNDICE.....	105
A.1. Preparación de solución ZoBell	105
A.2. Preparación de electrodo de mineral masivo.....	107
A.3. Tubo Hallimond modificado usado en éste estudio.....	108
A.4. Tablas de valores para curvas de calibración de xantato, tionocarbamato y dextrina.	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura cristalina de calcopirita (Hurbunt, 1992).....	4
Figura 2.	Distancias interatómicas en μm y ángulos entre átomos de calcopirita según Hall y Stewart (1973), citado en Habashi, 1978.....	5
Figura 3.	Calcopirita masiva sobre cuarzo.....	6
Figura 4.	Comparación de diagramas Eh-pH para los sistemas Cu, Fe y S en medio acuoso.....	11
Figura 5.	Diagrama de predominancia de especies para el sistema calcopirita-agua (Modificado de Abramov y Avdohin, 1997).....	12
Figura 6.	Métodos utilizados en la medición de ángulo de contacto (Modificado de Adamson y Gast, 1997).....	16
Figura 7.	Ángulo de contacto de calcopirita natural y sintética con control de Eh aplicado a pH 10 (Guo 2003)...	17
Figura 8.	Flotabilidad de calcopirita sin colector con control químico a pH 10 (Guo y Yen, 2003).....	18
Figura 9.	Flotabilidad de sulfuros de cobre y pirita con XIPNa 1×10^{-5} M (modificado de Ackerman et al., 1987).....	28
Figura 10.	Ángulo de contacto de calcopirita natural y sintética a pH 10 sin colector con potencial aplicado (Chander, 1991).....	29
Figura 11.	Ángulo de contacto de calcopirita pH 10 con potencial aplicado a distintas concentraciones de XEK (Guo, 2003).	30
Figura 12.	Flotabilidad de sulfuros de cobre y pirita con EIPTC 1×10^{-5} M (modificado de Ackerman et al., 1987).....	32
Figura 13.	Adsorción de EIPTC sobre calcosita y calcopirita (Mining Chemicals Handbook, 2002).....	33
Figura 14.	Absortividad molar del EIPTC (Fairthorne et al., 1997).....	34
Figura 15.	Adsorción de DEX sobre sulfuros galena y calcopirita (Liu y Laskowski, 1989).....	36

Figura 16.	Flotabilidad galena y calcopirita en presencia de DEX y XEK (Liu y Laskowski, 1989).....	36
Figura 17.	Efecto del pH en la adsorción de dextrina sobre calcocita y calcopirita (Laskowski et al., 1993).....	37
Figura 18.	Mecanismo de adsorción de DEX sobre sulfuros metálicos (Liu et al., 2000).....	38
Figura 19.	Arreglo experimental para mediciones de ángulo de contacto e imagen correspondiente a la medición de ángulo de contacto obtenida experimentalmente mediante el programa Drop Image Standard.....	43
Figura 20.	Voltamperogramas de electrodo de calcopirita iniciando el barrido en dirección positiva y negativa.....	50
Figura 21.	Voltamperogramas de electrodo de calcopirita a distintos Eh de inversión.....	52
Figura 22.	Efecto del potencial de inversión en voltamperometría a pH 4.5 agitando la solución	54
Figura 23.	Efecto del pH en voltamperometría de calcopirita, pH 4.5, 6 y 9.....	56
Figura 24.	Comparación del comportamiento voltamperométrico de calcopirita a pH 4.5, 6 y 9, para diferentes potenciales de inversión: a) 341 mV, b) 641 mV y c) 741 mV.....	57
Figura 25.	Efecto del buffer a pH 9.2 en el ángulo de contacto de calcopirita.....	61
Figura 26.	Efecto del pH en el ángulo de contacto de calcopirita.....	62
Figura 27.	Flotabilidad y Eh de calcopirita natural e inducida: a) pH vs flotabilidad y b) pH vs Eh	63
Figura 28.	Efecto del potencial de pulpa en flotación con agente oxidante y reductor.....	65
Figura 29.	Voltamperometría con electrodo de carbón vítreo para XEK y buffer pH 9.2.....	69

Figura 30.	Voltamperometría con electrodo de carbón vítreo para EIPTC y buffer pH 9.2.....	70
Figura 31.	Efecto de la concentración de XEK en el ángulo de contacto.....	71
Figura 32.	Efecto de la concentración de EIPTC en el ángulo de contacto.....	73
Figura 33.	Adsorción de EIPTC en función del Eh aplicado.....	74
Figura 34.	Efecto del tipo de colector en el ángulo de contacto de calcopirita con buffer 6.97.....	75
Figura 35.	Efecto del tipo de colector en el ángulo de contacto de calcopirita con buffer pH 9.2.....	75
Figura 36.	Adsorción de XEK sobre calcopirita en función del pH y la concentración.....	76
Figura 37.	Adsorción de XEK sobre calcopirita en función del pH a 2 distintas concentraciones iniciales de XEK.....	77
Figura 38.	Isoterma de adsorción de XEK sobre calcopirita a pH 8 y 2 distintos tiempos de acondicionamiento de pulpa.....	79
Figura 39.	Isoterma de adsorción de XEK sobre calcopirita a pH 10 y 2 distintos tiempos de acondicionamiento de pulpa.....	78
Figura 40.	Adsorción de EIPTC sobre calcopirita en función del pH a 2 distintos tiempos de acondicionamiento de pulpa.....	81
Figura 41.	Isoterma de adsorción de EIPTC sobre calcopirita a pH 8 y 10.....	82
Figura 42.	Flotabilidad de calcopirita en función del pH en ausencia y presencia de XEK a distintas concentraciones	83
Figura 43.	Efecto del tipo de colector y su concentración en la flotabilidad de calcopirita a pH 8.....	84
Figura 44.	Figura 44. Adsorción de DEX sobre calcopirita en función del pH, a diferentes tiempos de concentraciones y tiempos de acondicionamiento.	86
Figura 45.	Isoterma de Adsorción de DEX sobre calcopirita en presencia de XEK y EIPTC a pH 8.....	88

Figura 46.	Isoterma de Adsorción de XEK y EIPTC en presencia de DEX a pH 8.....	89
Figura 47.	Efecto de la DEX y el XEK en la flotabilidad de calcopirita acondicionada por 24 h.....	91
Figura 48.	Efecto de la concentración de DEX en la flotabilidad de calcopirita $[XEK]_{Cte.}=1 \times 10^{-3} M$	92
Figura 49.	Efecto del tipo de colector en la flotabilidad de calcopirita en presencia y ausencia de 50 mg/l de DEX.....	93
Figura 50.	Efecto de la concentración de DEX en la flotabilidad de calcopirita a pH 8 con $1 \times 10^{-3} M$ de XEK y EIPTC.....	94
Figura 51.	Tubo Hallimond modificado para 100 ml de pulpa	108

I. INTRODUCCIÓN

La concentración de cobre en México se realiza principalmente por beneficio de minerales sulfurosos, de yacimientos pórfidos de cobre. La producción minera de cobre es de gran importancia en México, en el año 2006 hubo una producción de 338 000 toneladas (CAMIMEX, 2007); que fue obtenida principalmente por el proceso de concentración de calcopirita (CuFeS_2) por flotación con espuma.

Los esquemas químicos utilizados en los circuitos de flotación se diseñan a partir de estudios en los que se determinan la flotabilidad del mineral bajo distintas condiciones de acondicionamiento de la pulpa. Entre los parámetros estudiados se encuentran principalmente el pH y el potencial de óxido-reducción de la pulpa, así como el efecto de la dosificación de colectores y depresores bajo distintas condiciones. Bajo ciertas condiciones se ha observado flotabilidad de calcopirita sin colector, sin embargo, continúa el debate sobre la especie superficial que la confiere.

Por otra parte, existen distintas teorías que tratan de explicar la flotación de sulfuros metálicos con colectores sulfhídricos (Aplan et al., 1988), las cuales proponen desde la adsorción química del colector sobre el mineral hasta el efecto de interacciones físicas entre el mineral y el colector por medio de enlaces de van der Waals, electroestáticos o de hidrógeno (Fuerstenau, 1982 y Mielczarski et al., 1998). Además, se cree que la adsorción de moléculas neutras como el ácido xántico y la coadsorción de productos de oxidación como el dixantógeno, se pueden presentar para el caso de los colectores del tipo xantato. Para el caso particular de los colectores del tipo tionocarbamato existe solo un mecanismo propuesto, el cual indica que el tionocarbamato, siendo un agente quelante, se enlaza específicamente con los sitios cobre en la superficie de sulfuros de este metal (Ackerman et al., 1987).

Otro componente importante dentro de los reactivos químicos en flotación son los depresores, los cuales se utilizan para deprimir principalmente la ganga sulfurosa. El principal inconveniente de los reactivos inorgánicos (CN^- , dicromatos y SO_2) utilizados como depresores, es su potencial impacto tóxico al ambiente. Por otra parte, los depresores orgánicos han surgido como una mejor alternativa debido a su fácil degradación biológica (Laskowski et al., 1993). Sin embargo, las investigaciones sobre depresores orgánicos son escasas y solo se han enfocado en el estudio de la interacción mineral-colector-depresor, en esquemas con colectores xantatos (Laskowski et al., 1993; Rath et al., 2001; Drzymala et al., 2003; López-Valdivieso et al., 2004; Liu et al., 2005;). Siendo a la fecha nulos los estudios publicados sobre sistemas que involucren el uso conjunto de colectores tionocarbamato y dextrina.

En base a lo anterior, se infiere la necesidad de obtener un mejor entendimiento de las características y reacciones superficiales de la calcopirita en los sistemas de flotación (mineral-colector-depresor). De tal forma se busca establecer las bases de los mecanismos a través de los cuales ocurre la flotabilidad, ya sea sin colector o por la adsorción de colectores (xantato y tionocarbamato), así como el efecto del depresor orgánico dextrina sobre calcopirita. Con el conocimiento alcanzado, se espera establecer las bases para el desarrollo de esquemas de flotación selectiva de sulfuros, para optimizar los procesos de concentración durante el procesamiento de minerales.

II. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar los mecanismos de adsorción de los colectores sulfhídricos (xantato etílico de potasio y O-isopropil N-etil tionocarbamato) y el depresor dextrina en la interfase calcopirita-solución acuosa, para fundamentar la flotabilidad y el efecto del depresor dextrina en presencia de los colectores.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A) Evaluar la especiación química superficial de calcopirita bajo distintas condiciones de pH, utilizando estudios electroquímicos y análisis de mojabilidad con electrodo masivo de calcopirita.

B) Evaluar la flotabilidad calcopirita en ausencia de colector, bajo distintos tiempos de acondicionamiento de la pulpa mineral y en función del pH, con el fin de establecer las condiciones y especies superficiales que la rigen.

C) Evaluar la flotabilidad de calcopirita en presencia de colectores sulfhídricos (XEK y EIPTC), como función de la concentración del colector, así como el tiempo de acondicionamiento y del pH.

D) Determinar las isotermas de adsorción de colectores sulfhídricos xantato etílico de potasio (XEP) y O-isopropil N-etil tionocarbamato (EIPTC) y del depresor orgánico dextrina (DEX) en la interfase calcopirita-solución acuosa.

III. ANTECEDENTES SOBRE FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA

3.1. PROPIEDADES DE LA CALCOPIRITA

3.1.1. Composición química

El mineral calcopirita es de apariencia amarillo latón, de fórmula química CuFeS_2 , el cual también puede representarse como $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ debido que el cobre está mayormente presente en el estado cuproso y el hierro en el estado férrico (Habashi, 1978). La relación en por ciento estequiométrica de los elementos presentes en la calcopirita es de: 34.62% Cu, 30.43 % Fe y 34.94 % S.

3.1.2. Estructura cristalina

El sistema cristalino de la calcopirita es tetragonal-escalonahédrico con parámetros de red $a = 1032 \text{ pm}$ (10.32 \AA) y $c = 525 \text{ pm}$ (5.25 \AA), e índices de Miller (1 1 1). Los minerales gallita (CuGaS_2) y roquesita (CuInS_2) presentan la misma estructura que la calcopirita, mientras que la estanita (CuFeSnS_4) deriva del reemplazamiento de la mitad de Fe y la mitad de Sn (Shuey, 1975). La celda unitaria de la calcopirita se muestra en la Figura 1.

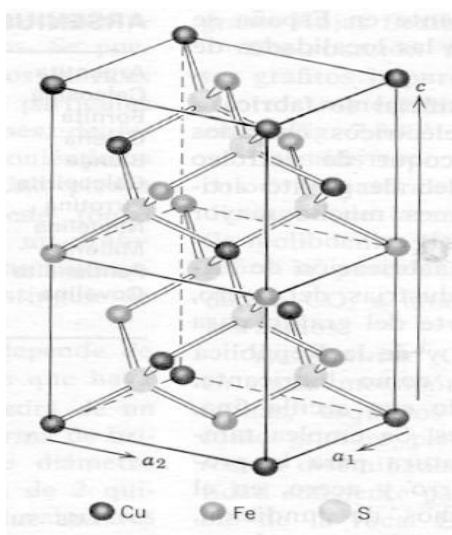


Figura 1. Estructura cristalina de la calcopirita (Hurlbut, 1992).

Se ha publicado que el enlace de la calcopirita es esencialmente covalente fluctuando en 2 estados iónicos $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2^-$ y $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{S}_2^-$, lo cual ha sido evaluado por espectroscopia Mössbauer (citado en Habashi, 1978).

Como se muestra en la Figura 2, cada átomo del metal esta coordinado por un tetraedro de azufre y cada átomo de azufre por un tetraedro de átomos metálicos (2 de hierro y 2 de cobre), pero los átomos de azufre son desplazados ligeramente de los centros del tetraedro del metal hacia el puente hierro-hierro. Las distancias interatómicas para el cobre y azufre son de μm 230.2 (2.3 Å) y 227.7 μm (2.27 Å) respectivamente (citado en Habashi, 1978).

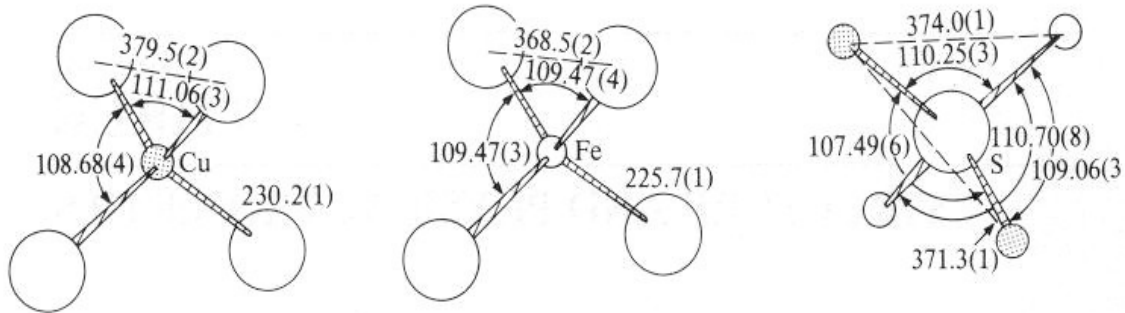


Figura 2. Distancias interatómicas en μm y ángulos entre átomos de calcopirita según Hall y Stewart (1973), citado en Habashi, 1978.

3.1.3. Yacimientos de calcopirita

La mayor parte de las menas de sulfuros poseen calcopirita, pero los filones económicamente explotables son los hidrotermales y los depósitos de reemplazamiento que se encuentran en yacimientos pórfidos de cobre. En los depósitos de baja temperatura, se presenta en forma de pequeños cristales asociados a la galena (PbS), esfalerita (ZnS) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La calcopirita es el principal mineral de cobre primario en los depósitos pórfidos de cobre. Aparece también como un constituyente primario de las rocas ígneas, en las pegmatitas, en depósitos metamórficos de contacto y diseminada en rocas

esquistosas. Puede contener oro o plata y convertirse en mena de estos metales (Hurlbut, 1992), la Figura 3 presenta calcopirita masiva sobre cuarzo.



Figura 3. Calcopirita masiva sobre cuarzo.

Mientras que el por ciento de cobre en la calcopirita es solamente 30.43, comparado con otros minerales de cobre como la calcocita (Cu_2S) 67%, Cuprita (Cu_2O) 67%, Covelita (CuS) 50% y bornita (Cu_5FeS_4) 50% debido a su abundancia y extensa distribución en la corteza terrestre, la calcopirita es el mineral de cobre más explotado económicamente en la actualidad.

3.1.4. Asociación mineralógica

Los minerales comunes asociados a la calcopirita son cuarzo (SiO_2) fluorita (CaF_2), barita (BaSO_4), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita (CaCO_3), pentlandita ($(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$) y pirita (FeS_2); además trazas de molibdenita (MoS_2). La bornita y la calcopirita son minerales de cobre primarios y generalmente se alteran a minerales de cobre secundarios como los carbonatos malaquita y azurita en zonas de intemperismo (Phillips, 1986).

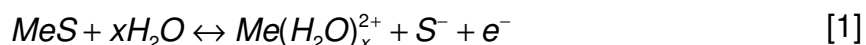
3.2. QUÍMICA DE SUPERFICIE DE SULFUROS METÁLICOS

La flotación de minerales depende, principalmente de las características del estado superficial de los minerales. Debido a ello, la química de superficie de los sulfuros metálicos en sistema acuoso es fundamental para la comprensión de los procesos que se desarrollan en la interfase mineral-solución acuosa en los sistemas de flotación.

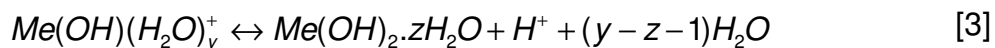
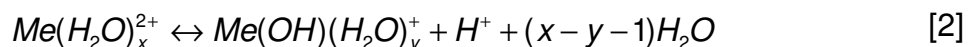
3.2.1. Reactividad de sulfuros en agua

Los sulfuros metálicos se caracterizan por su alta reactividad química con el agua y con el oxígeno disuelto en ella. Este fenómeno se presenta debido a la inestabilidad del azufre de la forma sulfuro, el cual presenta estado de oxidación (-2) y puede pasar a alguno de sus estados de mayor oxidación (0, +2, +4 y +6), dependiendo de la actividad de agente oxidante (O_2) en el sistema. Por ejemplo, la oxidación del azufre se lleva a cabo por la transferencia de electrones hacia el oxígeno molecular, lo cual implica un mecanismo de transferencia de carga.

Rao et al. (1992) propusieron las reacciones de oxidación de algunos sulfuros metálicos en agua, mediante las siguientes reacciones:



donde Me es un ion metálico divalente y S^- es un producto intermediario en la oxidación. El ión metálico formado por la oxidación del sulfuro puede experimentar además hidrólisis de la siguiente manera:



Todas las especies involucradas en la hidrólisis y oxidación de las especies del sulfuro juegan un papel importante en algunos procesos de flotación, ya que algunas de ellas sirven como especies activadoras que promueven la adsorción del colector a la superficie mineral.

Por otra parte, la especie intermediaria S^- puede oxidarse por medio de una serie de reacciones hasta SO_4^- , en donde la primera reacción de oxidación se obtiene azufre elemental:



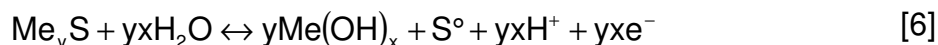
El azufre formado puede precipitar como una nueva fase adhiriéndose sobre la superficie mineral o presentarse como solución sólida en el sulfuro. Este tipo de producto superficial puede proporcionar al mineral la hidrofobicidad suficiente para flotar en ausencia de colector (flotabilidad natural).

3.2.2. Oxidación de sulfuros metálicos

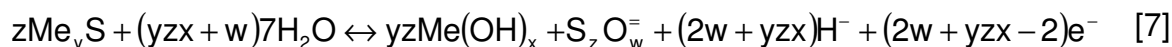
La flotación de la mayoría de los sulfuros metálicos varía con el estado de oxidación de su superficie, de esta manera, en soluciones ácidas la oxidación inicial de los sulfuros sucede de acuerdo a la siguiente reacción (Bozkurt, 1997):



Mientras que en soluciones neutras o alcalinas:



Una sobreoxidación, permitirá la aparición de especies oxi-azufre del tipo



La cinética de la reacción [7] puede ser lenta, sin embargo a sobrepotenciales altos la producción de tiosulfato y sulfato puede favorecerse e incrementar su velocidad de producción. Para la reacción [6], el S formado en la superficie le conferirá la hidrofobicidad necesaria para la flotabilidad natural o autoinducida, mientras que el tiosulfato y sulfato de la reacción [7], por ser especies hidrofílicas, tendrán un efecto depresor en la flotabilidad.

Es bien sabido que existen distintos minerales sulfurosos que flotan en ausencia de colector; estos minerales son los llamados inherentemente hidrofóbicos, entre los que se encuentran la molibdenita (MoS_2), oropimente (As_2S_3), rejalgar (As_2S_2) y la estibinita (Sb_2S_3); su flotabilidad esta ligada a la naturaleza de los enlaces químicos y a la estructura de cada mineral, la cual le confiere un carácter hidrofóbico y no requiere de un potencial (Eh) específico para su flotación. Por otra parte, a finales de los 70's se encontró que minerales como calcopirita y pirrotita podían flotar a ciertas condiciones de pH y Eh en ausencia de colector (Heyes y Trahar, 1977). A este tipo de flotación sin colector se le conoce como flotación autoinducida.

Tabla I. Flotabilidad sin colector de calcopirita a pH 6.8 (Fuerstenau et al., 1985).

LOCALIDAD	FLOTABILIDAD, %
Temagami Ontario, Canadá	100
Sudbury Ontario, Canadá	100
Beaver Lake District Utah, E.U.A.	97
Messina Transvaal, Sudáfrica	93

En la Tabla I se muestra la flotabilidad natural de calcopirita procedente de distintas localidades del mundo, bajo condiciones de pH 6.8, sin colector ni espumante y menos de 5 ppb de oxígeno, con tamaño de partícula $-149+75$

micrómetros (Fuerstenau et al., 1985), donde se aprecia una muy buena recuperación en los minerales de todas las localidades estudiadas.

3.3. QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA DE FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA EN AUSENCIA DE COLECTOR

3.3.1. Oxidación y flotación de calcopirita en ausencia de colector

Como se vio anteriormente, el conocimiento de los productos de oxidación de los sulfuros metálicos es de suma importancia para determinar su comportamiento en flotación. De tal manera que la oxidación provocada de los sulfuros, es empleada para analizar el efecto de las características superficiales inducidas en los sistemas de flotación. Tal oxidación puede darse a partir de medios químicos (soluciones oxidantes, agentes gaseosos oxidantes, etc.) o medios electroquímicos (mediante un potencial aplicado electroquímicamente a partir de una fuente eléctrica). La oxidación electroquímica presenta ventajas sobre la oxidación química debido al amplio intervalo de potencial que puede manejar, el cual puede ser aplicado en forma controlada y por largos periodos de tiempo.

3.3.1.1. Análisis termodinámico de calcopirita en solución acuosa

Las especies superficiales de los minerales en los sistemas de flotación, pueden determinarse teóricamente mediante un diagrama Eh-pH (Pourbaix) el cual nos predice termodinámicamente la especie dominante en una región de pH y potencial (Eh). La Figura 4 presenta una comparación de los diagramas Eh-pH para los sistemas Cu-H₂O, Fe-H₂O y S-H₂O, considerando las especies insolubles e iónicas de cada ion respectivamente. En esta figura se puede observar que la especie soluble Fe³⁺ es estable solo a pH < 2 y a Eh > 0.77 V (ESH); mientras que a potenciales menores a éste valor la especie Fe²⁺ es la predominante, siendo su estabilidad función del pH y Eh debido a su precipitación como hidróxido, los cuales presentan una amplia zona de

predominio. De acuerdo a la Figura 4, la especie insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_2$ presenta una zona de predominio más pequeña que $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

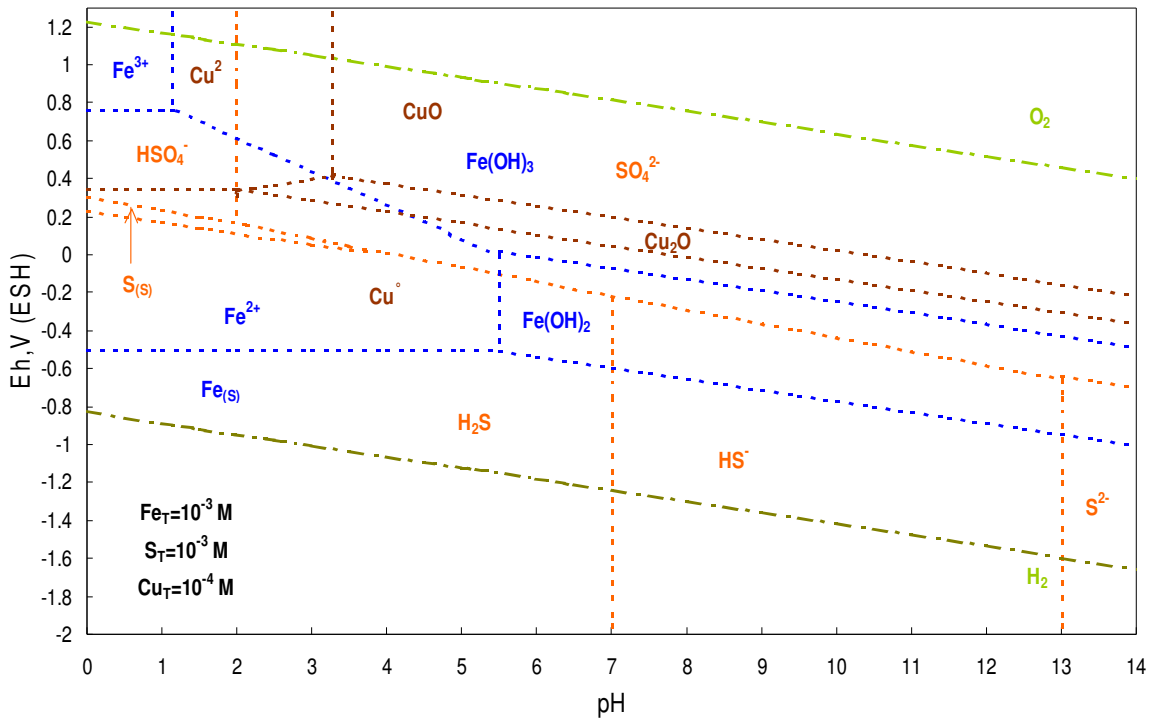
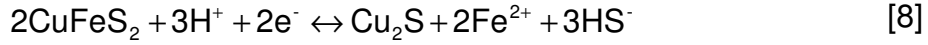


Figura 4. Comparación de diagramas Eh-pH para los sistemas Cu, Fe y S en medio acuoso.

Para el caso de las especies de cobre, solo el Cu^{2+} se presenta como especie soluble en una zona limitada por $\text{pH} < 2$ y $E_h > 0.39 \text{ V}$ (ESH). Las especies insolubles de cobre están constituidas por óxidos y sus zonas de predominio dependen del estado de oxidación del metal. Por otra parte el S^0 solo es estable a condiciones ácidas, mientras que la formación de H_2S se da hasta $\text{pH} 7$. De tal forma, la oxidación de CuFeS_2 formaría preferentemente especies de Cu_2S y CuS en la región ácida ($\text{pH} < 7$), mientras que en la región alcalina la formación de Cu_2O y CuO , es favorecida debido a la oxidación del sulfuro hasta sulfato. Es importante notar que la formación de Cu_2S puede también ocurrir debido a la reducción de calcopirita, tanto en la zona ácida como alcalina, como ha sido reportado por Cheng et al. (1998) de acuerdo a la siguiente reacción:



Por otra parte, Abramov y Avdohin (1997), desarrollaron un diagrama que expresa el estado superficial de la CuFeS_2 en un sistema acuoso (Figura 5).

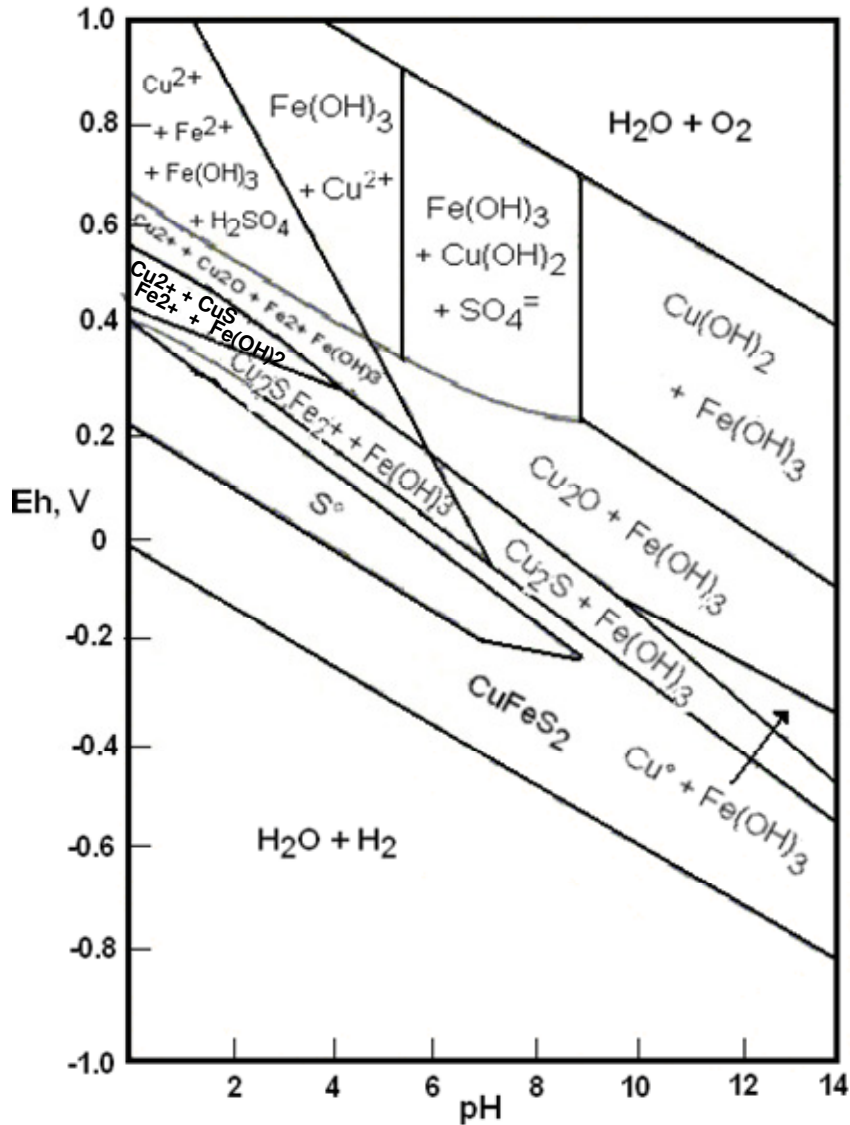


Figura 5. Diagrama de predominancia de especies para el sistema calcopirita-agua (Modificado de Abramov y Avdohin, 1997).

