



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**IMPACTO DE UNA POLIACRILAMIDA ANIÓNICA RESIDUAL Y
SU NIVEL DE DEGRADACIÓN MECÁNICA EN LA FLOTACIÓN
DE CALCOPIRITA EN PRESENCIA DE CAOLINITA**

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ingeniería Metalúrgica

POR: FELIPE ANDRÉS ARCOS GÓMEZ
Profesor Guía: Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones
Profesor Co-Guía: Dra. Lina Uribe Vélez

Diciembre - 2025
Concepción - Chile

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento.

Arcos, F. (2025). *Impacto de una poliacrilamida aniónica residual y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita en presencia de caolinita*. Universidad de Concepción.

Publicaciones asociadas a esta tesis de Doctorado:

Arcos, F., Jiménez, G., and Gutiérrez, L. (2025). *Impact of a residual anionic polyacrylamide and its mechanical degradation level on chalcopirite flotation in the presence of xanthate*. *Minerals Engineering*, 233. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109666>

Arcos, F., Jiménez, G., Uribe, L., and Gutiérrez, L. (2025). *The effect of anionic polyacrylamides in process water on chalcopirite flotation in the presence of kaolinite*. *Minerals Engineering* – manuscrito en revisión.

Arcos, F., Chacón, P., and Gutiérrez, L. (2025). *Impact of a residual anionic polyacrylamide and its mechanical degradation level on thionocarbamate flotation of chalcopirite and plant feed*. *Minerals Engineering* – manuscrito en preparación.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, por su apoyo incondicional, sus valores y palabras de aliento que me han acompañado siempre, constituyendo un pilar fundamental en cada etapa de este camino.

A Valentina, por su inmenso amor, su compañía constante, su comprensión y apoyo inquebrantable durante los momentos más exigentes de este proceso.

A mis amigos de la vida, Ian y Miguel, por su amistad que trasciende los años y por acompañarme siempre con lealtad, buen humor y aliento genuino.

Al Dr. Leopoldo Gutiérrez, por su guía académica, su orientación rigurosa y la confianza otorgada a lo largo de mi formación doctoral y de los distintos proyectos en los que tuve la oportunidad de trabajar junto a él. Agradezco profundamente la oportunidad de aprender de su experiencia y de crecer profesionalmente bajo su supervisión.

A mis compañeros y compañeras de postgrado, por el ambiente de colaboración, apoyo y compañerismo que facilitó el trabajo experimental y las largas jornadas en el laboratorio. Especialmente a Cristian Melipichun, por sus valiosos aportes técnicos y su constante buena disposición. La contribución humana y profesional de cada uno de ellos fue fundamental para el desarrollo de esta investigación.

A los docentes que contribuyeron a mi formación durante estos años, por su dedicación, rigor académico y compromiso permanente con la enseñanza.

A los técnicos, funcionarios y personal de apoyo del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción, por su profesionalismo y por facilitar el trabajo experimental necesario para el desarrollo de esta tesis.

A la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID), por el financiamiento otorgado mediante la Beca de Doctorado Nacional N° 21211421, que permitió completar mis estudios doctorales y llevar a cabo la investigación que culmina en esta tesis.

RESUMEN

La industria del procesamiento de minerales enfrenta actualmente dos desafíos críticos: la disminución progresiva de las leyes de mineral y la creciente escasez de agua fresca. Este último ha sido abordado mediante un aumento en la recirculación de agua de proceso, lo que conlleva una disminución en su calidad debido a la acumulación de especies indeseadas, como floculantes residuales de tipo poliacrilamida (PAM). La presencia de estos reactivos puede afectar negativamente la flotabilidad de minerales valiosos como los sulfuros de cobre y alterar sus interacciones con minerales de ganga como la caolinita.

El objetivo de esta tesis de Doctorado fue investigar el impacto de las moléculas de PAM, sometidas a distintos niveles de degradación mecánica, sobre las propiedades superficiales y la flotación de calcopirita en presencia y ausencia de caolinita, bajo diferentes condiciones fisicoquímicas. La metodología experimental incluyó ensayos de microflotación, mediciones de tiempo de inducción, isotermas de adsorción de reactivos, voltamperometrías cíclicas y ensayos de movilidad electroforética. Los resultados obtenidos demostraron que la presencia de PAM afecta negativamente la flotación de calcopirita y que su magnitud depende del pH y de la conformación molecular del polímero. A valores de pH entre 7 y 9, las moléculas no degradadas de PAM exhibieron mayor adsorción y un efecto depresor más pronunciado, mientras que a pH 11 las moléculas fuertemente degradadas mostraron mayor adsorción, favorecida por la presencia de sitios hidroxilados y la fragmentación del polímero. Este comportamiento se atribuye principalmente al recubrimiento superficial hidrofílico generado por la adsorción de PAM, que incrementa el tiempo de inducción y actúa como una barrera estérica, inhibiendo la interacción entre los colectores y la calcopirita. En los sistemas mixtos, la combinación de PAM y caolinita provocó una depresión más severa que la observada para cada componente por separado, lo que sugiere que la presencia de floculantes residuales en el agua de proceso podría intensificar el impacto negativo de las arcillas sobre la eficiencia del proceso de flotación. Además, la presencia de PAM en estas mezclas redujo aún más la adsorción de PAX, acentuando la pérdida de flotabilidad de la calcopirita.

Estos antecedentes permiten concluir que una gestión adecuada del agua de proceso resulta fundamental para optimizar las operaciones de flotación y así mejorar la eficiencia de la producción de cobre. Asimismo, los resultados destacan la influencia combinada de los floculantes residuales y minerales de ganga como la caolinita sobre la química superficial de los sistemas de flotación, lo cual plantea la necesidad de controlar no solo la disponibilidad hídrica y la presencia de arcillas, sino también la calidad del agua recirculada en los circuitos de las plantas concentradoras.

ABSTRACT

The mineral processing industry is currently facing two critical challenges: the progressive decline in ore grades and the growing scarcity of fresh water. The latter has been addressed by increasing the recirculation of process water, which leads to a decrease in its quality due to the accumulation of undesirable species, such as residual polyacrylamide (PAM) flocculants. The presence of these reagents can negatively affect the floatability of valuable minerals such as copper sulfides and alter their interactions with gangue minerals such as kaolinite.

The objective of this work was to investigate the impact of PAM molecules, subjected to different levels of mechanical degradation, on the surface properties and flotation of chalcopyrite in the presence and absence of kaolinite, under different physicochemical conditions. The experimental methodology included microflotation tests, induction time measurements, reagent adsorption isotherms, cyclic voltammetry, and electrophoretic mobility tests. The results obtained showed that the presence of PAM negatively affects chalcopyrite flotation and that its magnitude depends on the pH and the polymer structure. At pH between 7 and 9, the non-degraded molecules exhibited greater adsorption and a more pronounced depressing effect, while at pH 11 the strongly degraded molecules showed greater adsorption, favored by the presence of hydroxylated sites and polymer fragmentation. This behavior is mainly attributed to the hydrophilic surface coating generated by the adsorption of PAM, which increases the induction time and acts as a steric barrier, inhibiting the interaction between the collectors and chalcopyrite. In mixed systems, the combination of PAM and kaolinite caused a more severe depression than that observed for each component separately, suggesting that the presence of residual flocculants in the recirculated process water could intensify the negative impact of clays on flotation efficiency. In addition, the presence of PAM in these mixtures further reduced the adsorption of PAX, accentuating the loss of chalcopyrite floatability.

This background supports the conclusion that proper management of process water is essential to optimize flotation operations and improve copper production efficiency. The results also highlight the combined influence of residual flocculants and gangue minerals such as kaolinite on the surface chemistry of flotation systems, emphasizing the need to control not only water availability and clay content, but also the quality of recirculated water in concentrator circuits.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Pregunta de investigación	5
1.2 Hipótesis.....	5
1.3 Objetivos	6
1.3.1 Objetivo general	6
1.3.2 Objetivos específicos	6
Capítulo 2: Revisión bibliográfica	7
2.1 Flotación de minerales	7
2.1.1 Descripción del proceso	7
2.1.2 Reactivos de flotación	8
2.1.3 Fisicoquímica de superficies e interfases	11
2.2 Calcopirita y su comportamiento en flotación	19
2.2.1 Descripción de la calcopirita	19
2.2.2 Propiedades superficiales de la calcopirita	21
2.2.3 Flotación de calcopirita en presencia de colectores	23
2.3 Espesamiento y floculación.....	27
2.3.1 Principios fundamentales del proceso	27
2.3.2 Clasificación y conformación molecular de los floculantes	28
2.3.3 Propiedades de los floculantes	32
2.3.4 Mecanismos de floculación.....	35
2.4 Agua en el procesamiento de minerales.....	40
2.4.1 Propiedades importantes	40
2.4.2 Calidad metalúrgica del medio acuoso	45
2.4.3 Agua de proceso recirculada	46
2.5 Desafíos actuales en el procesamiento de minerales.....	50
2.5.1 Presencia de arcillas	50
2.5.2 Escasez de agua.....	59

Capítulo 3:	Metodología experimental	79
3.1	Materiales.....	79
3.1.1	Muestras minerales.....	79
3.1.2	Reactivos químicos	80
3.2	Procedimientos.....	82
3.2.1	Preparación de reactivos	82
3.2.2	Preparación de muestras minerales	84
3.2.3	Pruebas de microflotación.....	86
3.2.4	Mediciones de tiempo de inducción.....	90
3.2.5	Estudios de adsorción de reactivos	94
3.2.6	Voltamperometrías cíclicas.....	101
3.2.7	Movilidad electroforética	105
Capítulo 4:	Resultados	110
4.1	Efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita utilizando PAX como colector	110
4.1.1	Recuperación de calcopirita	110
4.1.2	Tiempo de inducción.....	110
4.1.3	Adsorción de PAM sobre calcopirita	113
4.1.4	Adsorción de PAX sobre calcopirita en presencia de PAM	116
4.1.5	Reacciones electroquímicas calcopirita-PAX en presencia de PAM.....	120
4.2	Efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita utilizando IPETC como colector	122
4.2.1	Recuperación de calcopirita	122
4.2.2	Adsorción de IPETC sobre calcopirita en presencia de PAM	123
4.2.3	Reacciones electroquímicas calcopirita-IPETC en presencia de PAM..	127
4.3	Efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita en presencia de caolinita utilizando PAX como colector.....	129
4.3.1	Recuperación de calcopirita	129
4.3.2	Tiempo de inducción.....	130
4.3.3	Adsorción de PAM sobre la mezcla calcopirita-caolinita.....	134

4.3.4	Adsorción de PAM sobre caolinita	137
4.3.5	Adsorción de PAX sobre calcopirita en presencia de PAM y caolinita.	141
4.3.6	Movilidad electroforética	144
Capítulo 5:	Discusiones	148
5.1	Análisis del efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita	148
5.1.1	Comportamiento del sistema en presencia de PAX	148
5.1.2	Comportamiento del sistema en presencia de IPETC	155
5.2	Análisis del efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita en presencia de caolinita.....	160
Capítulo 6:	Conclusiones y recomendaciones	170
Glosario	173
Referencias	174

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Ángulos de contacto simulados y medidos experimentalmente para distintos sulfuros minerales en condiciones anaeróbicas (Jin et al., 2014).	23
Tabla 2.2: Clasificación de los floculantes de origen sintético según su naturaleza iónica (Moudgil and Behl, 1995).	29
Tabla 3.1: Análisis químico de la muestra de calcopirita.	79
Tabla 3.2: Análisis FRX de la muestra de caolinita.	80
Tabla 3.3: Parámetros experimentales evaluados en las pruebas de microflotación.	89
Tabla 4.1: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de NS y SS-PAM sobre las partículas de calcopirita a pH 7, 9 y 11.	116
Tabla 4.2: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre partículas de calcopirita a pH 7 y 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	120
Tabla 4.3: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de IPETC sobre partículas de calcopirita a pH 7 y 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	127
Tabla 4.4: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de NS y SS-PAM sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, 9 y 11.	137
Tabla 4.5: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de NS y SS-PAM sobre las partículas de caolinita a pH 7, 9 y 11.	141
Tabla 4.6: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	143
Tabla 4.7: Valor promedio de las distribuciones de movilidad electroforética y de su desviación estándar para las distintas condiciones evaluadas a pH 7.	145
Tabla 4.8: Valor promedio de las distribuciones de movilidad electroforética y de su desviación estándar para las distintas condiciones evaluadas a pH 11.	147

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representación esquemática de una máquina de flotación y de los principales componentes del proceso.	8
Figura 2.2: Clasificación y estructura química de los principales colectores utilizados en el procesamiento de minerales (Adaptado de Wills and Finch, 2016).....	10
Figura 2.3: Ángulo de contacto entre una burbuja de aire y una superficie mineral sumergidas en un medio acuoso.....	12
Figura 2.4: Doble capa eléctrica de una partícula mineral cargada negativamente.....	14
Figura 2.5: Adsorción de una molécula de colector sobre la superficie de una partícula mineral.....	16
Figura 2.6: Estructura cristalina de la calcopirita.	20
Figura 2.7: Recuperación de calcopirita en función del pH para distintas dosis de xantato (Fuerstenau et al., 2007).....	24
Figura 2.8: Recuperación de distintos sulfuros de cobre y de pirita en función del pH, utilizando IPETC como colector (Ackerman et al., 1987).....	26
Figura 2.9: Estructura química de las unidades de acrilamida (Ma et al., 2015).....	30
Figura 2.10: Representación de la conformación de una molécula de floculante adsorbida sobre una partícula mineral (Adaptado de Sikorski, 2002).....	32
Figura 2.11: Estructura química de una molécula de PAM aniónica carboxilada (Arinaitwe and Pawlik, 2009).	33
Figura 2.12: Miembro izquierdo de la Ecuación de Fedors (Ecuación 2.12) en función de $1c$ para muestras de NS, MS y SS-LPAM (Echeverry et al., 2021).	35
Figura 2.13: Representación del mecanismo de floculación de puenteo polimérico.....	36
Figura 2.14: Representación del mecanismo de floculación de generación de parches electrostáticos.....	39
Figura 2.15: Espesor de la doble capa eléctrica de una partícula mineral en función de la fuerza iónica del medio acuoso.	43
Figura 2.16: Conformación molecular del floculante en función de la fuerza iónica del medio acuoso.....	45
Figura 2.17: Diagrama de los circuitos de recirculación cortos de agua en la industria del procesamiento de minerales.	48

Figura 2.18: Ley promedio de los minerales de cobre en el total de las operaciones mineras en Chile y en las operaciones mineras de Codelco durante el periodo 2014-2023 (Cochilco, 2024).....	51
Figura 2.19: Estructura cristalina de la caolinita.	52
Figura 2.20: Heterocoagulación o <i>slime coating</i> de caolinita sobre calcopirita.	54
Figura 2.21: Flotación de calcopirita en presencia de distintas concentraciones de caolinita y esmectita a diferentes valores de pH (Uribe et al., 2016).....	55
Figura 2.22: Tiempo de inducción de las mezclas calcopirita-arcilla en función de la concentración de caolinita y esmectita a diferentes valores de pH (Uribe et al., 2016). .	55
Figura 2.23: Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en función del pH (Uribe et al., 2017).	56
Figura 2.24: Efecto de la presencia de caolinita en el tiempo de inducción de la calcopirita en función del pH (Uribe et al., 2017).	57
Figura 2.25: Efecto de dos tipos de caolinita en la flotación de calcopirita en función del pH (Ramirez et al., 2018).....	58
Figura 2.26: Recuperación de calcopirita en función del pH, con y sin caolinita en agua fresca (0,01 M NaCl) y agua de mar (Ramirez-Madrid et al., 2024).....	59
Figura 2.27: Mapa regional de la disponibilidad, demanda e índice de escasez de agua en Chile (Alvez et al., 2020).	60
Figura 2.28: Recuperación de molibdenita en función de la concentración de NS-LPAM, MS-LPAM y SS-LPAM a distintos valores de pH (Echeverry et al., 2021).	64
Figura 2.29: Isotermas de adsorción de NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM sobre la molibdenita a distintos valores de pH (Estrada et al., 2020).....	65
Figura 2.30: Tiempo de inducción de la molibdenita en función de la concentración de NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM a pH 9 (Estrada et al., 2020).	66
Figura 2.31: Recuperación de sulfuros de cobre en función del pH a diferentes concentraciones de PAM (Jimenez et al., 2024).	67
Figura 2.32: Recuperación de minerales sulfurados en función del pH en ausencia y presencia de PAM (Huang et al., 2014).	68
Figura 2.33: Espectros XPS N 1s de alta resolución para a) PAM libre; b) calcopirita sin tratar; c) calcopirita tratada con PAM y d) calcopirita tratada con PAM + KEX (Adaptado de Huang et al., 2014).	70

Figura 2.34: Recuperación de calcopirita y caolinita en ausencia y presencia de MF1011 en agua salina a pH 9 (Chimonyo and Peng, 2022).	71
Figura 2.35: Efecto de diferentes tipos de PAM y de TGA sobre la recuperación de molibdenita y calcopirita a pH 8 en función de su concentración (Zhang et al., 2022).	72
Figura 2.36: Efecto de CPAM con y sin degradación mecánica sobre la recuperación de molibdenita y calcopirita a pH 8 en función de su concentración (Zhang et al., 2022).	73
Figura 2.37: Espectros FTIR de CPAM-6 h, calcopirita tratada con CPAM-6 h y calcopirita sin tratamiento (Zhang et al., 2022).	74
Figura 2.38: Espectros XPS N 1s de alta resolución para a) CPAM-6h libre y b) calcopirita tratada con CPAM-6h (Zhang et al., 2022).	75
Figura 2.39: Espectros FTIR de caolinita a) sin tratamiento, b) tratada con 20 mg/L de MF1011 y c) tratada con 100 mg/L de MF1011 (Chimonyo and Peng, 2022).	77
Figura 2.40: Espectros FTIR de APAM, caolinita sin tratamiento y caolinita tratada con APAM (Xia et al., 2021).	78
Figura 3.1: Espectro FTIR de la muestra de PAM (Echeverry et al., 2021).	81
Figura 3.2: Esquema del procedimiento de acondicionamiento y microflotación.	88
Figura 3.3: Equipo de medición del tiempo de inducción.	91
Figura 3.4: Representación gráfica del procedimiento experimental para la obtención del tiempo de inducción.	93
Figura 3.5: Comparación visual entre a) condición sin adhesión y b) adhesión efectiva de partículas de calcopirita a la burbuja luego del tiempo de contacto.	94
Figura 3.6: Analizador de carbono TOC-L de Shimadzu.	95
Figura 3.7: Diagrama de funcionamiento del TOC-L.	96
Figura 3.8: Espectrofotómetro UV-1900i de Shimadzu.	99
Figura 3.9: Representación esquemática de un voltamperograma cíclico (de los Santos Álvarez and Fernández Abedul, 2020).	103
Figura 3.10: Potenciostato Interface 1010E de Gamry Instruments.	104
Figura 3.11: Equipo de medición del potencial zeta Zetacompact Z9000 de CAD Instruments.	107
Figura 3.12: Distribuciones de potencial zeta utilizadas para analizar las interacciones entre partículas en un sistema binario carbón-arcilla (Xu et al., 2003).	109

Figura 4.1: Recuperación de calcopirita en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS, MS y SS-PAM).....	111
Figura 4.2: Tiempo de inducción de la calcopirita en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS, MS y SS-PAM).....	112
Figura 4.3: Adsorción específica de NS-PAM sobre la calcopirita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.	113
Figura 4.4: Adsorción específica de SS-PAM sobre la calcopirita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.	114
Figura 4.5: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre las partículas de calcopirita a pH 7, 9 y 11.	115
Figura 4.6: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre las partículas de calcopirita a pH 7, 9 y 11.	115
Figura 4.7: Adsorción específica de PAX sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	117
Figura 4.8: Adsorción específica de PAX sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 11, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	118
Figura 4.9: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre las partículas de calcopirita a pH 7 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	119
Figura 4.10: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre las partículas de calcopirita a pH 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	119
Figura 4.11: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de PAX a pH 7, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	121
Figura 4.12: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de PAX a pH 11, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	121
Figura 4.13: Recuperación de calcopirita en función de la concentración de NS-PAM a pH 7, 9 y 11, utilizando IPETC como colector.	122
Figura 4.14: Recuperación de calcopirita en función de la concentración de SS-PAM a pH 7, 9 y 11, utilizando IPETC como colector.	123

