



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería - Programa de Magister de ciencias en la ingeniería con mención
en ingeniería química

**Análisis superficial de secciones finas de pirita y
potencial zeta de pirita expuesta a reactivos de flotación
en aguas salinas**

Tesis para optar al grado de
Magister en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería
Química

ÁLVARO RODRIGO PAREDES GARCÉS

CONCEPCIÓN-CHILE

2018

Profesor Guía: Dr. Pedro Toledo R.
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Agradecimientos.

A mis padres por el apoyo brindado en esta importante etapa de mi vida, siendo un apoyo motivacional y fundamental en momentos difíciles a lo largo de este proceso.

A mi profesor guía Dr. Pedro Toledo, por la orientación entregada durante la realización de esta tesis de magister, por su paciencia, comprensión y apoyo en tiempos de necesidad y desorientación.

Al Centro de Recursos Hídricos para la Agricultura y la Minería (CHRIAM) por el apoyo financiero y humano, así como también el costeo de salidas a congresos y reuniones de alumnos de postgrado.

Al proyecto PROYECTO CHRIAM/CONICYT/FONDAP/15130015 por el apoyo financiero para materiales y equipos.



Resumen

La escasez de agua dulce ha afectado el desarrollo minero del país, es por esto que algunas plantas mineras han empezado a utilizar agua de mar completamente o en partes del proceso. En Chile existen cuatro plantas operando con agua de mar, Minera Centinela (ex Proyecto Esperanza), Las Luces, Michilla y Tocopilla. El uso de agua de mar en minería es relativamente reciente por lo que aún no hay suficiente investigación sobre los efectos específicos que esta produce sobre la recuperación de minerales valiosos, en particular en el proceso de flotación. La flotación consiste en la separación efectiva de distintos minerales en base a su grado de hidrofobicidad, esta se puede acentuar o reducir mediante reactivos químicos, tales como, agentes controladores de pH, colectores, depresantes, etc. El control de pH en agua de mar se dificulta debido a sus características de solución tampón, por lo que producir cambios en el pH no es una alternativa económicamente favorable, es aquí donde cobra mayor importancia el uso de colectores.

Los colectores son especies químicas que le confieren hidrofobicidad a las partículas minerales. De este tipo de reactivos un grupo importante incluye los colectores sulfhídricos o tiólicos que tienen como fórmula química general ROCS_2M , siendo R un grupo alquil y M un metal. En solución este reactivo se disocia dejando el ion xantato ROCS_2^- como el ion activo que al reaccionar y ser adsorbido en superficie cambia la afinidad del mineral con agua al dejar expuesta la cadena de hidrocarburos, esto genera superficies hidrofóbicas. Un producto principal de la reacción del ion xantato es el dixantógeno el cual es la especie más hidrofóbica dentro de los xantatos, se han propuesto distintos mecanismos para explicar la adsorción de esta especie en la superficie mineral de pirita.

Los mecanismos de adsorción de especies tipo xantato han sido tema de debate desde el comienzo de su utilización en flotación. En este trabajo investigativo se quiere avanzar en la comprensión de tales mecanismos con ayuda de microscopía de fuerza atómica (AFM) y pruebas de potencial zeta y así observar el efecto que tienen algunos de los principales electrolitos presentes en agua de mar. Se realiza un análisis superficial de un mineral sulfurado, pirita, expuesto a distintas condiciones de salinidad en solución acuosa con lo que se observan cambios en la adsorción de especies xantato y en la oxidación superficial del mineral. Estos análisis se complementarán con pruebas de ángulos de

contacto, para observar el cambio en el carácter hidrofóbico. Las pruebas de potencial zeta, se realizan para tener una idea de los cambios superficiales a nivel de cargas eléctricas y los ensayos de microscopía de fuerza atómica, para tener una visión superficial de lo que está sucediendo.

Este trabajo se separa en dos grandes ejes, análisis superficial de pirita con microscopía de fuerza atómica, capítulo 5.1, y pruebas de potencial zeta con la adición de sales monovalentes y divalentes, capítulo 5.2. En el capítulo 5.1 se analizan superficies pulidas y oxidadas para la adición de xantato con agua ultra pura y así corroborar, en parte, mecanismos actuales propuestos para la adsorción de este tipo de colectores sobre pirita. Ya desde esta base se trabaja solo con pirita oxidada, con el objetivo de reproducir condiciones que se tendrían en el caso de la superficie de la pirita molida expuesta al ambiente y al proceso de molienda. Aquí se añade cloruro de sodio como sal monovalente a distintas condiciones de concentración con distintas concentraciones de colector, se sigue con ensayos de sales divalentes, sales de calcio y magnesio y se observa su efecto sobre la adsorción superficial del colector. Estas observaciones se complementan con medidas macroscópicas de ángulo de contacto, para tener una referencia de la hidrofobicidad superficial. En el capítulo 5.2 se realiza una gran batería de ensayos de potencial zeta, utilizando el método de *streaming potential*, de pirita sola y pirita en presencia de sales monovalentes y divalentes. Como representantes de la serie monovalente de sales alcalinas se utiliza litio, sodio, potasio y cesio y de la serie divalente, calcio y magnesio. Con estos ensayos de potencial se hacen comparaciones entre sales a diferentes concentraciones e igual concentraciones, estas concentraciones son 0,01, 0,05 y 0,1 M, también se agrega amil xantato de potasio al sistema en dos concentraciones 10^{-3} y 10^{-4} M. Con toda esta información se procede a un análisis detallado de tendencias y características de las curvas y se dan posibles explicaciones de los resultados obtenidos.

Tabla de contenido

Agradecimientos	ii
Resumen.....	iii
Índice de tablas	vii
Índice de figuras	viii
1 Introducción	1
2 Objetivos	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos.....	3
3 Antecedentes	4
3.1 Flotación.....	4
3.2 Tensión superficial	4
3.3 Ángulo de contacto	5
3.4 Energía superficial.....	9
3.5 Capas de Hidratación por presencia de sales.....	10
3.6 Potencial en minerales sulfurados	11
3.6.1 Potencial zeta en flotación.....	12
3.7 Reactivos y agentes modificadores en flotación de minerales sulfurados	13
3.7.1 Xantatos	14
3.7.2 Rol del oxígeno	16
3.8 Pirita	17
3.8.1 Flotación de pirita	18
3.9 Agua de mar	21
3.9.1 Implicaciones en flotación de minerales sulfurados en agua de mar	24
4 Materiales y Metodología general	27
4.1. Materiales	27
4.1.1 Muestras minerales.....	27
4.1.2 Reactivos	27
4.1.3 Equipos a utilizar	27
4.2. Procedimientos y equipo	28

Minerales y soluciones acuosas	28
Preparación secciones finas de mineral	28
Preparación material particulado	29
Pruebas preliminares de oxidación de muestras minerales	29
Microscopía de fuerza atómica: Topografía superficial	29
Pruebas potencial zeta	30
Pruebas de ángulo de contacto.....	30
5 Resultados y discusión	31
5.1. Análisis mediante microscopía de fuerza atómica.....	31
5.1.1. Introducción	31
5.1.2. Materiales y métodos.....	32
5.1.3. Resultados y discusión	33
5.1.4. Conclusiones.....	45
5.2. Potencial zeta serie de metales monovalentes.....	46
5.2.1 Introducción	46
5.2.2 Materiales y métodos.....	47
5.2.3 Resultados y discusión	48
5.2.4 Conclusiones.....	58
5.3. Conclusiones Generales	59
5.4. Potencial zeta serie de metales divalentes (addendum)	60
Bibliografía	64
6 Anexos	68
6.1. Muestras minerales.....	68
6.2. Análisis granulométrico.....	70
6.3. Análisis topográfico	73
6.4. Cálculo desviación estándar y curva promedio.....	75

Índice de tablas

Tabla 3.1 Gases disueltos en el agua de mar [37].....	22
Tabla 3.2 Composición del agua de mar, Estándar ASTM (D1141-98 2004).	23
Tabla 5.1 Ángulo de contacto para las diferentes condiciones ensayadas. Elaboración propia.	45
Tabla 6.1 Resultados de análisis elemental semicuantitativo de pirita, base de cálculo sin considerar trazas. Elaboración propia.....	69
Tabla 6.2 parámetros granulométricos de ensayos sobre pirita malla 325. Elaboración propia.	72



Índice de figuras

Figura 3.1 Fuerzas en equilibrio sistema sólido/líquido/gas. Definición de ángulo de contacto a través de la fase líquida.....	6
Figura 3.2 Fuerzas en equilibrio sistema sólido-líquido-gas.	8
Figura 3.3 Esquema de capas de hidratación alrededor de una partícula iónica [14].....	10
Figura 3.4 Esquema de la doble capa eléctrica.....	13
Figura 3.5 Estructura de la sal de xantato.....	14
Figura 3.6 Representación de la celda unitaria cúbica (<i>unit cell</i>) de pirita, esferas amarillas representan azufre y esferas de color café, hierro [25].....	17
Figura 3.7 Plano {100} de pirita, el más común y por tanto el más estudiado [25].....	18
Figura 3.8 Mecanismo propuesto para la adsorción de xantato sobre pirita [26].	19
Figura 3.9 Representación esquemática del modelo de la interacción xantato-pirita en las estructuras tipo pilar de las especies oxidadas sobre la superficie de pirita, adaptado de [31].	20
Figura 3.10 Potencial zeta de pirita en función del pH, en ausencia y presencia de varias concentraciones de étil xantato [26].	21
Figura 3.11 Representación del efecto de iones <i>makers</i> y <i>brakers</i> sobre la adsorción de un colector [15]	25
Figura 5.1 Superficie {100} de pirita pulida 10x10 μm^2 con pasta de diamante de 1 micrón, mapa topográfico y perfil topográfico correspondiente a línea naranja (a) con pasta de 1 micrón, (b) con pasta de 0.25 micrón. Elaboración propia.	34
Figura 5.2 Superficie {100} de pirita no oxidada expuesta a colector amil xantato de potasio (PAX) 10^{-3} [M] a pH 8.5 (fotos a la izquierda), mapa topográfico 3D (a la derecha) (a) área 10x10 μm (b) área 4x4 μm . Elaboración propia.	35
Figura 5.3 Perfil topográfico de pirita, no oxidada intencionalmente, expuesta a amil xantato de potasio (PAX) 10^{-3} [M], corresponde a la línea naranja en la Figura 5.2, pH 8,5. Elaboración propia.	36
Figura 5.4 Superficie de pirita expuesta a peróxido de hidrógeno por 300 segundos (a) mapa topográfico (b) representación tridimensional, pH 8,5. Elaboración propia.	37
Figura 5.5 Perfil topográfico de pirita oxidada, corresponde a la línea naranja en la Figura 5.4a. Los picos más altos corresponden a pilares. Elaboración propia.....	38
Figura 5.6 Superficie {100} de pirita oxidada expuesta a colector amil xantato de potasio (PAX) 10^{-3} [M] a pH 8.5, destaca la red de percolación de óxidos formada por un esqueleto de percolación que destaca en color blanco y una red fina de óxidos de color blanco más tenue, mapa topográfico 3D que destaca el esqueleto de percolación de óxidos en color amarillo (a) y (b) área 10x10 μm de distintas muestras de pirita. Perfiles transversales, superior e inferior, corresponde a líneas naranja en las imágenes. Elaboración propia.....	39
Figura 5.7 Superficie de pirita oxidada, con peróxido de hidrógeno, expuesta a una solución de amil xantato de potasio y cloruro de sodio (a) 0,01 M NaCl, 10^{-3} M PAX, (b) 0,5 M NaCl, 10^{-3} M PAX, (c) 0,01 M NaCl, 10^{-4} M PAX, (d) 0,5 M NaCl, 10^{-4} M PAX, pH 8,5. Perfiles transversales, correspondientes a línea naranja en imagen. Elaboración propia.	41
Figura 5.8 Superficie de pirita oxidada expuesta a una solución de amil xantato de potasio y cloruro de calcio (a) 0,01 M CaCl_2 , 10^{-4} M PAX, (b) 0,5 M CaCl_2 , 10^{-4} M PAX, pH 8,5. Elaboración propia.	43
Figura 5.9 superficie de pirita oxidada a una solución de amil xantato de potasio con cloruro de magnesio (a) 0.01 M MgCl_2 , 10^{-4} M PAX, (b) 0.5 M MgCl_2 , 10^{-4} M PAX, pH 8.5. Elaboración propia.....	44
Figura 5.10 Potencial zeta de pirita en función del pH reportado por distintos investigadores bajo diferentes condiciones de oxidación y su comparación con diferentes especies férricas en diferentes estados. [26,45,33,71,72].	50

Figura 5.11 Potencial zeta de pirita en función del pH para diferentes concentraciones de distintas sales de cloro monovalentes en un rango de concentraciones. (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, and (d) CsCl. Elaboración propia.....	52
Figura 5.12 Potencial zeta de pirita en función del pH para diferentes sales monovalentes de cloro, comparación a concentraciones (a) 0,01 M, (b) 0,05 M, (c) 0,1 M. El marco (d) es una versión ampliada del marco (c) con el objeto de distinguir de mejor manera lo resultados a pH altos. Elaboración propia.	53
Figura 5.13 Potencial zeta de pirita en función del pH para sales monovalentes de cloro en un rango de concentración y en presencia de amil xantato de K (PAX), (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, and (d) CsCl. La concentración de PAX es 10^{-4} M. Elaboración propia.	54
Figura 5.14 Esquema de la adsorción de PAX en la superficie de pirita a nivel molecular. Baja concentración de cationes (< 0.01 M) favorece la formación de puentes de pirita-PAX mediados por Li^+ . Elaboración propia.	56
Figura 5.15 Potencial zeta de pirita en función del pH de diferentes sales monovalentes de cloro para distintas dosis de amil xantato de K (PAX). (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, and (d) CsCl. La concentración de PAX es 10^{-4} M (-4) y 10^{-3} M (-3) . Elaboración propia.	57
Figura 5.16 Potencial zeta de pirita en función del pH de diferentes sales monovalentes de cloro a concentración fija para diferentes concentraciones de amil xantato de K (PAX). (a) 10^{-4} M (-4) and (b) 10^{-3} M (-3). Elaboración propia.	58
Figura 5.17 Potencial zeta de pirita en función de pH en presencia de sales divalentes a concentración fija para distintas concentraciones de amil xantato de potasio (PAX). (a) Ca^{+2} , (b) Mg^{+2} . Elaboración propia.	61
Figura 5.18 Diagrama de especies para sales de calcio (a) y magnesio (b) a 25 C, a una concentración de 0.01 M. [69].	62
Figura 6.1 Comparación de intensidad de muestra pirita con modelo de pirita estándar en XRD. Elaboración propia.	68
Figura 6.2 Resultados fluorescencia de rayos-x. Elaboración propia.	69
Figura 6.3 Análisis granulométrico mastersizer 3000, primer ensayo. Elaboración propia.	70
Figura 6.4 Análisis granulométrico mastersizer 3000, segundo ensayo. Elaboración propia.	71
Figura 6.5 Análisis granulométrico mastersizer 3000, tercer ensayo. Elaboración propia.	71
Figura 6.6 Análisis granulométrico mastersizer 3000, cuarto ensayo. Elaboración propia.	72
Figura 6.7 corrección básica de imagen de microscopía de fuerza atómica. Elaboración propia. ...	73
Figura 6.8 Resultado visual de corrección de imagen utilizando algoritmos propios del programa Gwyddion. Elaboración propia.	74
Figura 6.9 Selección de zonas de análisis mediadas por el usuario. Elaboración propia.	74
Figura 6.10 Curva promedio a partir de un set de 5 mediciones de potencial zeta. Elaboración propia.	76
Figura 6.11 adición de desviación estándar a curva promedio de 5 mediciones de potencial zeta. Elaboración propia.	77

1 Introducción

El uso de agua de mar en procesos mineros es de gran importancia para mejorar la factibilidad de nuevas plantas y la sustentabilidad de las plantas mineras existentes en un escenario sin agua fresca en zonas desérticas. Chile cuenta en este momento con cuatro plantas que ocupan agua de mar en sus procesos, Minera Las Luces, Minera Michilla, Minera Tocopilla, y Minera Centinela (ex Proyecto Esperanza). Este uso es relativamente reciente por lo que aún se presentan problemas que deben sortearse, tales como deficiencias en la recuperación de subproductos, corrosión temprana, difícil control del pH, etc.

La flotación consiste en la adhesión selectiva de burbujas de aire a partículas minerales. En la práctica se utilizan diversos reactivos químicos para potenciar y favorecer la flotabilidad del mineral de interés, entre los que se cuentan, espumantes, colectores, modificadores, etc. La flotación en agua de mar difiere de la flotación en agua dulce, debido al impacto de las sales sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas de las pulpas, afectando la estabilidad y por tanto la recuperación [1,2].

Minerales sulfurados tales como la calcocita y calcopirita en agua de mar presentan recuperaciones comparables a las logradas en agua dulce, siempre y cuando la proporción de pirita sea baja en la pulpa. En el caso de que la proporción de pirita sea de importancia no se logran resultados óptimos, lo que es más notorio cuando se utilizan colectores tipo xantato, esto ocurre debido a un fenómeno de activación de cobre sobre la pirita lo que genera la quimisorción, reacción química del colector en la pirita, e interacciones del tipo celda galvánica [3,4]. Por lo tanto, depresar la pirita es prioritario.

La depresión de pirita en agua dulce generalmente es llevada a cabo con cal a un pH de 10 a 11, ya que iones de calcio precipitan preferentemente en la superficie de pirita en esta condición de pH, evitando la adsorción de otras especies. Esto no es posible de realizar en agua de mar porque esta presenta un efecto tampón que mantiene el pH en un rango de 7 a 8,5 y el uso de cal sería inviable debido a la gran cantidad que habría que usar para producir el cambio en el pH deseado [5]. Otros depresantes son requeridos en agua de mar, lo que presenta un gran desafío, ya que las distintas

sales pueden afectar el mecanismo de acción del reactivo, la estabilidad de las burbujas, modificar la superficie y carga del mineral, entre otros efectos.

Estos efectos a un nivel de superficie pueden ser observados mediante microscopía de fuerza atómica y mediciones de potencial zeta, que es lo que se realiza en el presente trabajo, para distintas concentraciones de sales en solución. Utilizando xantato como colector en la recuperación de pirita y calcopirita, a fin de verificar mecanismos de acción propuestos de estos reactivos sobre el mineral.



2 Objetivos

Objetivo general

Evaluar el impacto de electrolitos de agua de mar en el mecanismo de acción de colector xantato de calcopirita sobre secciones finas de pirita, mediante microscopía de fuerza atómica, pruebas de potencial zeta y ángulo de contacto.

Objetivos específicos

Analizar secciones finas debidamente pulidas de pirita mediante AFM, antes y después de ser expuestas a solución acuosa con electrolitos y con reactivos de flotación.

Estudiar el efecto de sales y reactivos sobre la mojabilidad de la pirita evaluada a través de ángulos de contacto en secciones finas utilizando el método de la gota sésil.

Analizar la evolución del potencial zeta de material fino de pirita en función del pH y a las distintas condiciones de salinidad consideradas 0,01, 0,05 y 0,1 M para las distintas sales de cloro, LiCl, NaCl, KCl y CsCl, utilizando el método de *streaming potential*.

3 Antecedentes

3.1 Flotación

La flotación es un proceso físico químico de tres fases, sólida, líquida y gas, que tiene como fin la separación selectiva de minerales valiosos de la ganga, ésta explota la diferencia entre la mojabilidad de los distintos minerales presentes en la pulpa. Minerales hidrofóbicos tienen una alta probabilidad de adherirse a burbujas de aire al colisionar, mientras que minerales hidrofílicos tienden a quedarse en el líquido.

Con la ayuda de reactivos químicos se puede inducir el carácter hidrofóbico o hidrofílico en las partículas. Estos reactivos de flotación son conocidos como colectores, depresores, activadores, etc. La estabilidad de la espuma y tamaño de las burbujas es también de importancia, por lo que se utilizan reactivos químicos tales como espumantes y surfactantes los que cambian las propiedades de la espuma (burbujas) e interfases que se forman en el proceso.

3.2 Tensión superficial

Para entender la tensión superficial, primero hay que entender el concepto de interfase. La interfase o capa interfacial se refiere a la superficie geométrica, aparentemente bidimensional, que separa dos fases [6]. Ésta es una zona de transición entre las fases, y no es homogénea, es decir sus propiedades varían de aquellas correspondientes a las fases individuales. Debido a las diferencias en las interacciones intermoleculares, las moléculas de la interfase tienen una energía promedio de interacción intermolecular distinta a la de las moléculas que se encuentran en el interior de cada fase, por lo que un cambio adiabático en el área de la superficie interfacial, cambiaría la energía interna del sistema.

En un sistema líquido gas, las moléculas situadas en la superficie del líquido experimentan menos atracciones por parte de otras moléculas del líquido que las moléculas que se encuentran en el seno de éste. Por lo que estas presentan una energía media superior a la de las moléculas en el

interior de la fase líquida. Es necesario realizar trabajo para aumentar el área de la superficie interfacial líquido-gas, ya que dicho aumento implica la existencia de menos moléculas en el interior de la fase líquida y de más moléculas en la capa superficial. Normalmente este trabajo es positivo por lo que el sistema tiende a adoptar una configuración en la que presenta un área superficial mínima.

El número de moléculas en la interfase es proporcional al área de esta, al aumentar esta área se aumenta también el número de moléculas por lo que el trabajo necesario para este aumento también es proporcional al diferencial de área. Esta constante de proporcionalidad se denomina tensión interfacial o tensión superficial, se representa con γ y se define, desde un punto de vista termodinámico, como la razón del aumento de la energía libre superficial de Gibbs con el área [7].

Ya que la tensión superficial o energía libre superficial, es la resultante de esfuerzos que se manifiestan en la superficie, se puede decir que γ es una medida de la actividad superficial. Si una superficie tiene baja energía libre superficial será menos activa. Esta actividad se manifiesta en varios fenómenos, siendo importante en este caso, el de adsorción. La adsorción de moléculas sobre la superficie de un sólido reduce la tensión superficial del sólido [5].

Hay una relación entre la tensión superficial y la hidrofobicidad. Los sólidos hidrofóbicos tienen una baja tensión superficial, gran excepción es el mercurio, mientras que aquellos hidrofílicos tienen una alta tensión. Estas características se pueden modificar mediante la adición de reactivos, características que también se ven afectadas por la presencia de electrolitos en la solución.

3.3 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es el que se forma entre la tangente a la interfase líquido-fluido (líquido o gas) en el punto triple sólido-líquido-fluido y la superficie del sólido; se puede medir a través de la fase líquida o a través de la fase sólida, por lo que es muy importante indicar la fase a través de la cual se mide. El ángulo de contacto cuantifica la mojabilidad de sólido por parte de un líquido mediante la ecuación de Young, un sistema sólido/líquido/gas exhibe un ángulo de contacto de equilibrio único a presión y temperatura fija, aunque en la práctica este ángulo de contacto varía

un poco, entre un valor máximo y un mínimo, ya que no se llega a un estado completo de equilibrio. El ángulo de contacto de equilibrio está entre estos valores extremos y refleja las fuerzas de interacción moleculares entre las distintas fases. La ecuación de Young plantea que en un sistema trifásico sólido/líquido/gas en equilibrio, se da la siguiente relación entre las tensiones superficiales, de las cuales sólo se puede medir experimentalmente γ_{LG} .

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

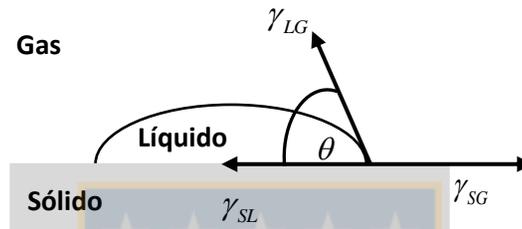


Figura 3.1 Fuerzas en equilibrio sistema sólido/líquido/gas. Definición de ángulo de contacto a través de la fase líquida

donde

γ_{LG} : Es la tensión superficial líquido/gas

γ_{SL} : Es la tensión superficial sólido/líquido

γ_{SG} : Es la tensión superficial sólido/gas

La ecuación (3.1) se puede escribir como

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3.2)$$

En la ecuación (3.2) se puede apreciar que si $\gamma_{LG} > \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ el ángulo de contacto es mayor que 0 lo que es propio de un mojado parcial. En el caso $\gamma_{LG} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ el ángulo de contacto es 0 y el mojado es completo. El término $\gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ es la denominada tensión de adhesión o fuerza de adhesión. La energía libre de Gibbs de adhesión es

$$\Delta G_{ad}^{SL} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad (3.3)$$

Considerando las ecuaciones (3.1) y (3.2) se puede escribir la ecuación (3.3) como

$$\Delta G_{ad}^{SL} = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad (3.4)$$

Con lo que se tiene la ventaja de que γ_{LG} queda explícito y esta se puede medir experimentalmente al igual que el ángulo de contacto, lo que permite analizar la adhesión a través de estas dos variables. Una adhesión completa del líquido en el sólido ocurre si el ángulo es 0, ya que energéticamente al sistema le es indiferente si el líquido está en contacto con sí mismo o con el sólido. Mientras que si el ángulo es 180, $\Delta G_{ad}^{SL} = 0$, no se necesita gastar energía de Gibbs para separar al sólido del líquido, el sólido no moja ni se esparce en la superficie sólida [7].

En más detalle para el caso de la adhesión partícula/burbuja, el contacto aire-mineral ocurre cuando el agua es desplazada de la superficie sólida. Cuando esto ocurre hay un ángulo de contacto finito entre las tres fases (aire, agua, y sólido). Una burbuja al contactar tanto al sólido como al líquido, minimiza su energía libre, esto significa que $\gamma_{aL}A_{aL} + \gamma_{aS}A_{aS} + \gamma_{SL}A_{SL}$ debe ser minimizado, donde A representa el área interfacial entre cada fase (L, líquida, a, aire, S, sólida). La disminución del área interfacial es representada por $\Delta A = \Delta A_{aS} - \Delta A_{SL} - \Delta A_{aL}$ y el correspondiente cambio en energía libre es $\Delta G_a = \gamma_{aS}\Delta A_{aS} - \gamma_{SL}\Delta A_{SL} - \gamma_{aL}\Delta A_{aL}$, si $\Delta G_a < 0$, el contacto de aire mineral es espontáneo.

El contacto partícula-burbuja de aire se muestra esquemáticamente en la Figura 3.2. El perímetro de la superficie mojada es una pequeña zona donde las tres fases convergen la que también es referida como la línea de contacto de tres fases [8]. El ángulo de contacto no es estático y presenta dos condiciones límites, cuando la burbuja está avanzando y cuando ésta retrocede, los que son referidos como ángulo de contacto de avance y de retroceso respectivamente. En general el ángulo de contacto de avance es mayor que el de retroceso, y la diferencia observada entre estos se denomina histéresis, esto es de especial importancia para superficies no ideales.

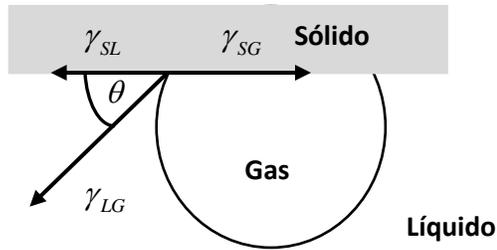


Figura 3.2 Fuerzas en equilibrio sistema sólido-líquido-gas.

El cambio en energía libre en la unión de la burbuja también ha sido descrito en términos del trabajo de adhesión, el cual es definido como el trabajo requerido para remover líquido desde la superficie del sólido, dejando una capa de agua adsorbida en equilibrio con el gas saturado (aire). El trabajo de cohesión por su parte es la energía necesaria para crear una nueva superficie en la interfase aire/agua. Al adherirse una burbuja de aire a una superficie mineral se incrementa el área de la interfase aire/sólido lo que genera una disminución en la interfase sólido/agua.

Para que una burbuja esté adherida a la superficie el $\cos \theta$ debe ser menor a 1 para que exista un ángulo de contacto finito. Esto es favorecido por una baja tensión superficial aire- sólido ($\gamma_{a/S}$), por lo que la superficie sólida es de baja energía y con carácter hidrofóbico, y los con alta energía superficial son hidrofílicos. La mayoría de los minerales tienen una alta energía superficial por lo que el objetivo del tratamiento con reactivos, colectores, es crear una superficie de baja $\gamma_{a/S}$ debido a las adsorción de estos [9].

La interpretación del ángulo de contacto es tema de debate desde el inicio del desarrollo de la teoría de flotación (1916). Los experimentos y la evidencia presentada por distintos autores reafirman que el ángulo de contacto, su equilibrio e histéresis, es tema vigente. Dependiendo de la manera en que el ángulo es establecido, se puede formar un ángulo de retroceso, cuando el líquido es retirado del sólido que ha sido parcialmente mojado, y un ángulo de avance, cuando un líquido parcialmente mojante se hace escurrir sobre una interfase sólido/gas. Generalmente el ángulo de avance es mayor que el ángulo de retroceso y el llamado ángulo de equilibrio es un valor intermedio entre estos, aunque no hay una manera exacta de determinar este último [9].