Las especies reportadas en dicho diagrama son similares a las que presenta el diagrama de la Figura 4, sin embargo, en éste se presentan especies solubles e insolubles que podrían coexistir en las distintas zonas de pH y Eh. La

combinación de la información en ambos diagramas podría ayudar a la predicción del estado superficial de la CuFeS_2 bajo distintas condiciones.

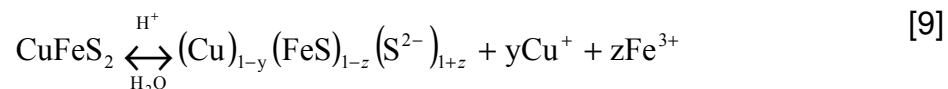
3.3.1.2. Estudios electroquímicos de calcopirita

Diversos autores han estudiado la oxidación de calcopirita electroquímicamente; Gardner y Woods (1979) concluyeron que la oxidación electroquímica de calcopirita genera las especies de CuS , Fe^{3+} y S^0 en soluciones ácidas mientras que la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CuS y S^0 se presenta en medio alcalino; debido a que observaron flotabilidad sin colector aún en medio alcalino, atribuyen éste efecto al S^0 . Por otra parte, Pang y Chander (1990) evaluaron la oxidación de calcopirita en presencia y ausencia de oxígeno mediante voltamperometría e impedancia electroquímica, encontrando diferencias significativas en la reactividad de calcopirita cuando el oxígeno se presenta en solución. Las especies generadas en la superficie para soluciones saturadas de oxígeno consisten en una capa superficial de óxidos de cobre y hierro, cubriendo una zona de sulfuro deficiente en metal; cuando aplicaron sobrepotenciales elevados, la película superficial se volvió porosa favoreciendo la disolución del sulfuro y cobre. Para soluciones saturadas en N_2 (ausencia de O_2), se presentó una superficie de baja porosidad de óxi-hidróxidos de hierro. Recientemente Lázaro y Nicol (2006) propusieron mediante la técnica de disco-anillo rotatorio que la calcopirita en medio ácido sufre una disolución no-oxidativa para formar Cu^{2+} , Fe^{2+} y H_2S , como primera etapa de reacción. Aunque el estado superficial de calcopirita bajo dichas condiciones depende de la interacción de estos productos solubles y la extensión de la reacción de oxidación de los mismos.

Para soluciones alcalinas, algunos autores reportan como productos superficiales de oxidación las especies CuS_2 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Pang y Chander, 1990; Ralston, 1991; Vaughan et al., 1997; Yin et al., 2000; Velásquez et al., 2005). Sin embargo, Yin et al. (2000) reportan que a sobrepotenciales mayores puede presentarse la oxidación de la capa superficial del sulfuro de cobre generando

especies hidroxiladas de cobre y hierro, lo cual le conferiría hidrofiliidad al mineral. Este argumento es congruente a las especies presentadas en los diagramas termodinámicos de las Figuras 4 y 5. Por otra parte, para soluciones ácidas Buckley y Woods (1984), reportan la formación de CuS y S° sobre una matriz de polisulfuro del tipo CuFe_{1-x}S₂. Mientras que otros autores refieren el polisulfuro de la forma Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} (Lázaro et al., 1995 y Mikhlin et al., 2003,).

Fairthorne et, al. (1997), mediante técnicas electrocinéticas, disolución y espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS), reportan que la flotación sin colector de calcopirita depende de la formación de una superficie hidrofóbica deficiente de metal y rica en sulfuro, la cual en medio alcalino sufre una subsecuente readsorción de hidróxidos metálicos, mientras que para medio ácido el estado superficial de la calcopirita estaría regido por la siguiente reacción:



Más tarde Chander y Khan (2000) encontraron que para la oxidación de calcopirita hasta 541 mV (ESH), se obtienen como productos CuS₂ y Fe²⁺ para un intervalo de pH de 4 a 10. El hierro de la superficie puede hidrolizarse y permanecer en la superficie dando lugar a una superficie hidrofílica, en soluciones agitadas el hierro hidrolizado (presumiblemente como hidróxido férrico) es desprendido de la superficie pasando a solución, dejando expuesta una superficie rica de Cu-S la cual confiere hidrofobicidad. En la Tabla II se presenta un resumen de las especies superficiales generadas sobre la calcopirita estudiadas mediante distintas técnicas y pH.

3.3.2. Mojabilidad a partir de determinaciones de ángulo de contacto

La determinación de mojabilidad por medio del ángulo de contacto de sulfuros metálicos es de gran importancia en los estudios fundamentales de

procesamiento de minerales, ya que nos ayuda a conocer el comportamiento de la superficie y su afinidad (hidrofilicidad e hidrofobiidad) con los colectores y depresores; dicha información permite inferir un comportamiento en flotación de un sistema de estudio fundamental.

El ángulo de contacto es el ángulo definido entre la horizontal y la línea tangente a la interfase en la línea de contacto de las tres fases vapor, líquido y sólido. El valor del ángulo se obtiene por medio de la ecuación de Young como sigue,

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad [10]$$

donde γ_{SV} es la tensión interfacial entre el sólido y el vapor (aire), γ_{SL} es la tensión interfacial entre el sólido y la fase líquida, γ_{LV} es la tensión interfacial entre el líquido y la fase vapor, y θ es el ángulo de contacto de la superficie de estudio. Una superficie es considerada substancialmente hidrofóbica si su ángulo de contacto es del orden de 70 a 90°; por otra parte, si el ángulo de contacto se encuentra en el intervalo de 10 a 30° la superficie es considerada hidrofílica.

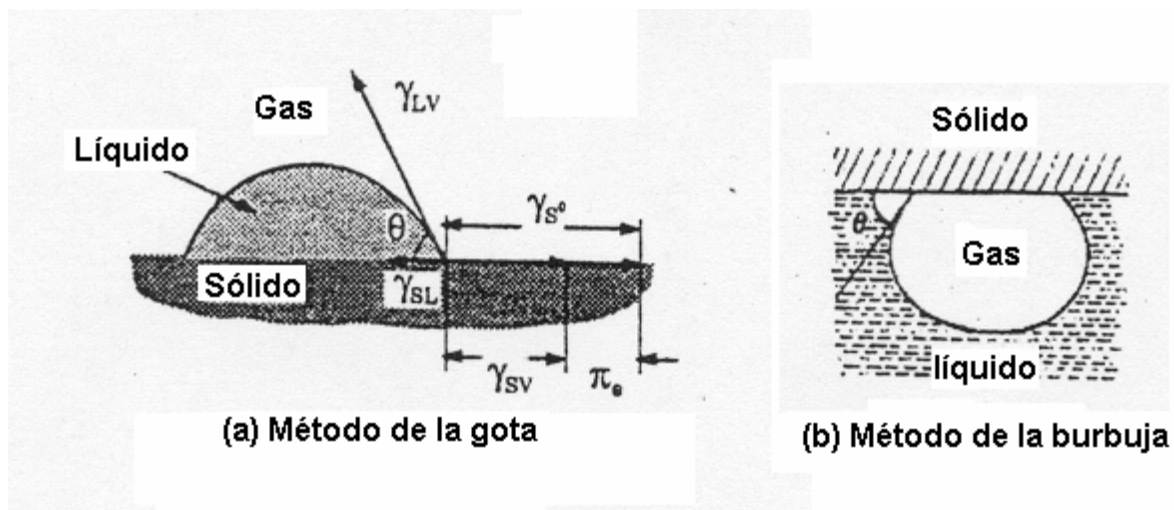


Figura 6. Métodos utilizados para la medición de ángulo de contacto
(Modificado de Adamson y Gast, 1997).

El ángulo de contacto se mide comúnmente por los métodos de la gota y la burbuja (Figura 6), los cuales consisten en la preparación de la superficie mineral a pulido espejo. Para el caso del método de la gota se coloca una gota de líquido puro o a una concentración conocida y se mide el ángulo θ de la manera descrita anteriormente; para el método de la burbuja el mineral es sumergido en la solución y se le coloca una burbuja de aire (nitrógeno preferentemente) midiéndose el ángulo formado. Existen también otros métodos de medición de ángulo de contacto (Método de la gota dinámica, método del plato Wilhelmy, método Draves-Clarkson o también llamado Wilhelmy con fibra, entre otros) que tienen aplicaciones específicas en ocasiones no aplicables al procesamiento de minerales.

3.3.2.1. Mojabilidad inducida de calcopirita por la aplicación de potencial electroquímico

La aplicación controlada de un potencial eléctrico en una superficie mineral sumergida en una solución a pH conocido donde se mide simultáneamente el ángulo de contacto en la interfase sólido/líquido puede utilizarse para evaluar los potenciales a los cuales podría presentarse una mayor flotabilidad (Chander 1991, Guo y Yen 2003, Guo y Yen 2005 y Vigdergauz , 2005).

Los valores obtenidos se pueden correlacionar con curvas voltamperométricas y flotabilidad con control de potencial y proporcionar información valiosa para mejorar el control y la recuperación de los valores minerales.

De acuerdo a lo reportado Guo y Yen, 2003, el ángulo de contacto de calcopirita a pH 10 presenta una disminución importante de 65 a 30° (Figura 7) con un Eh de 0.2 V (SCE), incrementándose a partir de ese valor hasta 80° conforme se incrementa el potencial aplicado.

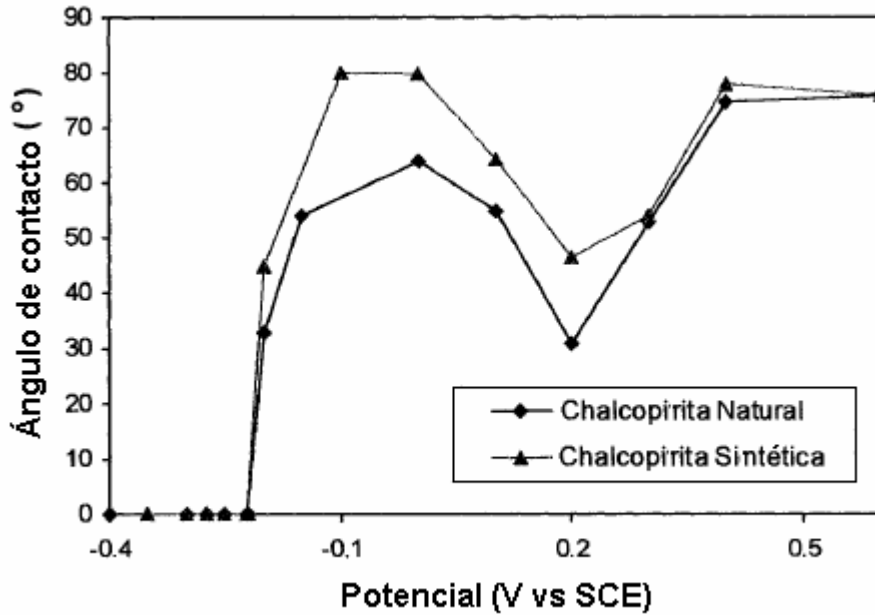


Figura 7. Ángulo de contacto de calcopirita natural y sintética con control de Eh aplicado a pH 10 (Guo 2003).

Por otra parte, la flotabilidad de minerales con control de potencial de pulpa con reactivos químicos se ha estudiado recientemente (Guo y Yen, 2003); en la Figura 8 se observa el comportamiento de la flotabilidad de calcopirita con el NaOCl como oxidante y Na₂S como reductor.

La flotabilidad calcopirita alcanza recuperaciones mayores de 10% a partir de -0.7 V (SCE), alcanzando recuperaciones promedio de 90% en el intervalo de -0.1 a 0.2 V (SCE). Cuando el ajuste de potencial de pulpa se incrementa a valores mayores de 0.2 la flotabilidad de calcopirita cae drásticamente.

Göktepe (2002) estudió la relación del pH con el potencial de pulpa con electrodos minerales observando una relación casi lineal con pendiente negativa.

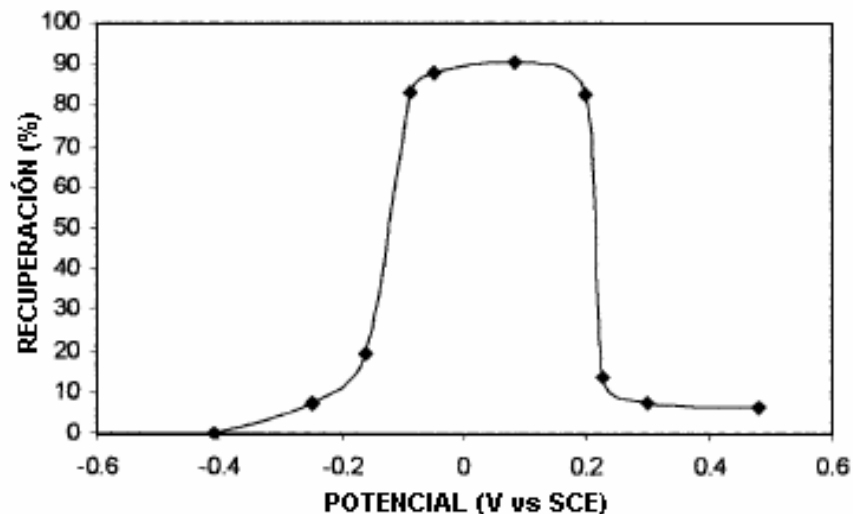


Figura 8. Flotabilidad de calcopirita sin colector con control químico a pH 10 (Guo y Yen, 2003).

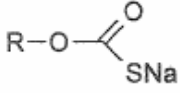
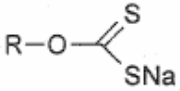
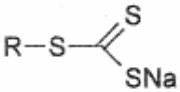
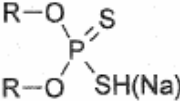
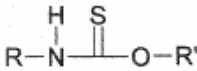
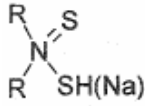
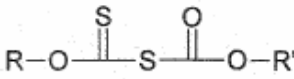
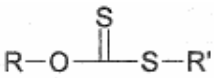
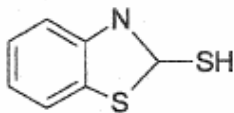
3.4. FLOTABILIDAD DE CALCOPIRITA EN PRESENCIA DE COLECTORES SULFHÍDRICOS

3.4.1. Clasificación de colectores sulfhídricos

La selección del colector es uno de los factores más importantes en la flotación de sulfuros minerales; de tal forma que, los colectores empleados deben presentar una alta selectividad por el mineral deseado, y a su vez no representar un costo elevado.

Los colectores sulfhídricos más usados en la flotación de sulfuros minerales son los mercaptanos, xantatos, ditiofosfatos, tiocarbamatos, tionocarbamatos, xantofórmios y tioureas; de los cuales, los xantatos ocupan el primer lugar de consumo mundial por su alto poder colector para todos los sulfuros metálicos y su fácil preparación, siendo por lo tanto los colectores más estudiados. La Tabla III presenta las fórmulas estructurales de los principales colectores sulfhídricos que existen en el mercado.

Tabla III. Principales colectores sulfhídricos y sus fórmulas estructurales (Aplan et al., 1988).

COLECTOR	FORMULA ESTRUCTURAL
Monotiocarbonato	
Ditioicarbonato (Xantato)	
Tritiocarbonato	
Ditiofosfato	
Tionocarbamato	
Mercaptano	$R-SH$
Tiocarbamato	
Xantoformiato	
Éster xántico	
Tiurea	$(C_6H_5NH)_2=C=S$
Mercaptobenzotiasol	

3.4.2. Flotabilidad de calcopirita en presencia de xantato

Es sabido que bajo ciertas condiciones la calcopirita presenta flotabilidad natural, la cual se beneficia con la adición en bajas concentraciones de xantato. La principal desventaja del uso de xantato para la flotación de calcopirita es su baja selectividad, debido a que es un excelente colector para casi todos los sulfuros metálicos, principalmente la pirita (bajo ciertas condiciones de pH).

Sin embargo, a la fecha los colectores xantato se han ido reemplazando por colectores del tipo ditiofosfatos y tionocarbamatos (Ackerman et al., 1987, Grano S. et al., 1997, Güller T. et al., 2005), los cuales presentan una selectividad mayor para la calcopirita.

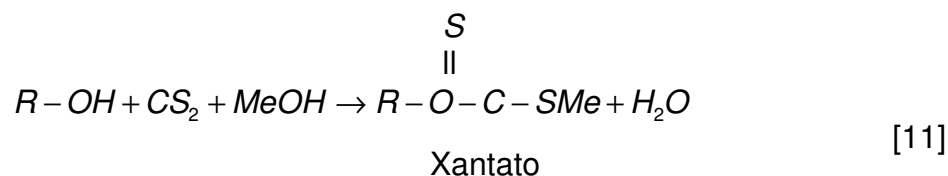
3.4.3. Colectores xantato

La palabra xantato proviene del griego *xanthos*, que significa amarillo, debido al color amarillo de las sales insolubles de cobre. Cornelius Keller en 1923 (Aplan y Chander, 1988) patentó el uso de los xantatos para la flotación de sulfuros metálicos. Aunque no fueron los primeros colectores orgánicos, los xantatos fueron los primeros colectores orgánicos solubles en agua y en los solventes orgánicos comunes, como acetona, alcoholes, piridina, etc.

3.4.3.1. Preparación de xantatos

Los xantatos son derivados estructurales del ácido carbónico (H_2CO_3), en donde dos átomos de oxígeno han sido reemplazados por átomos de azufre, y los átomos de hidrógeno por un grupo alquilo y por un ión metálico alcalino como Na^+ o K^+ (Leja, 1982). Comercialmente están disponibles en solución, polvo o pelets, siendo ésta última la más empleada, debido a que se minimiza la generación de polvo, el cual es de carácter irritante y tóxico.

Se preparan reaccionando un alcohol con bisulfuro de carbono y un hidróxido de metal alcalino según la siguiente reacción:



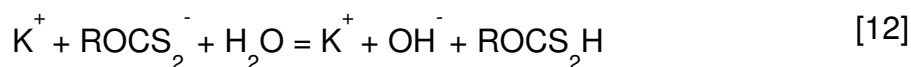
donde Me = ión metálico alcalino (Na^+ , K^+ , etc.) y R = Grupo alquilo conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono.

Como producto intermedio de la reacción anterior se tiene un alcoholato del metal alcalino ($ROME$) el cual es el que reacciona propiamente con el bisulfuro de carbono (CS_2) para la producción del xantato. Debido al carácter exotérmico de estas reacciones, es necesario mantener la temperatura baja para evitar la descomposición térmica del xantato producido (Leja, 1982). El alcohol contiene normalmente de 2 a 6 átomos de carbono y pueden tener cadenas ramificadas (Aplan et al., 1988).

3.4.3.2. Reacciones de descomposición de xantato

Las principales reacciones de descomposición de xantato en soluciones de sistemas de flotación, se presentan a continuación (Leja, 1982) :

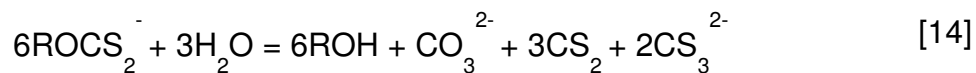
(a) Hidrólisis del ion xantato a ácido xántico:



(b) Descomposición del ácido xántico:

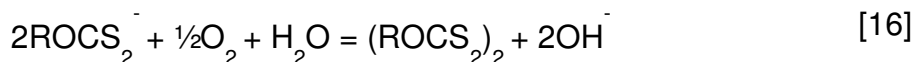
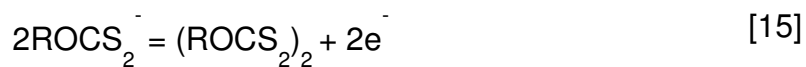


(c) Descomposición hidrolítica:

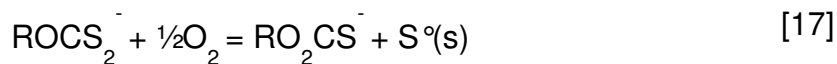


El tritiocarbonato (CS_3^{2-}) se puede descomponer también en CS_2 y S^{2-} .

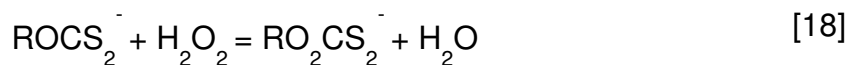
(d) Oxidación a dixantógeno:



(e) Oxidación a monotiocarbonato:



(f) Oxidación a perxantato:



3.4.3.3. Mecanismo de adsorción de xantato sobre sulfuros metálicos

Existen 3 teorías sobre la interacción de colectores del tipo xantato con sulfuros metálicos que explican su flotación (Aplan et al., 1988).

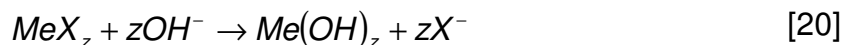
(1) Adsorción química

La adsorción química responsable de la hidrofobicidad y por consecuencia de la flotabilidad de algunos sulfuros metálicos con colectores sulfhídricos, ocurre generalmente con desprendimiento de calor de adsorción de más de 40 kJ/mol. La formación de una sal entre el catión metálico (Me^{z+}) del sulfuro y el anión del colector (X^-), puede escribirse como:



En donde las fracciones de superficie cubiertas por el xantato metálico adsorbido químicamente son suficientes para impartir hidrofobicidad en la superficie del mineral.

Por otra parte, en soluciones alcalinas, se presenta la hidrólisis de la sal metal-colector, la cual se representa por la siguiente reacción:



El hidróxido metálico formado en soluciones alcalinas, es una especie hidrofílica que no favorece la flotación del mineral.

(2) Interacción física mineral-colector.

Este tipo de interacción es más común en flotación de minerales no sulfurosos, sin embargo, se tienen evidencias de que ocurren interacciones físicas débiles entre los sulfuros metálicos y los iones o moléculas del colector. Las interacciones físicas implican una energía libre de interacción menor a 40 kJ/mol y pueden ocurrir a través de enlaces débiles de van der Waals, electrostáticos o de hidrógeno.

Las especies del colector comúnmente adsorbidas son iónicas (X^-), moléculas neutras como el ácido xántico (ROCS_2H) y dímeros como el dixantógeno ($\text{R-OCS}_2\text{-S}_2\text{CO-R}$) (Fuerstenau, 1982). La co-adsorción de productos de oxidación no polares como el dixantógeno, puede incrementar significativamente el grado de hidrofobicidad.

(3) Teoría electroquímica.

La idea de que las interacciones químicas en la superficie de sulfuros metálicos con los colectores sulfhídricos ocurren acompañadas de un mecanismo electroquímico fue iniciada en 1952 (citado en Woods, 1976), pero no fue hasta 20 años después, que se comenzó a estudiar a detalle. Esta teoría menciona que el producto final debido a la adsorción del colector sobre el mineral, es el mismo formado por adsorción química, sin embargo sigue una ruta electroquímica.

El comportamiento de los sulfuros metálicos en flotación se determina por medio de un proceso electroquímico, el cual consiste en una serie de reacciones anódicas y catódicas. Las primeras implican la oxidación del mineral y el colector; las segundas consideran la reducción del oxígeno y otras especies en solución del sistema.

Rao et al. (1992) propusieron las siguientes reacciones para explicar la interacción electroquímica entre sulfuros metálicos y colectores sulfhídricos, en medio acuoso:

Reacción catódica:



Reacciones anódicas:

Adsorción del ion xantato



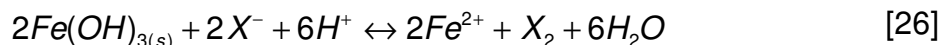
Oxidación del ión xantato a dixantógeno en solución



Oxidación del ión xantato con el sulfuro metálico para formar la sal metal-xantato



Por otra parte, Fuerstenau et al. (1971) y más recientemente López-Valdivieso et al. (2005) han encontrado que también se presenta la oxidación del ión del colector (X) por iones férricos en presencia de pirita:



Cada reacción de transferencia de carga corresponde a un determinado potencial electroquímico, dado por el intercambio de energía libre (ΔG°) en el proceso,

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad [27]$$

en donde F es la constante de Faraday y n el número de electrones transferidos.

Es importante señalar que el potencial medio en los sistemas de flotación corresponde a un potencial de pulpa, el cual depende del material de electrodo empleado para la determinación, así como de la composición y condiciones de la solución, según la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad [28]$$

para una ecuación del tipo



donde

Ox y Red representa las especies iónicas que forman un par redox en el sistema

E potencial de celda

E^0 el potencial estándar del par Redox

R constante general de los gases

T temperatura absoluta

n número de electrones transferidos en la reacción

F la constante de Faraday.

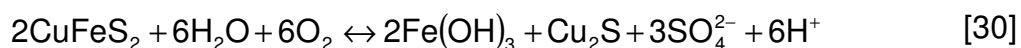
3.4.3.4. Adsorción de xantato sobre calcopirita

Se han realizado diversos estudios sobre la interacción de calcopirita con colectores del tipo xantato; Allison et al. (1972) realizaron determinaciones indirectas de adsorción de xantato mediante espectrofotometría UV determinando que el colector se adsorbe físicamente como el dímero X_2 en la superficie de calcopirita, para la covelita detectaron además de dicha adsorción física, la adsorción química mediante la formación de la sal de xantato de cobre.

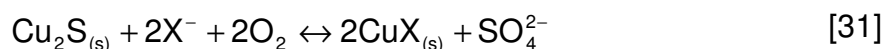
Mediante estudios de XPS e IR Mielczarski et al. (1995 y 1998) identificaron 3 distintos mecanismos de adsorción de xantato amílico sobre calcopirita a pH 10, teniendo (1) un complejo de xantato cuproso limitado a una monocapa a Eh cercanos al OCP; (2) al incrementar el Eh, el aumento en espesor de la monocapa y la producción de dixantógeno, iniciando cerca del potencial reversible calculado para su oxidación y (3) la del incremento en producción de la capa de dixantógeno a potenciales a los cuales la calcopirita comienza a oxidarse. Para el etil xantato proponen un mecanismo similar, siendo cinéticamente más lenta y no limitando a una monocapa de xantato cuproso. Además, atribuyen a la presencia de xantato en solución a la aceleración de la difusión de átomos de cobre a partir de la superficie interior de la calcopirita hacia la interfase para la formación del xantato cuproso.

Recientemente Mustafa et al. (2004) proponen un mecanismo de adsorción de xantato sobre calcopirita para pH 8 y 10 de la siguiente manera:

Oxidación de calcopirita



formación del complejo etil xantato en la superficie



observó que con el incremento de pH de 10 a 11 disminuye la adsorción de xantato sobre calcopirita, además estableció que el equilibrio en la cinética de adsorción de XEK se lleva a cabo a los 10 minutos de acondicionamiento del colector con el mineral.

Por otra parte, Ackerman et al. (1987) realizó un estudio comparativo de flotabilidad de los principales sulfuros de cobre y pirita con Xantato Isopropilico de Sodio (XIPNa) donde observó (Figura 9) una muy buena respuesta de flotación para la calcocita en todo el intervalo de pH estudiado. Para el caso de la covelita y bornita, se tiene un comportamiento similar, disminuyendo la recuperación en flotabilidad. Para la calcopirita se observa una disminución de flotabilidad a pH alcalino al igual que para la pirita, siendo de mayor magnitud para la pirita. Estos resultados concuerdan con resultados a nivel industrial (La Caridad, Nacozari), donde a pH mayores a 10.5 se deprime la ganga sulfurosa pirita.

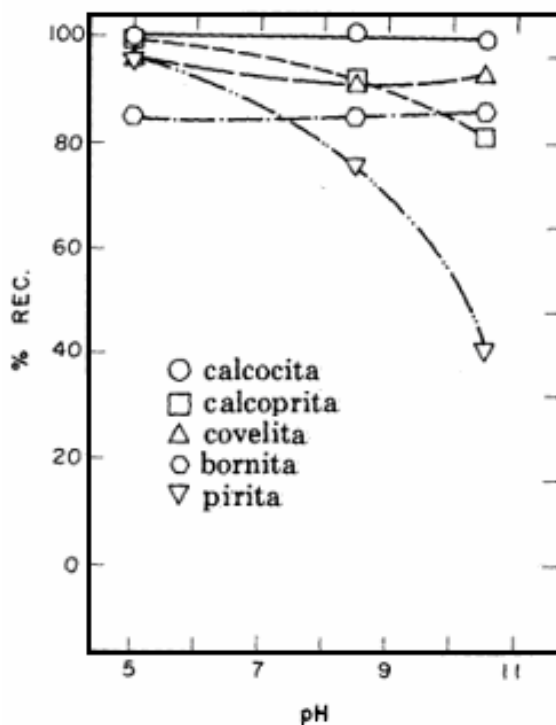


Figura 9. Flotabilidad de sulfuros de cobre y pirita con XIPNa 1×10^{-5} M (modificado de Ackerman et al., 1987).

3.4.3.5. Mojabilidad de calcopirita por la aplicación de potencial electroquímico en presencia de xantato

Es sabido que la mojabilidad de la calcopirita en presencia del colector xantato incrementa el ángulo de contacto y mejora en gran manera la flotabilidad.

Cuando se aplica un potencial electroquímico lo suficientemente alto y el xantato es oxidado a dixantógeno, la respuesta en el ángulo de contacto cambiará debido a la oxidación simultánea del colector y el mineral, cambiando así su flotabilidad.

En la Figura 10 se muestra el ángulo de contacto de calcopirita a pH 10 (Chander,1991) donde se aprecian a potenciales mayores de 0.0 mV (ESH) ángulos de contacto mayores de 25° en presencia de 50 mg/l de XEK, alcanzando un máximo aproximado de 65° a un potencial de 0.4 V, se observa además el efecto del oxígeno en la hidrofobicidad, siendo dependiente de la cantidad de oxígeno presente en el sistema.