Figura 4.15: Adsorción específica de IPETC sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	124
Figura 4.16: Adsorción específica de IPETC sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 11, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	125
Figura 4.17: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de IPETC sobre las partículas de calcopirita a pH 7 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	126
Figura 4.18: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de IPETC sobre las partículas de calcopirita a pH 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	126
Figura 4.19: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de IPETC a pH 7, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. ...	128
Figura 4.20: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de IPETC a pH 11, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. .	128
Figura 4.21: Recuperación de calcopirita en ausencia (Cpy) y presencia de caolinita al 15% p/p (Cpy + Kao) en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS y SS-PAM).	132
Figura 4.22: Tiempo de inducción de calcopirita en ausencia (Cpy) y presencia de caolinita al 15% p/p (Cpy + Kao) en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS y SS-PAM).	133
Figura 4.23: Adsorción específica de NS-PAM sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.	134
Figura 4.24: Adsorción específica de SS-PAM sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.	135
Figura 4.25: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre las partículas de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, 9 y 11.	136
Figura 4.26: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre las partículas de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, 9 y 11.	137
Figura 4.27: Adsorción específica de NS-PAM sobre la caolinita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.	138

Figura 4.28: Adsorción específica de SS-PAM sobre la caolinita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.	139
Figura 4.29: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre las partículas de caolinita a pH 7, 9 y 11.	140
Figura 4.30: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre las partículas de caolinita a pH 7, 9 y 11.	140
Figura 4.31: Adsorción específica de PAX sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de su concentración de equilibrio a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.....	142
Figura 4.32: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	143
Figura 4.33: Distribuciones de movilidad electroforética a pH 7 para sistemas individuales de calcopirita (Cpy) y caolinita (Kao), así como para mezclas de ambos minerales (Cpy + Kao) en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	145
Figura 4.34: Distribuciones de movilidad electroforética a pH 11 para sistemas individuales de calcopirita (Cpy) y caolinita (Kao), así como para mezclas de ambos minerales (Cpy + Kao) en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.	147
Figura 5.1: Mecanismos propuestos para la interacción entre las partículas de calcopirita y las moléculas de PAM y PAX bajo distintas condiciones fisicoquímicas.	155
Figura 5.2: Mecanismos propuestos para la interacción entre las partículas de calcopirita y las moléculas de PAM e IPETC bajo distintas condiciones fisicoquímicas.	160
Figura 5.3: Mecanismos propuestos para la interacción entre las partículas de calcopirita, caolinita y las moléculas de PAM.....	169

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria minera enfrenta desafíos cada vez más complejos. Uno de ellos corresponde a la creciente escasez hídrica, que ha impulsado la utilización de fuentes de agua no convencionales, como el agua de mar (Wang and Peng, 2014) y la recirculación de aguas de proceso provenientes de tranques de relaves y espesadores (Liang et al., 2021; Manono et al., 2024; Witecki et al., 2022). No obstante, la recirculación de agua conlleva una reducción en la calidad metalúrgica del medio acuoso en comparación con el agua fresca, lo que plantea importantes limitaciones operacionales. Esta disminución en la calidad del agua de proceso está relacionada con la acumulación de especies disueltas como iones, partículas ultrafinas y reactivos residuales, los cuales pueden afectar negativamente la eficiencia del proceso de flotación (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Jimenez et al., 2024; Liang et al., 2021; Muzinda and Schreithofer, 2018).

Entre los compuestos residuales presentes en el agua recirculada, los floculantes son uno de los más comunes. Estos reactivos son ampliamente utilizados en los procesos de espesamiento de relaves para acelerar la sedimentación de partículas finas y ultrafinas, lo que puede favorecer su acumulación en el agua de proceso. Las poliacrilamidas (PAMs) son algunos de los floculantes más empleados en esta etapa, debido a su alto peso molecular y a su estructura compuesta por unidades repetidas de acrilamida (Hogg, 2000; Liu et al., 2018; Moody, 1992). Además, han sido aplicadas directamente en procesos de flotación como depresores o floculantes selectivos para minerales específicos (Boulton et al., 2001b; Huang et al., 2014; Liu and Peng, 2022; Xie et al., 2024). En particular, las PAMs aniónicas que contienen grupos carboxilato, son comúnmente utilizadas en el espesamiento de relaves de cobre (Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Huang et al., 2014; Jimenez et al., 2024). El comportamiento de estas moléculas depende de factores propios como el peso molecular, la estructura química y el grado de anionicidad, así como de las propiedades fisicoquímicas del medio acuoso y de las superficies minerales

presentes en el sistema (Alizadeh and Pawlik, 2024; Arinaitwe and Pawlik, 2009; Echeverry et al., 2021; Khandaker et al., 2024; Mpofu et al., 2004; Owen et al., 2002).

Diversos estudios han investigado el impacto de las PAMs residuales en flotación, demostrando que su presencia puede inducir la formación de recubrimientos hidrofílicos sobre las superficies minerales, lo cual interfiere con la acción de los colectores y reduce la eficiencia del proceso (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Chang et al., 2021; Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Jimenez et al., 2024; Manono et al., 2024; Moudgil, 1983). Es importante destacar que la mayoría de estos estudios han sido realizados en ausencia de minerales de ganga, por lo que no consideran las posibles interacciones entre estos y los minerales valiosos. En este contexto, resulta fundamental profundizar en el análisis del impacto potencial que las PAMs pueden tener sobre los mecanismos de agregación entre los sulfuros metálicos y las especies de ganga, considerando su influencia sobre la química superficial del sistema.

Además de las problemáticas derivadas de la calidad del agua de proceso, otro desafío crítico que enfrenta la industria minera actualmente es la disminución progresiva en las leyes de cabeza de los minerales, lo que obliga al procesamiento de mayores volúmenes de tratamiento en las plantas concentradoras, incrementando así el consumo específico de agua y energía (Peng and Bhambhani, 2021). Los minerales de baja ley se caracterizan por una diseminación fina de los minerales valiosos y por la presencia de especies de ganga de difícil procesamiento, lo que impacta negativamente en operaciones unitarias como la flotación (Ramirez et al., 2018, 2020; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2016, 2017; Zhao and Peng, 2012). En el procesamiento de los sulfuros de cobre, los filosilicatos constituyen un tipo común de ganga presente en estos minerales de baja ley, siendo los minerales arcillosos como la caolinita los más predominantes (Chimonyo and Peng, 2022; Ramirez et al., 2018; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2017).

Las partículas de caolinita presentan un comportamiento anisotrópico, ya que tras su fractura exponen dos tipos de superficies cristalográficas diferentes, distinguiéndose entre

caras y bordes (Johnson et al., 2000; Lagaly and Dékány, 2013; Van Olphen, 1964). Esta heterogeneidad estructural da lugar a una química superficial compleja, lo que contribuye a un comportamiento variable durante las etapas de procesamiento (Rodrigues et al., 2013; Tekin et al., 2005). La presencia de caolinita en los sistemas de flotación se ha asociado con una serie de dificultades operacionales derivadas de distintos mecanismos fisicoquímicos. No obstante, se ha propuesto que el mecanismo más influyente en la disminución de la recuperación de especies valiosas corresponde al recubrimiento superficial de estas partículas por parte de la caolinita, fenómeno conocido como heterocoagulación o *slime coating*, el cual puede inhibir la interacción efectiva entre los colectores y las superficies de los minerales valiosos (Forbes et al., 2014; Gungoren et al., 2020; Li et al., 2020, 2018; Peng and Zhao, 2011; Ramirez et al., 2018; Uribe et al., 2016, 2017; Wen et al., 2023; Yu et al., 2017; Zhao and Peng, 2012). El efecto de la caolinita sobre la flotación de sulfuros de cobre, particularmente sobre la calcopirita, también ha sido ampliamente documentado, reportándose consistentemente su efecto depresor (Chimonyo and Peng, 2022; Li et al., 2018; Ramirez et al., 2018; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2016, 2017).

Como se mencionó anteriormente, las moléculas de PAM pueden adsorberse sobre los minerales valiosos, formando recubrimientos hidrofílicos que inhiben su flotación. Sin embargo, estos polímeros también pueden interactuar con minerales de ganga como la caolinita. Varios autores han indicado que esta interacción está gobernada principalmente por la formación de enlaces de hidrógeno entre los bordes de las partículas de caolinita y los grupos carboxilato presentes en las PAMs aniónicas (Chimonyo and Peng, 2022; Graveling et al., 1997; Lee et al., 1991; Mpofu et al., 2004; Nabzar et al., 1984; Nabzar and Pefferkorn, 1985; Nasser and James, 2006; Xia et al., 2021). Asimismo, se ha reportado que los grupos amida del floculante pueden establecer enlaces de hidrógeno con las caras de la caolinita, mientras que los grupos carboxilato pueden ser atraídos o repelidos electrostáticamente por las distintas superficies del mineral, dependiendo de su carga superficial y del pH del medio (Lee et al., 1991).

Por consiguiente, aunque las interacciones individuales entre calcopirita-caolinita, caolinita-PAM y calcopirita-PAM han sido ampliamente estudiadas, los efectos combinados de la caolinita y los floculantes residuales sobre la flotación de calcopirita permanecen inexplorados. Además, es importante considerar que, en los circuitos de recirculación de agua de proceso, los floculantes están expuestos a intensas fuerzas de cizalle que inducen su degradación mecánica, lo que podría modificar su comportamiento y las interacciones entre los minerales de ganga y los minerales valiosos.

En este contexto, el objetivo del presente estudio es evaluar el impacto de una PAM aniónica sometida a distintos niveles de degradación mecánica sobre la flotación de calcopirita, tanto en ausencia como en presencia de caolinita, considerando distintas condiciones fisicoquímicas. Para ello, se realizaron ensayos de microflotación y de tiempo de inducción bajo condiciones experimentales controladas, con el fin de determinar el efecto de la presencia de PAM sobre la recuperación del mineral y la hidrofobicidad superficial de las partículas de calcopirita, respectivamente. Adicionalmente, para estudiar las interacciones superficiales del sistema, se analizaron las isothermas de adsorción de PAM sobre la calcopirita, la caolinita y sobre la mezcla de ambos minerales, mientras que la adsorción de los colectores xantato amílico de potasio (PAX) e isopropil etil tionocarbamato (IPETC) sobre la calcopirita fue evaluada en presencia y ausencia de PAM. Finalmente, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica y mediciones de movilidad electroforética bajo diferentes condiciones experimentales para esclarecer los mecanismos de interacción entre las partículas minerales y las moléculas de PAM.

La evaluación integral de estos mecanismos es fundamental para profundizar en la comprensión del papel que desempeñan los floculantes residuales en la eficiencia del proceso de flotación. Este conocimiento es particularmente relevante en plantas concentradoras que operan bajo estrategias de reutilización de agua, donde tanto la presencia de minerales arcillosos, como la acumulación y degradación de reactivos residuales son inevitables.

1.1 Pregunta de investigación

¿Cómo afecta la presencia residual de una PAM aniónica, el nivel de degradación mecánica de sus moléculas y el pH del medio, sobre las propiedades superficiales y la flotabilidad de la calcopirita en presencia de caolinita?

1.2 Hipótesis

- Las moléculas residuales de PAM se adsorben sobre las partículas de calcopirita formando recubrimientos que disminuyen la hidrofobicidad superficial y actúan como una barrera estérica, afectando la flotabilidad del mineral.
- La degradación mecánica del polímero reduce su peso molecular y su conformación en solución, aumentando su capacidad de interactuar con los sitios activos de las partículas de calcopirita y la caolinita.
- El incremento del pH modifica la carga superficial de la calcopirita y de la caolinita, así como el grado de ionización de la PAM, favoreciendo la repulsión electrostática del sistema, lo cual se traduce en una disminución de las interacciones entre el polímero y las superficies minerales.
- Las moléculas de PAM promueven las interacciones entre las partículas de caolinita y la superficie de la calcopirita, intensificando el efecto depresor sobre el sulfuro de cobre y reduciendo la selectividad del proceso de flotación.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Proponer un mecanismo de interacción que explique el impacto de una PAM con peso molecular de $1,8 \times 10^7$ g/mol y grado de anionicidad de 8,15%, sometida a distintos niveles de degradación mecánica, sobre las propiedades superficiales y la flotación de calcopirita en presencia de caolinita, considerando diferentes condiciones fisicoquímicas.

1.3.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de moléculas de PAM bajo distintos niveles de degradación mecánica sobre la recuperación de calcopirita en presencia y ausencia de caolinita, mediante pruebas de microflotación, considerando el uso de diferentes colectores y valores de pH.
- Analizar la influencia de las moléculas de PAM con distintos niveles de degradación mecánica sobre la hidrofobicidad superficial de la calcopirita, determinada a través de mediciones de tiempo de inducción en presencia y ausencia de caolinita, bajo diferentes condiciones de alcalinidad del sistema.
- Cuantificar la adsorción de PAM y de los colectores sobre la calcopirita, caolinita y sus mezclas, mediante pruebas de carbono orgánico total (TOC), espectroscopía UV-Vis y voltamperometría cíclica, considerando distintos niveles de degradación mecánica del polímero y el pH del medio acuoso.
- Estudiar el efecto de las moléculas de PAM sobre el comportamiento de agregación entre calcopirita y caolinita a partir de mediciones de movilidad electroforética, bajo diferentes condiciones de pH y grados de degradación mecánica del polímero.

CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Flotación de minerales

2.1.1 Descripción del proceso

El proceso de flotación es una de las técnicas de concentración de minerales más efectivas y es fundamental en el procesamiento de los sulfuros de cobre. En términos generales, corresponde a un proceso fisicoquímico trifásico que involucra partículas minerales, un medio acuoso determinado y burbujas de aire, el cual se basa en las diferencias existentes entre las propiedades superficiales de las interfases presentes en el sistema. En el caso de la flotación convencional de minerales sulfurados de cobre, las superficies de las partículas suelen ser naturalmente hidrofílicas en condiciones normales, por lo que es necesario tratarlas con reactivos específicos que modifiquen su carácter superficial, volviéndolas hidrofóbicas. Esto permite su adhesión selectiva a las burbujas de aire inyectadas en la celda de flotación. De esta manera, los agregados partícula-burbuja ascienden a través de la pulpa hasta alcanzar la superficie, donde son recolectados en forma de espuma y separados de la suspensión (Leja, 1982; Nguyen and Schulze, 2003; Schlesinger et al., 2011; Wills and Finch, 2016; Woodcock et al., 2007).

La eficacia y selectividad del proceso de flotación dependen de que las partículas portadoras del metal de interés estén completamente liberadas de las demás especies minerales, especialmente de las que no tienen valor económico, conocidas como ganga. Para los sulfuros de cobre, esto generalmente se logra mediante la molienda del mineral hasta tamaños menores a 300 μm . Estas partículas se mezclan con agua a una concentración en peso aproximada del 30%, formando una pulpa que, tras el acondicionamiento con distintos reactivos, se alimenta en las celdas o máquinas de flotación para llevar a cabo la separación, obteniendo un concentrado rico en el mineral de interés y una cola o relave (Leja, 1982; Nguyen and Schulze, 2003; Wills and Finch, 2016). En la **Figura 2.1** se ilustra de forma esquemática este proceso de concentración.

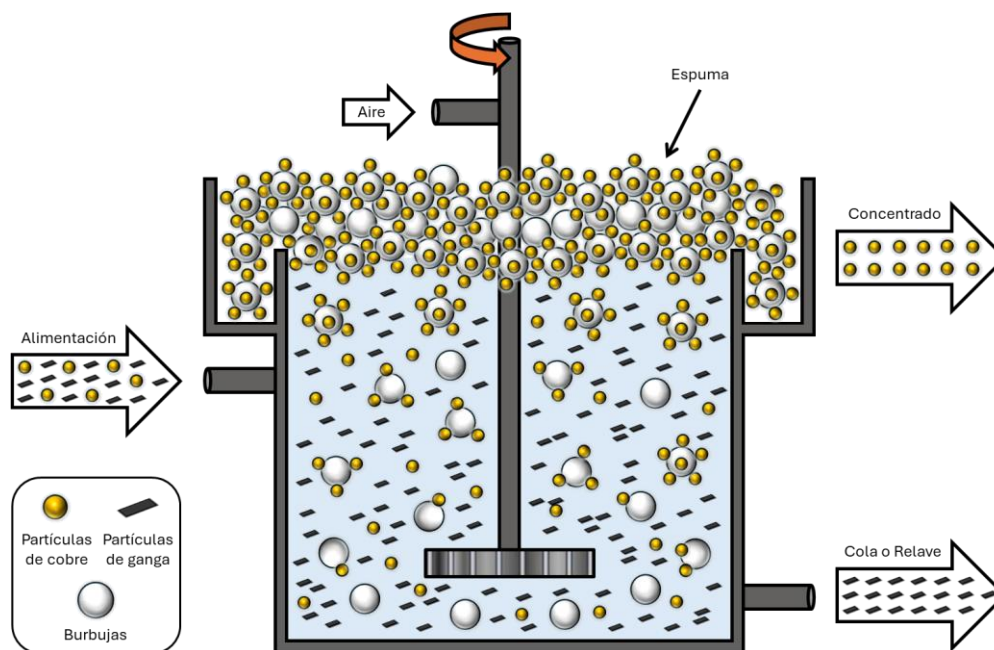


Figura 2.1: Representación esquemática de una máquina de flotación y de los principales componentes del proceso.

2.1.2 Reactivos de flotación

Los reactivos constituyen uno de los factores más relevantes del proceso de flotación. En las plantas industriales, su estudio y la determinación adecuada de sus dosificaciones resultan fundamentales para definir una estrategia de operación que permita obtener los mejores resultados en términos de recuperación y selectividad (Bulatovic, 2011). En este mismo contexto, es importante señalar que la mayoría de los reactivos utilizados en flotación corresponden a compuestos de tipo surfactante.

En términos generales, la conformación molecular de estos reactivos consiste en una cadena apolar, usualmente hidrocarbonada, responsable de su carácter hidrofóbico, y en un extremo polar e hidrofílico, que puede incorporar grupos funcionales aniónicos, catiónicos o neutros. La principal característica de estas sustancias es su capacidad para orientarse en las interfases sólido/líquido, líquido/líquido o líquido/gas al disolverse en agua u otros solventes (Mustafa et al., 2004b; Speight, 2002; Wills and Finch, 2016).

La clasificación más común de los reactivos de flotación se basa en la función que cumplen dentro del sistema, distinguiéndose tres grandes grupos: colectores, espumantes y modificadores (Bulatovic, 2011). Los colectores tienen como función principal inducir hidrofobicidad en la superficie de las partículas del mineral de interés, generando así las condiciones necesarias para su adhesión a las burbujas de aire y posterior recuperación en la espuma. Este fenómeno ocurre debido a que la parte polar del reactivo se adsorbe en sitios específicos de la superficie mineral, mientras que la cadena apolar queda orientada hacia el medio acuoso, lo que reduce o impide la interacción de las partículas con el agua (Schlesinger et al., 2011; Wills and Finch, 2016).

La selectividad en la flotación de los minerales sulfurados se logra mediante el uso de colectores que tienden a adsorberse preferentemente sobre sus partículas. Esto se debe a que su extremo polar contiene grupos funcionales basados en azufre, capaces de establecer interacciones específicas con estas especies (Bulatovic, 2011; Schlesinger et al., 2011). Los xantatos representan los colectores más utilizados en la flotación de minerales sulfurados, especialmente de cobre (Mustafa et al., 2004b). No obstante, otras especies con grupos azufre, como los ditiofosfatos y los tionocarbamatos, también son ampliamente empleados. La **Figura 2.2** presenta una clasificación general y la estructura química de los xantatos y de otros colectores comunes en la industria minera.

Por otro lado, los espumantes poseen la capacidad de adsorberse en la interfase líquido/gas y desempeñan un rol clave en el proceso de flotación, reduciendo la tensión superficial y favoreciendo la formación de burbujas pequeñas y estables (Bulatovic, 2011; Leja, 1982; Wills and Finch, 2016). Además, su función incluye la generación de una espuma firme, pero de corta duración, capaz de sostener los agregados partícula-burbuja en la zona superior de la celda y colapsar fácilmente al rebalsar, facilitando la recuperación del concentrado de flotación (Schlesinger et al., 2011). Los espumantes más comunes son alcoholes de cadena ramificada, los cuales pueden ser naturales como el aceite de pino o sintéticos como el metil isobutil carbinol (MIBC), poliglicoles o mezclas patentadas de distintos alcoholes (Woodcock et al., 2007).

Finalmente, los modificadores de flotación comprenden diversos tipos de reactivos clasificados según su función específica, entre los que se encuentran los activadores, depresores, dispersantes y reguladores de pH (Bulatovic, 2011). En general, estos compuestos son esenciales en el proceso ya que alteran las propiedades fisicoquímicas del sistema y permiten una flotación selectiva del mineral de interés (Leja, 1982; Schlesinger et al., 2011; Wills and Finch, 2016).