La heterogeneidad de las superficies sólidas, hace variar las tensiones superficiales aire/sólido y sólido/líquido de sus valores promedios suponiendo una superficie uniforme, también contribuye la histéresis de ángulo de contacto. En conclusión, el ángulo de contacto es un buen parámetro para aproximar las magnitudes relativas de las tres energías interfaciales involucradas, pero no reproduce exactamente las relaciones termodinámicas que pretende representar. Esta limitación no quita que el ángulo de contacto sea un buen indicador del carácter hidrofóbico o hidrofílico de un sólido.

3.4 Energía superficial.

Fowkes [10], propuso que la energía libre superficial de un sólido puede ser dividida en varios componentes, como la fuerza de dispersión de London, la fuerza de inducción de Debye, la fuerza dipolo-dipolo y el correspondiente aporte de enlaces puente hidrógeno. Esta idea fue extendida por Van Oss et al. [11] quien sugiere que la energía libre superficial puede ser dividida en dos componentes. Una componente resulta de las interacciones no covalentes de largo alcance Lifshitz-van der Waals, que consiste en las fuerzas dipolo-dipolo, la fuerza de inducción y la de dispersión. La otra componente es la que resulta de las interacciones ácido-base de Lewis, las que pueden expresarse como el promedio geométrico del aporte electrón aceptor y dador.

La teoría de Van Oss et al [11], ha sido usada para evaluar los componentes ácido-base y Lifshitz-van der Waals de la energía libre superficial en un gran número de sólidos, en particular en calcosina no oxidada y oxidada. Sin xantato la energía libre de calcosina sin oxidar es baja en comparación con la superficie oxidada y el aporte Lifshitz-van der Waals es el mismo para ambas superficies. Entre más oxidado está el mineral, hay un mayor aporte del componente ácido-base en la energía superficial y este aporte disminuye al aumentar la concentración de xantato, debido a que el xantato aumenta la hidrofobicidad de la superficie, haciendo la superficie menos polar, lo que lleva a una pequeña contribución del componente ácido-base a la energía superficial [12].

Raichur et al. [13], estimaron la energía libre superficial de varios tipos de piritas, pirita asociada con carbón y del tipo mineral. Encontraron que el componente debido a fuerzas de dispersión es independiente del pH, sin embargo, las interacciones ácido-base varían con el pH al igual que con el tipo de la pirita, y esta interacción es significativamente mayor en la pirita mineral. Otro resultado interesante de este trabajo es la correlación positiva entre el potencial zeta y la

energía de interacción ácido-base, todas las piritas exhiben una interacción mínima ácido-base alrededor del punto isoeléctrico, indicando una máxima hidrofobicidad.

3.5 Capas de Hidratación por presencia de sales

La adición de iones a una solución acuosa genera un cambio en la estructura de esta solución, moléculas de agua rodean a los iones formando capas de hidratación alrededor de ellos. Dependiendo de la densidad de carga y tamaño del ion estas capas difieren. Están los iones llamados “*structure breaker*” los cuales destruyen/desordenan la estructura del agua y los “*structure maker*” los cuales construyen/ordenan la estructura del agua. Frank y Wen [14] muestran de forma esquemática la formación de capas de hidratación alrededor de un ion Figura 3.3, la región interior A, es la llamada de inmovilización, la segunda región B contiene el agua que tiene una organización más aleatoria que lo normal, y una tercera región C que contiene agua normal polarizada de la forma común por el campo iónico que en presencia de agua se ha debilitado.

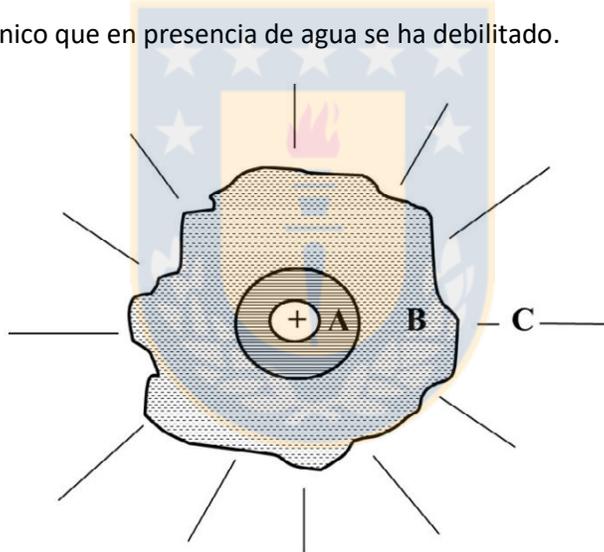


Figura 3.3 Esquema de capas de hidratación alrededor de una partícula iónica [14].

Iones tales como el Cs^+ y I^- son considerados “*breakers*”, en común tienen un radio iónico grande y por tanto una baja densidad de carga eléctrica, y iones como el Li^+ , Mg^{2+} y Cl^- son considerados “*makers*”, en común tienen un radio pequeño y una alta densidad de carga eléctrica. La estructura del agua cumple un papel importante en flotación, Hancer et al. [15] dice que si el colector se adsorbe en la interfase sólido y agua salina, lo hace desplazando agua interfacial y penetrando a través del agua más cercana al sólido. Si la estructura del agua es fuertemente unida por enlaces hidrógeno debido a la presencia de iones estructuradores, entonces las moléculas de colector no

alcanzan la superficie y por tanto no son adsorbidas. Por el contrario, si los iones tienen una tendencia a destruir la estructura de agua entonces crean una condición favorable a la adsorción del colector [1].

3.6 Potencial en minerales sulfurados

Cuando un mineral sulfurado (MS) es sumergido en agua da origen a un electrodo, al conectarse este electrodo con un segundo a través de un voltímetro se genera un potencial, el que se cree que es debido a la siguiente reacción de oxidación [9,16].



Esta reacción es conocida como oxidación, deelectronación o reacción anódica [9]. Los electrones liberados son aceptados por el segundo electrodo en una reducción, electronación o reacción catódica, y el potencial medido es llamado potencial de reposo, y su magnitud depende de la naturaleza de ambos electrodos. El potencial de una reacción anódica (oxidación) es llamado potencial anódico y su par catódico (reducción) es llamado potencial catódico.

Es importante hacer notar el orden relativo de potenciales de algunos minerales sulfurados, siendo pirita el mineral de mayor potencial al que le siguen en orden descendente pirrotina, calcopirita, esfalerita, bornita y galena [16]. Así, la pirita es el mineral sulfurado con mayor carácter catódico en mezclas con otros minerales, por lo que en la mezcla éste actúa como cátodo (receptor electrones) lo que genera reacciones de reducción en su superficie y el mineral de menor potencial relativo como ánodo (dador de electrones) y es lo que sucede en las interacciones galvánicas entre minerales [4].

La medida del potencial en reposo supone que no ocurren otras reacciones de oxidación-reducción, esto no es así en una situación real ya que se debe considerar también la presencia de oxígeno y metales disueltos, en este caso se puede pensar que en una parte de la superficie mineral suceden reacciones de oxidación mientras que en otras ocurre la reducción de oxígeno y iones metálicos [9,17,18], por lo que en realidad se habla de un potencial mixto.

También está el llamado potencial de pulpa, que no es más que el potencial mixto (o potencial en reposo) medido en la pulpa. Para este fin, en vez de utilizar un electrodo mineral se usa un electrodo de oro o platino. Este electrodo entra en contacto eléctrico con las partículas de la pulpa para detectar el potencial mixto resultante de las partículas en solución, el electrodo que se utiliza en este tipo de medidas debe ser inerte al sistema a medir.

3.6.1 Potencial zeta en flotación

Si un sólido es sumergido en agua, teniendo una carga uniforme en su superficie, éste adsorbe contra-cargas debido a su interacción con agua o electrolitos en solución; la carga resultante genera un potencial superficial. Este potencial eléctrico disminuye en dirección al seno del fluido. En sistemas de flotación mineral participa una gran cantidad de especies con carga lo que dificulta la medida del potencial eléctrico superficial.

En sistemas de flotación, las partículas minerales presentes en solución son rodeadas por una capa de iones debido a la disociación de especies superficiales y especies cargadas presentes. A esta capa se le denomina doble capa eléctrica, que según el modelo de Stern [9], se modela como una capa estancada o compacta, capa de Stern, que apantalla la carga real de la superficie del mineral, y una capa difusa de iones. Medir el potencial eléctrico generado exactamente en la superficie físicamente no es posible por lo que se mide una distancia diferencial desde la superficie, a este potencial se le denomina potencial zeta. El potencial zeta corresponde al potencial eléctrico medido donde termina la capa difusa como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.4, que corresponde al denominado plano de deslizamiento. Este potencial permite predecir el comportamiento coloidal en sistemas particulados. Coloides de igual carga tienden a repelerse y coloides de carga contraria a atraerse [19]. El potencial zeta también permite correlacionar el signo y magnitud de la carga eléctrica superficial con especies superficiales y variables del proceso. En la Figura 3.4 se puede observar de forma esquemática el modelo de doble capa eléctrica.

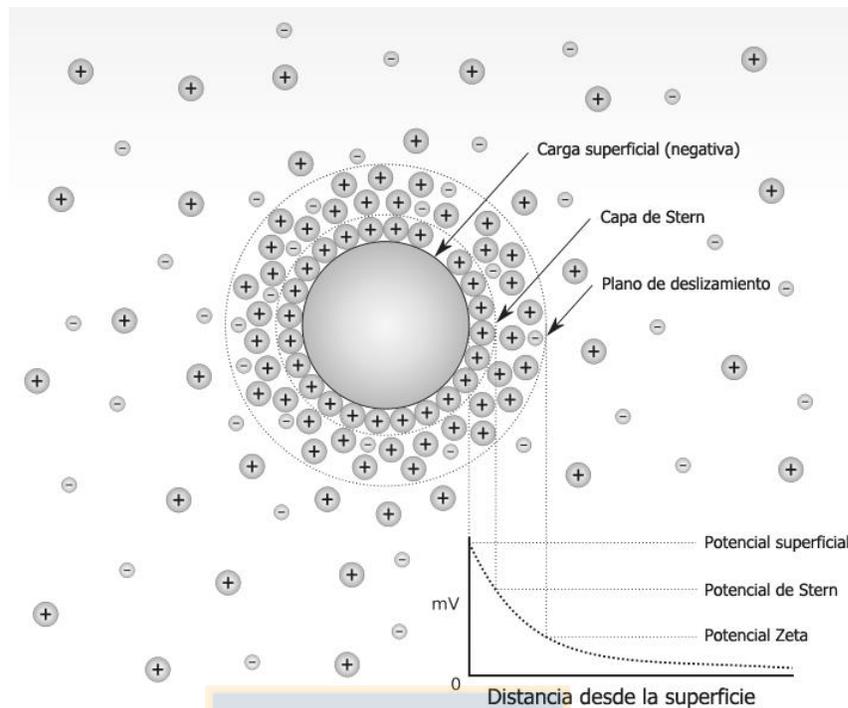


Figura 3.4 Esquema de la doble capa eléctrica.

3.7 Reactivos y agentes modificadores en flotación de minerales sulfurados

Para mejorar las propiedades del mineral a flotar se ocupa una serie de reactivos químicos llamados colectores, espumantes y modificadores. También en ocasiones se desea inhibir la flotación de cierto mineral, usualmente debido a su bajo valor económico o a motivos ambientales, a este tipo de agentes se les llama depresantes. Los modificadores cambian las condiciones de flotación, condiciones tales como pH, potencial de pulpa, estados de oxidación, control de la concentración de especies iónicas, etc. [9].

3.7.1 Xantatos

Los colectores más utilizados en la recuperación de minerales sulfurados son los llamados compuestos tiólicos, que contienen un grupo funcional formado por azufre y un átomo de hidrógeno, el cual es llamado grupo tiol o grupo sulfhídrico. Entre estos se encuentran los xantatos, ditiocarbamatos, mercaptanos, ditioposfatos entre otros. Se les da más énfasis a los colectores de tipo xantato ya que son estos los que se utilizan en esta tesis.

Los xantatos son compuestos derivados del ácido carbónico, H_2CO_3 , donde dos oxígenos son reemplazados por azufre y un hidrógeno por un grupo alquilo o arilo es decir $ROCS_2M$, con M metal, por lo que su uso es como una sal, la que se muestra en Figura 3.5.

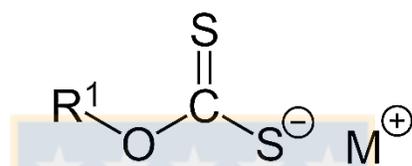


Figura 3.5 Estructura de la sal de xantato.

Los xantatos son susceptibles a descomposición química por acción de oxígeno y agua. En soluciones acuosas, estos se descomponen por diferentes rutas, generando varios productos de reacción, se han identificado seis reacciones principales, relevantes en sistemas de flotación [9].

Hidrólisis del ion xantato



Descomposición del ácido xántico



Descomposición hidrolítica



El tritio carbonato puede descomponerse aún más en CS_2 y S^{2-} .

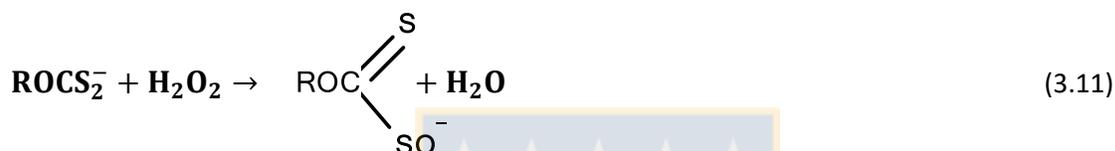
Oxidación a dixantógeno



Oxidación a monotio carbonato



Oxidación a perxantato



Las reacciones (3.6) y (3.7) son las reacciones principales en soluciones ácidas. Xantato es hidrolizado a pH bajo 7, esta hidrólisis aumenta a medida que baja el pH, a pH bajo 2 el ácido xántico se descompone irreversiblemente a disulfuro de carbono y alcohol. En soluciones altamente alcalinas, las reacciones de descomposición llevan a productos estables como carbonato, hidrosulfuro y ion tritio carbonato y alcohol, como se indica en la reacción (3.8).

Es de especial importancia la oxidación de xantato a dixantógeno, ya que éste último al ser adsorbido sobre sólidos, confiere hidrofobicidad a la superficie, esta oxidación puede ser lograda mediante diversos agentes oxidantes como, yodo, cloro, hipoclorito de sodio, ácido nítrico, etc. El potencial estándar de reducción dixantógeno-xantato ha sido determinado electroquímicamente [20], su valor varía en el rango de -0,037 a -0,081 V (vs SHE) [9]. Esta gran variación puede deberse a medidas realizadas sin llegar al equilibrio, la influencia de impurezas en el sistema que generan potenciales mixtos, y la irreversibilidad incompleta de la reducción de dixantógeno. Teóricamente, cualquier agente oxidante de un potencial mayor que el potencial estándar redox puede oxidar al ion xantato a dixantógeno y cualquier agente que tenga un potencial más bajo puede reducir dixantógeno a xantato.

El ion xantato es la especie predominante en la mayoría de las condiciones de operación utilizadas en flotación. Malliot et al. [21] determinaron la velocidad de reacción de varias reacciones

del ion xantato en solución acuosa y el efecto del pH. Si bien los demás productos de las reacciones de xantato en solución no se dan en cantidades apreciables en relación al ion xantato, estas podrían intervenir de cierta manera en la acción colectora de éste.

El xantato también puede formar complejos metalo-xantato solubles [22,23]. Estos complejos se forman en dos regiones de concentraciones no estequiométricas del ion metal y el ion xantato. Sí $[M^{n+}] > [X^-]$, entonces se forman complejos catiónicos $M(X)^{(n-m)+}$, donde $m < n$. Cuando $[M^{n+}] \ll [X^-]$, puede que se forme un complejo aniónico $M(X)_m^{(n-m)-}$. Ambos tipos de complejos aparecen bajo condiciones en las que el producto de solubilidad del MX_n es excedido. Aún no se ha llevado a cabo suficiente investigación para identificar el rol de estos complejos metalo-xantatos en la adsorción sobre superficies sulfuradas [9].

El grupo metalo-xantato, dependiendo del metal acomplejado, tiene distintos niveles de hidrofobicidad (si es que no se considera el grupo alquil), por la diferencia de electronegatividad entre el azufre del xantato y el ion metálico. Estos niveles van desde Hg_2X_2 , Cu_2X_2 , PbX_2 a ZnX_2 , en orden de hidrofobicidad, pudiendo considerar al ZnX_2 como una especie hidrófila, teniendo en cuenta que el dixantógeno es la especie xantato de mayor hidrofobicidad [9].

3.7.2 Rol del oxígeno

Se reconoce que el oxígeno juega un rol fundamental en la flotación de minerales sulfurados, actuando como agente oxidante (se reduce), lo que es indispensable para que ocurran las reacciones electroquímicas en la superficie de estos minerales. Los productos de oxidación en superficie dependen tanto del potencial de pulpa, pH y tiempo. Por ejemplo, si pirita es oxidada a pH 9,2, forma inicialmente sulfato e hidróxido ferroso para luego formar hidróxidos de hierro (III) [16]. Es reconocido que la velocidad de oxidación de minerales sulfurados es mayor mientras mayor sea el potencial, tal velocidad es mayor en pirita que en calcopirita [9,16].

Independientemente del mecanismo propuesto para la interacción de xantato con sulfuros, el oxígeno debe estar presente, ya que éste actúa como un aceptor de electrones desde el xantato o desde el mineral sulfurado, produciendo especies iónicas. Sin oxígeno disponible la transferencia de carga es suprimida y las partículas adsorben xantato pero no desarrollan suficiente nivel de hidrofobicidad para su flotación, especialmente si el xantato es de cola corta. La flotabilidad óptima

se logra cuando la pulpa es saturada con oxígeno y el mineral ha sido pre-oxidado en cierta extensión, aunque bajo un valor límite [9].

3.8 Pirita

La pirita es uno de los minerales más comunes en la corteza terrestre, su fórmula química es FeS_2 . La pirita en forma natural tiene una razón entre hierro y azufre cercano a 2 y contiene una variedad de impurezas en trazas tales como Ag, Au, Bi, Cd, Hg, Zn, etc. Además de impurezas más importantes como As, Co, Cu. Elementos específicos pueden existir como sustituto o inclusión en la red cristalina.

El mineral tiene una estructura cristalina cúbica, similar a la estructura formada por NaCl, con los átomos de hierro en las esquinas y centradas en las caras de la unidad cúbica, las unidades S_2 están en los puntos medios de los 12 bordes y en el centro del cubo (Figura 3.6). Los dímeros de azufre que ocupan los sitios aniónicos a lo largo de la dirección $\{100\}$ reducen la simetría del cristal a la del NaCl. La celda unitaria cúbica está completamente definida por el largo de la pared, o parámetro de celda a_0 , y el coeficiente u , que define la coordinación de cada átomo de azufre en la celda cúbica. Los valores aceptados para estos parámetros en la actualidad son $a_0 = 5,416 \text{ \AA}$ y $u = 0,385 \text{ \AA}$ con un volumen de $v = 158,96 \text{ \AA}^3$ [24].

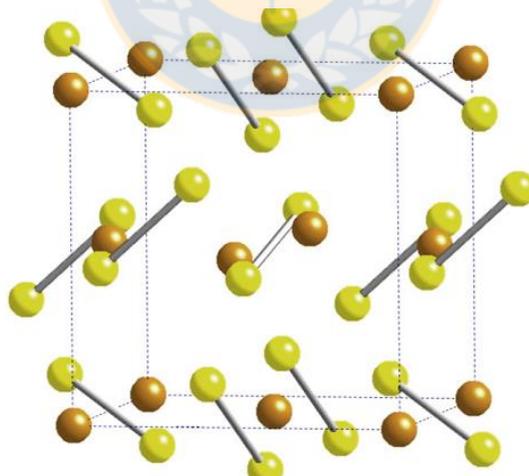


Figura 3.6 Representación de la celda unitaria cúbica (*unit cell*) de pirita, esferas amarillas representan azufre y esferas de color café, hierro [25].

Cada átomo de hierro se coordina con seis átomos de azufre, creando un octaedro deformado, mientras que el azufre se coordina con tres átomos de hierro y con su dímero. La pirita

se quiebra pobremente, es decir no tiende a hacerlo, y si lo hace, se fractura por lo general concoidalmente con el plano de fractura {100} que es el que presenta menor resistencia, también se han observado fracturas en los planos {021} {111} y {110}. El crecimiento del plano {100} forma una estructura cúbica como la que se muestra en la Figura 3.7, este plano es el que se usa preferencialmente en estudios superficiales, tanto prácticos [25], como teóricos [41].

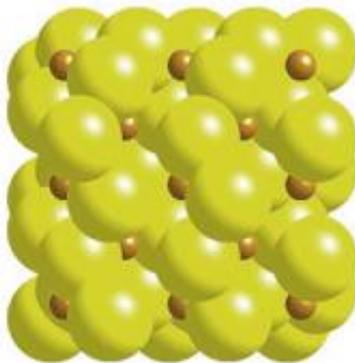


Figura 3.7 Plano {100} de pirita, el más común y por tanto el más estudiado [25].

3.8.1 Flotación de pirita

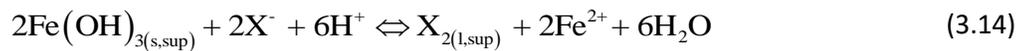
Existe un acuerdo general que la flotación de pirita por acción de xantato es principalmente debida a la adsorción de dixantógeno [9]. Mediciones de potencial de reposo dan cuenta que la formación de dixantógeno es favorable en pirita ya que su potencial de reposo es mayor que el potencial redox de oxidación de xantato a dixantógeno. Se ha realizado una gran cantidad de estudios con tal de identificar el mecanismo por el cual el xantato es oxidado a dixantógeno en superficie, sin tener aún una respuesta definitiva.

Algunos de los mecanismos propuestos son quimisorción, interacciones específicas en superficie [26], formación de xantato férrico, adsorción de dixantógeno en el xantato férrico [27], etc. Miller et al. [17], confirmaron que la adsorción sobre pirita se puede dar por dos mecanismos distintivos, dependiendo de la superficie. En pirita no oxidada, que es hidrofóbica, se adsorbe el ion xantato por interacciones específicas. En cambio, en pirita oxidada la adsorción se da por medio de la oxidación del ion xantato a dixantógeno.

Dixantógeno se forma en pirita en presencia de oxígeno a través de la oxidación de xantato según los siguientes pasos de reacción [28]:



Está bien establecido que la reacción (3.13) se da en la superficie de pirita, pero aún no estaba claro cuál era el mecanismo específico de esta adsorción. Lopez Valdivieso et al. [26], propusieron un mecanismo que explica satisfactoriamente tal adsorción considerando toda la evidencia científica recopilada hasta el momento. En su modelo los autores proponen que la adsorción de dixantógeno está asociada con una reducción química del hidróxido de hierro en superficie, lo que se representa por la siguiente reacción general:



Este proceso se da en un par redox como muestra esquemáticamente la Figura 3.8, es decir, en la reacción anódica el ion xantato pasa a dixantógeno en sitios no oxidados de la superficie de pirita, mientras que en la reacción catódica el hidróxido de hierro se reduce al ion Fe^{2+} . En este modelo es la misma superficie de la pirita la que actúa como catalizadora de este par redox.

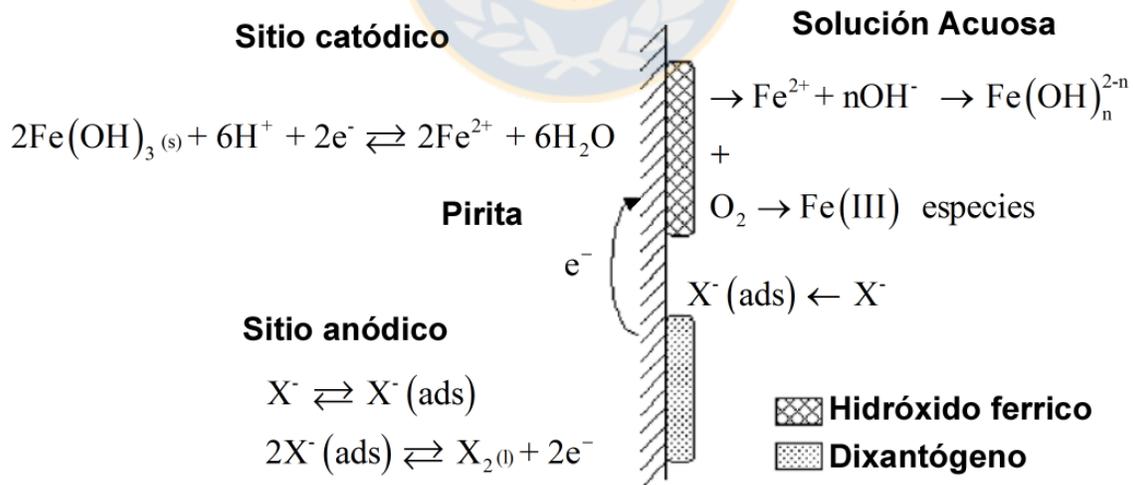


Figura 3.8 Mecanismo propuesto para la adsorción de xantato sobre pirita [26].

El modelo de Lopez Valdivieso et al. considera que la superficie de pirita es de naturaleza heterogénea, compuesta por mosaicos (islas) tanto de hidróxido de hierro como de pirita expuesta,

lo que ha sido corroborado por observaciones hechas mediante microscopia de fuerza atómica [17,29]. Este modelo también explica el aumento en la concentración de especies férricas en solución [30], ya que los iones Fe^{2+} liberados en el sitio catódico, pasan a solución reaccionando con iones hidroxilo y oxígeno disueltos produciendo tales especies. Al ocurrir esta reacción de reducción los parches de hidróxido de hierro disminuyen en área superficial mientras que los parches (islas) de dixantógeno producidos por la oxidación de xantato en el sitio anódico, aumentan, por lo que se podría decir que hay un reemplazo de hidróxido de hierro en superficie por dixantógeno.

En paralelo al trabajo de Lopez Valdivieso et al. surge otro mecanismo propuesto por Mermillod-Blondin et al. [31] que plantea la idea de que complejos de xantato metálicos, xantato férrico y ferroso, se forman sobre la superficie oxidada de pirita como monocapa, y sobre estos se forma una estructura tridimensional de dixantógeno. Los autores han propuesto un esquema ilustrativo global a pH alcalino (pH 11) para una mejor comprensión del mecanismo propuesto, basado en la distribución espacial de especies oxidadas como las descritas por [17,32] y resultados propios. Una adaptación de este esquema se muestra en la Figura 3.9.

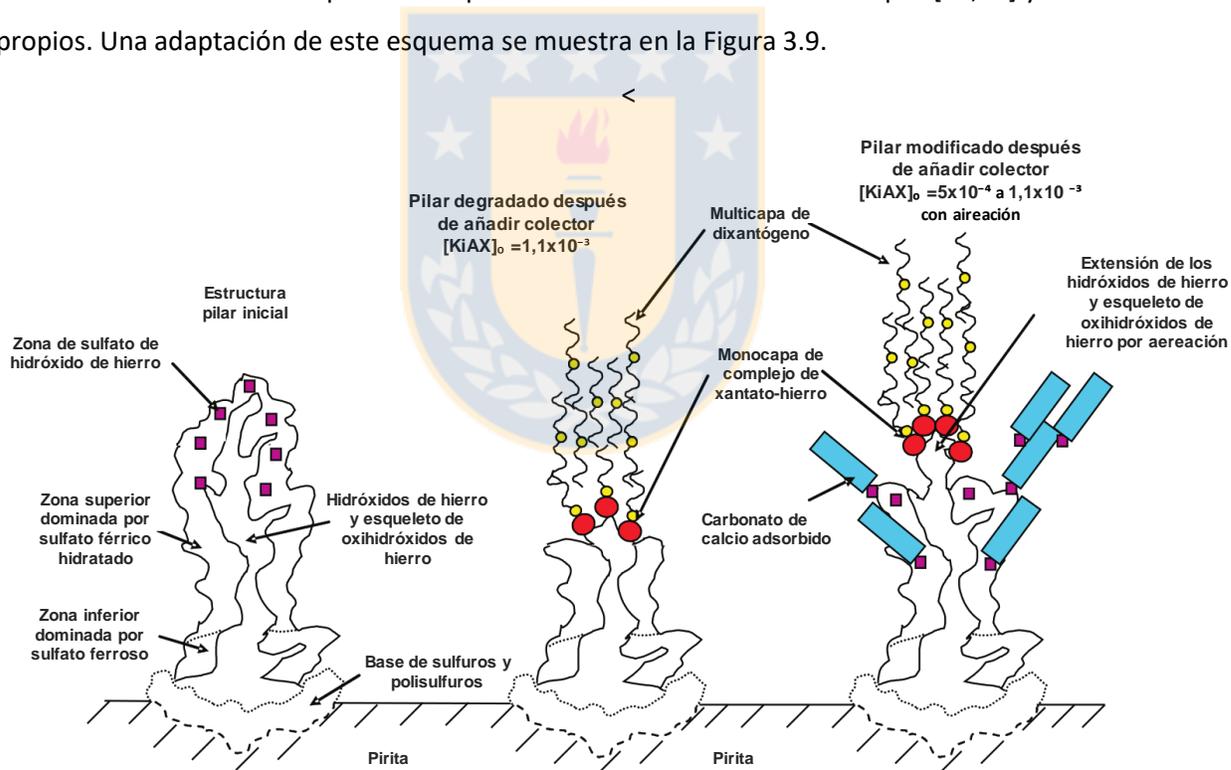


Figura 3.9 Representación esquemática del modelo de la interacción xantato-pirita en las estructuras tipo pilar de las especies oxidadas sobre la superficie de pirita, adaptado de [31].

