

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesor Patrocinante

Leopoldo Gutiérrez

**ESTUDIO DE LA FLOTABILIDAD DE ENARGITA EN
AGUA DESTILADA, AGUA DE MAR E IONES
MODIFICANDO PH Y POTENCIAL ELECTROQUÍMICO**

FRANCISCO ALARCÓN GARRIDO

Informe de Memoria de Título

para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Abril 2018

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue estudiar el comportamiento de la enargita en el proceso de flotación utilizando agua de mar, agua convencional y agua con iones, y al mismo tiempo comparar los resultados para distintos pH y potencial de pulpa (E_h). El estudio se llevó a cabo realizando pruebas de micro flotación.

Los resultados indicaron que en agua destilada la enargita tenía pobre flotabilidad natural y que respondió bien a la flotación cuando fue inducida por el colector PAX, alcanzando recuperaciones del orden del 90%. En agua de mar, la flotabilidad natural disminuyó respecto a agua destilada, mientras que en presencia de colector la tendencia se mantuvo similar para $\text{pH} < 10$, sin embargo, a un $\text{pH} > 10$ se observó una fuerte caída en la recuperación causada por la presencia de iones del agua de mar que forman especies del tipo hidrox-complejos y precipitados coloidales hidrofílicos. Los cationes divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} fueron los iones que más impactaron en la recuperación.

Se encontró una fuerte dependencia de la recuperación de enargita con el potencial de la pulpa. A pH 9 y 11 en agua destilada la recuperación alcanzó un máximo y disminuyó hacia los extremos reductor y oxidante. Fenómenos de oxidación de xantato a dixantógeno y formación de productos de oxidación hidrofílicos en la superficie de la enargita explicaron la tendencia encontrada.

Resultados similares a los de agua destilada se obtuvieron en agua de mar a pH 9 modificando el potencial. A pH 11 en agua de mar la recuperación fue menor al 30% en todo el rango de E_h , en contraste a lo que se observó en agua destilada. La evidencia de estos estudios sugirió que el descenso en la flotabilidad en agua de mar, además de la formación de hidrox-complejos y precipitados de Mg^{2+} y Ca^{2+} , se produjo por la formación de compuestos de arsénico originados en la interacción entre la superficie y los iones presentes en el agua de mar. Pruebas con calcopirita en agua de mar y modificando potencial permitieron establecer que el comportamiento entre ambos sulfuros es similar, pero no idéntico.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo General	2
1.2 Objetivos Específicos.....	2
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Principios de flotación	3
2.2 Reactivos de flotación	4
2.2.1 Espumantes.....	4
2.2.2 Colectores	4
2.3 Aspectos generales de la flotación de sulfuros	5
2.3.1 Adsorción de xantatos	5
2.3.2 Electroquímica de minerales sulfurados	6
2.3.3 Flotación de minerales en ausencia de colector	7
2.3.4 Flotación de minerales sulfurados inducida por colector.....	9
2.4 Enargita	9
2.4.1 Propiedades superficiales.....	10
2.4.2 Diagramas de Pourbaix	11
2.4.3 Estudios de potencial zeta.....	13
2.4.4 Investigaciones electroquímicas	15
2.4.5 Mediciones de ángulo de contacto	17
2.5 Flotación de enargita.....	18
2.5.1 Flotación selectiva de enargita	23
2.6 Agua de mar en flotación	28
2.6.1 Efecto de iones en flotación de sulfuros	29
2.6.2 Química del agua de mar.....	30
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Muestras y reactivos.....	32
3.2 Equipos y procedimiento.....	34
3.2.1 Pruebas de micro-flotación	34
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
4.1 Micro-flotación en agua convencional.....	37
4.2 Micro-flotación en agua de mar	39
4.3 Micro-flotación en agua con iones.....	41

4.4 Micro-flotación en agua convencional modificando potencial..... 43

4.5 Micro-flotación en agua de mar modificando potencial 47

4.6 Micro-flotación de calcopirita en agua de mar 50

5. CONCLUSIONES..... 54

6. RECOMENDACIONES..... 56

7. BIBLIOGRAFÍA..... 57



ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Representación proceso de flotación (Gutiérrez, 2017)	3
Figura 2. Adhesión del colector a la superficie del mineral (Yianatos, 2005).....	5
Figura 3. Diagrama E_h/pH para calcopirita y azufre (Hu et al., 2009)	8
Figura 4. Diagrama E_h/pH para el sistema cobre/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión de 1 bar (Kantar, 2002)	12
Figura 5. Diagrama E_h/pH para el sistema arsénico/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión de 1 bar (Kantar, 2002).....	12
Figura 6. Diagrama E_h/pH para el sistema azufre/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión de 1 bar (Kantar, 2002)	13
Figura 7. Potencial zeta de la enargita como en función del pH en 0.001 M KCl y 0.001 M NaNO ₃ como electrolito de soporte (Castro y Baltierra, 2005)	14
Figura 8. Curva de polarización cíclica de enargita y calcopirita a pH 10 (Guo y Yen, 2005)	16
Figura 9. Efecto del potencial aplicado en el ángulo de contacto de enargita y calcopirita a pH 10 en presencia de 7x10 ⁻⁴ M de PAX (Guo y Yen, 2005)	18
Figura 10. Recuperación de enargita como función de la concentración de colectores tiólicos a pH 10.5 (6 ppm) (Castro et al., 2003)	18
Figura 11. recuperación de enargita en función del pH en ausencia y presencia de peróxido de hidrógeno (Kantar, 2002)	19
Figura 12. Recuperación de enargita a diferentes potenciales redox a pH 2 (izquierda) y pH 10 (derecha) en ausencia de colector. (Kantar, 2002)	20
Figura 13. Recuperación de enargita en función del potencial de la solución a pH 10.5 en presencia de etil xantato (Kantar, 2002).....	21
Figura 14. Recuperación de enargita a pH 10.5 en presencia de 6 mg/L de MIBC y diferentes colectores tiólicos después de un pre-tratamiento con peróxido de hidrógeno (Castro et al., 2003).....	22
Figura 15. Recuperación de enargita a PH 10.5 en presencia de 6 mg/L de MIBC y diferentes colectores tiólicos después de un pre-tratamiento con sulfito de sodio (Castro et al., 2003).....	22
Figura 16. Recuperación de minerales sulfurados después de aplicar un pre-tratamiento oxidante (Castro et al., 2003).....	23

Figura 17. Efecto del potencial de la pulpa en la flotabilidad de enargita y calcopirita a pH 10 con colector (izquierda) y sin colector (derecha) (Guo y Yen, 2005)	25
Figura 18. Recuperación de minerales de pirita y enargita a pH 8 (izquierda) y pH 11 (derecha) en función del potencial de la pulpa (Senior, 2006)	25
Figura 19. Recuperación de minerales de calcocita y enargita a pH 11 (izquierda) y, cuprita y enargita a pH 11 (derecha) en función del potencial de la pulpa (Senior, 2006)	26
Figura 20. Recuperación de minerales de calcopirita y enargita a pH 8 en función del potencial de la pulpa (Senior, 2006)	26
Figura 21. Recuperación en función del potencial, curva oxigenada (derecha) y atmósfera inerte (izquierda) a pH 11.5 (Menacho et al., 1993)	27
Figura 22. Diagrama de formación de especies de calcio (Li, 1991)	31
Figura 23. Diagrama de formación de especies de magnesio (Li, 1991)	31
Figura 24. Muestras de enargita	32
Figura 25. Molienda seca en mortero	33
Figura 26. Acondicionamiento previo a pruebas de micro-flotación	34
Figura 27. Celda de micro-flotación	36
Figura 28. Recuperación de enargita en función del pH, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: Agua destilada, 20 ppm MIBC	37
Figura 29. Recuperación de enargita respecto al pH, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: Agua de mar, 20 ppm MIBC	39
Figura 30. Recuperación de enargita en función del pH, en soluciones de iones calcio, magnesio, sodio y potasio. Condiciones: 25 ppm PAX, 20 MIBC, concentración de iones correspondiente a la de agua de mar	42
Figura 31. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua destilada, 20 ppm MIBC, pH 9	43
Figura 32. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua destilada, 20 ppm MIBC, pH 11	44
Figura 33. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 9	48
Figura 34. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 11	49

Figura 35. Recuperación de calcopirita respecto al potencial de pulpa, en usencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 9.....	51
Figura 36. Recuperación de calcopirita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 11	52



ÍNDICE TABLAS

Tabla 1.	Principales características de la enargita (Safarzadeh et al., 2014).....	10
Tabla 2.	Iones disueltos en agua de mar (Castro y Huber, 2003).....	29



NOMENCLATURA

MIBC: Metil isobutil carbinol

PAX: amil xantato de potacio

SCE: Electrodo de calomel saturado

SHE: Electrodo estándar de hidrógeno



1. INTRODUCCIÓN

El arsénico es uno de los contaminantes inorgánicos más peligrosos, tanto para el medio ambiente como para la salud de las personas, se puede encontrar naturalmente en forma elemental, pero es más común asociarlo a minerales sulfurados. En los minerales de cobre de importancia industrial, el arsénico se encuentra comúnmente en forma de enargita.

La minería chilena actual presenta varios desafíos, la disminución de las leyes de cobre en los yacimientos, una legislación ambiental cada vez más restrictiva y la presencia de elementos contaminantes en los procesos productivos son algunas de las problemáticas. Es en este contexto, que el arsénico representa un foco necesario de atención, pues muchas de las problemáticas futuras serán debido a este elemento.

Las emisiones de arsénico deben ser capturadas y dispuestas de forma segura. Las fundiciones actualmente tienen que cumplir con las regulaciones ambientales y ser más selectivas en la eliminación del arsénico, pues se aplican importantes penalizaciones por los niveles excesivos contenidos en los concentrados.

Existirían significantes ventajas económicas si se lograra la separación de arsénico en etapas tempranas del proceso, pero no se tienen reportes de procesos industriales demostrados a escala comercial que permitan la separación factible de arsénico.

Los principales minerales de arsénico contienen alrededor de 50% de cobre, por lo que tienden a flotar de forma similar a otros sulfuros de cobre, reportándose de esta forma en los concentrados finales. Comparado a otros minerales sulfurados, existe información limitada en la flotación de enargita y métodos para alcanzar una separación efectiva desde concentrados sulfurados de cobre y arsénico. Es por ello que el estudio de la flotación selectiva de minerales sulfurados de cobre a través de métodos no convencionales, como control del potencial de la pulpa, podría representar un método factible de separación.

Además, la escasez de agua dulce ha impulsado la búsqueda de nuevas fuentes alternativas de agua, entre las cuales el agua de mar ha demostrado ser una de las más atractivas. Por lo tanto, interesa estudiar la flotabilidad de minerales sulfurados en agua de mar.

1.1 Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es evaluar la flotación de enargita en agua con distinta carga iónica, como agua de mar, agua destilada y soluciones con los principales iones presentes en el agua de mar, para distintos parámetros de acondicionamiento de pulpa.

1.2 Objetivos Específicos

Evaluar mediante pruebas de micro-flotación la flotación de enargita en agua destilada, agua de mar y agua con iones específicos presentes en agua salina, en presencia y ausencia de colector, a distintos pH en medio alcalino.

Evaluar mediante pruebas de micro-flotación la flotación de enargita en agua destilada, agua de mar y agua con iones específicos presentes en agua salina, en presencia y ausencia de colector, a distintos potenciales de pulpa en medio alcalino.



2. ANTECEDENTES

2.1 Principios de flotación

La flotación es un proceso industrial usado para separar o concentrar minerales valiosos de minerales de poco interés. Es el resultado de muchos procesos fisicoquímicos que ocurren en las interfases y depende de la probabilidad de adhesión entre las partículas y burbujas, la cual es determinada por la hidrofobicidad del mineral. Gran parte de los minerales no posee hidrofobicidad natural, entonces se hace necesario adicionar reactivos que modifiquen las propiedades superficiales, en este caso se habla de flotación inducida por colector. La flotación es una técnica de concentración que aprovecha la diferencia entre las propiedades superficiales e interfaciales del mineral, o especie de valor, y la ganga. Las burbujas de aire transportan los sólidos de interés hacia una zona de colección y son recuperados como concentrado, mientras que la fracción que no se adhiere a las burbujas son rechazadas y constituyen la cola o relave (Figura 1).

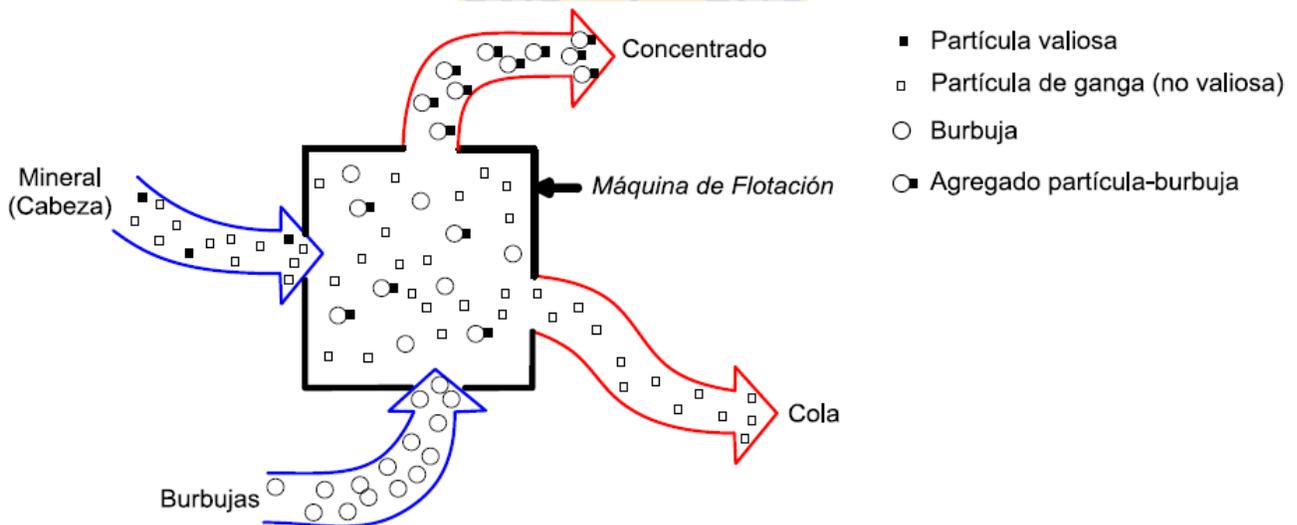


Figura 1. Representación proceso de flotación (Gutiérrez, 2017)

2.2 Reactivos de flotación

Los reactivos comúnmente usados en la flotación son el colector, para la captura selectiva de los minerales al flotar, el espumante para reducir el tamaño de burbujas y generar una espuma estable y, el regulador de pH, que generalmente es cal. Además, existen reactivos depresantes, cuya función es prevenir que los colectores interactúen con los minerales; y activadores, que acondicionan la superficie del mineral para que ocurra la adsorción efectiva del colector. La adición de reactivos se hace de acuerdo con los tonelajes y flujos de alimentación.

2.2.1 Espumantes

Los espumantes son agentes tenso-activos utilizados ampliamente en el proceso de flotación. Tienen como función disminuir la tensión superficial del agua para generar burbujas pequeñas y así aumentar el área de contacto burbuja-partícula, generar una espuma estable y reducir el tiempo de inducción. Poseen una estructura heteropolar, la cual permite que se adsorban en la interfase agua/gas, en donde la cadena hidrocarbonada (sección no polar) se orienta hacia el lado del gas y el grupo polar hacia el lado del agua.

2.2.2 Colectores

Son compuestos orgánicos cuyo anión o catión tiene una estructura integrada por una parte polar y otra apolar. La parte polar del ion se adsorbe en la superficie del mineral. Por otra parte, la apolar, constituida por una cadena de hidrocarburos, queda orientada hacia la fase acuosa, dando el carácter hidrofóbico al mineral (Figura 2). El largo de la cadena de hidrocarburos está asociado a la mayor o menor repelencia al agua, la parte que se adhiere dará la fuerza y selectividad. Esto explica la diferencia de comportamiento entre los colectores.

Los colectores se dividen en dos grupos, colectores no ionizables y los ionizables. Estos últimos tienen una parte polar hidrofílica y otra apolar hidrofóbica. Respecto a la zona polar, existen dos tipos de clasificación, aniónicos y catiónicos. Los aniónicos pueden los oxhídricos (carboxílicos, sulfatos, sulfonatos) o tiólicos (xantato, ditiofosfato, tionocarbamato, xantoformiato). Mientras que los catiónicos son originados por grupos

amina. Los xantatos son los colectores más usados en la industria debido a su alta selectividad por los minerales sulfurados.

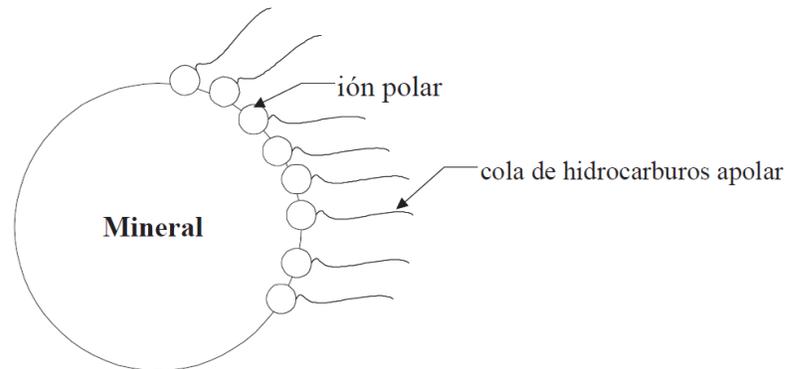


Figura 2. Adhesión del colector a la superficie del mineral (Yianatos, 2005)

2.3 Aspectos generales de la flotación de sulfuros

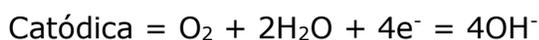
2.3.1 Adsorción de xantatos

En la flotación de sulfuros la adsorción de colectores sulfhídricos es fundamental. Existen dos teorías que explican el mecanismo de adsorción del xantato sobre la superficie del mineral, una de carácter químico y la otra de naturaleza electroquímica (King, 1982).

La teoría química habla de que en medio alcalino la mayoría de los minerales sulfurados sufren oxidación superficial, formándose diversos compuestos oxidados y especies disueltas como, cationes, sulfatos, tiosulfatos, etc. Las especies formadas, posteriormente reaccionan con los iones colectores por medio de un mecanismo de intercambio iónico para formar sales metálicas de menor solubilidad que las especies oxidadas. Las sales o precipitados son hidrofóbicos, por lo cual se genera un recubrimiento que favorece la flotación. Las reacciones requieren de la presencia de oxígeno para llevarse a cabo. Suponiendo que la oxidación del sulfuro forma sulfato, éste reacciona con los iones xantato para formar el xantato metálico.



Según la literatura (King, 1982), el mecanismo más común es de naturaleza electroquímica. Los iones xantato son oxidados a dixantógeno, que es un aceite insoluble altamente hidrofóbico. El dixantógeno se co-adsorbe por medio de fuerzas hidrófobas sobre el compuesto xantato metálico formado sobre la superficie. De esta forma se aumentan los resultados de recuperación de los minerales. Las reacciones que explican lo anterior son las siguientes.