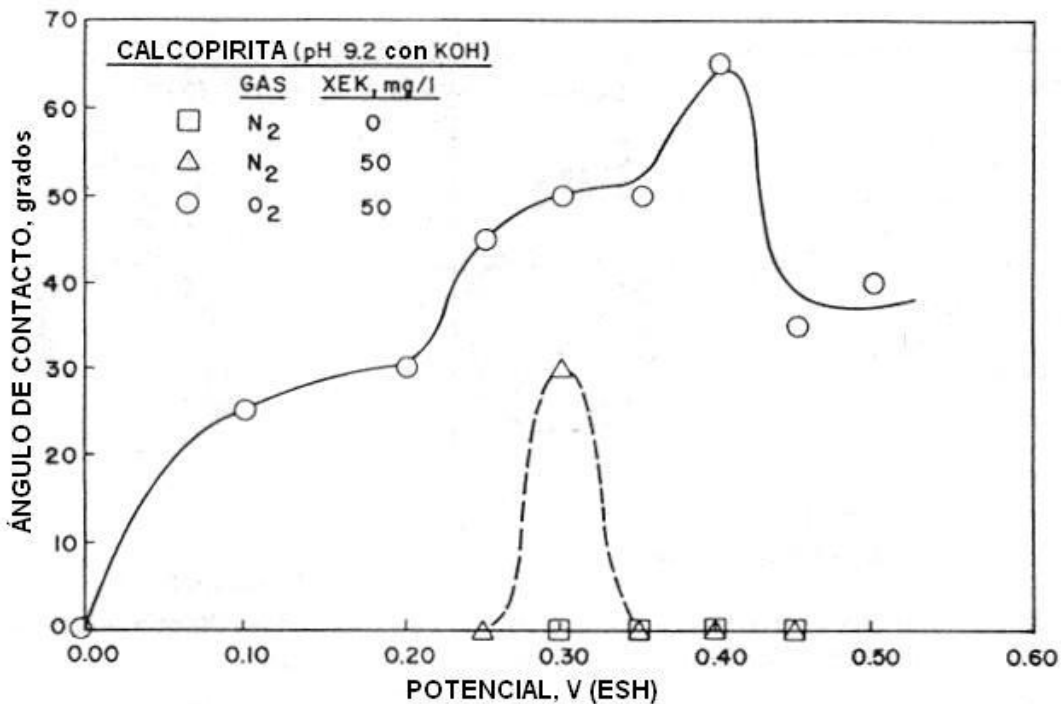


Figura 10. Ángulo de contacto de calcopirita natural y sintética a pH 10 sin colector con potencial aplicado (Chander, 1991).

Recientemente, Guo y Yen (2003 y 2005) reportaron comportamiento similar para la aplicación de potencial en presencia de XEK.

En la Figura 11 se observa la disminución del ángulo de contacto a un potencial de 0.2 V (SCE) con una importante recuperación del ángulo de contacto a una concentración de XEK de 7×10^{-4} M, en cambio para la concentración de 7×10^{-5} el ángulo de contacto disminuye con el incremento del potencial aplicado, atribuyéndole ésta disminución a la disminución de dixantógeno generado por una concentración de XEK menor.

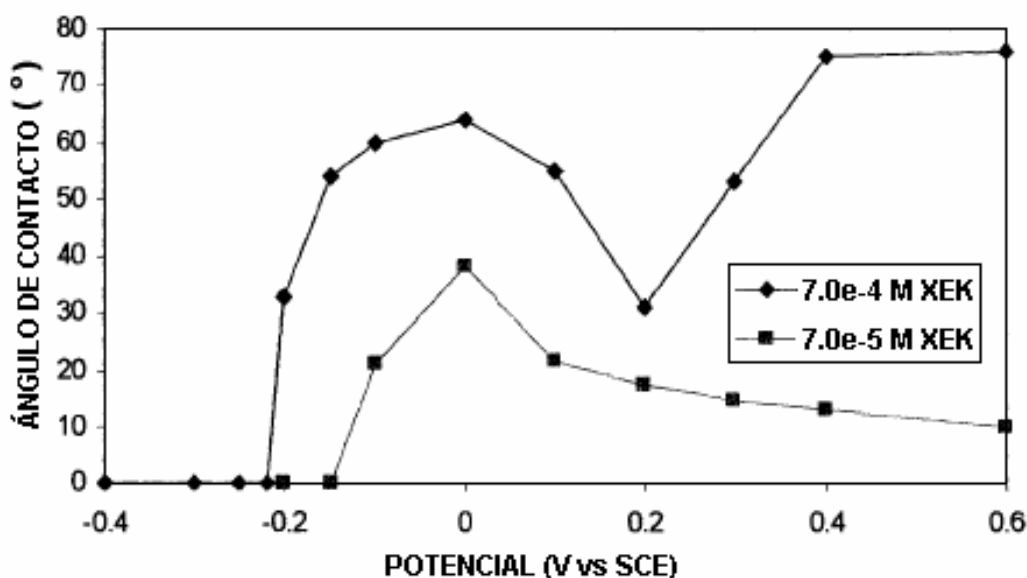


Figura 11. Ángulo de contacto de calcopirita pH 10 con potencial aplicado a distintas concentraciones de XEK (Guo, 2003).

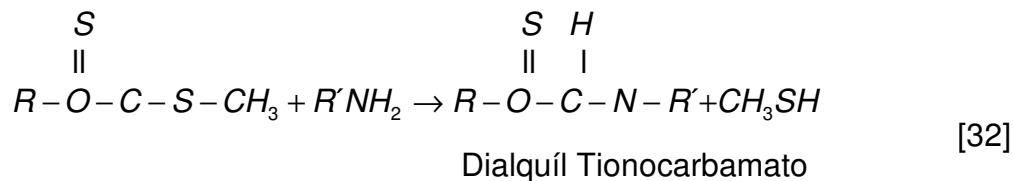
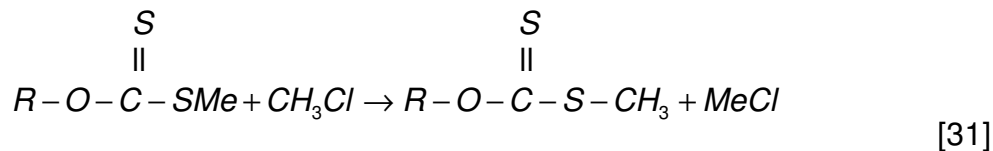
3.4.4. Colectores tionocarbamato

Harris y Fischback (1954) patentaron en E.U.A. la preparación comercial del dialquíl-tionocarbamato de fórmula condensada $ROC(=S)NHR'$. A partir de este colector, se produjo el comercialmente llamado "Z-200" que contiene mayormente O-isopropil N-etil tionocarbamato (EIPTC), el cual presenta una alta selectividad por los sulfuros de cobre. Los tionocarbamatos tienen generalmente

menor poder colector que los xantatos, sin embargo presentan mayor selectividad en la flotación de sulfuros de cobre (Ackerman et al.,1987), además de ser muy estables en solución acuosa por más de 24 horas.

3.4.4.1. Preparación de tionocarbamatos

El dialquíl tionocarbamato es preparado reaccionando un xantato de metal alcalino con cloruro de metilo y el producto de éstos con una amina tal como se presenta a continuación:



donde R y R' son cadenas alquílicas que pueden o no ser ramificadas.

Los tionocarbamatos son reactivos orgánicos poco solubles en agua y generalmente se adicionan en la etapa de molienda. Las muestras comerciales más puras (AERO 3894 Promoter, CYTEC) contienen hasta 96.70% de pureza de EIPTC y como única impureza presente se encuentra el alcohol isopropílico.

3.4.4.2. Adsorción de tionocarbamato sobre sulfuros de cobre

Muy pocos estudios de flotabilidad de calcopirita con colectores del tipo tionocarbamato se han realizado a la fecha, (Ackerman et al., 1987, Sheridan M.

et al., 2002 y Mining Chemicals Handbook, Rev. 2002, CYTEC), sin embargo es aceptado el hecho de que los colectores tionocarbamato (con sus modificaciones estructurales) son excelentes colectores para todos los sulfuros de cobre, y especies oxidadas de cobre, incluso para esfalerita cuando es previamente activada por iones cobre.

La Figura 12 nos muestra la alta selectividad para la flotación de sulfuros de cobre de los colectores tionocarbamatos, así como el efecto casi nulo en la flotabilidad de sulfuros de hierro (pirita). Ackerman et al. (1987) mediante un estudio comparativo de la flotabilidad de sulfuros de cobre (calcopirita, bornita, calcocita y covelita) utilizando colectores xantato, dixantógeno, tionocarbamato y ditiofosfato, atribuye la adsorción del colector mediante una reacción quelante.

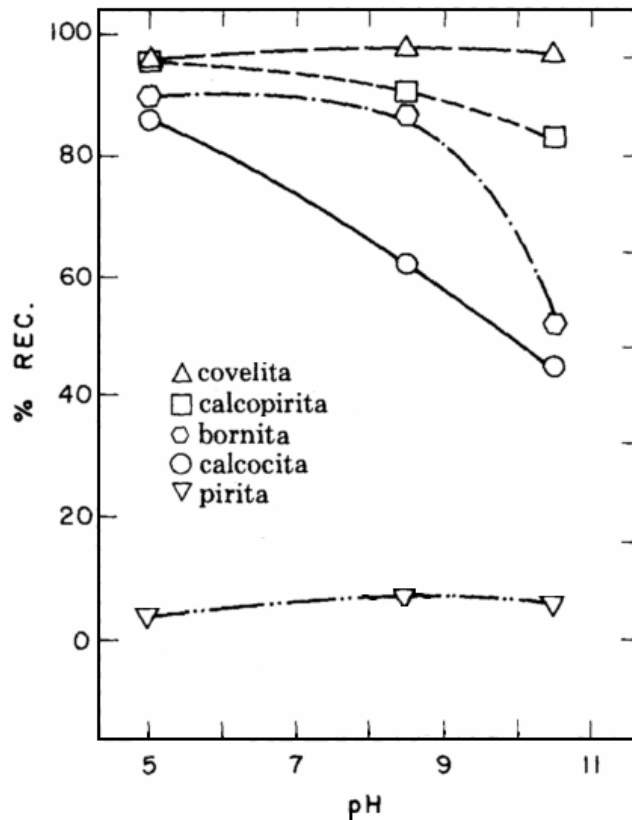


Figura 12. Flotabilidad de sulfuros de cobre y pirita con EIPTC 1×10^{-5} M (modificado de Ackerman et al., 1987).

Además, Ackerman et al. (1987) logró obtener una muy buena flotabilidad y selectividad de calcopirita a pH 5 atribuyendo el poder colector a la influencia de los sustituyentes N-etil y O-alquí del EIPTC.

Por otra parte, Leppinen et al. (1988) encontró mediante estudios de FTIR que la adsorción de EIPTC sobre calcosita, es mayor que para la calcopirita y que ésta aumenta con la disminución de pH. El mecanismo de adsorción de calcosita es dependiente del pH, a pH menor de 6, la coordinación (adsorción) ocurre primero a través del S del colector, mientras que a pH mayores de 6 la adsorción se lleva a cabo para S y O como se muestra en la Figura 13.

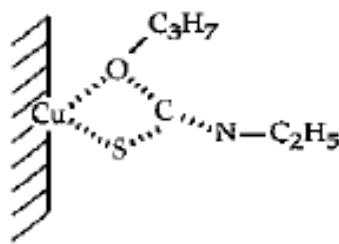


Figura 13. Adsorción de EIPTC sobre calcosita y calcopirita (Mining Chemicals Handbook., 2002).

Además, la adsorción quelante se presenta solo para el estado de oxidación de Cu^+ , cuando existe un agente reductor para el Cu^{++} se adsorbería el EIPTC sobre la superficie mineral mediante Cu^+ .

La adsorción de colectores tionocarbamato sobre calcopirita es una adsorción selectiva, la cual resulta de la interacción específica de esos colectores con los iones cobre, a través de la formación de un complejo quelante fuerte con los átomos de cobre en su estado cuproso. Dependiendo de las modificaciones estructurales del colector (introducción de un grupo etoxi-carbonil) mejoran aún más la selectividad para sulfuros de cobre (Leppinen et al., 1988).

La Figura 14 muestra el espectro de absorptividad molar del EIPTC en un intervalo de pH de 3 a 10.5 donde se aprecia que existe solamente una especie espectroscópica en dicho intervalo.

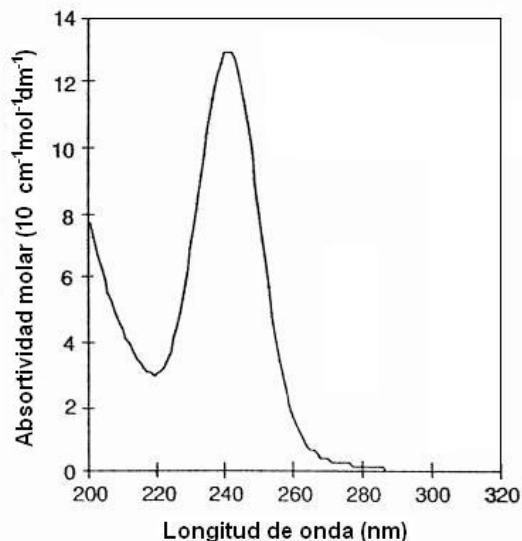


Figura 14. Absorptividad molar del EIPTC (Fairthorne et al., 1996).

Dicho comportamiento está soportado por la constante de producto de ionización (K_{p_a}) > 12 obtenida también por Fairthorne et al. (1996) en el mismo estudio. Lo anterior nos indica la independencia del EIPTC en un amplio intervalo de pH.

3.5. DEPRESIÓN DE SULFUROS METÁLICOS MEDIANTE DEPRESORES ORGÁNICOS

Los depresores orgánicos en flotación de minerales son derivados de los polisacáridos más importantes (Morrison y Boyd, 1998), como lo son los almidones y la celulosa, poseen como unidad básica estructural la *D*-glucosa, se caracterizan por su carácter no tóxico, biodegradables, de bajo costo y son más resistentes a la oxidación que los depresores de origen inorgánico.

La dextrina es un derivado del almidón por la degradación parcial bajo condiciones ácidas. Su única diferencia con el almidón es debida al carácter

estructural, ya que la dextrina es más pequeña y ramificada, semejante a la amilopectina con peso molecular en el rango de 800 a 70 000 uma (Laskowski et al, 1993). Por otra parte, la carboximetilcelulosa (CMC) es el derivado de la celulosa más ampliamente usado, debido a que su grupo carboxílico la hace un polímero aniónico que es completamente ionizado en soluciones alcalinas (Laskowski et al., 1993).

3.5.1 Adsorción de depresores orgánicos sobre sulfuros metálicos

Los depresores orgánicos se están considerando como una seria alternativa para el reemplazo de los depresores y modificadores inorgánicos de carácter tóxico (Glembotsky et al., 1995). La goma de guar es un ejemplo de dichos depresores orgánicos; Rath et al. (2001) estudió la interacción de la goma de guar con calcopirita encontrando la máxima adsorción a pH 9.5, siendo el pH de mayor depresión de calcopirita. Además, la dextrina ha demostrado eficiencia como depresor en la flotación diferencial de concentrados Pb-Cu y Cu-Ni (Liu y Laskowski 1989, Bolin y Laskowski, 1991, Liu y Laskowski 2004).

La Figura 15 presenta la adsorción de DEX sobre galena y calcopirita en función del pH; se observa la adsorción preferencial de la DEX sobre la galena a un pH de 10.5 duplicándole la cantidad adsorbida sobre la superficie a la calcopirita, la cual adsorbe la mayor cantidad de DEX a pH 8.5 aproximadamente.

Tal diferencia de adsorción permitiría realizar una flotación selectiva de calcopirita a partir de un concentrado Pb-Cu como lo muestra la Figura 16, donde se tiene una recuperación de calcopirita mayor del 90 % con un contenido de galena menor del 20 % a pH 13 con las concentraciones de colector y depresor reportadas en la figura.

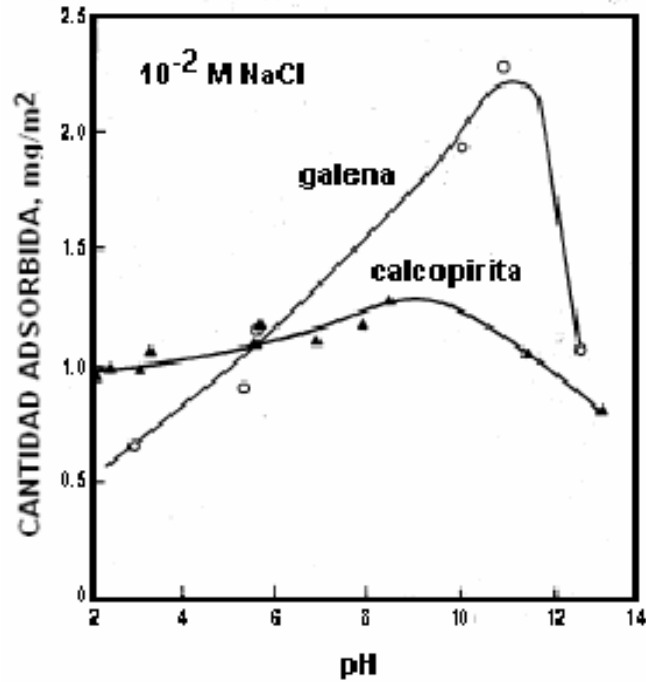


Figura 15. Adsorción de DEX sobre sulfuros galena y calcopirita (Liu y Laskowski 1989).

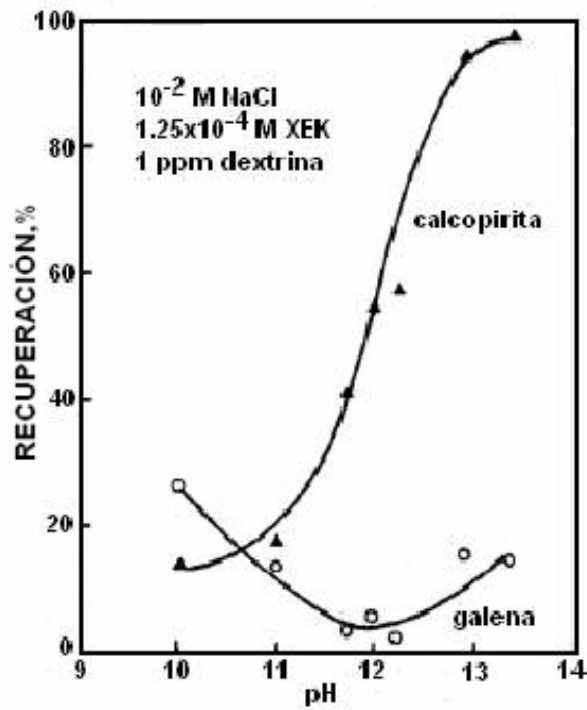


Figura 16. Flotabilidad galena y calcopirita en presencia de DEX y XEK (Liu y Laskowski 1989).

Laskowski et al. (1993) realizaron un estudio de adsorción de calcopirita y calcocita demostrando una mínima diferencia en la cantidad adsorbida (un intervalo de 1 a 1.5 mg/m²), siendo independiente del pH para calcocita y ligeramente dependiente para pH alcalino (Figura 17). Esta baja adsorción la explican debido a la baja estabilidad del hidróxido cuproso presente en la superficie, el cual se descompone a un especie más estable como el CuO.

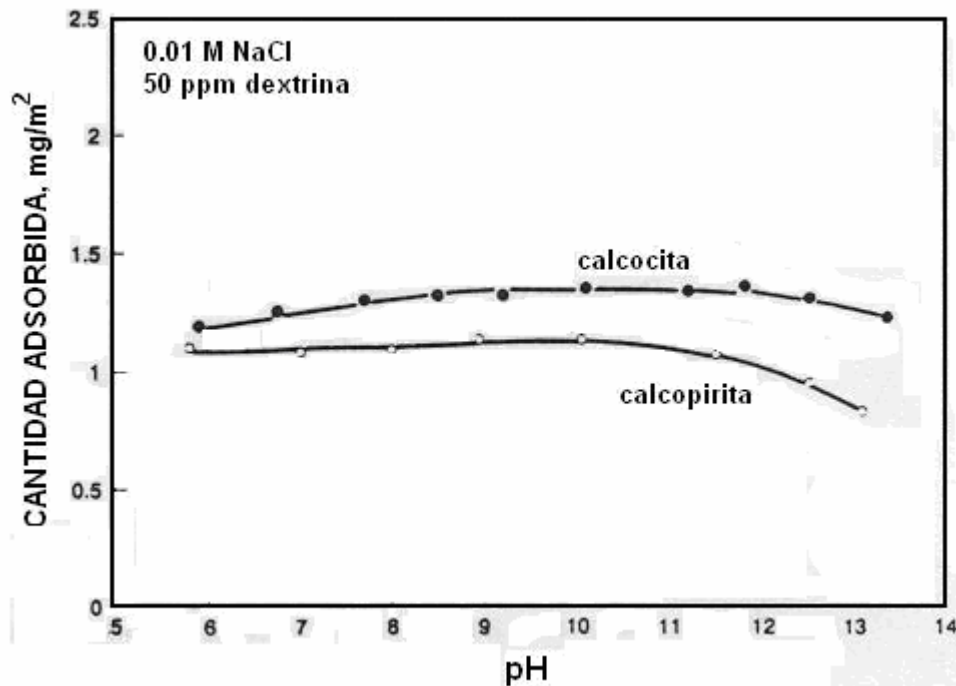


Figura 17. Efecto del pH en la adsorción de dextrina sobre calcocita y calcopirita (Laskowski et al., 1993).

Por otra parte, Drzymala et al. (2003) obtuvieron a nivel industrial, en una planta metalúrgica en Polonia resultados satisfactorios (80% de recuperación de Cu como concentrado) en la flotación diferencial de concentrado Pb-Cu a pH moderadamente alcalino utilizando dextrina, XEK y α -terpinol como espumante.

Para la depresión de pirita en la flotación de galena en presencia de colector xantato, López-Valdivieso et al. (2004) encontraron que la DEX se adsorbe sobre la pirita por medio del óxido férrico superficial generado en la superficie a pH

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA EL ANÁLISIS DE SISTEMAS DE FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA

4.1. MATERIALES

4.1.1. Mineral

Para todos los estudios se utilizaron muestras de calcopirita masiva, adquiridas de Ward's Natural Science Establishment, Inc. E.U.A. procedentes del estado de Durango. La selección y preparación de muestras se realizó abierta a la atmósfera fracturando el mineral con mortero y pistilo de ágata, seleccionando los granos visualmente más puros con ayuda de pinzas de disección y lupa; después, los granos seleccionados se molieron manualmente con el mismo mortero y el producto se clasificó con mallas Tyler en las fracciones -200+325 mallas (-74+45 micrómetros) para flotación y -400 mallas (-38 micrómetros) para adsorción. Las fracciones de mineral obtenidas se almacenaron en recipientes oscuros y atmósfera de N₂ para evitar al máximo su oxidación. Se seleccionó además una muestra de mineral masivo de tamaño aproximado de 4X1X1 cm para fabricar un electrodo para estudios voltamperométricos y ángulo de contacto. Durante toda la preparación y manipulación del mineral se usaron guantes y cubre boca para evitar contaminar su superficie.

4.1.2. Reactivos químicos

Todos los reactivos químicos utilizados para preparación de soluciones de electrolitos y reguladores de pH usados durante la experimentación, fueron de grado analítico y se muestran en la Tabla IV. El xantato etílico de potasio se adquirió de la empresa ALKEMIN S. de R. L. de C.V. en grado comercial (mayor del 90% de pureza), y se purificó por el método de Foster, que consiste en la disolución del xantato con acetona y su recristalización con éter etílico, realizándose 3 veces para incrementar su pureza. El O-isopropil N-etil

Tionocarbamato se obtuvo de la compañía CYTEC con una pureza de 96.7%. Se usó Dextrina 12 Tapioca grado analítico marca A. E. Stanley Manufacturing Company de peso molecular de 56 000 uma.

Tabla IV. Reactivos químicos utilizados en esta investigación.

REACTIVO	FÓRMULA	COMPAÑÍA	APLICACIÓN
Ácido clorhídrico	HCl	J.T. Backer	Regulador de pH
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	J.T. Backer	Análisis de DEX
Cloruro de potasio	KCl	J.T. Backer	Electrolito soporte
Dextrina (unidad básica estructural)	[C ₂ O ₁₀ H ₁₀] _n	A. E. Stanley	Depresor
Fenol	C ₆ H ₅ OH	J.T. Backer	Análisis de DEX
Fosfato diácido de potasio	KH ₂ PO ₄	Merck	Buffer 6.97
Fosfato ácido de sodio	Na ₂ HPO ₄	Merck	Buffer 6.97
Hidróxido de potasio	KOH	J.T. Backer	Regulador de pH
N-etíl-O-isopropil Tionocarbamato	CH ₃ H ₇ OC(=S)NHC ₂ H ₅	CYTEC	Colector
Tetraborato de sodio	Na ₂ B ₄ O ₇ ·H ₂ O	Merck	Buffer 9.2
Xantato etílico de potasio	CH ₃ CH ₂ OCS ₂ K	Alkemin	Colector
Ferricianato de potasio	K ₃ Fe(CN) ₆	J.T. Backer	Solución ZoBell
Ferrocianato de potasio	K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	J.T. Backer	Solución ZoBell

4.1.3. Agua

El agua utilizada para la preparación de todas las soluciones fue agua des-ionizada a resistividad promedio de 18 mega Ω /cm obtenida de un des-ionizador modelo E-pure D4641 con cartuchos de resina de intercambio iónico marca Barnstead.

4.2. EXPERIMENTACIÓN

4.2.1. Mediciones de pH y potencial de óxido-reducción (ORP) en pulpa mineral

Las mediciones de pH y ORP se realizaron con un potenciómetro marca ORION modelo 245+, y electrodo de vidrio marca ORION y electrodo Redox de Platino combinado Ag/AgCl en solución saturada de KCl marca Corning. El potenciómetro se calibró antes de utilizarse con soluciones buffer 4, 7 y 10. Todos los potenciales presentados están referidos al Electrodo Estándar de Hidrógeno (ESH) a partir de los valores de Eh de pulpa medidos por medio de la siguiente ecuación (Bard et al., 1980):

$$E_h = E_{\text{Ag/AgCl}} + 197\text{mV} \quad [33]$$

Para detectar el posible envenenamiento del electrodo de ORP, periódicamente se revisó su funcionamiento con solución ZoBell (ver apéndice 8.1) que presenta un potencial Eh de 430 mV (ESH) característicos a 25 °C, teniéndose como tolerancia ± 20 mV. Todos los valores de Eh reportados fueron tomados en el último minuto de cada experimento.

4.2.2. Sistema de análisis electroquímico

Se empleó un sistema de 3 electrodos, de trabajo (calcopirita), de referencia (saturado de calomel) y contraelectrodo (grafito). Los valores de E_h se refirieron al ESH mediante la ecuación siguiente (Bard et al., 1980):

$$E_h = E_{SCE} + 241.2\text{mV} \quad [34]$$

Se usó un Potenciostato-Galvanostato PAR-263A marca EG&G Princeton Applied Research manejado por el software ECHER M270 para los estudios voltamperométricos.

El electrodo masivo fue construido a partir de una muestra pura de calcopirita (ver apéndice 8.2) de un tamaño aproximado de 4x1x1 cm. El mineral fue cortado en forma rectangular con una cortadora de disco de borde adiamantado marca Isomet obteniéndose aproximadamente 1 cm² de área de trabajo. Sobre la cara opuesta a la superficie de estudio se depositó cobre electroquímicamente para una mejor distribución de la corriente. Esta cara fue unida con pegamento conductor de plata a un cable de cobre. Una vez realizado el contacto, se midió la resistividad del electrodo resultando en 2.5 Ω . Posteriormente, se embebió en resina epóxica en un molde cilíndrico de 4 cm de diámetro y se dejó fraguar por 36 horas.

La regeneración de superficie mineral en los estudios electroquímicos (OCP, voltamperometrías, y ángulo de contacto) se realizó entre cada medición puliéndose con lija 2000, seguido de alúmina 5 micrómetros y finalmente 0.5 micrómetros; una vez pulido el electrodo se lavó ultrasónicamente con agua desionizada e inmediatamente fue transferido a la celda. Este procedimiento se llevó a cabo evitando la presencia de ralladuras profundas y relieves que puedan alterar la homogeneidad de la superficie.

4.2.3. Determinación de mojabilidad de la superficie de calcopirita bajo condiciones de potencial aplicado

Se utilizó el goniómetro marca NRL modelo 100-00 acoplado a una cámara de video y computadora personal. El electrodo se sumergió en la solución de estudio en una celda rectangular de cristal transparente de 50 mm de espesor de 480 ml; la celda se diseñó de manera que permitió (mediante un vidrio claro plano) visualizar perfectamente mediante la cámara de video la zona adhesión de la burbuja sobre la superficie mineral. El potencial electroquímico aplicado para cada medición tuvo una duración de 5 minutos. El arreglo de electrodos y regeneración de superficie se realizó de la manera descrita en la sección anterior, para la medición del ángulo de contacto las imágenes se procesaron mediante el programa Drop Image Standard. La determinación del ángulo de contacto se realizó para 3 burbujas en cada potencial aplicado, obteniéndose una variabilidad de ± 5 grados. La solución fue remplazada entre cada tratamiento anódico y catódico a partir del OCP.

En la Figura 19 se presenta la imagen generada en nuestro sistema de medición, el cual mide ambos ángulos de contacto y la altura de la burbuja. El área de color blanco corresponde a la solución en la cual está sumergido el electrodo mineral y las áreas oscuras representan el mineral y la burbuja de nitrógeno adherida al mineral.

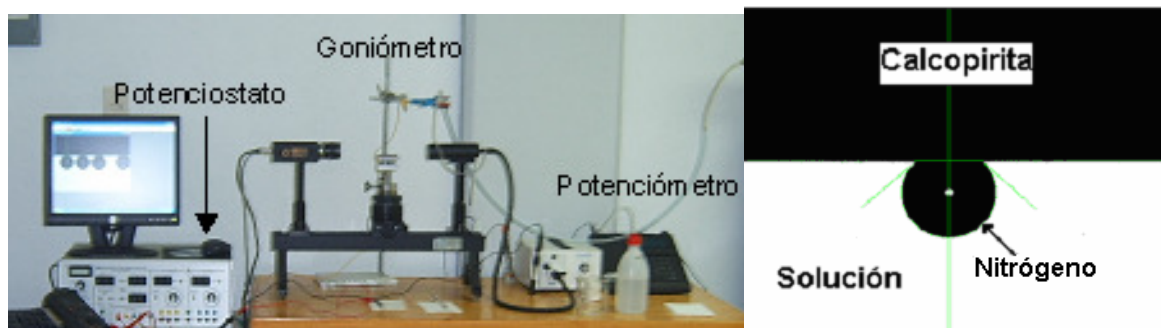


Figura 19. Arreglo experimental para mediciones de ángulo de contacto e imagen correspondiente a la medición de ángulo de contacto obtenida experimentalmente mediante el programa Drop Image Standard.