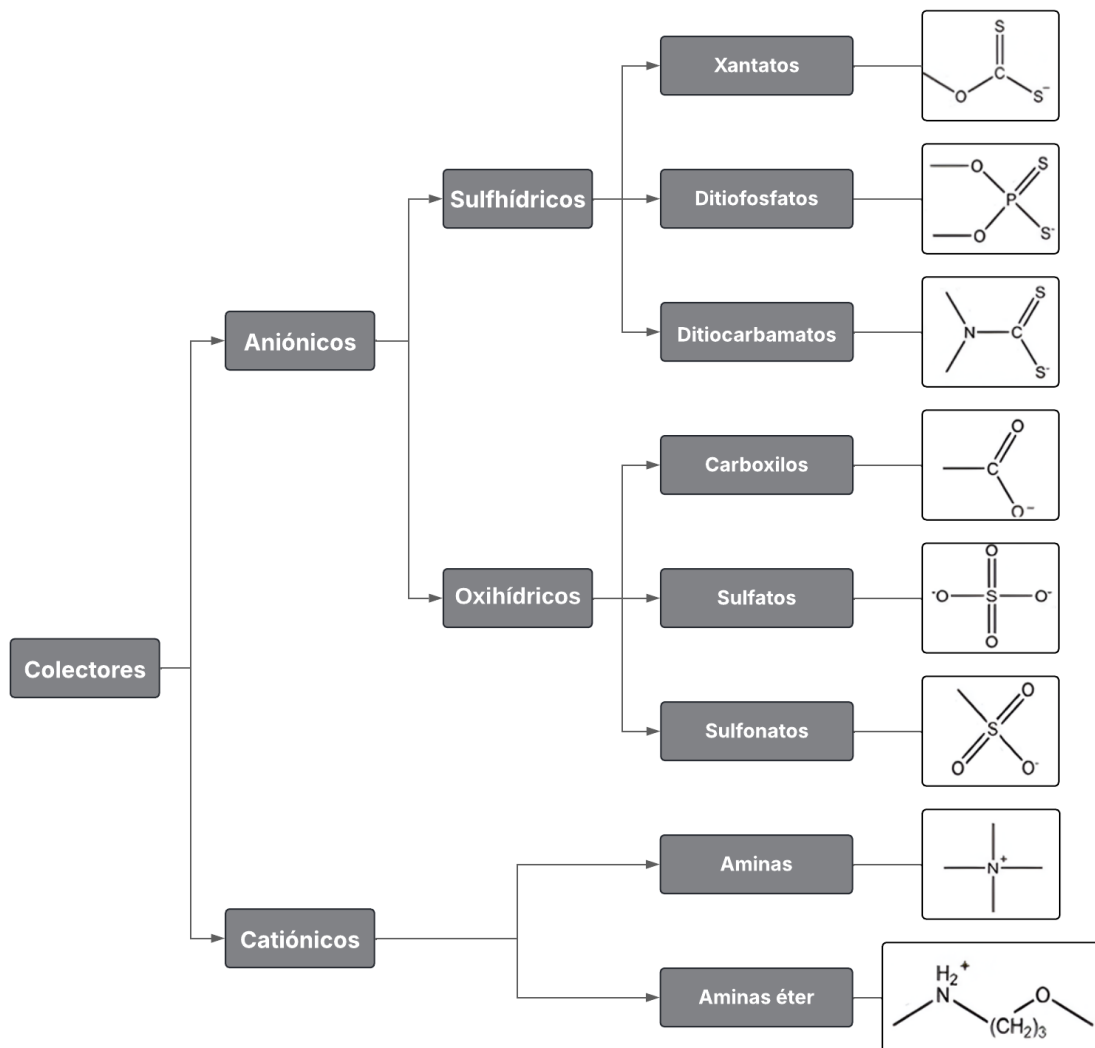


Figura 2.2: Clasificación y estructura química de los principales colectores utilizados en el procesamiento de minerales (Adaptado de Wills and Finch, 2016).

2.1.3 Fisicoquímica de superficies e interfases

Tensión interfacial y ángulo de contacto

Para que el proceso de flotación se lleve a cabo de manera eficiente, es fundamental que los agregados partícula-burbuja sean suficientemente estables como para atravesar la pulpa y alcanzar la zona de espuma. Esta estabilidad depende, en gran medida, de la energía libre de las distintas interfases y de las correspondientes tensiones interfaciales del sistema (Freund and Dobias, 1995). Por esta razón, el estudio de la hidrofobicidad de las partículas minerales y de la tensión superficial del sistema es esencial. En este sentido, la hidrofobicidad se define como la tendencia de una partícula a reemplazar su interfase sólido/líquido por una interfase sólido/gas, mientras que la tensión superficial corresponde a la energía de la interfase líquido/gas (Cardarelli, 2000; Freund and Dobias, 1995).

Para que el agregado partícula-burbuja sea estable, la energía involucrada en el proceso de adhesión debe ser suficientemente alta como para contrarrestar las fuerzas que tienden a provocar su desadhesión durante la flotación. En términos de tensiones interfaciales, esta condición se expresa mediante la **Ecuación 2.1**, la cual establece el criterio energético necesario para la adhesión estable entre una partícula y una burbuja (Cardarelli, 2000; Freund and Dobias, 1995).

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} < 0 \quad (2.1)$$

Por otro lado, en el punto de contacto trifásico de un agregado partícula-burbuja inmerso en la pulpa, al igual que en el caso de una gota de líquido sobre una superficie sólida, se forma un ángulo característico entre las interfases líquido/gas, sólido/gas y sólido/líquido, el cual es conocido como ángulo de contacto. Este ángulo se mide a través del líquido y refleja el equilibrio mecánico de las tensiones interfaciales presentes en el sistema estudiado (Cardarelli, 2000; Freund and Dobias, 1995; Leja, 1982).

El valor del ángulo de contacto (θ) puede ser determinado mediante la **Ecuación 2.2**, conocida como ecuación de Young (1805), la cual describe dicho equilibrio interfacial.

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2.2)$$

De este modo, la **Ecuación 2.1** puede ser reformulada como la **Ecuación 2.3**, a partir de la cual se deduce que, para una tensión superficial constante, un mayor ángulo de contacto favorece la estabilidad del agregado partícula-burbuja (Freund and Dobias, 1995).

$$\gamma_{lg}(\cos \theta - 1) < 0 \quad (2.3)$$

En la **Figura 2.3** se muestra una representación esquemática del ángulo de contacto formado entre una burbuja de aire y una partícula mineral sumergidas en un medio acuoso. En este contexto, cuando el ángulo se aproxima a 0° , la humectación es total y la flotación no es viable (**Figura 2.3a**). En contraste, ángulos mayores a 90° reflejan un régimen de no humectación dominado por fuerzas cohesivas, mientras que valores entre 0° y 90° indican una humectación parcial, con predominio de fuerzas adhesivas (**Figura 2.3b**). Por lo tanto, a mayor ángulo de contacto, mayor es la probabilidad de flotación, lo que permite establecer una relación directa entre este parámetro, el grado de hidrofobicidad de la partícula mineral y su flotabilidad (Cardarelli, 2000; Leja, 1982; Wills and Finch, 2016).

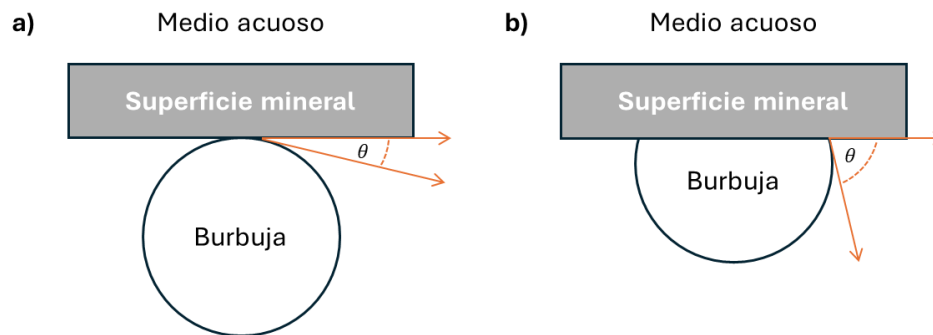


Figura 2.3: Ángulo de contacto entre una burbuja de aire y una superficie mineral sumergidas en un medio acuoso.

Teoría de la doble capa eléctrica

Las burbujas de aire y las partículas minerales pueden adquirir carga eléctrica superficial al estar inmersas en un medio líquido, lo que modifica la distribución de los iones libres y establece un nuevo equilibrio químico con la solución circundante. Los iones presentes en la solución interactúan con la superficie de las partículas de distintas maneras: como iones determinantes de potencial, si modifican directamente la carga superficial; como iones indiferentes, si no presentan actividad superficial; o como iones específicamente adsorbidos, si interactúan de manera selectiva con la superficie (Nguyen and Schulze, 2003; Wills and Finch, 2016).

En la literatura, se destaca al ion hidrógeno (H^+) y al ion hidróxido (OH^-) como los determinantes de potencial más relevantes en el procesamiento de minerales, ya que la carga y el potencial superficial de la mayoría de las partículas pueden ser modificados por su actividad en solución. En este contexto, se define el punto de carga cero (PZC) de una partícula coloidal como el valor de pH en el cual, bajo condiciones de equilibrio, la superficie no posee carga eléctrica neta (Fuerstenau, 1995; Wills and Finch, 2016). En el procesamiento de minerales, los principales mecanismos responsables de la generación de carga superficial en las partículas incluyen: la incorporación de átomos extraños en la estructura cristalina del mineral; la disolución diferencial de átomos superficialmente solubles; las reacciones químicas entre iones disueltos y átomos superficiales, lo que da lugar a la formación de complejos polares; y la presencia de óxidos metálicos en la superficie, los cuales reaccionan con el agua y forman especies iónicas superficiales (Chilingar et al., 2014).

Cuando una partícula adquiere carga eléctrica, su superficie desarrolla un potencial eléctrico con respecto a la solución adyacente. Como consecuencia, los contraiones presentes en el medio acuoso son atraídos hacia la superficie por interacción electrostática, generando una redistribución de cargas que compensa la carga superficial de la partícula. Este fenómeno da origen a una doble capa eléctrica, compuesta por una capa interna o de

Stern, que comprende los iones adsorbidos directamente sobre la superficie y una capa difusa o externa, donde los iones se distribuyen gradualmente conforme se alejan de la superficie, compensando la carga residual (Fuerstenau, 1995; Nguyen and Schulze, 2003).

Generalmente, el potencial superficial no puede ser medido de forma directa, sin embargo, es posible asociarlo a un parámetro de más fácil determinación, conocido como potencial zeta. Según el modelo de la doble capa eléctrica, el potencial zeta corresponde a la diferencia de potencial entre el plano de Stern y un punto en la solución ubicado a cierta distancia desde la superficie de la partícula, denominado plano de deslizamiento. En este contexto, el plano de Stern representa la ubicación más próxima a la superficie donde se sitúan los contraiones hidratados (Kydos and Matis, 1995). En la **Figura 2.4** se exhibe una representación de la doble capa eléctrica de una partícula mineral cargada negativamente.

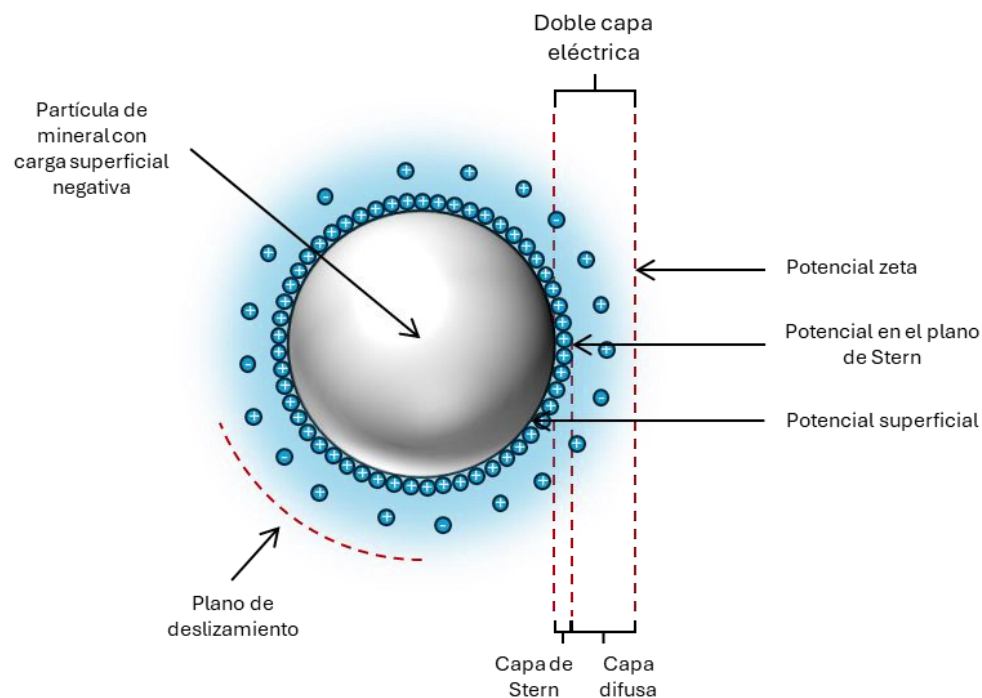


Figura 2.4: Doble capa eléctrica de una partícula mineral cargada negativamente.

En sistemas acuosos, el potencial zeta está fuertemente influenciado por el pH de la solución. Usualmente, se ha observado que, la elevada concentración de iones H^+ en medios ácidos genera un potencial zeta positivo, mientras que, en medios alcalinos, la abundancia de iones OH^- provoca un desplazamiento hacia valores negativos (Chilingar et al., 2014). El valor de pH en el cual el potencial zeta es cero se denomina punto isoeléctrico (IEP) y depende tanto de las características fisicoquímicas de las partículas como de la composición de la solución. Este punto indica que, en el plano de deslizamiento correspondiente, el sistema es eléctricamente neutro (Donaldson and Alam, 2008).

En el marco del proceso de flotación, el potencial zeta se emplea principalmente para predecir el comportamiento coloidal del sistema particulado, analizar los mecanismos de adsorción de los distintos reactivos involucrados en el proceso y examinar los fenómenos de activación de ciertas partículas minerales. Su determinación se realiza comúnmente mediante técnicas como la electroforesis o el potencial de flujo (Kydros and Matis, 1995; Tengku Mohd et al., 2017).

Fenómenos de adsorción de reactivos

En términos generales, se define como adsorbato a la especie que se fija sobre una superficie, mientras que el medio donde tiene lugar este proceso se conoce como sustrato o adsorbente. Bajo condiciones de equilibrio, las especies superficialmente activas tienden a concentrarse en la interfase. Sin embargo, el proceso de adsorción incluye tanto la interacción inicial del adsorbato con la superficie del sustrato, como su eventual penetración más profunda, lo cual implica un proceso de difusión dentro del líquido o sólido adsorbente (Leja, 1982). En la **Figura 2.5** se presenta una representación simplificada de la adsorción de una molécula de colector sobre la superficie de una partícula mineral.

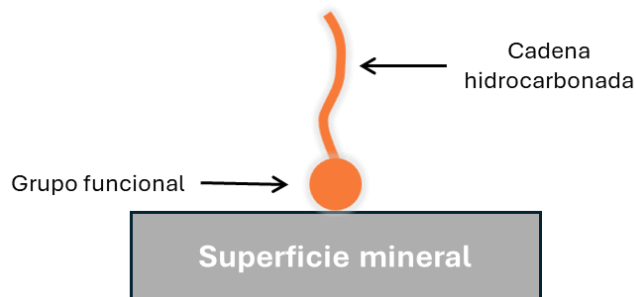


Figura 2.5: Adsorción de una molécula de colector sobre la superficie de una partícula mineral.

Usualmente, los tensioactivos disueltos en una fase líquida se adsorben sobre la interfase líquido/gas predominantemente por mecanismos físicos. Por otro lado, en las interfases sólido/gas y sólido/líquido, la adsorción puede manifestarse tanto por mecanismos físicos como químicos. La principal diferencia entre ambos tipos de adsorción radica en la transferencia de carga eléctrica: si durante el proceso ocurre un intercambio de electrones, se considera una adsorción de tipo químico; en caso contrario, se clasifica como adsorción física. Esta última es un fenómeno rápido, reversible y asociado a bajas energías de adsorción, mientras que la adsorción química se caracteriza por ser más lenta, irreversible, depender de una energía de activación y liberar una cantidad considerable de calor durante su desarrollo (Leja, 1982).

Por otro lado, con respecto a la distribución de las moléculas adsorbidas, comúnmente se asume que esta es uniforme. No obstante, en modelos más detallados y rigurosos, es necesario incorporar una función de distribución que describa la variación de la densidad de moléculas adsorbidas a lo largo de la interfase (Gregory, 1978). Finalmente, en sistemas donde coexisten dos tensioactivos distintos y uno de ellos presenta alta afinidad por la interfase sólido/líquido, la coadsorción del segundo puede verse favorecida, aun cuando este último, en condiciones individuales, no exhiba una afinidad significativa por la superficie. Este fenómeno ha sido observado incluso en el caso de compuestos no polares y está influenciado por la afinidad entre las especies adsorbidas y las características fisicoquímicas del sustrato (Leja, 1982).

Modelos de isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción representa gráficamente la relación entre la cantidad adsorbida en una interfase y la actividad del adsorbato, en condiciones de temperatura constante. Esta actividad puede interpretarse como la presión parcial de un gas o como la concentración de un soluto, particularmente para un régimen de bajas concentraciones. A partir de ciertas suposiciones sobre el comportamiento del sistema, es posible derivar expresiones teóricas que representan distintas isotermas de adsorción (Leja, 1982). En la literatura se han propuesto diversos modelos, entre los cuales destacan las isotermas de Langmuir (1918) y Freundlich (1907). Ambos modelos son ampliamente utilizados para describir la adsorción de moléculas sobre superficies sólidas debido a su versatilidad y aplicabilidad. No obstante, tienen diferencias importantes en sus fundamentos teóricos y en la representación del fenómeno de adsorción, por lo tanto, su aplicación depende de las características específicas del sistema evaluado (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Ayawei et al., 2017; Chen et al., 2022). Una revisión detallada de estos y otros modelos puede encontrarse en Al-Ghouti and Da'ana (2020), Chen et al. (2022), Martínez-Balbuena et al. (2017), Mozaffari Majd et al. (2022) y Wang and Guo (2020).

Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir describe un proceso de adsorción en monocapa sobre superficies homogéneas, asumiendo que cada sitio de adsorción puede ser ocupado únicamente por una molécula de adsorbato (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Langmuir, 1918). Además, este modelo no considera ningún tipo de interacción entre las moléculas adsorbidas y descarta los fenómenos de desorción. De esta manera, en condiciones de equilibrio termodinámico, la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Chen et al., 2022; Langmuir, 1918). La **Ecuación 2.4** presenta la expresión linealizada correspondiente a esta isoterma.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.4)$$

Donde q_e es la cantidad de reactivo adsorbida en el equilibrio (mg/g), q_m es la adsorción máxima de acuerdo con el modelo (mg/g), K_L es la constante de Langmuir (L/mg) e indica la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente (un valor más alto de K_L demuestra mayor afinidad (Chung et al., 2015)) y C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio (mg/L).

La naturaleza de la adsorción según la isoterma de Langmuir puede ser representada a través de un parámetro conocido como factor de separación (R_L), cuya expresión se exhibe en la **Ecuación 2.5**. De esta manera, el proceso se puede clasificar como lineal ($R_L = 1$), irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$) o desfavorable ($R_L > 1$) (Weber and Chakravorti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \cdot C_0} \quad (2.5)$$

Donde C_0 corresponde a la concentración inicial del adsorbato (mg/L).

Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich, a diferencia del modelo de Langmuir, describe la adsorción sobre superficies sólidas no homogéneas y considera que los sitios activos poseen diferentes energías de adsorción. Esto implica que el proceso no se limita a la formación de una monocapa y que la distribución de las moléculas adsorbidas en la superficie puede no ser uniforme (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Chen et al., 2022; Freundlich, 1907). Además, este modelo no establece un límite de saturación definido, por lo que la cantidad de adsorbato puede seguir aumentando de forma continua (Chung et al., 2015). La expresión matemática de la isoterma de Freundlich en su forma lineal se presenta en la **Ecuación 2.6**.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$

Donde q_e es la cantidad de reactivo adsorbida en el equilibrio (mg/g), K_F es la constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio (mg/L) y $1/n$ es un parámetro que refleja la intensidad de la adsorción.