Para tener una idea del grado de oxidación de la superficie de pirita se recurre a mediciones de potencial zeta. La pirita preparada bajo condiciones no oxidativas, libre de oxígeno, está libre de especies oxidadas en superficie y presenta un potencial zeta negativo en todo el rango de pH [33].

La pirita normalmente presenta dos puntos isoeléctricos lo que ha sido atribuido a la presencia de hidróxido de hierro, de carga positiva, sobre la superficie [13,34], dado que éste presenta su punto isoeléctrico en el rango de pH de 5,2 a 8,6 [35]. La Figura 3.10 da evidencia de este hecho, donde también se puede apreciar el efecto de la adición de xantato, ya que éste se adsorbe en superficie como dixantógeno, el cual no presenta carga superficial, reemplazando parte de la superficie cubierta por hidróxido de hierro, así disminuyendo el efecto de esta especie en el potencial zeta medido [26].

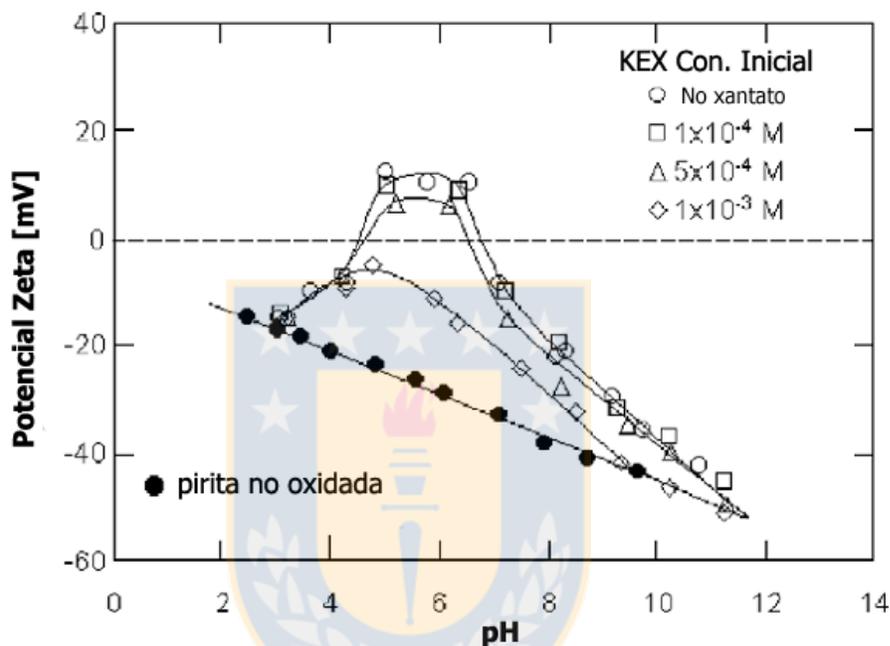


Figura 3.10 Potencial zeta de pirita en función del pH, en ausencia y presencia de varias concentraciones de étil xantato [26].

3.9 Agua de mar

El agua utilizada normalmente en flotación de minerales es agua de proceso, habitualmente con baja concentración de electrolitos y su composición depende de los estándares de cada planta; generalmente tiene una salinidad menor al 0,5 %. Plantas que por lo general están ubicadas en zonas desérticas, tienen acceso limitado a agua de alta calidad por lo que cada vez miran más al agua de mar como reemplazo.

La química del agua fresca es muy diferente a la del agua de mar. La salinidad presente en agua de mar es debido principalmente a sulfatos, nitratos, magnesio, calcio y sodio, los que se

encuentran en mucha menor concentración en agua fresca, el pH típico de ésta está en el rango de 6,5 a 7,5, mientras que en agua de mar se tiene un pH natural que va de 7,8 a 8,2.

El agua de mar es un medio complejo que contiene una alta concentración de electrolitos y gases atmosféricos disueltos tales como nitrógeno y oxígeno, compuestos orgánicos y trazas de metales tales como Pb, As, Zn y Cu, los que se encuentran en tan baja concentración que no afectan en mayor medida el proceso de flotación [36].

La salinidad del agua de mar se debe principalmente al aporte de sodio y cloro, elementos que se encuentran en mayor concentración, la concentración química no varía mucho entre distintos lugares, aunque algunas propiedades tales como compuestos orgánicos, turbidez y sólidos suspendidos puede variar en mayor grado. Su conductividad eléctrica es mucho mayor que la de agua destilada, debido a la concentración de iones. En promedio la salinidad de los océanos es de 36 g/l como indica la Tabla 3.2. Los gases disueltos también son una variable que cambia en cierto grado con el lugar de origen del agua, a modo de referencia se presenta la Tabla 3.1 con la composición química estándar en Tabla 3.2.

Tabla 3.1 Gases disueltos en el agua de mar [37].

Gas	% En la atmosfera	% En la superficie del agua	mg/kg (ppm)	mmol/kg
Nitrógeno, N ₂	78	47,5	12,5	0,446
Oxígeno, O ₂	21	36,0	7	0,219
Dióxido de carbono, CO ₂	0,3	15,1	90	2142
Argón, Ar	0,1	1,4	0.4	0,01

Tabla 3.2 Composición del agua de mar, Estándar ASTM (D1141-98 2004).

Ión	Compuesto	Concentración [g/l]	Aporte a salinidad[%]
Cl⁻	Cloro	19,837	55,05
Na⁺	Sodio	11,033	30,62
SO₄²⁻	Sulfato	2,769	7,68
Mg²⁺	Magnesio	1,327	3,68
Ca²⁺	Calcio	0,418	1,16
K⁺	Potasio	0,398	1,1
HCO₃⁻	Bicarbonato	0,146	0,41
Br⁻	Bromo	0,068	0,19
BO₃³⁻	Borato	0,026	0,07
Sr²⁺	Estroncio	0,014	0,04
F⁻	Flúor	0,001	0,004
Otros		<0,001	<0,001
Total		36,037	100



El motivo por el cual el pH del agua de mar se mantiene en un rango definido (efecto tampón) es principalmente por la acción del dióxido de carbono (CO_2) disuelto. Éste se encuentra principalmente en la forma de HCO_3^- y CO_3^{2-} y su equilibrio se presenta en la ecuación (3.18)



Entre las tres especies, CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , la que se encuentra en mayor proporción es el bicarbonato HCO_3^- con un 80 %, le sigue el carbonato con un 20 %, no teniendo prácticamente dióxido de carbono en solución [36]. Al reaccionar HCO_3^- con iones tales como Na^{2+} y Ca^{2+} se forman bicarbonatos que al reaccionar con ácidos fuertes no producen productos que cambien el pH.

3.9.1 Implicaciones en flotación de minerales sulfurados en agua de mar

La flotación en agua de mar está condicionada principalmente por la acción de los electrolitos en solución, sus efectos sobre la coalescencia de burbujas que forman parte de la espuma de flotación, sobre la estructura del agua en pulpa y sobre la doble capa eléctrica de las partículas minerales [1,2]. Tampoco se debe pasar por alto el efecto sobre las reacciones electroquímicas debido a la baja solubilidad de oxígeno, ya que el oxígeno tiene directa relación con el potencial de pulpa promoviendo algunas reacciones de oxidación de importancia para la flotación de minerales sulfurados en presencia de colectores [9]. Otra dificultad es el control del pH debido al efecto tampón (buffer), ya que se requiere añadir cantidades mayores de reactivos para este fin, lo que trae consecuencias negativas en la recuperación de minerales valiosos [2,5,38].

La presencia de algunas sales retarda en gran medida la coalescencia de burbujas debido a que ellas retardan el adelgazamiento de la película líquida que se forma entre pares de burbujas [39]. Esto provoca un aumento en la energía libre, aumentando así la tensión superficial lo que es positivo en la formación de la espuma ya que permite burbujas más pequeñas, mejora la estabilidad y aumenta el espesor de la capa de espumamiento [2,38]. La estructura del agua también se ve afectada por la presencia de electrolitos, estos pueden romper el orden natural de las moléculas de agua, los llamados iones *breakers*, o rigidizar más este orden, iones *makers*, lo que puede afectar de forma positiva o negativa la adsorción de colectores, sección 3.5. La sobre-estructuración del agua podría inhibir la acción del colector al evitar el contacto de éste con la superficie mineral Figura 3.11, mientras que la sub-estructuración del agua podría favorecer el contacto [1,15]

La doble capa eléctrica también se ve afectada por la presencia de iones, el efecto es que la capa se comprime lo que puede resultar en la apertura de sitios hidrofóbicos superficiales, los que podrían atraer burbujas resultando en una mejor recuperación del mineral. La interacción de la doble capa eléctrica es sólo debido al solapamiento de la parte difusiva como se muestra en la Figura 3.4 [1]. Con un aumento en la concentración de sales, la densidad de iones en el seno de la solución aumenta, por lo que los contra-iones en la capa difusiva ingresan a la capa de Stern, lo que hace que la capa difusa se vuelva más densa debido al aumento en las fuerzas de atracción y disminución en las de repulsión [1]. Esta compresión en aguas salinas provoca adelgazamiento y ruptura de la capa interfacial entre burbuja y partícula, lo que es un paso crítico en la formación de agregados estables partícula-burbuja.

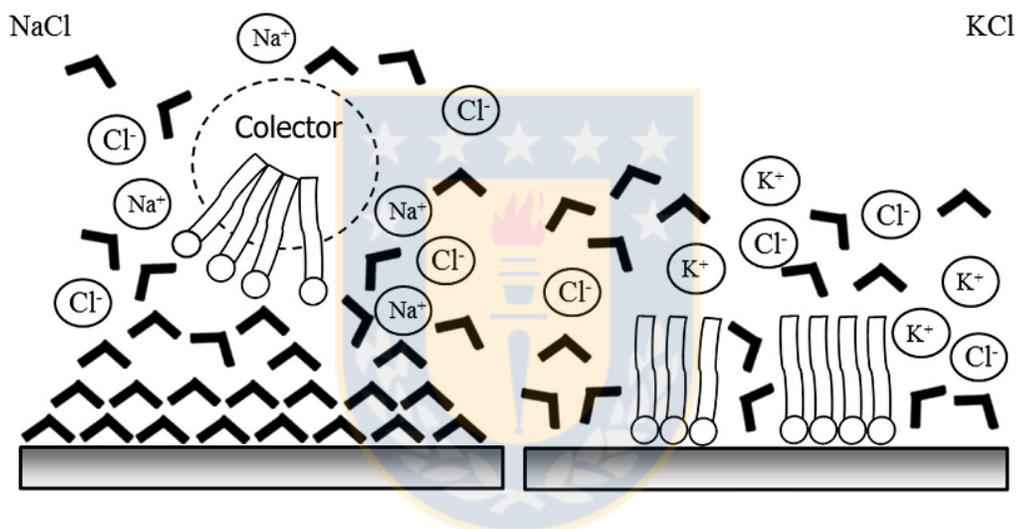


Figura 3.11 Representación del efecto de iones *makers* y *brakers* sobre la adsorción de un colector [15]

Otra limitante del uso del agua de mar en procesos de flotación de minerales sulfurados es la gran cantidad de cal a utilizar para alcanzar los valores de pH a los cuales normalmente se depresa la pirita, este exceso perjudica la recuperación de subproductos como molibdeno, oro y plata [2,38]. Tal consumo puede aumentar hasta en 10 veces respecto a agua fresca, yendo de valores de aproximadamente 1 kg por cada 1000 kg de agua para elevar el pH a una condición alcalina (pH 11) a 10 kg por cada 1000 kg en el caso de agua de mar. Lo que trae consigo un gran aumento en los costos de flotación a condiciones alcalinas en agua de mar [5].

Li y Somasundaran [40], estudiaron el efecto del magnesio en la carga de las burbujas en agua dulce y soluciones de electrolitos. En presencia de soluciones de $MgCl_2$ a pH entre 9 y 11 la carga de las

burbujas cambia de negativo, en agua dulce, a positivo, en agua de mar, debido a esto no ocurre adsorción de iones de Na^+ y Cl^- en la interfase líquido-gas. El cambio en la carga superficial es probablemente debido a la adsorción de especies de Mg^{2+} , específicamente hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cambio que sólo ocurre desde cierta concentración de Mg en adelante. Estos cambios en las cargas superficiales de burbujas podrían tener un efecto sobre la recuperación de minerales sulfurados, debido a que el cambio de carga podría afectar ciertas interacciones entre partículas cargadas.



4 Materiales y Metodología general

4.1. Materiales

4.1.1 Muestras minerales

Muestras de alto grado de pirita, originarias de una mina en Perú obtenidas a través de *Wardscience*.

4.1.2 Reactivos

Los reactivos a utilizar en las diferentes pruebas son:

- Colector: Amil xantato de potasio (gentileza profesor L. Gutiérrez, DIMET)
- Agente quelante y limpieza: EDTA (*Ethylenediaminetetraacetic*) y etanol (Merck)
- Atmósfera: Nitrógeno gas (Air Liquide)
- Ajustadores de pH: Ácido clorhídrico e hidróxidos de los distintos iones a utilizar (Merck)
- Soluciones: Agua Milli-Q, agua salina sintética.
- Iones principales: Cloro (Cl^-), litio (Li^+), sodio (Na^+), potasio (K^+), Cesio (Cs^+), magnesio (Mg^{2+}) y calcio (Ca^{2+}) (Merck), en forma de sus respectivas sales de cloro

4.1.3 Equipos a utilizar

- AFM Dimension 3100 (Veeco). Aplicación: Análisis de superficies a escala micrométrica y nanométrica. Ubicación: Laboratorio de Superficies ASIF, DIQ
- Stabino (Particle Metrix). Aplicación: Medición de potencial zeta en partículas grandes. Ubicación: Laboratorio de Superficies ASIF, DIQ
- Goniómetro ángulo de contacto 100-07-00 (Rame Hart). Aplicación: Medición de ángulos de contacto mediante gota sésil. Ubicación: Laboratorio de Superficies ASIF, DIQ
- Equipos para análisis complementarios de espectroscopia rayos X, FT-IR y granulometría.
-

4.2. Procedimientos y equipo

Minerales y soluciones acuosas

LA pirita se utilizó en la forma de secciones finas ultrapulidas (oblas) y también como material particulado (mesh 325, tamaño < 44 micrones).

Se realizaron experimentos en duplicado como mínimo en distintos medios a un pH fijo de 8.5, levemente más alcalino que el pH de agua de mar, este pH se eligió por estar en el rango superior del pH de agua de mar, ya que típicamente se agregan reactivos en procesos de flotación que aumentan el pH. Pero en agua de mar este aumento se ve disminuido por su característica de solución tampón. Los medios fueron agua Milli-Q, agua con electrolitos, por ejemplo, Cl^- , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . A estas soluciones se agregó el reactivo de flotación, amil xantato de potasio (PAX).

En el caso de las soluciones acuosas de electrolitos se varió la concentración según las siguientes molaridades 0.01, 0.05, 0.1 M, que son las concentraciones molares de los principales iones presentes en agua de mar y las que permiten medir potencial zeta.

Preparación secciones finas de mineral

Las muestras minerales fueron cortadas en secciones finas y posteriormente pulidas con pasta de diamante de 1 a 0,25 micrón, luego fueron lavadas con agua Milli-Q y guardadas en atmósfera de nitrógeno hasta su utilización, estos dos últimos pasos se realizaron cada vez que se hizo una medida. Previo a su uso las muestras fueron lavadas con un chorro de agua Milli-Q, luego secadas con nitrógeno en la misma atmósfera de nitrógeno, y finalmente se procedió al análisis correspondiente, microscopía de fuerza atómica o ángulo de contacto.

Preparación material particulado

Las muestras minerales fueron molidas en un mortero cerámico y luego tamizadas. En pruebas de microflotación en los distintos medios acuosos se utilizaron partículas correspondientes a la malla 325 sometidas a separación magnética y secadas al vacío.

Pruebas preliminares de oxidación de muestras minerales

Se realizaron pruebas preliminares de oxidación superficial con una solución de peróxido de hidrógeno H_2O_2 para observar los cambios topográficos generados debido a esta oxidación y los cambios debido a su posterior quelación y remoción con EDTA. Se esperaron resultados similares a los observados en [41], quienes apreciaron claramente la oxidación del mineral así como también la efectividad de EDTA en la remoción de estos óxidos. El objetivo aquí fue la estandarización de las pruebas a niveles equivalentes de oxidación o en ausencia de oxidación. Es oportuno mencionar que los grados de oxidación del mineral pulido difirieron considerablemente de los del mineral molido, con el peróxido el objetivo fue tener una superficie con una oxidación controlada. El tiempo de residencia del mineral en solución fue determinado mediante prueba y error, se utilizó una concentración de amil xantato entre 0,001 y 0,0001 M [26,42].

Microscopía de fuerza atómica: Topografía superficial

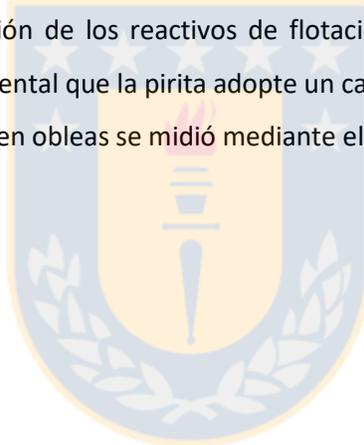
Se realizaron escaneos superficiales del mineral mediante microscopía de fuerza atómica (AFM en modo imagen) en modo contacto para cada una de las diversas condiciones consideradas. Estas pruebas se diseñaron para la observación de cambios topográficos sobre la superficie debido a especies adsorbidas, óxidos y otros, así como también para observar la formación de islas (parches) de dixantógeno las que son el producto más importante sobre la superficie de la pirita. Estas modificaciones en la topografía del mineral producto de oxidación y reactivos han sido observadas en otros sistemas con AFM [15, 28, 32, 49–51]. Cambios en el tamaño o recurrencia de especies adsorbidas dan indicios del efecto de sales y de su concentración sobre la adsorción superficial. Se realizó también una cuantificación de los cambios superficiales mediante el levantamiento de mapas topográficos y mapas de “rugosidad” antes y después de un determinado cambio de condiciones.

Pruebas potencial zeta

Estas pruebas fueron realizadas para observar cambios en el potencial zeta debido a la adsorción de especies superficiales en partículas de pirita, ya que distintas especies cambian las propiedades de la doble capa eléctrica de los minerales cambiando el potencial zeta medido. El potencial zeta de partículas coloidales de pirita bajo distintas condiciones del medio acuoso fue medido mediante la técnica de *streaming potential* en partículas de tamaño macroscópico de hasta 44 micrones.

Pruebas de ángulo de contacto

La mojabilidad de las superficies minerales, cuantificadas mediante el ángulo de contacto, se usó como un indicador de la adsorción de los reactivos de flotación en la pirita, y el efecto de los electrolitos presentes. Es fundamental que la pirita adopte un carácter hidrofílico en la flotación de minerales. El ángulo de contacto en obleas se midió mediante el método clásico de la gota sésil.



5 Resultados y discusión

5.1. Análisis mediante microscopía de fuerza atómica

5.1.1. Introducción

En la actualidad, en la zona norte del país, se tiene una gran necesidad de agua fresca en todos los ámbitos, por lo que se ha comenzado a usar agua de mar desalada para uso domiciliario y agua de mar tal cual o parcialmente desalada en los procesos mineros. Así, es de gran importancia conocer y entender el efecto de los distintos electrolitos del agua de mar en las diferentes etapas de la concentración de minerales. En este trabajo se centra la atención en la adsorción de xantato, específicamente amil xantato de potasio, sobre pirita en presencia de una gran variedad de electrolitos de agua de mar, apuntando al proceso de flotación de calcopirita donde pirita es un contaminante indeseable. La pirita es constituyente común en la mena minera, se encuentra presente en cantidades considerables dependiendo del sitio de extracción mineral [44]. La flotación de minerales sulfurados y sus mecanismos han sido objeto de investigación por muchos años, y la literatura está repleta de importantes contribuciones [26,29,31,33,45–55], incluyendo, estudios electrocinéticos, de oxidación, de interacción con otros minerales, espectroscópicos, hasta estudios actuales sobre el mecanismo de acción de diferentes reactivos utilizados en flotación, como los xantatos. Es sabido que algunos minerales sulfurados son naturalmente hidrofóbicos bajo condiciones anaeróbicas, pero, luego de suficiente oxidación, producto de su contacto con el aire, se convierten en minerales hidrofílicos, como el caso de la pirita [13], esta condición oxidada afecta la química y topografía de su superficie [29,41], lo que puede afectar negativamente el mecanismo de adsorción de xantato. Una de las primeras teorías acerca de la adsorción de xantato sobre la pirita, incluye la formación de cualquiera de las siguientes cuatro especies, xantato adsorbido (X^-), xantato metálico ($M(X)^{(n-m)+}$ o $M(X)_m^{(n-m)-}$), sulfuro elemental o polisulfuros y dixantógeno, cada uno contribuyendo a la hidrofobicidad de la superficie [29,49,52]. Una teoría actual y más trabajada es la propuesta por López Valdivieso et al. [26], en la cual se considera que la adsorción de xantato ocurre en sitios específicos de pirita no oxidada, a través de una oxidación del xantato adsorbido a dixantógeno, acoplado a una reducción de sitios oxidados, donde hidróxido de hierro es transformado a iones Fe^{2+} o Fe^{3+} dependiendo de la condición de oxidación, los cuales son liberados a la solución. En paralelo Mermillod-Blondin et al. [31] propusieron una teoría algo distinta en la

cual el xantato se adsorbe como una combinación de complejos de xantato de hierro y una multicapa de dixantógeno sobre las especies oxidadas, tales como, hidróxidos de hierro, oxihidroxidos, y en menor medida sulfatos, los que se encuentran en la superficie de la pirita. En pirita altamente oxidada es probable que ambos mecanismos formen parte de la adsorción de xantato y de la hidrofobización de la superficie. Sin embargo, la presencia de agua de mar presenta un nuevo escenario, que probablemente requiera revisar las teorías existentes acerca del mecanismo de adsorción del colector y sus mecanismos de reacción. En este capítulo se analiza el efecto de la adsorción de amil xantato de potasio sobre la superficie de pirita mediante estudios de microscopía de fuerza atómica y análisis complementarios, bajo diferentes condiciones de salinidad, 0,01, 0,05, 0,1 M de distintas sales a pH fijo de 8,5.

5.1.2. Materiales y métodos

Se utilizó pirita de alto grado, proveniente de una mina de Perú, obtenida de *Wardscience*. Ensayos de difracción de rayos-x muestran que la pirita es la única fase mineralógica(cristalina) presente en la muestra. Análisis de espectroscopia de fluorescencia indicaron una composición de 54,2% S y 44,3% Fe (p/p.%) con 1,5% impurezas (0,06% Mg, 0,24% Al₂O₃, 0,24% SiO₂, 0,07% P, 0,4% Ca, 0,21% Cu, 0,08% Zn, 0,15% As). Las muestras de pirita fueron preparadas cortando el mineral de forma paralela a su superficie en una forma parecida a una moneda u oblea, el corte paralelo se realizó con la intención de recrear planos {100}, que es el plano de fractura natural de la pirita. Esta superficie fue pulida hasta un tamaño de 0,25 micrones como paso final, para ello se usó pasta de diamante de este tamaño, así como también una lona adecuada para la tornamesa de pulido, esta última operó a 200 rpm por un periodo de 3 min, después del pulido preliminar entregado por el técnico. Las muestras fueron preservadas en un ambiente libre de oxígeno, guardándose en bolsas herméticas con nitrógeno a baja temperatura. Las muestras fueron repulidas siguiendo el procedimiento anterior en cada nuevo ensayo. Las obleas de mineral fueron luego escaneadas mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM Veeco Dimension 3100) en un área de 10x10 μm², con sensibilidad de 100 nanómetros, a una frecuencia de escaneo de 2 Hz y una resolución de 512 pixeles, en modo contacto con un cantilever triangular de constante de fuerza nominal de alrededor de 0,2 N/m. Las muestras utilizadas, luego de ser pulidas, fueron lavadas minuciosamente con agua ultra pura milli-Q (18,2 MΩ·cm) antes de cada corrida experimental, para asegurar una superficie limpia. Sales de grado analítico, NaCl, CaCl₂ y MgCl₂ (Merck) fueron utilizadas a concentraciones de 0,01 y 0,5 M. Amil xantato de potasio PAX (ORICA) fue utilizado a concentraciones de 10⁻⁴ y 10⁻³ M.

El xantato fue purificado diluyéndolo en acetona y precipitándolo con dimetil éter. Peróxido de hidrógeno (30 % v/v) fue utilizado como agente oxidante, creando así una superficie de pirita oxidada cuando necesaria. Esta superficie fue rociada con un atomizador y luego, al cabo de 300 segundos, lavada con agua milli-Q para detener la oxidación. El acondicionamiento de la muestra de pirita antes de la medida de AFM consistió en, un tratamiento de 5 min en la solución salina a ensayar a un pH de 8,5 y 10 minutos adicionales con PAX al mismo pH con un mezclado constante. El pH se ajustó con una solución de NaOH 0,5 M con una micro pipeta de 10 microlitros. La muestra fue luego secada en atmósfera de nitrógeno puro por 30 minutos a temperatura ambiente, y luego prontamente escaneada en el microscopio de fuerza atómica bajo condiciones atmosféricas. Pruebas de ángulo de contacto fueron realizadas utilizando el método de gota sésil mediante un goniómetro bajo condiciones de alta humedad para evitar la evaporación de las gotas. Las medidas se realizaron en tres o cuatro gotas de 1 microlitro y se reportan los promedios.

5.1.3. Resultados y discusión

El mineral pirita tiende a fracturarse en el plano {100} ya que es el plano de ruptura que presenta la menor resistencia. Se realizó un esfuerzo por obtener este tipo de superficies, cortando el mineral paralelo a la superficie, como recibida, la que se supone como correspondiente al plano de fractura natural. La Figura 5.1 muestra la superficie base utilizada en los experimentos de microscopía, aquí se muestra la diferencia entre un pulido de pasta de diamante de 1 micrón (a) y uno de 0,25 micrones (b). Para el análisis de imágenes se utiliza el programa de acceso libre Gwyddion v2.48, con el cual se corrigen y analizan distintos aspectos de las imágenes obtenidas.