4.2.4. Estudios de microflotación de calcopirita

Los estudios de microflotación se realizaron en un tubo Hallimond modificado (ver apéndice 8.3) de 100 ml. Se mantuvo la fuerza iónica constante de 0.01 M de KCl y 1% en sólidos en todos los experimentos y se usaron como reguladores de pH soluciones diluidas de HCl y KOH. El mineral se mantuvo en suspensión en la pulpa utilizando una placa y agitador magnético. La pulpa se transfirió inmediatamente del vaso de precipitados y se flotó durante un minuto con nitrógeno de alta pureza con un flujo de 30 ml/minuto. El concentrado y las colas se filtraron, secaron y por diferencia de peso entre concentrado y colas se obtuvieron las recuperaciones reportadas.

4.2.4.1. Flotabilidad sin colector

La flotabilidad sin colector se realizó con 2 distintos tiempos de acondicionamiento de 30 minutos y 24 horas, los cuales se nombraron como natural y autoinducida, respectivamente. Se pesó 1 gramo de mineral en un vaso de precipitados de 250 ml y se agregó 100 ml agua des-ionizada con fuerza iónica de 0.01 M de KCl, se ajustó el pH deseado con soluciones de HCl y KOH y se acondicionó por el tiempo de acondicionamiento determinado. La pulpa acondicionada se transfirió inmediatamente al tubo Hallimond y se flotó de la manera descrita anteriormente.

Para la flotación autoinducida el acondicionamiento de pulpa realizó en un vaso de precipitados de 250 ml agitándose con un agitador magnético en una placa agitadora, tapándose con un vidrio de reloj por ese periodo de tiempo disminuyendo así la evaporación de la solución. El agua evaporada (generalmente 4 ml), se repuso después de cumplirse las 24 horas y se procedió a ajustar el pH al valor deseado por 30 minutos más. Al finalizar el

acondicionamiento se transfirió la pulpa al tubo Hallimond y se flotó de la manera descrita anteriormente.

4.2.4.2. Flotabilidad con colectores XEK, EIPTC y DEX

La flotabilidad de calcopirita con colectores XEK, EIPTC y DEX se realizó de manera similar a la flotabilidad natural y autoinducida, nombrándose ahora Acond. 30 Min. y Acond. 24 h debido a la acción de los colectores y el depresor; en ambos casos, después del acondicionamiento realizado en las flotabilidad natural e inducida se procedió a agregar el colector y dejar interactuar 30 minutos más antes de realizarse la microflotación. Para el caso de los estudios de flotabilidad con colector y depresor juntos, la secuencia y tiempo de acondicionamiento es de la siguiente manera: pH deseado por 30 minutos, seguido de la adición de depresor por 30 minutos, finalmente se agregó el colector y se dejó 30 minutos más antes de transferir la pulpa al tubo Hallimond y realizar la microflotación.

4.2.5. Determinación de concentración residual de colectores y depresor

Se empleó el método de espectrofotometría de rayos ultravioleta para determinar la concentración residual de XEK , EIPTC y DEX utilizando un equipo Beckman DU 650 con celdas de cuarzo.

Para la determinación de las curvas de calibración absorbancia vs concentración se preparó una serie de soluciones de concentración conocida para cada especie medida y se le realizó el barrido UV-Vis tomándose la lectura de absorbancia en la longitud de onda característica correspondiente a cada especie estudiada (Tabla V). El pH se ajustó con soluciones de HCl y KOH manteniéndose una fuerza iónica de 0.01 mol/l de KCl ó NaCl. Posteriormente, se graficó logarítmicamente la absorbancia obtenida y la concentración de la

especie para obtener la ecuación lineal que representa el comportamiento de la concentración en función de la absorbancia.

Tabla V. Longitud de onda característica de reactivos utilizados en los estudios de adsorción.

COLECTOR/DEPRESOR	λ	REFERENCIA
XEK	301.0	Leja J., 1982
EIPTC	241.5	Fairthorne et al., 1997
DEX	490.0	Dubois et al., 1956

La medición de la concentración residual de la interacción del XEK y el EIPTC con calcopirita se obtuvo dejando reposar por 20 minutos la pulpa acondicionada, filtrando al vacío con membranas de filtración marca Millipore de 0.22 micrómetros evitando así la presencia de partículas minerales y midiendo la solución filtrada en el espectrofotómetro.

Para la determinación de DEX residual se utilizó el método colorimétrico descrito por Dubois et al., 1956, utilizando 2 ml de la solución filtrada de la pulpa acondicionada, adicionándosele 1 ml de fenol al 5% seguido de 5 ml de ácido sulfúrico concentrado a chorro (reacción exotérmica), dejando enfriar y midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 490 nm.

La concentración de los colectores y depresor adsorbidos sobre la superficie de calcopirita se determinó de manera indirecta mediante la ecuación 35,

$$[\text{Especie}]_{\text{Adsorbida}} = [\text{Especie}]_{\text{Inicial}} - [\text{Especie}]_{\text{Residual}} \quad [35]$$

calculándose la concentración residual de la especie (XEK, EIPTC o DEX), a partir de su curva de calibración. Para todos los estudios de adsorción se utilizó la fracción de tamaño mineral de -38 micrómetros y fuerza iónica constante de 0.01M de KCl a 1% en sólidos de pulpa y HCl y KOH para regular el pH.

4.2.6. Adsorción de XEK, EIPTC y DEX sobre calcopirita

Para conocer la interacción de XEK, EIPTC y DEX absorbida sobre calcopirita se realizaron estudios de adsorción con distintos tiempos de acondicionamiento de pulpa (Acond. 30 Min. y Acond. 24 h); para tiempos de acondicionamiento de 30 minutos se ajustó el pH por 30 minutos y después se agregó el colector o depresor interactuando por 30 minutos hasta finalizar la prueba. Para 24 h de acondicionamiento, como en el caso de la flotación autoinducida, la pulpa se acondicionó en vasos de precipitado tapados, después se ajustó al pH deseado por 30 minutos y se agregó el colector a la concentración dada dejándose por 30 minutos más, antes de filtrarse y medirse su concentración residual. Para los estudios de adsorción en presencia del colector y depresor, la secuencia de adición y tiempo de acondicionamiento fue: 30 minutos al pH, 30 minutos interactuando el depresor al pH deseado y finalmente 30 minutos con el colector. La cantidad de colector y depresor se calculó de la manera antes descrita.

mayor de 4; así también, es fácilmente deprimida a concentraciones de DEX no mayores de 100 mg/m².

La Figura 18 presenta el mecanismo de adsorción de DEX sobre sulfuros metálicos propuesto por Liu y Laskowski (1989), (citado en Liu et al., 2000) basado en análisis de titulación, mediciones de conductancia de solución y espectroscopía infrarroja.

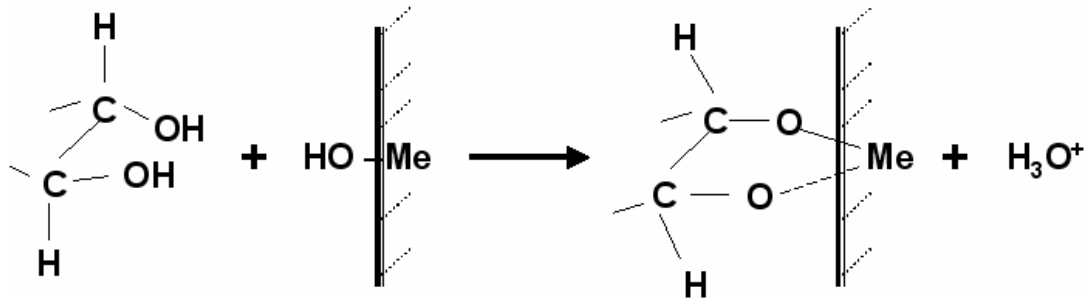


Figura 18. Mecanismo de adsorción de DEX sobre sulfuros metálicos (Liu et al., 2000).

Se observa que mediante las especies hidroxiladas del metal se lleva a cabo la adsorción; sin embargo se puede apreciar que la reacción que la Figura 16 no está balanceada, pero se propuso de esa manera debido a que experimentalmente se observó una disminución de pH en la interacción de dextrina con los hidróxidos metálicos.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE LA OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CALCOPIRITA

5.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS DE CALCOPIRITA

Los resultados del análisis químico de las muestras usadas en este estudio por fracción de tamaño se presentan en la Tabla VI.

Tabla VI. Análisis químico de las muestras de calcopirita por fracción de tamaño.

Elemento Tamaño	Cu	Fe	S	Pb	Zn	As	Si
-74 +45 μm	34.27	30.09	33.25	0.06	0.07	0.04	0.41
-38 μm	34.02	29.31	32.88	0.12	0.17	0.07	0.34

A partir del análisis químico presentado en la Tabla VII y en combinación con análisis químico puntual por MEB-EDS, de las fracciones -45+74 μm y -38 μm , se realizó la reconstrucción mineralógica de especies presentes, las cuales se presentan en la Tabla VII.

Tabla VII. Por ciento de composición mineralógica de especies contenidas en la muestra.

Especie mineral Tamaño	CuFeS ₂	FeS ₂	PbS	ZnS	FeAsS	SiO ₂
-74 +45 μm	98.98	0.30	0.12	0.10	0.09	0.41
-38 μm	98.26	0.76	0.24	0.25	0.15	0.34

Los resultados aquí obtenidos indican que las muestras usadas en éste estudio son de alto grado de pureza.

CONCLUSIONES

En base a los resultados presentados anteriormente y la revisión bibliográfica se puede concluir lo siguiente:

El estudio voltamperométrico demostró que las especies formadas en la superficie mineral de calcopirita después de la oxidación electroquímica a distinto pH son:

E (mV) pH	341	641	741
4.5	$\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$	CuS	$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$
6.9	$\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2^*$	CuS^*	$\ddagger\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Cu}(\text{OH})_2$
9.2	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2 / \text{Cu}_2\text{O}^*$	$\text{CuS} / \text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Cu}(\text{OH})_2$

donde una moderada oxidación genera una especie del tipo $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ o CuS hidrofóbica en un intervalo de pH de 4 a 8; sin embargo la existencia de fases hidroxiladas de hierro y cobre se podría dar en este intervalo, dependiendo las condiciones de oxidación de la solución. A pH superiores a 8 las especies formadas son del tipo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, las cuales dependiendo de su cantidad podría cubrir parcial o completamente los sitios hidrofóbicos generados por las especies de sulfuros deficiente en hierro.

El incremento del pH disminuye el Eh al cual la calcopirita pierde mojabilidad (ángulo de contacto y flotabilidad), debido a mayor estabilidad de las especies hidroxiladas de Fe generadas a pH mayores sobre la superficie.

El efecto del acondicionamiento o también llamada flotación autoinducida, tuvo un efecto negativo en la flotación sin colector de calcopirita debido a la oxidación y la transferencia de iones Fe^{2+} y Cu^{2+} a la solución y subsiguiente precipitación como hidróxidos, que confieren hidrofiliidad a la superficie mineral.

En la adsorción de XEK se cree que la reducción de las especies superficiales de hierro favorece la oxidación del xantato a dixantógeno y éste contribuya a mejorar la flotabilidad, ya que ambas especies son las responsables de la flotación de calcopirita. El mecanismo de adsorción de XEK se establece primero, por la adsorción química del metal xantato en la superficie más cercana a la superficie, seguida de la adsorción del dímero dixantógeno.

El colector XEK solo y en presencia de DEX presenta una buena respuesta a la flotabilidad de calcopirita alcanzando recuperaciones mayores a 80 flotabilidad; sin embargo, el EIPTC mejora los resultados alcanzando recuperaciones del 100 % con menores concentraciones de colector.

La adsorción de DEX sobre calcopirita es dependiente del pH, y alcanza un máximo alrededor de pH 8, además el efecto de acondicionamiento incrementó casi 3 veces la adsorción, debido a la formación de especies de oxi-hidróxido que son las responsables de la adsorción de la DEX sobre los sulfuros metálicos. Para la flotabilidad DEX y sin colector, una concentración de 100 ppm de DEX es suficiente para disminuir la flotabilidad a valores menores del 10%, sin embargo, cuando la flotabilidad se lleva a cabo con una concentración de colector de 1×10^{-3} M la flotabilidad se incrementa a un 70% en promedio.

Se establece la base para un esquema químico de flotación para minerales de cobre, utilizando colectores de la familia de los tionocarbamatos que son más efectivos que los xantatos en presencia del depresor DEX, debido a su alta adsorción en la calcopirita y mayor hidrofobicidad (tiene dos grupos alquilos) en relación con el XEK.

5.2. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL ESTADO SUPERFICIAL DE CALCOPIRITA

5.2.1. Estudio voltamperométrico de calcopirita

Con el fin de inferir el tipo de especies superficiales generadas con la oxidación de calcopirita, se realizó un estudio metodológico basado en la técnica de voltamperometría cíclica utilizando electrodo masivo de calcopirita. El estudio consistió en analizar por ésta técnica electroquímica las especies formadas a distintos pH, tomando como base de comparación la respuesta que se tiene a un pH ácido (4.5) donde se considera que la menor cantidad de fases sólidas se formarían (Figura 5). La caracterización cualitativa de la superficie mineral nos ayudará a mejorar el entendimiento de la mojabilidad y la interacción de los colectores en los estudios de adsorción y flotabilidad.

Debido a que la caracterización electroquímica se basa en la comparación de comportamientos voltamperométricos del mineral bajo distintas condiciones, la reproducibilidad de los resultados es muy importante. Con el fin de lograr la reproducibilidad de los resultados se debe de iniciar cada experimento a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés). El OCP es considerado como el potencial en reposo del electrodo en la solución de análisis, se determina introduciendo el electrodo a circuito abierto y dando seguimiento al valor de potencial en función del tiempo de inmersión. El comportamiento del OCP puede ser indicativo del grado de estabilidad del mineral bajo las condiciones de estudio. El OCP del electrodo de calcopirita en el electrolito soporte (KCl 0.01M a pH 4.5, burbujeada 45 minutos con N₂ de alta pureza) fue del orden de -100 mV (ESH) con una variación máxima de ± 60 mV en 20 minutos de inmersión. Este ligero cambio en el de potencial podría ser indicativo de una baja inestabilidad de la superficie de calcopirita en el medio de estudio, posiblemente debido a la lenta reacción de hidrólisis de la superficie y reacomodo de la doble capa eléctrica.

Una vez conocido el comportamiento del OCP se determinó que no es necesario establecer un tiempo de equilibrio antes de cada voltamperometría, por lo que se realizaron barridos de potencial iniciando del OCP hacia la dirección positiva y negativa para calcopirita en KCl 0.01M a pH 4.5; todos los voltamperogramas presentados en el estudio voltamperométrico se realizaron a una velocidad de barrido de 20 mV/s. La Figura 20 muestra que cuando el potencial inicia en dirección positiva se observa una rama anódica (A) cuya corriente incrementa sin ninguna limitación aparente. Una vez invertida la dirección del barrido se observan 4 procesos de reducción (C1, C2, C3, C4), los cuales podrían estar asociados a la reducción de los productos de oxidación del proceso (A). Cuando el barrido inicia en dirección negativa, se observa solo un proceso en potenciales similares a los de C4, lo cual indica que éste podría estar asociado a la reducción de calcopirita. Este proceso podría tener como producto la formación de Cu_2S según lo reportado por Cheng et al. (1998):

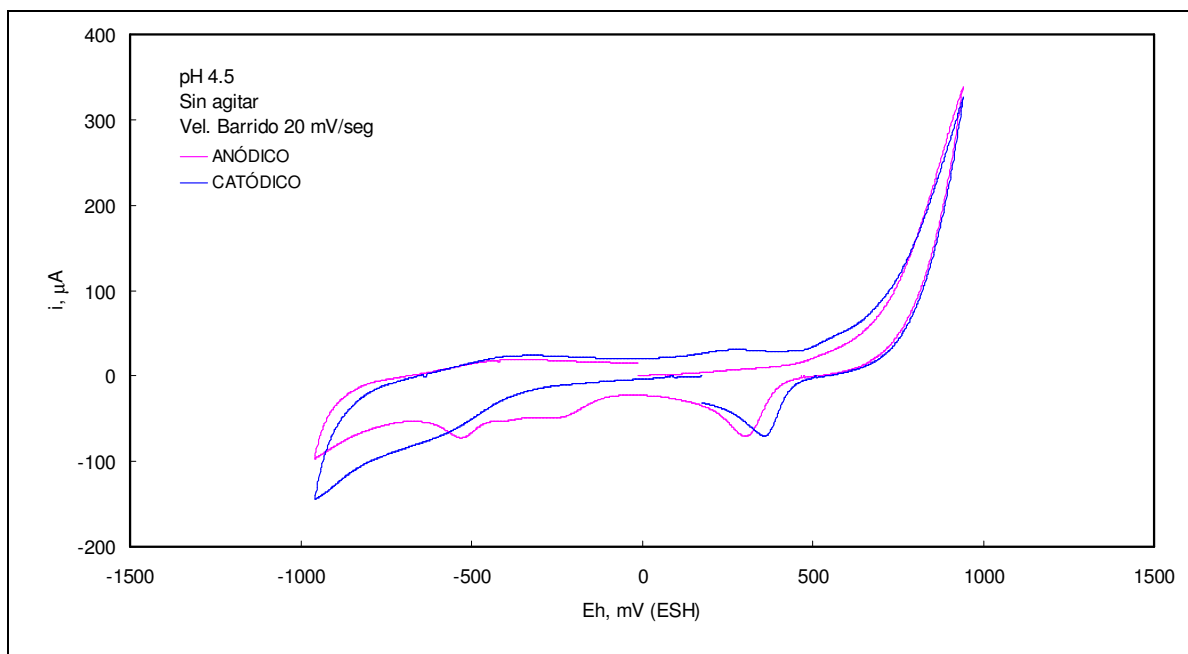
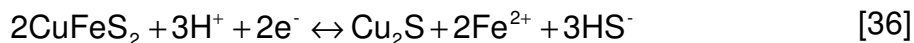
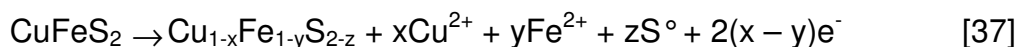


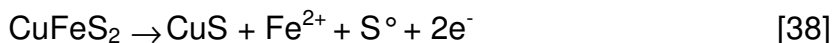
Figura 20. Voltamperogramas de electrodo de calcopirita iniciando el barrido en dirección negativa y positiva.

Cuando la dirección del barrido se invierte hacia potenciales positivos, se presenta un cambio en el inicio del proceso de oxidación (A), lo cual es indicativo de cambios interfaciales debido a los potenciales negativos impuestos; sin embargo, el proceso (A) alcanza un comportamiento similar para altos sobrepotenciales, debido a una oxidación masiva de la superficie del mineral.

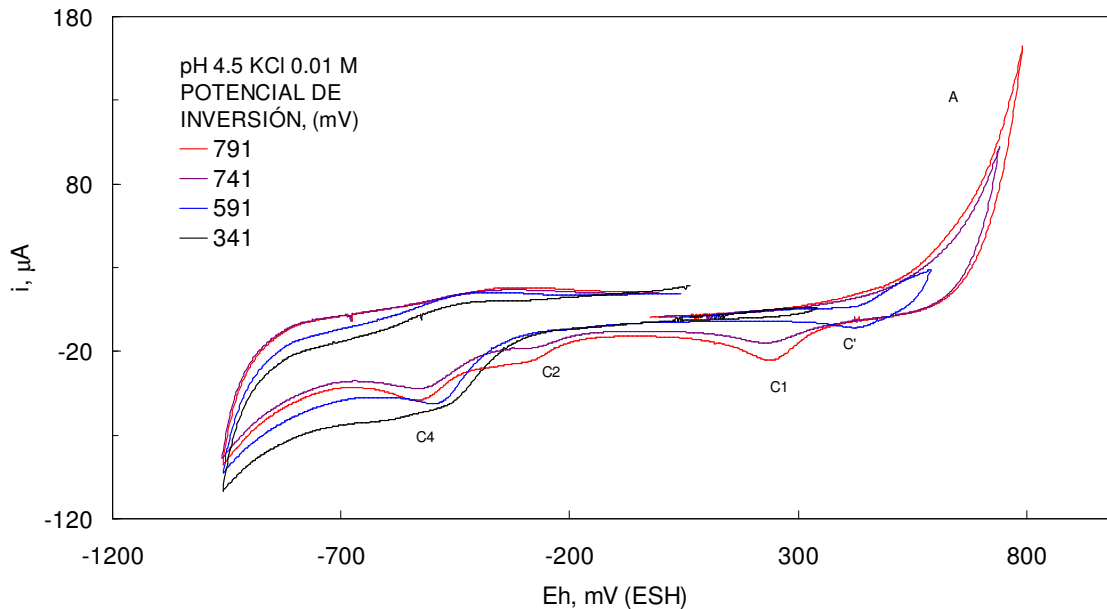
La Figura 21a presenta el efecto de la variación del potencial de inversión positivo ($E_{\lambda+}$). Cuando $E_{\lambda+}$ es 341 mV se observa que la respuesta electroquímica presenta un C4 más definido, es decir, la especie susceptible a reducción sería un producto de una leve oxidación de la calcopirita. Cuando $E_{\lambda+}$ alcanza un valor de 591 mV se presenta un incremento inicial en la corriente, el cual es comúnmente conocido como preonda de oxidación, al invertir el barrido se presenta un pequeño pico C' adicional a C4, el cual presenta una importante cualitatividad con la preonda de oxidación. Lázaro y Nicols (2006) reportaron la formación de la preonda a valores similares a los aquí reportados y la asocian a la salida de Fe^{2+} y Cu^{2+} de la matriz de calcopirita. En otros trabajos se ha asociado este proceso a la formación de $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ de acuerdo a la reacción a pH ácido (Lázaro et al., 1995 y Arce y González 2002,):



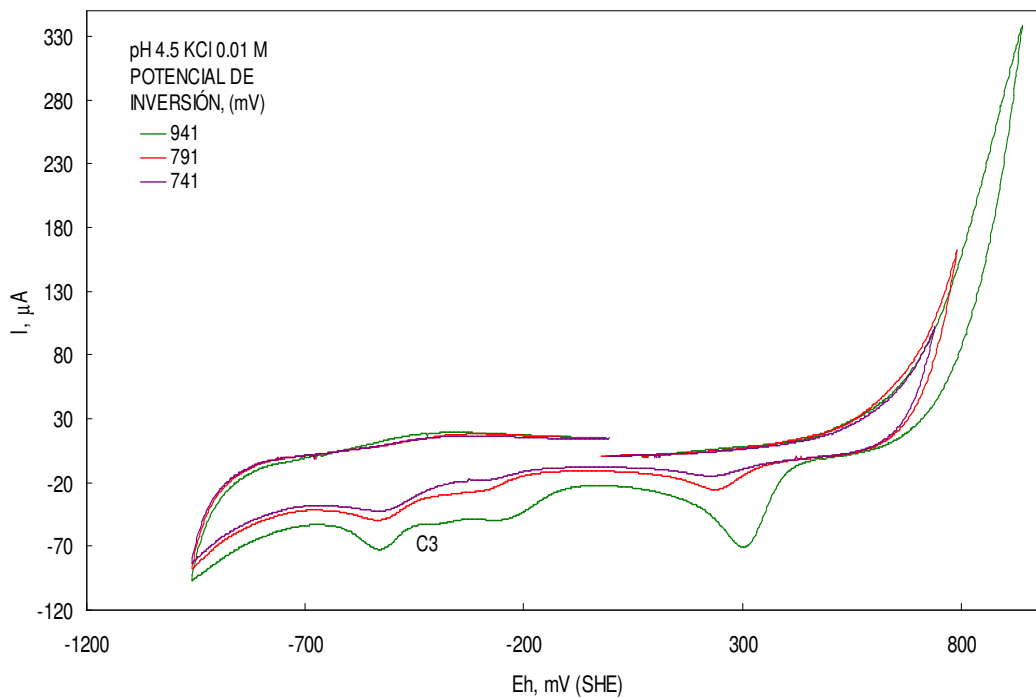
Estos autores describen la reducción de la especie $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ como un proceso reversible, lo cual esta de acuerdo con la cualitatividad del proceso observado en la Figura 21a. Algunos otros autores han asociado este proceso a la reacción siguiente (Abramov y Avdohin, 1997):



Lo cual solo difiere de la reacción 37 en la total salida de Fe de la estructura del sulfuro. Condiciones similares de deficiencia total de Fe se reportan en el diagrama de Abramov y Avdohi (Figura 5), para pH 4 y 400 mV.



a) 341 a 791 mV (ESH)

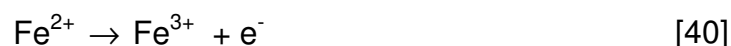


b) 741 a 941 mV (ESH)

Figura 21. Voltamperogramas de electrodo de calcopirita a distintos Eh de inversión

Es importante decir que la preonda no siempre fue obtenida con la misma definición (Figura 21a), lo cual podría estar asociado a la sensibilidad de este proceso a la forma e intensidad del pulido del electrodo. Sin embargo la asignación de los procesos de oxidación se pretende realizar en base a los procesos de reducción asociados a cada $E_{\lambda+}$.

Cuando $E_{\lambda+}$ se invierte en 741 mV, se observa que aparece C1 y C2, mientras que C' desaparece. El hecho de que C' desaparezca podría estar relacionada a la oxidación de la especie superficial ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ o CuS), mientras que la formación de C1 y C2 estaría asociada a la reducción de la especie Fe^{3+} y Cu^{2+} remanentes en la interfase. De tal forma, las reacciones de oxidación en esta región de potencial serían:



Si se considera que C2 esta asociado a la reducción de Cu^{2+} , es importante señalar entonces que el sulfuro deficiente de metal, podría tener una estructura solo deficiente en hierro ($\text{CuFe}_{1-y}\text{S}_2$) en la primera etapa del proceso, la cual avanzada la reacción tendería a generar CuS. La oxidación de azufre elemental se podría también presentarse en esta región de potencial, sin embargo, debido a la irreversibilidad de la reducción de sulfatos, no se presenta un pico asociado a este proceso que señale su formación.

Finalmente cuando el $E_{\lambda+}$ es mayor a 800 mV (Figura 21 b) los picos de reducción incrementan considerablemente, indicando el incremento en la formación de especies oxidadas. Adicionalmente aparece el pico C3, cercano a la reducción de calcopirita, el cual podría estar asociado a la reducción de una superficie de polisulfuros Cu-Fe-S generada por los altos sobrepotenciales alcanzados.

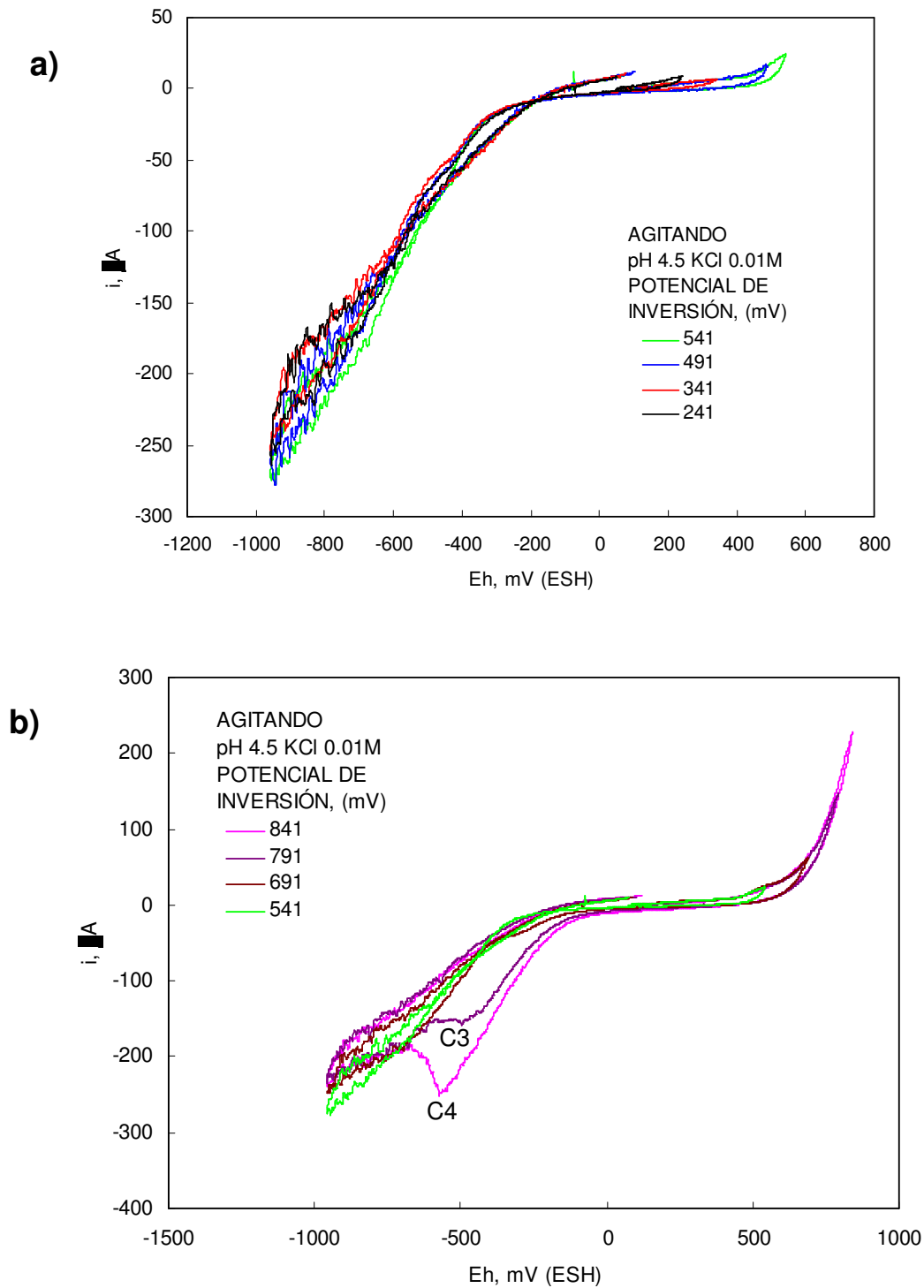


Figura 22. Efecto del potencial de inversión en voltamperometría a pH 4.5 agitando la solución

Con el fin de obtener mayor información sobre la naturaleza de las especies involucradas en los procesos de reducción se realizó un análisis voltamperométrico bajo condiciones de agitación del electrolito (Figura 22 a y b), en la Figura 22a, bajo esta condición no se observa ningún proceso de reducción debido a los bajos potenciales de inversión; mientras que a partir de 791 mV se puede observar que solo se presenta el proceso C3 y C4, lo que indica que dichos procesos están asociados a especies insolubles (calcopirita y especies de polisulfuros deficientes en metal).