El rol del oxígeno, que es un fuerte aceptor de electrones, se interpreta en el sentido que su adsorción tomaría los electrones libres de las capas superficiales del sulfuro semiconductor, de tal forma que de semiconductor tipo n pasaría a semiconductor tipo p. Cuando las bandas de conducción de un sulfuro semiconductor son electrones en exceso, se habla de semiconductores tipo n (negativos), mientras que, cuando las bandas están representadas por huecos, se tienen semiconductores tipo p (positivos). Así, la adsorción de especies aniónicas, como xantato, estaría favorecida sobre una especie semiconductor tipo p. La oxidación de xantato a dixantógeno se produciría por el paso de un electrón a la red cristalina, debido a la presencia de huecos (ausencia de electrones libres). El dixantógeno, por ser una molécula neutra, permanecería co-adsorbido sobre la película colectora, confiriendo a la superficie una fuerte hidrofobización.

La ausencia de oxígeno no afecta a la enargita por tratarse de un conductor tipo p, por lo que cataliza espontáneamente la formación de dixantógeno sobre su superficie, la calcopirita en cambio es un portador de tipo n, que requiere la presencia de oxígeno para que ocurra la oxidación de xantato a dixantógeno.

2.3.2 Electroquímica de minerales sulfurados

Uno de los factores clave en los sistemas de flotación de sulfuros son las reacciones electroquímicas. Muchos investigadores han estado trabajando en los mecanismos de reacción electroquímica involucrados en la flotación de minerales sulfurados. El estudio electroquímico en flotación considera especies en la superficie del mineral, que se han formado por oxidación anódica y reducción catódica (Woods, 2003). La teoría de

flotación de minerales sulfurados se puede dividir en cinco partes: flotabilidad natural de minerales, pre-oxidación de minerales sulfurados, interacciones reactivo/mineral, propiedades semiconductoras de minerales y, reacciones electroquímicas en la etapa de molienda (Hu et al., 2009).

Varios tipos de electrodos se utilizan para medir los potenciales de oxidación-reducción. Los principales electrodos de detección son de metal noble o electrodos selectivos de iones. El potencial se mide respecto a electrodos de referencia, tales como calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), electrodos de Ag/AgCl , o electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

Se conocen diferentes tipos de potenciales electroquímicos, estos son, potencial de oxidación-reducción (redox), potencial de reposo, potencial reversible, potencial de pulpa (E_h) y potencial estándar (E°) (Rao et al., 2004). Cuando una partícula se dispersa en una solución acuosa, esta desarrolla un potencial a nivel superficial llamado potencial de reposo. El potencial reversible corresponde al valor en el cual una reacción electroquímica cambia su dirección, favoreciendo la formación de reactivos o productos.

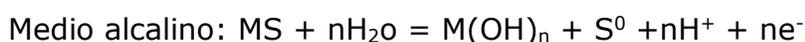
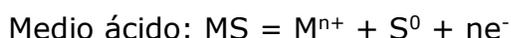
El potencial de pulpa se usa para medir el potencial a través de la interfase mineral/solución, usualmente se mide sumergiendo el electrodo de referencia en la pulpa. Puede controlarse mediante una fuente de energía externa (control directo del potencial) o reactivos. Los reactivos químicos son utilizados para ajustar el potencial de la pulpa ya sea a través de la actividad de oxígeno en la pulpa (cambiando el contenido de oxígeno del gas de flotación) o mediante la adición de agentes oxidantes y reductores adecuados. El potencial de oxidación-reducción o potencial redox es una medida de la tendencia de un par redox a oxidarse o reducirse y, se expresa por la ecuación de Nernst.

2.3.3 Flotación de minerales en ausencia de colector

Es bien sabido que algunos minerales tales como, molibdenita, oropimente y rejalgar poseen hidrofobicidad natural. La posibilidad de poder flotar naturalmente puede ser explicada por la estructura y composición de la superficie de los minerales. Los enlaces de Van der Waals entre los átomos de azufre y la no interacción con moléculas de agua provocan la hidrofobicidad natural. Por otra parte, algunos minerales sulfurados como

la calcopirita y pirita también pueden flotar en ausencia de colector, pero bajo cierto rango de pH y potencial. Un potencial oxidante es generalmente requerido.

La influencia del potencial de la pulpa en la flotación sin colector de minerales sulfurados tales como, calcopirita, calcocita, cuprita, galena, pirita y esfalerita ha sido estudiada por muchos investigadores (Heyes y Trahar, 1984; Woods, 2003; Guo y Yen, 2005). Se ha observado que la oxidación del sulfuro produce azufre elemental, el cual es altamente hidrofóbico. La reacción de oxidación de los sulfuros puede ser representada por los siguientes mecanismos:



De esta forma se puede realizar la flotación sin colector, sin embargo, bajo condiciones altamente oxidantes, sulfato o tiosulfato se pueden formar, lo que causa la pérdida de hidrofobicidad (Rao et al., 2004). En la Figura 3 se muestra el diagrama E_h -pH para calcopirita. Existe un rango de potencial y pH en el cual se favorece la formación de azufre elemental hidrofóbico, induciendo flotabilidad sin la necesidad de adicionar colector.

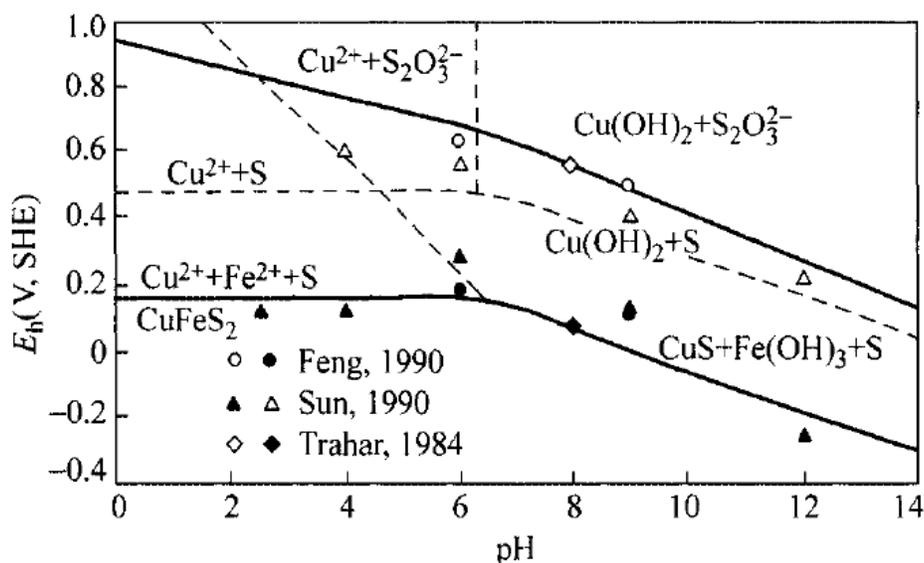


Figura 3. Diagrama E_h /pH para calcopirita y azufre (Hu et al., 2009)

2.3.4 Flotación de minerales sulfurados inducida por colector

La recuperación en flotación depende de la formación de una capa hidrofóbica en la superficie del mineral, este film usualmente se forma a través de la interacción de la superficie con el colector. Los minerales sulfurados flotan bastante bien en presencia de colectores sulfhídricos como el xantato. El mecanismo de flotación ha sido revisado por varios autores (Rao et al., 2004; Woods, 2003) e involucran reacciones electroquímicas.

Reducción catódica de oxígeno: $0.5O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$

Oxidación del xantato: $2X^- = X_2 + 2e^-$

Reacción global: $2X^- + 0.5O_2 + H_2O = X_2 + 2OH^-$

El dixantógeno (X_2) formado se adsorbe químicamente sobre la superficie del mineral generando el recubrimiento hidrofóbico. Un posible mecanismo para pH ácido y básico se exponen a continuación:

$MS + 2X^- = MX_2 + S + 2e^-$

$MS + 2X^- + 3 H_2O = 2MX_2 + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$

2.4 Enargita

El arsénico puede existir en más de 200 minerales, incluyendo arsénico elemental, arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos, arsenitos y sulfosales. Estos minerales no son comunes en el medio ambiente, pero algunos están ampliamente distribuidos en la corteza terrestre, como la arsenopirita ($FeAsS$), que es el mineral de arsénico más abundante. Los principales minerales de cobre y arsénico que a menudo se encuentran en diversas cantidades en los depósitos de cobre son la enargita (Cu_3AsS_4) y la tenantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) (Lattanzi et al., 2008).

La enargita (Cu_3AsS_4) se encuentra principalmente en depósitos de vetas hidrotermales formados a temperaturas moderadas (300-400 °C). La forma de enargita a baja temperatura es luzonita (Cu_3AsS_4) (Lattanzi et al., 2008). La enargita reemplaza a la pirita y bornita en depósitos de pórfidos de cobre. Los depósitos masivos de pirita que contienen enargita son partes esenciales de las partes volcánicas superiores de los

sistemas de pórfidos de cobre, que ocurrieron dentro de zonas de alteración argílica avanzada.

La enargita es un mineral gris negruzco con un brillo metálico, un índice de dureza de Mohs de 3 y una gravedad específica de 4.4 g/cm³. Consiste en un mineral con 48.42% Cu, 19.02% As (en el estado pentavalente) y 32.56% S y actúa como un semiconductor tipo -p debido a un leve exceso estequiométrico de azufre (Lattanzi et al., 2008). Es un complejo mineral de sulfuro de cobre y arsénico que generalmente contiene importantes valores de oro y plata. Además, la enargita puede contener cantidades menores de otros elementos como Hg y Sb. Un resumen de las propiedades más importantes de la enargita se presenta en la Tabla 1.

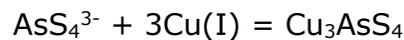
Tabla 1: Principales características de la enargita (Safarzadeh et al., 2014)

Propiedad	Descripción
Fórmula	Cu ₃ AsS ₄
Dureza	3-3.5 Mohs
Densidad	4.4 g/cm ³
Peso molecular	393.8 g/mol
Porcentaje de cobre	48.4
Estructura cristalina	Ortorrómbico
Color	Negro grisáceo a negro hierro
Raya	Negra grisecea
Hábito	Cristales alargados, columnar, masivo
Brillo	Metálico
Propiedades ópticas	Fuerte anisotropía
Punto de fusión	680 °C

2.4.1 Propiedades superficiales

Químicamente, la enargita es un tetratioarseniato de cobre, es decir, un compuesto donde la valencia de los átomos de cobre y arsénico varían entre (I)/(II) y (III)/(V), respectivamente. Las propiedades superficiales de la enargita están sometidas al comportamiento químico de sus componentes y por las condiciones redox del sistema.

Dadas las distintas razones S/O en su superficie, se piensa en un comportamiento superficial anisotrópico (Castro y Hecker, 1997). Se presenta un mayor porcentaje de azufre que de oxígeno sobre la superficie, lo cual favorece el proceso de flotación. Por otra parte, estas distintas razones dan lugar a la formación superficial de compuestos iónicos de arsénico, oxígeno y azufre. Estos compuestos se pueden clasificar de acuerdo con el grado de reemplazo de los átomos de oxígeno por los de azufre en: Monotioarseniato ($\text{AsO}_3\text{S}^{3-}$), ditioarseniato ($\text{AsO}_2\text{S}_2^{3-}$), tritioarseniato (AsOS_3^{3-}), tetratioarseniato (AsS_4^{3-}). Es por lo anterior que la enargita puede ser considerada como un tetratioarseniato de cobre (I):



2.4.2 Diagramas de Pourbaix

Kantar (2002) estudió la química de la enargita y construyó diagramas Eh/pH a 25°C para diferentes sistemas. La entropía y entalpía de formación de enargita usada en su estudio fue de 85.17 kcal/°C y -42.78 kcal/mol. El diagrama Eh/pH para el sistema cobre/agua se muestra en la Figura 4. Este diagrama sugiere que la enargita se oxida a CuS en un amplio rango de pH, mientras que a mayor poder oxidante el CuS es transformado a CuO en condiciones neutrales y alcalinas, y en Cu^{2+} a pH < 4. Para este diagrama, óxido cúprico es considerado como la especie estable en vez de Cu(OH)_2 . El diagrama E_h -pH muestra que, bajo condiciones reductoras, la enargita se puede descomponer a Cu_2S en un amplio rango de pH, particularmente en medio alcalino.

Al observar el diagrama del sistema Cu-S-As- H_2O (Figura 5) se aprecia que la enargita es estable a potenciales más bien reductores que oxidante en una amplia área, hasta aproximadamente pH 10. Al oxidar enargita en medio alcalino se forman probablemente las especies iónicas como HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , pero en ningún caso se formarían óxidos y/o hidróxidos. En cambio, en medio ácido a potenciales muy reductores el arsénico se encuentra en estado elemental y a potenciales oxidantes es probable que se forma trióxido de arsénico, este comportamiento es opuesto a lo observado en otros sulfuros de cobre, los cuales forman una capa de óxido bajo condiciones alcalinas.

En la Figura 6 se observa que azufre elemental es oxidado a sulfato en condiciones alcalinas. Esto implica la reducción de la flotabilidad natural de algunas minerales.

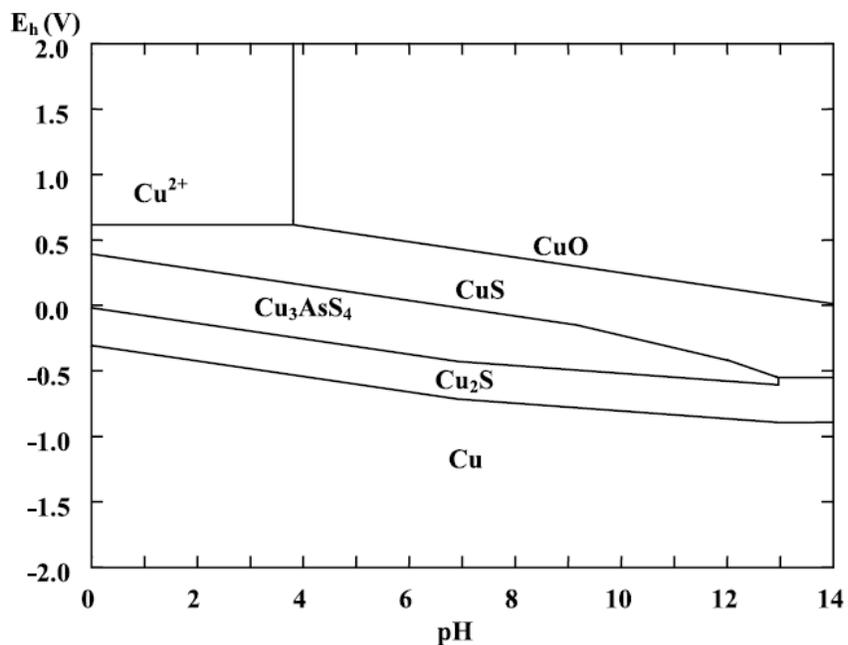


Figura 4. Diagrama E_h /pH para el sistema cobre/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión de 1 bar (Kantar, 2002)

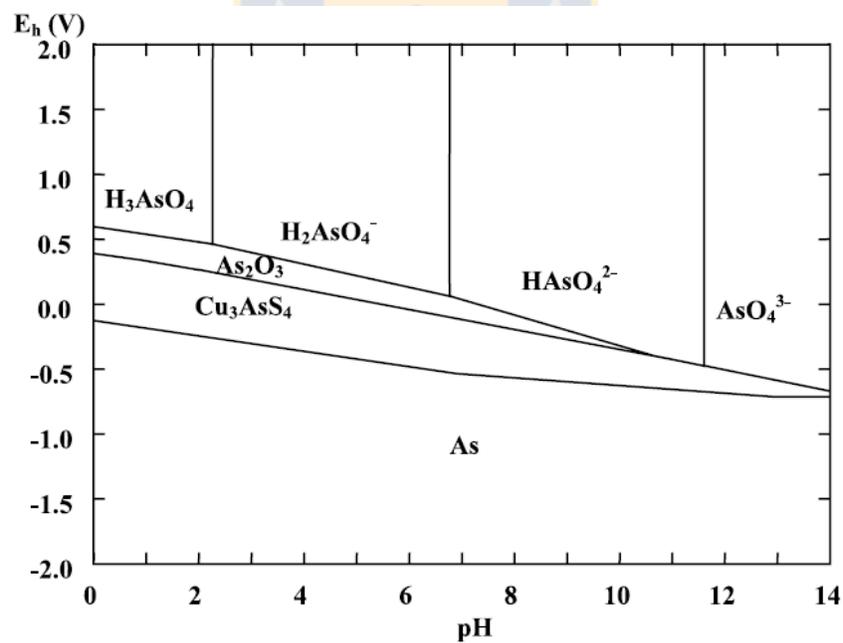


Figura 5. Diagrama E_h /pH para el sistema arsénico/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión de 1 bar (Kantar, 2002)

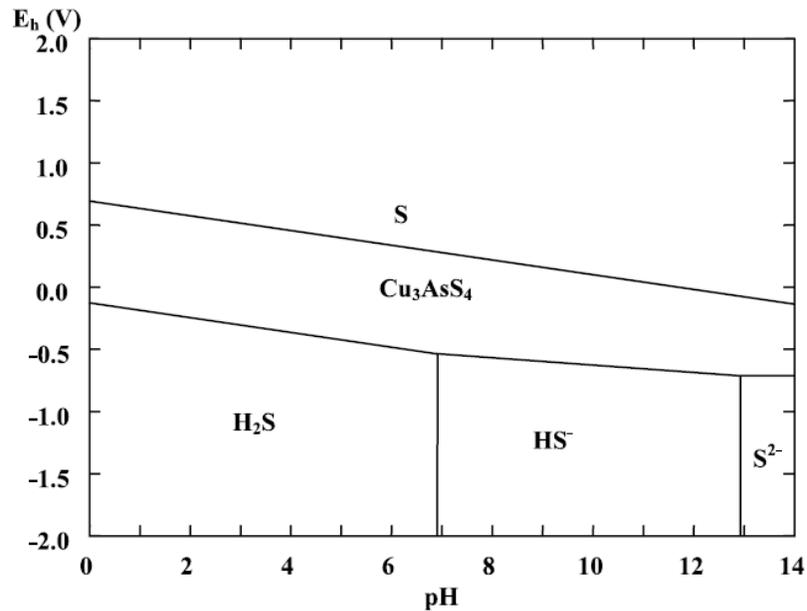


Figura 6. Diagrama E_h/pH para el sistema azufre/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión de 1 bar (Kantar, 2002)

2.4.3 Estudios de potencial zeta

La Figura 7 muestra los resultados del potencial zeta de enargita en función del pH para dos electrolitos de apoyo (Castro y Baltierra, 2005). El potencial zeta es negativo en todo el rango de pH estudiado. Se observa un peak a aproximadamente pH 5.5 y un segundo peak a pH 9.5 y 11 detectados con diferentes electrolitos. Estos peaks son asociados con la química del arsénico y la adsorción de productos de hidrólisis. El caso más simple sólo toma en cuenta el ácido arsénico y sus productos de hidrólisis, sin embargo, la química de los compuestos de As-S-O es más compleja que la simple disociación de los ácidos de arsénico.

Debido a la solubilidad de la enargita, una pequeña cantidad de iones tetra-tioarseniato (AsS_4^{3-}) son liberados a la solución. Por lo tanto, ácidos de tioarsénico y oxo-tioarsénico podrían ser formados y adsorbidos sobre la superficie. Los dos valles producidos a pH 4.5 y 9 apoyan la hipótesis de que se produce adsorción de iones arseniato y sus productos de hidrólisis, pues se estarían generando compuestos más negativos luego de la des-protonación. El incremento en el valor negativo del potencial zeta puede ser interpretado como el incremento en la concentración de aniones adsorbidos.