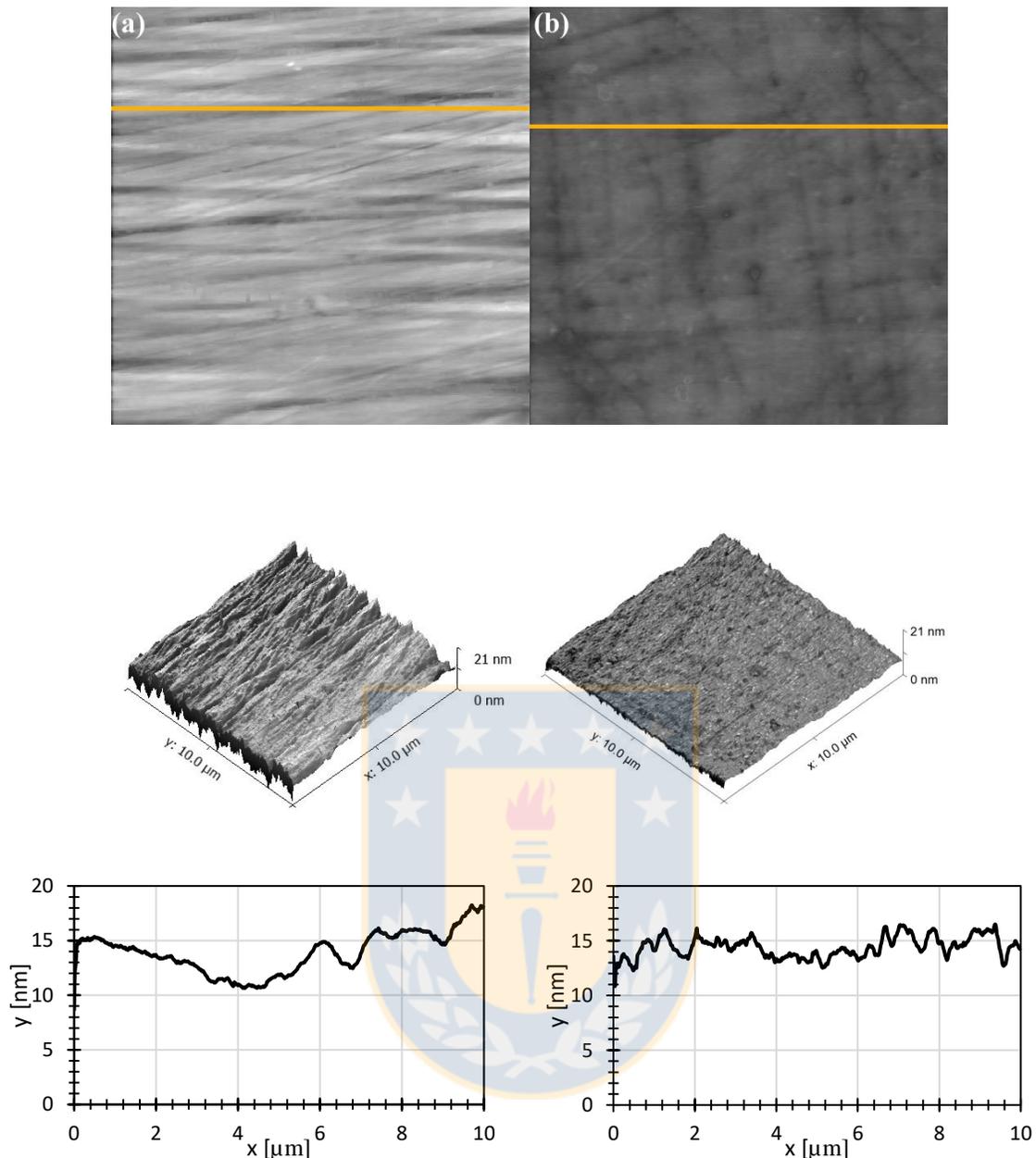


Figura 5.1 Superficie {100} de pirita pulida $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ con pasta de diamante de 1 micrón, mapa topográfico y perfil topográfico correspondiente a línea naranja (a) con pasta de 1 micrón, (b) con pasta de 0.25 micrón. Elaboración propia.

Del análisis topográfico se obtiene que la pirita de la Figura 5.1(a) tiene una rugosidad de 1,67 nm (raíz cuadrado de la media, RMS) y una altura promedio de aproximadamente 5 nm, mientras que la pirita de la Figura 5.1(b) tiene una RMS de 1,38 nm y altura promedio de aproximadamente 3.5 nm. Estos resultados corresponden a una sub-área de tamaño $9.51 \times 951 \mu\text{m}^2$, dado que se eliminan $0,24 \mu\text{m}$ de cada lado (12 píxeles) que normalmente son afectados por factores exógenos. La superficie de la pirita pulida con pasta gruesa es más ondulada, parece suave pero tiene depresiones locales grandes, lo más probable es que se trate de surcos generados en la

etapa de pulido, en cambio la superficie pulida con pasta fina parece más rugosa, en realidad la superficie no es suave pero en una escala muy fina donde la distancia de una depresión a una cima es en promedio 3.5 nm. Este procedimiento se usa en todos los análisis, a menos que se diga explícitamente lo contrario. Todos los análisis y medidas siguientes fueron realizados utilizando obleas de pirita con un pulido de 0,25 micrones.

El resultado de la exposición de la superficie pulida de pirita, sin oxidar, a una solución de PAX 10^{-3} M se puede ver en la Figura 5.2, se aprecia por primera vez una formación regular de parches de adsorbato sobre la superficie, inexistentes en la superficie limpia (Figura 5.1(b)). Un análisis sobre estos parches revela alturas típicas de 8,22 nm y radios medio de alrededor de 130 nm, como se puede ver en la Figura 5.3, lo que resulta en parches planos con ángulos de elevación (radio a altura) de alrededor de 3 a 4 grados.

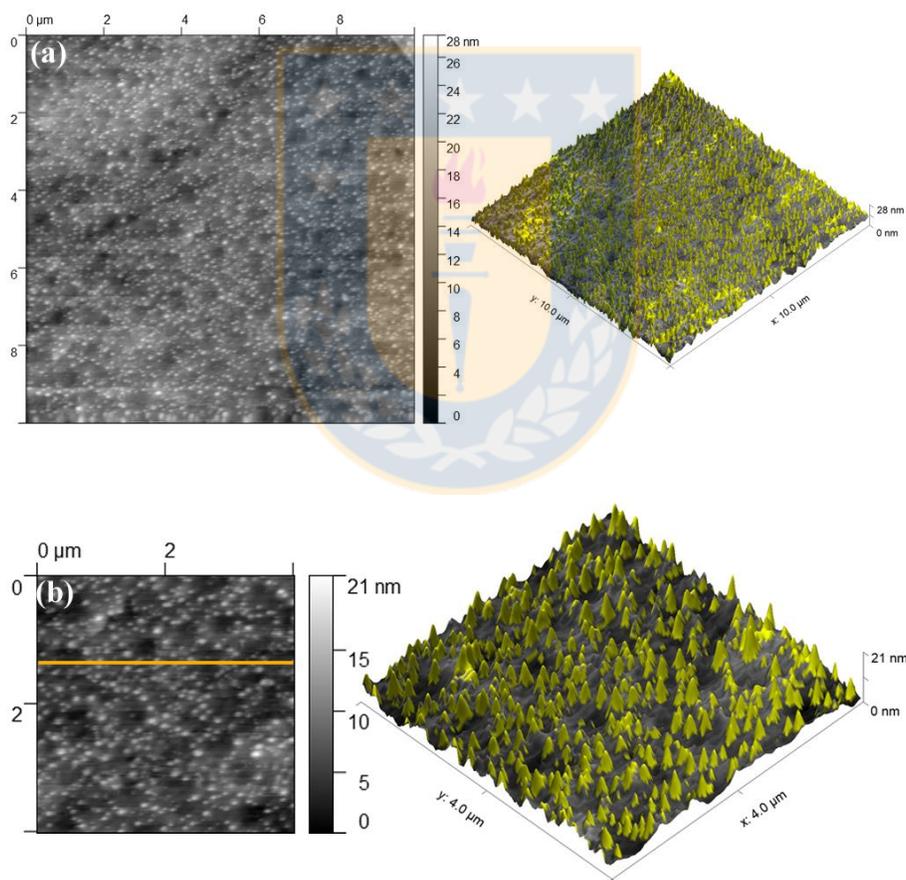


Figura 5.2 Superficie {100} de pirita no oxidada expuesta a colector amil xantato de potasio (PAX) 10^{-3} [M] a pH 8.5 (fotos a la izquierda), mapa topográfico 3D (a la derecha) (a) área 10x10 μm (b) área 4x4 μm. Elaboración propia.

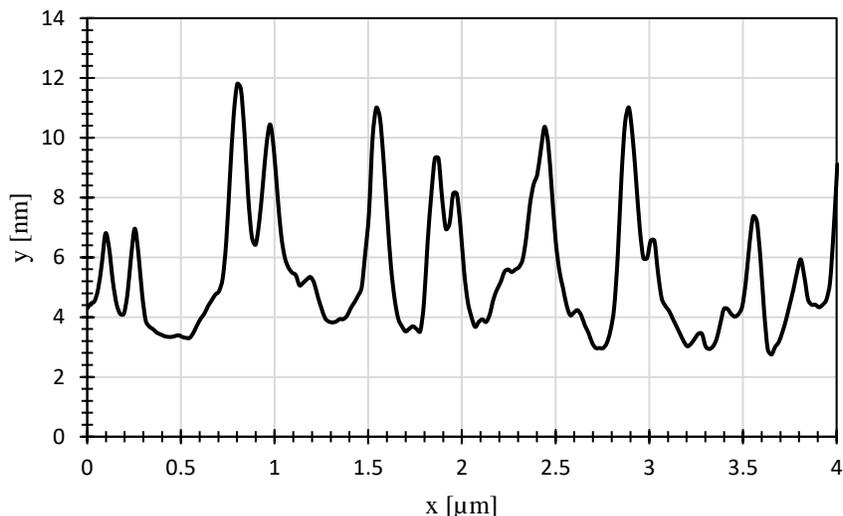


Figura 5.3 Perfil topográfico de pirita, no oxidada intencionalmente, expuesta a amil xantato de potasio (PAX) 10^{-3} [M], corresponde a la línea naranja en la Figura 5.2, pH 8,5. Elaboración propia.

En pirita, contrario a lo que sucede en otros minerales sulfurados, el principal compuesto encontrado en superficie es dixantógeno, también se encuentra xantato férrico [56] pero no en la abundancia que se encuentran en calcopirita o pentlandita. Las nuevas estructuras o parches en la Figura 5.2 estarían constituidos principalmente por aglomerados de dixantógeno que se destacan en color amarillo en la representación tridimensional. El dixantógeno tiene un punto de fusión que ronda los 28 °C, por lo que debería encontrarse como un sólido blando y aceitoso a temperatura ambiente [57]. Por otra parte, los parches poseen forma de un cordón montañoso, lo cual encaja bien con la morfología de una sustancia hidrofóbica aceitosa [42]. Dado que la superficie no fue oxidada, o no en un alto grado, la aparición de hidróxido de hierro, si así ocurriera, sería resultado del contacto con el aire atmosférico, lo que fue cuidadosamente evitado, o debido al oxígeno disuelto en la solución, independiente de la oxidación que se alcance en este caso, esta ocurriría en sitios pequeños y esparcida por toda la superficie, apoyando el modelo de López Valdivieso et al. [26]; que dice que los sitios oxidados podrían actuar como puntos iniciales de nucleación en la formación de aglomerados de dixantógeno, y serían estos aglomerados los que se observan claramente en la Figura 5.2(b) y su vista transversal en Figura 5.3, teniendo alturas aproximadas de 2 a 8 nm.

A fin de contar con una superficie oxidada reproducible, se utiliza peróxido de hidrógeno al 30% en volumen, al igual que hiciera Jin et al. [41]. Los resultados muestran secciones de pirita oxidada con formas que recuerdan racimos de percolación. Aquí especulamos que la composición

de los racimos es principalmente hidróxido de hierro(III) y posiblemente algo de hidroxisulfatos de hierro [41,58,59], ver Figura 5.4. Este patrón de oxidación bien pudo ser ocasionado por una oxidación inicial en los bordes de las gotas del peróxido de hidrógeno esparcido. Bajo condiciones alcalinas el proceso de oxidación de pirita es controlado por hidróxidos de hierro u oxihidróxidos en vez de sulfatos de hierro [58], estas son las especies que se forman con la adición de peróxido de hidrógeno a la superficie de pirita, tales formaciones son destacadas en blanco en la representación tridimensional de la Figura 5.4(b). Varios autores han encontrado que los productos de oxidación formados en pirita lo hacen conformando una estructura tipo pilar [17,29,60], muy similar a la estructura obtenida en esta tesis, solo que aquí no aparecen estructuras dispersas sino en forma continua. El análisis topográfico de la Figura 5.4 muestra un RMS de 3,91 nm, bastante más alto que lo observado en una superficie pulida (como en la Figura 5.1(b), 1.38 nm). Un análisis específico del racimo de óxidos, ver Figura 5.5, muestra un esqueleto interconectado de picos con altura aproximada de 10 nm y ancho basal de 300 nm que se encuentra unido a una red más fina de picos pequeños de 5 nm de altura y no más de 300 nm de ancho basal. Siguiendo la analogía con percolación, el esqueleto más la red fina conforman la red de percolación. Los picos altos corresponderían a los pilares ya mencionados.

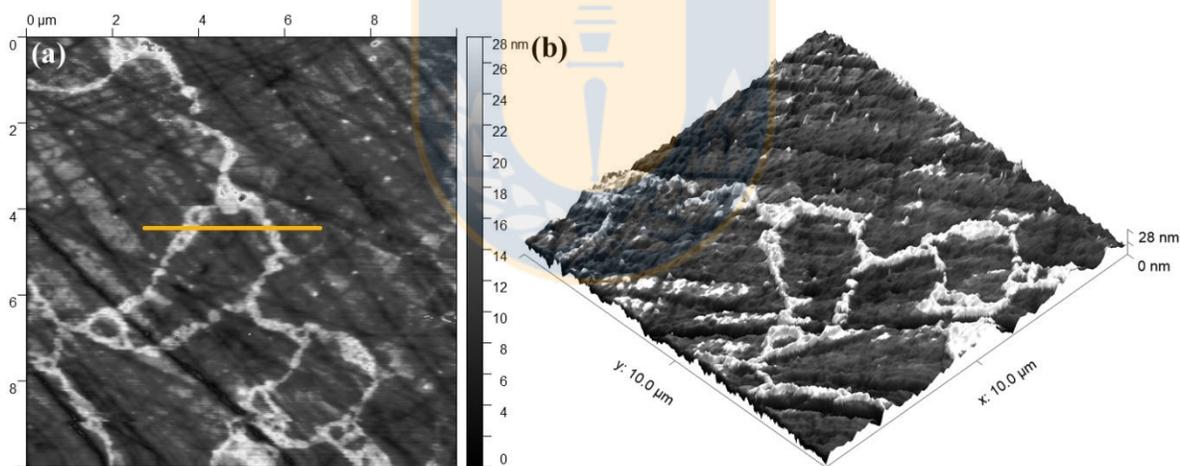


Figura 5.4 Superficie de pirita expuesta a peróxido de hidrógeno por 300 segundos (a) mapa topográfico (b) representación tridimensional, pH 8,5. Elaboración propia.

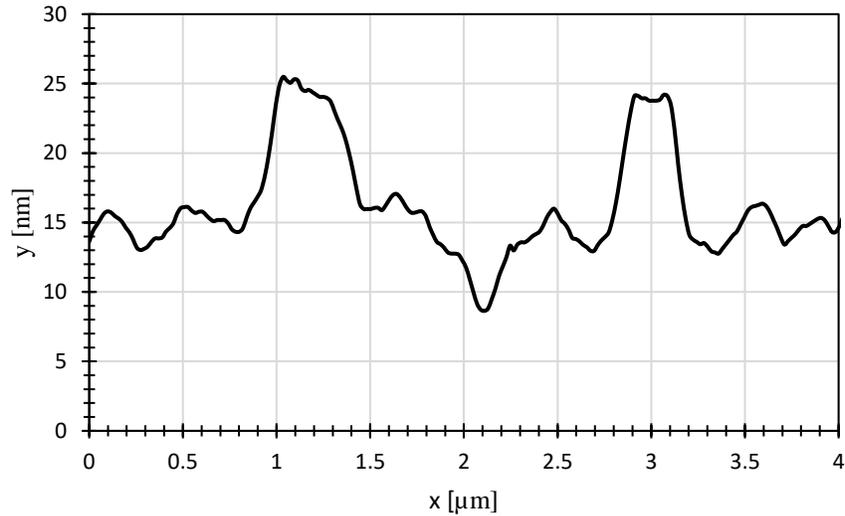


Figura 5.5 Perfil topográfico de pirita oxidada, corresponde a la línea naranja en la Figura 5.4a. Los picos más altos corresponden a pilares. Elaboración propia.

Cuando las muestras de pirita oxidadas toman contacto con una solución PAX a 10^{-3} M se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 5.6. La Figura 5.6(a) muestra una red de percolación de óxidos en la que se distingue claramente un esqueleto de percolación y de manera más tenue una red más fina. El esqueleto de percolación es integrado por picos con altura típica de 15 nm y ancho basal de 1000 nm, sin embargo, la parte baja de la imagen es dominada por un cordón de picos altos y anchos con altura típica de 20 nm y ancho basal de hasta 3000 nm, en tanto la Figura 5.6(b) es dominada por un cordón con picos de 20 nm y ancho basal entre 500 y 2000 nm. La red fina está integrada por muchos picos aunque todos muy pequeños de poco más de 5 nm de alto y no más de 300 nm de ancho. Claramente, los picos altos en la Figura 5.6 son más altos y más anchos que aquellos generados solo por oxidación y que se muestran en la Figura 5.5. Mermillod-Blondid et al. [31] propusieron un mecanismo de adsorción de xantato donde se consideran estas estructuras oxidadas en forma de pilar, en tal caso, el xantato interactúa preferentemente cerca de la cima de tales estructuras oxidadas, lo que lleva a la liberación de sitios férricos subyacentes donde el xantato es adsorbido como una monocapa de xantato de hierro seguido por una multicapa de dixantógeno. Este mecanismo explicaría el aumento en altura y ancho basal de las zonas oxidadas que se observa en la Figura 5.6 después de agregar PAX. O visto de otra manera, los resultados de AFM en esta tesis respaldan el modelo de Mermillod-Blondid et al.

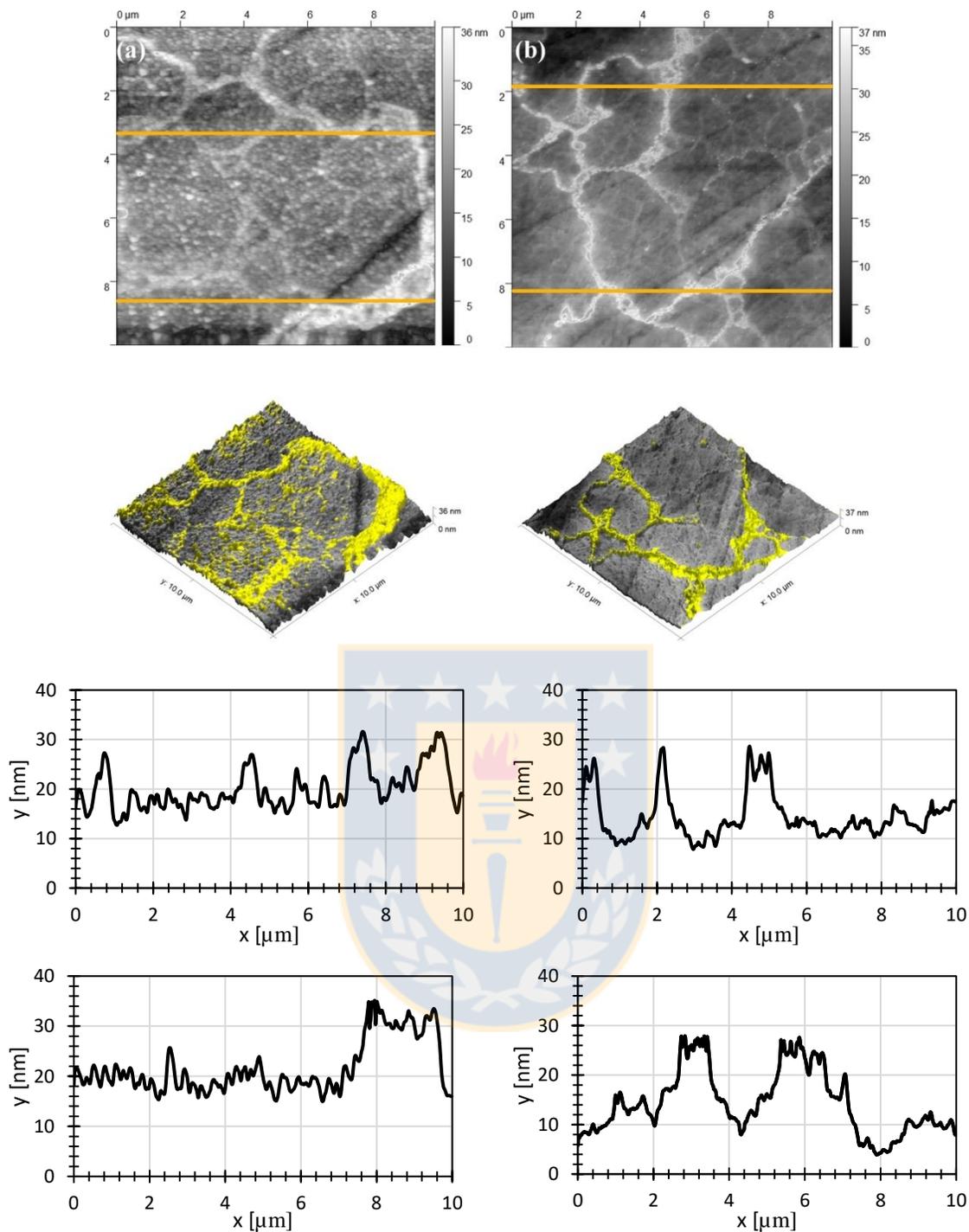


Figura 5.6 Superficie {100} de pirita oxidada expuesta a colector amil xantato de potasio (PAX) 10^{-3} [M] a pH 8.5, destaca la red de percolación de óxidos formada por un esqueleto de percolación que destaca en color blanco y una red fina de óxidos de color blanco más tenue, mapa topográfico 3D que destaca el esqueleto de percolación de óxidos en color amarillo (a) y (b) área $10 \times 10 \mu\text{m}$ de distintas muestras de pirita. Perfiles transversales, superior e inferior, corresponde a líneas naranjas en las imágenes. Elaboración propia.

La sal de cloruro de sodio (NaCl) fue seleccionado como representativa de la serie alcalina monovalente de sales cloruradas debido a su predominancia en agua de mar, ver Tabla 3.2. La Figura 5.7 muestra el efecto que diferentes concentraciones de sal y PAX tienen sobre la superficie de pirita oxidada y como esto afecta la adsorción del adsorbato. Se buscó que los patrones de oxidación fueran estadísticamente equivalentes en todas las obleas de pirita consideradas. Se ensayaron dos condiciones límite, esto es, 0,01 y 0,5 M de NaCl y 10^{-3} y 10^{-4} M de PAX. En las imágenes de AFM se puede apreciar claramente que hay diferencias en la adsorción del reactivo para las distintas condiciones. Analizando el esqueleto de percolación de óxidos, las zonas más blancas en las imágenes, se encuentra que la altura media y ancho basal de picos en las Figuras 5.7 (a) y (c) es de 15 y 300-500 nm y 12 y 400 nm respectivamente, mientras que la altura media y ancho basal de picos en las Figuras 5.7 (b) y (d) es de 12 y 600 nm y 10-12 y 300 nm respectivamente. Es claro que a medida que aumenta la concentración de PAX, para una misma concentración de sal, los pilares son más altos y más gruesos, ver Figura 5.7 (a) vs (c) y (b) vs (d), recordar que un pilar oxidado tiene una altura promedio de 10 nm y ancho basal de 300 nm, y que el PAX cubre las cumbres y faldas de estos pilares y por eso crecen alcanzando entre 15 y 20 nm de altura y 1000 a 3000 nm de ancho basal. También se puede inferir que, a mayor concentración de sal, para una misma dosis de PAX, los pilares coronados con PAX pierden altura, ver Figura 5.7 (a) vs (b) y (c) vs (d). En principio, el catión de la sal se adsorbe sobre el PAX y la pirita neutralizando sus cargas superficiales y limitando la adsorción de PAX sobre la pirita. En el capítulo final de esta tesis se muestra el efecto de iones metálicos monovalentes, como el Na^+ , sobre el potencial zeta de la pirita en presencia de PAX. Los resultados muestran que los cationes se adsorben sobre la pirita dejando poco espacio para la adsorción de moléculas de PAX, en el límite de alta concentración de sal las moléculas de PAX no pueden penetrar la gruesa capa de cationes que recubre la superficie de la pirita y por tanto poca o nada de PAX se adsorbe. Los resultados de AFM y potencial zeta se complementan para explicar mecanismos de adsorción que no son triviales. Mucho PAX y poca sal, caso (a), conducen a esqueletos de óxido coronados con PAX más ramificados, si la concentración de sal es alta, caso (b), entonces se inhibe la adsorción de PAX y el esqueleto que se forma es ralo. Poca PAX y poca sal, caso (c), conducen a esqueletos de óxido coronados con PAX con abundantes loops en loops interconectados con redes de óxido muy finas, si la sal es alta entonces se inhibe la adsorción de PAX y el esqueleto que se forma es muy ramificado e interconectado pero integrado de picos pequeños, caso (d).

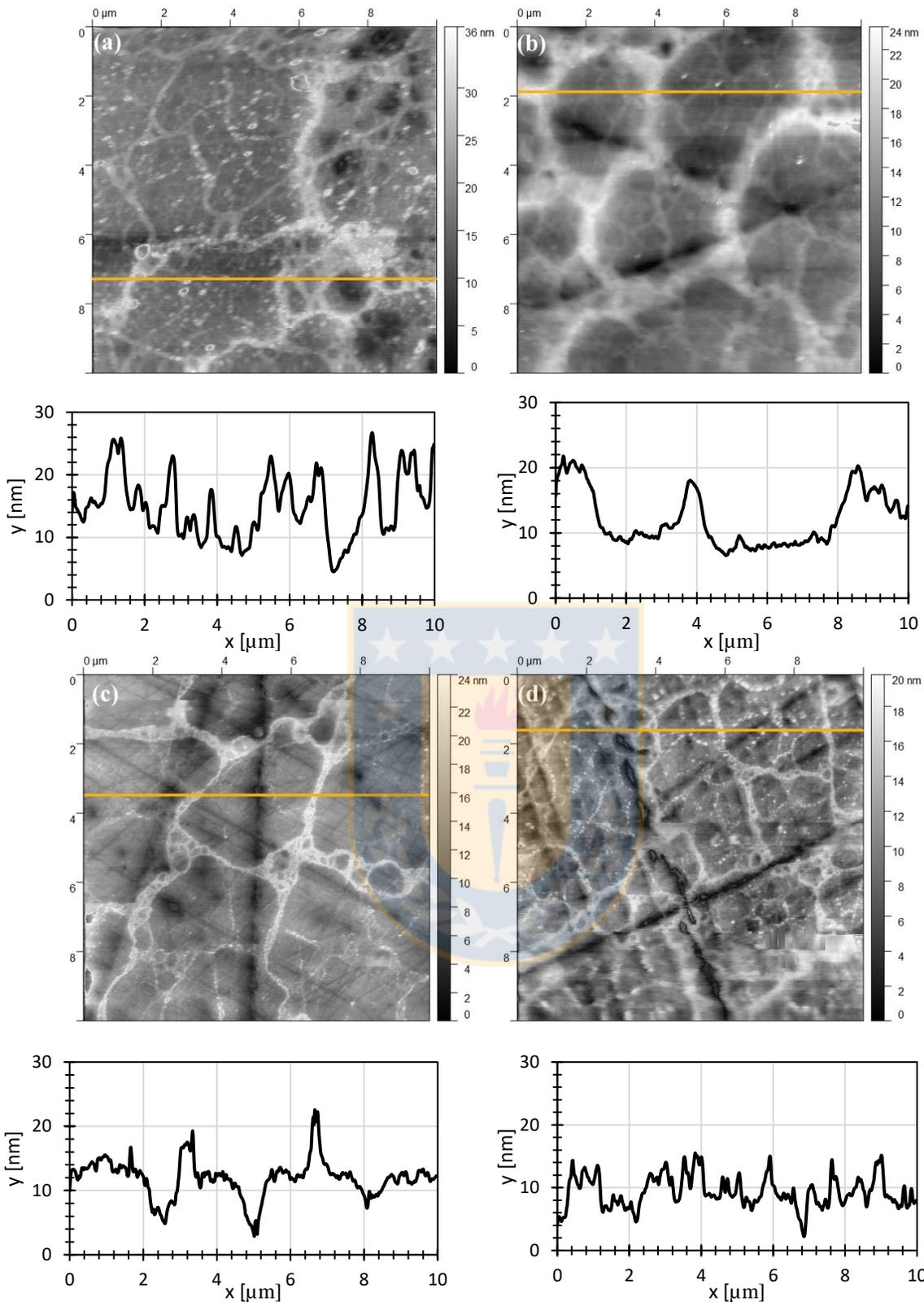


Figura 5.7 Superficie de pirita oxidada, con peróxido de hidrógeno, expuesta a una solución de amil xantato de potasio y cloruro de sodio (a) 0,01 M NaCl, 10^{-3} M PAX, (b) 0,5 M NaCl, 10^{-3} M PAX, (c) 0,01 M NaCl, 10^{-4} M PAX, (d) 0,5 M NaCl, 10^{-4} M PAX, pH 8,5. Perfiles transversales, correspondientes a línea naranja en imagen. Elaboración propia.