Por otra parte los picos asociados a especies solubles (Fe^{3+} y Cu^{2+}) desaparecen debido a la separación de estas especies por la agitación. De acuerdo a lo anterior las especies superficiales para cada zona de potencial serían:

$41 < E < 341$ $\text{CuFe}_{1-y}\text{S}_2$ debido a la salida de Fe^{2+}

$341 < E < 641$ CuS y S^0 conforme Fe^{2+} y Cu^{2+} son disueltos, respectivamente.

$E > 741$ $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ con mayor extensión de deficiencia y $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Una vez conocidas las posibles especies superficiales a pH 4.5, se realizó un análisis voltamperométrico de la calcopirita a pH 6.9 y 9.2 con el fin de establecer por medio de comparación entre los 3 sistemas, el efecto del pH en la especiación de los procesos que ocurren en la superficie del mineral

La respuesta voltamperométrica obtenida para cada condición se presenta en la Figura 23. En esta figura se puede observar que el proceso de oxidación (A) presenta un comportamiento similar para cada uno de los pH evaluados, mientras que los procesos de reducción C1, C2, presentan una mayor corriente asociada para el pH 6.9 y el C4 para el caso de pH 9.2. Estas variaciones indican que diferentes mecanismos y estados superficiales se presentan para cada sistema. Sin embargo, a partir de la Figura 23 no es posible establecer con mayor precisión las diferencias entre los sistemas, por lo cual se realizó una

comparación entre las respuestas voltamperométricas obtenidas a cada pH para las zonas de potencial descritas anteriormente (Figura 24).

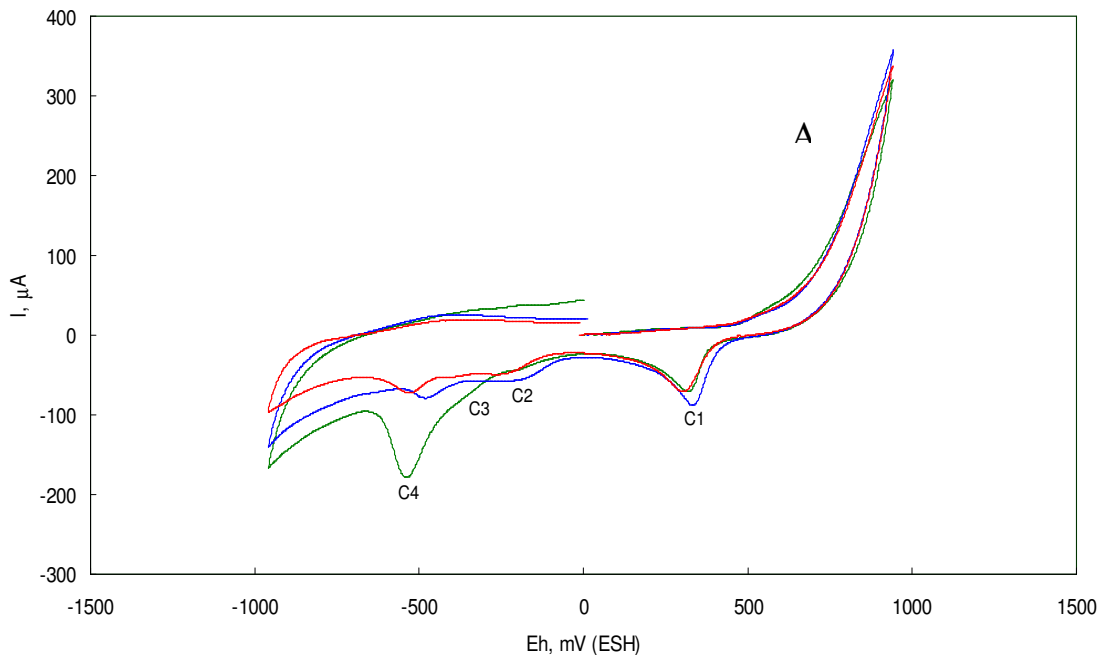


Figura 23. Efecto del pH en voltamperometría de calcopirita, pH 4.5 (—), 6.9 (—) y 9.2 (—),

A partir de la comparación de los voltamperogramas obtenidos para la primera etapa ($E \sim 341\text{mV}$), se puede decir que la principal diferencia es la aparición del procesos C2 exclusivamente para pH 9.2. Siendo este proceso asociado a la reducción de especies de Cu^{2+} y de acuerdo al diagrama de la Figura 5 (Abramov y Avdohin, 1997) la especie generada a estas condiciones podría ser Cu_2O . Por otra parte, el pico C4 presenta una mayor magnitud de corriente para pH 4.5, lo que sería indicativo de que la especie deficiente en hierro ($\text{CuFe}_{1-y}\text{S}_2$) sería favorablemente generada a este pH.

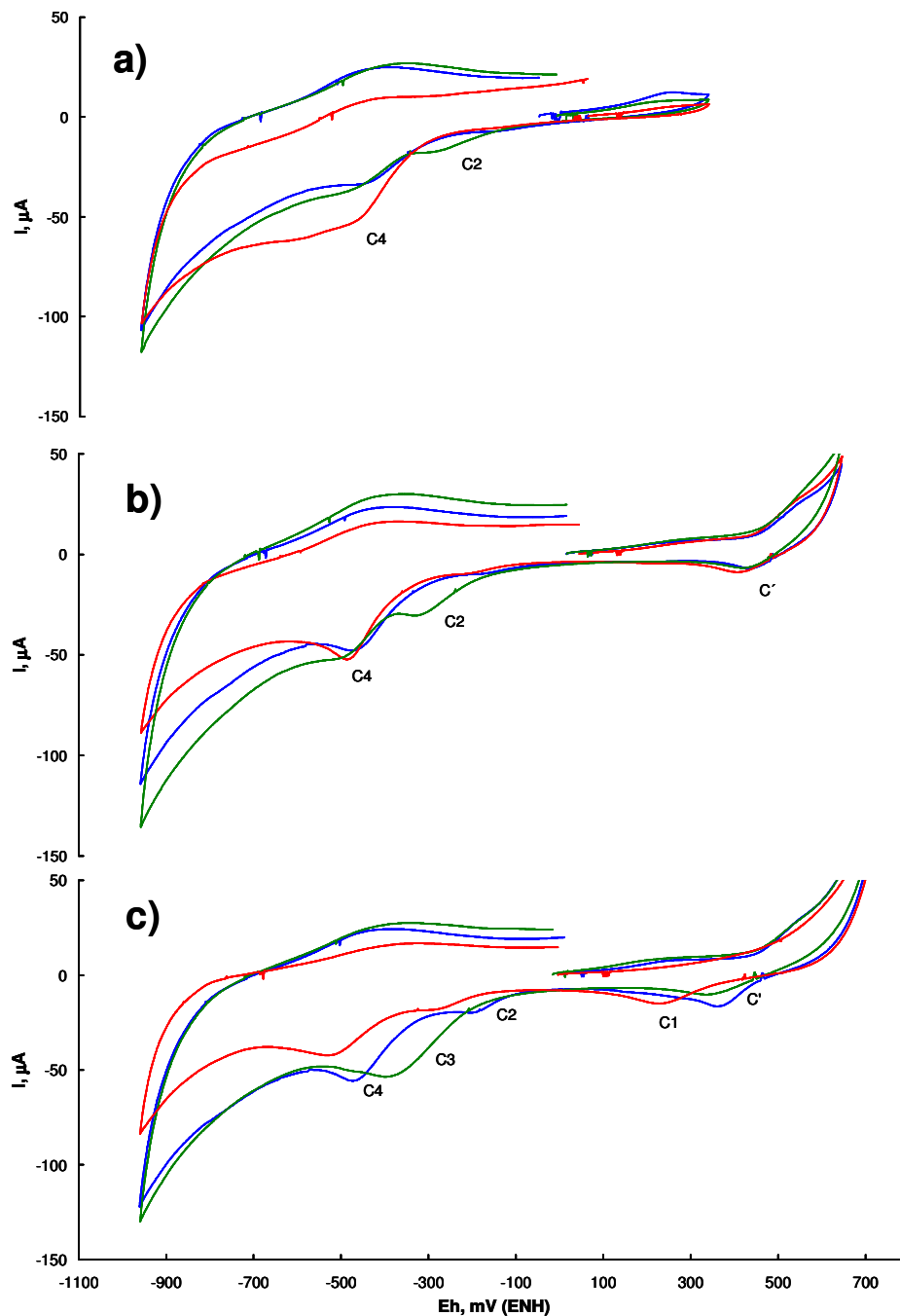


Figura 24. Comparación del comportamiento voltamperométrico de calcopirita a pH 4.5 (—), 6.9 (—) y 9.2 (—), para diferentes potenciales de inversión: a) 341 mV, b) 641 mV y c) 741 mV.

La segunda etapa se caracteriza por una mayor disolución de especie Fe^{2+} y Cu^{2+} , y la generación de especies con mayor deficiencia en hierro (CuS y/o S°),

las cuales se reducen en C'. Dicho proceso no presenta una importante diferencia, lo cual indica que la formación de éste tipo de especies se presenta para los 3 pH's en estudio. Nuevamente la presencia de C2 para el caso de pH 9, indica que una especie superficial de CuO o Cu(OH)₂ estaría formándose sobre el sulfuro deficiente bajo dicha condición. Por otra parte la corriente del proceso C4 es similar para cada caso, lo que indica la formación de una matriz similar de la superficie a cada pH.

Finalmente durante la etapa 3 ($E \sim 741\text{mV}$), la cual se caracteriza por la aparición del pico C1, se presentan cambios importantes entre los tres sistemas en estudio. El proceso C1 aparece antes para pH 6.9 y 9.2 que para pH 4.5, lo cual es indicativo de una cinética favorecida para los primeros, ciertamente debido a la naturaleza de las especies de Fe³⁺ generadas bajo cada condición, presentando las de pH mayor una mejor consolidación (formación de precipitado) y por consiguiente mayor estabilidad en la interfase, mientras que las de pH 4.5 podrían presentar una menor consolidación y por consiguiente un efecto del transporte de materia hacia fuera de la interfase, lo cual retarda el proceso de reducción.

El proceso C2 a pH 4.5 involucra menor corriente y se encuentra también desplazado hacia potenciales menores con respecto a pH 6.9 y 9.2. Similarmente, ésto indica una baja consolidación de especies sólidas, específicamente óxidos de cobre, las cuales de acuerdo al diagrama de la Figura 5, no son termodinámicamente favorecidas a pH 4.5. Para pH 6.9 y 9.2 se definen mejor los picos C2 y C4, mientras que C3 solo se presenta a pH 9.2. Es importante mencionar que C3 ha sido atribuida en forma general a especies de Cu-Fe-S (polisulfuros), sin embargo, este proceso podría resultar también de una combinación de los picos C2 y C4 a pH 9, donde la mayor formación hidróxidos metálicos superficiales se favorece.

Es importante mencionar que no fue posible detectar una respuesta de reducción que señale la presencia de Fe^{2+} , ya sea disuelto o en fase sólida, debido a que la cinética de reducción de este ion es pobremente favorecida bajo las condiciones de trabajo. Sin embargo, la formación de especies deficientes en hierro, implícitamente indica la formación de Fe^{2+} en solución a pH 4.5 y como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a pH neutros y alcalinos. Es importante considerar que la formación de los hidróxidos ferrosos en la superficie de mineral esta limitada por la difusión de la especie hacia el seno de la solución, donde en sistemas oxigenados podría ser oxidado a Fe^{3+} antes de precipitar, lo cual explica por que en algunos sistemas no se reporta la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ como tal y si la de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Abramov y Avdohin, 1997). Sánchez 2007 reporta la formación de la especie de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ solo a condiciones anóxicas logradas en una cámara de nitrógeno.

Finalmente se debe considerar que aunque el estado de oxidación del cobre en la calcopirita no ha sido completamente establecido la salida de éste como Cu^+ podría generar precipitación de Cu_2O sin embargo la baja estabilidad del Cu^+ llevaría a la generación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

De acuerdo a lo anterior se esperaría que las especies superficiales de la calcopirita a los diferentes intervalos de potencial y pH sería la expresada en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Especies superficiales generadas electroquímicamente sobre calcopirita a pH 4.5, 6.9 y 9.2

E (mV) pH	341	641	741
4.5	$\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$	CuS	$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$
6.9	$\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2^*$	CuS^*	$^\ddagger\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Cu}(\text{OH})_2$
9.2	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2 / \text{Cu}_2\text{O}^*$	$\text{CuS} / \text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Cu}(\text{OH})_2$

* Podría coexistir $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bajo condiciones anoxicas, ‡ Podría coexistir CuS

Se debe de considerar que la formación de los óxidos e hidróxidos metálicos en la superficie del mineral depende de la consolidación de las fases, lo cual a su vez depende de la difusión de los cationes hacia la superficie, mientras que la formación de los sulfuros deficientes en metal no depende de dicho parámetro. Lo anterior podría influenciar la relación de la cantidad de especies superficiales formadas, sin embargo ello no estaría completamente alejado de lo que se presenta en los sistemas reales.

5.2.2 Análisis de la mojabilidad de calcopirita inducida electroquímicamente

Para el análisis cualitativo de la superficie de calcopirita se evaluó el ángulo de contacto con potencial aplicado, oxidando y reduciendo la superficie mineral mediante control potestostático. La Figura 25 muestra el comportamiento del ángulo de contacto a pH 9.2 con y sin buffer a distintos potenciales electroquímicos. Se eligió pH 9.2 debido que se encuentra en el intervalo de operación de plantas de beneficio de minerales sulfurosos de cobre y los datos obtenidos pueden proporcionarnos información valiosa para la flotación de especies deseadas.

En la figura 25 se puede observa que el buffer tiene un efecto no significativo, dando ángulos de contacto muy similar para ambas soluciones. Además es importante notar el amplio intervalo de Eh que presenta hidrofobicidad en la calcopirita a este pH, siendo desde -700 a 550 mV donde esperaríamos flotabilidad natural sin el uso de colectores.

Las especies superficiales propuestas para la oxidación de calcopirita presentadas en la Tabla VIII concuerdan con los valores obtenidos en la Figura 25, donde el $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ o CuS predominan sobre los posibles hidróxidos metálicos a potenciales de 341 a 641 mV, generando una superficie parcialmente hidrofóbica. A partir 641 mV se favorezca la formación de especies

de hidróxidos de hierro y cobre haciendo que la hidrofobicidad de la calcopirita se pierda completamente.

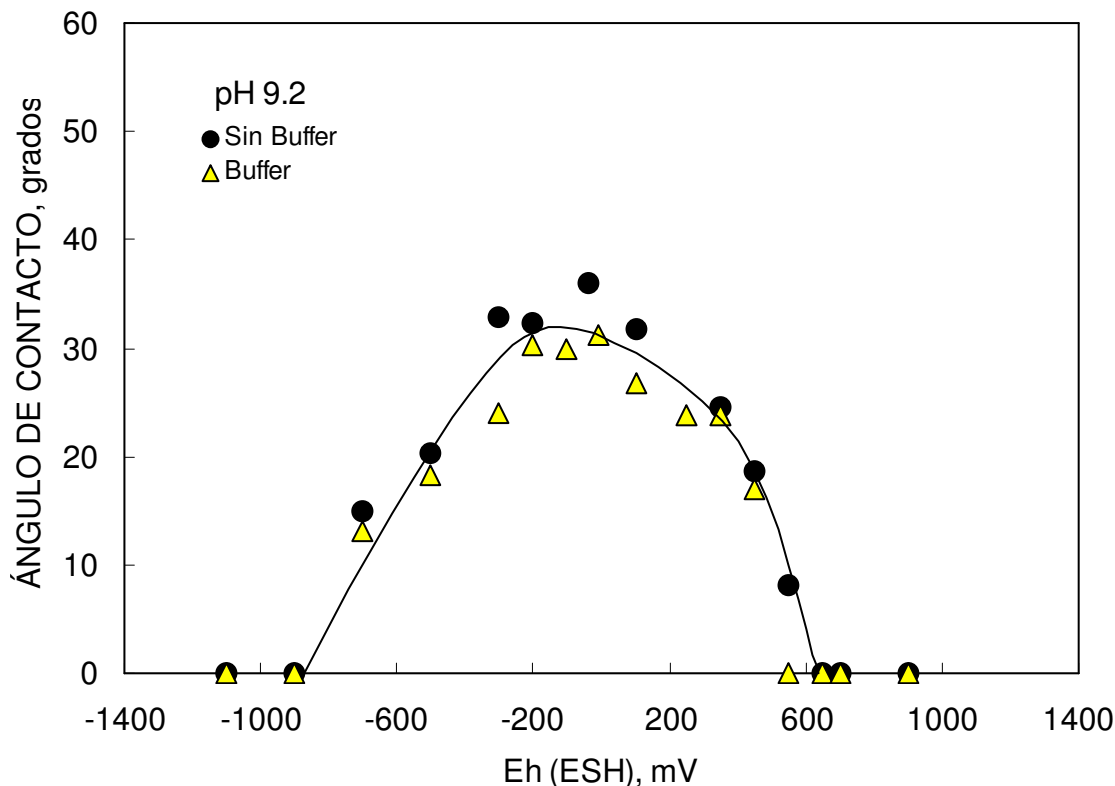


Figura 25. Efecto del buffer a pH 9.2 en el ángulo de contacto de calcopirita.

Como se mencionó anteriormente los sistemas de flotación normalmente involucran soluciones alcalinas, por lo cual se realizó un análisis del efecto del pH en la región alcalina, sobre el ángulo de contacto. En la Figura 26 se observa que la calcopirita presenta la más alta hidrofobicidad para pH 8, manteniéndose aun a potenciales mayores a 741 mV, lo cual podría ser asociado a la remanencia de sitios de sulfuros deficientes de hierro y ricos en cobre. Por lo anterior podría esperarse flotabilidad natural sin colector para pH 8. Para pH > 9.2 la hidrofobicidad se pierde a Eh > 641 mV debido a la existencia predominante de especies hidroxiladas.

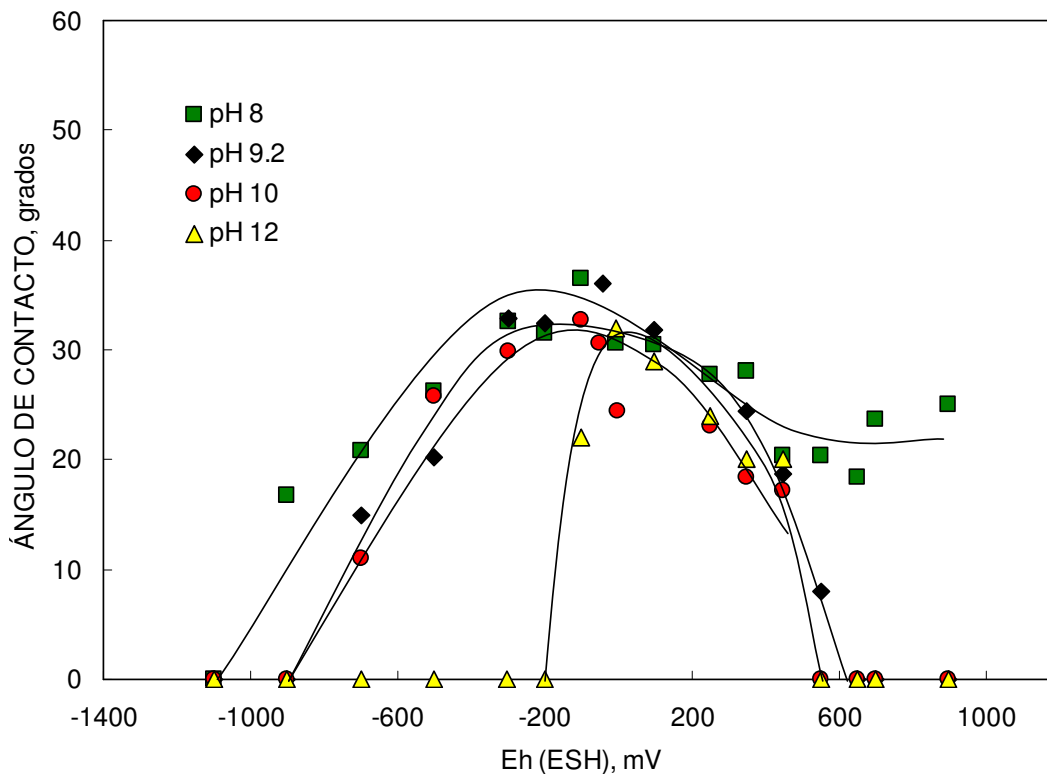


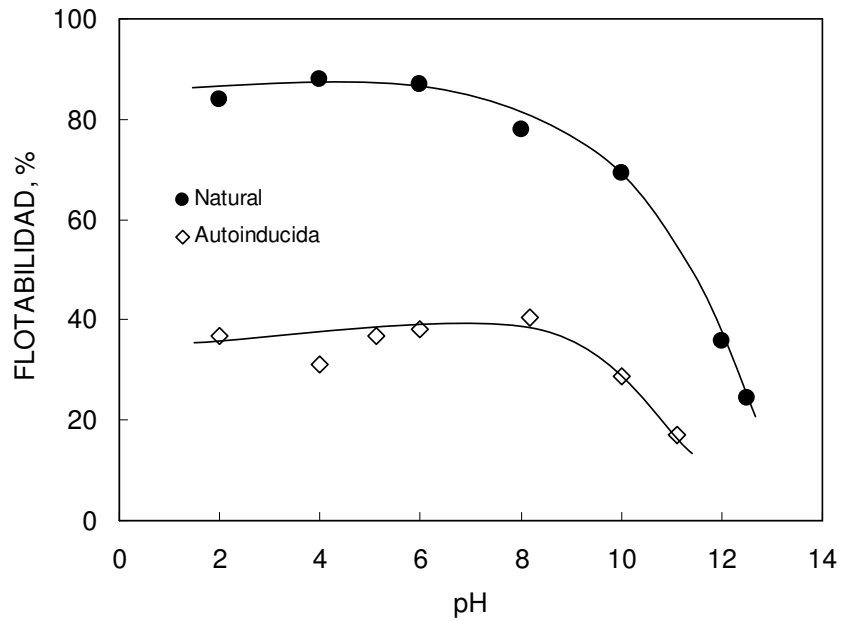
Figura 26. Efecto del pH en el ángulo de contacto de calcopirita.

Aunque la zona de potenciales reductores ($Eh < -100$ mV) no ha sido analizada en este trabajo, el comportamiento del ángulo de contacto en estas condiciones podría explicarse si se considera la ecuación [8]. De tal forma que la generación de Cu_2S estaría provocando la hidrofobicidad de la superficie, mientras que la liberación de Fe^{2+} y la consiguiente formación $Fe(OH)_2$ generaría un superficie hidrofílica, la cual incrementa con el pH.

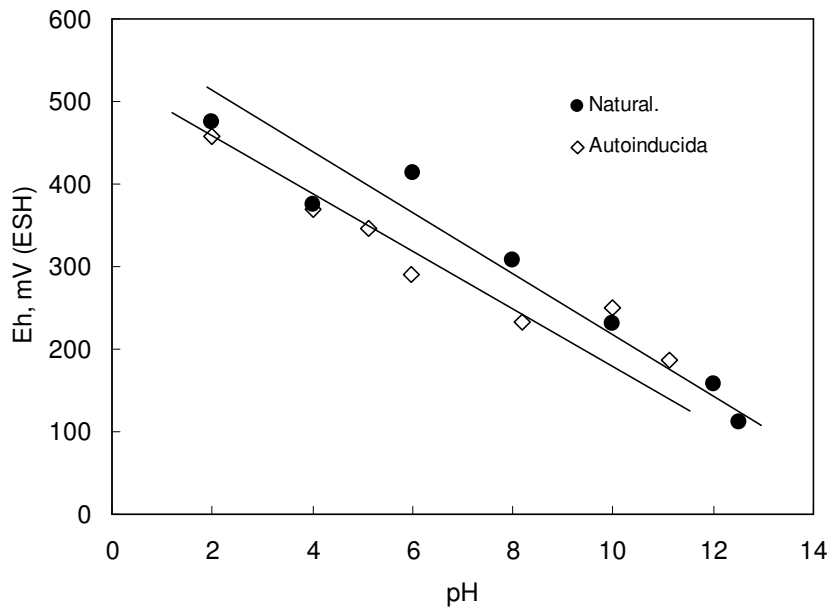
5.2.3 Flotabilidad de calcopirita

Con el objetivo de evaluar el comportamiento de flotabilidad sin colector de calcopirita y relacionarlo con los resultados de ángulo de contacto, se realizó un análisis de flotabilidad natural (acondicionado por 30 min) y flotabilidad autoinducida (acondicionado por 24 h) en el intervalo de pH de 2 a 12.5. La Figura 27a presenta la flotabilidad natural y autoinducida de la calcopirita,

mientras que la evolución del Eh de pulpa en función del pH se presenta en la Figura 27b. En dichas figuras se observa que la flotabilidad natural presentó una notable diferencia con respecto a la autoinducida.



a) pH vs flotabilidad



b) pH vs Eh

Figura 27. Flotabilidad y Eh de calcopirita natural e inducida.

Para la flotabilidad natural se observa un porcentaje promedio de 80 en el intervalo de pH 2 a 10, disminuyendo drásticamente a partir de pH ~10; esta tendencia se presenta de igual manera para la flotabilidad autoinducida pero teniéndose una flotabilidad promedio de 40%. Relacionando el comportamiento de ángulo de contacto de la Figura 26 con la Figura 27a se comprueba la disminución de flotabilidad con el incremento del pH, siendo a pH > 10 la posible formación de especies hidroxiladas las que disminuyen la flotabilidad natural. Por otra parte los valores de potencial de pulpa indica la disminución de la concentración de especies de hierro y cobre debido a la formación de precipitados de estas especies.

Es importante mencionar que el equilibrio de las especies disueltas genera un valor de potencial similar, sin importar el tiempo de acondicionamiento, mientras que la generación de especies superficiales hidrofílicas se favorece a largos tiempos de acondicionamiento debido a la mayor cantidad de cobre y hierro disueltos generados y por consiguiente precipitados (Todd et al., 2003 y Heyes y Trahar, 1977). Göktepe (2002) reporta una tendencia similar a la que se presenta en la figura 27b, donde una disminución del potencial de pulpa se presenta conforme se incrementa el pH. Los valores de flotabilidad con respecto al Eh de pulpa son consistentes con los reportados por Gardner y Woods (1979), que reportan baja flotabilidad de calcopirita a valores de $Eh < 241\text{mV}$ (ENH) a pH de 11.

5.2.4 Flotabilidad inducida con control de Eh de pulpa

Con el fin de analizar el efecto del potencial de pulpa en la flotabilidad del mineral, se fijó éste mediante reacciones de oxidación-reducción del mineral a través de reactivos oxidante (H_2O_2) y reductor (Na_2SO_3). La flotabilidad de la calcopirita a diferentes pH y diferente potencial de pulpa se presenta en la Figura 28. En esta figura se muestra una flotabilidad promedio de 87% en el intervalo de potencial de pulpa de 100 a 550 mV (ESH) a pH 6. Mientras que, para pH 10 la

flotabilidad promedio disminuye, así como su intervalo de flotabilidad, siendo de 70% y de 80 a 280 mV (ESH), respectivamente. Los resultados obtenidos para pH 10, difieren de los publicados por Heyes y Trahar (1977) y los de Guo y Yen (2003) de la Figura 8, lo cual posiblemente sea debido a la diferencia de reactivos oxidantes y reductores de pulpa. Para pH 12 la flotabilidad disminuye hasta 60% y el intervalo se reduce a solo 100 mV (ESH).

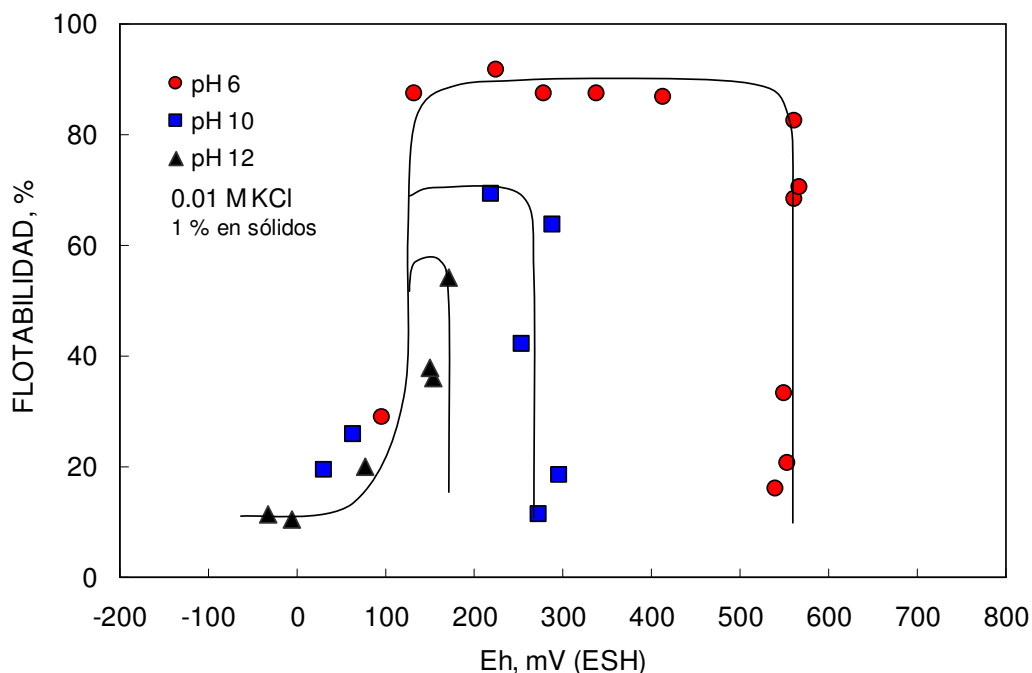


Figura 28. Efecto del potencial de pulpa en flotación con agente oxidante y reductor.

Aunque los resultados de la Figura 28 presentan un efecto comprobable del pH en la flotabilidad y la mojabilidad de la calcopirita (Figura 26), la interpretación de dichos resultados debe realizarse bajo algunas consideraciones. Así, estando el potencial de pulpa limitado por el pH y el equilibrio de especies disueltas, los valores leídos por el potenciómetro tendrán un valor máximo para cada pH, el cual se alcanza a determinada cantidad del reactivo oxidante agregado. Esta limitación podría traer determinaciones erróneas en la práctica, como lo indica el hecho de diferentes flotabilidades a un mismo potencial de pulpa (Figura 28).