El incremento local en la potencial zeta luego de un valle está relacionado a la adsorción o precipitación de especies hidroxilo de cobre cargadas positivamente. Bajo condiciones alcalina, la enargita se descompone en CuO y iones hidrolizados derivados del óxido de cobre, entonces, estos iones podrían participar en algunos de los cambios observados en los valores de potencial zeta. Cuando se adicionan iones cuprosos o cúpricos existe una inversión del potencial zeta alcanzando valores positivos en un rango de pH. La adsorción de especies hidroxil-metal particularmente aquellas que forman de iones cationes podrían invertir el signo potencial zeta. Para el caso de la enargita la hidrólisis de compuestos de Cu(II) influye significativamente. Aparentemente las especies catiónicas CuOH^+ y $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ pueden ser adsorbidas sobre la superficie del mineral, aunque a pH más alcalino se forma la especie precipitada de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. En definitiva, la formación y adsorción de complejos catiónicos de hidroxil-cobre explican la inversión del potencial zeta vía mecanismos de hidrólisis, así como la precipitación de una capa de hidróxido de cobre sobre la superficie del mineral.

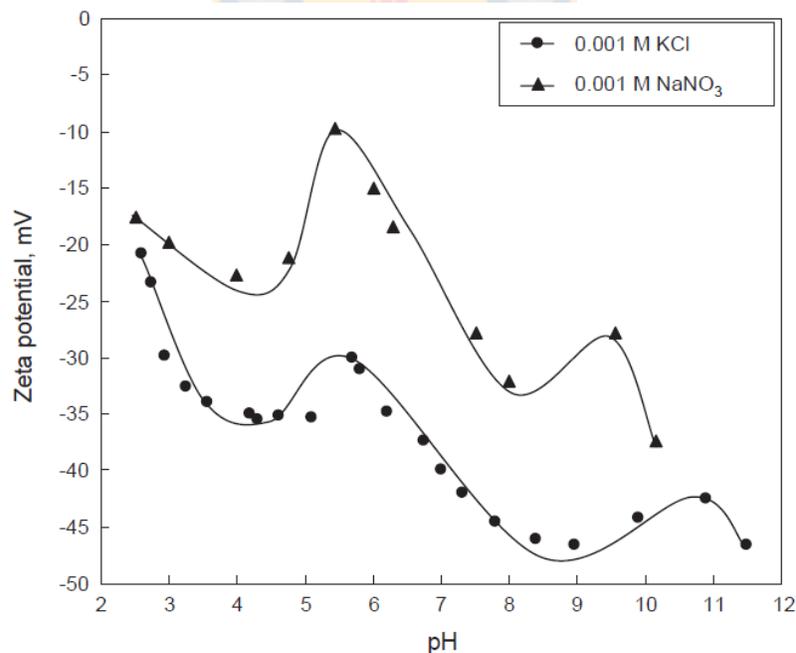


Figura 7. Potencial zeta de la enargita como en función del pH en 0.001 M KCl y 0.001 M NaNO₃ como electrolito de soporte (Castro y Baltierra, 2005)

Fullston et al. (1999) estudiaron la superficie de oxidación de enargita y tennantita por disolución de los minerales y cambios en el potencial zeta bajo diferentes condiciones

oxidantes. Proponen que bajo condiciones de alto pH en un ambiente oxigenado existe hidrólisis del metal en la superficie del mineral seguido por la precipitación de hidróxidos metálicos en la superficie deficiente de metal. Experimentos de XPS hechos por los mismos autores concluyen que los principales productos de oxidación son una capa de óxido/hidróxido de cobre y especies sulfuradas., principalmente As_4S_4 y As_2S_3 .

2.4.4 Investigaciones electroquímicas

En un estudio de la enargita por métodos electroquímicos, Córdova et al. (1997) usaron varias técnicas para entender las reacciones en la superficie de la enargita en soluciones a diferentes pH. Encontraron que en condiciones anódicas los iones Cu^{2+} son liberados a la solución dejando una superficie deficiente de metal donde el azufre y arsénico se mantienen. En condiciones catódicas proponen que se forman especies del tipo S^{2-} resultados de la reducción, y una capa superficial compuesta de As_2S_2 y Cu_2S . Los mismos investigadores realizaron experimentos usando xantato como colector y concluyen que en el rango de potencial donde no se forma el film superficial (condiciones reductoras) el colector no fue adsorbido.

Guo y Yen (2008) establecen que a potenciales oxidantes existe una pasivación de la superficie. Los principales productos de oxidación formados en la superficie del mineral son $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a potenciales menores que 570 mV/SHE. A potenciales sobre 760 mV/SHE azufre elemental es también formado. A potenciales aún mayores, Cu_2O es formado. Velásquez et al. (2000) concluyen que a potenciales sobre 740 mV/SHE existe oxidación completa de la superficie del mineral y formación de CuO , As_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Además, Velásquez et al. (2000) identificaron CuSO_4 y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ como productos de oxidación, pero solo a potenciales más altos que 740 mV/SHE, esto contrasta con lo encontrado por Guo y Yen (2008) quien concluyen que bajo 570 mV/SHE es posible encontrar $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y que a potenciales mayores es formada una capa de CuO . Estos autores no identifican la formación de sulfato de cobre. Por lo tanto, no se tiene claridad total de que especies hidrofílicas son las que realmente se forman en la superficie de la enargita en condiciones de oxidación extrema. Existe una disolución progresiva de cobre hasta alcanzar la concentración necesaria para poder precipitar.

La Figura 8 muestra la comparación de las curvas de polarización cíclica de calcopirita y enargita a pH 10 (Guo y Yen, 2005). La enargita muestra una pasivación cuando el potencial es menor a 0.75 V/SCE. Para potenciales más altos la enargita se comienza a oxidar. Este resultado es relevante, pues se sabe que las características de oxidación de los minerales tienen un impacto significativo en la flotabilidad. En definitiva, la enargita posee una mayor resistencia a la oxidación. La diferencia entre ambos puede ser atribuida a la conductividad eléctrica que posee cada mineral. Calcopirita posee mucho mejor conductividad, lo que podría facilitar la transferencia de carga para la oxidación del mineral.

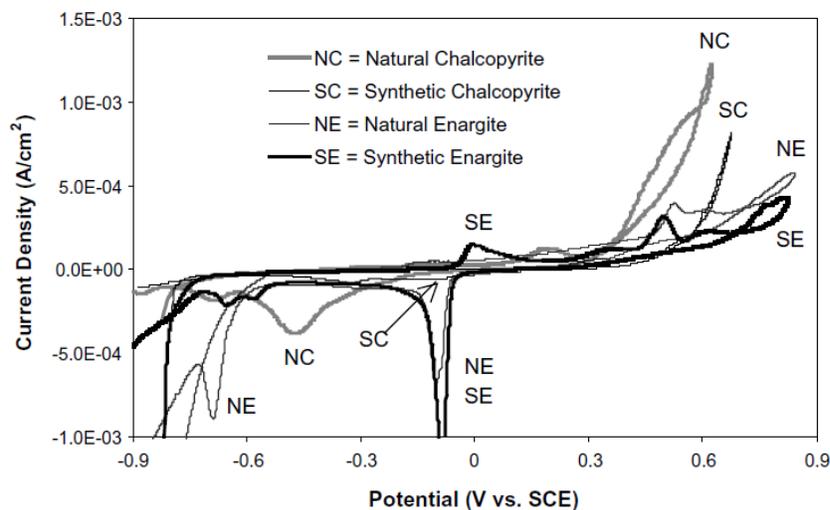


Figura 8. Curva de polarización cíclica de enargita y calcopirita a pH 10 (Guo y Yen, 2005)

Numerosos estudios previos han investigado métodos de separación de arsénico y cobre durante las etapas de flotación de minerales (Bruckard et al., 2010; Senior et al., 2006). Técnicas electroquímicas combinadas con análisis de superficies son métodos útiles para caracterizar la superficie del mineral y proporcionar información valiosa acerca de la reactividad superficial

Estudios de voltametría cíclica han sido llevados a cabo para investigar la química de flotación de la enargita en presencia y ausencia de colector. En el estudio de enargita, calcopirita, y covelina en presencia de xantatos, Castro et al. (2003), encontraron que la oxidación de xantato a dixantógeno era responsable de la flotación de estos minerales. Schuhmann y Pauporte (1996) estudiaron los productos de oxidación de la superficie de

enargita-etilxantato usando voltametría cíclica. Ellos confirmaron la formación de dixantógeno y xantato de cobre monovalente en la superficie del mineral. Respecto a la naturaleza de las especies xantato, resultados de XPS sugieren que los productos de adsorción detectados en la superficie es más probable que sea dixantógeno que xantato cuproso (Plackowski et al., 2014).

La disolución o precipitación de una capa de hidróxido de cobre que cubre la superficie rica en sulfuro y deficiente de metal fue postulada por Fullston et al. (1999). La enargita es un tetra-tioarseniato de Cu(I) y, consecuentemente, las reacciones de superficie involucran iones arseniatos, tioarseniato y oxo-tioarseniatos. Por lo tanto, reacciones de hidrólisis, des-protonación y precipitación son consideradas para entender las propiedades superficiales de la enargita.

2.4.5 Mediciones de ángulo de contacto

Guo y Yen (2005) estudiaron el ángulo de contacto para calcopirita y enargita. La Figura 9 muestra que el ángulo de contacto para un potencial menor a -250 mV/SCE es igual a cero, la cual significa que el mineral es hidrofílico. La superficie se comienza a transformar en hidrofóbica por sobre -200 mV/SCE. El cambio de pH no es significativo en la magnitud del ángulo de contacto. Como lo indican los autores, los productos de oxidación en la superficie de la calcopirita, tales como azufre elemental, contribuyen a la hidrofobicidad de la calcopirita a potenciales moderados, sin embargo, a potenciales mayores, especies hidrofílicas como el ion sulfato, comienzan a aparecer. Además, muestran que la superficie hidrofóbica de la enargita producida luego de la aplicación de condiciones oxidantes no es destruida a potenciales más bajos que 0.75 V/SCE. El aumento del ángulo de contacto en calcopirita a 0.4 V/SCE es debido a la formación de dixantógeno.

Los autores también comparan el ángulo de contacto considerando dos colectores, PAX y SIPX, y establecen que los mejores resultados se dan para el PAX. Adicionalmente, Guo y Yen (2001) encontraron que la formación de dixantógeno coincide con los potenciales en los cuales la superficie llega a ser hidrofóbica.

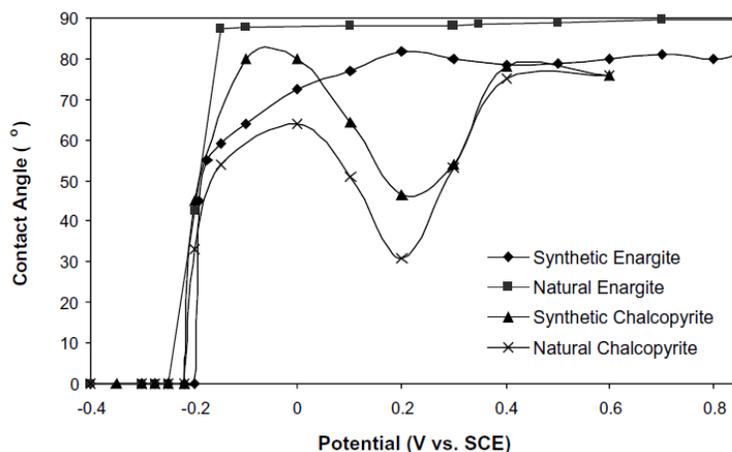


Figura 9. Efecto del potencial aplicado en el ángulo de contacto de enargita y calcopirita a pH 10 en presencia de 7×10^{-4} M de PAX (Guo y Yen, 2005)

2.5 Flotación de enargita

Baltierra (2001) demostró la buena flotabilidad de la enargita con isopropil xantato a pH 9.8. En agua convencional la enargita flota muy bien con colectores tiólicos, particularmente con tionocarbamato y ditiofosfato. La Figura 10 muestra la recuperación de enargita con diferentes colectores a pH 10.5 (Castro et al., 2003). Para el caso del xantato, el mecanismo de flotación de la enargita muestra que en su superficie se forma dixantógeno, que probablemente se adsorbe con xantato cuproso.

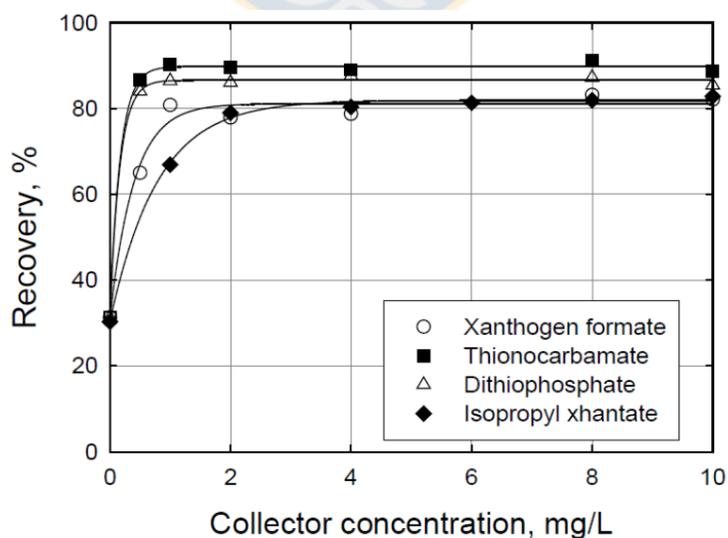


Figura 10. Recuperación de enargita como función de la concentración de colectores tiólicos a pH 10.5 (6 ppm) (Castro et al., 2003)

En otro estudio (Hernández, 2003) también obtuvo los mejores resultados de recuperación cuando un colector del tipo tionocarbamato era usado. Además, demostró que cuando se usa PAX como colector, al incrementar el pH se tiene una disminución en la recuperación debido a que el incremento en el largo de la cadena alquílica disminuye el número de capas de xantato sobre la superficie del mineral al aumentar el pH.

Aparentemente, la enargita no tendría flotabilidad natural, sin embargo, a pH ácido su superficie se oxida formando azufre elemental, dando lugar a un recubrimiento hidrofóbico. Mientras que en medio alcalino se forman óxidos de cobre hidrofílico y tiende a perder algo de flotabilidad. La flotación de enargita en un amplio rango de pH en ausencia de colector fue estudiada por Kantar (2002). La Figura 11 muestra la recuperación de enargita en función del pH en ausencia y presencia de peróxido de hidrógeno. Se aprecia que en la región ácida la adición de H_2O_2 mejora la flotabilidad porque se favorece la formación de S^0 al oxidar el mineral. La recuperación de enargita disminuye gradualmente hacia condiciones más alcalinas, demostrando una fuerte dependencia con el pH. En la zona alcalina, el efecto del peróxido de hidrógeno es contrario al observado en ambiente ácido, esto es, disminuye la recuperación. Este efecto se puede asociar a la formación de especies hidrofílicas como CuO y SO_4^{2-} que son productos de la oxidación de la superficie.

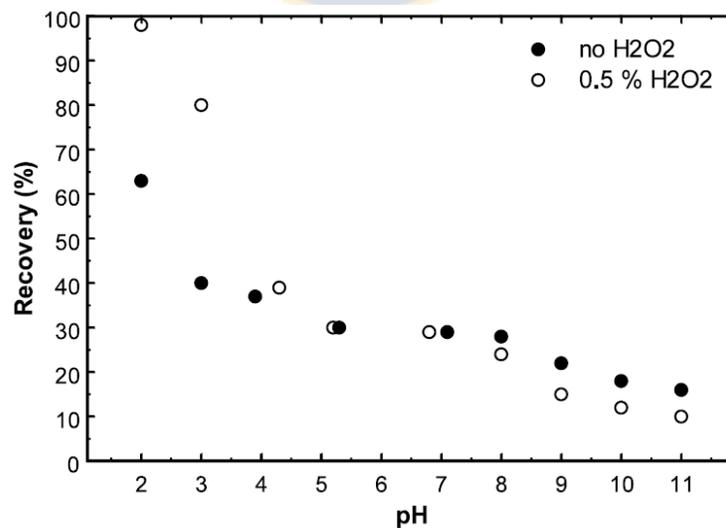


Figura 11. Recuperación de enargita en función del pH en ausencia y presencia de peróxido de hidrógeno (Kantar, 2002)

La Figura 12 (izquierda) muestra la recuperación de enargita respecto al potencial redox de la solución a pH 2 en ambiente oxidante. A medida que el potencial aumenta, la recuperación también lo hace, incluso alcanzando 100% de recuperación a un potencial de 0.7 V/SHE. Lo anterior sugiere la evidente formación de azufre elemental en la superficie del mineral. Los productos de oxidación encontrados por el autor son CuS , H_2AsO_4^- y S^0 . En estas condiciones la enargita exhibe flotabilidad natural y no se requiere de colectores para flotarla. El mismo autor (Kantar) también testeó la recuperación de enargita en un amplio rango de potenciales en condiciones alcalinas (pH 10). Los resultados muestran que la flotabilidad no es tan alta comparada con lo obtenido en condiciones ácidas. La disminución en la recuperación es causada principalmente por la formación de productos de oxidación hidrofílicos.

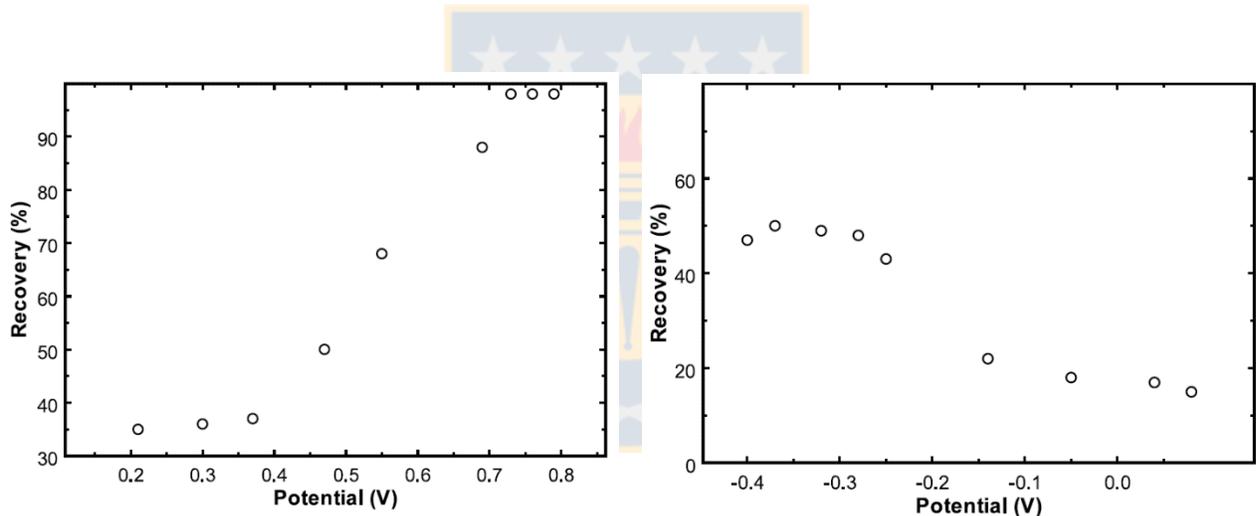


Figura 12. Recuperación de enargita a diferentes potenciales redox a pH 2 (izquierda) y pH 10 (derecha) en ausencia de colector. (Kantar, 2002)

La flotación de enargita en función del potencial de la solución a pH 10.5 en presencia de etil xantato es mostrada en la Figura 13. La recuperación alcanza un máximo entre 0.15 V y 0.27 V, y decrece rápidamente hacia potenciales más reductores u oxidantes. El autor sugiere que la adsorción de xantato sobre la superficie del mineral resulta en la formación de xantato cuproso (CuX), además, confirmó la presencia de dixantógeno el cual se co-adsorbe sobre el CuX , potenciando el carácter hidrofóbico de la superficie. La Figura 13 también muestra que existe un límite superior de potencial, esto es causado

por la exposición al exceso de oxígeno a altos potenciales, el cual resulta en la acumulación de cantidades considerables de productos de oxidación hidrofílicos. El xantato cuproso inicialmente quimisorbido es oxidado a potenciales muy elevados, generando principalmente CuO en la superficie y disminuyendo la flotabilidad de la enargita.