La Figura 5.8 muestra el efecto de una sal divalente como el CaCl_2 en la adsorción de PAX sobre pirita oxidada. De nuevo, las obleas de pirita han sido oxidadas de manera estadísticamente equivalente. La Figura 5.8 muestra que la presencia de Ca^{2+} impacta fuertemente en la topografía de la pirita y la adsorción de PAX. A baja concentración de Ca^{2+} , el perfil topográfico muestra una superficie suave con presencia de unos pocos picos de tamaño comparable a los picos de óxido sin PAX y sin sal. Los pocos picos que aparecen en el perfil tienen alturas típicas de 8 nm y ancho basal de 200 a 300 nm. A alta concentración de Ca^{2+} , el perfil topográfico es más tupido, pero también dominado por picos con altura de 8 nm y ancho basal de 200 a 300 nm. Una diferencia notable que revelan los perfiles es la aparición de picos aislados, muy pocos a bajo Ca y muchos a alto Ca, de no más de 5 nm de altura. Este comportamiento puede ser explicado al menos a baja concentración de sal mediante la curva de potencial zeta versus pH para pirita en solución acuosa 0,01 M de CaCl_2 y en presencia de PAX. La curva que se muestra en el último capítulo de esta tesis indica que a pH 8.5, condiciones de las imágenes en la Figura 5.8, el valor absoluto del potencial zeta de la pirita disminuye fuertemente en solución 0,01 M de CaCl_2 , claramente los cationes Ca^{2+} neutralizan las cargas negativas sobre la pirita formando una verdadera alfombra de cationes. Notablemente cuando se agrega PAX en dosis de 10^{-4} M, el valor absoluto del potencial zeta de la pirita aumenta, y este aumento es aún mayor si la dosis de PAX aumenta a 10^{-3} M. Los resultados sugieren que PAX roba cationes a la pirita haciéndola más aniónica. Esto no debería ser extraño porque un catión hidratado como el Ca^{2+} tiene más afinidad con la cabeza polar, también hidratada, de PAX, lo que estaría de acuerdo con la regla de oro “parecidos adsorben parecidos”. Estos resultados ayudan a entender los perfiles topográficos de la Figura 5.8. La presencia de Ca^{2+} inhibe la adsorción de PAX, así los picos en el perfil son los de óxido sin recubrimiento, y favorece la asociación química entre Ca y PAX, los picos pequeños y muy abundantes a alta concentración de CaCl_2 pueden corresponder a precipitación de la sal PAX de Ca o, en menor medida, a pequeños picos de dixantógeno. La hipótesis que estos picos pequeños y dispersos pudieran corresponder a PAX sobre núcleos pequeños de óxido no puede quedar descartada toda vez que la anionicidad de la pirita aumenta cuando se agrega PAX.

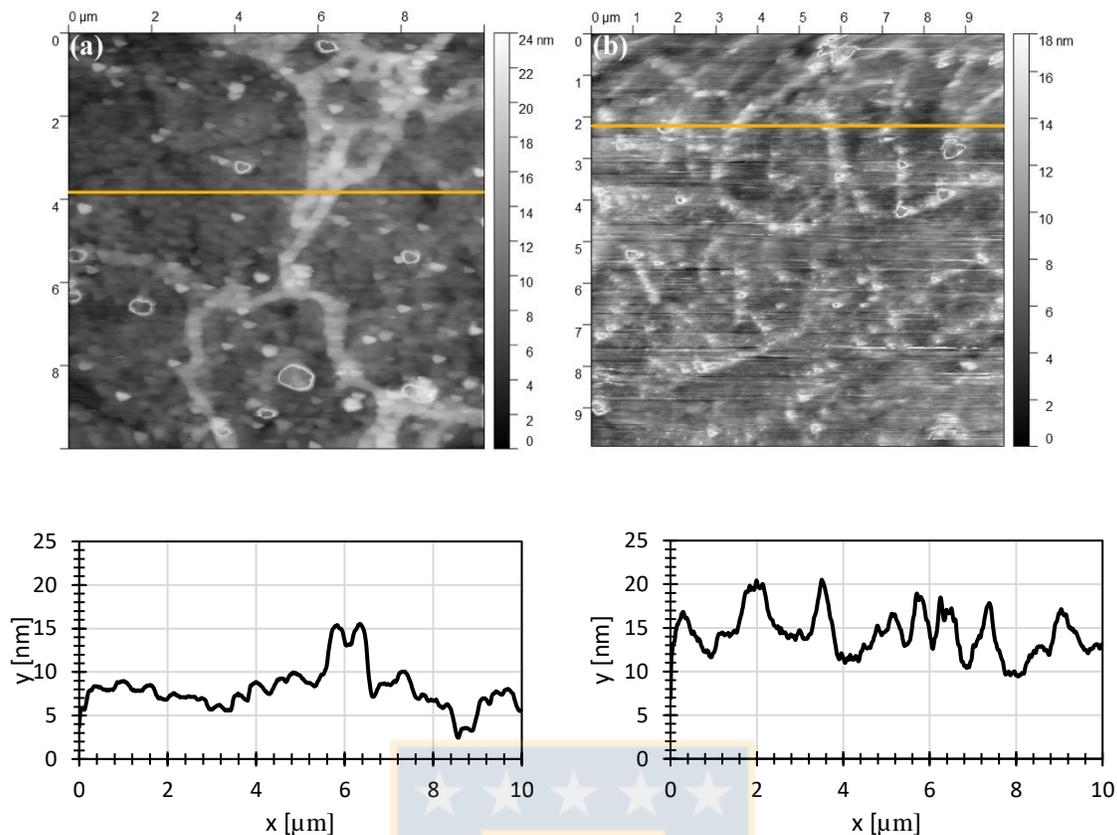


Figura 5.8 Superficie de pirita oxidada expuesta a una solución de amil xantato de potasio y cloruro de calcio (a) 0,01 M CaCl_2 , 10^{-4} M PAX, (b) 0,5 M CaCl_2 , 10^{-4} M PAX, pH 8,5. Elaboración propia.

La Figura 5.9 muestra el efecto de otra sal divalente, MgCl_2 , en la adsorción de PAX sobre pirita oxidada. De nuevo las obleas de pirita han sido oxidadas de manera estadísticamente equivalente. Al igual que el Ca^{2+} , el catión Mg^{2+} es determinante de la topografía de la pirita y la adsorción de PAX. Comparativamente los perfiles topográficos para iguales condiciones son algo más accidentados en el caso del Mg^{2+} . En base a las imágenes y perfiles topográficos es difícil encontrar mayores diferencias en el patrón de adsorción. Es interesante agregar que el valor absoluto del potencial zeta de la pirita disminuye, tan fuertemente como cuando el catión es Ca^{2+} , en solución 0,01 M de MgCl_2 , los cationes Mg^{2+} tapizan la superficie de la pirita haciéndola menos aniónica. Sin embargo, cuando se agrega PAX en dosis crecientes de 10^{-4} a 10^{-3} M, el valor absoluto del potencial zeta de pirita aumenta, pero no tan significativamente como cuando el catión es Ca^{2+} . Pareciera que las moléculas de PAX no pueden robar cationes Mg^{2+} adsorbidos en la pirita tan fácilmente como lo hacen con los cationes Ca^{2+} , en este caso la explicación pudiera radicar en el carácter fuertemente *maker* del catión Mg^{2+} , las capas de hidratación que construye a su alrededor son muy ordenadas, viscosas y estables, el tiempo de recambio con moléculas de agua del bulto es el más lento entre todos los metales alcalinos y alcalinotérreos, y por tanto su difusión es más lenta.

Así, el Mg^{2+} no es tan efectivo como el Ca^{2+} en la asociación química con PAX, y por tanto algo de PAX puede ser adsorbido sobre los óxidos de la pirita. Los perfiles topográficos lo reflejan porque aparecen unos pocos picos algo más altos que no aparecen en presencia de Ca^{2+} , evidencia de adsorción de PAX, y por supuesto abundan picos pequeños posiblemente correspondientes a sales PAX de Mg.

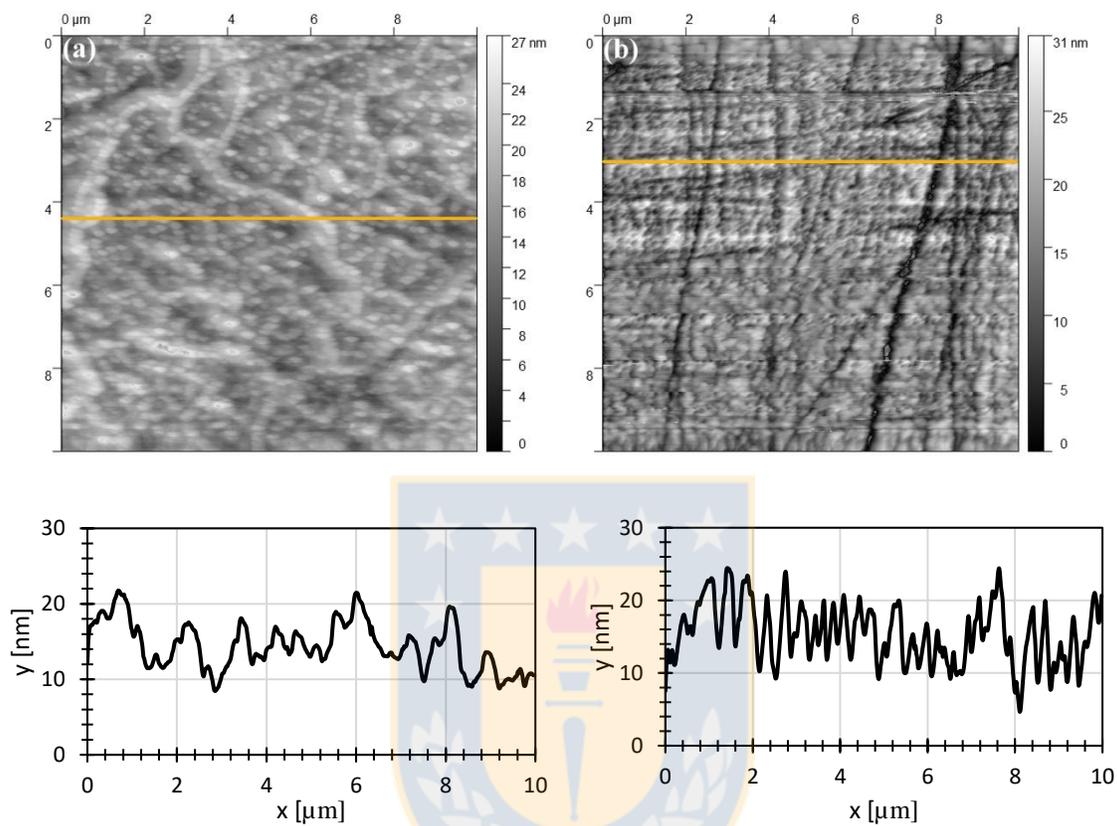


Figura 5.9 superficie de pirita oxidada a una solución de amil xantato de potasio con cloruro de magnesio (a) 0.01 M $MgCl_2$, 10^{-4} M PAX, (b) 0.5 M $MgCl_2$, 10^{-4} M PAX, pH 8.5. Elaboración propia.

También se caracterizó la superficie de la pirita mediante la medición de ángulos de contacto en cada estado, sin óxido, con óxido, con sales, y siempre con PAX, etc. Los resultados que se muestran en la Tabla 5.1 indican que la mojabilidad es siempre la misma lo que a la luz del análisis con AFM es razonable dado que PAX se deposita sobre la pirita sea sobre los racimos de percolación de óxidos o como sal. Lamentablemente las pruebas de mojabilidad por su carácter macroscópico no discriminan a escala pequeña.

Tabla 5.1 Ángulo de contacto para las diferentes condiciones ensayadas. Elaboración propia.

Sal	Concentración [M]	Ángulo de contacto °	+ PAX
Pirita (no sal)	No oxidada	68±2	89±2
	oxidada	51±10	88±2
NaCl*	0,01	74±1	80±8
	0,5	70±2	88±2
CaCl ₂ *	0,01	-	88±5
	0,5	60±8	86±2
MgCl ₂ *	0,01	74±5	80±2
	0,5	75±5	80±1

*La Superficie de pirita no fue previamente oxidada sin el colector, con colector si lo fue.

5.1.4. Conclusiones

El análisis mediante microscopía de fuerza atómica es una herramienta poderosa para el análisis de la superficie de pirita expuesta a soluciones acuosas de diversas sales de agua de mar y colector PAX. Los resultados obtenidos a partir de obleas pulidas y oxidadas corroboran los dos mecanismos más importantes de adsorción de PAX sobre pirita, distinguiendo claramente las condiciones para la aplicación de uno u otro. Para pirita en un estado de oxidación normal propio de un proceso minero aplicarían los dos mecanismos expuestos, Lopez Valdivieso et al [26]. y Mermillod et al. [31]. Al agregar una sal a la mezcla de pirita-agua se presenta un escenario distinto donde los mecanismos presentados anteriormente, si bien, aún participan en la adsorción de PAX, estos no son dominantes desde un punto de vista superficial o topográfico.

5.2. Potencial zeta serie de metales monovalentes

5.2.1 Introducción

El uso de agua de mar en procesos mineros es casi obligatorio en regiones donde existe escasez de agua dulce. La necesidad de agua es tan grande que el uso de agua de mar es decidido antes de tener una comprensión acabada de los efectos de los diversos electrolitos y la condición buffer del agua de mar en los procesos involucrados, particularmente en flotación de pirita. La oxidación de pirita y la adsorción de colectores en condiciones no salinas, han sido largamente estudiados y la literatura está repleta de importantes contribuciones [26,29,31,33,45–55]. La pirita bajo atmósfera de argón, que de acuerdo a [33] es la más cercana a un estado prístino o nativo, tiene un potencial superficial negativo en un gran rango de pH, con un punto isoeléctrico a $\text{pH } 1,2 \pm 0,4$, valor un poco más bajo que el valor medido por [61] a $\text{pH } 2$. Se cree que este potencial negativo es consecuencia de una superficie rica en azufre con una red de sulfuros deficientes en hierro. La pirita expuesta a agua deuterada o pesada (D_2O), no muestra evidencia de especies oxidadas en su superficie, sin embargo, en aire o soluciones acuosas, comienza rápidamente a formar óxidos/hidróxidos hidrofílicos, así como también, como se mencionó anteriormente, superficies hidrofóbicas con sulfuros deficientes en hierro. La especies hidrofílicas previenen en gran medida la flotación de pirita sin la adición de un colector, lo cual es verificado con la mejora sustancial en la flotación del mineral cuando se acompleja el hierro superficial con EDTA en solución [29,52]. En un ambiente ligeramente ácido, el hierro es solubilizado dejando especies superficiales de sulfuros, probablemente, azufre elemental. En condiciones alcalinas, hidróxidos de hierro, especies de sulfato y sulfuro hierro-deficiente son las especies formadas. Sin duda, el colector más utilizado en la recuperación de minerales sulfurados pertenece a la serie de los xantatos. Una de las teorías más tempranas en la interacción de xantato con pirita sugiere la formación de cualquiera de las siguientes cuatro especies: xantato adsorbido, xantato metálico, azufre elemental y/o polisulfuros, y dixantógeno, cada uno contribuyendo a la hidrofobicidad de la superficie. Una teoría aun más trabajada es la propuesta por López-Valdivieso et al. [26], ésta sugiere la adsorción de xantato en sitios no oxidados específicos en la superficie de pirita, donde ocurre la oxidación anódica del xantato a dixantógeno, así como también una reacción catódica en los sitios oxidados específicos, donde el hidróxido de hierro es reducido de Fe(III) a Fe(II) pasando este a solución como especie iónica. De acuerdo con estos mismos autores, el Fe(II) resultante puede ser hidrolizado u oxidado a

especies Fe(III) dependiendo de las condiciones *in situ*. En paralelo, Mermillod-Blondin et al. [31] presentaron una teoría alternativa en la que xantato es adsorbido como una mezcla del complejo hierro-xantato y dixantógeno sobre estructuras tipo pilares de especies oxidadas, tales como hidróxidos de hierro y oxihidróxidos de hierro en la superficie de la pirita. En pirita altamente oxidada, probablemente ambas teorías aplican. El efecto de iones tales como Cu(II), Fe(II) y Ca(II) en la flotabilidad de la pirita ha sido extensamente estudiado [3,18,62,63], particularmente la activación que estos iones le imparten a la pirita, adsorbiendo más xantato y así aumentando la recuperación de pirita dentro de rangos operacionales de pH entre 6 y 10. El efecto de los iones existentes en el agua de mar presenta un nuevo escenario que probablemente requiera una revisión de las teorías existentes acerca de los mecanismos de oxidación de la pirita, la adsorción de colector y los mecanismos de reacción. Como primer paso, en este trabajo se estudia el efecto de electrolitos alcalinos sobre el potencial zeta de la pirita a distintas concentraciones de sal, así como también el efecto sobre el potencial que tiene la adición de amil xantato de potasio a una solución de pirita previamente condicionada.

5.2.2 Materiales y métodos

Pirita de alta pureza (*Ward's Science*) proveniente de una mina en Perú se utilizó en este estudio. Un análisis de difracción de rayos-X demuestra que pirita es la única fase mineral presente en la muestra (> 98%), y por otra parte análisis de espectroscopia de fluorescencia indica que la composición química del mineral es, 54,22% S y 44,32% Fe (p/p.%) con 1,5% impurezas (0,06% Mg, 0,24% Al₂O₃, 0,24% SiO₂, 0,07% P, 0,4% Ca, 0,21% Cu, 0,08% Zn, 0,15% As). La muestra de pirita fue preparada bajo condiciones débilmente oxidantes y almacenada en una atmósfera de nitrógeno a baja temperatura para su uso futuro. Ésta fue molida en un molino planetario con bolas de carburo de tungsteno, para así prevenir la oxidación típica producida en el proceso de molienda debido al uso de bolas de acero, el polvo obtenido fue luego tamizado a un tamaño menor a 44 µm (malla 325) y sometido a una separación magnética.

Las suspensiones de pirita fueron preparadas a 1% (p/p, %) en agua ultra pura Milli-q (18,2 MΩ·cm) para las mediciones de potencial zeta. Sales de LiCl, NaCl, KCl y CsCl de alta pureza (Merck) fueron añadidas a la suspensión de pirita a una concentración de 0,01, 0,05 y 0,1 M. Amil xantato de potasio o PAX (ORICA) también fue añadido, a una concentración de 10⁻⁴ M. PAX fue purificado

en una disolución de acetona y precipitado con éter. El condicionamiento de la pirita fue siempre el mismo, 5 min con solo electrolitos al pH de interés y adicionalmente 10 min con PAX al mismo pH.

Las medidas de potencial zeta fueron realizadas usando el método de *streaming potential* (Stabino, Microtrac) en modo titulación, ajustando el pH a medida que se realizan las medidas. El pH de la solución fue ajustado con KOH, NaOH, LiOH, según corresponda, a una concentración de 0,5 M y HCl 0,02 M (Merck), siendo el co-ion de la base siempre Cl⁻. Esta diferencia en concentración es utilizada para alcanzar un pH alcalino sin usar mucho volumen de la base y también para tener una evolución lenta y controlada hacia pH ácidos. Las curvas mostradas en este trabajo son un promedio de al menos tres a cinco medidas con su respectiva desviación estándar, esto con el objetivo de asegurar una buena reproducibilidad.

5.2.3 Resultados y discusión

La Figura 5.10 compara los cambios en el potencial zeta vs pH de pirita medidos en este trabajo y comparado con los cambios obtenidos en trabajos clásicos. El potencial zeta versus pH condicionado con argón medido por Fornasiero et al. [33] es el potencial más negativo de todos los resultados experimentales reportados hasta el momento, de acuerdo a la información científica recabada. De acuerdo a estos autores, al burbujear una solución acuosa con argón se reduce la cantidad de oxígeno disuelto a niveles extremadamente bajos, lo que no ocurre cuando se burbujea o purga con nitrógeno, el cual es usado habitualmente para limitar la oxidación. La superficie de pirita bajo atmósfera de argón, ha sido sugerida por Fornasiero y colaboradores como una superficie cercana al estado virgen o prístino del mineral [33]. Poco o nada de cambios ocurre a pH mayores a 7, incluso si el oxígeno está presente.

La Figura 5.10 también muestra una curva de potencial zeta obtenida por López-Valdivieso et al [26] donde el mineral fue acondicionado abierto a la atmósfera. Esta curva reproduce de manera casi idéntica la curva medida por Fuerstenau et al. [64] años antes, que también fue medida en condiciones abiertas a la atmósfera. Las curvas obtenidas por Fuerstenau et al. y López Valdivieso. et al. muestran puntos isoeléctricos adicionales, uno a pH alrededor de 4,5 y otro a pH cercano a 6,4, que resultan de la superficie de pirita parcialmente cubierta con especies férricas e hidróxidos de hierro entre otros [26], las cuales son especies de potencial zeta positivo. Ejemplos de curvas de potencial zeta vs pH para oxihidróxidos cristalinos y coloidales se muestran en la Figura

5.10. La presencia de especies de hidróxido de hierro en dominios o parches aislados en la superficie de pirita, que de otra manera sería virgen, debería ser aparente cuando se observa que su potencial zeta vs pH presenta un valor intermedio entre el potencial zeta de las curvas de pirita no oxidada y el de las especies de hidróxidos de hierro (ver Figura 5.10), que es el caso de las curvas de Fuerstenau et al. y López Valdivieso et al. En este trabajo se realizó un gran esfuerzo para que el mineral tuviera una mínima exposición al aire y cuando esta era inevitable que fuera por un mínimo de tiempo. Nuestros resultados en Figura 5.10 son interesantes porque muestran que fue posible limitar la oxidación de la pirita de buena manera, acercándose a los resultados obtenidos por Fornasiero et al. [33]. A un pH intermedio, entre 4 y 8, es evidente que la oxidación fue un poco mayor, sin embargo, el valor del potencial zeta se mantiene altamente negativo, un claro indicador de que los sitios de pirita no alterada son los que controlan este potencial, lo que es una gran diferencia con lo que ocurre en los trabajos de Fuerstenau et al. y López Valdivieso et al. en los cuales el potencial zeta fue controlado por los sitios oxidados.



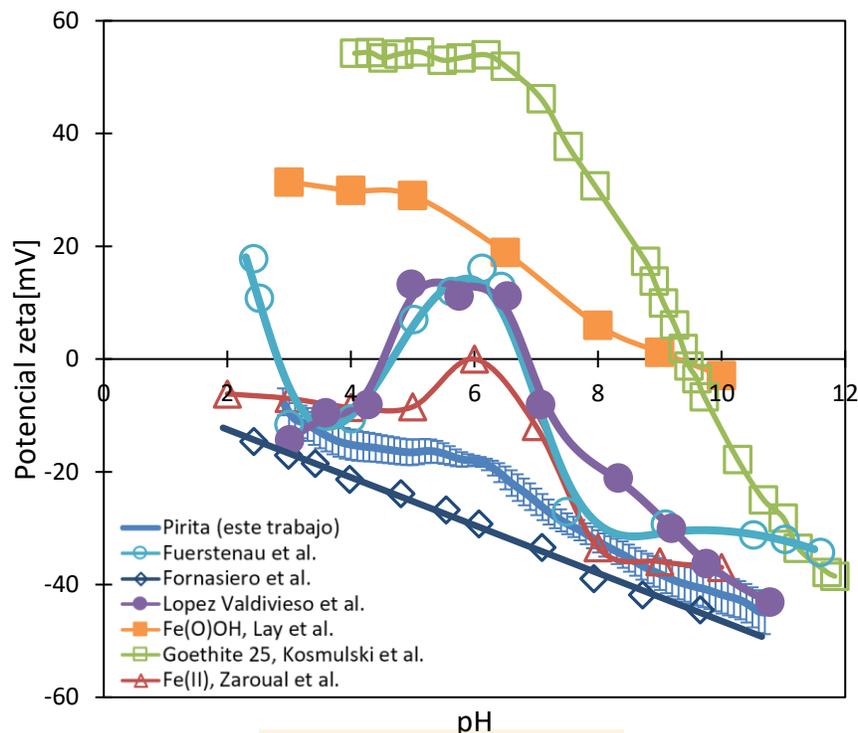
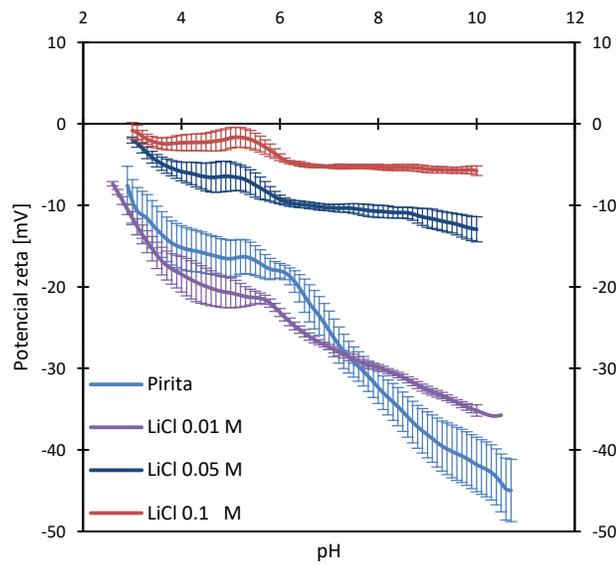


Figura 5.10 Potencial zeta de pirita en función del pH reportado por distintos investigadores bajo diferentes condiciones de oxidación y su comparación con diferentes especies férricas en diferentes estados. [26,45,33,71,72].

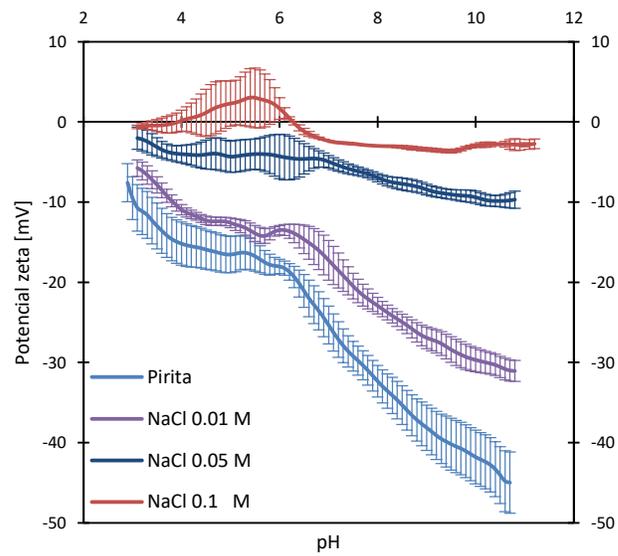
La Figura 5.11 muestra que los iones de carga positiva como los de la serie de metales alcalinos, Cs^+ , K^+ , Na^+ y Li^+ actúan como contra iones sobre la superficie negativamente cargada de la pirita, como la que se tiene en este trabajo, adsorbiéndose en la superficie dominada por sitios negativos, disminuyendo el valor absoluto del potencial zeta negativo, excepto por el Li a 0,01 M, lo que es explicado por el mayor efecto que tiene el ajustador de pH, NaOH, en el caso pirita, que el efecto que tiene Li(OH) y LiCl a tal concentración, lo que se explicará con mayor detalle en los siguientes párrafos. Esta figura también muestra que entre más alta es la concentración del ion, menor es el valor absoluto del potencial zeta. La Figura 5.12 muestra que la magnitud del potencial zeta negativo en función del pH aumenta de acuerdo a la serie de Hofmeister $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. A primera vista confunde que el Li^+ , siendo el ion de mayor densidad de carga de los iones monovalentes considerados, no es el catión que comprime la doble capa eléctrica de la pirita más efectivamente, en su lugar es el Cs^+ el que tiene el mayor efecto. Li, el ion más pequeño de la serie de cationes monovalentes, en un extremo de la serie de Hofmeister, renueva las moléculas de agua presente en su capa hidratada de manera relativamente más lenta que los otros cationes analizados aquí, lo que reduce su densidad de carga superficial y por tanto su poder apantallante, resultando en una baja adsorción de Li^+ , la que ocurriría, además, lejos de la superficie.

Resultados en las Figura 5.11 y Figura 5.12 pueden ser explicados por la regla de oro “similar adsorbe similar” (*like adsorbs like*), concepto tomado prestado de los óxidos minerales [65,66], esto es, superficies de bajo punto isoeléctrico preferentemente adsorben iones pobremente hidratados y superficies de alto punto isoeléctrico preferentemente adsorben iones fuertemente hidratados. La pirita aparte de tener un bajo punto isoeléctrico es naturalmente hidrofóbica, con zonas hidrofílicas debido a la oxidación, y por tanto agua de hidratación es posible solo en las zonas oxidadas y no en el resto de la superficie. Así, la gruesa capa de hidratación del Li^+ “no es como” la capa de hidratación predominante en la pirita, por tanto el ion Li permanece relativamente lejos de la superficie de pirita. El caso contrario es el que se presenta con los iones Cs^+ , ya que la pirita tiene una delgada capa de hidratación cuyas moléculas de agua son renovadas frecuentemente, y por tanto éste se adsorbe cerca de la superficie probablemente desprovisto de capas de hidratación.