En términos físicos, K_F indica la capacidad máxima de adsorción del material, es decir, la cantidad máxima de moléculas de adsorbato que pueden ser alojadas en los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente (Ayawei et al., 2017; Chen et al., 2022). Por otro lado, $1/n$ se relaciona con la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente (Ayawei et al., 2017). Cuando su valor es menor que 1, el proceso de adsorción es favorable, con preferencia por la adsorción a bajas concentraciones de adsorbato, lo que sugiere la existencia de sitios de alta energía que se saturan rápidamente. Un valor mayor que 1 indica que la adsorción no es favorable, asociado a una mayor afinidad por concentraciones altas de adsorbato, posiblemente debido a la existencia de sitios de baja energía que se activan progresivamente. Finalmente, un valor igual a 1, revela que el proceso de adsorción es irreversible, probablemente debido a que la desorción requiere concentraciones extremadamente bajas del adsorbato (Al-Ghouti and Da'ana, 2020).

2.2 Calcopirita y su comportamiento en flotación

2.2.1 Descripción de la calcopirita

El cobre se encuentra en la corteza terrestre en diversas formas minerales, incluyendo el cobre nativo, óxidos, carbonatos y sulfuros (Anthony et al., 1990). Dentro de este marco, los minerales sulfurados son la fuente más abundante y económicamente relevante de este metal. Estos minerales pueden clasificarse según su composición en: sulfuros de cobre y hierro, como la calcopirita (CuFeS_2) y la bornita (Cu_5FeS_4); sulfuros de cobre, como la calcosina (Cu_2S) y la covelina (CuS); y sulfuros complejos, tales como la enargita (Cu_3AsS_4) y la tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) (Cardarelli, 2000; Chen et al., 2014; Leja, 1982; Moimane et al., 2020; Peng and Zhao, 2011; Vaughan and Corkhill, 2017).

La calcopirita es el mineral sulfurado de cobre más importante, representando el 80% de las reservas mundiales de este metal (Buckley and Woods, 1984; Dutrizac, 1978; Güler et al., 2005; Jasso-Recio et al., 2024; Li et al., 2013; Owusu et al., 2014; Schlesinger et al., 2011; Urbano et al., 2016; Vaughan and Corkhill, 2017). Burdick and Ellis (1917) fueron los primeros en denominar a la calcopirita con su nombre actual y en describir su estructura cristalina, la cual se muestra en la **Figura 2.6**. En esta representación, se observa que dicha estructura es relativamente simple y está conformada por una red tetragonal en la que cada átomo de azufre se encuentra enlazado a un tetraedro de átomos metálicos, mientras que cada átomo metálico está coordinado con un tetraedro de átomos de azufre (Córdoba et al., 2008; Edelbro et al., 2003; Sand et al., 2001).

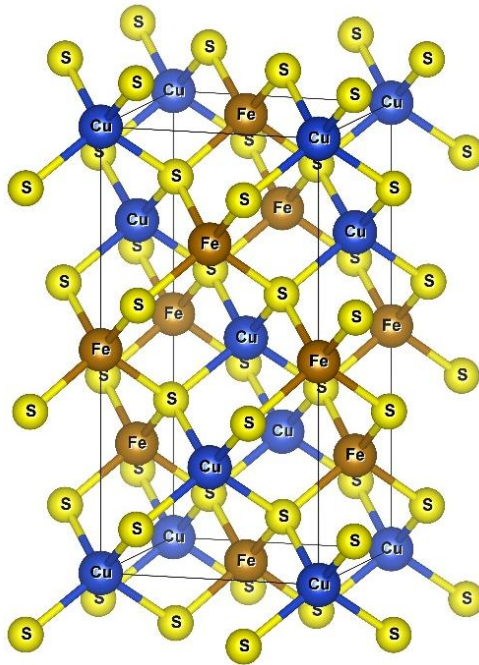


Figura 2.6: Estructura cristalina de la calcopirita.

En general, es posible mencionar que la calcopirita contiene un 34,5% de cobre (Leja, 1982) y que su tratamiento se basa principalmente en procesos pirometalúrgicos, precedidos por una etapa de flotación (Chen et al., 2014; Fuerstenau et al., 2007;

Moimane et al., 2020; Peng and Zhao, 2011; Prasad and Pandey, 1998). Además, en condiciones atmosféricas y de procesamiento convencionales, esta especie mineral se comporta como un semiconductor antiferromagnético de banda estrecha, lo que implica que su superficie es reactiva y propensa a la oxidación en presencia de aire o soluciones acuosas (Li et al., 2013; Moimane et al., 2020).

2.2.2 Propiedades superficiales de la calcopirita

Como se mencionó previamente, los sulfuros de cobre se concentran principalmente mediante flotación, un proceso estrechamente relacionado con las propiedades superficiales de las partículas (Moimane et al., 2021; Peng and Zhao, 2011). En términos generales, los minerales sulfurados presentan una superficie de baja polaridad, lo que les confiere cierto grado de hidrofobicidad. Esta característica permite que, con concentraciones relativamente bajas de colectores, se logre la hidrofobicidad superficial necesaria para una flotación eficiente (Miller et al., 2016). Sin embargo, dicha superficie es termodinámicamente inestable y tiende a oxidarse fácilmente al estar en contacto con el aire o con soluciones acuosas, aumentando su polaridad y reduciendo así sus características hidrofóbicas (Miller et al., 2016; Moimane et al., 2020).

En este contexto, la oxidación de las partículas de calcopirita representa un factor crítico en el proceso de flotación, ya que puede modificar significativamente sus propiedades superficiales y dificultar la adsorción de los colectores, disminuyendo su recuperación (Fuerstenau et al., 2007; Moimane et al., 2020). Esta problemática ha motivado numerosos estudios orientados a comprender el impacto de la oxidación superficial mediante técnicas de caracterización electroquímica y análisis de superficie (Buckley and Woods, 1984; Fullston et al., 1999; Gardner and Woods, 1979; Ghahremaninezhad et al., 2013; Hirajima et al., 2017; Vaughan et al., 1997; Yin et al., 2000).

Bajo condiciones de oxidación leve, la calcopirita desarrolla una superficie enriquecida en polisulfuros y con baja presencia de hidróxidos metálicos, debido a la disolución de iones metálicos superficiales (Buckley and Woods, 1984; Heyes and Trahar, 1977).

Específicamente, esta condición da lugar a una superficie hidrofóbica rica en azufre elemental, asociada a la disolución preferencial de los iones de hierro (Buckley and Woods, 1984; Gardner and Woods, 1979; Zachwieja et al., 1989). Por otro lado, una mayor oxidación genera una superficie con alta concentración de hidróxidos metálicos, lo cual reduce la flotabilidad del mineral incluso en presencia de colectores (Chen et al., 2014; Senior and Trahar, 1991). Se ha reportado que, en estas condiciones, el consumo de colector puede incrementarse hasta en 100 veces para lograr una recuperación similar a la de una superficie no oxidada (Barzyk et al., 1981). Por consiguiente, el control adecuado del potencial electroquímico es esencial para optimizar la flotación de sulfuros de cobre (Chen et al., 2014; Tolley et al., 1996). En particular, Peng and Zhao (2011) determinaron que la cinética de oxidación superficial de la calcopirita es relativamente lenta.

Fuerstenau and Sabacky (1981) investigaron la flotabilidad natural de diversos sulfuros metálicos en condiciones anaeróbicas y sin colectores, demostrando su capacidad para flotar de manera espontánea. Esta característica ha sido atribuida a la formación de polisulfuros en la superficie de las partículas bajo condiciones de oxidación leve (Ekmekçi and Demirel, 1997; Heyes and Trahar, 1977; Lekki and Drzymala, 1990). En este mismo contexto, Jin et al. (2014) evaluaron los ángulos de contacto de minerales sulfurados en condiciones anaeróbicas mediante experimentos y simulaciones de dinámica molecular (MDS), concluyendo que estos presentan una alta hidrofobicidad superficial, como se muestra en la **Tabla 2.1**. No obstante, en condiciones prácticas, ciertos valores de pH y la exposición al oxígeno favorecen la formación de sitios polares en la superficie, aumentando su hidrofiliidad (Miller et al., 2016; Moimane et al., 2020).

Tabla 2.1: Ángulos de contacto simulados y medidos experimentalmente para distintos sulfuros minerales en condiciones anaeróbicas (Jin et al., 2014).

Superficie mineral	Experimental	MDS
Molibdenita (cara)	84	84
Pirita	64	77
Calcopirita	74	70
Galena	82	66
Esfalerita	44	49
Molibdenita (borde)	36	55

2.2.3 Flotación de calcopirita en presencia de colectores

Flotación de calcopirita empleando xantato

En la flotación de minerales sulfurados de cobre como la calcopirita, los colectores de tipo xantato se destacan como los colectores más utilizados debido a su alto poder colector, disponibilidad y bajo costo (Han et al., 2020; Huang et al., 2019; Xie et al., 2016), permitiendo altas recuperaciones en un amplio rango de pH y con bajas dosis de reactivo, tal como se muestra en la **Figura 2.7**. Este comportamiento se atribuye a dos mecanismos de acción principalmente: la oxidación electroquímica del xantato a dixantógeno y su adsorción química sobre la superficie del mineral. La acción combinada de ambos procesos contribuye significativamente a la hidrofobicidad superficial de las partículas de calcopirita y favorece su recuperación (Fuerstenau et al., 2007).

La adsorción del xantato sobre los minerales sulfurados es de naturaleza electroquímica e implica una transferencia de carga entre los iones xantato y las especies oxidadas presentes en la superficie de las partículas. De esta manera, este proceso conduce a la formación de xantato metálico y dixantógeno, compuestos clave para la efectividad del proceso de flotación (Chander, 1988; Leja, 1982). En los minerales cupríferos como la calcopirita, la

formación de ambas especies constituye los mecanismos responsables de conferir las propiedades hidrofóbicas a las partículas (Roos et al., 1990; Urbano et al., 2016).

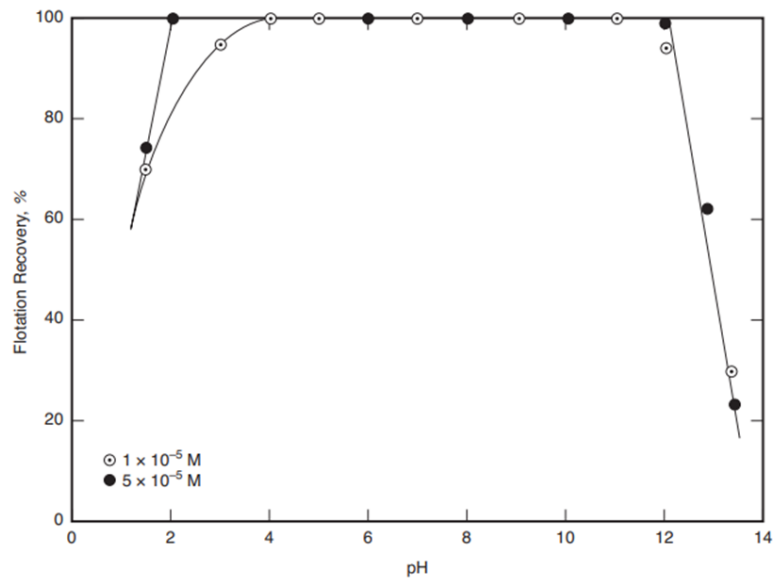


Figura 2.7: Recuperación de calcopirita en función del pH para distintas dosis de xantato (Fuerstenau et al., 2007).

Particularmente, a los valores de potencial redox típicamente considerados en el proceso de flotación, la calcopirita se encuentra parcialmente oxidada, presentando una capa de CuS superficial (Gardner and Woods, 1979; Güler et al., 2005; Hu et al., 2009; Hwang et al., 2024; Pang and Chander, 1990; Urbano et al., 2016), el cual reacciona con el xantato (X^-) y produce xantato de cobre (CuX) según la **Ecuación 2.7** (Chander, 1988; Hwang et al., 2024; Roos et al., 1990; Urbano et al., 2016).



Por otro lado, el xantato también puede oxidarse en la superficie de la calcopirita, generando el dixantógeno (X_2), de acuerdo con la **Ecuación 2.8** (Chander, 1988; Hu et al., 2009; Moreno-Medrano et al., 2013; Roos et al., 1990; Urbano et al., 2016).



De esta forma, ambas especies se adsorben simultáneamente sobre las partículas de calcopirita, generando una superficie altamente hidrofóbica que permite su recuperación. La proporción relativa entre CuX y X_2 en la superficie mineral depende de variables como el potencial redox y el pH del sistema, el largo de la cadena hidrocarbonada del colector y el grado de oxidación superficial de la calcopirita. Estas condiciones determinan el equilibrio entre la adsorción química y las reacciones electroquímicas del colector, influyendo directamente en la eficiencia del proceso de flotación (Fuerstenau et al., 2007; Gardner and Woods, 1979; Güler et al., 2005; Han et al., 2020; Hu et al., 2009; Pang and Chander, 1990; Roos et al., 1990; Xie et al., 2016).

Flotación de calcopirita empleando tionocarbamato

Si bien los xantatos han sido históricamente los colectores más utilizados en el procesamiento de minerales sulfurados de cobre, estos presentan ciertas limitaciones importantes, como su baja selectividad frente a los sulfuros de hierro, especialmente contra la pirita, y su tendencia a descomponerse fácilmente, particularmente bajo condiciones alcalinas (Duan et al., 2021; Yang et al., 2022).

Para abordar estas problemáticas, se han propuesto colectores alternativos de tipo tionocarbamato, como el isopropil etil tionocarbamato (IPETC), que destacan por su mayor estabilidad química en soluciones acuosas y su menor afinidad por la pirita en comparación con la calcopirita (Ackerman et al., 1987; Buckley et al., 2014; Fairthorne et al., 1997; Forson et al., 2021). Esta mayor selectividad ha sido confirmada por diversos estudios, los cuales demuestran que el IPETC favorece la flotación de calcopirita, mientras que su efecto sobre la flotabilidad de la pirita es prácticamente nulo (Ackerman et al., 1987; Boulton et al., 2001a; Liu et al., 2006). En particular, Ackerman et al. (1987) evaluaron la flotabilidad de distintos sulfuros de cobre y de pirita en presencia de IPETC, reportando valores de recuperación de calcopirita superiores al 80% en el rango de pH

entre 5 y 10,5, mientras que la recuperación de pirita se mantuvo en niveles significativamente bajos (Figura 2.8).

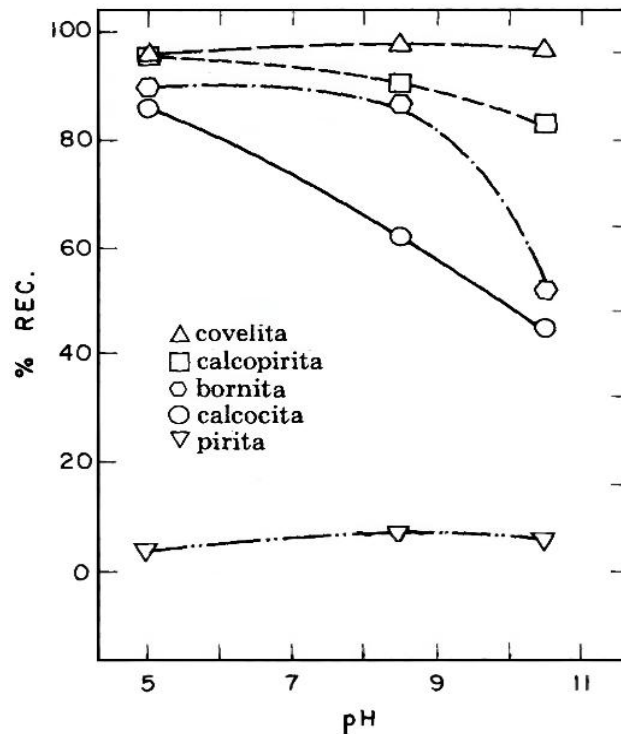
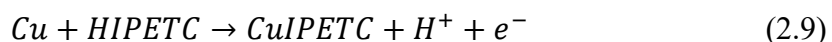


Figura 2.8: Recuperación de distintos sulfuros de cobre y de pirita en función del pH, utilizando IPETC como colector (Ackerman et al., 1987).

Una de las razones que explica esta selectividad, es que el IPETC no remueve los productos de oxidación tipo sulfato que se forman en la superficie de la pirita (Leppinen et al., 1988). Además, posee una reducida afinidad hacia los iones férricos y ferrosos presentes en la superficie oxidada de la pirita, contribuyendo al rechazo efectivo de este mineral (Ackerman et al., 1987). No obstante, su menor reactividad electroquímica sobre la calcopirita, evidenciada en estudios de voltamperometría cíclica por la ausencia de *peaks* redox definidos, sugiere que la formación de la capa colectora hidrofóbica es más débil o lenta en comparación con los complejos xantato metálicos (Fairthorne et al., 1997).

El mecanismo de adsorción del IPETC sobre la calcopirita ha sido investigado mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y análisis electroquímicos. Estos estudios coinciden en que la adsorción ocurre principalmente por quimisorción selectiva, favorecida por la formación de complejos tipo quelato entre átomos de cobre en estado cuproso (Cu^+) de la superficie mineral y los átomos de azufre (y en menor medida de oxígeno) del colector (Ackerman et al., 1984; Bogdanov et al., 1976; Buckley et al., 2014; Leppinen et al., 1988). Los espectros obtenidos fueron consistentes con un proceso anódico de quimisorción, representado por la **Ecuación 2.9**.



La eficacia y selectividad del IPETC como colector de calcopirita dependen del estado de ionización del reactivo y de la disponibilidad de sitios activos de cobre en la superficie del mineral. A pH alcalino, predomina la forma ionizada del colector (IPETC^-), la cual reemplaza los grupos OH^- superficiales por complejos CuIPETC , incrementando la hidrofobicidad de la calcopirita. Por el contrario, en medios de menor pH, predomina su forma neutra (HIPETC), cuya adsorción sobre la superficie mineral es menos eficiente, disminuyendo así la hidrofobicidad y la recuperación metalúrgica (Hope et al., 2006).

2.3 Espesamiento y floculación

2.3.1 Principios fundamentales del proceso

Los procesos de separación sólido-líquido constituyen operaciones unitarias fundamentales en la industria minera y metalúrgica. Su objetivo principal es obtener un líquido sobrenadante de alta pureza y una fase sólida con propiedades adecuadas para las etapas posteriores del procesamiento de minerales en una planta concentradora (Gregory, 1978). En el caso de suspensiones con partículas muy finas, como las generadas durante la concentración de minerales por flotación, es común aplicar una etapa de floculación

sobre las corrientes resultantes del proceso, seguida por las operaciones de sedimentación y filtración correspondientes (Moudgil and Behl, 1995).

La floculación es una técnica utilizada para aglomerar partículas finas suspendidas en un fluido, formando estructuras de mayor tamaño denominadas flóculos (Moudgil and Behl, 1995). Este proceso requiere el uso de reactivos específicos conocidos como floculantes, que suelen ser polímeros de alto peso molecular compuestos por largas cadenas con unidades estructurales recurrentes (Gregory, 1978). Los mecanismos de floculación pueden involucrar diversas interacciones fisicoquímicas, tales como fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y asociaciones hidrofóbicas. En términos generales, se requiere que las moléculas solvatadas del floculante se adsorban fuertemente sobre la superficie de las partículas sólidas dispersas en la suspensión. No obstante, esta adsorción debe ser controlada, ya que una saturación de la superficie puede conducir a la reestabilización de la suspensión (Leja, 1982).

2.3.2 Clasificación y conformación molecular de los floculantes

Los floculantes utilizados en el procesamiento de minerales corresponden a polímeros de alto peso molecular que pueden presentar estructuras lineales o ramificadas. Entre sus principales características fisicoquímicas se encuentran la naturaleza de la unidad monomérica, la masa molar promedio, la conformación molecular en solución y la densidad de carga iónica, las cuales influyen directamente en su desempeño durante los procesos de agregación y sedimentación de partículas (Moudgil and Behl, 1995).