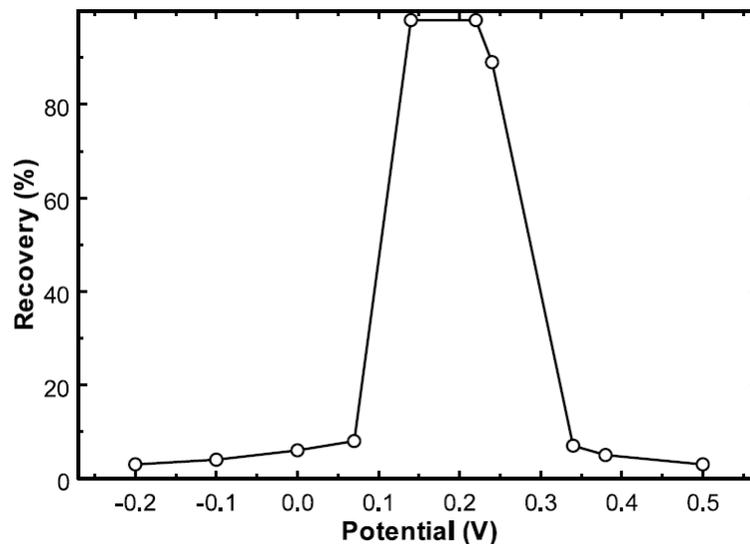


Figura 13. Recuperación de enargita en función del potencial de la solución a pH 10.5 en presencia de etil xantato (Kantar, 2002)

Se ha reportado que la enargita resiste la oxidación tanto a pH ácido como alcalino, sin perder su flotabilidad; mientras que las especies de cobre se oxidan fuertemente y pierden flotabilidad. Castro et al. (2003) demostraron que incluso después de una fuerte oxidación de la superficie de enargita con peróxido de hidrógeno, la enargita mantuvo una buena flotabilidad en presencia de colector. (Figura 14). Este comportamiento hace diferente a la enargita de otros minerales sulfurados de cobre como calcosina y covelina.

Sin embargo, cuando se aplica un pre-tratamiento reductor con reactivos como sulfito de sodio y en condiciones alcalinas, la enargita pierde flotabilidad. La Figura 15 ilustra lo anterior en presencia de colector.

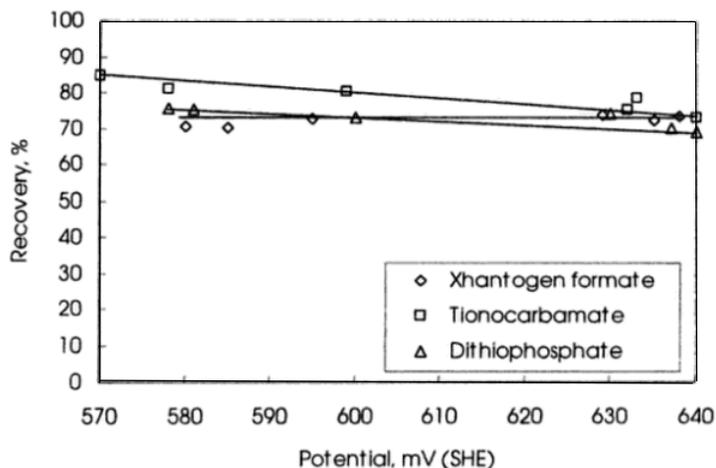


Figura 14. Recuperación de enargita a pH 10.5 en presencia de 6 mg/L de MIBC y diferentes colectores tiólicos después de un pre-tratamiento con peróxido de hidrógeno (Castro et al., 2003)

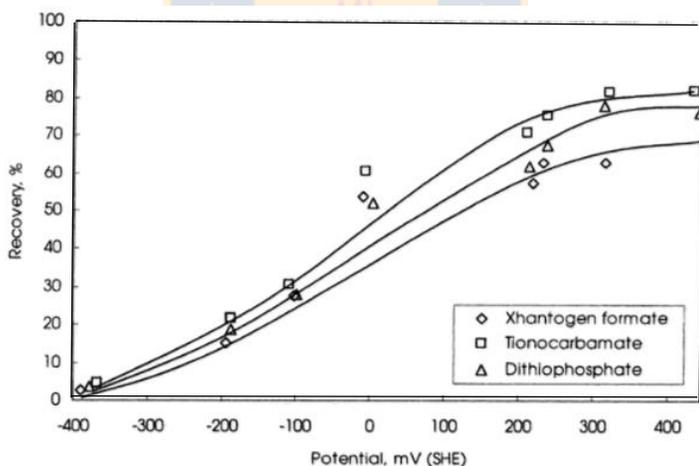


Figura 15. Recuperación de enargita a PH 10.5 en presencia de 6 mg/L de MIBC y diferentes colectores tiólicos después de un pre-tratamiento con sulfito de sodio (Castro et al., 2003)

Para confirmar la buena flotabilidad de la enargita cuando se hace un tratamiento previo con algún reactivo oxidante, Castro et al. (2003) realizaron pruebas de flotación con diferentes minerales sulfurados de Cu y Fe (Figura 16). Los resultados confirman el hecho de que el comportamiento de la enargita es opuesto a lo que usualmente se

observa en los minerales sulfurados de Cu y Fe, los cuales mejoran su flotabilidad cuando hay especies de tipo sulfito y son depresadas por la fuerte acción oxidante, especialmente bajo condiciones alcalinas. Pirita y calcosina se depresan antes que las otras especies, la calcopirita resiste mejor la oxidación, pero la recuperación disminuye gradualmente. La enargita sometida a oxidación en medio alcalino consumiría el agente oxidante primero en las reacciones de conversión superficial del ion tetra-tioarseniato (AsS_4^{3-}) a ion arseniato y luego en la formación de un residuo sulfurado que le permitiría conservar su buena flotabilidad. Sin embargo, es predecible que también se forme un recubrimiento de óxidos de cobre.

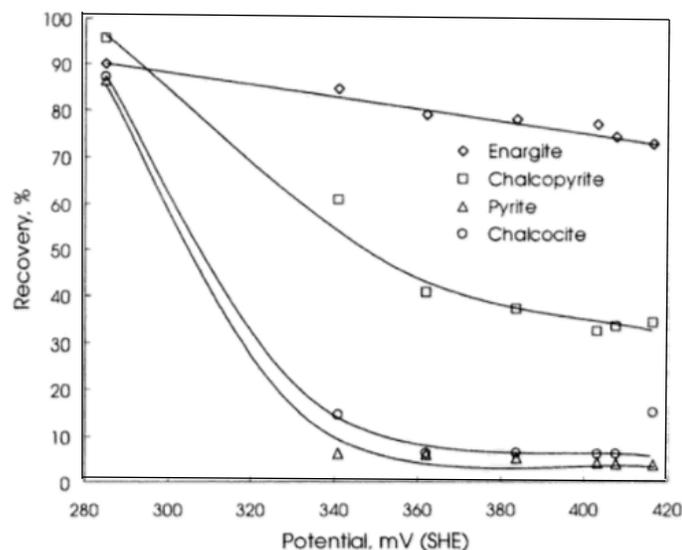


Figura 16. Recuperación de minerales sulfurados después de aplicar un pre-tratamiento oxidante (Castro et al., 2003)

2.5.1 Flotación selectiva de enargita

La mayor parte de la bibliografía encontrada acerca de la flotación selectiva de enargita se basa en el control del potencial redox (Yen y Tajadod, 2000; Guo y Yen, 2005; Senior, 2006; Menacho et al., 1993; Fornasiero et al., 2001). En todas las investigaciones se buscan las condiciones óptimas para separar minerales de cobre como calcosina, cuprita y calcopirita de la enargita. La separación por flotación de enargita de otros sulfuros de cobre es difícil porque la enargita es fuertemente flotable con colectores tipo tiólicos y no se puede depresar con reactivos convencionales tales como cal, cianuro y

permanganato (Yen y Tajadod, 2000). Sin embargo, diversos estudios han explorado recientemente cómo poder separar estos minerales. Uno de los métodos consiste en la oxidación selectiva de uno o más minerales sulfurados antes de la flotación para proporcionar la subsecuente selectividad. Castro y Honores (2000) reportaron que la enargita posee una importante resistencia a la oxidación en condiciones alcalinas, es así como se ha podido separar enargita de calcocita. El método más estudiado involucra el aprovechamiento del potencial de la pulpa para promover la separación de enargita de otros minerales de cobre (Yen y Tajadod, 2000; Guo y Yen, 2005). Un tercer acercamiento se relaciona con el uso de un depresante selectivo de enargita, Yen y Tajadod (2000) reportaron que una mezcla de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio depresan enargita, pero no calcopirita bajo ciertas condiciones de flotación.

Sin embargo, ningunas de las técnicas mencionadas ha alcanzado suficiente desarrollo para ser implementada a escala comercial, además, mucho de los reportes que hablan de la posible separación de enargita basados en el control del potencial de la pulpa, método que parece ser la opción más prometedora, han sido implementados usando mineral sintético en celdas de micro-flotación.

La flotación de calcopirita y enargita por separado en ausencia y presencia de colector PAX fue estudiada por Guo y Yen (2005), los resultados se muestran en la Figura 17. La enargita presenta buena flotabilidad en potenciales oxidantes. A potenciales superiores 0.5 V/SCE se ve reducida la capacidad de flotación debido a la oxidación de azufre elemental a principalmente iones sulfato. En ausencia de colector, la enargita no flota a potenciales menores que -0.15 V/SCE. La baja flotabilidad de la enargita en soluciones sin colector a potenciales menores que 0.3 V es debido a la falta de azufre elemental en la superficie. Los estudios de polarización cíclica confirman que la capa de azufre no se produce a potenciales menores que 0.3 V/SCE.

Enargita flota más rápido en soluciones con colector, este hecho se debe a que en soluciones sin colector es el azufre elemental el responsable de dar característica de hidrofobicidad. Cuando se tiene colector en las soluciones, la superficie del mineral contiene azufre y dixantógeno, generando una mejor flotabilidad.

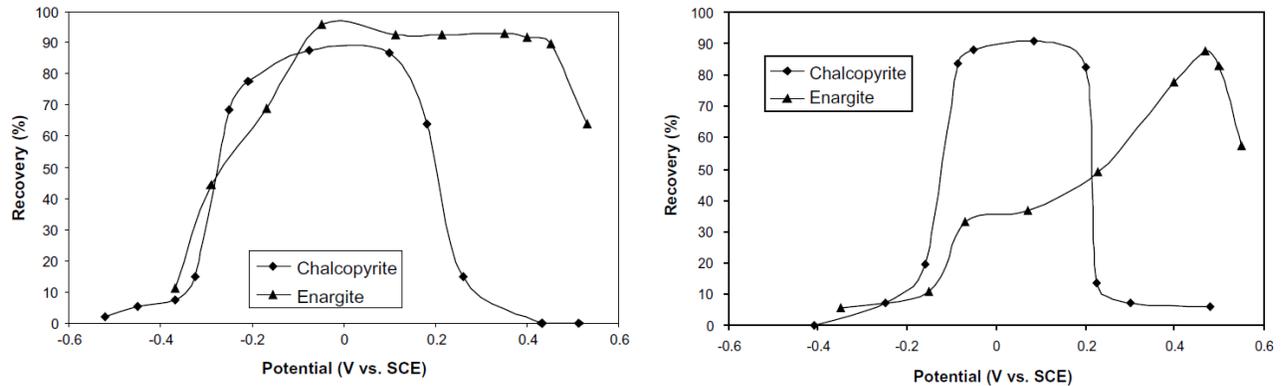


Figura 17. Efecto del potencial de la pulpa en la flotabilidad de enargita y calcopirita a pH 10 con colector (izquierda) y sin colector (derecha) (Guo y Yen, 2005)

En su investigación, Senior (2006) flotó pirita y enargita a pH 8 y 11. De la Figura 18 se tiene una clara diferencia de flotabilidad en condiciones oxidantes. Se deduce además que el pH no parece ser importante en esta separación.

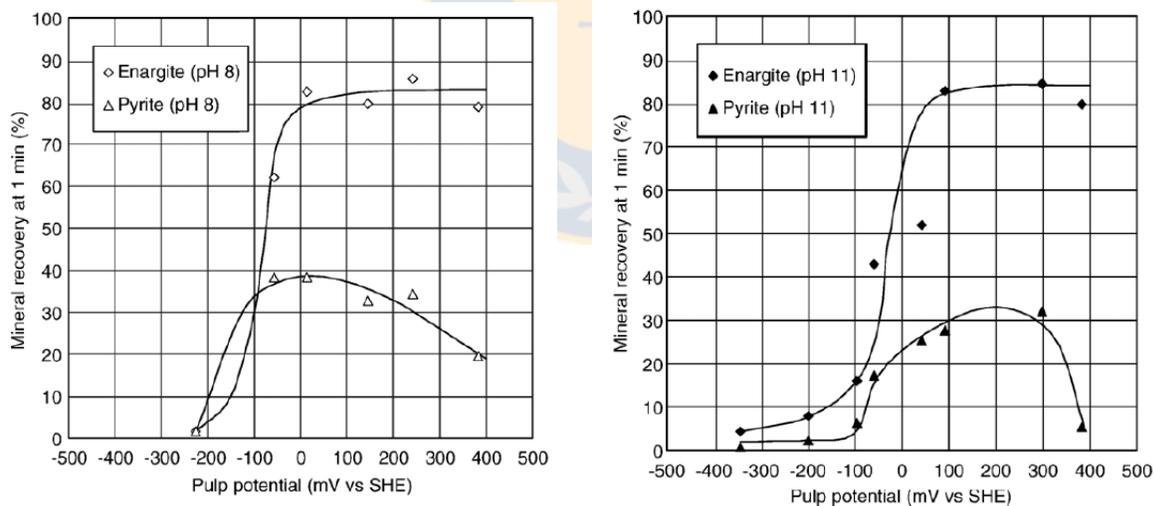


Figura 18. Recuperación de minerales de pirita y enargita a pH 8 (izquierda) y pH 11 (derecha) en función del potencial de la pulpa (Senior, 2006)

Senior (2006) estableció ventanas de separación entre la enargita y los minerales mas comunes de cobre (Figuras 19 y 20). En la flotación selectiva de calcocita y enargita existen dos ventanas de separación posibles. La primera en una ventana relativamente

angosta entre -150 y -75 mV/SHE en la cual calcocita flota dejando enargita en las colas. La segunda está en el rango superior a 270 mV/SHE donde enargita flota, pero calcocita es depresada. Una clara región de separación entre enargita y calcopirita existe a pH 8 en el rango -25 y 50 mV/SHE, en este rango debería ser posible flotar enargita de forma selectiva. La separación de enargita de minerales oxidados también es teóricamente posible, existiendo dos ventanas de separación, la primera a potenciales menores que -150 mV/SHE y la otra para potenciales superiores a 290 mV/SHE

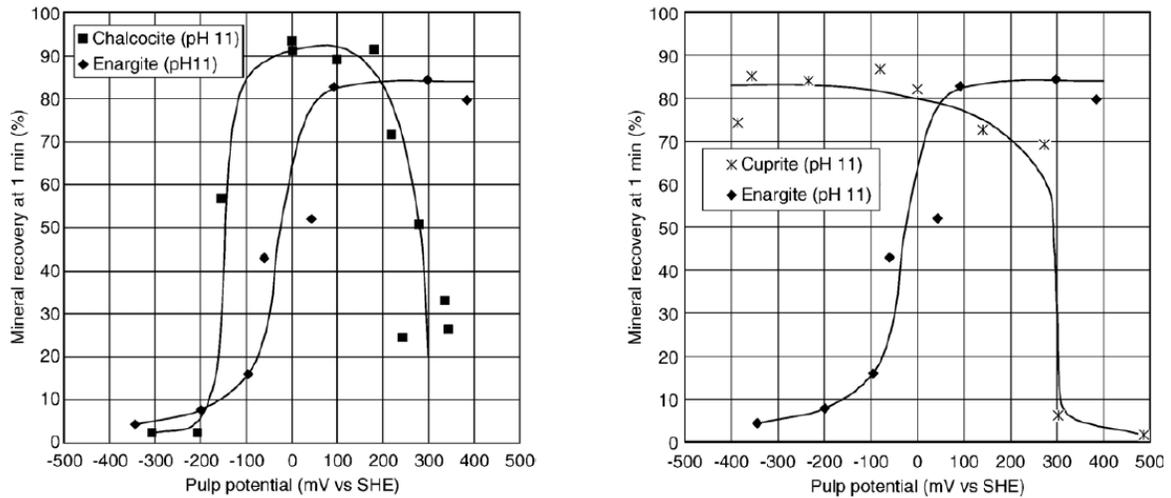


Figura 19. Recuperación de minerales de calcocita y enargita a pH 11 (izquierda) y, cuprita y enargita a pH 11 (derecha) en función del potencial de la pulpa (Senior, 2006)

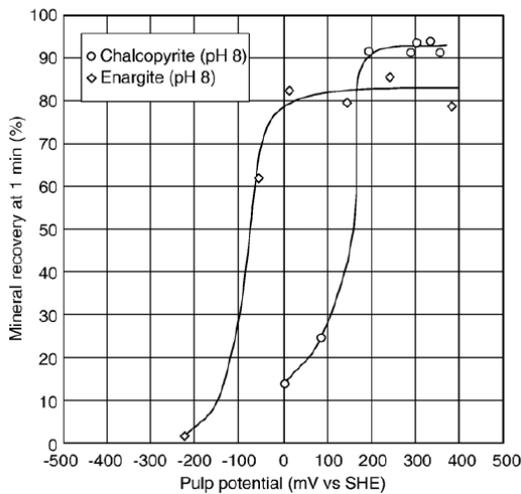


Figura 20. Recuperación de minerales de calcopirita y enargita a pH 8 en función del potencial de la pulpa (Senior, 2006)

Menacho et al. (1993) demostraron que la enargita puede ser flotada selectivamente desde concentrados calcopiríticos a través del control del potencial de la pulpa. Se pre-trataron las muestras con agente oxidante para luego flotarlas en una solución con colector y aire. Los resultados indicaron que la flotabilidad de la enargita disminuye parcialmente cuando se somete a la acción de un agente oxidante, pero la flotabilidad de la calcopirita se hace casi nula (Figura 21). Según los autores, la ausencia de oxígeno no afecta la flotación de enargita debido a su propiedad semiconductor, catalizando la formación de dixantógeno sobre la superficie. En cambio, la calcopirita es un portador de carga tipo n que requiere de la presencia de oxígeno para que ocurra la oxidación de xantato a dixantógeno.