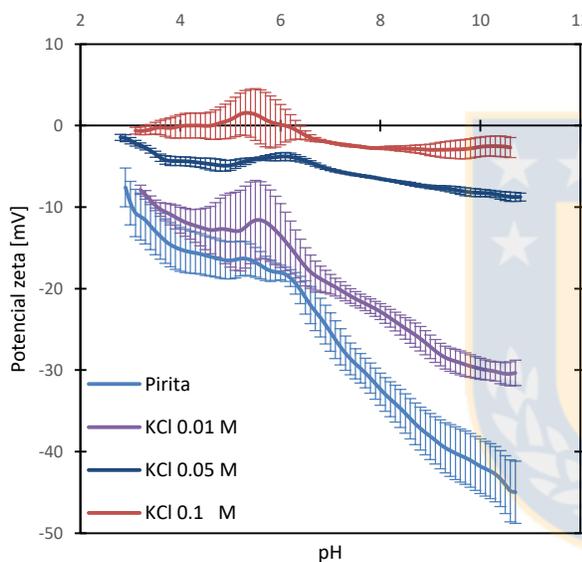
La adsorción aumenta de acuerdo a la serie $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$. En presencia de iones metálicos alcalinos monovalentes el valor absoluto del potencial zeta negativo de pirita sigue el orden, pirita $> \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$, que es aún más pronunciado a medida que la concentración del ion aumenta. Los resultados obtenidos con LiCl a una concentración de 0,01 M (Figura 5.11) parecen desafiar las observaciones previas, especialmente a $\text{pH} < 8$, ya que la magnitud del potencial zeta negativo de la pirita sin electrolito es claramente menor que el de la pirita en solución acuosa con Li. Una mirada más cercana a estos resultados revela que en el primer caso sí hay un electrolito presente, este es el Na^+ que proviene del regulador de pH (NaOH), que es mejor adsorbido que el Li (tanto del agregado LiCl 0.01 M como del proveniente de su regulador de pH LiOH). Así, es claro que en presencia de sales, el escenario en el que se desenvuelve un colector tradicional como el amil xantato de potasio (PAX) cambia radicalmente.



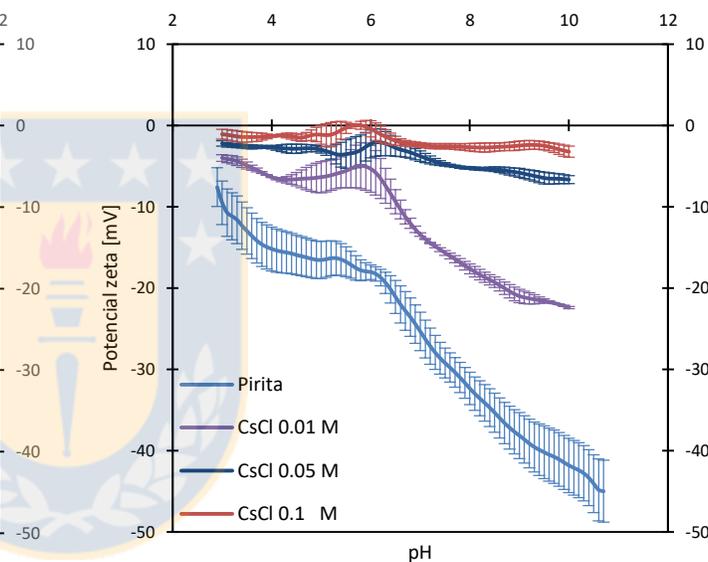
(a)



(b)

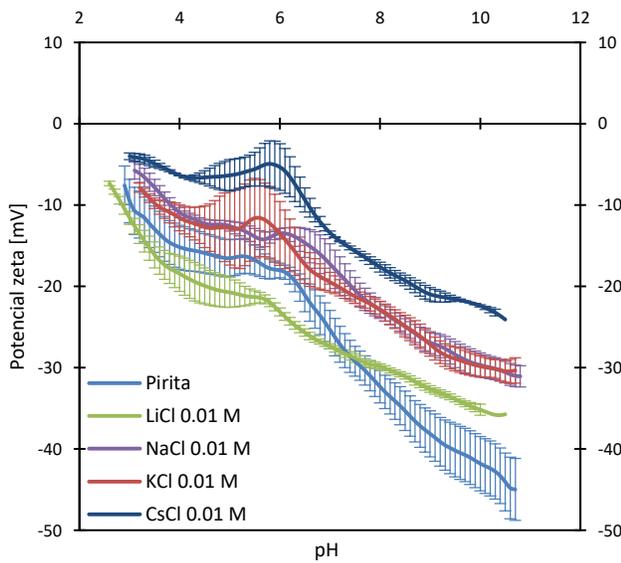


(c)

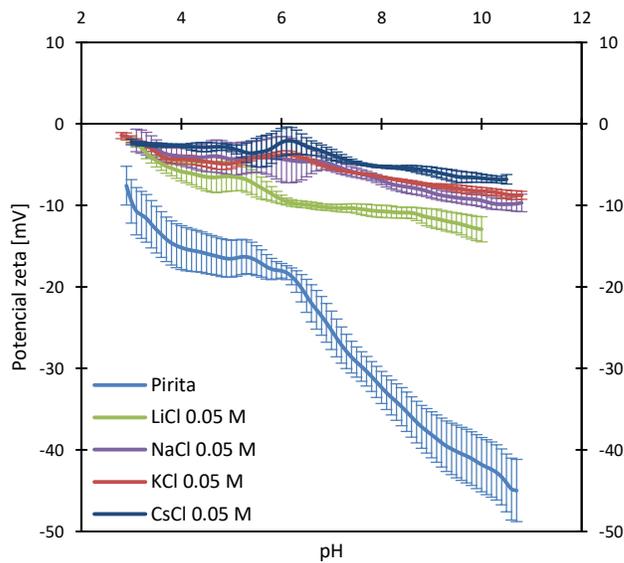


(d)

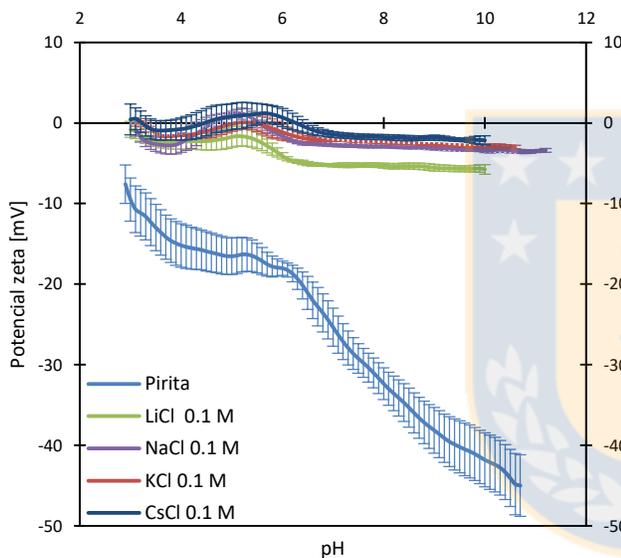
Figura 5.11 Potencial zeta de pirita en función del pH para diferentes concentraciones de distintas sales de cloro monovalentes en un rango de concentraciones. (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, and (d) CsCl. Elaboración propia.



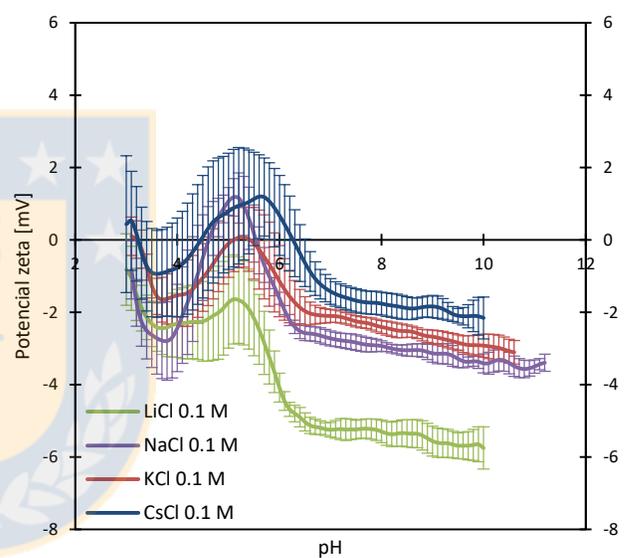
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.12 Potencial zeta de pirita en función del pH para diferentes sales monovalentes de cloro, comparación a concentraciones (a) 0,01 M, (b) 0,05 M, (c) 0,1 M. El marco (d) es una versión ampliada del marco (c) con el objeto de distinguir de mejor manera lo resultados a pH altos. Elaboración propia.

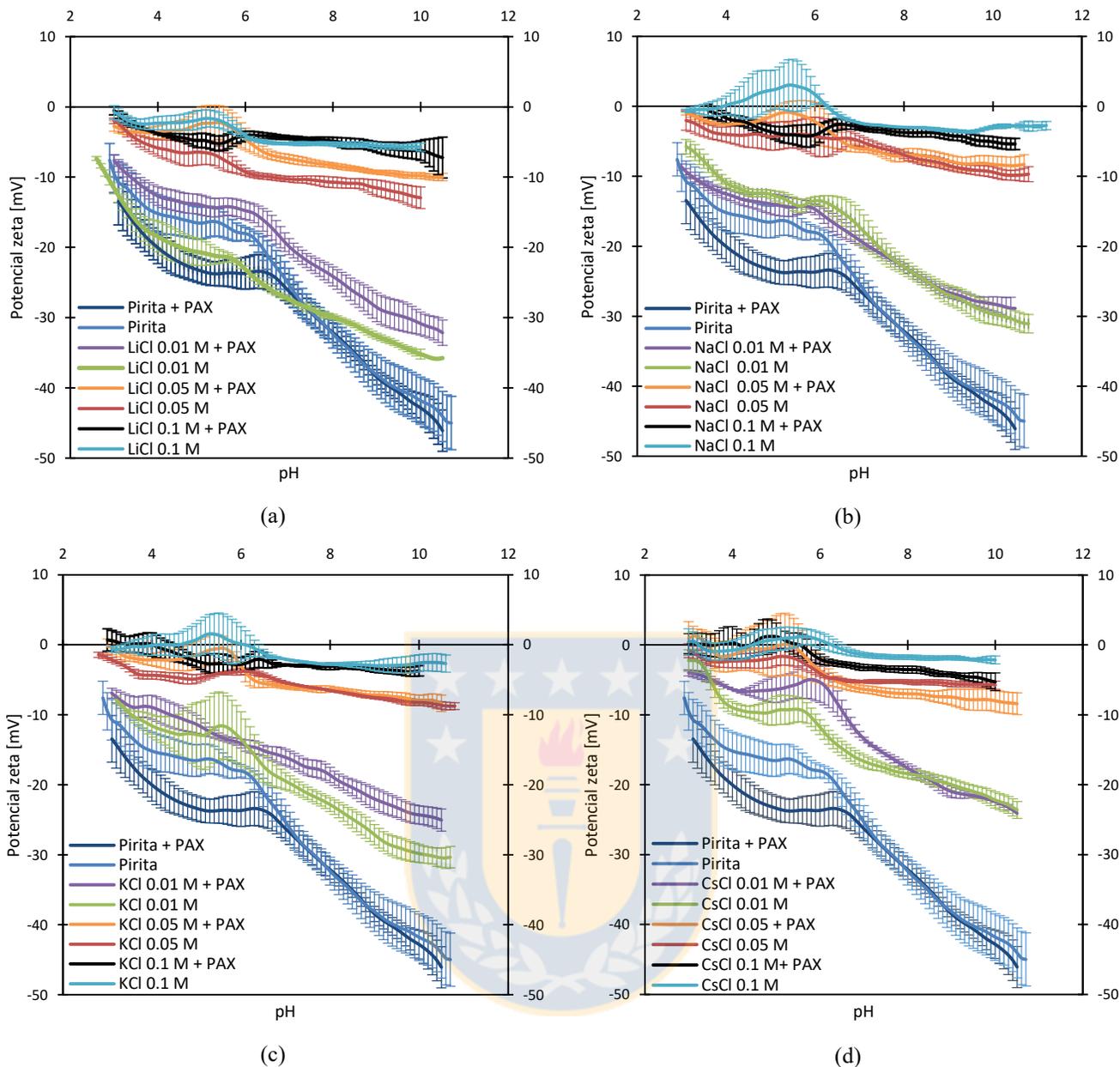


Figura 5.13 Potencial zeta de pirita en función del pH para sales monovalentes de cloro en un rango de concentración y en presencia de amil xantato de K (PAX), (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, and (d) CsCl. La concentración de PAX es 10^{-4} M.

Elaboración propia.

La Figura 5.13 muestra los cambios debido a la adición de PAX en la curva de potencial zeta vs pH de pirita previamente equilibrada con cationes alcalino-metálicos en solución. Antes de entrar en el análisis de la interacción de las moléculas de PAX con los electrolitos en la superficie de pirita, es interesante comparar la curva de potencial zeta con y sin PAX en ausencia de sales. En el rango de bajo pH, $\text{pH} < 6$, núcleos de hidróxido de hierro se están formando y creciendo en la superficie de la pirita, como una capa continua o como parches discretos lo que depende de las condiciones presentes.

La Figura 5.13 también muestra que la adición de PAX conduce a un aumento en la magnitud del potencial zeta negativo de las partículas de pirita, sugiriendo una disolución de las especies hidróxido férricas superficiales y una recuperación de superficies de pirita nativa, corroborando así la teoría propuesta por López Valdivieso et al. [26]. En presencia de sales, la superficie de la pirita expuesta al colector está constituida de pocos sitios oxidados y muchos sitios no oxidados cubiertos con cationes monovalentes por adsorción específica. La Figura 5.13 muestra que la adición de PAX a la concentración usada y a pH superiores a 6 (para los que no se espera interferencia de hidróxidos de hierro) tiene un efecto nulo o pequeño sobre el potencial zeta medido, excepto cuando Li está presente. Pareciese ser que cationes tales como Na^+ , K^+ y Cs^+ bajo estas condiciones dificultan la adsorción del colector, lo que sería perjudicial en la flotación de pirita. Estos resultados podrían dar indicios de fondo sobre las pobres recuperaciones de pirita obtenidas en pruebas de flotación en la presencia de iones monovalentes (no informado aquí). Muy diferentes son los resultados obtenidos con Li^+ en concentraciones menores a 0,1 M; cuando el colector es añadido, la magnitud del potencial zeta disminuye. Esto último hacer recordar que iones fuertemente estructuradores del agua, los que son usados como activadores de pirita, también disminuyen la magnitud del potencial zeta de pirita en el orden $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+} (\gg \gg \text{Li}^+)$ [18,53,62].

El contenido de litio en el agua de mar es muy bajo, sin embargo, ha sido de gran interés incluirlo en el presente estudio, para identificar, más allá de toda duda, los efectos del catión monovalente más fuerte en el potencial zeta de pirita expuesta a colector, efectos que podrían ser difíciles de apreciar en la presencia de cationes que tienen un carácter *maker* menor tal como Na^+ . La disminución de la magnitud del potencial zeta de pirita en solución con LiCl una vez que se agrega PAX puede ser explicada como sigue. Por una parte, los iones Li^+ promueven la formación de capas de hidratación a su alrededor cuya viscosidad es mayor que la del agua que se forma en presencia de cationes *breaker* [15,67]. Considerando que el Li se localiza (adsorbe) relativamente lejos de la superficie de pirita en relación a otros cationes de la serie, y que éste es menos móvil debido a la fuerte capa de hidratación que forma, éste se encuentra listo para interactuar con otras moléculas, PAX en particular. Por otra parte, es sabido que los ligandos de xantato participan en puentes de hidrógeno [68], lo que incluso podría afectar su condición quelante. Por lo que la red de agua alrededor de la cabeza polar de moléculas de PAX se espera que sea similar a la capa de hidratación de Li^+ facilitando la formación de un enlace o interacción entre ellos de acuerdo al concepto de “similar adsorbe similar”, y como consecuencia, la formación de puentes pirita-PAX mediados por cationes Li^+ .

La estabilidad de estos puentes sería favorecida por la red de agua que dificulta el movimiento de Li^+ y especialmente el de las moléculas de PAX. Aquí especulamos que estos puentes mediados por Li^+ conducen a una pantalla de PAX sobre los sitios aniónicos de las partículas de pirita que disminuyen la magnitud del potencial zeta negativo. Probablemente el mismo mecanismo de puentes es el responsable por la disminución en magnitud del potencial zeta negativo de la pirita cuando iones metálicos tales como Cu^{2+} , Fe^{2+} y Ca^{2+} están presentes, y más importante, del aumento en la flotabilidad de la pirita [62]. Este efecto observado en Li^+ es mucho menos pronunciado en los otros cationes de la serie monovalente considerada aquí. En la Figura 5.13 se puede ver que iones K^+ se comportan como Li^+ , al menos a una concentración baja de KCl (0,01 M) y a un pH mayor a 6. Pero este efecto es debido a que la concentración de K^+ es un poco mayor debido a la contribución del catión potasio proveniente del colector en su estado original que es el de sal de potasio. En la Figura 5.14 se muestra un esquemático de la configuración molecular para cada catión. La adsorción de aniones xantato directo en la superficie de pirita, como lo requiere el mecanismo de López Valdivieso et al. [26], o en las áreas oxidadas como lo propuesto por Mermillod-Blondin et al. [31], no se muestra en este esquema porque si bien pueden estar presente, estos no son los mecanismos controladores cuando la pirita está cubierta con cationes.

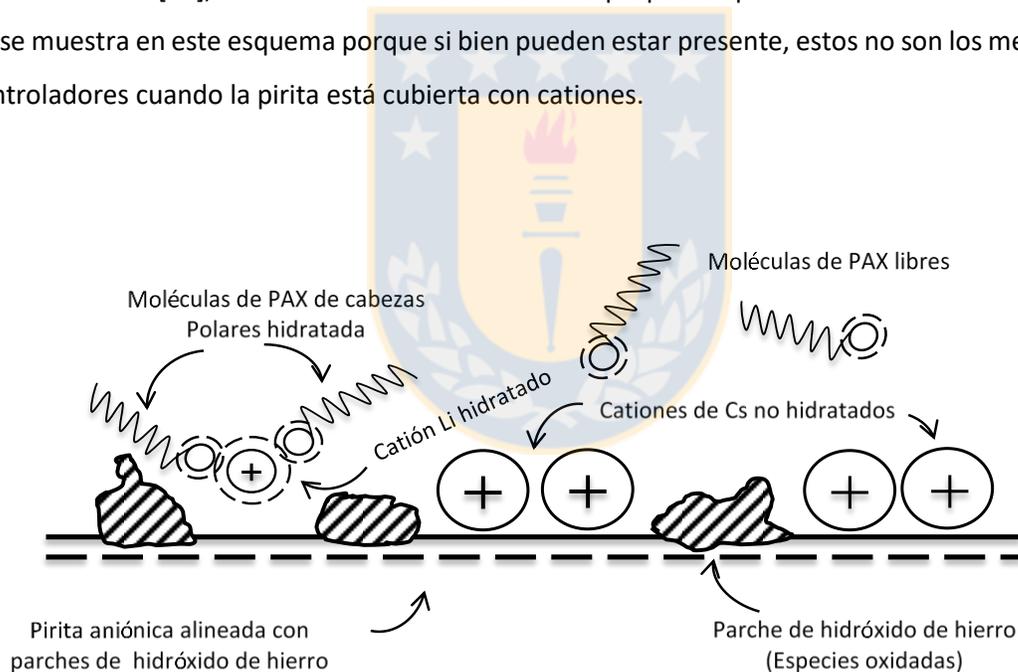


Figura 5.14 Esquema de la adsorción de PAX en la superficie de pirita a nivel molecular. Baja concentración de cationes (< 0.01 M) favorece la formación de puentes de pirita-PAX mediados por Li^+ . Elaboración propia.

Un aumento de la dosis de PAX amplifica los efectos de Li^+ como activador de pirita, pero solo a baja concentración salina. A altas concentraciones, mayores a 0.01 M, las moléculas de PAX no encuentran espacio para percolar a la superficie de la pirita. A baja concentración, < 0.01 , la Figura 5.15 muestra que el efecto de activación debido a Li^+ es evidente y que pequeños cambios

también se observan en presencia de los otros iones, el efecto sigue el orden $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Claramente la interacción de pirita con PAX en presencia de sales obedece reglas diferentes a las anticipadas por López Valdivieso et al. [26] y Mermillod-Blondin et al. [26,31].

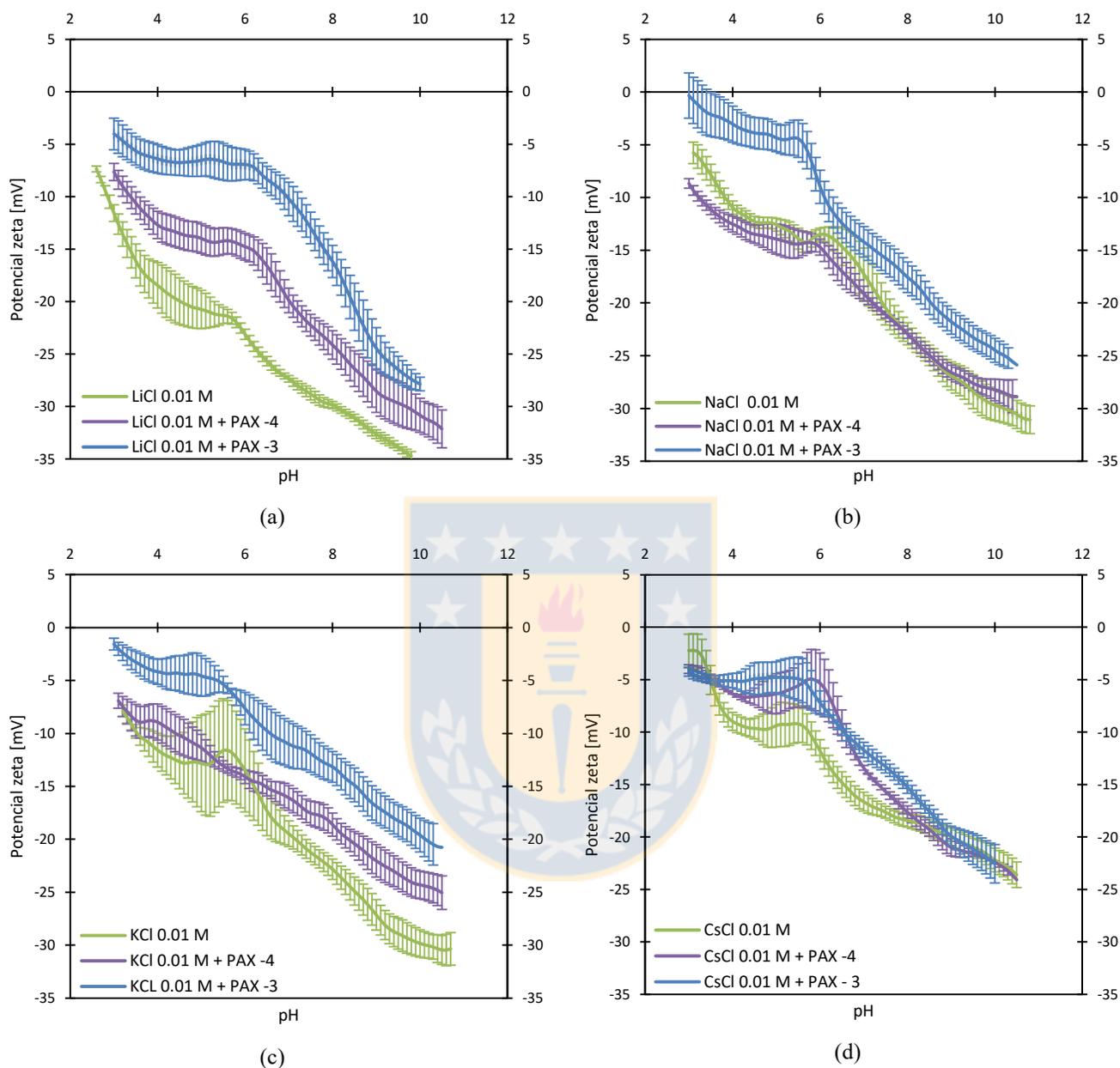


Figura 5.15 Potencial zeta de pirita en función del pH de diferentes sales monovalentes de cloro para distintas dosis de amil xantato de K (PAX). (a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl, and (d) CsCl. La concentración de PAX es 10^{-4} M (-4) y 10^{-3} M (-3).

Elaboración propia.

La Figura 5.16 compara los cambios del potencial zeta versus pH para las diferentes sales a 0,01 M, a dos concentraciones de colector, 10^{-4} y 10^{-3} M. Es interesante añadir a la comparación los cambios en el potencial zeta a la misma concentración pero en ausencia de colector PAX (Figura 5.12a). Se observa que el potencial zeta en presencia de Li^+ muestra el mayor cambio, disminuyendo

en magnitud desde la curva sin PAX a la curva con la mayor dosis de PAX. El potencial zeta en presencia de otros cationes también disminuye, pero no en la magnitud que lo hace cuando Li^+ está presente. Finalmente, a bajas concentraciones de sal y a la más alta dosis de PAX utilizada en este trabajo, la curva del potencial zeta versus pH para todos los cationes tiende a colapsar en una sola zona o curva gruesa, a concentraciones de sal mayores que 0,01 M, es difícil para el colector en cualquier concentración alcanzar la superficie de la pirita, por tanto la curva de potencial zeta queda determinada por los cationes y no por el colector. Incrementos en la dosis de PAX más allá de 10^{-3} M a mayores concentraciones de sal puede que produzca una disminución en el potencial, pero si es así, esta será marginal.

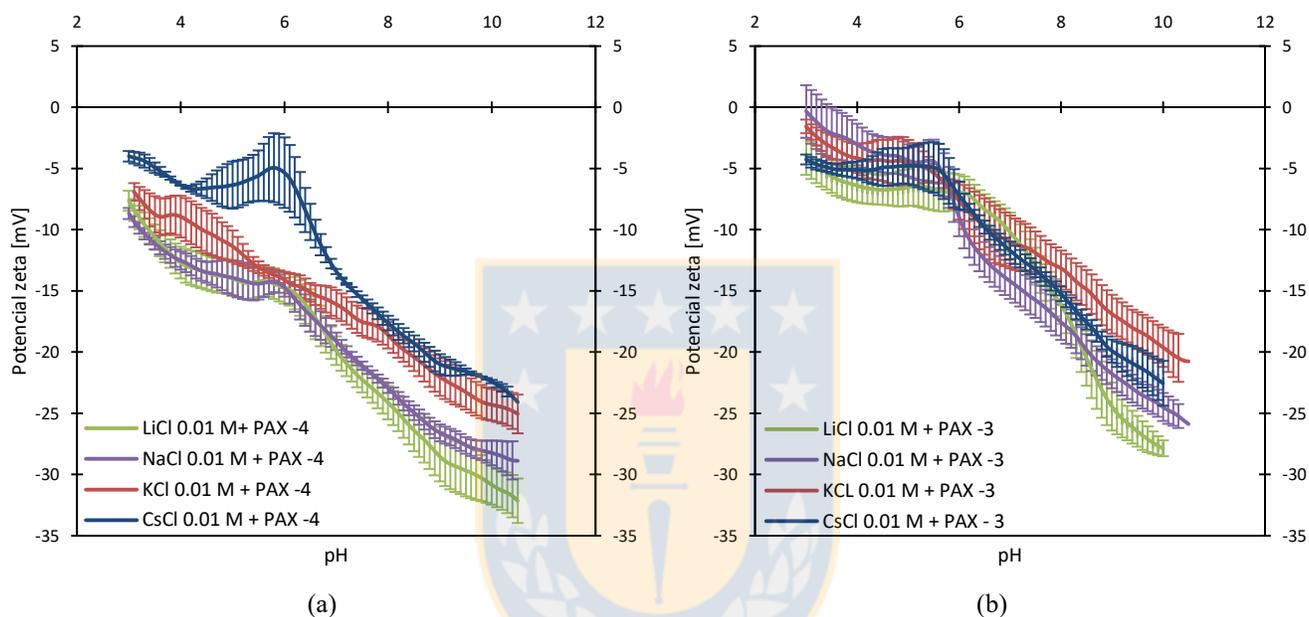


Figura 5.16 Potencial zeta de pirita en función del pH de diferentes sales monovalentes de cloro a concentración fija para diferentes concentraciones de amil xantato de K (PAX). (a) 10^{-4} M (-4) and (b) 10^{-3} M (-3). Elaboración propia.