Este valor límite de potencial sería entonces de ~550 mV para pH 6, ~250mV para pH 10 y ~150 mV para pH 12. Es importante notar que esta relación Eh-pH es similar a la reportada en la Figura 27b, donde además, los valores de potencial para cada pH es similar a diferentes tiempos de acondicionamiento, ya que están relacionados con el equilibrio de la especie disueltas en el electrodo de platino. Por lo tanto, en el análisis de sistemas de flotación es importante considerar que el potencial de pulpa difiere del potencial que se presenta en la interfase mineral – solución, como lo ha reportado Nicol y Lazaro (2002). Esto mismo se infiere de los resultados de la figura 26 donde a potenciales de 500 mV aun se tiene una importante hidrofobicidad para pH 12, mientras que por control de potencial de pulpa la flotabilidad se pierde a partir de 150 mV.

Finalmente, en esta sección se puede decir que aunque los potenciales de pulpa y electroquímico en la interfase calcopirita - solución difieran, las especies que afectan la flotabilidad natural de la calcopirita son aquellas propuestas en el estudio voltamperométrico. De tal forma, que para soluciones alcalinas la baja flotabilidad se atribuye a la formación de hidróxidos metálicos, mientras que para soluciones ácidas las especies ricas en azufre (CuS o $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$), confieren la flotabilidad natural. Resultados similares han sido reportados por otros autores a través de análisis electroquímicos y por control del potencial de pulpa (Gardner y Woods, 1979, Ekmekçi y Demirel, 1997 y Fairthorne et al., 1997; Bozkurt, 1997).

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN SOBRE EL ANÁLISIS DE SISTEMAS CALCOPIRITA-COLECTOR-DEPRESOR

6.1 EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE COLECTORES SULFHÍDRICOS EN LA FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA

La adsorción de los colectores sulfhídricos sobre las especies minerales es determinante en flotación y esta gobernado por las propiedades químicas y electroquímicas del mineral y del colector, así como las interacciones entre ambos. Para todo análisis de un esquema químico es de gran importancia conocer el efecto de la adsorción del colector sobre el mineral de interés.

6.1.1 Estudio electroquímico de los colectores sulfhídricos con electrodo de carbón vítreo

Debido a que se han reportado reacciones redox ente algunos colectores y los minerales sulfurosos, se realizó un análisis electroquímico de XEK y EIPTC sobre un electrodo inerte de carbón vítreo. De tal forma que un voltamperograma iniciado en dirección positiva (potenciales de oxidación), se obtuvo para cada colector. La Figura 29 presenta el voltamperograma obtenido para una concentración de XEK de 1×10^{-3} M, en esta misma figura se observa la respuesta del electrolito soporte y se observa que éste no interfiere en el proceso de oxidación de XEK.

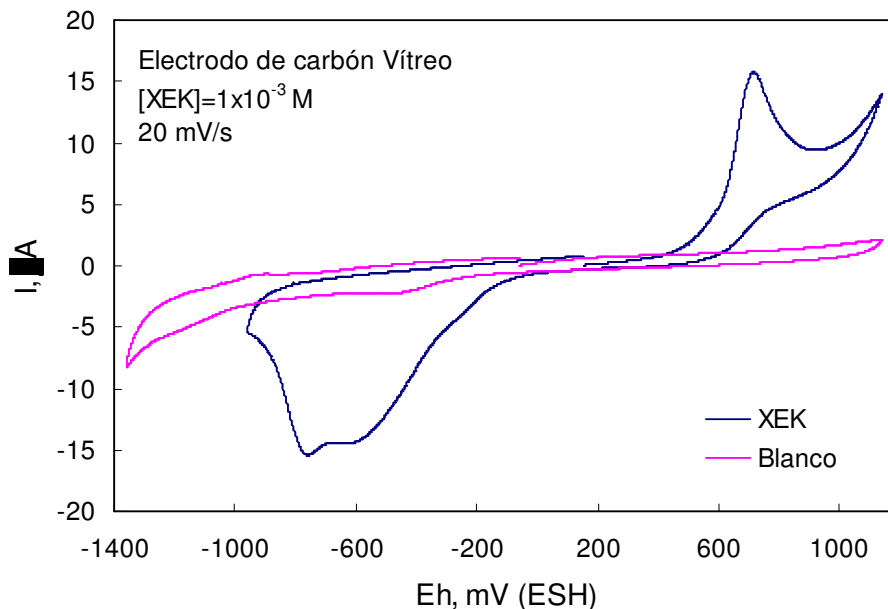


Figura 29. Voltamperometría con electrodo de carbón vítreo para XEK y buffer pH 9.2.

El voltamperograma del XEK presenta un proceso de oxidación el cual inicia en $\sim 500 \text{ mV}$. Una vez invertido el potencial hacia dirección negativa se presenta un proceso de reducción que inicia en -150 mV . Los procesos de oxidación y reducción obtenidos, están ciertamente asociados al par redox X^+/X_2 .

La Figura 30 presenta el voltamperograma para EIPTC a una concentración de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, en esta figura se observa que la respuesta electroquímica del blanco y del EIPTC son similares en forma, difiriendo únicamente en la cantidad de corriente asociada en cada voltamperograma. Este hecho podría ser interpretado como una nula electroactividad del EIPTC, el cual aunque no reacciona si se adsorbe afectando la doble capa y por consiguiente la corriente capacitiva involucrada.

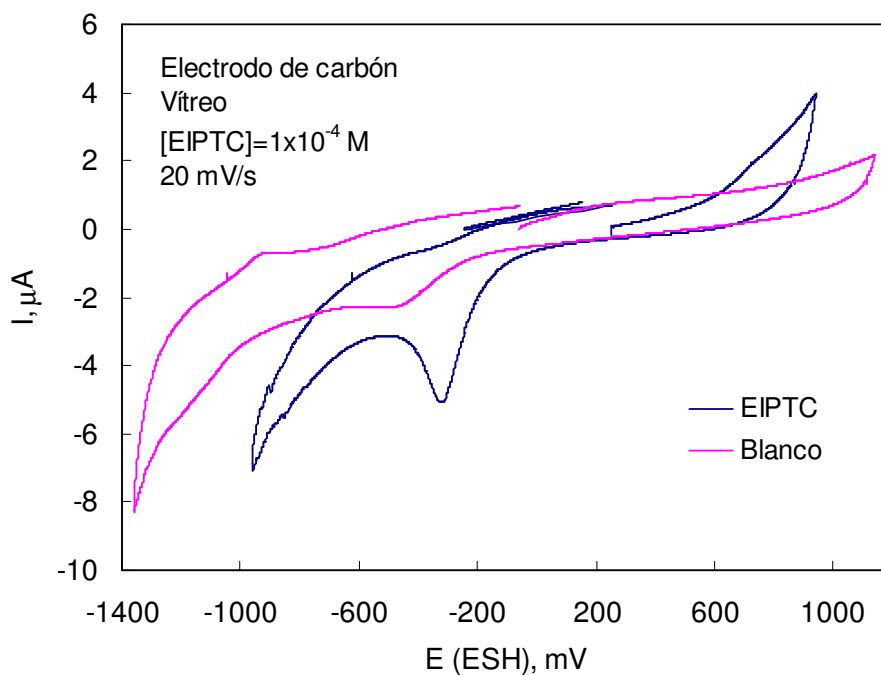


Figura 30. Voltamperometría con electrodo de carbón vítreo para EIPTC y buffer pH 9.2.

6.1.2 Efecto de la concentración de XEK en el ángulo de contacto

Como se observó anteriormente, la concentración del colector interfiere de gran manera para modificar la hidrofobicidad de la calcopirita. Por lo tanto, se realizaron mediciones de ángulo de contacto a 1×10^{-3} M y 5×10^{-3} M de XEK a diferentes potenciales impuestos sobre la interfase mineral - solución. La Figura 31 muestra que para las 2 concentraciones de XEK estudiadas se alcanzan ángulos de contacto $\sim 70^\circ$. El incremento en el ángulo de contacto por presencia del XEK podría estar asociado a la interacción de éste con los sulfuros deficientes en metal generados a los respectivos potenciales impuestos. De tal forma, como se observa en la figura 31, para un mismo potencial, el ángulo de contacto es siempre ligeramente más alto a mayor concentración de XEK.

Un hecho interesante es la caída abrupta del ángulo de contacto a potenciales entre 300y 400 mV, lo cual podría estar asociado a la oxidación del XEK. Las

líneas punteadas identifican el potencial teórico (E_{rev}) del par X^-/X_2 , siendo de 79 y 120 mV (ESH) para las concentraciones 5×10^{-3} y 1×10^{-3} M, respectivamente. Como es de esperarse, el potencial de equilibrio entre X^-/X_2 disminuye con el incremento de la concentración de la especie reducida, lo cual se da también sobre el electrodo de calcopirita. Lo anterior confirma que la disminución del ángulo de contacto esta relacionado con la oxidación del XEK, dando se esta a menor potencial para el sistema con mayor concentración de la especie.

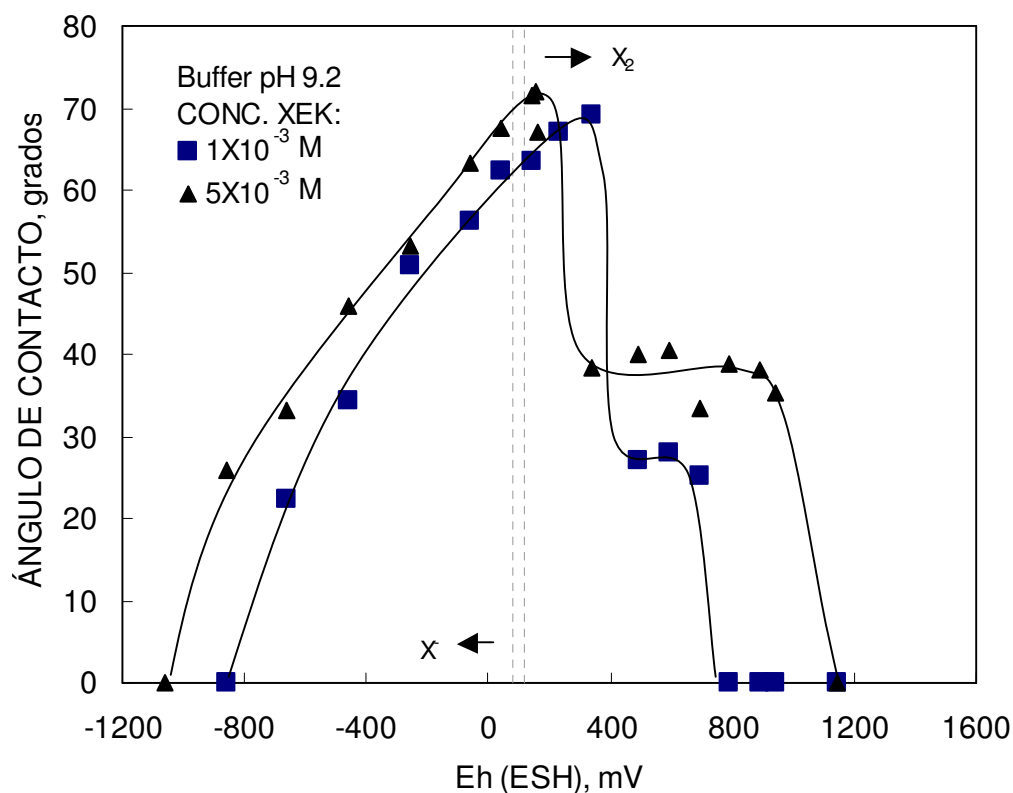


Figura 31. Efecto de la concentración de XEK en el ángulo de contacto.

Nótese que el E_{rev} del par X^-/X_2 no corresponde con el potencial en el que se da la oxidación de X^- a X_2 sobre calcopirita, tal retardo en la oxidación, pudiera deberse al efecto de la adsorción e interacción del XEK con las especies superficiales del mineral. El hecho que una considerable hidrofobicidad se mantenga aun cuando el XEK haya sido oxidado y a potenciales de hasta 1000mV, indica la posible adsorción de las moléculas de dixantógeno sobre la superficie por interacción

hidrofóbica con especies deficientes en metal, expuestas por la disolución de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ al interactuar con el XEK. Sin embargo, si esto fuera completamente cierto, la hidrofobicidad no se perdería bajo ninguna condición. Una explicación de la pérdida de la hidrofobicidad podría ser, el considerar una coadsorción del X^- sobre el X_2 adsorbido en el mineral, lo cual provocaría la exposición del grupo polar del X^- y la subsiguiente hidrofiliidad de la interfase.

6.1.3 Efecto de la concentración de EIPTC en el ángulo de contacto

En la Figura 32 se presenta el efecto de la concentración de EIPTC en el ángulo de contacto de calcopirita para las concentraciones de 1×10^{-3} M y 1×10^{-4} M. Se observa claramente un menor intervalo de hidrofobicidad y ángulo de contacto con respecto al sistema con XEK, lo que indicaría un menor efecto en flotabilidad de la calcopirita, contrario a lo reportado por Ackerman et al. (1987). Se debe observar que una disminución en el ángulo de contacto se da a un potencial de ~ 380 mV, después del cual se presenta una pequeña meseta en el intervalo de 491 a 691 mV, lo cual por comparación con el sistema de XEK podría atribuirse a la degradación del colector. Sin embargo, de acuerdo a lo descrito anteriormente, el EIPTC no se degrada por oxidación electroquímica (Figura 30).

Con el fin de analizar el factor que genera una disminución en la adsorción de EIPTC sobre calcopirita a diferentes potenciales de electrodo, se realizó un estudio comparativo de la adsorción de éste colector sobre electrodos de platino y de calcopirita a diferentes potenciales (Figura 33). Para el caso del electrodo de platino, la concentración de EIPTC permanece constante en todo el intervalo de potencial estudiado, no apreciándose variación en la cantidad de colector adsorbido, lo cual comprueba la inexistente oxidación del EIPTC. Para el electrodo de calcopirita, se presenta 3 regiones con diferente adsorción de EIPTC, las cuales corresponden con los intervalos de mayor ángulo de contacto, la meseta y la pérdida de la hidrofobicidad (Figura 32).

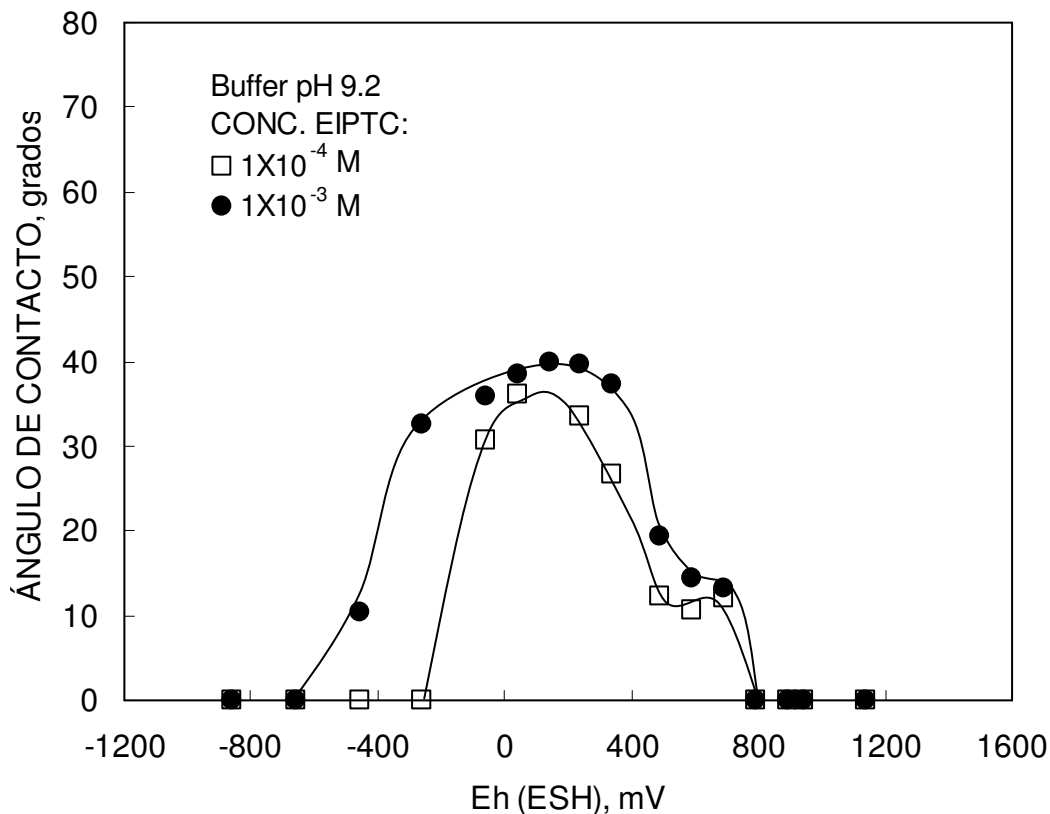


Figura 32. Efecto de la concentración de EIPTC en el ángulo de contacto.

Considerando las especies superficiales generadas electroquímicamente sobre la superficie de calcopirita (Tabla VIII), se puede observar que para pH 9.2 que la relación de especies superficiales ricas en cobre disminuye con el incremento del potencial. Puesto que la adsorción del EIPTC se da preferentemente por efecto quelante sobre el ion cuproso, la disminución en la adsorción de EIPTC conforme el potencial incremente estaría asociada a la desaparición de especies $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ y Cu_2O a $E > 341\text{mV}$ y a la desaparición de CuS a $E > 700\text{ mV}$.

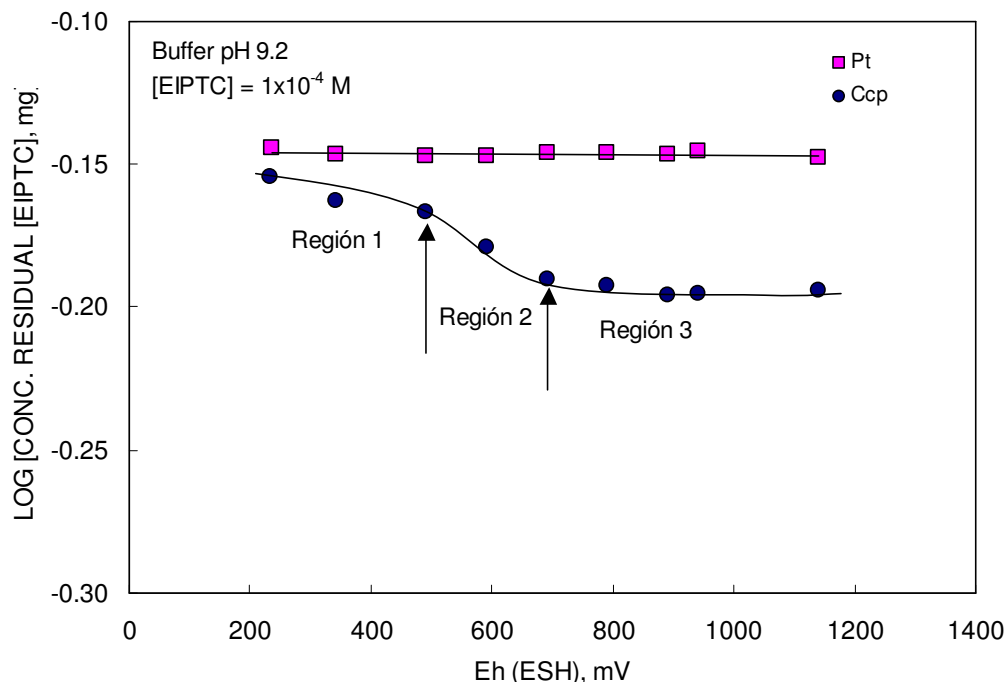


Figura 33. Adsorción de EIPTC en función del Eh aplicado.

6.1.4 Efecto del tipo de colector y el pH en el ángulo de contacto

Se realizó un comparativo de ángulo de contacto entre los colectores XEK y EIPTC con buffer pH 6.9 y 9.2; la Figura 34 muestra los resultados obtenidos para el sistema a 6.9, donde se aprecia una pequeña diferencia de ángulo de contacto entre ambos colectores y el mineral sin colector; sin embargo la amplitud en el intervalo de flotabilidad varía notablemente con el tipo del colector, siendo éste mayor para el XEK. Dicho efecto está sin duda asociado a la mayor número de especies a las cuales es afín el XEK y su especie oxidada X_2 . La diferencia en el ángulo de contacto obtenido bajo el esquema de cada colector es mayor a pH 9.2 (Figura 35), siendo menor la hidrofobicidad de la superficie en presencia del EIPTC, lo cual, como ya fue mencionado, se debe a que éste colector es principalmente afín a las especies de Cu^+ .

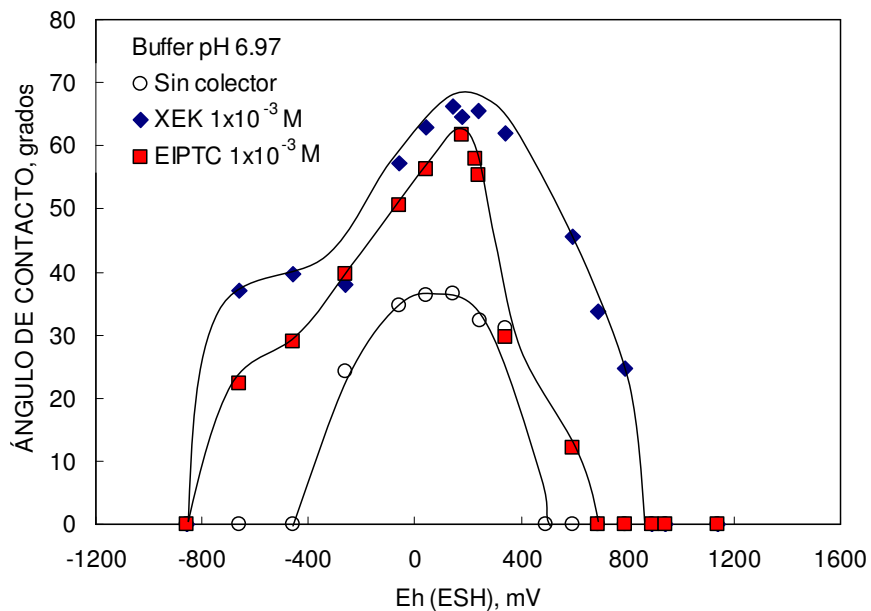


Figura 34. Efecto del tipo de colector en el ángulo de contacto de calcopirita con buffer pH 6.97.

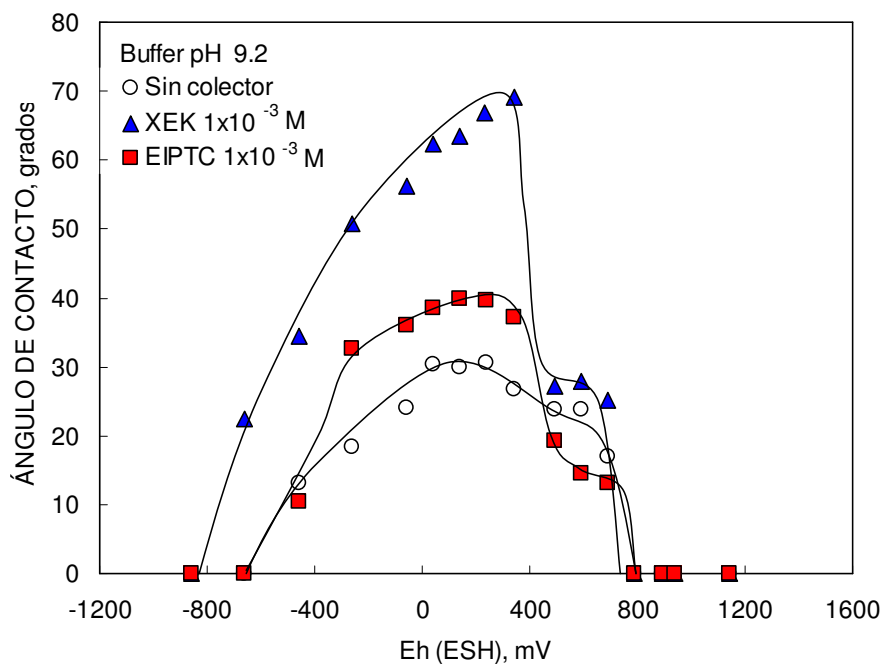


Figura 35. Efecto del tipo de colector en el ángulo de contacto de calcopirita con buffer pH 9.2.

Al observarse la diferencia entre los ángulos de contacto de ambos colectores a ese pH pudiera sugerirnos que el XEK tendrá mejores recuperaciones en flotación para ambos valores de pH, lo cual se busca corroborar en los siguientes estudios de flotación.

6.1.5. Cinética de adsorción de XEK y EIPTC

La Figura 36 presenta la cinética de adsorción de los colectores XEK y EIPTC sobre calcopirita a pH 10. Se observa un incremento súbito a los primeros 5 minutos en la adsorción de ambos colectores llegando a estabilizarse a los 30 minutos, como lo publicó Szymula et al. (1996) para el XEK; siendo entonces el tiempo adecuado para realizar los estudios de adsorción y flotabilidad con colectores sulfhídricos. Se aprecia además que la cinética de adsorción del XEK es mayor a la del EIPTC de acuerdo a la información presentada por Akerman et al. (1987).

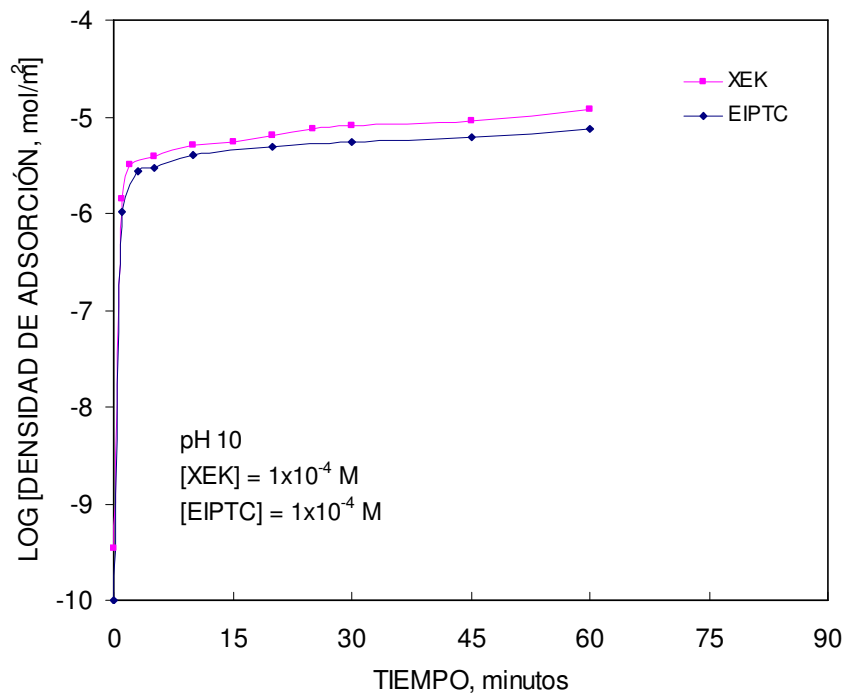


Figura 36. Adsorción de XEK sobre calcopirita en función del pH y la concentración.

6.1.6. Adsorción de XEK sobre calcopirita

Es de gran importancia conocer la cantidad adsorbida de colector en todo el intervalo de pH, para así determinar el tipo de adsorción y su comportamiento en flotabilidad. La Figura 37 muestra la adsorción de XEK sobre calcopirita a dos distintas concentraciones 1×10^{-4} y 1×10^{-3} M; se aprecia claramente la disminución en la cantidad de XEK adsorbido para pH alcalino en ambas concentraciones. Esto indica que la concentración de ión X^- medida a esos valores de pH es la misma sin importar la concentración inicial agregada o por la oxidación a dixantógeno a pH mayor a 10, el cual no se detectó en éste estudio. La mayor adsorción a pH ácidos a neutros podría estar asociada a la interacción de éste con los sulfuros deficientes en metal generados bajo esta condición.

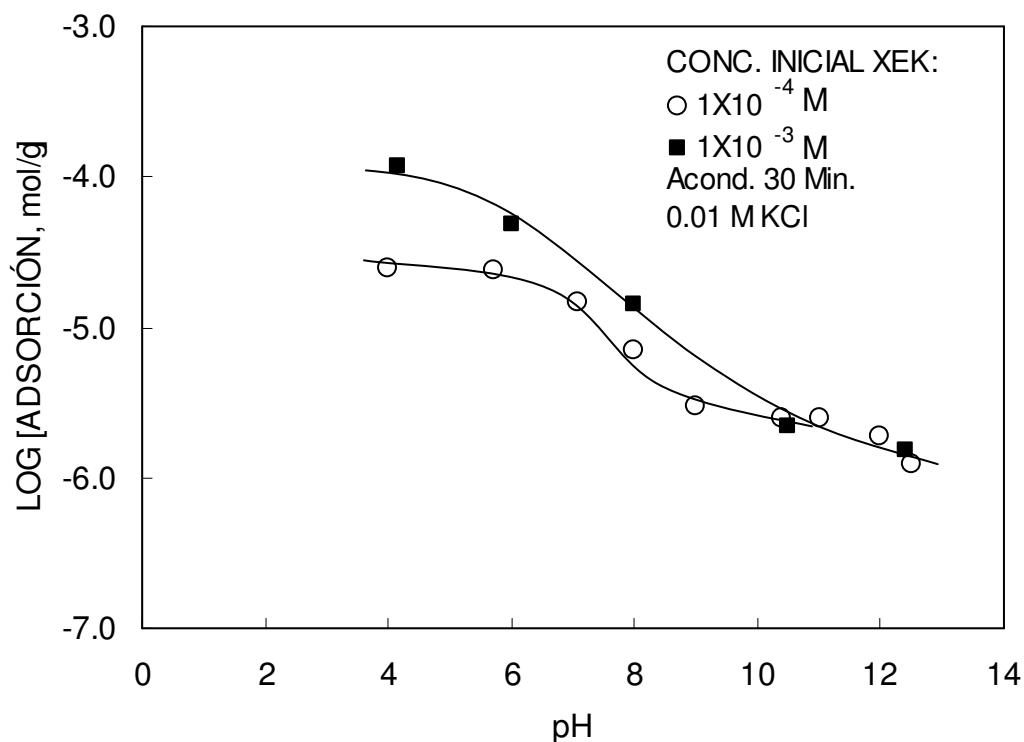
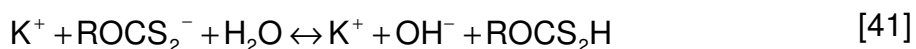


Figura 37. Adsorción de XEK sobre calcopirita en función del pH a 2 distintas concentraciones iniciales de XEK.