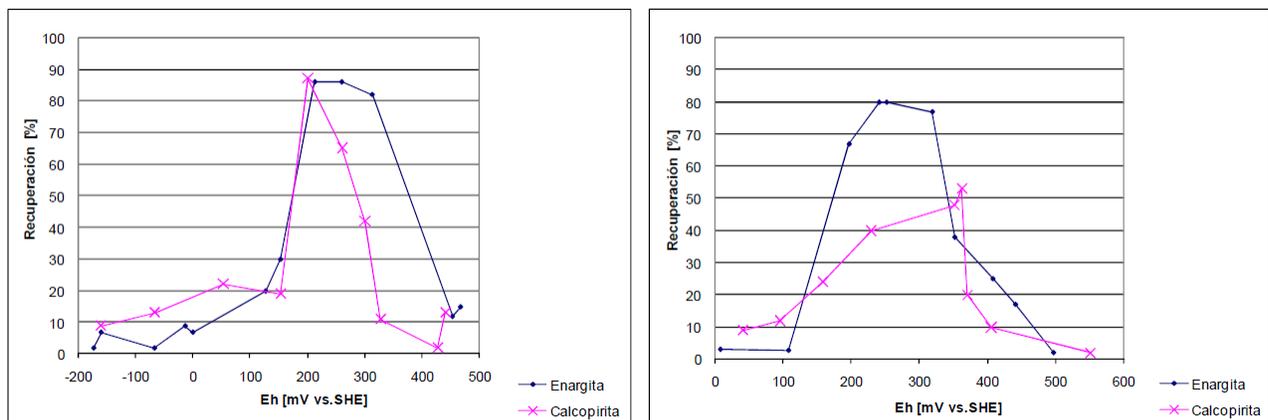


Figura 21. Recuperación en función del potencial, curva oxigenada (derecha) y atmósfera inerte (izquierda) a pH 11.5 (Menacho et al., 1993)

Fornasiero et al. (2001) encontraron que es posible una separación de calcosina, covelina y calcopirita de enargita y tenantita satisfactoriamente. A pH 5 y al acondicionar con N_2 se obtuvieron altas recuperaciones de todos los minerales sin selectividad. Bajo estas condiciones no oxidantes, sólo se encontró una pequeña cantidad de productos de oxidación en la superficie de todos los minerales de cobre estudiados. En cambio, al mismo pH, pero con una oxidación selectiva previa de enargita y tenantita, existe una separación de estas especies de los otros sulfuros de cobre. A pH 11, los resultados de la flotación fueron más complejos, con una separación relativamente buena de enargita y calcopirita, y enargita y calcosina, luego se oxidar con H_2O_2 . En el estudio se utilizó EDTA posterior a la oxidación, éste agente acomplejante disolvió selectivamente sólo las capas de óxidos de los sulfuros que no contenían arsénico.

2.6 Agua de mar en flotación

La comisión chilena del cobre (Cochilco) estimó que el consumo total de agua en las operaciones mineras aumentará 66% respecto a los niveles usados en 2014. Es bien sabido que la mayoría de las operaciones están localizadas en el norte del país, zona que es altamente árida y en donde el recurso hídrico es limitado, por lo tanto, utilizar agua con altas cantidades de electrolitos, o simplemente usar agua de mar, tanto desalinizada, como de forma directa, representa actualmente una de las principales tendencias en flotación de minerales. El uso de agua de mar en las operaciones mineras proporciona una solución viable al problema y, a la fecha un gran número de plantas de flotación de minerales sulfurados usa diferentes tipos de agua salina.

El agua de mar contiene una gran concentración de iones y su pH natural oscila entre 7.8 y 8.2, La concentración de los principales iones se presenta en la Tabla 2. Estos iones presentes le confieren al agua de mar una serie de particulares efectos cuando es usada en procesos de flotación, como el llamado efecto buffer, depresión de algunos minerales por efecto de la precipitación, y posterior adsorción de elementos coloidales a pH altos, entre otros.

Tabla 2: Iones disueltos en agua de mar (Castro y Huber, 2003)

Iones presentes en agua de mar	Concentración (ppm)
Cloruro (Cl ⁻)	19,345
Sodio (Na ⁺)	10,752
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	2,701
Magnesio (Mg ²⁺)	1,295
Calcio (Ca ²⁺)	416
Potasio (K ⁺)	390
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	145
Bromuro (Br ⁻)	66
Borato (BO ₃ ³⁻)	27
Estroncio (Sr ²⁺)	13
Fluoruro (F ⁻)	1
Otros	<1

2.6.1 Efecto de iones en flotación de sulfuros

Un ambiente altamente salino afecta las interacciones partícula-burbuja. La presencia de iones comprime la doble capa eléctrica lo que causa que las fuerzas atractivas sean dominantes en la interacción entre burbujas y partículas, haciendo que la adhesión sea más probable. Esto significa que partículas con baja hidrofobicidad pueden llegar a ser altamente flotables (Fuerstenau et al., 1983).

Además, la presencia de concentraciones altas de electrolito altera las interacciones partícula-partícula, los dos fenómenos que se ven afectados por estas interacciones son el arrastre y el "slime coating" (Jeldres et al., 2016). El arrastre se describe como un proceso no selectivo que produce el movimiento ascendente de partículas no deseadas hacia la zona de espuma de la celda de flotación. En agua de mar y debido a la eliminación de las fuerzas de repulsión, se tiene una coagulación entre las partículas minerales finas, lo que incrementa el arrastre. El "slime coating" se conoce como un fenómeno que se caracteriza por ser relevante en la flotación, consiste en que partículas valiosas gruesas se recubren totalmente o parcialmente por una capa de arcillas hidrofílicas reduciendo la hidrofobicidad de la partícula valiosa e impidiendo la acción del colector. En cierto modo, los iones presentes en el agua de mar ayudan a mitigar el "slime coating" porque remueven las fuerzas atractivas entre partículas sulfuradas de carga opuesta, sin embargo, cuando existen partículas de la misma carga, los iones actúan como puente, permitiendo, por ejemplo, el recubrimiento de arcillas sobre minerales sulfurados. Lo anterior es conocido como heterocoagulación y tiene efectos negativos en la flotación.

Cuando dos burbujas entran en contacto, rompen su film interfacial y coalescen. Para evitar lo anterior se usan los espumantes, que además estabilizan la espuma. Electrolitos inorgánicos y el agua de mar previenen la coalescencia de las burbujas y disminuyen el tamaño de las burbujas, lo que es favorable para la flotación. En agua de mar burbujas finas pueden ser obtenidas incluso en ausencia de floculante (Castro et al., 2010).

Estabilidad de espuma se entiende como el grado de persistencia que tiene esta misma. Una espuma que es inestable está en continua descomposición debido a efectos como el drenaje de líquido. Las burbujas con minerales se rompen antes de que sean transferidas al concentrado y, de esta manera las partículas ya colectadas podrían ser

rechazadas y enviadas nuevamente a la pulpa. Por otra parte, una espuma demasiado estable podría atrapar cantidades significativas de ganga, resultando en un concentrado con alta recuperación, pero de baja ley del mineral de interés. En agua de mar la espuma de flotación se hace más estable y, además, el aumento de la fuerza iónica disminuye la altura de la capa de espuma.

2.6.2 Química del agua de mar

La cal es usualmente usada en la industria del cobre para ajustar el pH de la pulpa y para depresar pirita. Sin embargo, se presenta un problema, ya que existe un incremento importante en el consumo de cal para poder llegar a valores de pH industriales, y esto se debe a los iones contenidos en el agua de mar, los cuales proporcionan propiedades buffer a la solución.

El pH del agua de mar es en promedio 8.2, pero puede estar entre 7.5 a 8.5, el cual está regulado por el equilibrio del sistema compuesto por dióxido de carbono (CO_2), bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}), en una concentración de un 0.6%, 90% y 9.6% respectivamente. El efecto buffer está relacionado directamente con la relación bicarbonato/carbonato, si esta relación aumenta, disminuirá el pH y si la relación disminuye, aumentará el pH. Así, la adición de un ácido (H^+) será neutralizado por el carbonato, formando bicarbonato; y al revés, si la concentración de ácido disminuye, el ion bicarbonato se disociará formando carbonato, produciéndose ligeras variaciones de pH.

El uso de agua de mar en la flotación de minerales sulfurados como, por ejemplo, molibdenita y calcopirita, tiene efectos adversos sobre la recuperación. Si se tiene un pH superior a 10 se manifiesta una fuerte depresión (disminución de la recuperación) debido a la formación de precipitados coloidales, principalmente, hidróxidos y carbonatos. De las Figuras 22 y 23 se observa que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forma a un pH aproximado de 9.6, mientras que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comienza a precipitar a pH 12.5, además como existen iones CO_3^{2-} en solución también es favorable la formación de las especies MgCO_3 y CaCO_3 . Según lo propuesto actualmente, los precipitados se adsorben sobre la superficie de las partículas de minerales y burbujas volviendo la superficie de éstas hidrofílica.

Si bien, se habla que la recuperación disminuye por la generación de precipitados, a pH menores que los correspondiente a la formación de los hidróxidos, se forman productos de hidrólisis de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , conocidos como hidrox-complejos, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})^+$. Ha sido demostrado que estas especies iónicas se adsorben sobre la superficie de las partículas y burbujas, disminuyendo así la flotabilidad de los minerales. Las burbujas bajo condiciones alcalinas son cargadas negativamente, lo que permite la acumulación de los hidrox-complejos sobre las burbujas (Laskowski et al., 2013).

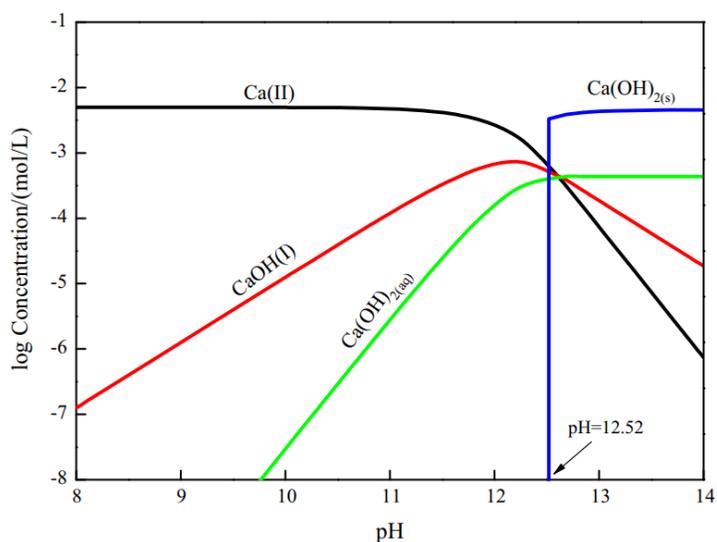


Figura 22. Diagrama de formación de especies de calcio (Liu et al., 2015)

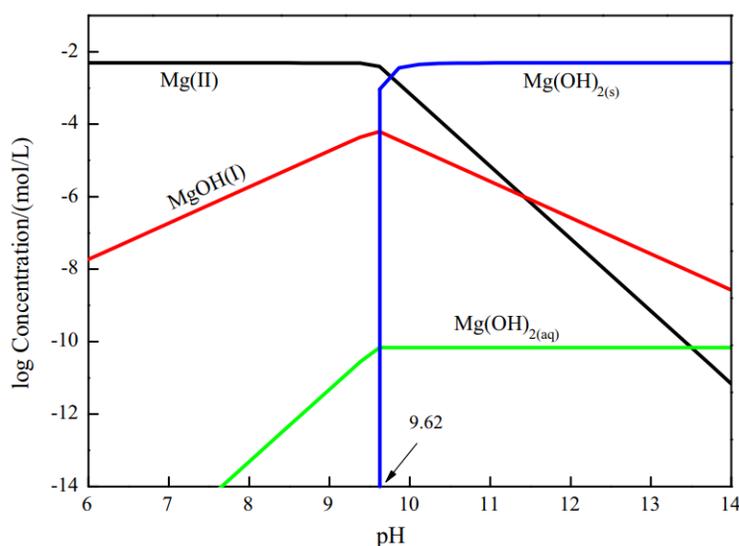


Figura 23. Diagrama de formación de especies de magnesio (Liu et al., 2015)

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Muestras y reactivos

La muestra de enargita usada en este estudio fue proporcionada por Rojas Minerals SAC, la cual fue obtenida desde el yacimiento epitermal Quirulvica ubicado en Perú (Figura 24). Debido a que la muestra también tenía pirita, al principio se hizo una selección manual de los cristales de enargita. Los cristales separados de enargita fueron molidos manualmente usando un mortero de cerámica. La roca resultante de la molienda se clasificó en un tamiz entre una fracción de tamaño de $-100\#$ y $+200\#$, que corresponden a $150\ \mu\text{m}$ y $75\ \mu\text{m}$ respectivamente. Para eliminar los finos que quedaron retenidos en la fracción de tamaño de estudio, se realizó un lavado con agua y posterior secado.

Se hace necesario destacar que la molienda de los minerales se hizo en seco (Figura 25), con esto la superficie de la enargita no se ve alterada previo a la flotación. En medio acuoso y particularmente cuando existen medios de molienda se producen reacciones electroquímicas que afectan a los minerales, repercutiendo de esta forma en su comportamiento en la flotación.



Figura 24. Muestras de enargita



Figura 25. Molienda seca en mortero

El reactivo colector utilizado en el desarrollo de las pruebas fue el amil xantato de potasio, PAX, el cual fue purificado mediante un proceso que consiste en la disolución y re-cristalización del xantato con éter etílico y acetona calentada a 55°C. El espumante fue metil isobutil carbonil (MIBC). Como reguladores de pH se usaron hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl). Para ajustar el potencial de la pulpa se utilizaron peróxido de hidrógeno como agente oxidante y, sulfito de sodio (Na_2SO_3) y sulfhidrato de sodio (NaSH) como agentes reductores. Agua convencional que consiste en una solución de agua destilada con NaCl a una concentración de 0.01 M, y agua de mar procedente de caleta Lengua, Hualpén.

Las sales utilizadas en las pruebas fueron: NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La concentración usada para los iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} fue de 10700 ppm, 400 ppm, 400 ppm y 1300 ppm, respectivamente.

3.2 Equipos y procedimiento

3.2.1 Pruebas de micro-flotación

Para medir la recuperación en la flotación de muestras de enargita pura se realizaron pruebas de micro-flotación en agua convencional y agua de mar en el rango de pH 8-11. Como etapa previa a la micro-flotación se llevó a cabo el proceso de acondicionamiento (Figura 26), el cual consiste en agregar las diferentes especies, ya sea mineral, colector, espumante, y reactivos para ajustar pH y potencial de la pulpa.



Figura 26. Acondicionamiento previo a pruebas de micro-flotación

El tiempo total de acondicionamiento fue de 7 minutos para las pruebas con modificación de pH. Al principio, se agregaron 100 mL de solución (agua convencional o agua de mar) a un vaso precipitado de 250 mL, el cual se agitó por 2 minutos con el fin de ajustar el pH al valor deseado. Luego, se agregó 0.5 g de enargita y se acondicionó por 3 minutos, para posteriormente, agregar juntos PAX (25 ppm) y MIBC (20 ppm) por 2 minutos. En todo momento se ajustó el pH al valor requerido.

Cuando se realizaron pruebas ajustando el potencial, el acondicionamiento fue diferente. El mineral se añadió a la solución y se agitó, luego se ajustó el potencial de la pulpa incorporando reactivo reductor u oxidante. El tiempo de acondicionamiento de potencial fue de 30 minutos, esto se hizo para que la superficie del mineral estuviese lo suficientemente expuesta bajo las condiciones requeridas. Después se ajustó nuevamente el pH por dos minutos para finalmente adicionar los reactivos por otros dos minutos. El tiempo total de acondicionamiento fue de 34 minutos.

El potencial de las soluciones fue controlado por medio de un electrodo de Ag/AgCl. El cambio en el potencial de la solución fue observado durante la etapa de acondicionamiento y el rendimiento del electrodo fue monitoreado antes de cada test usando una solución de calibración. Además, antes de cada experimento, el electrodo fue mecánicamente limpiado y lavado con agua destilada. Los potenciales medidos respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl fueron convertidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) adicionando 235 mV. Todos los potenciales reportados están en la escala de SHE.

Las pruebas de micro-flotación se llevaron a cabo en una celda de vidrio Partridge- Smith de 150 mL (Figura 27), instalada sobre una placa agitadora. Como fase gaseosa se utilizó nitrógeno (N_2) con un caudal de $87 \text{ cm}^3/\text{min}$, el cual es regulado a través de un flujómetro. El procedimiento de micro-flotación comienza con el acondicionamiento del mineral descrito anteriormente, para luego traspasar la pulpa a la celda de vidrio y comenzar inmediatamente la flotación.

A continuación, se fijó el flujo de N_2 , se comienza a agitar la pulpa dentro de celda y se da paso al ingreso del nitrógeno dando así inicio a la flotación. La flotación duró 3 minutos con un paleteo cada 10 segundos, al mismo tiempo se adicionó agua de solución (agua convencional o agua de mar) de tal forma de mantener los 150 mL de la celda. Terminada la flotación, el concentrado y cola fueron filtrados y enviados a secado. Como se trata de muestras puras, la recuperación se calculó de la forma:

$$\%Rec = \frac{m_{con}}{m_{con} + m_{cola}} * 100$$



Figura 27. Celda de micro-flotación

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Micro-flotación en agua convencional

El comportamiento de la enargita en agua convencional (solución de agua destilada con 0.01M de NaCl) se presenta en la Figura 28. Con la finalidad de generar un entendimiento más completo de la respuesta de la enargita en flotación, se realizaron pruebas con y sin colector en el rango de pH 9-11, que corresponden a condiciones alcalinas en las cuales ocurre la flotación en la industria.