5.2.4 Conclusiones

La presencia de sales cloruradas de metales alcalinos monovalentes presenta tal nuevo escenario para la interacción de pirita con colector en medio acuoso que las teorías existentes acerca de los mecanismos de oxidación de pirita, adsorción de colector y mecanismos de reacción pudieran requerir una revisión profunda. La magnitud del potencial zeta negativo en función del pH sigue la serie inversa de Hofmeister, es decir, $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$. La gruesa capa de hidratación en el Li^+ no es como la capa de hidratación que se forma (si es que la hay) en la superficie mayoritariamente hidrofóbica de la pirita y por tanto los iones de Li^+ se adsorben lejos de la superficie. Adición de PAX en ausencia de sales conduce a una disminución en la magnitud del

potencial zeta de las partículas de pirita, sugiriendo disolución de especies de hidróxido férrico en la superficie de la pirita y recuperación de pirita prístina, así corroborando en parte teorías existentes sobre la acción del xantato en pirita, Lopez Valdivieso et al. [26] y Mermillod-Blondin et al. [31]. En presencia de sal, la adición de PAX a pH mayores a 6 tiene un efecto menor sobre el potencial medido, excepto cuando Li^+ está presente. La red de agua formada alrededor de la cabeza iónica polar de moléculas de PAX se espera que sea similar a la formada en los iones de Li^+ , facilitando la formación de enlaces entre ellos de acuerdo a la regla de oro “similar adsorbe similar” y como consecuencia, la formación de puentes PAX- Li^+ -pirita. Pensamos que estos puentes mediados por Li^+ llevan a la formación de una capa de xantato alrededor de los sitios aniónicos en las partículas de pirita lo que disminuye el valor del potencial medido. Un incremento en la dosis de PAX amplifica los efectos producidos por el Li como activador de pirita, pero solo a bajas concentraciones salinas. A concentraciones más altas, mayores a 0.01 M, las moléculas de PAX no encuentran espacio para percolar en la superficie de pirita, mientras que en el caso del ion Cs, ocurre lo contrario, su carácter breaker favorece o permite el contacto de xantato con la superficie de pirita, produciéndose mayor cantidad de xantato, reduciendo el nivel de oxidación del mineral, así, bajando su potencial. Al subir la concentración tanto del ion como del PAX las diferencias de potencial entre iones disminuye, esto puede ser debido a una saturación de especies en superficies, no cambiando en mayor medida el potencial. Este nuevo conocimiento unido con el obtenido de sales divalentes, aún pendiente, debiera mejorar el entendimiento actual de la flotación de menas de cobre en presencia de pirita en aguas salinas.

5.3. Conclusiones Generales

Al aumentar la concentración del ion o de PAX se produce una saturación tanto de iones como especies en superficie. En el caso de altas concentraciones de sal se tiene un efecto inhibitor sobre la adsorción de xantato, observado tanto en las pruebas de topografía superficial como en las de potencial, mientras que a concentraciones altas de xantato se observa un mayor cambio superficial y de potencial. En pirita sola los resultados apoyan el mecanismo de Lopez Valdivieso, el cual se considera como un mecanismo que ocurre en condiciones “ideales”, esto es lo que se observa al agregar xantato a una oblea de pirita recién pulida y al comparar al potencial zeta de una muestra poco oxidada con esta misma, pero con PAX. En esta última es probable que también ocurre el mecanismo propuesto por Mermillod-blondin, pero éste tiene un efecto menor sobre el potencial.

5.4. Potencial zeta serie de metales divalentes (addendum)

En este breve addendum se resumen los resultados de pruebas con iones divalentes a fin de complementar la comprensión del efecto de sales de agua de mar en la adsorción de xantato y como esto afecta las medidas de potencial zeta. Las sales divalentes presentan una densidad iónica mucho mayor que las sales monovalentes, por lo que se espera tener potenciales zeta mucho más bajos a concentraciones de sal equivalentes, como se puede ver en la Figura 5.17 en comparación a Figura 5.12, no teniendo en cuenta aún el efecto del PAX. Considerando pH 8,5, para evitar expresamente la formación de hidróxidos de hierro y con ellos la generación de sitios catiónicos sobre la pirita, e igual concentración de sal, el valor absoluto del potencial zeta negativo es significativamente menor en presencia de sales de metales alcalinotérreos divalentes que en sales de metales alcalinos monovalentes. La menor magnitud de potencial zeta negativo de pirita en presencia de un catión monovalente es -20 mV en Cs^+ (ver Figura 5.12a) comparada con la magnitud del potencial zeta negativo en presencia de CaCl_2 y MgCl_2 que es aproximadamente -10 mV y -12 mV. Comparando el potencial zeta con el catión monovalente con la mayor densidad de carga como es el Li^+ , se encuentra que el potencial en presencia de este último es -30 mV (ver Figura 5.12a). Estos resultados muestran que los cationes divalentes son mucho más efectivos para apantallar y tapizar la superficie de la pirita haciéndola más indiferente a su interacción con otras especies, como PAX por ejemplo. Los resultados en la Figura 5.17 son obtenidos mediante titulación potenciométrica continua partiendo de una condición extrema de pH; en este trabajo tal condición es alcalina alrededor de pH 9. Bajo esta condición de pH se debe considerar la amplia gama de productos solubles e insolubles que un catión como Ca^{2+} o Mg^{2+} pudieran generar y sus efectos en la función potencial zeta vs pH.

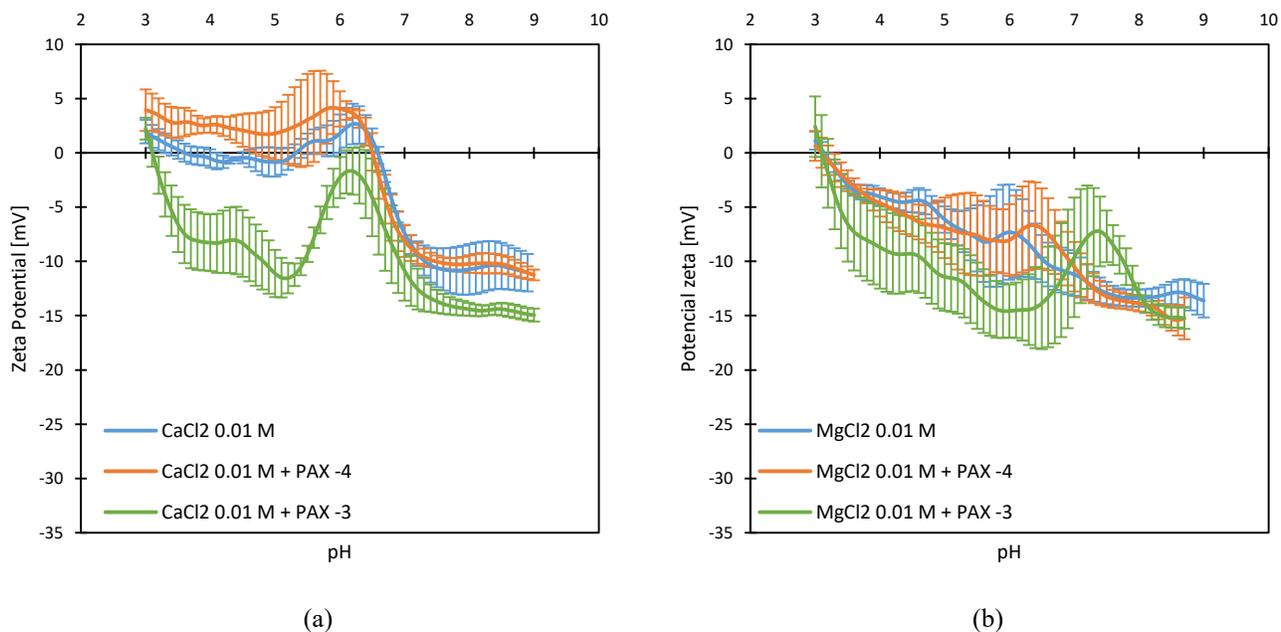


Figura 5.17 Potencial zeta de pirita en función de pH en presencia de sales divalentes a concentración fija para distintas concentraciones de amil xantato de potasio (PAX). (a) Ca^{2+} , (b) Mg^{2+} . Elaboración propia.

La Figura 5.18 muestra los diagramas de especies de Ca^{2+} y Mg^{2+} generados a partir de información sobre los equilibrios termodinámicos obtenida de la referencia [69]. A pH 10 y más altos, y concentraciones de catión divalente $> 0.01 \text{ M}$, precipitan hidróxidos del catión, estos precipitados se depositan de manera aleatoria sobre la pirita cambiando su característica eléctrica superficial. Si la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} es suficientemente alta, los precipitados hidrofílicos de Ca y Mg pudieran contribuir en determinar el potencial superficial de la pirita, el que sería distinto al de la pirita nativa. La Figura 5.18 muestra que a pH 8.5 y concentración 0.01 M de Ca^{2+} el sistema estaría en el límite para la aparición de núcleos de $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$, se espera que debido a la baja concentración estos núcleos no afecten significativamente el potencial zeta. A pH < 8.5 no se esperan precipitados de hidróxidos de cationes alcalinotérreos divalentes, en este caso la preocupación es la aparición de hidróxidos de hierro. Durante la titulación se pudiera esperar que algunas especies sólidas una vez formadas, por la dinámica de la prueba experimental pudieran permanecer a pH a los que el diagrama de la Figura 5.18 no las considera. Esta posibilidad debe tenerse muy presente a la hora de analizar la curva de potencial zeta versus pH.

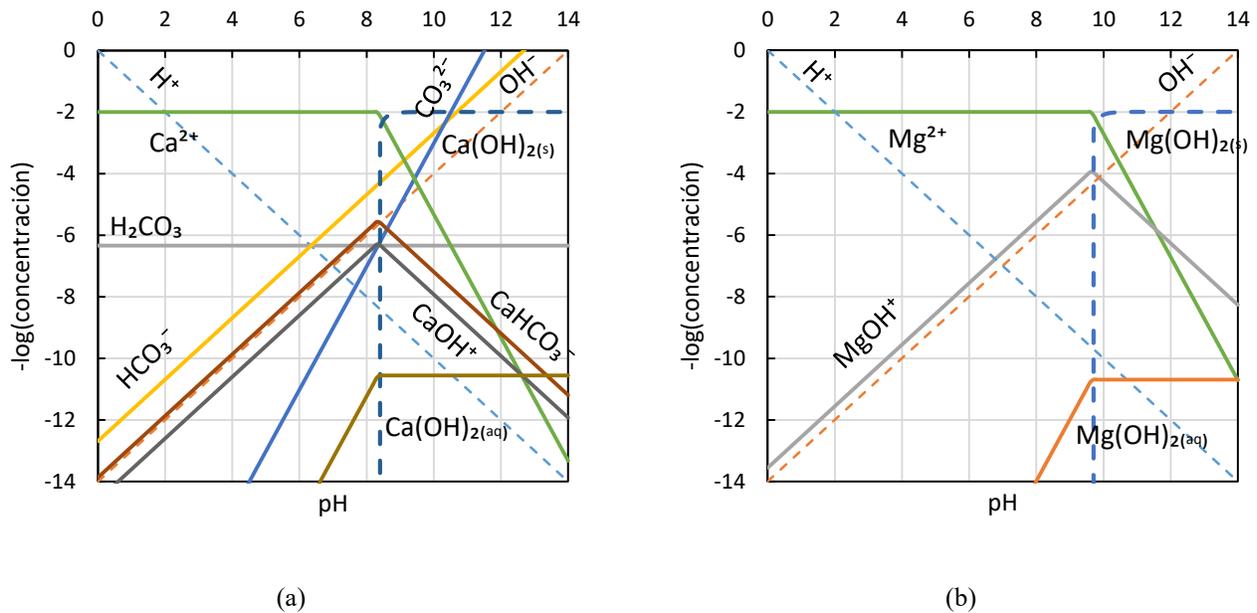


Figura 5.18 Diagrama de especies para sales de calcio (a) y magnesio (b) a 25 C, a una concentración de 0.01 M. [69].

La Figura 5.17 muestra el efecto de agregar el colector PAX a una suspensión de pirita acondicionada con cationes alcalinotérreos divalentes, Ca^{2+} y Mg^{2+} , a una concentración baja de 0.01 M de sal. En particular a pH 8.5, con mínima o nula formación de hidróxidos, el potencial zeta en presencia de Ca^{2+} y dosis de PAX 10^{-4} M aumenta en valor absoluto comparado con el potencial zeta en presencia de sal solamente. Este resultado es muy interesante porque si se formaran y depositaran hidróxidos de Ca se esperaría que la magnitud del potencial zeta disminuyera. Bajo las mismas condiciones anteriores pero en presencia de Mg^{2+} , la Figura 5.17 muestra que el aumento de la magnitud del potencial zeta a pH 8.5 es casi imperceptible, pero claramente el potencial zeta no disminuye en magnitud. Que la magnitud del potencial zeta a pH alrededor 8.5 no disminuya drásticamente sugiere fuertemente que la precipitación de hidróxidos a 0.01 M de catión divalente es nula o insignificante.

Entonces, a pH menor 8.5 ¿qué hace que la magnitud del potencial zeta aumente? La explicación puede ser trivial. Los cationes divalentes forman una alfombra sobre la pirita, con ello disminuyen la magnitud del potencial zeta, sin embargo cuando se agrega PAX la dinámica del sistema cambia radicalmente. Los sitios aniónicos de PAX son hidrofílicos, forman puentes hidrógeno con el agua, es decir, se hidratan. Lo mismo ocurre con el catión divalente, se hidrata fuertemente y prácticamente no renuevan sus capas de agua. Existe la regla de oro de “similares adsorben similares”, que especulamos rige en este sistema también (aunque se origina en óxidos minerales), así los cationes divalentes se interesan más por los aniones de PAX que por la pirita, eventualmente

PAX le roba cationes a la pirita y con ello se liberan cargas aniónicas que contribuyen a aumentar la magnitud del potencial zeta negativo. En presencia de Mg^{2+} el efecto no es tan marcado, la explicación radica en el mismo catión que es más constructor de estructura del agua (*maker*) que el Ca^{2+} , por lo que aumenta la viscosidad del agua disminuyendo la difusión de cationes y de PAX.



Bibliografía

- [1] B. Wang, Y. Peng, *The effect of saline water on mineral flotation – A critical review*, Miner. Eng. 66–68 (2014) 13–24.
- [2] S. Castro, J.S. Laskowski, *Froth Flotation in Saline Water*, KONA Powder Part. J. 29 (2011) 4–15.
- [3] E.T. Pecina, A. Uribe, F. Nava, J.A. Finch, *The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems*, Miner. Eng. 19 (2006) 172–179.
- [4] Z. Ekmekçi, H. Demirel, *Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite*, Int. J. Miner. Process. 52 (1997) 31–48.
- [5] S.A. Landero, *Efecto del agua de mar sobre la flotación de minerales sulfurados de cobre*, Universidad de Concepción, 2010.
- [6] I.N. Levine, *Fisicoquímica*, in: McGraw-Hill, 2004, 2004: p. 432.
- [7] G.W. Castellan, *Physical Chemistry*, in: 3rd ed., Pearson Custom, 2000: p. 288.
- [8] L.R. White, *On deviations from Young's equation*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 73 (1977) 390.
- [9] J. Leja, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, 2da ed., Plenum, 2004.
- [10] F.M. Fowkes, *Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heats of Immersion*, in: 1964: pp. 99–111.
- [11] C. van Oss, R. Good, *ON THE MECHANISM OF "HYDROPHOBIC" INTERACTIONS*, J. Dispers. Sci. Technol. 9 (1988) 355–362.
- [12] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *Influence of ethyl xanthate on the wettability and surface free energy of synthetic chalcocite*, Powder Technol. 95 (1998) 234–239.
- [13] A. Raichur, X. Wang, B. Parekh, *Estimation of surface free energy of pyrites by contact angle measurements*, Miner. Eng. 14 (2001) 65–75.
- [14] H.S. Frank, W.-Y. Wen, *Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure*, Discuss. Faraday Soc. 24 (1957) 133.
- [15] M. Hancer, M.S. Celik, J.D. Miller, *The Significance of Interfacial Water Structure in Soluble Salt Flotation Systems*, J. Colloid Interface Sci. 235 (2001) 150–161.
- [16] Y. Hu, W. Sun, D. Wang, *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*, 2009.
- [17] J. Miller, R. Du Plessis, D. Kotylar, X. Zhu, G. Simmons, *The low-potential hydrophobic state of pyrite in amyl xanthate flotation with nitrogen*, Int. J. Miner. Process. 67 (2002) 1–15.
- [18] A.P. Chandra, A.R. Gerson, *A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite*, Adv. Colloid Interface Sci. 145 (2009) 97–110.
- [19] B. V Derjaguin, S.S. Dukhin, N.N. Rulyov, *Kinetic Theory of Flotation of Small Particles*, in: Surf. Colloid Sci., Springer US, Boston, MA, 1984: pp. 71–113.
- [20] R. Woods, *Oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation*, J. Phys. Chem. 75 (1971) 354–362.
- [21] M. Maillot, J.-L. Cecile, R. Bloise, *Stability of ethylxanthate ion in neutral and weakly acidic media. Part 1: Influence of pH*, Int. J. Miner. Process. 13 (1984) 193–210.
- [22] G. Sparrow, A. Pomianowski, J. Leja, *Soluble Copper Xanthate Complexes*, Sep. Sci. 12 (1977) 87–102.

- [23] N. Sheikh, J. Leja, *Mössbauer Spectroscopy of Fe Xanthates*, Sep. Sci. 12 (1977) 529–540.
- [24] A. Kleppe, A. Jephcoat, *High-pressure Raman spectroscopic studies of FeS₂ pyrite*, Mineral. Mag. 68 (2004) 433–441.
- [25] R. Murphy, D. Strongin, *Surface reactivity of pyrite and related sulfides*, Surf. Sci. Rep. 64 (2009) 1–45.
- [26] L. Valdivieso, A.L. Sánchez, S. Song, *On the cathodic reaction coupled with the oxidation of xanthates at the pyrite/aqueous solution interface*, Int. J. Miner. Process. 77 (2005) 154–164.
- [27] M.C. Fuerstenau, G.J. Jameson, R.H. Yoon, *Froth Flotation: A Century of Innovation*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2007. <https://books.google.cl/books?id=8zpjAhBVIC0C>.
- [28] H.H. Haung, J.D. Miller, *Kinetics and thermochemistry of amyl xanthate adsorption by pyrite and marcasite*, Int. J. Miner. Process. 5 (1978) 241–266.
- [29] R. Smart, J. Amarantidis, W. Skinner, C. Prestidge, L. La Vanier, S. Grano, *Surface Analytical Studies of Oxidation and Collector Adsorption in Sulfide Mineral Flotation*, in: K. Wandelt, S. Thurgate (Eds.), Solid—Liquid Interfaces SE - 1, Springer Berlin Heidelberg, 2003: pp. 3–62.
- [30] V.A. López, E.C. Ojeda, S. Song, B.I. Lázaro, M.I. González, *Adsorption of isopropyl xanthate ions onto arsenopyrite and its effect on flotation*, Int. J. Miner. Process. 69 (2003) 175–184.
- [31] R. Mermillod-blondin, M. Kongolo, P. De Donato, M. Benzaazoua, O. Barrès, B. Bussière, et al., *Pyrite flotation with xanthate under alkaline conditions - application to environmental desulfurization*, (2005).
- [32] P. de Donato, C. Mustin, R. Benoit, R. Erre, *Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite*, Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 81–93.
- [33] D. Fornasiero, V. Eijt, J. Ralston, *An electrokinetic study of pyrite oxidation*, Colloids and Surfaces. 62 (1992) 63–73.
- [34] X. Wang, K. Eric Forsberg, *Mechanisms of pyrite flotation with xanthates*, Int. J. Miner. Process. 33 (1991) 275–290.
- [35] G.A. Parks, *The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems*, Chem. Rev. 65 (1965) 177–198.
- [36] L. Veki, *The use of seawater as process water in concentration plant and the effects on the flotation performance of Cu-Mo ore*, University of OULU, 2013.
- [37] J.F. Anthoni, *The chemical composition of seawater*, (2006). <http://www.seafriends.org.nz/oceano/seawater.htm> (Accedido August 3, 2015).
- [38] J.S. Laskowski, S. Castro, O. Ramos, *Effect of seawater main components on frothability in the flotation of Cu-Mo sulfide ore*, Physicochem. Probl. Miner. Process. 50 (2013) 17–29.
- [39] G. Marrucci, *A theory of coalescence*, Chem. Eng. Sci. 24 (1969) 975–985.
- [40] C. Li, P. Somasundaran, *Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions—Effect of magnesium*, J. Colloid Interface Sci. 146 (1991) 215–218.
- [41] J. Jin, J.D. Miller, L.X. Dang, C.D. Wick, *Effect of surface oxidation on interfacial water structure at a pyrite (100) surface as studied by molecular dynamics simulation*, Int. J. Miner. Process. 139 (2015) 64–76.
- [42] J. Zhang, W. Zhang, *An Atomic Force Microscopy Study of the Adsorption of Collectors on Chalcopyrite*, Microsc. Adv. Sci. Res. Educ. (2014).
- [43] M. Farquhar, P. Wincott, R. Wogelius, D. Vaughan, *Electrochemical oxidation of the chalcopyrite surface: an XPS and AFM study in solution at pH 4*, Appl. Surf. Sci. 218 (2003) 34–43.

- [44] N.. Janetski, S.. Woodburn, R. Woods, *An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression*, Int. J. Miner. Process. 4 (1977) 227–239.
- [45] M.C. Fuerstenau, M.C. Kuhn, D.A. Elgillani, *The Role of Dixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite*, Trans. Soc. Min. Eng. (1968) 148–156.
- [46] T.. Healy, M.S. Moignard, *A review of electrokinetic studies of metal sulphides*, in: F. MC (Ed.), Gaudin Meml. Vol. SME/AIME, New York, 1976: p. 275.
- [47] J.O. Leppinen, *FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals*, Int. J. Miner. Process. 30 (1990) 245–263.
- [48] M. Montalti, D. Fornasiero, J. Ralston, *Ultraviolet-visible spectroscopic study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite*, J. Colloid Interface Sci. 143 (1991) 440–450.
- [49] R.S.C. Smart, *Surface layers in base metal sulphide flotation*, Miner. Eng. 4 (1991) 891–909.
- [50] P.E., Richardson, *Surface chemistry of sulphide flotation*, in: C. and Hall (Ed.), Miner. Surfaces, Chapman and Hall, 1995: pp. 261–302.
- [51] L.K. Shannon, W.J. Trahar, *The role of collector in sulfide ore flotation*, in: Somasundaran (Ed.), Adv. Miner. Process. a Half-Century Prog. Appl. Theory to Pract. Proc. a Symp. Honor. Nathaniel Arbiter His 75th Birthd., Soc of Mining Engineers of AIME, 1986: pp. 408–425.
- [52] R.S.C. Smart, J. Amarantidis, W.M. Skinner, C.A. Prestidge, L. La Vanier, S.R. Grano, *Surface Analytical Studies of Oxidation and Collector Adsorption in Sulfide Mineral Flotation*, in: 1998: pp. 553–583.
- [53] S. He, D. Fornasiero, W. Skinner, *Correlation between copper-activated pyrite flotation and surface species: Effect of pulp oxidation potential*, Miner. Eng. 18 (2005) 1208–1213.
- [54] S. He, *Depression of pyrite in flotation of copper ores*, Ian Wark Research Institute University of South Australia, 2006.
- [55] A.P. Chandra, A.R. Gerson, *The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective*, Surf. Sci. Rep. 65 (2010) 293–315.
- [56] Y. Zhang, Z. Cao, Y. Cao, C. Sun, *FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces*, J. Mol. Struct. 1048 (2013) 434–440.
- [57] S.R. Rao, *Xanthates and Related Compounds*, Dekker, New York, 1971.
- [58] E.. Todd, D.. Sherman, J.. Purton, *Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy*, Geochim. Cosmochim. Acta. 67 (2003) 881–893.
- [59] A.N. Buckley, R. Woods, *The surface oxidation of pyrite*, Appl. Surf. Sci. 27 (1987) 437–452.
- [60] C.M. Eggleston, M.F. Hochella, *Scanning tunneling microscopy of sulfide surfaces*, Geochim. Cosmochim. Acta. 54 (1990) 1511–1517.
- [61] T.W. Healy, M.S. Moignard, *Flotation*, A.M. Gaudi, AIME, New York, 1976.
- [62] Q. Zhang, Z. Xu, V. Bozkurt, J.A. Finch, *Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite*, Int. J. Miner. Process. 52 (1997) 187–201.
- [63] J.D. Miller, R. Kappes, G.L. Simmons, K.M. LeVier, *Pyrite activation in amyl xanthate flotation with nitrogen*, Miner. Eng. 19 (2006) 659–665.
- [64] M.C. Fuerstenau, C.A. Natalie, R.M. Rowe, *Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1*, Int. J. Miner. Process. 29 (1990) 89–98.
- [65] G. V. Franks, *Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction*, J. Colloid Interface Sci. 249 (2002) 44–51.

- [66] R.I. Jeldres, P.G. Toledo, F. Concha, A.D. Stickland, S.P. Usher, P.J. Scales, *Impact of seawater salts on the viscoelastic behavior of flocculated mineral suspensions*, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 461 (2014) 295–302.
- [67] Y. Marcus, *Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking*, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1346–1370.
- [68] M.A. Walters, J. Barad, A. Sireci, J.A. Golen, A.L. Rheingold, *Xanthate sulfur as a hydrogen bond acceptor: the free xanthate anion and ligand sulfur in nickel tris ethylxanthate*, *Inorganica Chim. Acta.* 358 (2005) 633–640.
- [69] T. Hirajima, G.P.W. Suyantara, O. Ichikawa, A.M. Elmahdy, H. Miki, K. Sasaki, *Effect of Mg²⁺ and Ca²⁺ as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite*, *Miner. Eng.* 96–97 (2016) 83–93.
- [70] Y. Peng, S. Grano, D. Fornasiero, J. Ralston, *Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite*, *Int. J. Miner. Process.* 69 (2003) 87–100.
- [71] Z. Zaroual, M. Azzi, N. Saib, E. Chainet, *Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent*, *J. Hazard. Mat.* B131 (2006) 73-78.
- [72] M. Kosmulski, E. Maczka, E. Jartych, J.B. Rosenholm, *Synthesis and characterization of goethite and goethite–hematite composite: experimental study and literature survey*, *Adv. Colloid Interfac.* 103 (2003) 57-76



6 Anexos

6.1. Muestras minerales

Muestras de alto grado de pirita provenientes de una mina en Perú (Wardscience). Este mineral se utiliza en dos formatos, como obleas pulidas de tamaño no más grande que una moneda de bajo valor (8 mm de diámetro) y como material pulverizado a un tamaño de partícula menor a 44 μm , tamizado a malla 325. Se realizan análisis de difracción y fluorescencia de rayos x sobre este material en los laboratorios de Geología Económica Aplicada G.E.A de la Universidad de Concepción.

En difracción de rayos x no se observan otras fases minerales además de la pirita, y de acuerdo al análisis técnico ésta se encuentra en una pureza superior al 98%, Figura 6.1. Un análisis semi-cuantitativo mediante fluorescencia de rayos x, Figura 6.2, entrega los resultados que se muestran en la Tabla 6.1. Así, se cuenta con una pirita con un contenido de azufre de 54 % y de hierro de 44%, comparando esto de buena manera con los valores de referencia de pirita [55,56,70].