Una clasificación general de estos compuestos se basa en su origen, distinguiéndose entre polímeros naturales y sintéticos. Entre los floculantes naturales se encuentran los polisacáridos como el almidón, las gomas y la celulosa, además de proteínas y aminoácidos tales como la gelatina, la caseína y la albúmina. Estos materiales presentan una gran heterogeneidad molecular ya que están compuestos por mezclas de cadenas con distintos pesos moleculares, las cuales pueden adoptar conformaciones no extendidas en solución, caracterizadas por plegamientos o enrollamientos parciales de su estructura. Esta

variabilidad estructural se traduce en un comportamiento reológico y de adsorción altamente heterogéneo. Para superar estas limitaciones, se han desarrollado polímeros derivados, tanto de origen natural como sintético. Entre los derivados naturales se incluyen las dextrinas y los compuestos basados en celulosa modificada, mientras que, dentro de los polímeros sintéticos, destacan el ácido acrílico, la acrilamida, el estireno y el óxido de etileno (Leja, 1982).

Los polímeros sintéticos son los floculantes más empleados en la industria minera y se clasifican en tres categorías según su naturaleza iónica, como se muestra en la **Tabla 2.2**. Aunque muchos de ellos son de carácter no iónico, frecuentemente presentan grupos funcionales distribuidos a lo largo de su estructura, los cuales les confieren propiedades de polielectrolitos catiónicos o aniónicos (Al-Hashmi and Luckham, 2010; Gregory, 1978). Esta naturaleza iónica influye significativamente en su comportamiento bajo distintas condiciones fisicoquímicas del medio acuoso, tales como el pH, la fuerza iónica y la temperatura (Arinaitwe and Pawlik, 2009).

Tabla 2.2: Clasificación de los floculantes de origen sintético según su naturaleza iónica (Moudgil and Behl, 1995).

Naturaleza iónica	Ejemplo
No iónicos	Alcohol polivinílico, óxido de polietileno, poliacrilamidas
Catiónicos	Polietilenimina, cloruro de polidialildimetilamonio
Aniónicos	Poliacrilamidas aniónicas, ácido poliacrílico, sulfonato de poliestireno de sodio

Los floculantes no iónicos se emplean principalmente en sistemas donde la estabilidad coloidal depende de interacciones físicas débiles, siendo efectivos en la sedimentación de carbón y de partículas minerales de tipo óxido (Chang et al., 2021; Gregory, 1978; Hogg, 2000; Khandaker et al., 2024; Moudgil, 1983). Por su parte, los floculantes catiónicos, se utilizan en el tratamiento de efluentes y en procesos donde es necesario neutralizar

superficies con carga negativa, como ocurre con algunos minerales arcillosos bajo ciertas condiciones (Al-Hashmi and Luckham, 2010; Besra et al., 2003; Liu et al., 2007; Tekin et al., 2005). Finalmente, los floculantes aniónicos son los más utilizados en la industria minera, en especial en el procesamiento de sulfuros metálicos, donde se aplican en operaciones de espesamiento y sedimentación de partículas finas en medios acuosos alcalinos, así como en algunos procesos de flotación (Boulton et al., 2001b; Moudgil and Behl, 1995; Mpofu et al., 2004; Xia et al., 2021; Zhang et al., 2022; Zou et al., 2016).

Entre los ejemplos presentados en la **Tabla 2.2**, las poliacrilamidas (PAMs) y sus derivados destacan como los floculantes más ampliamente utilizados en la industria minera, especialmente en los procesos de tratamiento de aguas (Al-Hashmi and Luckham, 2010; Arinaitwe and Pawlik, 2009; Clément and Johner, 2000; Michaels, 1954; Napper, 1983). En términos generales, estos compuestos se obtienen mediante la polimerización del monómero de acrilamida en soluciones acuosas, alcanzando pesos moleculares del orden de varios millones (Gregory, 1978). Estructuralmente, las PAMs están constituidas por cadenas de múltiples unidades de acrilamida (**Figura 2.9**), las cuales pueden ser modificadas a través de reacciones de hidrólisis en las que los grupos amida se transforman en otros grupos funcionales. Este proceso permite ajustar las propiedades de las PAMs de acuerdo con su tipo de aplicación (Ma et al., 2015).

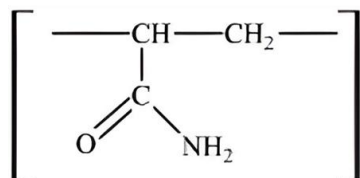


Figura 2.9: Estructura química de las unidades de acrilamida (Ma et al., 2015).

Estas modificaciones introducen nuevas unidades en la cadena principal, lo que altera químicamente la macromolécula, incrementa su actividad y solubilidad en agua, le confiere propiedades iónicas específicas y mejora su capacidad de floculación (Arinaitwe and Pawlik, 2013; Lu et al., 2024). En este contexto, las PAMs aniónicas que presentan

grupos carboxilato en su estructura son ampliamente utilizadas en el espesamiento de relaves de cobre debido a que su adsorción sobre estas partículas se ve favorecida bajo las condiciones típicas de operación, promoviendo la formación de flóculos densos que mejoran la sedimentación y la clarificación del agua de proceso (Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Huang et al., 2014; Jimenez et al., 2024; Lee et al., 1991; Quezada et al., 2021). Su comportamiento está condicionado por factores intrínsecos, como la masa molar, la estructura química, el grado de anionicidad y el tiempo en solución, así como por las propiedades fisicoquímicas del medio acuoso y las características superficiales de las partículas minerales presentes en el sistema (Alizadeh et al., 2024; Alizadeh and Pawlik, 2024; Arinaitwe and Pawlik, 2009; Bulatovic, 2011; Echeverry et al., 2021; Hogg, 2000; Ji et al., 2013; Khandaker et al., 2024; Lee and Somasundaran, 1989; Mpofo et al., 2004; Owen et al., 2002).

A diferencia de la adsorción de moléculas rígidas simples, que puede describirse mediante modelos relativamente sencillos, la adsorción de moléculas poliméricas complejas como los floculantes requiere el uso de teorías más elaboradas. Esto se debe a que, mientras algunas secciones de la cadena polimérica se adsorben sobre la superficie, otras permanecen libres en la solución (Welch et al., 2015). Al adsorberse en la interfase sólido/líquido, estas moléculas experimentan un reordenamiento conformacional, modificando su estructura espacial para minimizar su energía libre. Actualmente, una de las configuraciones más aceptadas en condiciones de equilibrio para soluciones diluidas es el modelo de trenes, bucles y colas (Fleer et al., 1999; Welch et al., 2015).

En términos generales, los trenes corresponden a los segmentos que están directamente adheridos a la superficie del sólido, los bucles son tramos intermedios que se proyectan hacia la solución sin tocar la superficie y las colas son los extremos libres de la molécula (Al-Hashmi and Luckham, 2010; Sikorski, 2002; Welch et al., 2015). En la **Figura 2.10** se representa la adsorción de una molécula de floculante sobre la superficie de una partícula mineral.

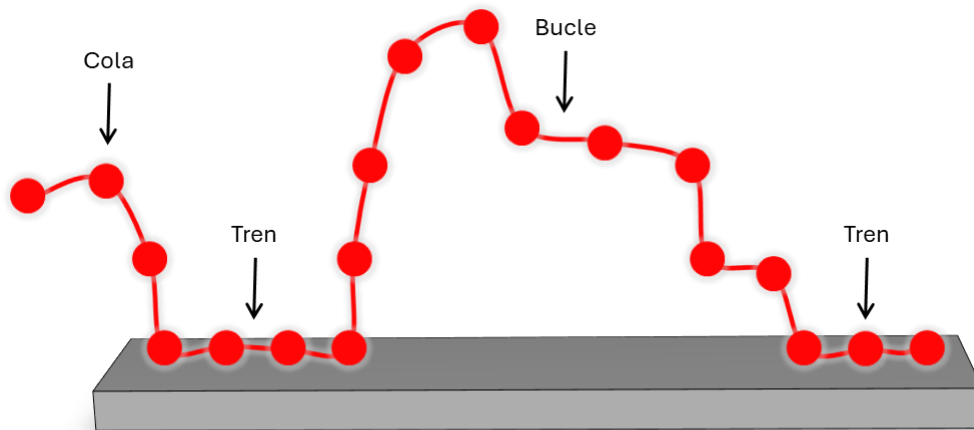


Figura 2.10: Representación de la conformación de una molécula de flocculante adsorbida sobre una partícula mineral (Adaptado de Sikorski, 2002).

2.3.3 Propiedades de los flocculantes

Para comprender los mecanismos de acción de los flocculantes poliméricos, en particular de las PAMs carboxilatadas, es fundamental realizar una caracterización precisa de sus moléculas. Con este objetivo, se han estudiado y aplicado diversos métodos analíticos que permiten determinar las propiedades fisicoquímicas claves de estos polímeros, las cuales inciden directamente en su comportamiento en los sistemas particulados.

Masa molar

La masa molar se define como la masa por cantidad de sustancia de una macromolécula de flocculante. En el caso de una macromolécula compuesta por k unidades monoméricas, su masa molar puede determinarse mediante la **Ecuación 2.10** (Cardarelli, 2000).

$$M = k \times M_i \quad (2.10)$$

Donde M es la masa molar del polímero (g/mol), k es el número de unidades monoméricas y M_i es la masa molar de cada unidad monomérica (g/mol).

Grado de anionicidad

Como se mencionó previamente, las PAMs carboxilatadas son polímeros no iónicos en su forma natural. No obstante, los productos comerciales se obtienen por hidrólisis parcial, incorporando unidades acrílicas distribuidas a lo largo de la cadena macromolecular. Estas unidades contienen grupos carboxilato que confieren a la molécula un carácter aniónico (Arinaitwe and Pawlik, 2009). La estructura representativa de una PAM hidrolizada con dichas unidades se presenta en la **Figura 2.11**.

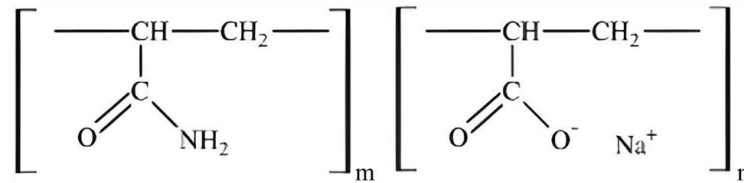


Figura 2.11: Estructura química de una molécula de PAM aniónica carboxilatada (Arinaitwe and Pawlik, 2009).

La proporción entre el número de grupos carboxilato (n) y el total de unidades monoméricas ($m + n$) se denomina grado de anionicidad (DA) o grado de sustitución y su definición matemática se expone en la **Ecuación 2.11**.

$$DA(\%) = \frac{n}{n+m} \times 100 \quad (2.11)$$

Viscosidad intrínseca

El tamaño y la conformación de las moléculas poliméricas son claves para la eficiencia del proceso de floculación. En el caso de los floculantes de naturaleza iónica, estos atributos moleculares están fuertemente condicionados por la fuerza iónica del medio y por el grado de anionicidad del polímero (Gregory, 1978). La viscosidad intrínseca es un parámetro fundamental para estimar el tamaño, así como para inferir indirectamente la conformación molecular de los polímeros en solución (Arinaitwe and Pawlik, 2013).

Además, este parámetro está directamente correlacionado con el peso molecular del polímero y con su capacidad de floculación (Gregory, 1978).

Respecto a la influencia del grado de anionicidad en la conformación molecular, a medida que la proporción de unidades acrílicas dentro de la cadena es mayor, la molécula tiende a adoptar una conformación más extendida, lo que se traduce en un aumento de la viscosidad intrínseca. Esta relación es particularmente significativa para bajos grados de anionicidad, especialmente menores al 15%. Por otra parte, la viscosidad intrínseca también está influenciada por la fuerza iónica del medio (ver apartado 2.4.1) ya que la presencia de diferentes iones puede inducir el enrollamiento parcial de las cadenas poliméricas, afectando su comportamiento en solución (Arinaitwe and Pawlik, 2013).

Se han propuesto diversas formulaciones matemáticas para establecer una relación entre la viscosidad intrínseca y la viscosidad de soluciones diluidas de polímeros. Entre estas, destacan tanto la ecuación de Huggins (1942), ampliamente utilizada para polímeros no iónicos, como la de Fedors (1979), específicamente desarrollada para polímeros de naturaleza iónica. La expresión matemática correspondiente a esta última se presenta en la **Ecuación 2.12**.

$$[2(\eta_{rel}^{1/2} - 1)]^{-1} = ([\eta]c)^{-1} - ([\eta]c_m)^{-1} \quad (2.12)$$

Donde η_{rel} es la viscosidad relativa (relación entre la viscosidad de la solución y la del solvente), $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, c es la concentración del polímero y c_m es un parámetro que representa la concentración límite del polímero (el punto en que las moléculas comienzan a entrelazarse entre sí en la solución).

De este modo, al graficar el miembro izquierdo de la **Ecuación 2.12** en función de $1/c$, se obtiene una relación lineal cuya pendiente corresponde a $1/[\eta]$, lo que permite determinar la viscosidad intrínseca de manera directa (Arinaitwe and Pawlik, 2013). Echeverry et al. (2021) utilizaron esta misma metodología para evaluar la degradación

mecánica de una PAM aniónica bajo tres condiciones distintas de cizallamiento (no cizallada o NS-LPAM, moderadamente cizallada o MS-LPAM y fuertemente cizallada o SS-LPAM) y sus resultados se muestran en la **Figura 2.12**. Se observa que en los tres casos se obtuvo una línea recta, cuyas pendientes difieren según el nivel de cizallamiento aplicado, lo que permitió determinar directamente los valores de viscosidad intrínseca para cada condición evaluada en el polímero.

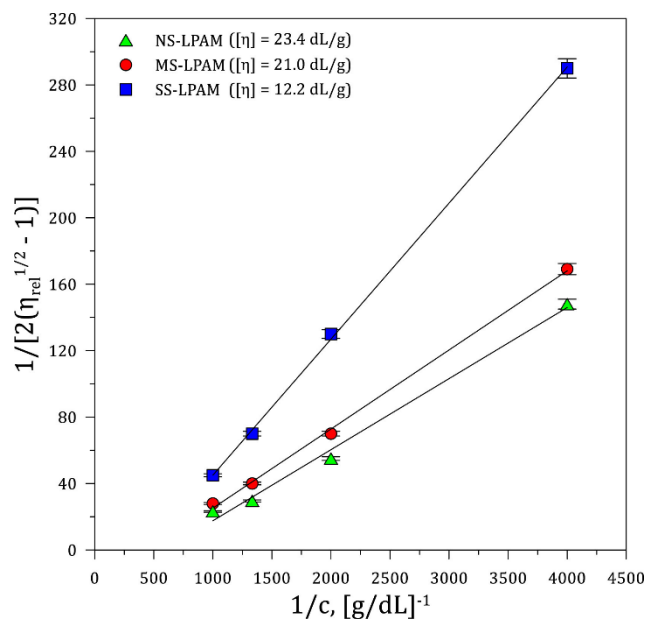


Figura 2.12: Miembro izquierdo de la Ecuación de Fedors (Ecuación 2.12) en función de $1/c$ para muestras de NS, MS y SS-LPAM (Echeverry et al., 2021).

2.3.4 Mecanismos de floculación

La floculación de partículas en suspensión puede ocurrir por distintos mecanismos, entre los cuales destacan el puenteo polimérico y la neutralización de carga. Ambos procesos modifican la estabilidad del sistema coloidal, favoreciendo la formación de agregados más grandes y facilitando su sedimentación (Gregory, 1978; Moudgil and Behl, 1995).

Puenteo polimérico

Este mecanismo es característico de polímeros con alto peso molecular y se explica porque los bucles y las colas forman enlaces o “puentes” entre las partículas, como se representa en la **Figura 2.13**. Bajo estas condiciones, la repulsión electrostática entre las partículas cercanas es superada gracias a que las moléculas de floculante se extienden más allá de las dobles capas eléctricas correspondientes, cubriendo distancias superiores a su zona de influencia. En este sentido, tanto el peso molecular como la afinidad superficial del polímero con las partículas juegan un rol determinante en la eficiencia del proceso (Moudgil and Behl, 1995).

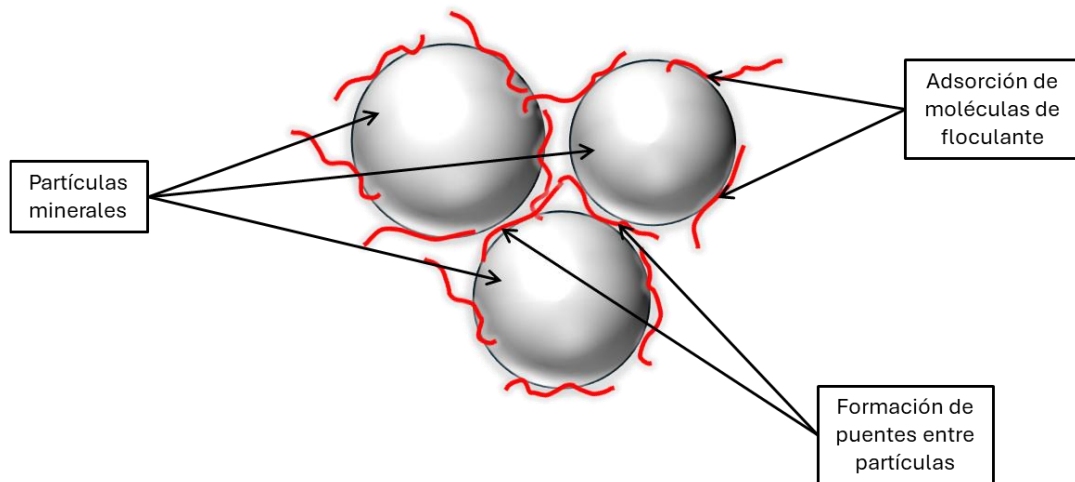


Figura 2.13: Representación del mecanismo de floculación de puenteo polimérico.

Desde una perspectiva fisicoquímica, la longitud de Debye (κ^{-1}) corresponde a la distancia característica que delimita la zona de influencia electrostática de una partícula cargada en una solución electrolítica y se define a través de la **Ecuación 2.13** (Hunter, 2001; Israelachvili, 2011; Lyklema, 2005). Por lo tanto, para que el floculante logre generar “puentes” efectivos entre las partículas, sus cadenas deben poseer una extensión suficiente para superar dicha separación (Arinaitwe and Pawlik, 2009; Gregory, 1978).

Esta distancia se aproxima al doble del espesor de la capa difusa, es decir, dos veces κ^{-1} (Wang and Peng, 2014).

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2N_A e^2 I}} \quad (2.13)$$

Donde ε es la constante dieléctrica del medio, ε_0 la permisividad del vacío, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura del sistema, N_A el número de Avogadro, e la carga eléctrica de la especie e I la fuerza iónica del medio. No obstante, en soluciones acuosas diluidas a temperatura ambiente, esta expresión puede simplificarse obteniendo la **Ecuación 2.14** (Hunter, 2001; Israelachvili, 2011; Lyklema, 2005).

$$\kappa^{-1} \approx \frac{0,304}{\sqrt{I}} \quad (2.14)$$

En consecuencia, se pueden establecer diversos tipos de interacción entre las moléculas de floculante y la superficie de las partículas, siendo las fuerzas de atracción electrostática una de las más comunes. No obstante, es frecuente observar la adsorción de floculantes sobre partículas que poseen carga eléctrica del mismo signo, lo que sugiere la presencia de interacciones específicas adicionales (Gregory, 1978). Entre estas se pueden incluir:

- *Interacciones hidrofóbicas*: implican la adsorción de grupos no polares del polímero sobre superficies con propiedades hidrofóbicas.
- *Enlaces de hidrógeno*: se producen cuando tanto la superficie del mineral como el polímero presentan sitios adecuados para su formación. Un ejemplo de ello es la interacción entre los grupos amida de las PAMs y las regiones superficiales de hidróxidos metálicos presentes en ciertas partículas minerales.
- *Interacciones dipolares*: ocurren entre los grupos dipolares del polímero y el campo electrostático generado en la superficie de las partículas.

- *Activación superficial a través de iones divalentes:* algunos iones disueltos, como Ca^{2+} o Mg^{2+} , pueden actuar como puentes entre grupos funcionales del floculante y superficies con carga similar a la del polímero, favoreciendo así la adsorción.

La densidad de carga del floculante influye directamente en su capacidad para formar “puentes” entre las partículas ya que promueve una conformación extendida de las moléculas debido a la repulsión electrostática entre sus segmentos cargados. Sin embargo, densidades de carga elevadas pueden disminuir la adsorción sobre las superficies con carga eléctrica del mismo signo, como ocurre con floculantes fuertemente aniónicos interactuando con partículas de carga negativa (Michaels, 1954). Por consiguiente, es fundamental determinar una densidad de carga óptima que permita equilibrar ambos efectos. Michaels (1954) investigó la influencia de la densidad de carga de una poliacrilamida en la floculación de arcillas, concluyendo que el grado de anionicidad ideal estaba en torno al 30%.