Mustafa (2004) reportó un incremento en la adsorción de X^- con el incremento del pH a valores mayores a 10 con distintas temperaturas, disminuyendo después a partir de pH 11. La diferencia entre resultados se debe al incremento de temperatura, la cual pudiera estar degradando el xantato (Leja,1982). Aparentemente en la Figura 36 se observa una mayor adsorción de XEK a pH ácidos, pero esto puede deberse a su rápida descomposición bajo estas condiciones (Leja,1982):



llevándose a cabo consecutivamente.

Una vez evaluado el efecto del pH en la adsorción del XEK, se realizaron isotermas de adsorción para determinar el tipo de adsorción que se presenta entre la calcopirita y el XEK a pH de 8 y 10 variando el tiempo de acondicionamiento de la pulpa. Se eligieron estos valores de pH, los cuales son comúnmente usados en la flotación de calcopirita a nivel industrial de pórfidos cuprosos.

En la isoterma de adsorción de XEK sobre calcopirita a pH 8 (Figura 38), se aprecia que a concentraciones iniciales bajas, la pulpa acondicionada por 24 h presenta mayor adsorción, lo cual podría ser asociado a una mayor generación de sitios deficientes de hierro y ricos en cobre. Conforme se incrementa la concentración inicial, la adsorción de XEK sobre calcopirita se vuelve independiente del acondicionamiento. Ambas isotermas pertenecen al tipo I según Langmuir, presentando una monocapa de adsorción.

La Figura 39 muestra las isotermas de adsorción de calcopirita a pH 10, observándose una diferencia en el comportamiento de adsorción.

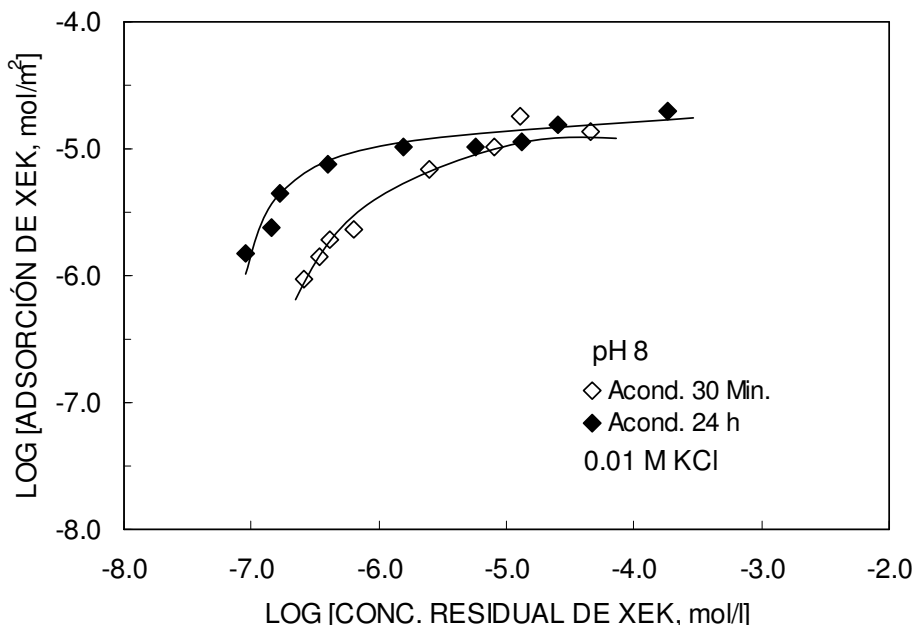


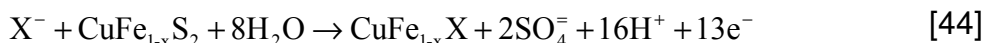
Figura 38. Isotherma de adsorción de XEK sobre calcopirita a pH 8 a 2 distintos tiempos de acondicionamiento de pulpa.

La pulpa acondicionada por 24 horas presentó en todo el intervalo de concentración estudiado mayor adsorción debido al mecanismo de adsorción que se desarrolla en 2 etapas; la primera de ellas formando una sal metal xantato, seguida de la adsorción física del dixantógeno oxidado en la solución (Mielczarski et al., 1998). La cual, de acuerdo a lo aquí descrito estaría dada por:

Reacción catódica:



Reacción anódica:



Oxidación de xantato a dixantógeno



donde el dixantógeno se puede adsorber físicamente en la sal xantato metal y posteriormente el ión xantato se adsorbe nuevamente por interacciones no polares, quedan la parte polar hacia la solución, haciéndolo hidrofílico.

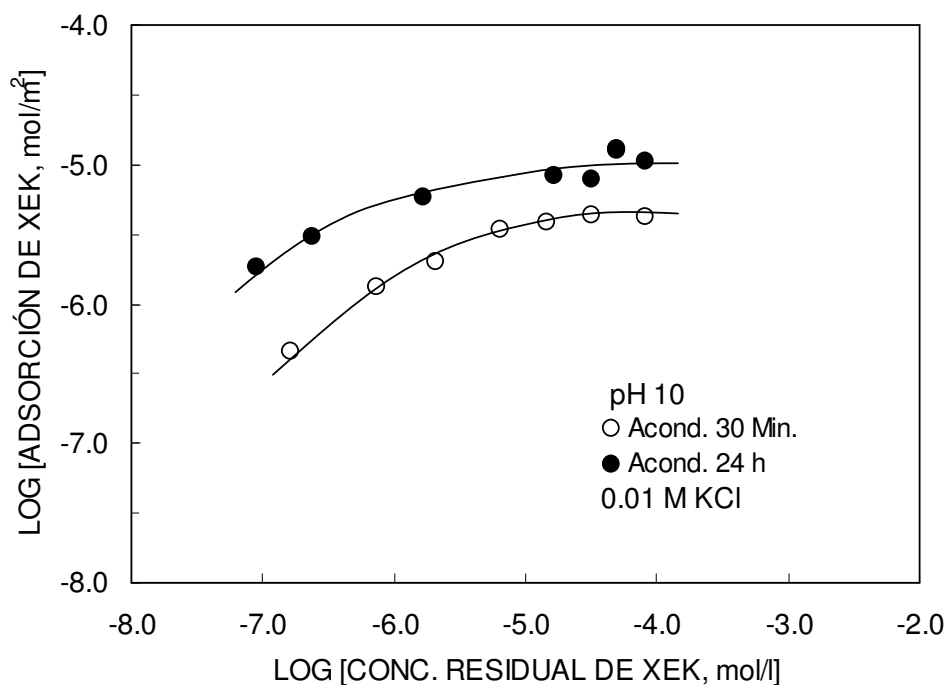


Figura 39. Isotherma de adsorción de XEK sobre calcopirita a pH 10 y 2 distintos tiempos de acondicionamiento de pulpa.

6.1.7. Adsorción de EIPTC sobre calcopirita

Es conocida la invariabilidad de densidad de adsorción del EIPTC en un amplio intervalo de pH (Fairthorne et al., 1997), sin embargo, el efecto en la adsorción sobre mineral acondicionado por largos periodos de tiempo no ha sido reportado aún.

En la Figura 40 se observa que la adsorción del EIPTC es independiente del pH para ambos tiempos de acondicionamiento. Además, se aprecia un incremento en la adsorción para el mineral con mayor tiempo de acondicionamiento, lo que comprueba la efectividad de los colectores tionocarbamatos para especies oxidadas de Cu, las cuales presumiblemente se formaron debido al acondicionamiento de 24 horas.

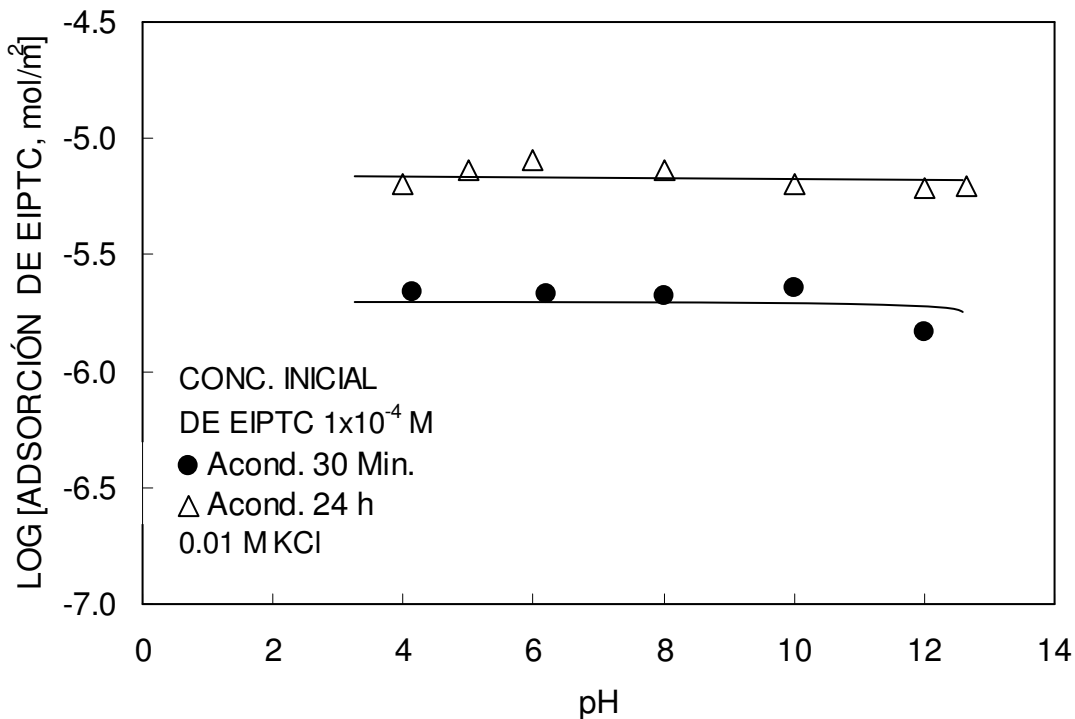


Figura 40. Adsorción de EIPTC sobre calcopirita en función del pH a 2 tiempos de acondicionamiento de pulpa.

Una vez evaluado el efecto del pH en la adsorción del EIPTC y el tiempo de acondicionamiento de la pulpa, se realizó la isoterma de adsorción a pH 8 y 10 para evaluar el tipo de adsorción y el efecto de la concentración a esos valores de pH. Las isotermas de adsorción a pH 8 y 10 (Figura 41) muestran un mismo comportamiento, que es congruente con los resultados obtenidos en la Figura 40, teniéndose un solo mecanismo de adsorción en todo el intervalo de pH estudiado.

La adsorción del EIPTC es del tipo químico mediante una reacción quelante, la cual forma 4 enlaces, (Figura 13) difíciles de romper.

La adsorción de colectores sienta las bases para los siguientes estudios de flotabilidad con colectores, esperando comportamientos de flotación debidos a la interacción del colector sobre el mineral.

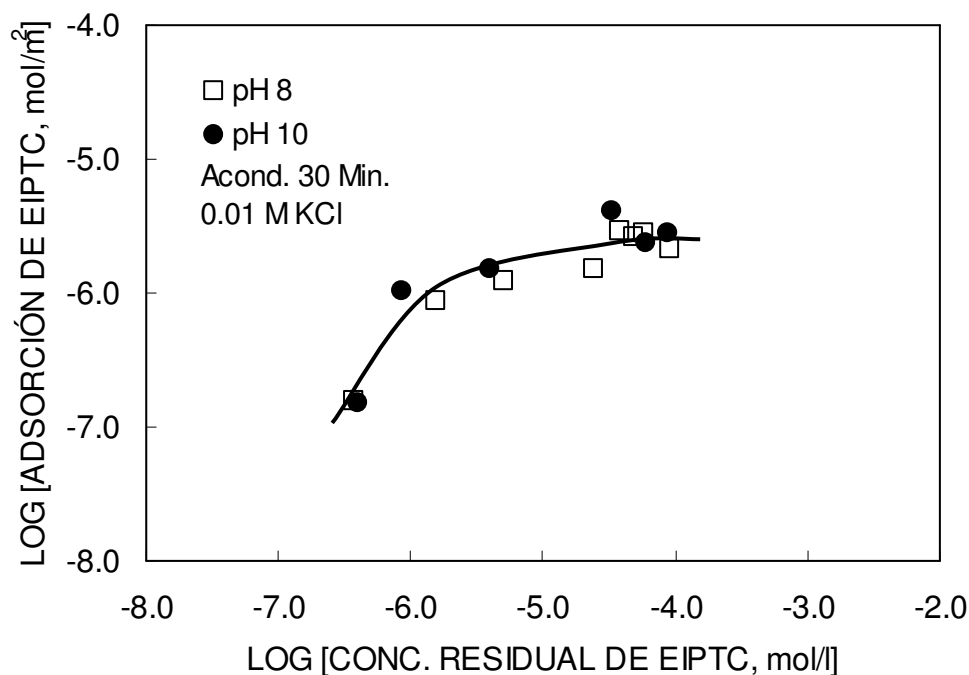


Figura 41. Isotherma de adsorción de EIPTC sobre calcopirita a pH 8 y 10.

6.1.8 Flotabilidad de calcopirita en presencia de colectores

Se evaluó el efecto del pH, el tipo y concentración de colector y el tiempo de acondicionamiento en la flotabilidad de calcopirita en base a los resultados de adsorción obtenidos anteriormente.

6.1.9 Efecto del pH y la concentración de XEK en la flotabilidad de calcopirita

En base a los resultados reportados en la Figura 27a, se evaluó el efecto de la concentración de XEK en la flotabilidad de la calcopirita. Se trabajó con la metodología de la flotabilidad autoinducida para incrementar las recuperaciones obtenidas hasta ese momento. La Figura 42 muestra la flotabilidad de calcopirita en el intervalo de pH 2 a 12.

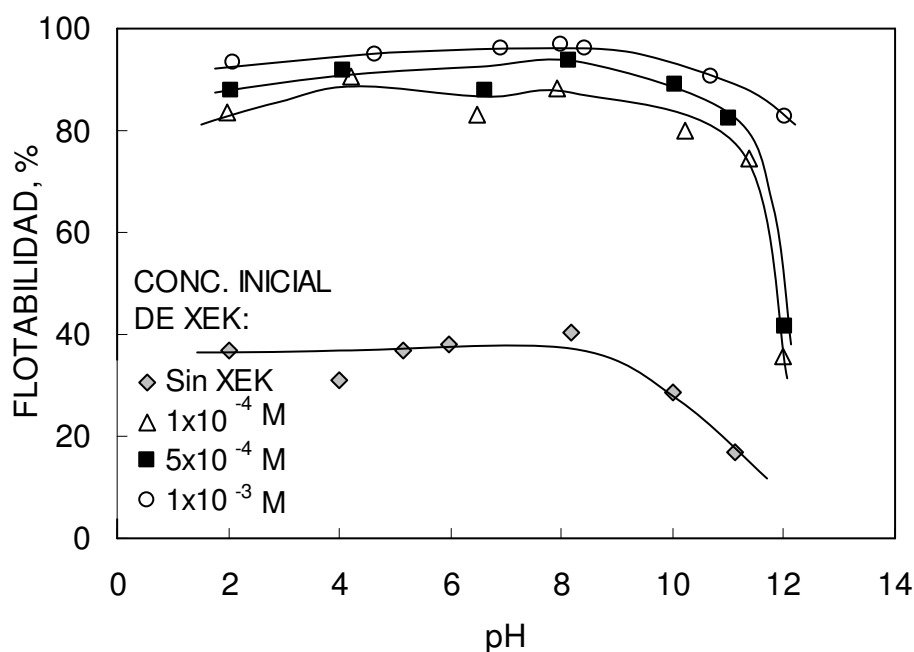


Figura 42. Flotabilidad de calcopirita en función del pH en ausencia y presencia de XEK a distintas concentraciones.

Es notorio el efecto positivo del XEK en la flotabilidad de calcopirita aún en la concentración más baja (5×10^{-4} M) utilizada, alcanzando en promedio un 80% desde pH 2 hasta 11, sin embargo, a valores mayores de 11 la flotabilidad cae hasta 40%, lo cual se explica mediante el gráfico de la Figura 37, que nos dice que en sistemas altamente alcalinos, la adsorción de XEK se da en una proporción mínima. Sin embargo, la formación del dímero dixantógeno se

favorece a dichas condiciones alcalinas, por lo que el bajo efecto en la flotabilidad podría estar asociado a la formación de altas concentración de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Los resultados demuestran que ese incremento en flotabilidad se debe a la acción colectora de la sal metal-xantato junto con el dixantógeno a pH moderadamente alcalino (Mielczarski et al., 1998).

6.1.10 Efecto del tipo de colector y su concentración en la flotabilidad de la calcopirita a pH 8

Para determinar la efectividad de ambos colectores, se realizaron microflotaciones con acondicionamiento de 24 h en función de la concentración a pH 8. El punto de partida que representa la ausencia de colector y flotabilidad de 40.37% se determinó a un valor de $\text{LOG} [\text{Conc. Inicial de colector, M}] = -9$ (Figura 43).

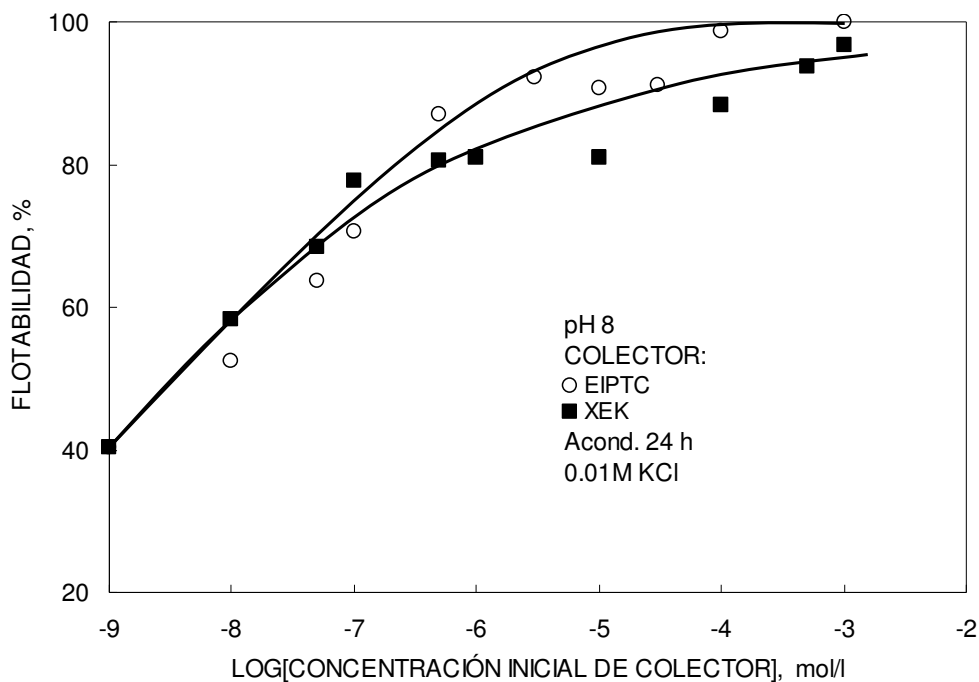


Figura 43. Efecto del tipo de colector y su concentración en la flotabilidad de calcopirita a pH 8.

Se observa que con el EIPTC se tiene una recuperación del 100% con una concentración de 1×10^{-4} M, mientras que para el XEK se logra dicha recuperación a una concentración de 1×10^{-3} M, demostrando tener ventaja el EIPTC sobre el XEK debido a que requiere menor consumo de reactivo incluso obteniéndose mejores resultados. De acuerdo a los resultados de ángulo de contacto como función del potencial aplicado (figuras 31 y 32), la hidrofobicidad es mayor cuando se emplea el XEK, sin embargo, si la flotabilidad es función de la hidrofobicidad de la superficie, estos resultados contradicen los que se presentan en la figura 43. Si se comparan los fenómenos involucrados en las determinaciones de mojabilidad, con los que se presentan en las pruebas de microflotación, se observa que la principal diferencia entre ellos son los balances de fuerzas (arrastre de partículas) que se presenta durante la flotación. Por lo tanto, la diferencia entre los resultados de ambas pruebas, indicaría que aunque el XEK parece interactuar con una mayor número de especies superficiales de la calcopirita, es la fuerza de interacción entre el EIPTC y las especies de cobre la que determina la mejor recuperación del mineral por flotación.

6.2 EFECTO DEL DEPRESOR DEXTRINA EN LA FLOTACIÓN DE CALCOPIRITA

6.2.1 Adsorción de Dextrina sobre calcopirita

Para el diseño de un esquema químico de concentración por flotación es de suma importancia conocer el efecto de los depresores de ganga sulfurosa sobre el mineral valor. Por tal razón, una vez que fue estudiado el efecto de la adsorción de los colectores en la flotabilidad de calcopirita, fue necesario realizar un estudio de la adsorción del depresor dextrina en el intervalo de pH estudiado anteriormente, dado que la dextrina se está considerando para la depresión de pirita en un proceso de flotación de minerales que contiene calcopirita como valor y pirita como mineral no valor. Entonces, en esta sección se evaluó

además, el efecto del tipo de colector, el tiempo de acondicionamiento de la pulpa mineral en la adsorción de la DEX y en la flotación de calcopirita.

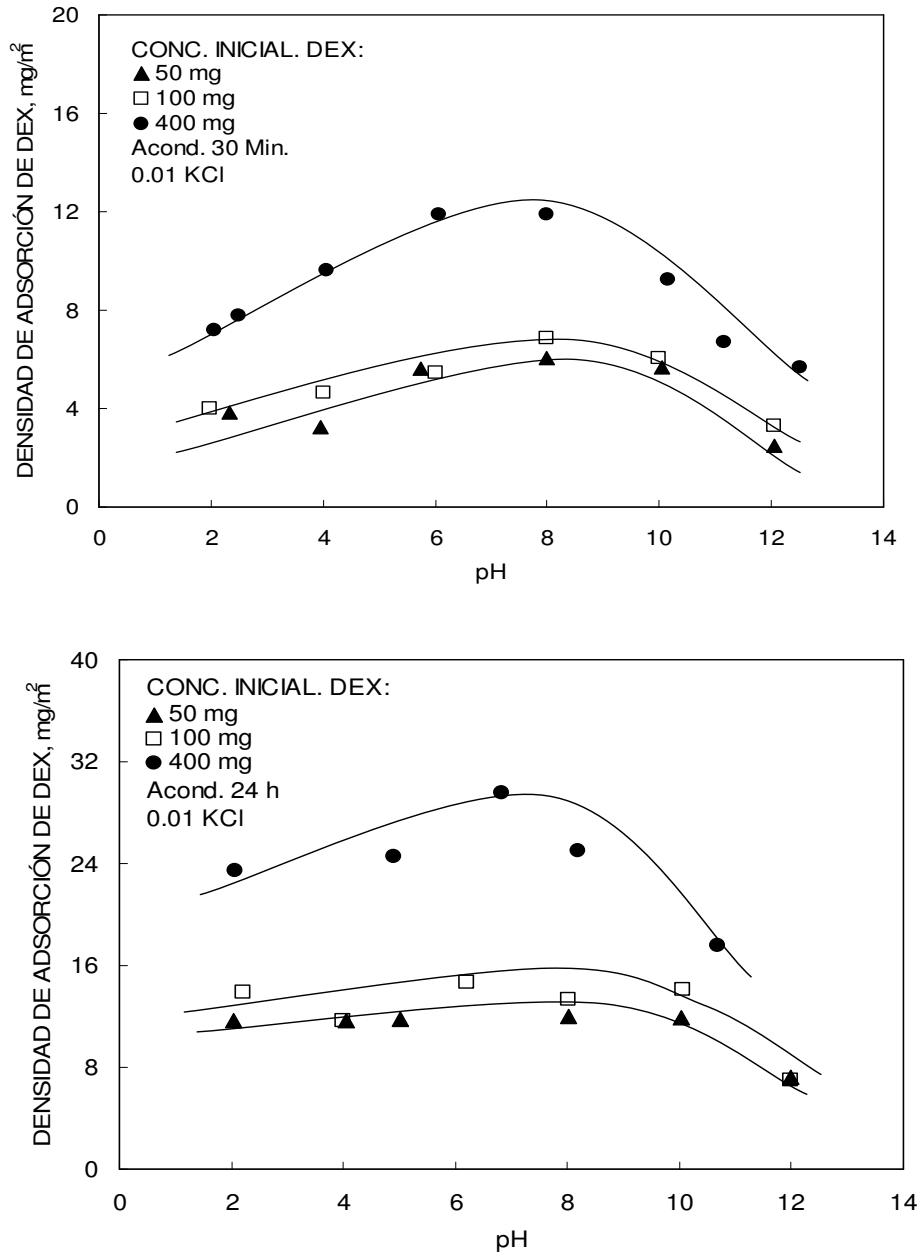


Figura 44. Adsorción de DEX sobre calcopirita en función del pH, a diferentes tiempos de concentraciones y tiempos de acondicionamiento.

6.2.2 Efecto del pH en la adsorción de DEX sobre calcopirita

La Figura 44 muestra la adsorción de DEX sobre calcopirita en un amplio intervalo de pH. Para el caso de la pulpa con mayor acondicionamiento, la adsorción de dextrina para concentraciones de 50 y 100 mg/l resultó ser independiente del pH como reportó Laskowski et al. (1993); sin embargo, para 400 mg/l se presenta una máximo de adsorción a pH cercano a 7.5. La adsorción de DEX en el mineral con menor acondicionamiento es casi de una tercera parte de la que se acondicionó por 24 horas debido a la gran cantidad de especies oxidadas la superficie de la calcopirita. En este caso, se observa que la máxima adsorción de DEX sobre calcopirita se presenta a pH cercano a 8, sin importar el tiempo de acondicionamiento ni concentración de DEX. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura (Liu y Laskowski 1989, Liu et al., 2000 y Liu y Laskowski 2003).

De acuerdo a las especies superficiales propuestas para la calcopirita en función de pH se puede decir que una cantidad importante de especies hidroxiladas se genera con el incremento del pH. De acuerdo a lo descrito en las sección 3.5.1, la la adsorción de la DEX parece llevarse acabos sobre las especies hidroxiladas en la superficie del mineral. Es importante notar que el máximo de adsorción se da a un pH cercano al punto isoelectrico del mineral, donde se tiene la máxima densidad de especies superficiales oxidadas tipo (Me – OH) y donde se favorece el mecanismo descrito en la figura 18.

6.2.3 Adsorción de DEX sobre calcopirita en presencia de XEK y EIPTC

Para evaluar el efecto del depresor DEX en conjunto con los 2 colectores sulfhídricos XEK y EIPTC, se realizo una isoterma de adsorción a pH 8 con un acondicionamiento de 30 minutos con la DEX al pH deseado, seguido de la interacción del colector por 30 minutos, antes de la medición de la concentración residual de cada uno de los reactivos utilizados.

La Figura 45 muestra que el comportamiento de adsorción de DEX antes de la adición del colector procede en 2 etapas; que indica dos tipos de fenómenos de adsorción, similar a la que se ha reportado en la adsorción de DEX en la superficie de pirita (López Valdivieso et al, 2007). Para la pirita, estos investigadores han propuesto que, a bajas concentraciones, la dextrina se adsorbe sobre sitios Fe(II)(OH) y a altas concentraciones, la adsorción es con sitios Fe(III)(OH) .

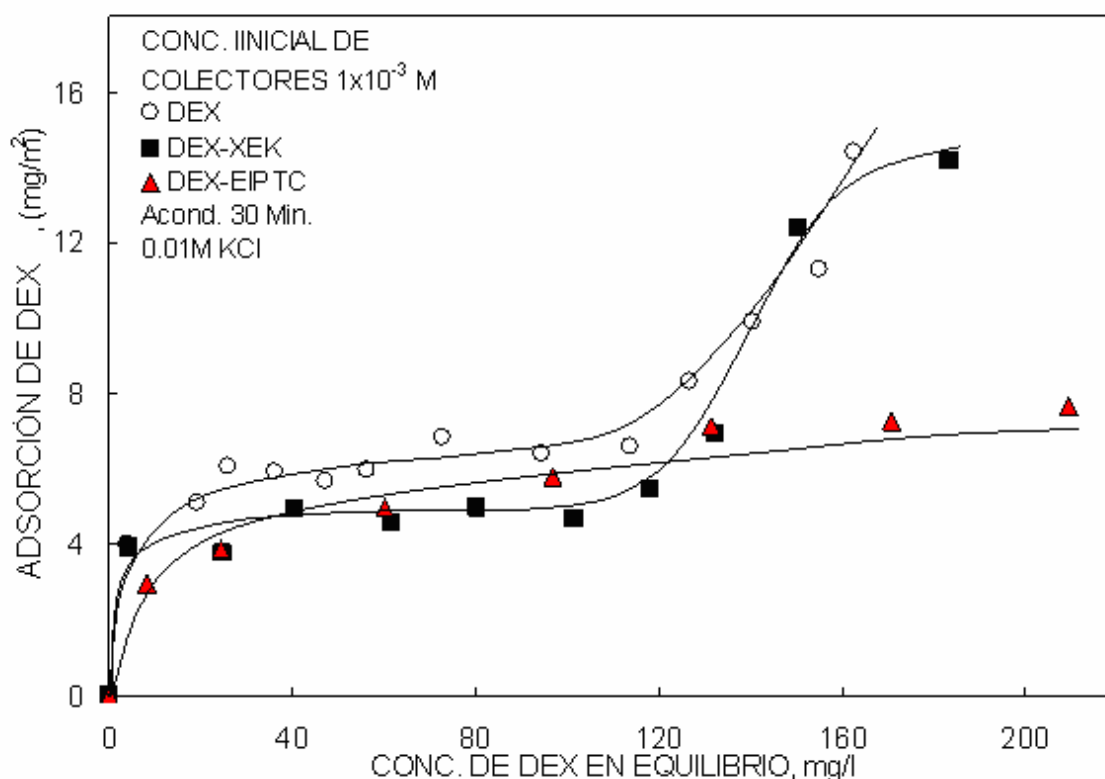


Figura 45. Isotherma de Adsorción de DEX sobre calcopirita en presencia de XEK y EIPTC a pH 8.