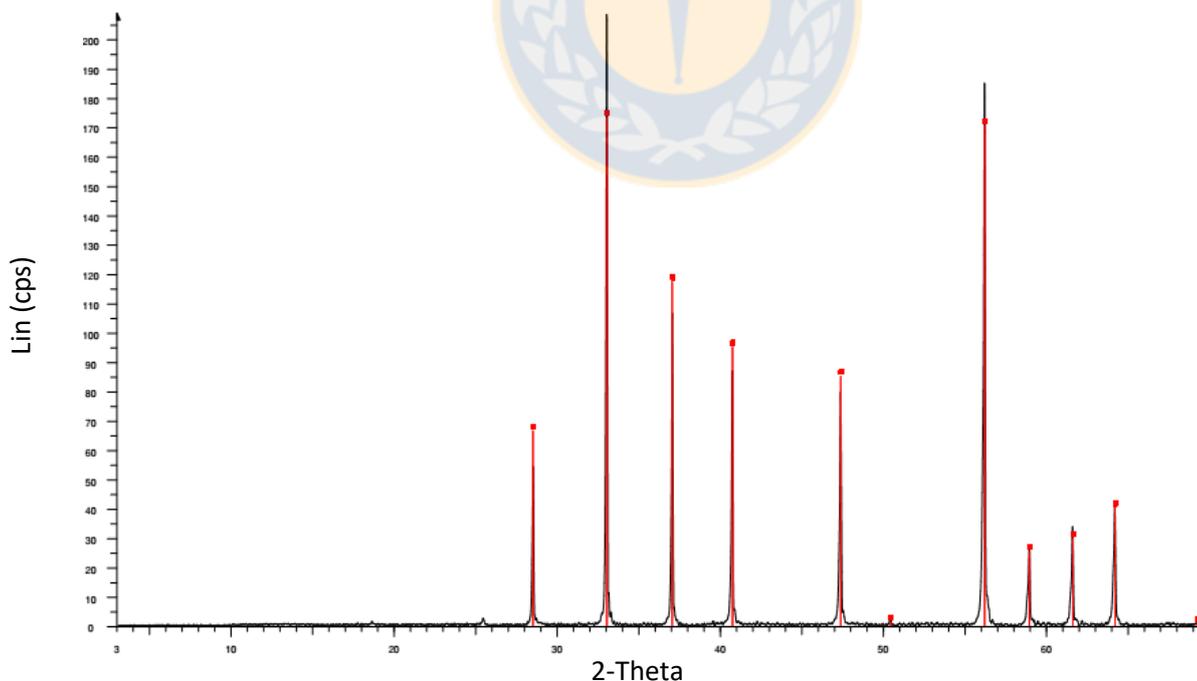


Figura 6.1 Comparación de intensidad de muestra pirita con modelo de pirita estándar en XRD. Elaboración propia.

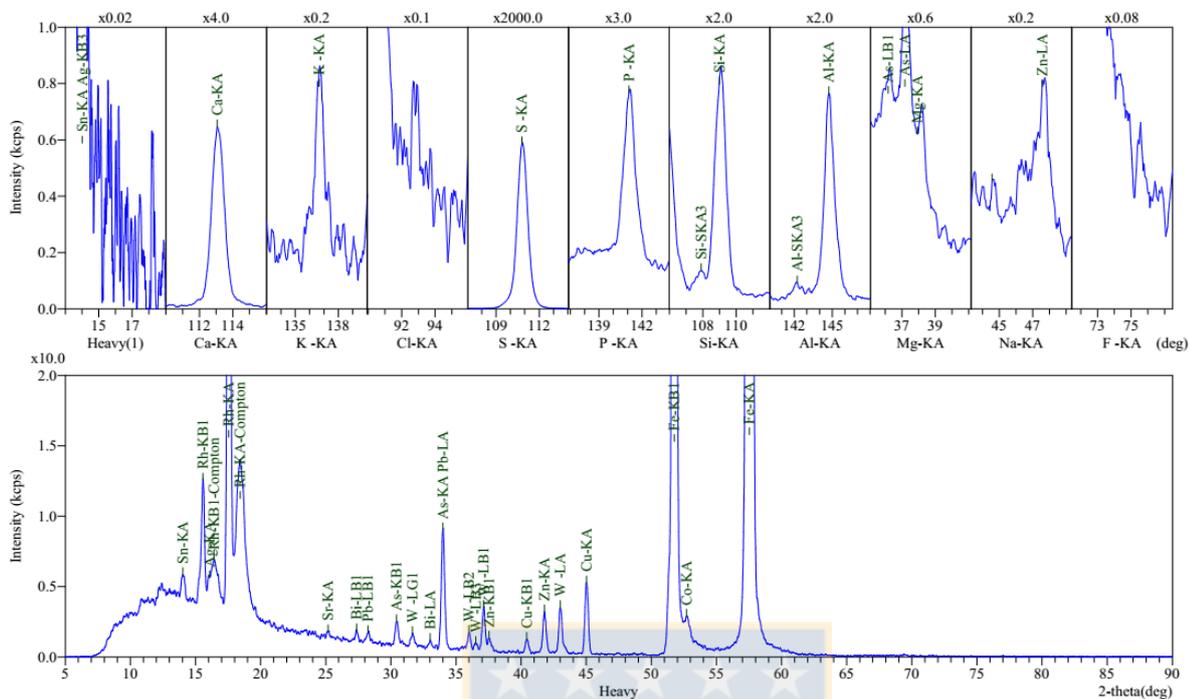


Figura 6.2 Resultados fluorescencia de rayos-x. Elaboración propia.

Tabla 6.1 Resultados de análisis elemental semicuantitativo de pirita, base de cálculo sin considerar trazas. Elaboración propia.

PIRITA	% (peso)	PIRITA	% (peso)
Na2O	-	Co2O3	*
Mg	0.06	Cu	0.21
Al2O3	0.24	Zn	0.08
SiO2	0.24	As	0.15
P	0.07	SrO	*
S	54.22	SnO2	*
Cl	*	WO3	*
K2O	*	PbO	*
Ca	0.40	Bi2O3	*
Cr2O3	-	Ag2O	-
Fe	44.32	Suma	100%

*Trazas

6.2. Análisis granulométrico

La caracterización de la distribución del tamaño de partículas se realizó en el Laboratorio de Análisis de Europa-Latinoamérica (EULA) de la Universidad de Concepción. Se hicieron cuatro ensayos consecutivos sobre la misma muestra con separación previa de partículas utilizando ultrasonido en el equipo Mastersizer 3000. Los resultados se muestran en las Figuras 6.3 a 6.6.

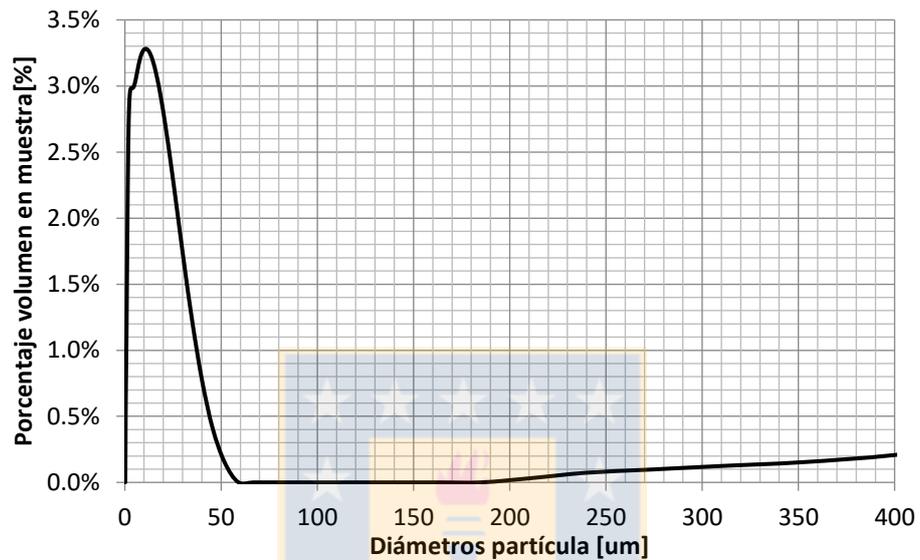


Figura 6.3 Análisis granulométrico mastersizer 3000, primer ensayo. Elaboración propia.

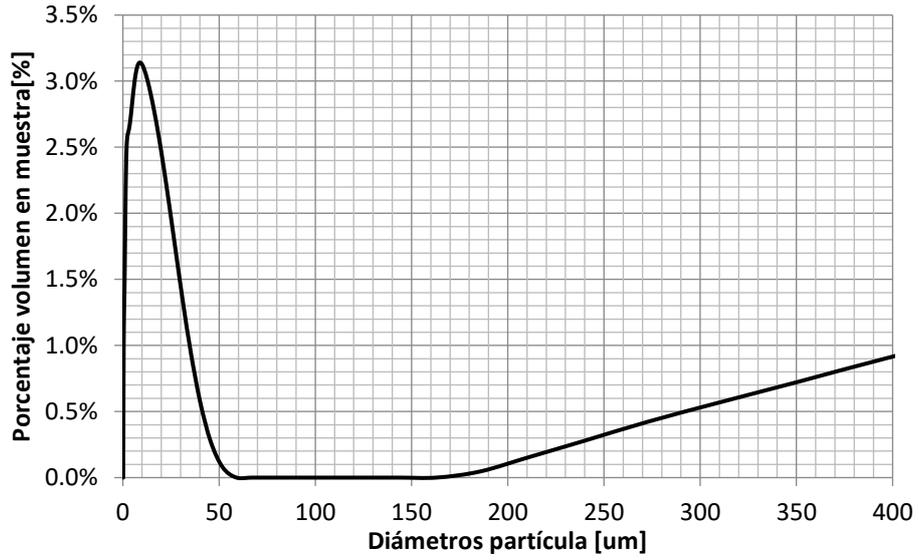


Figura 6.4 Análisis granulométrico mastersizer 3000, segundo ensayo. Elaboración propia.

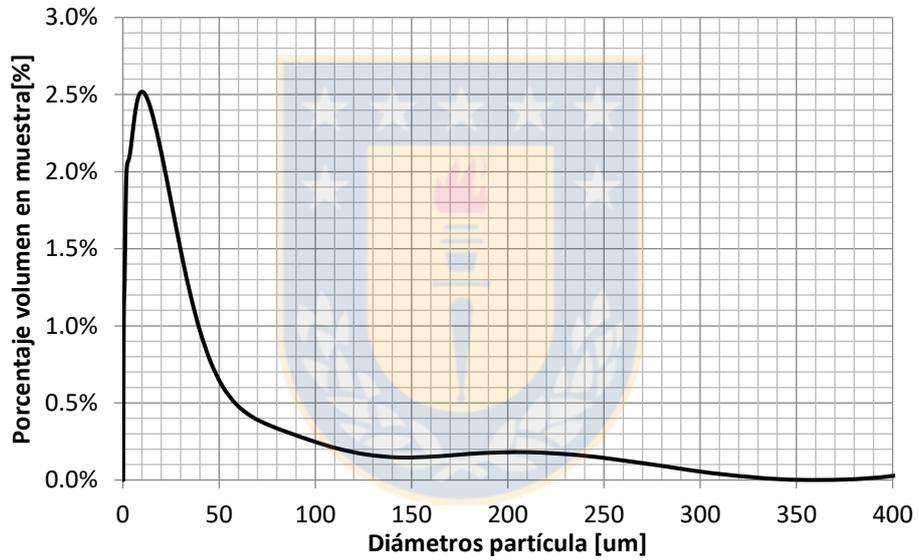


Figura 6.5 Análisis granulométrico mastersizer 3000, tercer ensayo. Elaboración propia.

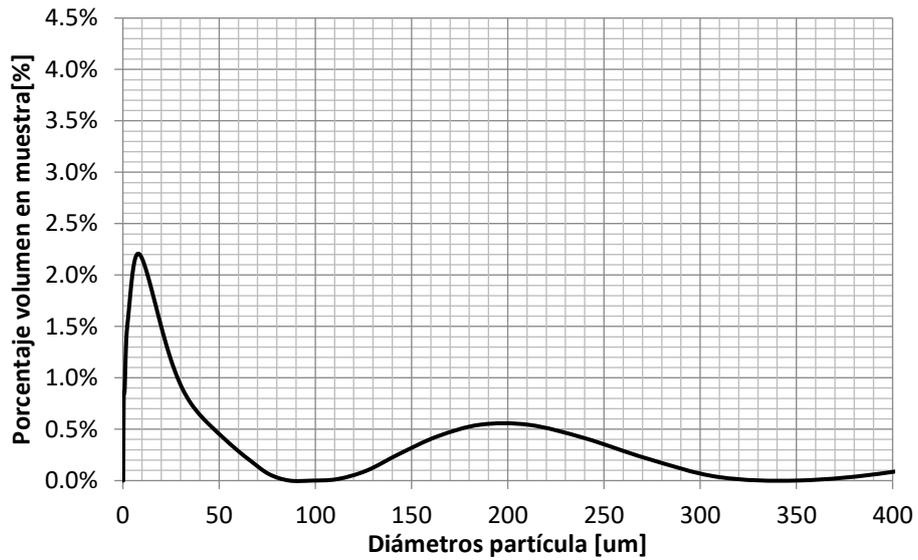


Figura 6.6 Análisis granulométrico mastersizer 3000, cuarto ensayo. Elaboración propia.

Los resultados de las Figuras 6.3 a 6.6 se muestran de esta manera, en vez de su promedio, para mostrar el hecho de que, la pirita pulverizada con el tiempo se aglomera. Teniendo tamaños de partículas distintos a los del tamiz utilizado, punto que podría analizarse en trabajos futuros.

En tabla Tabla 6.2 se muestran los resultados de parámetros estadísticos sobre la muestra de pirita ocupada.

Tabla 6.2 parámetros granulométricos de ensayos sobre pirita malla 325. Elaboración propia.

Percentil	ensayo 1	ensayo 2	ensayo 3	ensayo 4
	μm	μm	μm	μm
Dx (10)	1.31	0.89	0.95	1.29
Dx (50)	8.04	7.28	11.30	23.19

6.3. Análisis topográfico

El análisis topográfico se realizó utilizando el programa de uso libre Gwyddion versión 2.48. La obtención de las imágenes de microscopía de fuerza atómica es a través del programa *NanoScope* versión 5, el cual maneja las medidas hechas por el equipo “Dimension 3100”. Estas imágenes son corregidas y limpiadas de defectos mediante el programa Gwyddion, se nivela la imagen, se alinea las filas de datos, se corrigen los defectos horizontales y se nivela la data general a través de la sustracción de plano medio. Se corrigen y remueven los datos no pertenecientes a la medida utilizando las funciones de marcar datos aparte y corrección fractal, con lo que se nivelan los datos a los del resto de la imagen. En Figura 6.7 se muestra un ejemplo práctico de un caso extremo de lo descrito, partiendo de la imagen inicial hasta la final.

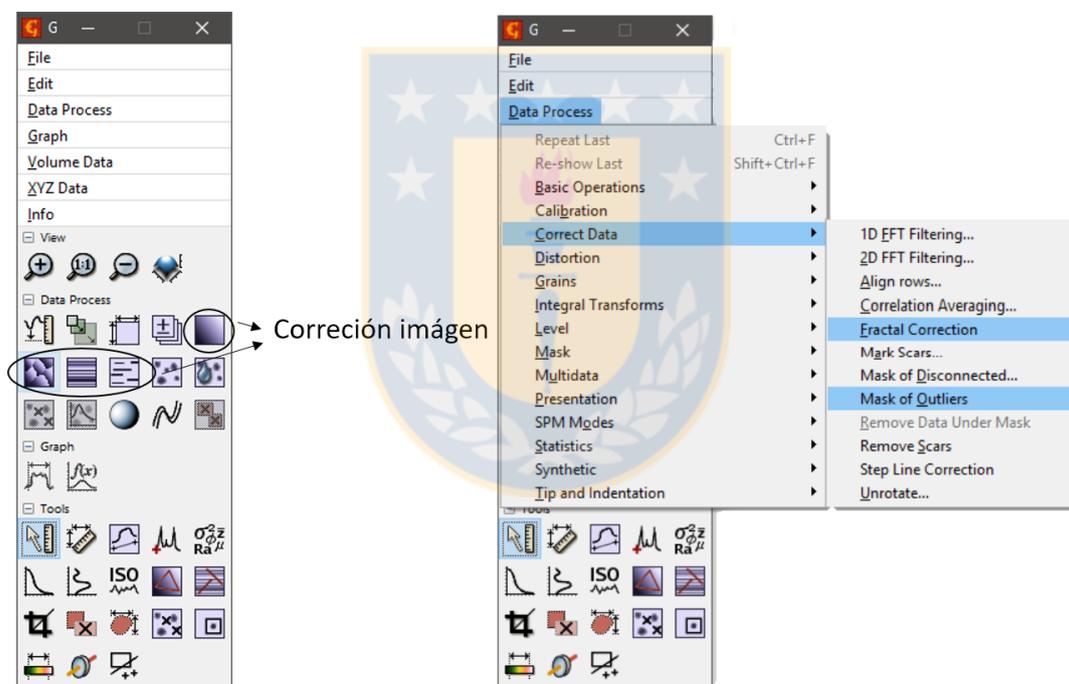


Figura 6.7 corrección básica de imagen de microscopía de fuerza atómica. Elaboración propia.

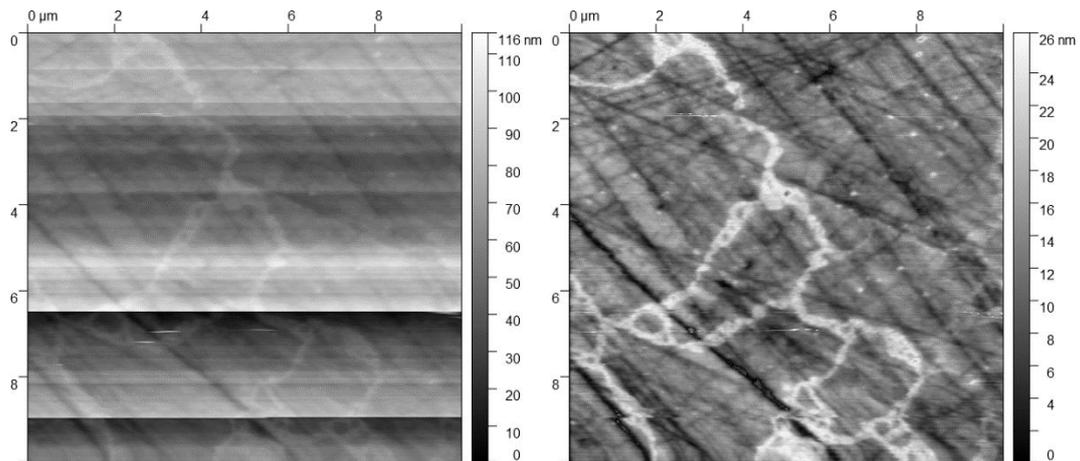


Figura 6.8 Resultado visual de corrección de imagen utilizando algoritmos propios del programa Gwyddion. Elaboración propia.

El análisis es un tanto distinto ya que aquí entra en juego el criterio del usuario. Aquí se decide qué área seleccionar de acuerdo a distintos criterios, tal como, altura, pendiente o curvatura. Utilizando la figura anterior se pueden seleccionar las zonas “oxidadas” o de adsorbato de la manera que se muestra en Figura 6.9

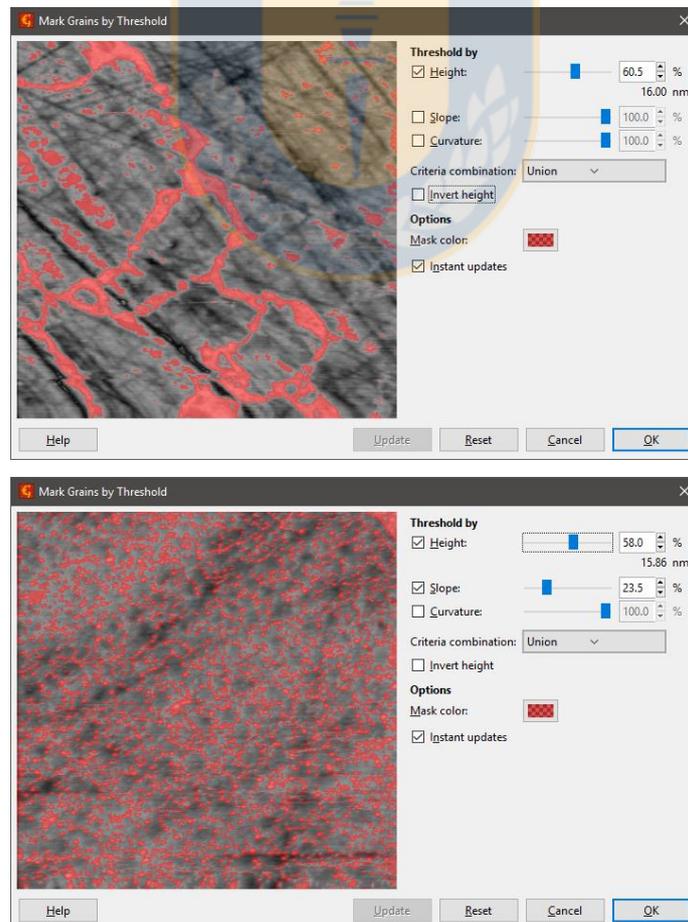


Figura 6.9 Selección de zonas de análisis mediadas por el usuario. Elaboración propia.

Ya teniendo las zonas seleccionadas se realizan análisis específicos sobre áreas de interés, así como también, la obtención de distintas medidas estadísticas, perfiles y perfiles promedios.

6.4. Cálculo desviación estándar y curva promedio

El cálculo de desviación estándar se llevó a cabo mediante el programa de programación-matemático Matlab, calculando la desviación estándar de potencial zeta para cada *set* de experimentos. Ya que se trabaja con datos discretos. Calcular la desviación estándar para un punto en específico para los distintos ensayos experimentales puede no ser posible, por eso, en cada curva obtenida se realiza una interpolación por *splines* cúbico minimizando la distancia entre la curva y los puntos con un factor de suavidad $p=0.01$. La curva promedio se obtiene de la interpolación de los datos de las curvas obtenidas, mínimo 3, utilizando el mismo procedimiento, con lo que se logra tener una tendencia general del conjunto de datos. En forma práctica, el cálculo del promedio se realiza como sigue

Promedio.m

```
function D=potz(xx,p) %xx set de datos en columnas 1, pH, columna 2, potencial zeta
pH=xx(:,1);
Zp=xx(:,2);
c1=csaps(pH,Zp,p); %interpolación por splines cúbicos, factor de suavizado p
fnplt(c1,'-r');
hold on;
plot(pH,Zp,'o');
x=2:0.1:11.5;
y=fnval(2:0.1:11.5,c1);
D=zeros(2500,6);
xn=length(x);
yn=length(y);
pHn=length(pH);
Zpn=length(Zp);
D(:,1)=[x';zeros(2500-xn,1)];
D(:,2)=[y';zeros(2500-yn,1)];
D(:,4)=[pH;zeros(2500-pHn,1)];
D(:,5)=[Zp;zeros(2500-Zpn,1)];
%D=[x';y';pH,Zp];
```

Con lo que se obtiene una curva promedio de potencial zeta considerando la gran cantidad de datos obtenidos por *streaming potential*, antes, eliminando los datos fuera de tendencia. Un ejemplo se muestra en la Figura 6.10

El cálculo de desviación estándar se hace utilizando la fórmula con la corrección de la ecuación de Bessel, ecuación 7.1 ya que se utiliza una pequeña población de datos, de 3 a 6 mediciones de barrido de pH.

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (7.1)$$

Lo que expresando en código es

Desviacion.m

```
function s1=des(xx,x1,p)
s1=zeros(100,1);
pH=xx(:,1); Zp=xx(:,2); c1=csaps(pH,Zp,p); y1=fival(2:0.1:11.5,c1);
pH1=x1(:,1); Zp1=x1(:,2); c11=csaps(pH1,Zp1,p); y11=fival(2:0.1:11.5,c11);
pH2=x1(:,3); Zp2=x1(:,4); c12=csaps(pH2,Zp2,p); y12=fival(2:0.1:11.5,c12);
pH3=x1(:,5); Zp3=x1(:,6); c13=csaps(pH3,Zp3,p); y13=fival(2:0.1:11.5,c13);
pH4=x1(:,7); Zp4=x1(:,8); c14=csaps(pH4,Zp4,p); y14=fival(2:0.1:11.5,c14);
pH5=x1(:,9); Zp5=x1(:,10); c15=csaps(pH5,Zp5,p); y15=fival(2:0.1:11.5,c15);
%pH6=x1(:,11); Zp6=x1(:,12); c16=csaps(pH6,Zp6,p); y16=fival(2:0.1:11.5,c16);

for i=1:96
    s1(i)=(1/4)*((y11(1,i)-y1(1,i))^2+(y12(1,i)-y1(1,i))^2+(y13(1,i)-y1(1,i))^2+(y14(1,i)-y1(1,i))^2+(y15(1,i)-y1(1,i))^2)^0.5;
    %+(y13(1,i)-y1(1,i))^2;
    %+(y14(1,i)-y1(1,i))^2;
    %+(y15(1,i)-y1(1,i))^2;
    %+(y16(1,i)-y1(1,i))^2;
end
s1;
```

Código que se modifica según la cantidad de set de datos con los que se cuente, éste particularmente considera un set de 5 mediciones de potencial zeta en función de pH.

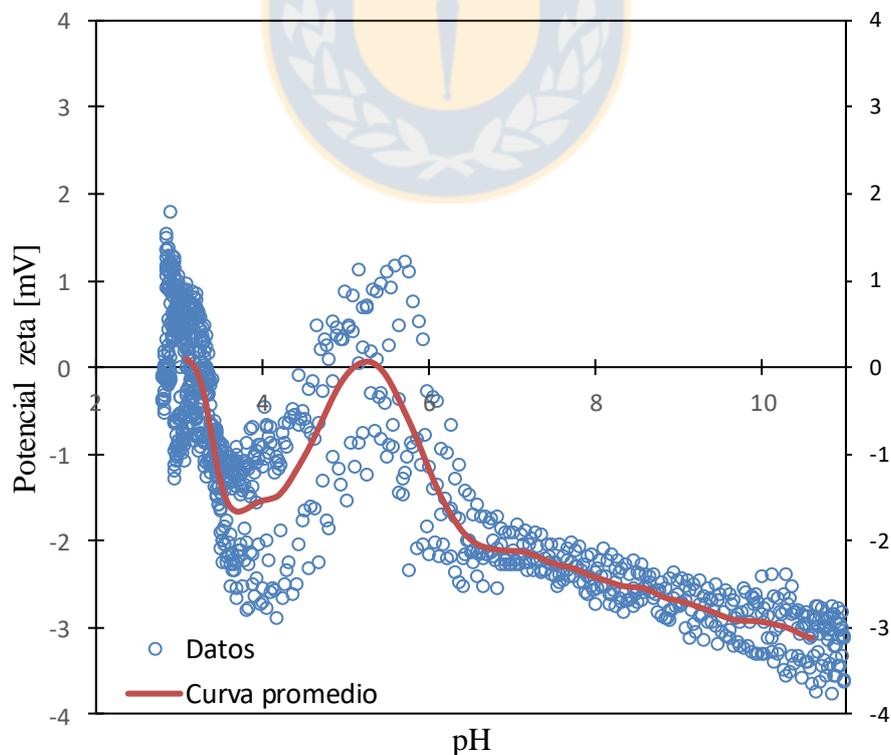


Figura 6.10 Curva promedio a partir de un set de 5 mediciones de potencial zeta. Elaboración propia.

Y su correspondiente desviación estándar se presenta en Figura 6.11.

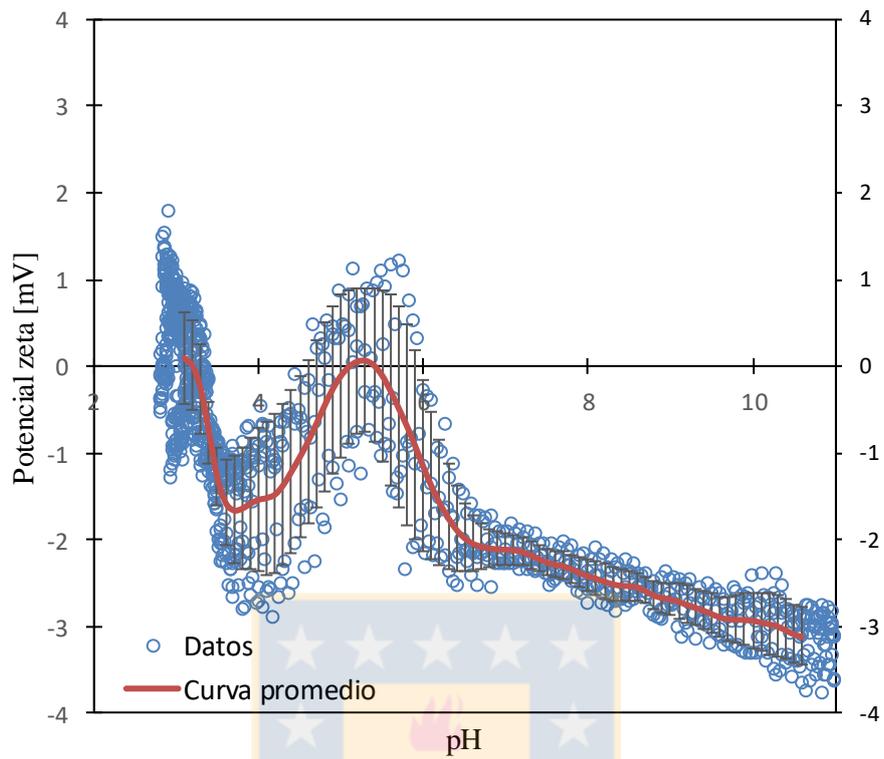


Figura 6.11 adición de desviación estándar a curva promedio de 5 mediciones de potencial zeta. Elaboración propia.