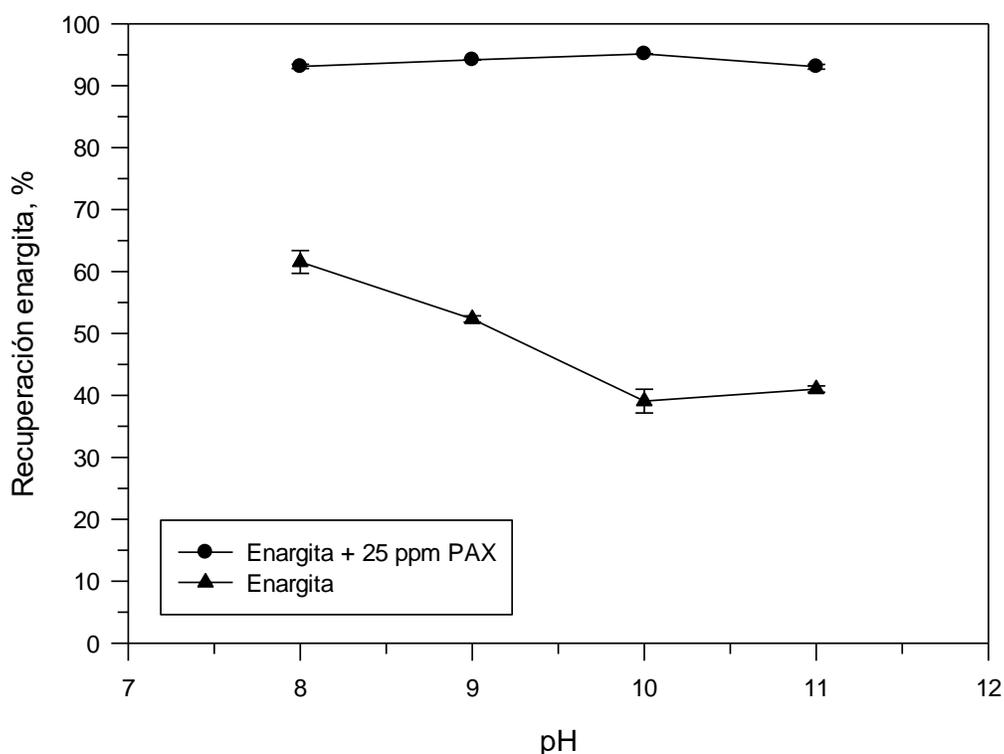


Figura 28. Recuperación de enargita en función del pH, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: Agua destilada, 20 ppm MIBC

Se aprecia que la enargita tiene baja flotabilidad natural en las condiciones estudiadas, alcanzando recuperaciones del 60% y 40% a pH 8 y 11, respectivamente. La flotabilidad del mineral disminuye gradualmente hacia condiciones más alcalinas, demostrando una fuerte dependencia con el pH. Este efecto se puede asociar a la formación de especies hidrofílicas como CuO y SO_4^{2-} las cuales se hacen más estables a medida que se incrementa el pH. La flotabilidad natural de la enargita en un amplio rango de pH fue

estudiada por Kantar (2002), los resultados muestran que también existe una disminución de la recuperación a medida que aumenta el pH, llegando a recuperaciones de 30% a pH 11. El autor asocia esta disminución a la generación de precipitados que, son originados a partir de los iones Cu^{2+} desprendidos desde la superficie del mineral, como CuO y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, además de la presencia de iones sulfato en solución. A pH ácido ocurre lo contrario, la enargita posee buena flotabilidad debido a la formación de azufre elemental, el que a medida que se aumenta la alcalinidad se va transformando en SO_4^{2-} .

Diversos investigadores (Guo y Yen, 2005; Senior et al., 2006) han encontrado que el azufre elemental formado en la superficie de los minerales sulfurados promueve la flotabilidad natural. Sin embargo, la estabilidad del azufre elemental depende del pH y potencial de la solución. El azufre elemental es muy estable en condiciones ácidas, y se convierte a sulfato en soluciones neutras a alcalinas y bajo condiciones de oxidación.

En todo el rango de pH estudiado la enargita responde bien a la flotación al usar amil xantato de potasio (PAX) como colector, pues se alcanzan recuperaciones superiores al 90%. Como se trata de un colector del tipo xantato, el mecanismo de flotación correspondería a la formación de dixantógeno en la superficie del mineral, e incluso algunas investigaciones demuestran que es posible la formación de xantato cuproso. Estos resultados concuerdan con lo observado por Castro et al. (2003) quienes proponen que el mecanismo de acción del colector consiste en dos etapas, primero la formación del CuX en la superficie del mineral, y una segunda etapa de adsorción física de dixantógeno sobre el CuX por medio de fuerzas hidrofóbicas, lo que explicaría la alta recuperación.

Enargita flota mejor en soluciones con colector, este hecho se debe a que en soluciones sin colector es el azufre elemental el responsable de dar característica de hidrofobicidad. Cuando se tiene colector en las soluciones, la superficie del mineral contiene azufre y dixantógeno, generando una mejor flotabilidad.

Diversos autores sugieren que la adsorción de xantato (X^-) en la superficie del mineral resulta en la formación de xantato cuproso quimisorbido (CuX). Investigaciones usando XPS (Plackowski, 2012) establecen que, en condiciones levemente oxidantes, el dixantógeno se adsorbe sobre la capa de xantato cuproso monovalente mejorando el carácter hidrofóbico de la superficie.

4.2 Micro-flotación en agua de mar

En ausencia de colector, la presencia de iones del agua de mar afectó negativamente la flotabilidad natural de la enargita, esto es porque comparada a un medio de baja concentración iónica (agua destilada, Figura 28) se observa una disminución aproximada de 20 puntos porcentuales en el rango de pH estudiado. Es evidente que esta disminución es debida a los iones que posee el agua de mar, los cuales tienen la capacidad de generar especies iónicas complejas y precipitados en medio alcalino con un fuerte carácter hidrofílico, como hidróxido de magnesio y carbonatos de calcio. Además, es bien sabido que los iones del agua de mar pueden generar un incremento en la viscosidad del agua lo cual afectaría negativamente la adhesión burbuja/partícula, sin embargo, esto es algo que requiere investigaciones adicionales.

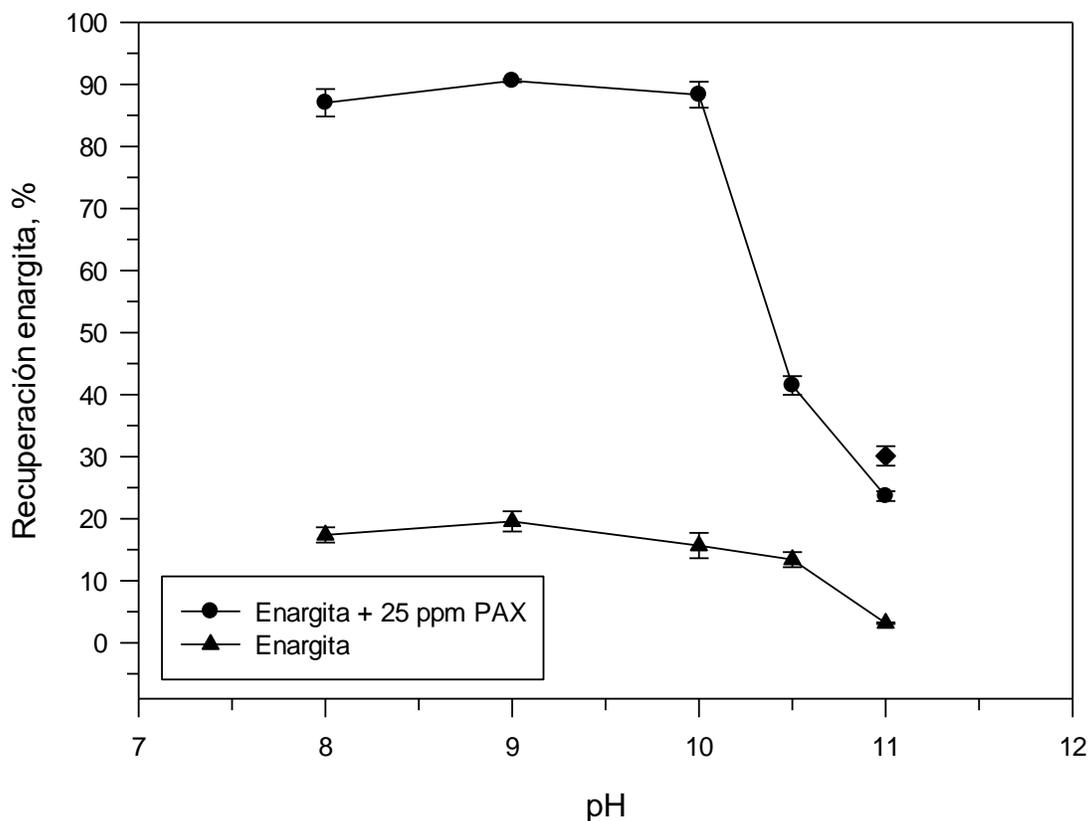


Figura 29. Recuperación de enargita respecto al pH, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: Agua de mar, 20 ppm MIBC

La Figura 29 también muestra el efecto del agua de mar en la recuperación de enargita en un rango de pH y en presencia de 25 ppm de colector PAX. Se observa una buena recuperación (alrededor de 90%) para $\text{pH} < 10$, resultado similar se obtuvo en las pruebas con agua destilada en el rango de estudio. Sin embargo, a $\text{pH} > 10$ se tiene un marcado efecto depresor provocado por los iones disueltos que contiene el agua de mar, lo que produce una disminución gradual de la recuperación alcanzando valores de 20% a $\text{pH} 11$, lo que significa un descenso en la recuperación de aproximadamente 70 puntos porcentuales entre $\text{pH} 10$ y 11 . Los iones presentes en el agua de mar forman especies disueltas y precipitados altamente hidrofílicos, lo que impide la libre adsorción del colector.

La misma tendencia se ha observado en la flotación de calcopirita en agua de mar y usando el mismo colector (PAX), esto es, buena recuperación a $\text{pH} < 10$ y luego una brusca disminución para $\text{pH} > 10$. Estudios atribuyen este fenómeno a la formación de especies hidrox-complejos de calcio y magnesio, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ y $\text{Mg}(\text{OH})^+$, y la posterior precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a pH más alcalino. Además, estos compuestos hidrofílicos formados se adsorben sobre la superficie de las burbujas, disminuyendo la interacción burbuja-partícula. En otras investigaciones usando otro tipo de colector se ha encontrado que, para el caso particular de la calcopirita, a pH superiores a 9, la presencia de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} provocaron la adsorción de las especies hidrofílicas $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 sobre la superficie del mineral (Ramos et al., 2013).

Cuando la enargita fue flotada con colector se obtuvo una disminución considerable en la recuperación a partir de $\text{pH} 10$. La presencia de complejos de hidrox-metal ha sido durante mucho tiempo conocida por afectar superficies minerales a través de la adsorción (James y Healy 1972). La adsorción de tales iones sobre superficies minerales puede conducir a menudo a la hidrofiliidad de los minerales y consecuentemente, la depresión en el proceso de la flotación (Fuerstenau et al., 1988; Laskowski y Castro, 2012). Si bien, en minerales sulfurados de cobre se ha postulado la formación de hidrox-complejos y precipitados de calcio y magnesio, diversos estudios sobre flotación de enargita en agua de mar indican que se estarían formando precipitados de otra naturaleza.

Los metales alcalinos tienen una importante influencia en la interacción del arsénico y su distribución cuando ambos están en solución acuosa. Algunos autores consideran que

las especies $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ son los precipitados que controlan la solubilidad del ion arseniato en solución (Sillen and Martell, 1964; Sadiq et al., 1983; Golovnev and Egizaryan, 1994). Sin embargo, otros estudios dicen que se formarían precipitados hidratados más estables termodinámicamente como son el caso de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Guerin, 1941) y $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Voigt and Brantley, 1996), es decir, se estaría favoreciendo la formación de arseniatos de calcio y magnesio hidratados y otras especies hidrofílicas que aún no han sido identificadas y que requieren un estudio superficial más detallado, usando técnicas como XPS y AFM.

Las pruebas de micro-flotación que se realizaron para obtener los resultados de la Figura 29 fueron llevadas a cabo usando acondicionamiento tradicional, es decir, ajuste de pH del agua de mar, seguido de incorporación del mineral y, finalmente la adición de reactivos. Siguiendo este orden, a pH 11 se formarían en un principio los precipitados hidrofílicos, los cuales originan un recubrimiento que impide la correcta adsorción del colector sobre la superficie del mineral. Para establecer si el orden del acondicionamiento es relevante en la flotación de enargita en agua de mar, se realizaron pruebas a pH 11 con colector de acuerdo con la siguiente secuencia: ajuste de pH del agua destilada (ausencia de iones), adición del mineral y luego de los reactivos y, ajuste de pH nuevamente. Al final del acondicionamiento se añadieron los principales cationes del agua mar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) a la solución de acuerdo con su respectiva concentración. El punto indicado en la Figura 29 (\diamond) corresponde a lo anteriormente mencionado. Se puede deducir que a pH 11 la recuperación también es baja, esto quiere decir que independientemente de que el colector se haya añadido primero, son los precipitados los que tienen prioridad sobre la superficie y desplazarían el colector, no permitiendo de esta forma su adsorción.

4.3 Micro-flotación en agua con iones

Para distinguir el efecto individual de los principales cationes presentes en el agua de mar, tales como, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , se realizaron pruebas de micro-flotación de enargita en presencia de 25 ppm de colector. Las soluciones acuosas se prepararon en agua destilada con la adición de cada ion de acuerdo con su respectiva concentración en agua salina, 400 ppm Ca^{2+} , 1300 ppm Mg^{2+} , 10700 ppm Na^+ y 400 ppm de K^+ .

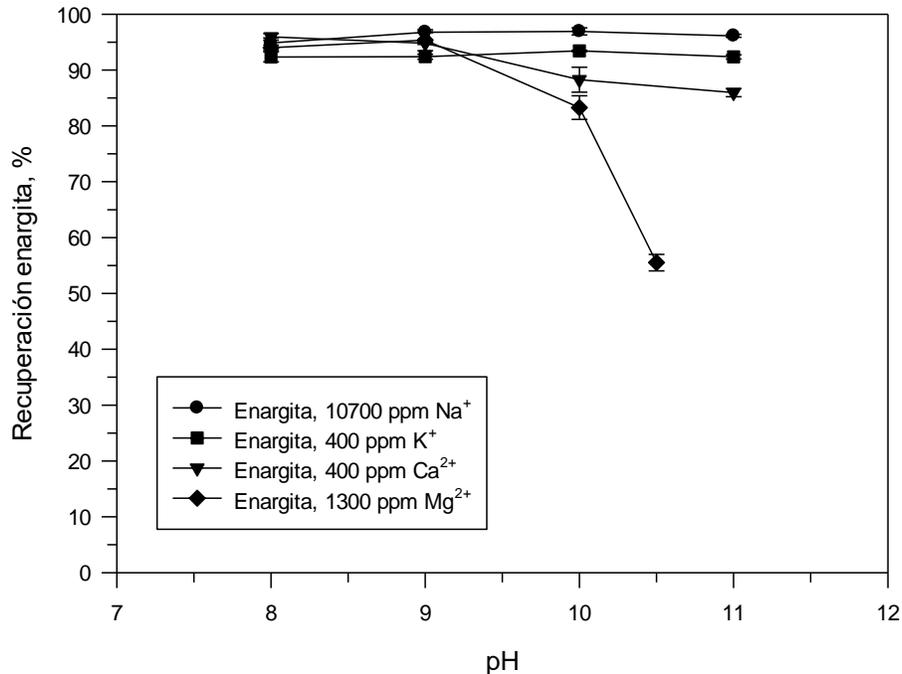


Figura 30. Recuperación de enargita en función del pH, en soluciones de iones calcio, magnesio, sodio y potasio. Condiciones: 25 ppm PAX, 20 MIBC, concentración de iones correspondiente a la de agua de mar

En la Figura 30 se muestra la recuperación de enargita en función del pH en el rango 8-11 evaluada en agua destilada con los diferentes iones. Es posible deducir que los iones monovalentes, Na⁺ y K⁺, no afectan la flotabilidad del mineral, puesto que se tienen buenas recuperaciones en el rango de pH estudiado. Entonces, su presencia no es relevante al momento de analizar el efecto depresor que sufre el mineral en agua de mar. Mientras que los iones divalentes sí influyen en la flotabilidad de la enargita, ya que disminuyen la recuperación a medida que aumenta el pH, efecto que es más notorio en Mg²⁺ que en Ca²⁺. Cuando existen iones calcio en la solución, se comienzan a formar los primeros hidrox-complejos, Ca(OH)⁺, a un pH aproximado de 9, estos hidrox-complejos se adsorben sobre la superficie de la enargita y las burbujas, por lo tanto, se produce la disminución en la recuperación, la cual no es tan brusca porque los precipitados de Ca(OH)₂ se forman a partir de pH 11.5. El ion que tiene mayor influencia es el Mg²⁺, pues la formación de hidrox-complejos y la temprana precipitación de Mg(OH)₂ y otros compuestos (arseniato) provoca un descenso importante en la flotabilidad del mineral. Los iones Mg²⁺ reaccionan con el mineral para formar

precipitados metálicos, los cuales actúan como una barrera que previene la transferencia de electrones sobre la superficie del mineral, con esto se impide la oxidación anódica del colector y el xantato no es oxidado a dixantógeno. Este comportamiento confirma que la presencia de iones Ca^{2+} y principalmente Mg^{2+} da lugar a la formación de precipitados hidrofílicos sobre la superficie de los sulfuros. Las tendencias observadas respecto a los iones usados en este estudio se han encontrado también en otros minerales sulfurados como, por ejemplo, molibdenita y calcopirita.

4.4 Micro-flotación en agua convencional modificando potencial

Se estudió la influencia del potencial electroquímico de la pulpa en la flotación de enargita en agua convencional (solución de agua destilada con 0.01M de NaCl) en dos condiciones de pH alcalino, 9 y 11. Además, para tener un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren en la superficie del mineral, se realizaron pruebas con y sin colector en el rango de potencial comprendido entre -0.2 V/SHE y 0.6 V/SHE, que corresponden a ambientes levemente reductor y altamente oxidante, respectivamente.