Neutralización de carga

Este mecanismo se asocia a polímeros iónicos de bajo a moderado peso molecular, pero con alta densidad de carga. En este contexto, las cargas del polímero, que ocupan un área mucho menor que la superficie total de la partícula, se adsorben en sitios específicos de carga opuesta, generando zonas localizadas de neutralización de carga conocidas como “parches electrostáticos” (Gregory, 1978; Moudgil and Behl, 1995). En la **Figura 2.14** se muestra una representación esquemática de este fenómeno.

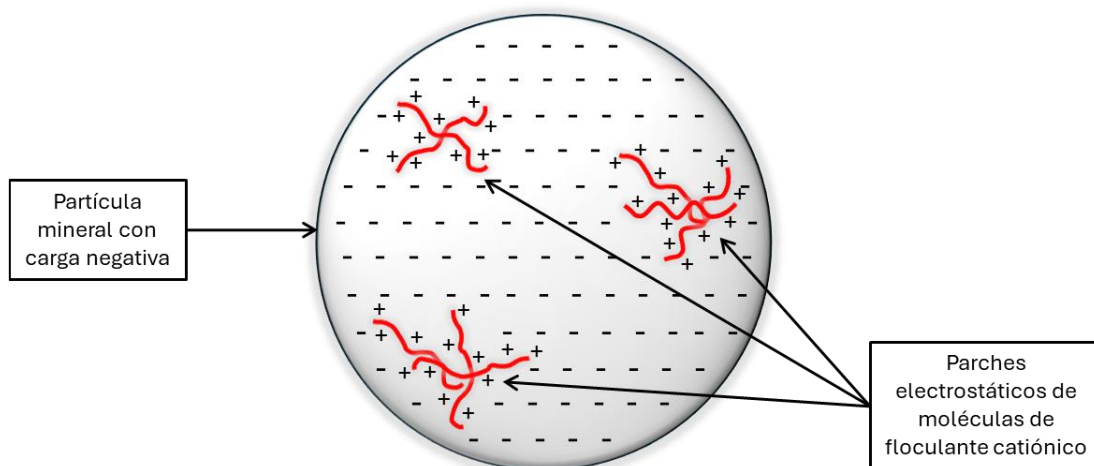


Figura 2.14: Representación del mecanismo de floculación de generación de parches electrostáticos.

De esta manera, cuando dos partículas colisionan, pueden formarse flóculos como resultado de la atracción entre las regiones cargadas de una partícula y los parches de carga opuesta inducidos por el polímero en la otra (Moudgil and Behl, 1995). La cantidad de floculante necesaria para neutralizar eficazmente la carga superficial depende directamente de su densidad de carga y se considera como óptima aquella concentración que maximiza la tasa de floculación (Gregory, 1978).

Para que la floculación ocurra mediante este mecanismo, es indispensable que tanto las moléculas de floculante como las superficies de las partículas presenten carga eléctrica. Los floculantes con carga opuesta a la de las partículas tienden a adsorberse con mayor eficacia, generando una sedimentación más rápida y sobrenadantes más claros (Moudgil and Behl, 1995). En efecto, en las aplicaciones prácticas relacionadas con el tratamiento de aguas, los floculantes más eficientes suelen ser aquellos con carga opuesta a la de las partículas suspendidas. Además, es importante destacar que este mecanismo no requiere la presencia de iones disueltos en solución para favorecer la adsorción (Gregory, 1978).

En este contexto, una adsorción excesiva del floculante sobre las partículas puede inducir la inversión de la carga eléctrica superficial, provocando la reestabilización de la

suspensión (Moudgil and Behl, 1995). Por ello, es fundamental identificar tanto el inicio de la floculación como el punto de reestabilización mediante técnicas específicas. Una de las metodologías más utilizadas es la medición de la movilidad electroforética de las partículas recubiertas con floculante a distintas concentraciones. A partir de los valores obtenidos, se puede determinar la concentración crítica de floculación, que corresponde al punto en que la aglomeración de partículas alcanza su máximo, generalmente próximo al punto isoeléctrico, donde la neutralización de cargas favorece la atracción entre ellas. Asimismo, es posible identificar la concentración de reestabilización, que indica el momento en que la suspensión vuelve a dispersarse debido a la adsorción excesiva del polímero, es decir, el primer valor inmediatamente superior a la concentración crítica de floculación (Gregory, 1978).

2.4 Agua en el procesamiento de minerales

2.4.1 Propiedades importantes

En el procesamiento de minerales sulfurados de cobre, el agua constituye una materia prima esencial y sus propiedades fisicoquímicas están directamente relacionadas con la eficiencia de las operaciones unitarias involucradas. Sus características pueden afectar no solo la vida útil de equipos como molinos, celdas de flotación y medios de molienda, sino también el consumo de reactivos y la selectividad de los procesos. Por lo tanto, comprender y controlar la influencia del agua a lo largo de toda la línea productiva resulta fundamental (Cisternas and Gálvez, 2018; Wang and Peng, 2014; Witecki et al., 2022).

pH

El pH de las suspensiones desempeña un papel decisivo en la eficiencia del procesamiento de minerales debido a que controla la carga superficial de las partículas a través de la acción de los iones H^+ y OH^- , los cuales actúan como iones determinantes de potencial. Por lo tanto, un rango de pH adecuado, de acuerdo con las características propias del

sistema, permite diseñar estrategias de operación orientadas a maximizar la interacción efectiva entre la superficie de las partículas y los reactivos presentes en solución (Moudgil and Behl, 1995; Zanin et al., 2019).

En el proceso de flotación, el pH se ve influenciado principalmente por las características del mineral y por los reactivos adicionados a la pulpa (Foroutan et al., 2021; Zanin et al., 2019). El ajuste del pH se utiliza ampliamente como una técnica para depresar minerales de ganga y/o mejorar la selectividad del proceso, aprovechando la influencia de esta variable sobre la interacción de las partículas con los colectores (Zanin et al., 2019). De esta forma, mediante esquemas de flotación por etapas, es posible separar selectivamente minerales que contienen, por ejemplo, cobre, plomo, hierro y zinc (Shen et al., 1998; Woodcock et al., 2007).

En el caso de los minerales sulfurados de cobre y molibdeno, el pH adquiere un rol aún más determinante en la selectividad del proceso cuando se utiliza agua de mar (Castro, 2018; Qiu et al., 2016; Ramos et al., 2013). Este medio acuoso, caracterizado por altas concentraciones de calcio y magnesio disueltos, afecta significativamente la flotabilidad de los minerales de molibdeno, como la molibdenita. A los valores de pH comúnmente utilizados para depresar la pirita (es decir, superiores a 9,5), los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} tienden a formar precipitados que se adsorben sobre la superficie de la molibdenita, afectando su recuperación (Gutierrez et al., 2020; Jeldres et al., 2016; Ramirez et al., 2020). Este fenómeno se asocia principalmente a la formación de hidróxido de magnesio, una especie hidrofílica que recubre la superficie de las partículas de molibdenita, reduciendo su hidrofobicidad natural (Laskowski and Castro, 2015).

Por otro lado, en el proceso de espesamiento, el efecto del pH resulta trascendental cuando se emplean floculantes de naturaleza iónica. Un determinado valor de pH puede inducir una alta densidad de carga en el floculante, lo cual incrementa la repulsión entre los distintos segmentos de sus cadenas moleculares, promoviendo una configuración estructural más extendida. Esta conformación favorece la generación de puentes entre las

partículas, lo que incrementa la eficiencia del proceso de floculación (Moudgil and Behl, 1995). En este mismo contexto, es importante destacar que algunos polielectrolitos utilizados como floculantes presentan grupos iónicos débiles, como el carboxilo (COO^-) o la amina terciaria (R_3NH^+), por lo que las variaciones de pH en la suspensión pueden afectar significativamente su densidad de carga y su capacidad de floculación. En contraste, los polielectrolitos que contienen grupos funcionales fuertemente ionizados, como el sulfonato (SO_3^-) o el amonio cuaternario (R_4N^+), exhiben una menor sensibilidad a las variaciones de pH (Gregory, 1978).

Fuerza iónica

La fuerza iónica del medio acuoso constituye otra variable fundamental que afecta tanto a las partículas minerales como a los reactivos involucrados en las distintas operaciones unitarias del procesamiento de minerales. Este parámetro está directamente relacionado con la concentración total de iones disueltos y se define mediante la **Ecuación 2.15**, la cual representa una ponderación que considera simultáneamente la concentración y el cuadrado de la carga de cada especie iónica presente en solución (Schockman and Byrne, 2022).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n c_i z_i^2 \quad (2.15)$$

Donde I es la fuerza iónica de la solución (mol/L), c corresponde a la concentración de cada ion (mol/L) y z representa la carga eléctrica del respectivo ion.

Cuando los iones disueltos en solución corresponden predominantemente a calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), la fuerza iónica también se asocia al concepto de dureza del agua. Esta variable se define como la concentración total de estos cationes divalentes, los cuales, además de contribuir significativamente al valor de la fuerza iónica, también influyen directamente en fenómenos como la estabilidad de las suspensiones, la adsorción de reactivos y la formación de precipitados (Leja, 1982).

La fuerza iónica de las suspensiones minerales tiene una gran influencia en el espesor de la doble capa eléctrica de las partículas, de las burbujas y de los reactivos iónicos utilizados en flotación, pudiendo afectar sus interacciones. Si la fuerza iónica es alta, la doble capa eléctrica se comprime, permitiendo un mayor acercamiento entre las partículas, las moléculas de los reactivos y las burbujas. En contraste, si la fuerza iónica es baja, la doble capa eléctrica se expande, aumentando la repulsión electrostática entre las superficies cargadas y dificultando la aproximación efectiva entre las especies, lo que puede afectar negativamente los procesos de adsorción de reactivos y la formación de agregados partícula-burbuja (Gregory, 1978; Huang et al., 2021; Moudgil and Behl, 1995). En la **Figura 2.15** se ilustra el efecto de la fuerza iónica del medio acuoso sobre la extensión de la doble capa eléctrica de dos partículas minerales, así como sobre la intensidad y el alcance de sus interacciones.

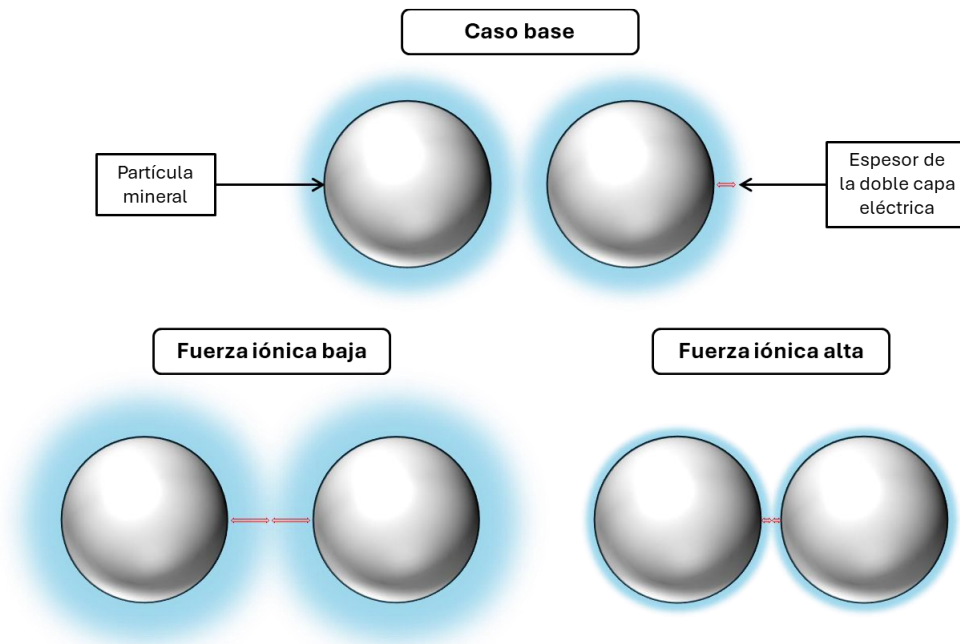


Figura 2.15: Espesor de la doble capa eléctrica de una partícula mineral en función de la fuerza iónica del medio acuoso.

El uso de aguas con alta fuerza iónica puede tener efectos positivos en la flotación de minerales sulfurados de cobre, principalmente debido a la compresión de la doble capa eléctrica. En primer lugar, se reduce la intensidad de las interacciones electrostáticas entre las partículas, lo que disminuye el arrastre mecánico de ganga fina, en particular de los minerales de arcilla. Bajo estas condiciones, las partículas pueden acercarse a distancias donde predominan las fuerzas de Van der Waals, favoreciendo la coagulación (Peng et al., 2012). Además, este fenómeno debilita la atracción electrostática entre las partículas de los minerales valiosos y las arcillas, evitando la formación del denominado *slime coating*, el cual compromete la eficiencia del proceso de flotación (Jeldres et al., 2016; Peng et al., 2012; Wang and Peng, 2014). Este recubrimiento superficial ocurre típicamente por heterocoagulación, cuando las partículas finas de arcilla se adhieren a las superficies de los minerales sulfurados de cobre (ver apartado 2.5.1) (Jeldres et al., 2019; Ramirez et al., 2020).

Por otra parte, en los procesos de espesamiento, la compresión de la doble capa eléctrica favorece los principales mecanismos de floculación (ver apartado 2.3.4) al reducir las fuerzas de repulsión entre las partículas y permitir una mayor tasa de formación de agregados entre ellas (Gregory, 1978; Moudgil and Behl, 1995). Sin embargo, la fuerza iónica del medio también puede modificar la conformación molecular de los floculantes. Estas macromoléculas tienden a mantenerse extendidas debido a la repulsión electrostática entre los distintos segmentos cargados a lo largo de su cadena, lo que favorece su eficiencia de floculación. No obstante, al incrementarse la fuerza iónica de la solución, las cargas de la cadena son parcialmente apantalladas por los contraiones presentes, lo que atenúa las fuerzas repulsivas (Gregory, 1978). Como resultado, las moléculas tienden a adoptar conformaciones más compactas o enrolladas, lo que disminuye su capacidad de adsorción efectiva y, por ende, su habilidad para formar puentes entre partículas minerales (Moudgil and Behl, 1995). En la **Figura 2.16** se presenta una representación esquemática del espesor de la doble capa eléctrica de los distintos sitios activos de una molécula de floculante y de su conformación molecular en medios acuosos de baja y alta fuerza iónica.

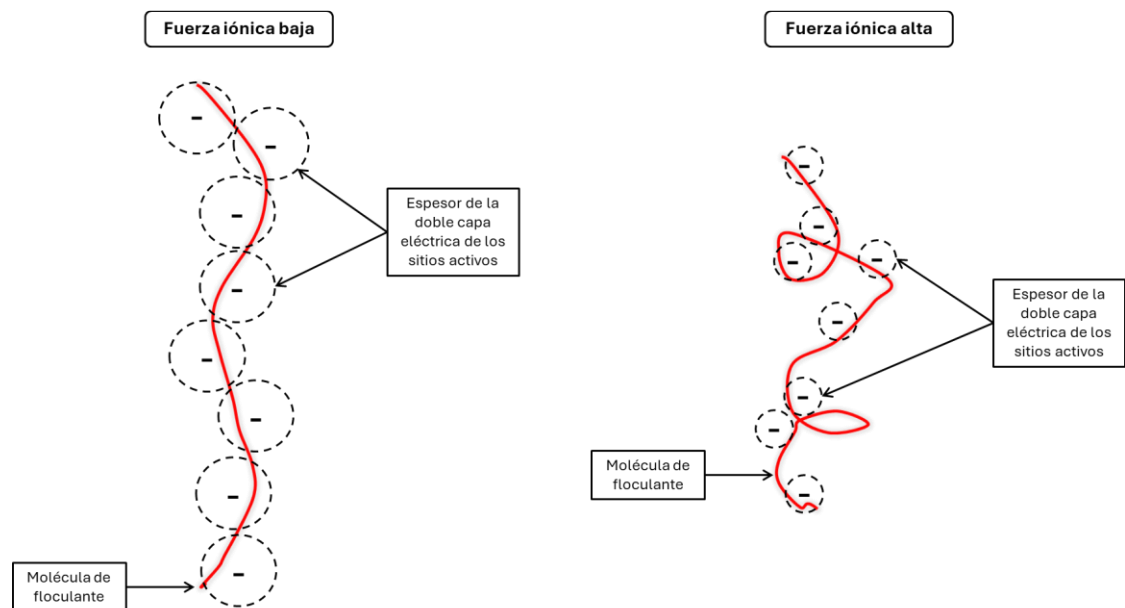


Figura 2.16: Conformación molecular del floculante en función de la fuerza iónica del medio acuoso.

2.4.2 Calidad metalúrgica del medio acuoso

La calidad metalúrgica del agua está determinada en gran medida por las características propias del medio acuoso, como el pH y la fuerza iónica. Sin embargo, la presencia de reactivos residuales, sus productos de degradación y de partículas sólidas en suspensión también tienen una influencia significativa. El control preciso de estos parámetros puede favorecer la selectividad del proceso de flotación y optimizar el consumo de reactivos. Por el contrario, la omisión o el manejo inadecuado de estas variables puede afectar negativamente su eficiencia (Witecki et al., 2022).

En la industria minera, el control de la calidad del agua utilizada ha sido históricamente menos prioritario que el control de su disponibilidad (Le et al., 2020a; Levay et al., 2001). Esta situación se debe principalmente a razones económicas, ya que la operación debe mantenerse de forma continua y requiere asegurar un suministro constante de este recurso para cumplir con las metas de producción (Torres et al., 2015). No obstante, la calidad del

agua tiene un efecto significativo sobre los procesos, adquiriendo aún mayor relevancia frente a las actuales condiciones mineralógicas y a las crecientes exigencias ambientales (Le et al., 2020b, 2020a). En este contexto, ha aumentado de manera considerable el interés por gestionar adecuadamente las propiedades del recurso hídrico en las plantas de tratamiento de minerales, con el objetivo de mitigar su impacto sobre la eficiencia de los procesos metalúrgicos (Witecki et al., 2022).

Hasta la fecha, se han propuesto diversas estrategias para acondicionar el agua utilizada en el procesamiento de minerales, entre las cuales destacan los tratamientos de purificación y la mezcla controlada de distintas corrientes en proporciones específicas, con el fin de obtener un medio acuoso con propiedades adecuadas para la flotación. Por ejemplo, Le et al. (2020a) desarrollaron un sistema estadístico basado en análisis multivariante de datos, destinado a evaluar la calidad del recurso hídrico y mantener un control en línea, considerando parámetros termodinámicos y el balance general de agua. Por otra parte, Muzinda and Schreithofer (2018) propusieron un sistema orientado a estabilizar la concentración de reactivos residuales, particularmente de xantato, permitiendo reducir su consumo total. Este enfoque se basa en el monitoreo continuo de la concentración residual del colector mediante espectroscopía UV-Vis, ajustándola mediante la mezcla de agua recirculada con agua fresca, de modo que se mantengan constantes las condiciones de flotación asociadas a la dosis efectiva del colector.

2.4.3 Agua de proceso recirculada

La creciente escasez del recurso hídrico, sumada a las estrictas exigencias ambientales y sociales, ha impulsado a la industria minera a buscar estrategias que permitan minimizar el consumo de agua fresca. Como resultado, muchas plantas de procesamiento han adoptado el uso de fuentes alternativas, entre las cuales destacan el agua de mar y el agua de proceso recirculada de la propia operación (Castro and Laskowski, 2015; Muzinda and Schreithofer, 2018; Norgate and Lovel, 2006; Slatter et al., 2009; Wang and Peng, 2014).

En la actualidad, la recirculación de agua de proceso constituye una práctica ampliamente adoptada en la industria minera debido al aumento sostenido en la demanda del recurso hídrico y a la limitada disponibilidad de fuentes de agua dulce (Huang et al., 2021). Existen dos tipos principales de circuitos de recirculación: los circuitos cortos, en los que el agua se reutiliza directamente desde las etapas de espesamiento y filtración (Laskowski and Castro, 2015; Manono et al., 2018; Muzenda, 2010), y los circuitos largos, que implican la recuperación de agua desde los depósitos de relave (Moreno et al., 2011; Muzinda and Schreithofer, 2018). En las plantas de procesamiento de minerales, los circuitos cortos, descritos en la **Figura 2.17**, son los más comúnmente empleados. Su uso no solo constituye una respuesta efectiva frente a la escasez hídrica, sino que también aporta beneficios económicos, ambientales y operacionales.