En la figura 45 se puede observar que la adición de XEK sólo disminuye la cantidad del depresor adsorbido en la primera etapa en aproximadamente 2 mg/l. Dicha disminución es similar en magnitud a la cantidad de XEK adsorbido sobre calcopirita en ausencia de DEX. Por otra parte la adsorción de la DEX en

presencia del EIPTC muestra una isoterma de Langmuir del tipo I, la cual presenta una sola etapa de adsorción. Este efecto es similar al reportado por Sanchez (2007) para la adsorción de DEX sobre pirita en presencia de XEK. En dicho trabajo se atribuye la desaparición del segundo plato de adsorción de dextrina, a la disolución de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de la superficie de pirita, que acompaña a la adsorción del xantato. En el caso de la calcopirita, el hecho de que el primer plato disminuya con la adsorción de DEX y EIPTC, sería un indicativo de adsorción de DEX con sitios $\text{Cu}(\text{OH})_2$, dada la alta afinidad de estos sitios con los colectores sulfhídricos. El segundo plato de adsorción de DEX se puede atribuir a la adsorción de DEX a sitios $\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})$. Estos sitios se disuelven con la adsorción de DEX y EIPTC, que conlleva a una disminución de la adsorción de DEX.

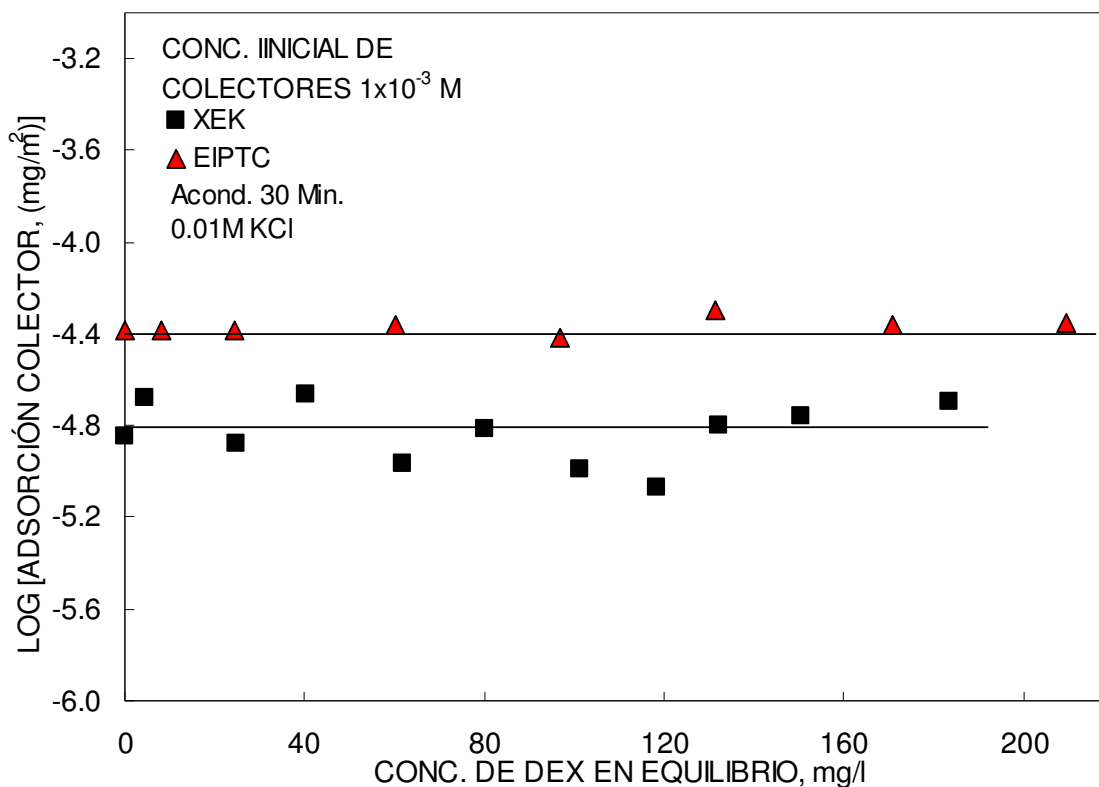


Figura 46. Isotherma de Adsorción de XEK y EIPTC en presencia de DEX a pH 8.

Como se nota en la Figura 46, la más alta adsorción de EIPTC promueve una mayor disolución de los sitios $\text{Fe}(\text{III})(\text{OH})$; por lo tanto, una mayor disminución en

la adsorción de DEX. La adsorción XEK sobre calcopirita se ha demostrado que ocurre por dos mecanismos: a) Adsorción química con sitios de Cu y b) oxidación a dixantogeno X_2 . Este segundo mecanismo es posible que involucre la reducción de especies $Fe^{III}(OH)$ de la superficie de calcopirita, similar al mecanismo que ha propuesto López Valdivieso et al. (2005) para la adsorción de xantatos sobre pirita con presencia de $Fe^{III}(OH)$.

La adsorción de ambos colectores presenta una mínima variación en el intervalo de concentración de DEX estudiado; lo que confirma la selectividad del proceso de adsorción de los colectores y el depresor.

6.2.4 Efecto de DEX y XEK en la flotabilidad de calcopirita

En la Figura 47 se presenta el efecto depresor de la DEX (100 mg/l) en la flotabilidad de la calcopirita acondicionada por 24 horas. Es importante notar, que de acuerdo a la Figura 44b se espera ese fuerte efecto depresor por la cantidad de DEX adsorbida en esas condiciones. Se observa también la fuerza colectora del XEK (1×10^{-3} M) en presencia de DEX, la cual casi nulifica el efecto de la DEX y muestra una alta flotabilidad en todo el intervalo estudiado, siendo mayor a pH ligeramente ácido.

Con 100 mg/l DEX y en presencia del colector XEK, la depresión de calcopirita es únicamente 10%, debido a la generación de sitios hidrofóbicos, tanto por eliminación de $Fe(OH)_3$ como por la adsorción de X_2 .

6.2.5 Efecto de la concentración de DEX en la flotabilidad de calcopirita con XEK

Para el sistema de flotación de colector-depresor XEK y DEX, se evaluó el efecto de la concentración del depresor a una concentración constante de XEK de 1×10^{-3} M. La Figura 48 muestra la disminución de flotabilidad que presentó la calcopirita

con el incremento de la DEX, éste efecto es más notorio a pH 2 (la inestabilidad del ion xantato que conlleva a la formación de ácido xántico, el cual se descompone rápidamente a CS_2 y alcohol etílico).

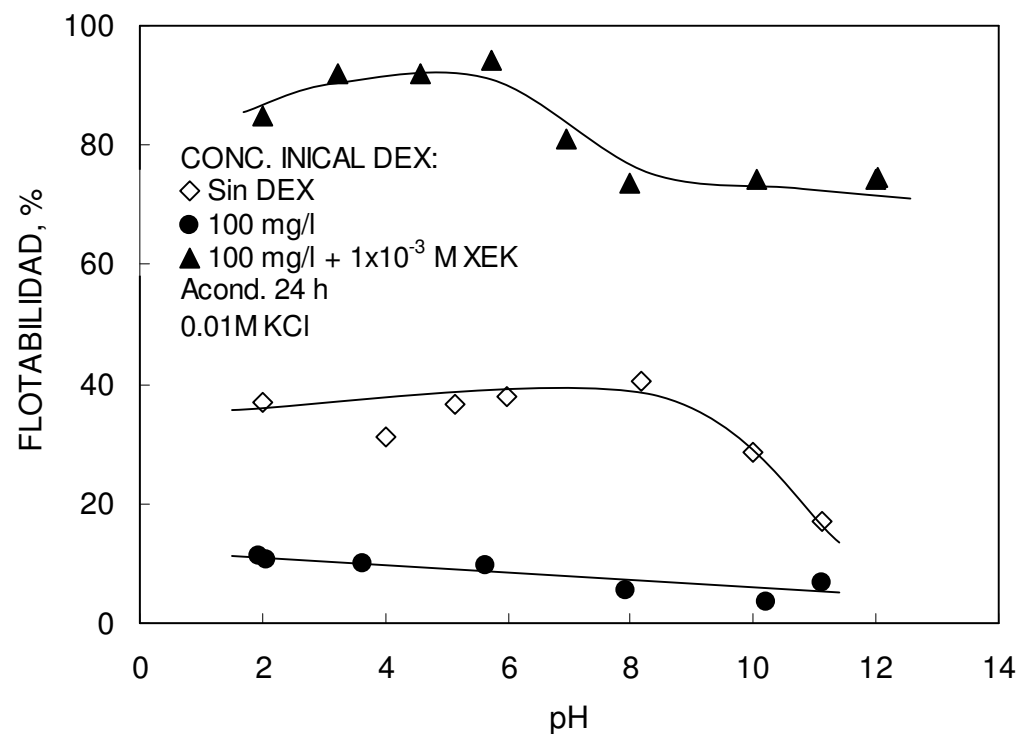


Figura 47. Efecto de la DEX y el XEK en la flotabilidad de calcopirita acondicionada por 24 h.

El incremento del pH y la concentración de la DEX a partir de pH 6.2 presentaron un efecto depresor en la calcopirita, debido posiblemente a la adsorción de DEX sobre los sitios de oxidadote de cobre, que no son ocupados por el colector y los sitios Fe(III)(OH) que permanecen en la superficie después de la adsorción de DEX.

6.2.6 Efecto de la DEX y el tipo de colector en la flotabilidad de la calcopirita

Para comprobar la variación de adsorción de la dextrina en función del pH y su efecto en la flotabilidad, se realizó un comparativo en el desempeño de ambos colectores en presencia de 50 mg/l de DEX a partir de sus flotabilidades máximas. La Figura 49 muestra que el efecto depresor de DEX sobre calcopirita es menor cuando se usa el EIPTC como colector. Lo anterior esta en acuerdo con lo presentado en las figura 45 y 46, e indicaría nuevamente que el efecto de quelante del EIPTC es mayor que la interacción de la DEX sobre sitios hidroxilados de cobre. Es importante decir que la disminución de la flotabilidad a $\text{pH} > 10$, sería provocado por el efecto depresor de la DEX debido a la gran cantidad de hidróxidos férricos generados.

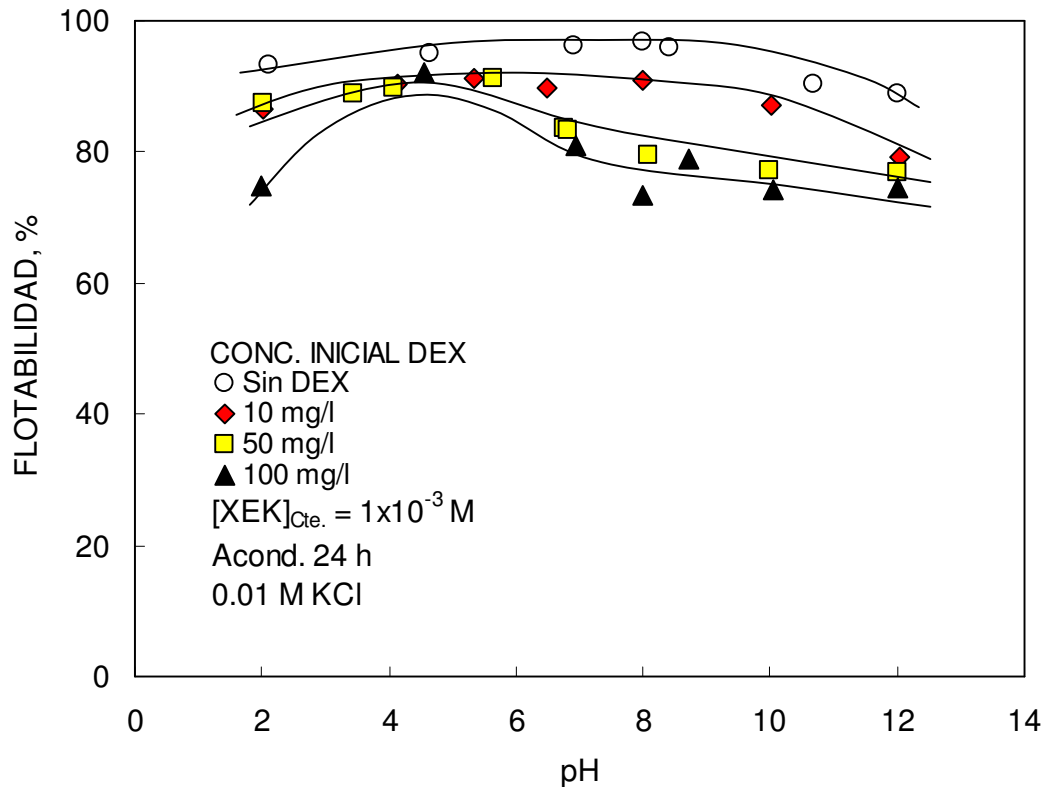


Figura 48. Efecto de la concentración de DEX en la flotabilidad de calcopirita $[\text{XEK}]_{\text{cte.}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Con el fin de relacionar los resultados obtenidos en la Figura 45 y la posible recuperación en flotación, se realizaron estudios de flotabilidad bajo las mismas condiciones, determinando el efecto de la concentración de depresor a una concentración constante de colector. Los resultados se muestran en la Figura 50.

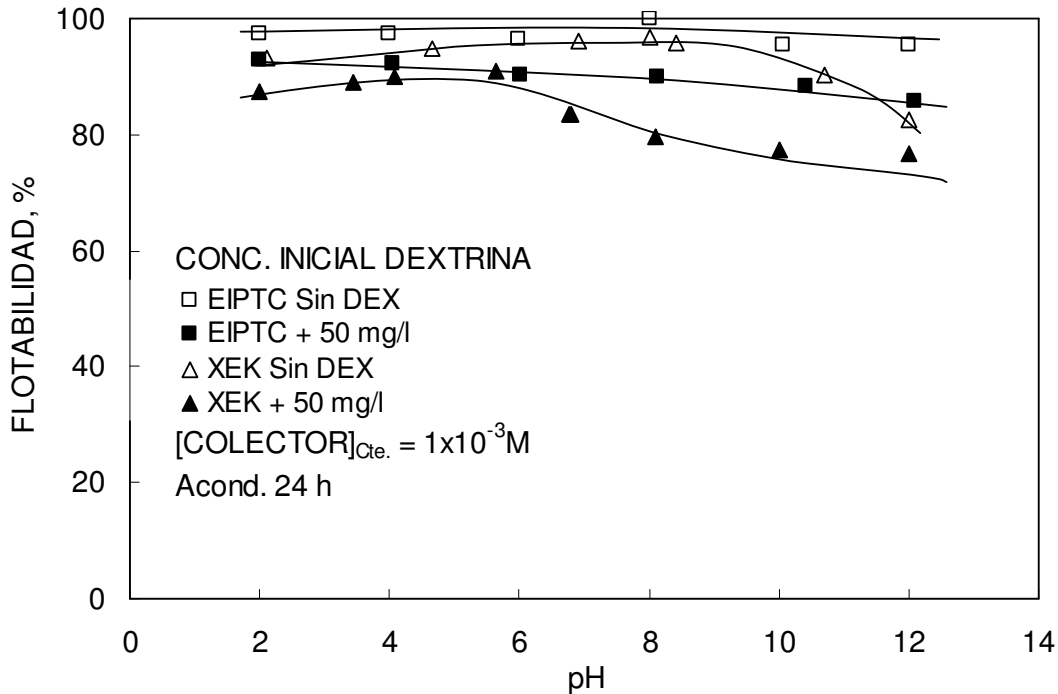


Figura 49. Efecto del tipo de colector en la flotabilidad de calcopirita en presencia y ausencia de 50 mg/l de DEX.

Se observa la gran similitud entre el comportamiento de adsorción y flotabilidad que presenta la calcopirita. A concentraciones mayores de DEX, la adsorción se incrementa (Figura 45) y presenta un efecto depresor cuando se utiliza XEK como colector, bajando así la flotabilidad de 96.8% (sin depresor) hasta 55.91% (220 mg/l); esto debido a la ya mencionada competencia en la interacción del colector y el depresor. Como era de esperarse, a flotabilidad de la calcopirita con EIPTC es afectada ligeramente por la DEX y varía desde ~ 100 hasta ~88% con el incremento de la concentración de DEX hasta 80 mg/l. Posterior a esta concentración la flotabilidad se mantienen constante.

Con los resultados obtenidos, se puede considerar que el colector EIPTC presenta un mejor desempeño para la flotabilidad de calcopirita, obteniéndose mayores recuperaciones con dosificaciones menores (Figura 43) respecto al colector XEK. También, mostró tener un mecanismo de adsorción independiente del pH y con baja dependencia en su concentración. En la evaluación del efecto del colector en presencia del depresor DEX, el EIPTC mostró un mejor comportamiento ya que el efecto depresor de la DEX es menor en su presencia. Así mismo se puede argumentar que, la DEX puede considerarse seriamente como depresor de pirita en el sistema de flotación de pórfidos de cobre (López-Valdivieso et al., 2004), pudiendo utilizarse como colector el EIPTC debido a su alta adsorción en la calcopirita y mayor hidrofobicidad (tiene dos grupos alquilo) en relación con el XEK.

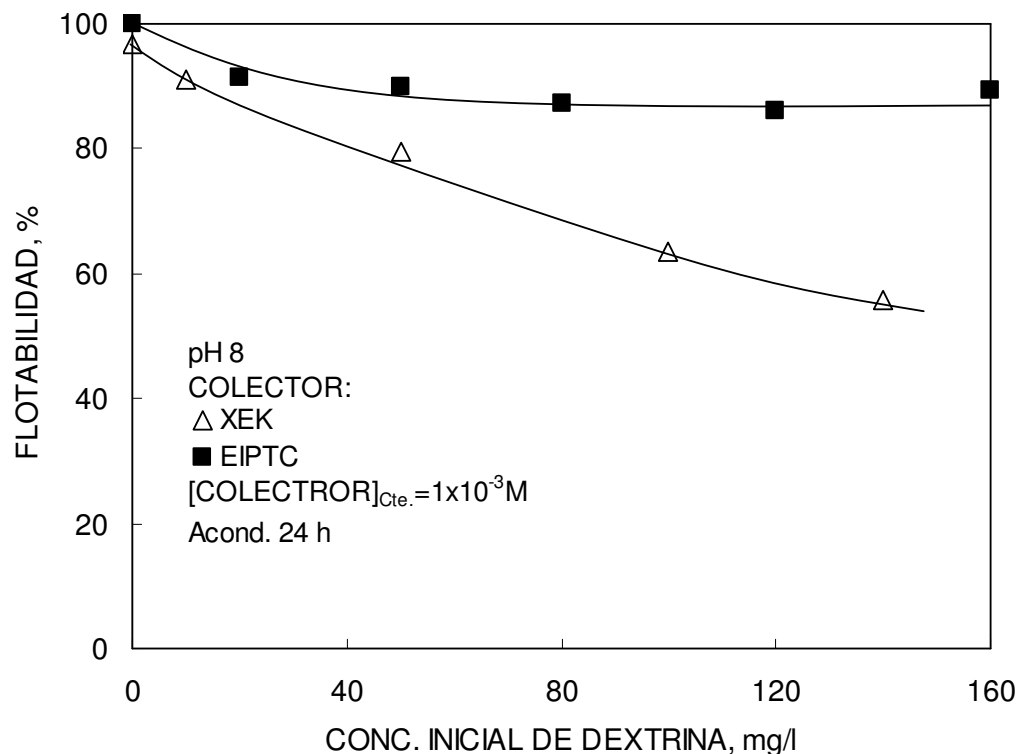


Figura 50. Efecto de la concentración de DEX en la flotabilidad de calcopirita a pH 8 con 1x10⁻³ M de XEK y EIPTC .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abramov A. A. y Avdohi V. M., 1997. "Estimates of Thermodynamic Stability". Oxidation of Sulfide Minerals in Benefication Process, pp. 135-151.

Ackerman P.K., Harris, G.H., Klimpel y Aplan F.F., 1987. "Evaluation of Flotation Collectors for Copper Sulfides and Pyrite, I. Common sulfhydryl Collectors". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 21, pp. 105-27.

Adamson A. y Gast A., 1997. Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons, Inc., pp 249-292.

Allison S. A., Goold L. A., Nicol M. J. y Granville A., 1972. "Determination of the Products of Reaction Between Various Sulfide Minerals and Aqueous Xanthate Solution, and Correlation of the Products with Electrode Rest Potentials". *Metallurgical Transactions*, Vol. 3, pp. 2613-2318.

Aplan F. y Chander, S., 1988. "Collectors for Sulfide Mineral Flotation". *Reagents in Mineral Technology*, Somasundaran P. y Moudgil B. M. (ed.), Surfactant Science Series., Marcel Dekker, Inc. New York. Vol. 27, pp. 335-369.

Arce E. M. y González I., 2002. "A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 67, pp. 17-28.

Bard A. J., Faulkner L. R., 1980. Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. New York. Contraportada.

Bolin N.J. y Laskowski J., 1991. "Polysaccharides in flotation of sulphides. Part II. Copper/lead separation with dextrin and sodium hydroxide". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 33, pp. 235-241.

Bozkurt Volkan, 1997. "Pentlandite/Pyrrhotite interactions and Xanthate Adsorption". Tesis doctoral, Universidad de McGill, Montreal, Canadá, pp. 9-22.

Buckley A. N. y Woods R., 1984. "An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Surface Oxidation of Sulfide Minerals", Proceedings of the International Symposium on Electrochemistry and Mineral Processing, The Electrochemical Society, pp. 286-302.

Chander S., 1991. "Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties, with special reference to chalcopyrite and pyrite". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 33, pp. 121-134.

Chander S. y Khan A., 2000. "Effect of sulfur dioxide on flotation of chalcopyrite". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 58, pp. 45-55.

Cheng X., Li X., Iwasaki I. y Smith K. A., 1998. "Kinetics of cathodic decomposition of pyrrhotite and chalcopyrite in deoxygenated solutions". *Minerals & Metallurgical Processing*. Vol. 15 No. 3, pp. 17-22.

Drzymala J., Kapusniak J. y Tomasik P., 2003. "Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 70, pp. 147-155.

Dubois M., Giles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A. y Smith F., 1956. "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances". *Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 3, pp. 350-356.

Ekmekçi Z., Demirel H., 1997. "Effects of Galvanic Interaction on Collectorless Flotation Behavior of Chalcopyrite and Pyrite". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 52, pp. 31-48.

Fairthorne G., Fornasiero D. y Ralston J., 1996. "Solution properties of thionocarbamate collectors". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 46, pp. 137-153.

Fairthorne G., Fornasiero D. y Ralston J., 1997. "Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 49, pp. 31-48.

Fuerstenau M. C., Miller J. D., Kuhn M.C., 1985. *Chemistry of Flotation*. AIME, New York, pp. 39-43.

Fuerstenau M. C., Huiatt J. L. y Jun M.C., 1971. "Dithiophosphate vs. Xanthate flotation of Chalcocite and Pyrite". *AIME*, Vol. 250, pp. 227-231.

Fuerstenau M. C., 1982. "Adsorption of sulfhydryl collectors" in *Principles of flotation.*, *South African Institute of Mining and Metallurgy, Monograph series*. Chap. 6, pp. 91-108.

Gardner J. R. y Woods R., 1979. "An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 6, pp. 1-16.

Glembotsky A.V., Glinkin V.A., Seregin V. P. y Greshnova N. A., 1995. "The replacement of cyanide by a new organic depressant in selective flotation of polymetallic lead-zinc-silver ores". *Proceeding of the XIX International Mineral Processing Congress, SME USA*, pp. 205-207.

Göktepe F., 2002. "Effect of pH on Pulp Potential and Sulphide Mineral Flotation". *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 26, pp. 309-318.

Grano S. R., Cnossen H., Skinner W. Prestidge C. A. y Ralston J., 1997. "Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system, II. Dithiophosphate collector adsorption study". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 50, pp. 27-45.

Güller T. et al., 2005. "Electrochemical behaviour of chalcoppyrite in the absence and presence of dithiophosphahte" *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 75, pp. 217-228.

Guo H. y Yen W. T., 2003 "Pulp Potential and floatability of Chalcpopyrite". *Minerals Engineering*, Vol. 16, pp. 247-256.

Guo H. y Yen W. T., 2005. "Selective Flotation of Enargite from Chalcoppyrite by electrochemical control". *Minerals Engineering*, Vol. 18, pp. 605-612.

Guo H. 2003. "Electrochemistry and Flotation of Enargite and Chalcoppyrite". Tesis doctoral, Queen's University, Canada, pp 180-191.

Habashi F., 1978. "*Structure and physical properties*", *Chalcoppyrite its chemistry and metallurgy*, McGraw-Hill, Inc., pp. 15-25.

Harris G. y Fischback B., 1953. "Process for the manufacture of dialkyl thionocarbamates", *United States Patent 2,691,635*.

Heyes G.W. y Trahar W.J., 1977. "The natural flotability of chalcoppyrite". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 4, pp. 317-344.

Hurlbut C., Klein C., 1992. *Manual de mineralogía de dana* 3° Ed. Editorial Reverté S. A. Barcelona, pp. 249-259.

Laskowski J. S., Subramanian S. y Nyamekye G., 1993. "Polysaccharides-Emerging Non-Toxic Modifiers for Differential Flotation of Sulfides". *Proceeding of XVIII International Mineral Processing Congress*. Sydney, pp. 593-600.

Lázaro I., Martínez N., Rodríguez I., Arce E., González I., 1995. "The use of carbon paste electrodes whit non-conducing binder for the study of minerals: chalcoppyrite". *Hidrometallurgy* Vol. 38, pp. 277-287.

Lázaro I. y Nicol M. J., 2006. "A rotating ring-disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopirite in acidic solutions". *Jornal of Allied Electrochemistry*, Vol. 36, No. 4, pp 425-431.

Leja J., 1982. Flotation Surfactants. *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press., New York, pp. 228-258.

Leppinen J. O., Basilio C. I. y Ion R. H., 1988. "FTIR Study of Thionocarbamate Adsorption on Sulfide Minerals". *Colloids and Surfaces* Vol. 32, pp. 113-125.

Liu Q. y Laskowski J.S. 1989. "The role of metal hydroxides at mineral surfaces in Dextrin Adsorption. Part. II. Chalcopirite-Galena separations in the presence of Dextrin". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 27, pp. 147-155.

Liu Q., Zhang Y. y Laskowski J. S. 2000. "The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 60, pp. 229-245.

Liu Q., Laskowski J. S., 2004. "Adsorption of polysaccharides onto sulfides and their use in sulfide flotation". *Polymers in Mineral Processing*, pp 71-88.

López-Valdivieso A., Celedón-Cervantes T., Song S., Robledo-Cabrera A. y Laskowski J. S., 2004. "Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector". *Minerals Engineering*, Vol. 17, pp. 1001-1006.

López-Valdivieso A., Sánchez-López A. A. y Song S., 2005. "On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 77, pp 154-164.

Mielczarski J. A., Cases J. M., Mielczarski E., Alnot M., Ehrhardt J. J. y Franco A., 1995. "Surface Products of Water and Xanthate Interaction with Copper Sulfide Minerals. Selective Separation". Proceeding of *XIX International Mineral Processing Congress*. SME U.S.A. pp. 29-34.

Mielczarski J. A., Mielczarski E. y Cases J. M., 1998. "Influence of Chain length on absorption of xanthates on chalcopyrite". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 52, pp. 215-231.

Mikhlin Y. Tomashevich Y., Kuklinskiy A. Shipin D., Asanov I., Okotrub A., Varnek V. y Bausk N., 2003. "Passivation of sulfide minerals: Are the metal-deficient layers responsible?" *Electrochemical Society Proceeding*, Volume 2003-18, pp. 96-107.

Mining Chemicals Handbook, Revised Edition 2002. CYTEC. "Flotation Reagent Fundamentals", pp. 86-97.

Morrison R.T. y Boyd R.N., 1998. "Carbohidratos II. Disacáridos y polisacáridos", en *Química Orgánica*, 5° Ed. Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V., pp. 1301-1322.

Mustafa S. Hamid A. y Naeem A., 2004. "Xanthate adsorption studies on chalcopyrite ore". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 74, pp. 317-325.

Michael J. Nicol, Isabel 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), pp. 15-22.

Pang J. y Chander S. 1990. "Oxidation and wetting behavior of chalcopyrite in the absence and presense of xanthates" *Minerals & Metallurgical Processing*. pp. 149-151.

Phillips N. 1986. *Fundamentos de mineralogía para geólogos*, 1° Ed. Editorial LIMUSA, S.A. de C.V. México, pp. 21 y 109.

Ralston J., 1991. "Eh and its consequences in sulphide mineral flotation". *Minerals Engineering*, Vol. 4, pp. 859-878.

Rao S.R., Labonté G. y Finch J., 1992. "Electrochemistry in the plant". Proceeding of *Innovation in Flotation Technology*, Mavros P. y Matis K. (ed), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 57-100.

Rath R. K. Subramanian S., Sivanadam V. y Pradeep T., 2001. "Studies on the interaction of Guar Gum whit Chalcopryrite". *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 40, No. 1, pp. 1-12.

Sanchez, L., A., 2007. "Efecto de la oxidación de la superficie pirita en la adsorción de colector xantato y depresor dextrina en la interface pirita-solución acuosa: relevancia en la flotación de pirita". Tesis de Doctorado en Ingeniería de Minerales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Sheridan M. S, Nagaraj D. R., Fornasiero D. y Ralston J., 2002. "The use of a factorial experimental desing to study collector properties of N-allyl-O-alkyl thionocarbamate collector in the flotation of a copper ore". *Minerals Engineering*, Vol. 15, pp. 333-340.

Shuey R. T., 1975. Chalcopryrite. Semiconducting Ore Minerals. *Elsevier*, New York.

Szymula M., Koziol A. E. y Szczypa J., 1996. "Effect of xanthate chain length on decrease of xanthate concentration in solutions in contact with copper sulphides". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 46, pp. 123-125.

Vaughan D. J., Becker U. y Wright k., 1997. "Sulphide mineral surfaces: thory and experiment". *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 51, pp. 1-14.

Velásquez P. Gómez H., Leinen D., y Ramos-Barrado J. R., 2005. "A chemical, Morphological, and Electrochemical (XPS, SM, EDX, CV and EIS) Analysis of Electrochemically Modified Electrode Surfaces of Natural Chalcopyrite (CuFeS_2) and Pyrite (FeS_2) in Alkaline Solutions". *J. Phys. Chem.*, Vol. 109, pp. 4977-4988.

Vigdergauz V. E., 2005. "Kinetics of Bubble-Particle Interaction, Surface Hydrophobicity and Interfacial Phenomena in Sulfide Mineral Flotation". *Proceedings of the Centenary of Flotation Symposium*, pp. 625-633.

Woods, R., 1976. Electrochemistry of sulphide flotation. *Flotation*, Fuerstenau M.C. (ed.), AIME, New York. pp. 298-333.

Yin Q., Vaughan D. J., England K. E. R., Kelsall G. H. y Brandon N. P., 2000. "Surface Oxidation of Chalcopyrite (CuFeS_2) in Alkaline Solutions". *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 147 (8), pp. 2945-2951.