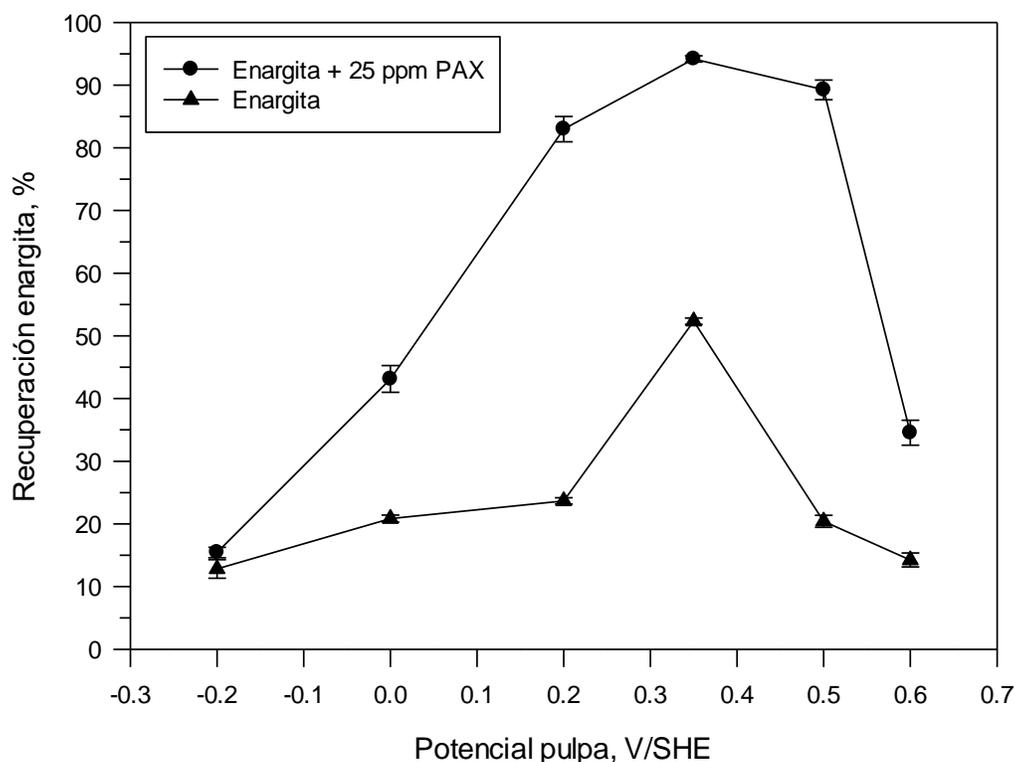


Figura 31. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua destilada, 20 ppm MIBC, pH 9

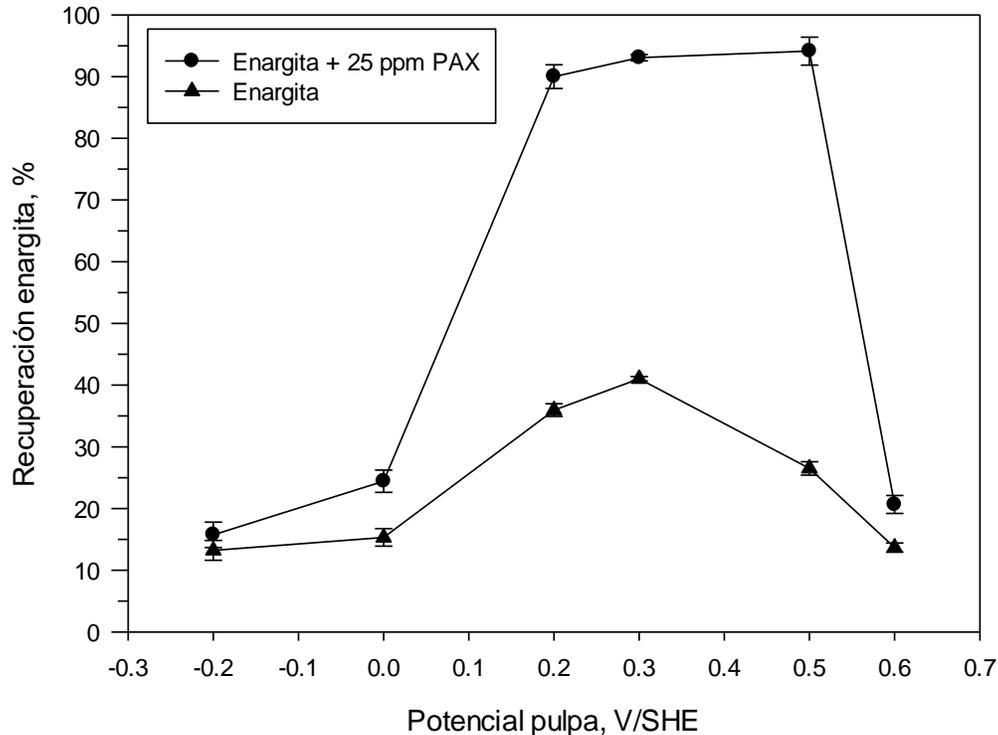


Figura 32. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en usencia y presencia de colector. Condiciones: agua destilada, 20 ppm MIBC, pH 11

En las Figuras 31 y 32 se observa una marcada dependencia de la recuperación respecto al potencial electroquímico con y sin colector. Para ambas condiciones de pH se tiene una baja recuperación en condiciones reductoras, luego a medida que se aumenta el potencial también lo hace la recuperación hasta alcanzar un máximo, que corresponde a valores cercanos al potencial natural de la enargita (0.35 V/ENH). Un incremento del potencial sobre el valor natural provoca el descenso drástico de la recuperación.

En ausencia de colector, a diferencia de lo que suceder con colector, al incrementar el potencial sobre el natural, la recuperación disminuyó inmediatamente. Lo anterior puede ser asociado a la formación de óxidos de cobre, entre otros. No se observan diferencias notorias entre ambos pH.

Kantar (2002) estudió la flotabilidad natural de enargita en un amplio rango de potenciales a pH 10, y encontró que, al aumentar el potencial de la pulpa, existe una disminución en la recuperación causada principalmente por la formación de productos

de oxidación hidrofílicos como CuO , CuSO_4 , SO_4^{2-} . En ambiente alcalino, la oxidación de enargita puede ser escrita como:



Las especies tipo sulfito, bisulfito, metabisulfito, así como el NaSH generan condiciones altamente reductoras en la pulpa mineral. Estas características inhiben la formación del dixantógeno y su posterior adsorción sobre los sulfuros. Senior et al. (2006) también reportaron que, en la zona reductora, el mineral es fuertemente no flotable. Los experimentos realizados a pH 8 y 11 en agua destilada y con colector, establecen que no existe mayor diferencia en la zona reductora. La única diferencia notable es que el valor de potencial en el cual comienza a flotar la enargita ocurre a valores más positivos a pH 11 que 9, 0.1 V/SHE y -0.1 V/SHE, respectivamente. Esto significa que a pH 9 la oxidación del colector se da a potenciales más bajos.

Cuando se aplican condiciones oxidantes, en un principio se favorece la oxidación de xantato a dixantógeno, lo que explicaría la buena flotabilidad en la ventana de potencial entre 0.2 V/SHE y 0.4 V/SHE para ambos pH. Si se aumenta levemente el potencial (0.1 V/SHE) se mantienen las buenas recuperaciones (sobre 90%), esto quiere decir que, si se incrementa el potencial sobre el natural, aún se mantiene el dixantógeno adsorbido sobre la superficie del mineral. En cambio, bajo condiciones altamente oxidantes (> 0.5 V/SHE) existe una drástica disminución en la recuperación, siendo más relevante a pH 11 que 9, pues a pH 11 se alcanza una recuperación de 20%, mientras que a pH 9 se llega hasta 40%. Esta diferencia se debe a que a pH más alcalinos se hace más favorable encontrar especies hidrofílicas que actúan como barrera física entre la superficie y el colector. La baja en la recuperación en condiciones de oxidación extrema de debe principalmente a que el xantato metálico (CuX) se disocia de tal forma que se genera un óxido de cobre hidrofílico, impidiendo la adsorción del colector sobre el mineral. Como la etapa de oxidación es llevada a cabo antes del ingreso del colector, primero se forma una capa de óxido superficial que actúa para prevenir la adsorción del colector.

La oxidación puede promover la adsorción de colectores a bajos o moderados niveles de oxidación, o prevenir su adsorción por la creación de una barrera física de productos de oxidación a niveles altos de oxidación. El incremento del potencial descompone el xantato cuproso y previene la oxidación del xantato.

Allison et al. (1972) concluyeron que la adsorción de xantato sobre la superficie de minerales sulfurados resulta en la formación de xantato cuproso quimisorbido (CuX). Existe un límite superior de potencial en el cual no flota el mineral, pues la exposición a excesos de oxígeno a potenciales altos resulta en la acumulación de cantidades considerables de productos de oxidación hidrofílicos. El xantato cuproso inicialmente quimisorbido es oxidado óxido de cobre por la exposición al oxígeno. Entonces, el dixantógeno producido a altos potenciales no se adhiere a los productos de oxidación, lo cual explicaría el abrupto descenso en la recuperación. El dixantógeno producido a altos potenciales no se adhiere a las especies hidrofílicas formadas. La disminución en la flotación de minerales sulfurados bajo condiciones muy oxidante es atribuida a la descomposición del xantato cuproso por un mecanismo como el mostrado. Esta reacción es favorecida a pH más alcalino, entonces, el xantato es reemplazado por hidróxidos u óxidos en la superficie del mineral.



Mediciones de voltamperometría cíclica indican que a pH 10 la enargita presenta una progresiva disolución de cobre desde la superficie a Cu^{2+} , el cual precipita sobre la superficie como una capa de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. También se pueden encontrar iones como AsO_4^{3-} y HAsO_4^{2-} en solución y CuSO_4 (Velázquez et al., 2000). Sin embargo, no se tiene mucho entendimiento del comportamiento cinético de los sulfuros de cobre bajo esas condiciones de potencial. Investigaciones en la oxidación de enargita usando XPS demuestran la formación de CuSO_4 y CuO , y posiblemente $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Los peaks de voltametría cíclica son asociados con procesos redox en la superficie del mineral, que para el caso de estos experimentos son electrodos. A potenciales muy oxidante la superficie cambió totalmente y fueron encontrados compuestos como CuO y CuSO_4 . También concluyen que la oxidación de enargita en medio alcalino resulta en una modificación de la morfología y composición química.

Fullston et al. (1999) investigó la oxidación de enargita y otros minerales sulfurados mediante mediciones de potencial zeta. La disolución y/o precipitación de una capa de hidróxido de cobre que cubre la superficie deficiente en metal y rica en azufre fue postulada. En una investigación mediante XPS, se determinó que a potenciales sobre los 600 mV el cobre de la enargita comienza a oxidarse a Cu^{2+} y fueron identificadas

especies como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y CuSO_4 . Los autores proponen el siguiente mecanismo a pH 10.



Castro y Hecker (1997) postulan que en ambiente alcalino la superficie de la enargita se enriquece en CuO debido a la oxidación de Cu(I) a Cu(II) , y además establecen que existe disolución de iones del tipo tetra-tioarseniato.

4.5 Micro-flotación en agua de mar modificando potencial

Para ampliar el estudio de la flotación de enargita en agua de mar, se realizaron pruebas de micro-flotación con la finalidad de evaluar la recuperación metalúrgica respecto al potencial electroquímico de la pulpa. Los experimentos fueron llevados a cabo a pH 9 y 11, mientras que el potencial electroquímico fue evaluado en el rango entre -0.2 V/SHE y 0.6 V/SHE , esto para observar el comportamiento de la enargita en ambiente reductor y oxidante. Las pruebas de micro-flotación se realizaron con y sin colector.

A pH 9 y en presencia de colector (Figura 33), se tiene una mala flotabilidad de la enargita en ambiente reductor. A medida que se aumenta el potencial hacia zonas oxidantes, también lo hace la recuperación hasta alcanzar un máximo, el cual coincide con el potencial natural del mineral. Lo anterior se debe a la oxidación de xantato a dixantógeno, lo que fortalece el carácter hidrofóbico de la superficie del mineral y permite la buena flotabilidad a potenciales cercanos a 0.4 V/SHE . Oxidar el mineral por sobre 0.4 V/SHE produce un descenso en la recuperación llegando a marcar 10% a 0.6 V/SHE . Esta disminución se atribuye a los productos de oxidación formados en esas condiciones, es así como es posible encontrar CuO y CuSO_4 . Si se comparan estos resultados con los de agua destilada (Figura 31) se puede deducir que la tendencia es similar, e incluso a potencial natural en ambos casos se tiene una recuperación por sobre 90%. En general, se tiene que los iones del agua de mar no estarían influyendo de manera relevante en la recuperación en presencia de colector a pH 9.

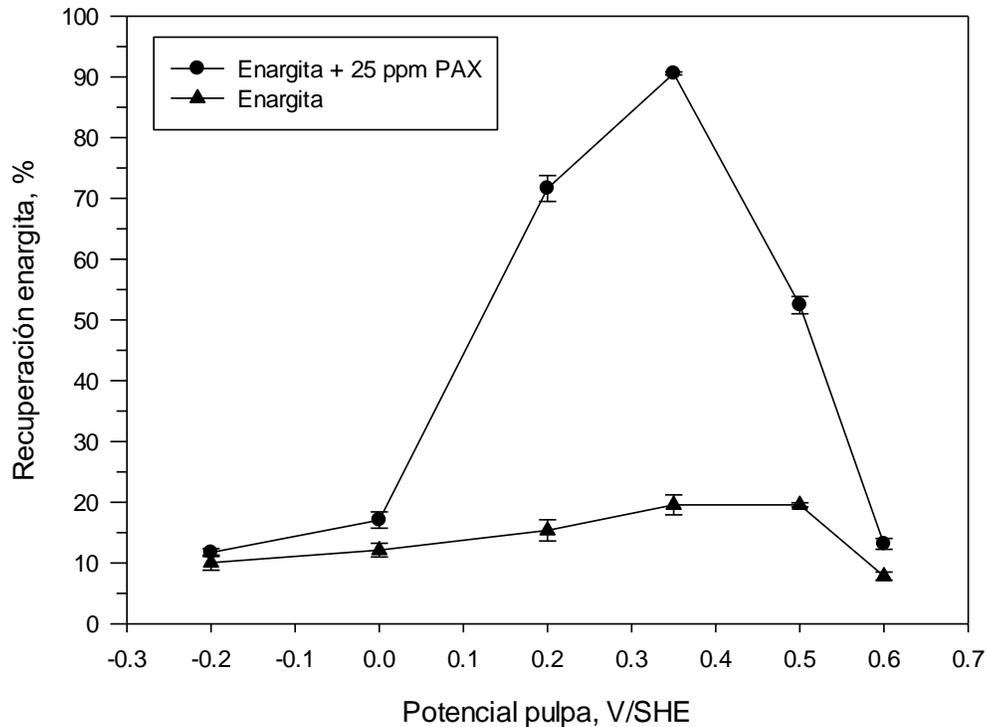


Figura 33. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 9

En todo el rango de potencial se obtuvo una mala flotabilidad natural de la enargita, aunque también es posible encontrar un máximo de la recuperación en las vecindades del potencial natural. Los responsables de este fenómeno serían los iones que posee el agua de mar, los cuales se hidrolizan y generan especies hidrox-complejos que se adsorben sobre la superficie del mineral e impiden el contacto burbuja-partícula. No se puede hablar de formación de precipitados porque éstos se comienzan a formar a partir de pH más alcalino.

En la Figura 34 se muestra la recuperación de enargita respecto al potencial electroquímico a pH 11 en agua de mar. En presencia de colector y para potenciales menores a 0 V/SHE se tiene una muy mala flotabilidad del mineral debido a que no se favorece la formación de dixantógeno. Con el aumento del potencial se alcanza un máximo a 0.2 V/SHE, que corresponde a aproximadamente 30% de recuperación. Para potenciales más oxidantes se observa un descenso leve de la recuperación hasta alrededor de 20% a 0.5 V/SHE. Condiciones de oxidación extrema provocan la pérdida total de la flotabilidad del mineral.

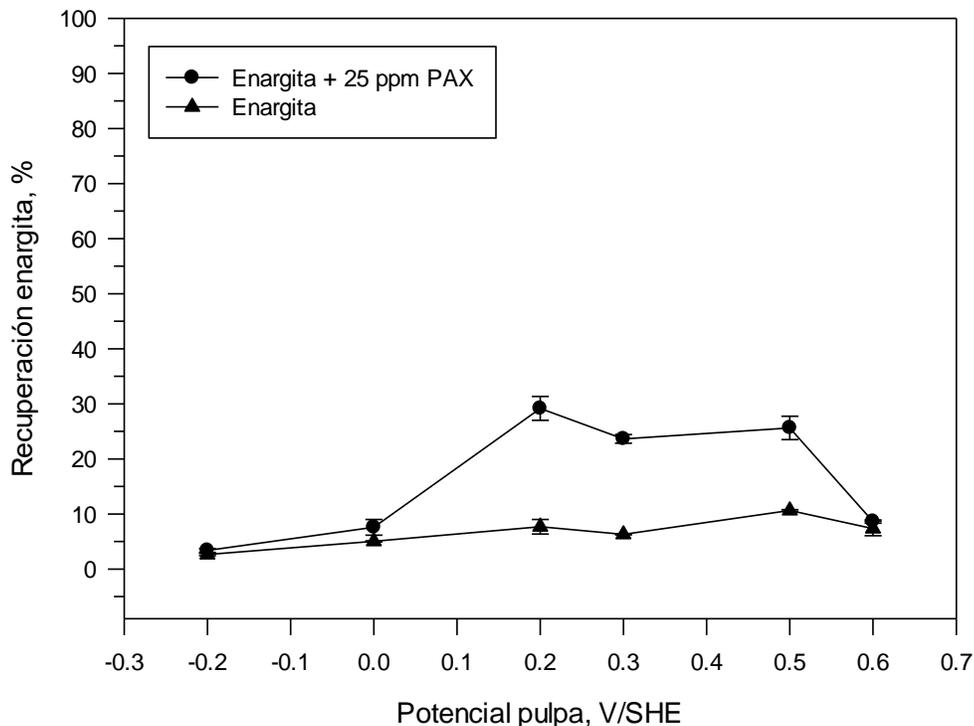


Figura 34. Recuperación de enargita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 11

En todo el rango de potencial electroquímico se tiene baja recuperación debido a la presencia de especies altamente hidrofílicas, a pH 11 se favorece la formación de precipitados de $Mg(OH)_2$ y se comienzan a formar los primeros precipitados de $Ca(OH)_2$. Estos compuestos son una barrera física para la adsorción del xantato sobre la superficie del mineral, además, se forman sobre las burbujas, disminuyendo aún más la oportunidad de tener una buena flotación.

A pH 11 y al aumentar el potencial 100 mV por sobre el natural (0.4 V/SHE), existe una marcada diferencia entre ambos medios acuosos. En agua destilada se mantiene una buena recuperación, mientras que en agua de mar disminuye drásticamente. Este resultado apoya lo mencionado en los experimentos realizados modificando el pH, es decir, se estaría favoreciendo la formación de arseniatos de calcio y magnesio hidratados y, otras especies hidrofílicas que aún no han sido identificadas y requieren de un estudio más detallado de la superficie del mineral bajo estas condiciones. De acuerdo con el diagrama E_h/pH (Figura 5), al oxidar la enargita en ambiente alcalino parte del arsénico se disuelve a la forma de arseniato (AsO_4^{3-}) y arseniatos protonados ($HAsO_4^{2-}$), estas

especies reaccionan con los iones divalentes del agua de mar para generar los arseniatos de magnesio y calcio. La enargita sometida a oxidación en medio alcalino consumiría el agente oxidante en reacciones de conversión superficial a ion arseniato y formaría un residuo sulfurado que le permitiría conservar su buena flotabilidad. En condiciones oxidantes más drásticas pierde la flotabilidad debido a la oxidación de la capa sulfurada y la formación de recubrimientos hidrofílicos con CuO (Baltierra,2001).

4.6 Micro-flotación de calcopirita en agua de mar

Para tener una comparación del comportamiento en agua de mar de la enargita, se realizaron pruebas de flotación de calcopirita bajo las mismas condiciones de pH y potencial electroquímico. Además, se consideraron pruebas con y sin colector.

En la Figura 35 se tiene la recuperación de calcopirita respecto al potencial electroquímico en agua de mar a pH 9. Como es común en la flotación de los sulfuros de cobre, en la zona reductora se tiene una baja recuperación, la cual aumenta hacia zonas levemente oxidantes debido a la oxidación de xantato a dixantógeno. Se alcanza una zona de buena flotabilidad entre los potenciales 0.1 y 0.4 V/SHE, mostrando recuperaciones por sobre 90%. Al aplicar potenciales aún más oxidantes, se obtiene una baja importante en la recuperación, reportándose 40% a 0.5 V/SHE y 5% a 0.6 V/SHE. Al usar xantato como colector, el mecanismo de descomposición de CuX a CuO bajo condiciones oxidantes produce la pérdida de la efectividad del reactivo, ya que no se adsorbe. Además, diversos estudios han reportado que en ambiente altamente oxidante se produce un exceso de iones cobre en solución producto de la disolución de la calcopirita, lo cual consumiría el colector. Por último, a pH > 8 y a potenciales oxidantes se favorece la formación de hidróxido férrico, el cual hace aumentar el carácter hidrofílico de la superficie.