La calidad metalúrgica del agua recirculada en los procesos mineros suele ser inferior a la del agua fresca, aunque esta última también puede presentar variabilidad en sus propiedades fisicoquímicas (Wang and Peng, 2014). Esta menor calidad se debe principalmente a la presencia de reactivos no consumidos en etapas anteriores y a partículas finas y ultrafinas en suspensión, generadas por imperfecciones en las etapas de separación sólido-líquido (Castro and Laskowski, 2015; Le et al., 2020c; Lin et al., 2020; Muzinda and Schreithofer, 2018).

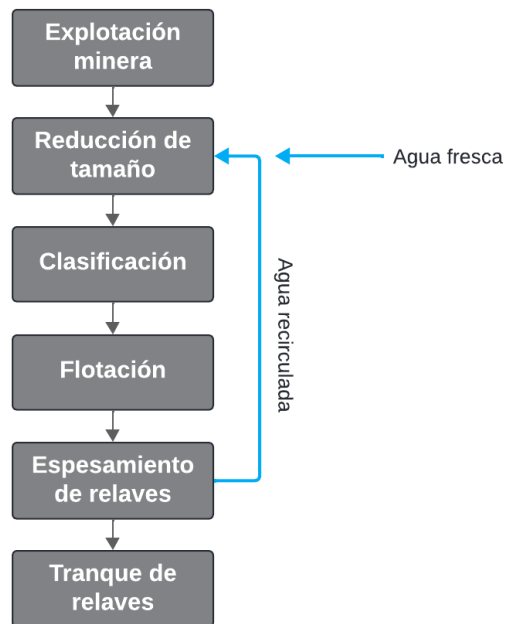


Figura 2.17: Diagrama de los circuitos de recirculación cortos de agua en la industria del procesamiento de minerales.

Además, la calidad del agua puede verse afectada por otros factores como la degradación de reactivos por procesos de oxidación, la lixiviación de componentes solubles del mineral, la concentración de especies químicas debido a la evaporación y a la actividad biológica en los estanques o canales de recirculación (Castro and Laskowski, 2015; Jeldres et al., 2016; Park et al., 2018). Estos elementos pueden influir de manera positiva o negativa sobre las distintas operaciones unitarias del procesamiento de minerales. Sin embargo, dada la complejidad que implica analizar de forma integral todas estas variables, estudiar al menos sus efectos individuales es fundamental para comprender y gestionar su impacto global (Moudgil and Behl, 1995).

Entre los impactos positivos asociados al uso de agua recirculada se ha identificado una reducción en el consumo energético vinculado al bombeo desde grandes distancias, así como menores costos de mantenimiento de los sistemas de impulsión y de construcción de infraestructura adicional para retención de agua (Le et al., 2020c). Asimismo, esta

práctica representa una alternativa eficaz para evitar el manejo de relaves en estado húmedo (McPhail, 2015). Por otra parte, la presencia residual de colectores y espumantes en el agua recirculada podría contribuir a disminuir el consumo total de estos reactivos durante el proceso de flotación (Le et al., 2020c; Muzenda, 2010; Park et al., 2018). De acuerdo con Lin et al. (2020), este efecto podría representar un ahorro de hasta un 10% en el uso de dichos reactivos.

Por otro lado, entre los impactos negativos asociados al uso de agua recirculada, destaca la presencia de reactivos residuales provenientes de etapas de flotación, los cuales pueden reducir la eficiencia y la selectividad del mismo proceso. Esto se debe, principalmente, a que su presencia inadvertida genera un aumento en la concentración real de estos reactivos, lo que interfiere en sus dosificaciones óptimas y dificulta el control operacional (Muzenda, 2010). Asimismo, sus productos de oxidación y/o descomposición podrían modificar las propiedades superficiales de las partículas minerales, afectando su comportamiento en el sistema de flotación (Castro and Laskowski, 2015; Jeldres et al., 2016; Le et al., 2020c; Muzinda and Schreithofer, 2018). Sin embargo, este último efecto suele no ser significativo en los circuitos de recirculación cortos, ya que los tiempos de retención no son suficientes para permitir la degradación química de los reactivos (Muzenda, 2010; Muzinda and Schreithofer, 2018).

Adicionalmente, los floculantes residuales utilizados en las etapas de espesamiento pueden provocar la depresión de partículas minerales valiosas, ya sea por la formación de agregados entre ellas o por la disminución de su hidrofobicidad superficial (Beaussart et al., 2012; Castro and Laskowski, 2015; Peng et al., 2012). Por otra parte, la presencia de partículas finas, generalmente asociadas a minerales de ganga, puede sobrecargar el sistema y afectar negativamente la eficiencia del proceso mediante la contaminación del concentrado o la formación del denominado *slime coating* (Jeldres et al., 2019; Le et al., 2020c). En los circuitos cortos de recirculación, tanto la concentración de floculantes como de sólidos finos suele ser mayor debido a los bajos tiempos de retención y volúmenes reducidos de agua (Witecki et al., 2022).

Finalmente, en el caso de los circuitos largos, se ha observado que el agua recirculada presenta una baja o incluso nula concentración de sólidos en suspensión y de reactivos provenientes de las operaciones previas, lo que reduce significativamente su impacto directo en los procesos posteriores. No obstante, en estos sistemas cobran mayor relevancia los efectos asociados a la oxidación y descomposición de los reactivos residuales, a la lixiviación de minerales de ganga y a la concentración de componentes químicos debido a procesos de evaporación y transformaciones biológicas dentro del circuito (Le et al., 2020c).

2.5 Desafíos actuales en el procesamiento de minerales

2.5.1 Presencia de arcillas

Actualmente, la industria minera enfrenta desafíos cada vez más complejos para mantener una operación eficiente, entre los cuales destaca la disminución gradual y sostenida de las leyes metálicas en los yacimientos (Peng and Bhambhani, 2021). En Chile, de acuerdo con datos reportados por la Comisión Chilena del Cobre (Cochilco), las leyes promedio de los minerales cupríferos han caído desde un 0,72% en el 2014 a un 0,58% en el 2023, representando una baja en torno al 20% (Cochilco, 2024). En la **Figura 2.18** se muestra el comportamiento de esta variable dentro del periodo mencionado para el total de operaciones mineras en Chile y para el caso particular de las operaciones de Codelco.

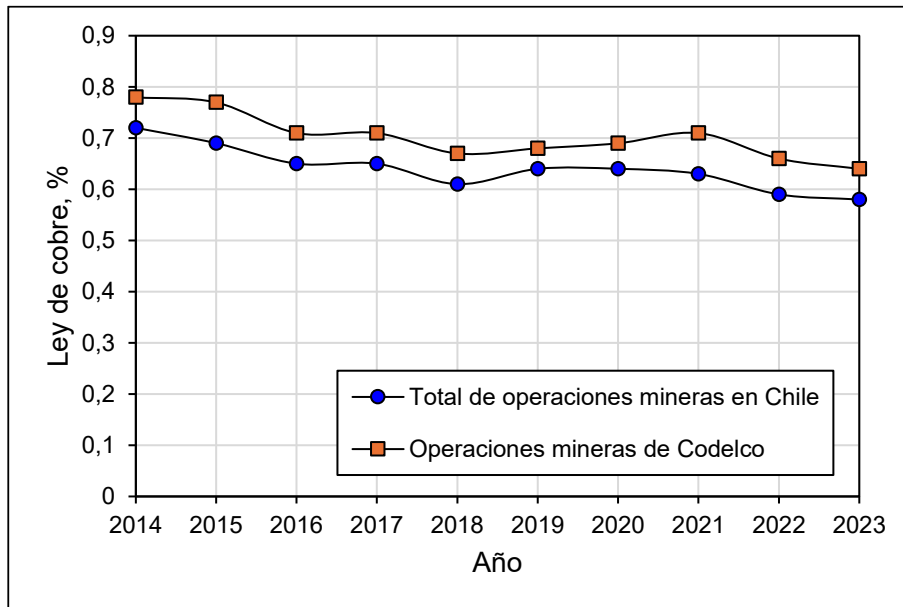


Figura 2.18: Ley promedio de los minerales de cobre en el total de las operaciones mineras en Chile y en las operaciones mineras de Codelco durante el periodo 2014-2023 (Cochilco, 2024).

La disminución de las leyes metálicas provoca la presencia de minerales complejos, los cuales generalmente están finamente diseminados y contienen gangas difíciles de tratar, generando distintos impactos en los procesos de molienda, flotación y espesamiento (Chimonyo and Peng, 2022; Ramirez et al., 2018; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2017; Zhao and Peng, 2012). En la minería del cobre, una ganga típica presente en estos minerales de baja ley son los filosilicatos, dentro de los cuales la caolinita es uno de los más comunes (Chimonyo and Peng, 2022; Ramirez et al., 2018; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2017).

Descripción de la caolinita

La caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), conocida químicamente como un silicato de aluminio tetraoctaédrico, es un mineral arcilloso secundario, no expansivo, con estructura 1:1 y baja reactividad química (Lagaly and Dékány, 2013; Van Olphen, 1964). Sus partículas son de tipo laminar y anisotrópicas, presentando dos superficies cristalográficas diferentes

generadas durante su fractura: las caras o planos basales (001), que son especies tetraédricas inertes de oxígeno y silicio (Si-O-Si) y los bordes o planos laterales (010) y (110), que son láminas octaédricas de oxígeno y aluminio (Al_2O_3) (Johnson et al., 2000; Lagaly and Dékány, 2013; Van Olphen, 1964). En la **Figura 2.19** se presenta una representación esquemática de su estructura cristalina.

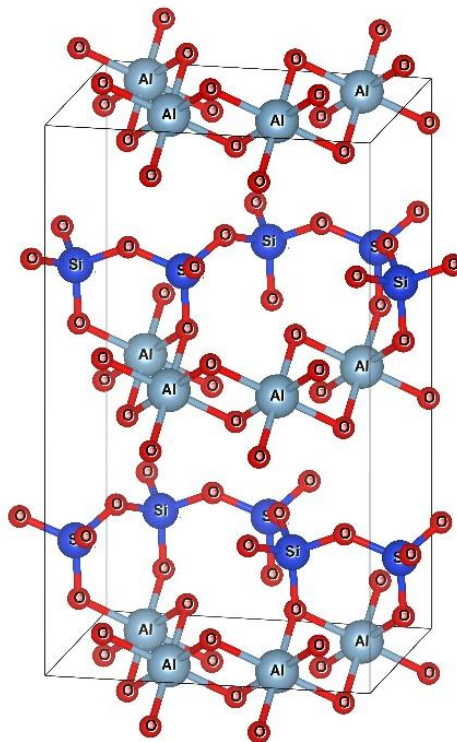


Figura 2.19: Estructura cristalina de la caolinita.

Las caras de la caolinita presentan una carga negativa permanente derivada de sustituciones isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} . En contraste, los bordes de las partículas, que tienen enlaces rotos y exponen grupos aluminol (Al-OH) y silanol (Si-OH), pueden adquirir carga eléctrica dependiendo del pH del sistema como resultado de los procesos de protonación o desprotonación de los grupos hidroxilo superficiales (Brady et al., 1996; Lagaly and Dékány, 2013; Rand and Melton, 1977). Se estima que estos bordes representan aproximadamente el 10% de la superficie total de la caolinita (Alkan et al.,

2005; Wierer and Dobiáš, 1988). Estas diferencias estructurales generan una química superficial compleja y respuestas variables en su procesamiento (Rodrigues et al., 2013; Tekin et al., 2005).

Caolinita en el procesamiento de minerales

En el contexto del procesamiento de minerales, se ha reportado que la presencia de caolinita genera diversos inconvenientes operacionales, los cuales están asociados a una serie de fenómenos fisicoquímicos específicos. En la etapa de molienda, su naturaleza blanda promueve la formación de una gran cantidad de partículas ultrafinas, las cuales afectan negativamente la reología de la pulpa al aumentar su viscosidad (Farrokhpay et al., 2016; Forbes et al., 2014; Ndlovu et al., 2011; Ramirez et al., 2018; Ran et al., 2019; Uribe et al., 2016).

En las operaciones de flotación, la presencia de caolinita altera la hidrodinámica del proceso al interior de las celdas debido al gran número de superficies presentes y a las diferencias de carga eléctrica entre las caras y los bordes (Miller et al., 2007; Ndlovu et al., 2013). Asimismo, dado que las partículas de arcilla suelen tener un tamaño inferior a 2 μm (Liu and Peng, 2022), estas pueden ser arrastradas mecánicamente al concentrado, impactando en su ley final y modificando la estabilidad de la espuma (Chen and Peng, 2018; Liu and Peng, 2014; Zhang et al., 2015). Por otro lado, estas partículas ultrafinas pueden generar un recubrimiento parcial sobre las burbujas de gas, lo que reduce la superficie hidrofóbica disponible para la adhesión partícula-burbuja y dificulta el ascenso de los agregados a la zona de espuma (Bakker et al., 2009; Tao, 2005; Uribe et al., 2016).

No obstante, se ha propuesto que el mecanismo de acción más determinante de la caolinita en la disminución de la recuperación de especies valiosas corresponde al recubrimiento superficial de estas partículas de interés, fenómeno conocido como heterocoagulación o *slime coating*, el cual puede inhibir la interacción entre los colectores y las superficies de los minerales valiosos (Forbes et al., 2014; Gungoren et al., 2020; Li et al., 2020, 2018; Peng and Zhao, 2011; Ramirez et al., 2018; Uribe et al., 2016, 2017; Wen et al., 2023; Yu

et al., 2017; Zhao and Peng, 2012). La **Figura 2.20** exhibe una representación esquemática del fenómeno de heterocoagulación de partículas de caolinita sobre la calcopirita.

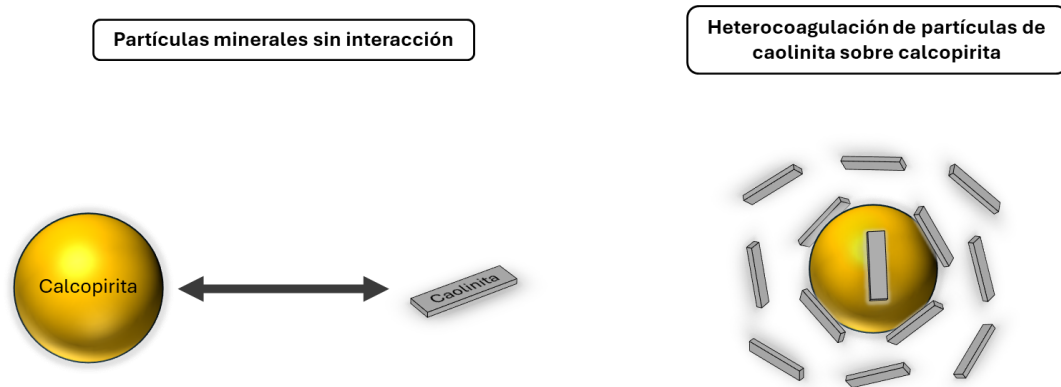


Figura 2.20: Heterocoagulación o *slime coating* de caolinita sobre calcopirita.

Efecto de la caolinita sobre la flotación de calcopirita

Particularmente, el impacto de la caolinita en la flotación de minerales de cobre como la calcopirita ha sido ampliamente estudiado por diversos investigadores, los cuales han reportado un evidente efecto depresor asociado a su presencia (Chimonyo and Peng, 2022; Jeldres et al., 2019; Li et al., 2018; Ramirez et al., 2018; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2016, 2017). En primera instancia, Uribe et al. (2016) evaluaron el efecto de distintos minerales arcillosos sobre la flotación de calcopirita en una solución 0,01 M de NaCl. En la **Figura 2.21** se observa que, tanto la caolinita como la esmectita disminuyeron la recuperación de calcopirita a valores de pH 9 y 10. Complementariamente, los datos presentados en la **Figura 2.22** muestran que el tiempo de inducción aumentó proporcionalmente con la concentración de arcillas, lo que indica una pérdida progresiva de hidrofobicidad. De esta manera, los investigadores indicaron que el aumento en los tiempos de inducción estaba relacionado con la heterocoagulación entre las partículas de calcopirita y arcilla, inhibiendo su interacción efectiva con las burbujas.

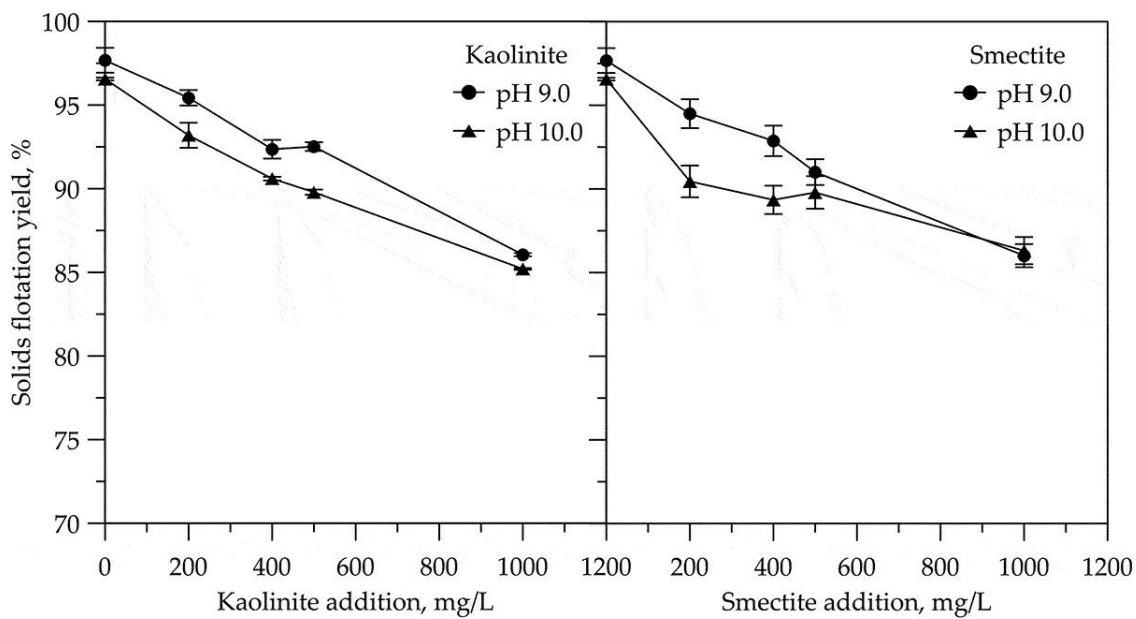


Figura 2.21: Flotación de calcopirita en presencia de distintas concentraciones de caolinita y esmectita a diferentes valores de pH (Uribe et al., 2016).

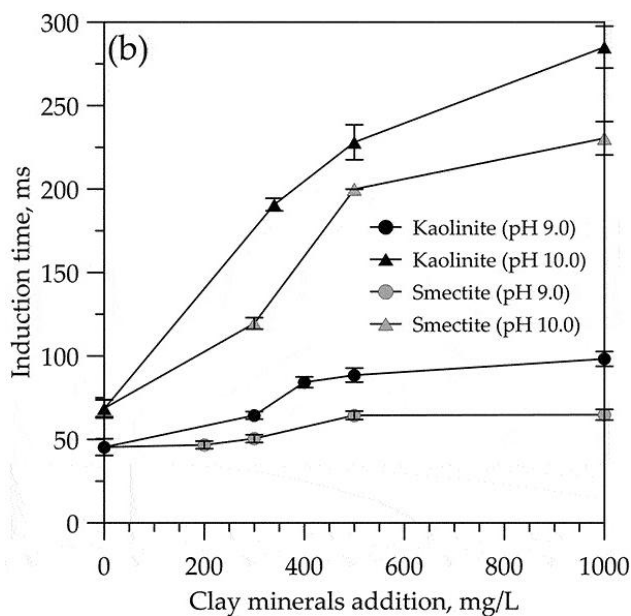


Figura 2.22: Tiempo de inducción de las mezclas calcopirita-arcilla en función de la concentración de caolinita y esmectita a diferentes valores de pH (Uribe et al., 2016).

Posteriormente, Uribe et al. (2017) indicaron que, en el mismo medio acuoso, el efecto depresor de la caolinita sobre la calcopirita disminuyó progresivamente al aumentar el pH de 8 a 11 (**Figura 2.23**), corroborando lo anteriormente planteado por Forbes et al. (2014). Adicionalmente, mediante mediciones de tiempo de inducción, observaron que las partículas de caolinita dificultan la adhesión entre las burbujas y las partículas minerales, como se muestra en la **Figura 2.24**. De este modo, demostraron una relación inversa entre los mayores tiempos de inducción observados a bajos valores de pH y las menores recuperaciones de calcopirita obtenidas en presencia de caolinita durante las pruebas de microflotación realizadas bajo las mismas condiciones.