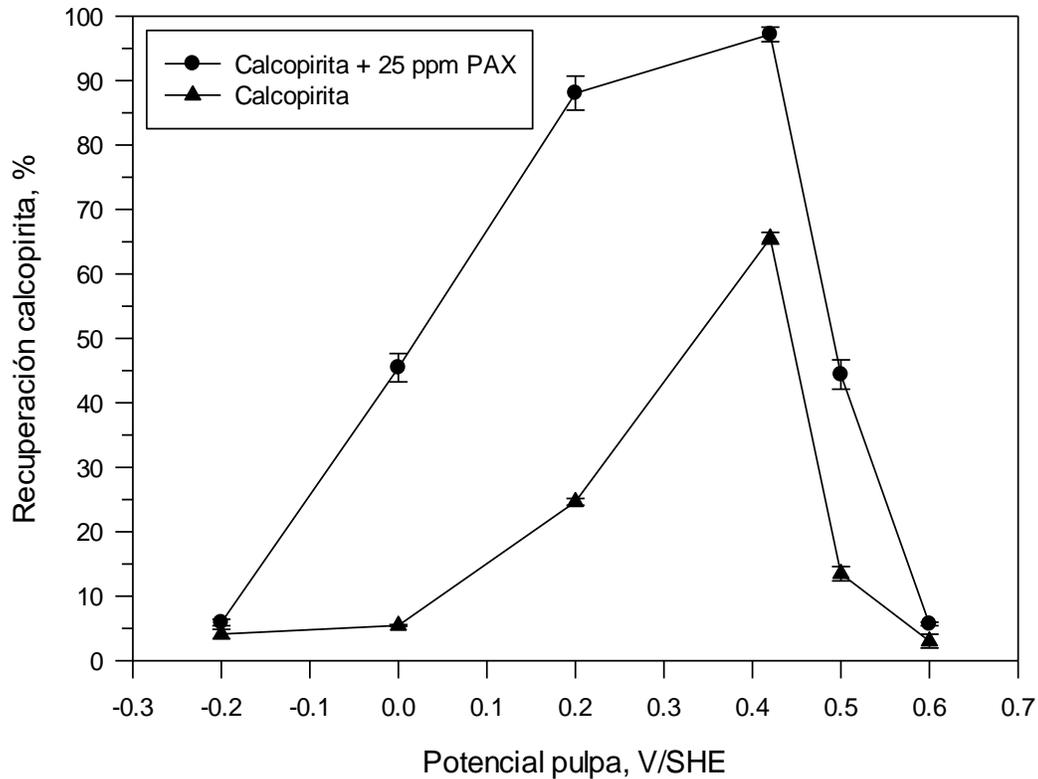


Figura 35. Recuperación de calcopirita respecto al potencial de pulpa, en usencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 9

El azufre elemental ha sido señalado como el responsable de la flotación sin colector de calcopirita en varias investigaciones (Guo et al., 2003). Con el aumento del potencial, el S^{2-} de la calcopirita se oxida a S^0 , compuesto que posee características altamente hidrofóbicas, es por lo anterior que la calcopirita presenta un rango flotable en ausencia de colector. La capa hidrofóbica de azufre se rompe cuando se aplican potenciales mayores, porque el azufre es oxidado y forma especies del tipo sulfato y tiosulfato en la solución. La baja hidrofobicidad observada para calcopirita fue explicada en términos de los productos de oxidación superficial, especies hidrofóbicas como S^0 que se forman a bajos potenciales llegan a ser oxidadas a especies hidrofílicas como SO_4^{2-} y SO_3^{2-} a potenciales sobre los 440 mV/SHE. En contraste a los productos de oxidación hidrofóbicos de la enargita que resisten potenciales más altos.

Al aplicar potenciales altos, se observa una capa superficial constituida por sulfuro deficiente de metal y azufre elemental, fue identificado un mecanismo de disolución de

Cu. Se forma una capa de pasiva de dixantógeno hidrofóbico, el cual previene la oxidación de la superficie a potenciales anódicos moderados.

La recuperación de calcopirita en función del potencial de la pulpa a pH 11 se muestra en la Figura 36. Es evidente que, en todo el rango de potencial se tiene una baja recuperación, además, es visible un máximo que coincide con el valor del potencial natural de la calcopirita, aunque solo se llega a 25% de recuperación. En agua de mar a pH 11 se forman precipitados hidrofílicos provenientes principalmente del magnesio, razón que explica la mala recuperación en todo el rango estudiado porque el colector tipo xantato no es adsorbido sobre la superficie. Al observar las curvas con y sin colector se deduce que prácticamente no existe diferencia entre ambos casos, a excepción del punto 0.4 V/SHE, en donde existe un leve aumento en la flotabilidad debido a la oxidación de xantato a dixantógeno. Para potenciales altos, además de la formación de óxidos de cobre es posible encontrar hidróxido férrico producto de la oxidación del Fe contenido en la calcopirita.

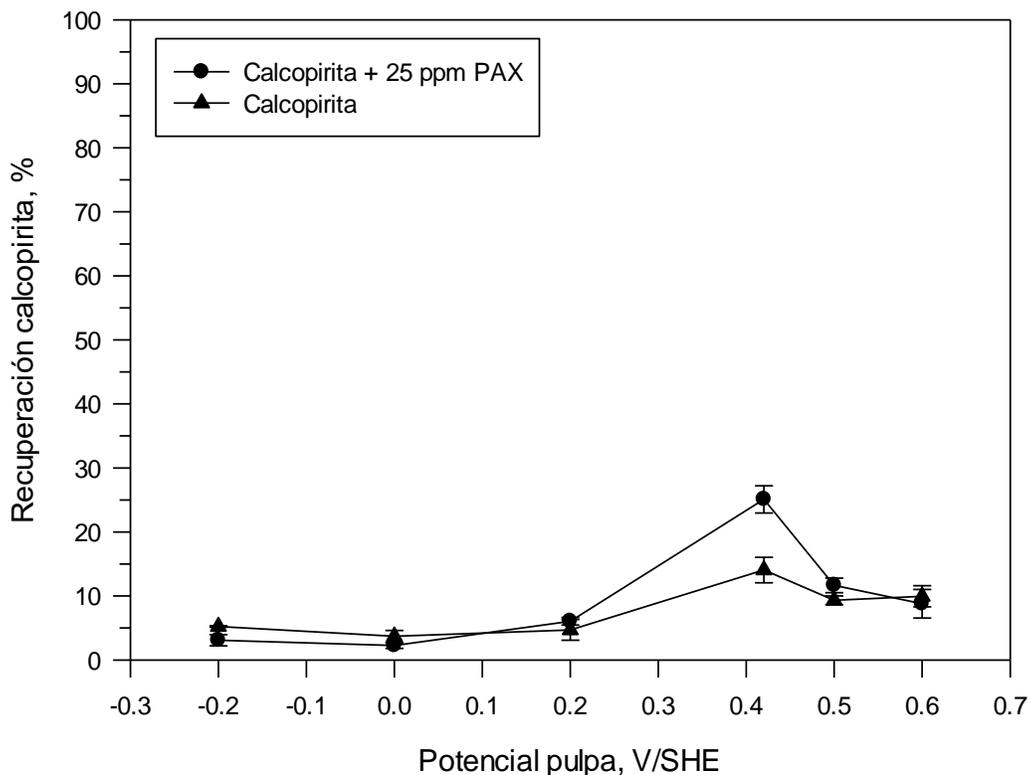


Figura 36. Recuperación de calcopirita respecto al potencial de pulpa, en ausencia y presencia de colector. Condiciones: agua de mar, 20 ppm MIBC, pH 11

Diversos estudios han encontrado que en agua convencional y en condiciones levemente oxidante, la calcopirita pierde rápidamente su flotabilidad y es depresada (Senior et al, 2006; Kantar, 2002), mientras que la enargita resiste a la oxidación y puede ser flotada. En la superficie de la enargita existe exceso de azufre debido a su ordenamiento cristalino, generando propiedades semiconductoras que hacen de este mineral diferente a otros sulfuros de cobre. Senior et al. (2006) también establecieron que, a pH alcalino la enargita comienza a flotar a potenciales más bajos comparado a la calcopirita, e incluso concluyen que en las vecindades de 0 mV/SHE existe una clara ventana de separación entre ambos minerales. En este rango es posible flotar enargita y depresar calcopirita.

La flotación de calcopirita y enargita por separado en ausencia y presencia de colector PAX fue estudiada por Guo y Yen (2005). La flotabilidad de ambos minerales es casi la misma en el rango -0.4 a 0.2 V, luego la flotabilidad de calcopirita disminuye drásticamente mientras que la enargita permanece sin cambios hasta 0.3 V. La enargita presenta buena flotabilidad en potenciales oxidantes. A potenciales superiores 0.5 V/SCE se ve reducida la capacidad de flotación debido a la oxidación de azufre elemental a principalmente iones sulfato. Además, la fácil oxidación de calcopirita se atribuye a la formación de óxidos de hierro., los cuales reducen la afinidad entre el dixantógeno y la superficie del mineral.

En ausencia de colector, la enargita no flota a potenciales menores que -0.15 V/SCE. La baja flotabilidad de la enargita en soluciones sin colector a potenciales menores que 0.3 V es debido a la falta de azufre elemental en la superficie. Los estudios de polarización cíclica confirman que la capa de azufre no se produce a potenciales menores que 0.3 V/SCE.

5. CONCLUSIONES

Los resultados indicaron que en agua destilada la enargita tiene baja flotabilidad natural, la cual disminuyó progresivamente con el aumento del pH, este efecto se asoció a la formación de especies hidrofílicas que se hacen más estables con el incremento de la alcalinidad. En el rango de pH estudiado la enargita respondió bien a la flotación cuando fue inducida por el colector amil xantato de potasio (PAX) alcanzando recuperaciones del 90%. Estos resultados concuerdan con lo obtenido por diversos autores (Castro et al., 2003; Kantar, 2002). El mecanismo que explicó el aumento considerable en la recuperación es la formación de dixantógeno, este aceite insoluble se adsorbe sobre el compuesto xantato metálico mejorando la hidrofobicidad.

Las pruebas de micro-flotación en agua de mar modificando pH revelaron ciertas diferencias respecto a los experimentos en agua destilada. En ausencia de colector, los iones del agua de mar afectaron negativamente la flotabilidad natural de la enargita. Estos iones generan un aumento en la viscosidad del agua lo que dificulta la adhesión burbuja/partícula. En presencia de colector se observó una buena recuperación para pH <10, resultado similar se obtuvo en las pruebas de agua destilada. Sin embargo, a pH > 10 existió una marcada disminución en la recuperación, demostrando un descenso aproximado de 70 puntos porcentuales entre pH 10 y 11. Los iones del agua de mar, principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+} , forman especies disueltas del tipo hidrox-complejos, y precipitados coloidales hidrofílicos que impiden la adsorción del colector. Para el caso particular de la enargita, además de los hidróxidos y carbonatos formados, se tiene la presencia de arseniatos de calcio y magnesio que disminuyen la acción del colector.

Respecto a los resultados de micro-flotación utilizando agua destilada con iones, se tiene que los cationes monovalentes, Na^+ y K^+ , no afectan la flotabilidad del mineral, puesto que se observan buenas recuperaciones en el rango de pH estudiado. Mientras que los cationes divalentes sí influyen en la flotabilidad principalmente a pH > 10, siendo más relevante el efecto de Mg^{2+} que Ca^{2+} . Estos iones forman precipitados que actúan como una barrera que previene la adsorción del colector.

Las pruebas de recuperación de enargita en agua destilada modificando el potencial de la pulpa establecen que existen una fuerte dependencia de la flotabilidad con el potencial en pruebas con y sin colector. Para las condiciones de pH estudiadas, 9 y 11, se tiene

una mala recuperación en condiciones reductoras, luego con el incremento del potencial también lo hace la recuperación hasta alcanzar un máximo, que coincide con el potencial natural (0.35 V/SHE). Un potencial aún más oxidante produce un marcado descenso en la recuperación, dado que se favorece la disociación de xantato metálico (CuX) a CuO . En investigaciones previas de flotación de enargita cambiando el potencial de la pulpa (Guo y Yen, 2005; Senior, 2006) también se demostró una fuerte dependencia con el potencial y la existencia de un máximo de recuperación en las vecindades del potencial natural.

A pH 9 en agua de mar se observa que la recuperación alcanza un máximo respecto al potencial de la pulpa, y disminuye hacia los extremos reductor y oxidante. La oxidación de xantato a dixantógeno explica la existencia del límite superior de flotabilidad, mientras que la disminución en la zona más oxidante se debe a la formación de productos de oxidación hidrofílicos. A pH 11 y en presencia de colector, la recuperación es menor a 30% en todo el rango Eh, en contraste con lo observado en agua destilada. Si bien, bajo estas condiciones se forman precipitados y especies disueltas de Mg^{2+} y Ca^{2+} , las evidencias de este estudio sugieren que los productos de hidrólisis de Mg^{2+} y Ca^{2+} interactúan con compuestos de arsénico formados en la interfase sólido/líquido y generan precipitados hidrofílicos.

Las tendencias encontradas para calcopirita en las pruebas en agua de mar con modificación de potencial son similares a las observadas en la enargita, es decir, mala recuperación en ambiente reductor, luego un aumento debido a la oxidación de xantato y, finalmente un descenso importante a potenciales altamente oxidantes. Esto último se produce por el exceso de iones cobre en solución. No se encontró una posible ventana de potencial para poder separar enargita de calcopirita.

6. RECOMENDACIONES

Realizar pruebas de flotación con mineral real de enargita en celdas de laboratorio en agua destilada y agua de mar, modificando pH y potencial de la pulpa.

Seguir estudiando el comportamiento superficial de la enargita por medio de pruebas de potencial zeta, XPS, tiempo de inducción, etc.

Cambiar el procedimiento de molienda, es decir, preparar el mineral previo a la micro-flotación usando molienda húmeda y no en seco.

Continuar el estudio del comportamiento de minerales respecto al potencial electroquímico. Pirita, cuarzo, calcocita serían interesantes de analizar.

H₂O₂



7. BIBLIOGRAFÍA

Allison, S., Gould, L., Nicol, M. (1972). Determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials. *Metall. Trans.*, 3, 2613-2618.

Baltierrra, L. (2001) Flotación selectiva de enargita desde calcocita, calcopirita y pirita por oxidación diferencial y formación superficial del complejo $MgNH_4AsO_4$. Memoria de título para optar al título de Ingeniero Civil Metalúrgico, Universidad de Concepción.

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

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

Castro, S. H., Baltierra, L., & Hernandez, C. (2003). Redox conditions in the selective flotation of enargite. *Proceedings of Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VI*, 27-36.

Castro, S. H., Hecker, C. (1997). Arsenic abatement from copper concentrates by selective flotation: I. A voltammetric study of the surface properties of enargite and its interactions with isopropyl xanthate. Proc 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology. Buenos Aires, 105-108.

Castro, S. H., Honores, S. (2000). Surface properties and floatability of enargite. Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress, Roma, pp. B8b 47-53.

Castro, P., Huber, M. (2003). *Marine Biology* (4th edition). McGraw-Hill.

Córdova, R., Gomez, H., Real, S. G., Schrebler, R. (1997). Characterization of natural enargite/aqueous solution systems by electrochemical techniques. *J. Electrochem. Soc.*, 144(8), 2628-2636.

- Fornasiero, D., Fullston, D., Li, C., Ralston, J. (2001). Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution. *Int. J. Miner. Process.*, 61, 109-119.
- Fuerstenau, M.C., Lopez-Valdivieso, A., Fuerstenau, D.W., 1988. Role of hydrolyzed cations in the natural hydrophobicity of talc. *Int. J. Miner. Process.* 23, 161–170.
- Fullston, D., Fornasiero, D., Ralston, J. (1999). Zeta potencial study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf., A: Physicochem Eng. Asp.*, 146, 113-121.
- Golovnev, N. N., & Egizaryan, M. B. (1994). Solubility of calcium arsenate in carbonate solutions. *Russian journal of inorganic chemistry*, 39(1), 43-44.
- Guerin, H. (1941). Action of certain solutions of salts on alkaline earth arsenates. *Ann. Chim*, 16, 101–153.
- Gutiérrez, L. (2017). Presentaciones curso flotación. Departamento Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.
- Guo, H., & Yen, W. T. (2005). Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control. *Minerals Engineering*, 18(6), 605-612.
- Guo, H., Yen, W. T. (2008). Electrochemical study of synthetic and natural enargites. In: Proc. Int. Miner. Process. Cong., 24th, vol 1, 1138-1145.
- Hernández, C. (2003) Flotación y depresión de enargita por control redox de sus propiedades superficiales. Memoria de título para optar al título de Ingeniero Civil Metalúrgico, Universidad de Concepción.
- Heyes, G. W., Trahar, W. J. (1984). The flotation of pyrite and pyrrhotite in the absence of conventional collectors. *International Journal of Mineral Processing*, 6, 229-252.
- Hu Y., Sun, W., Wang, D. (2009). Electrochemistry of flotation of sulphide minerals, Springer-Verlag.
- James, R. O., & Healy, T. W. (1972). Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide—water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 40(1), 65-81.

- Jeldres, R. I., Forbes, L., Cisternas, L. A. (2016). Effect of seawater on sulfide ore flotation: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(6), 369-384.
- Kantar, C. (2002). Solution and flotation chemistry of enargite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 210(1), 23-31.
- King, R. P., Principles of Flotation, South African Institute of Mining and Metallurgy, 2nd Edition, Johannesburg, 1982.
- Lattanzi, P., Da Pelo, S., Musu, S. (2008). Enargite oxidation: A review. *Earth-Science Reviews*, 86, 62-88.
- Laskowski, J. S., Castro, S., Ramos, O. (2013). Effect of seawater main components on frothability in the flotation of Cu-Mo sulfide ore. *Physicochemical Problems of Minerals Processing*, 50(1), 17-29.
- Liu, W., Zhang, S., Wang, W., Zhang, J., Yan, W., Deng, J., Feng, O., Huang, Y, (2015). The effect of Ca(II) y Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOL. *Minerals Engineering*, 79, 40-46.
- Menacho, J. M., Aliaga, W., Valenzuela, R., Ramos, V., Olivares, I. (1993). Selective flotation of enargite and chalcopyrite, *Minerales*, 48(203), 33-39.
- Pauporté, T., & Schuhmann, D. (1996). An electrochemical study of natural enargite under conditions relating to those used in flotation of sulphide minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111(1-2), 1-19.
- Plackowski, C., Nguyen, A. V., & Bruckard, W. J. (2012). A critical review of surface properties and selective flotation of enargite in sulphide systems. *Minerals Engineering*, 30, 1-11.
- Plackowski, C., Hampton, M. A., Nguyen, A. V., & Bruckard, W. J. (2013). Fundamental studies of electrochemically controlled surface oxidation and hydrophobicity of natural enargite. *Langmuir*, 29(7), 2371-2386.
- Ramos, O., Castro, S., Laskowski, J. (2013). Copper-molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability. *Minerals Engineering*, 53, 108-112.

Rao, S. R., Leja, J. Surface chemistry of froth flotation, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004.

Sadiq, M., Zaidi, T. H., & Mian, A. A. (1983). Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical. *Water, Air, & Soil Pollution*, 20(4), 369-377.

Safarzadeh, M. S., Moats, M. S., Miller, J. D. (2014). An update to "Recent trends in the processing of enargite concentrates. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 35, 390-422.

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

Sillen, L. G., Martell, A. E., & Bjerrum, J. (1964). *Stability constants of metal-ion complexes* (No. 541.224). Chemical Society.

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

Velásquez, P., Leinen, D., Pascual, J., Cordova, R. (2000). SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural enargite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 494, 87-95.

Voigt, D.E., Brantley, S.L. (1996). Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.* 11, 633-643.

Woods, R. (2003). Electrochemical potential controlling flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 72, 151-162

Yianatos, J. (2005). Flotación de minerales. Departamento de Procesos Químicos, Universidad Técnica Federico Santa María.