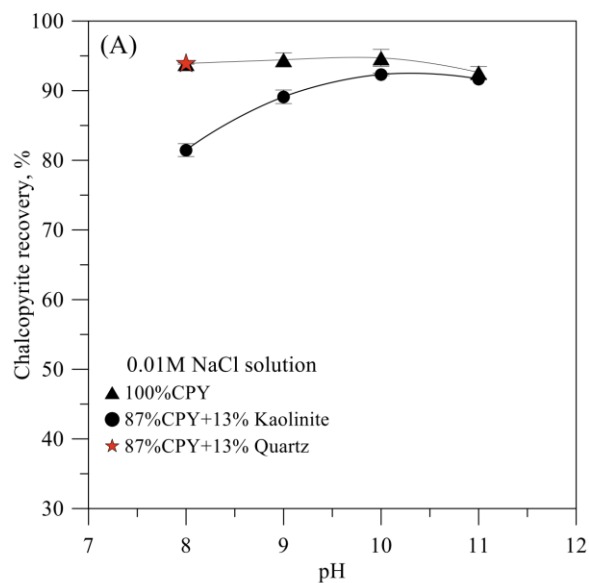


Figura 2.23: Efecto de la presencia de caolinita en la recuperación de calcopirita en función del pH (Uribe et al., 2017).

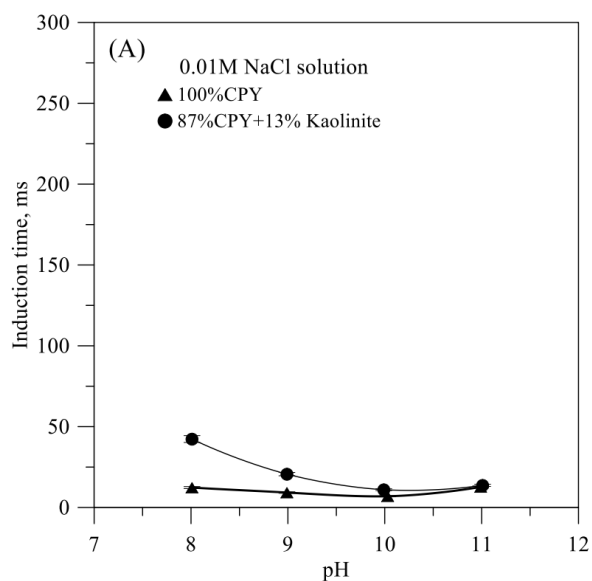


Figura 2.24: Efecto de la presencia de caolinita en el tiempo de inducción de la calcopirita en función del pH (Uribe et al., 2017).

Por su parte, Ramirez et al. (2018) reportaron que dos tipos de caolinita mostraron efectos depresores diferenciados sobre la calcopirita a pH 7 en una solución 0,01 M de NaCl, mientras que dicho comportamiento no se evidenció en condiciones más alcalinas (**Figura 2.25**). Esto puede ser explicado porque a valores de pH en torno a 7 se encuentra el punto de cero carga (PZC) de los bordes de la caolinita, por lo tanto, la repulsión entre ambos minerales disminuye y se ve favorecida la heterocoagulación de las partículas (Rand and Melton, 1977). A valores de pH más alcalinos, la caolinita tiene una carga superficial más negativa y se mantiene dispersa en la pulpa (Brady et al., 1996; Uribe et al., 2017).

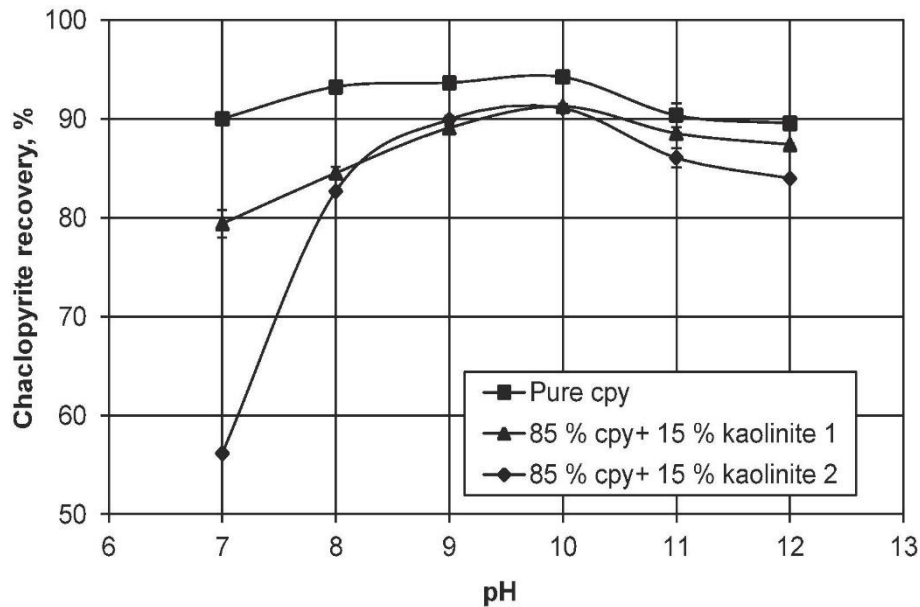


Figura 2.25: Efecto de dos tipos de caolinita en la flotación de calcopirita en función del pH (Ramirez et al., 2018).

Finalmente, Ramirez-Madrid et al. (2024) investigaron el impacto de la caolinita sobre la flotación de calcopirita en distintos medios acuosos, empleando una metodología previa de molienda húmeda de las muestras para simular el procesamiento de estos minerales a nivel industrial. Sus resultados en agua fresca (solución 0,01 M de NaCl), presentados en la **Figura 2.26**, revelaron que la caolinita depresaba la flotación de calcopirita en todo el rango de pH 8-11 y lo relacionaron con el efecto de los pares galvánicos y la presencia de iones de hierro liberados durante el proceso de molienda húmeda llevada a cabo. Es importante mencionar que en esta tesis doctoral se utilizó un procedimiento semejante para la molienda de las muestras de calcopirita, el cual se describe en el apartado 3.2.2.

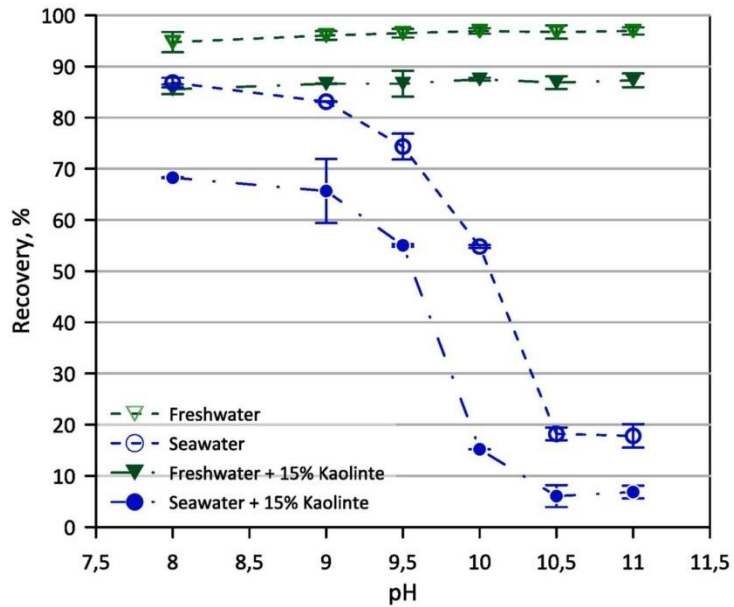


Figura 2.26: Recuperación de calcopirita en función del pH, con y sin caolinita en agua fresca (0,01 M NaCl) y agua de mar (Ramirez-Madrid et al., 2024).

2.5.2 Escasez de agua

La escasez de agua representa otro desafío importante para la industria del procesamiento de minerales tanto en Chile como a nivel mundial. La **Figura 2.27** presenta un mapa nacional de la disponibilidad de agua, que evidencia la magnitud de esta problemática en el contexto chileno, donde la escasez de agua constituye una limitación significativa para el desarrollo de las operaciones mineras.

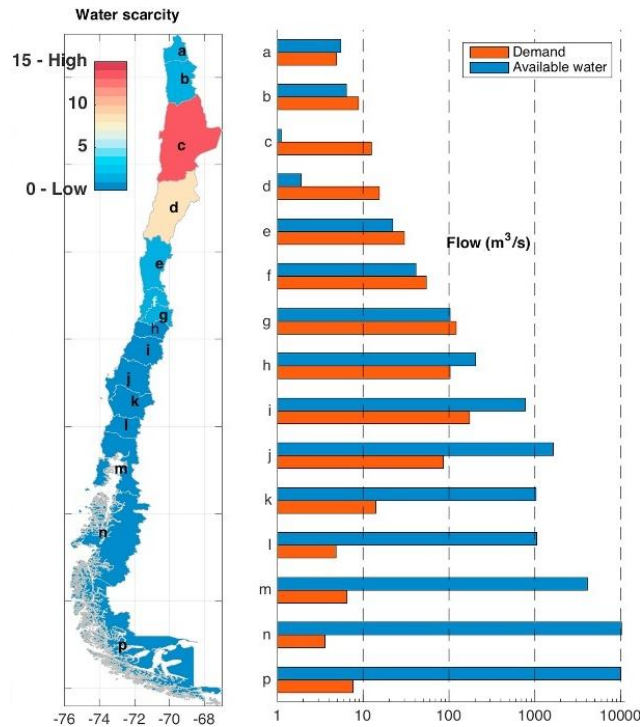


Figura 2.27: Mapa regional de la disponibilidad, demanda e índice de escasez de agua en Chile (Alvez et al., 2020).

Alternativas para enfrentar la escasez de agua en la industria minera

Las principales soluciones empleadas por la industria minera para enfrentar la restricción hídrica han sido la utilización de fuentes acuosas no convencionales como el agua de mar (Castro and Laskowski, 2011; Moreno et al., 2011; Wang and Peng, 2014) y la recirculación de agua de proceso, principalmente desde los tranques de relave y los espesadores (Liang et al., 2021; Liu et al., 2020; Manono et al., 2024; Michaux et al., 2020; Witecki et al., 2022). No obstante, la baja calidad de estos medios acuosos en comparación con el agua fresca puede generar complejidades operacionales dentro de la planta concentradora como la acumulación de iones, partículas ultrafinas y/o reactivos residuales, impactando en los niveles de producción de concentrado (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Castro and Laskowski, 2015; Chang et al., 2021; Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Jimenez et al., 2024; Liang et al., 2021; Muzinda and Schreithofer, 2018).

Presencia de floculantes residuales en el agua de proceso recirculada

De acuerdo con lo señalado previamente, las PAMs son empleadas extensamente en el procesamiento de minerales, particularmente en las etapas de sedimentación (Besra et al., 2003; Hogg, 2000; Lee and Schlautman, 2015; Liu et al., 2018, 2020; Moody, 1992; Mortimer, 1991; Quezada et al., 2021). Sin embargo, debido a la recirculación del agua de proceso, especialmente desde los espesadores, una parte de estos reactivos que no es consumida en la sedimentación puede retornar al proceso de flotación y afectar su eficiencia (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Castro and Laskowski, 2015; Chang et al., 2021; Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Jimenez et al., 2024).

Por otro lado, considerando que el agua de proceso es sometida a intensas fuerzas de cizalle durante su transporte a través de los circuitos de recirculación en las plantas concentradoras, es esperable que las moléculas de estos floculantes residuales sufran distintos niveles de degradación mecánica. Esto puede provocar cambios en sus propiedades físicas, como el peso molecular, la viscosidad y la densidad de carga, que son elementos clave en sus interacciones con las superficies minerales (Alizadeh and Pawlik, 2024; Castro and Laskowski, 2015; Liu et al., 2020; Scott et al., 1996; Yi et al., 2013; Zhang et al., 2022).

En este contexto, se han desarrollado diversas investigaciones que estudian el impacto de distintas PAMs residuales presentes en el agua recirculada sobre el proceso de flotación. Estos estudios han evidenciado que dichos polímeros pueden adsorberse sobre las superficies minerales, induciendo la formación de recubrimientos hidrofílicos que dificultan la posterior interacción entre los colectores y las partículas. Como consecuencia, se ha observado una reducción en la hidrofobicidad superficial y en la eficiencia del proceso de concentración (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Castro and Laskowski, 2015; Chang et al., 2021; Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Jimenez et al., 2024; Manono et al., 2024).

Hace varias décadas, Moudgil (1983) reportó que la flotación de carbón se veía afectada por la presencia de una PAM aniónica debido a su naturaleza hidrofílica y a los cambios en las propiedades de las interfases sólido-líquido y líquido-gas del sistema. Más recientemente, Chang et al. (2021) mostraron que una PAM residual no iónica disminuyó considerablemente la recuperación de bauxita debido a la interacción a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos amida del polímero y los hidróxidos de aluminio presentes en la superficie de las partículas. Además, sugirieron que la adsorción de PAM sobre la bauxita podía generar una barrera estérica e impedir la acción del colector.

Bahmani-Ghaedi et al. (2022) examinaron el efecto de la presencia de varias PAMs aniónicas, catiónicas y no iónicas en el agua de proceso recirculada sobre la flotación de un mineral de hierro de la mina Gol-e-Gohar de Irán, concluyendo que la interacción dependía fuertemente del tipo de floculante y del pH. Igualmente, destacaron que el principal mecanismo de interacción entre las distintas PAMs y las superficies minerales era la formación de enlaces de hidrógeno. Además, determinaron que la dosis máxima de PAM en la etapa de espesamiento para minimizar su cantidad residual y no afectar la calidad del agua recirculada era de 20 g/t. Complementariamente, Manono et al. (2024) estudiaron el impacto de distintos reactivos residuales presentes en el agua de proceso recirculada sobre la flotación de minerales Cu-Ni y establecieron que la presencia de una PAM aniónica residual generó un aumento en la recuperación de sólidos y una disminución en las leyes de cobre y níquel en el concentrado final.

Por otra parte, Estrada et al. (2020) y Echeverry et al. (2021) demostraron el efecto depresor de dos PAMs con distinto grado de anionicidad (11,9 y 8,15%, respectivamente) sobre la flotación de molibdenita, corroborando lo planteado anteriormente por Castro and Laskowski (2015). Adicionalmente, evaluaron la degradación mecánica de las moléculas de PAM aplicando distintos niveles de cizallamiento a las soluciones de floculante, observando que la reducción en el tamaño molecular se tradujo en una disminución de su efecto depresor sobre el mineral.

En la **Figura 2.28** se muestran las curvas de recuperación de molibdenita reportadas por Echeverry et al. (2021) en función de la concentración de PAM de 8,15% de anionicidad para los casos sin floculante (No-LPAM), con floculante no cizallado (NS-LPAM), moderadamente cizallado (MS-LPAM) y fuertemente cizallado (SS-LPAM) a distintos valores de pH. A partir de ella, es posible establecer que el polímero no cizallado generó el mayor efecto depresor sobre la flotación de molibdenita, seguido por el moderadamente cizallado. En contraste, el fuertemente cizallado tuvo un impacto menor, con recuperaciones similares a las obtenidas en ausencia de PAM. Además, se puede advertir que el efecto depresor del NS-LPAM y del MS-LPAM disminuyó progresivamente al aumentar el pH de 7 a 11. Este comportamiento fue atribuido a la mayor ionización de los grupos carboxilato bajo condiciones más alcalinas, lo que incrementa la repulsión electrostática con la superficie negativa de la molibdenita y reduce la adsorción del polímero (Echeverry et al., 2021).

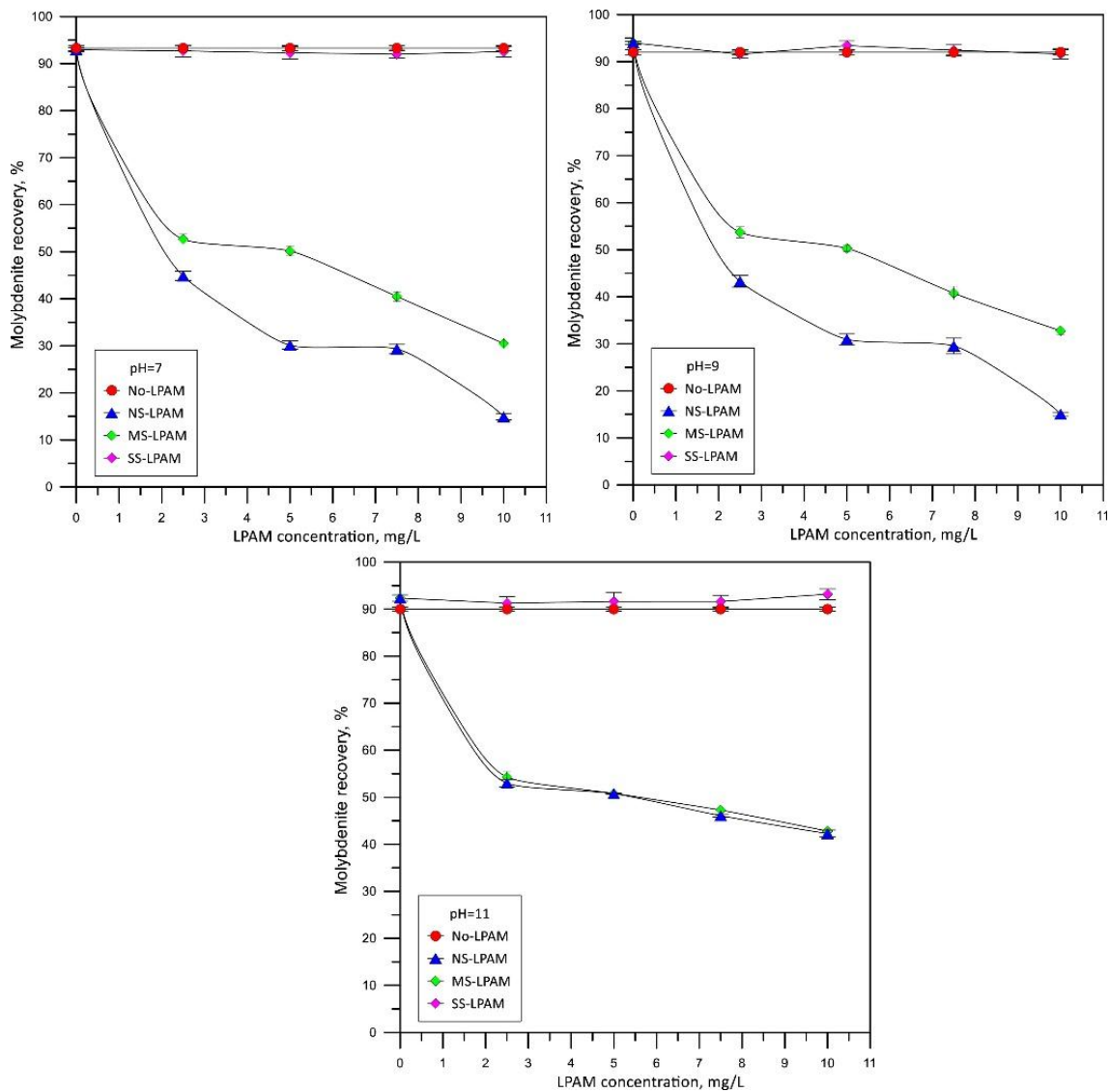


Figura 2.28: Recuperación de molibdenita en función de la concentración de NS-LPAM, MS-LPAM y SS-LPAM a distintos valores de pH (Echeverry et al., 2021).

Asimismo, Estrada et al. (2020) y Echeverry et al. (2021) concluyeron que una menor masa molecular del floculante favorece su interacción con la molibdenita. En la **Figura 2.29** se presentan los resultados informados por Estrada et al. (2020) para la adsorción específica de la PAM de 11,9% de anionicidad sobre las partículas de molibdenita a diferentes valores de pH y niveles de degradación mecánica del floculante. A partir de

ella, es posible observar que a medida que aumentó el cizallamiento de las moléculas de PAM, mayor fue su adsorción sobre la superficie del mineral, en concordancia con lo reportado por Echeverry et al. (2021) para la PAM de 8,15% de anionicidad. De igual manera, se puede notar que la adsorción específica del polímero moderadamente (MS-PAM) y fuertemente cizallado (SS-PAM) tendió a incrementar con el pH, lo cual no ocurrió en el caso del floculante no cizallado (NS-PAM). Este comportamiento se atribuye a que las moléculas degradadas, al presentar menor tamaño y mayor movilidad en solución, facilitan su interacción con los sitios de adsorción de la molibdenita, los cuales se vuelven más activos en condiciones de pH elevado (Estrada et al., 2020).

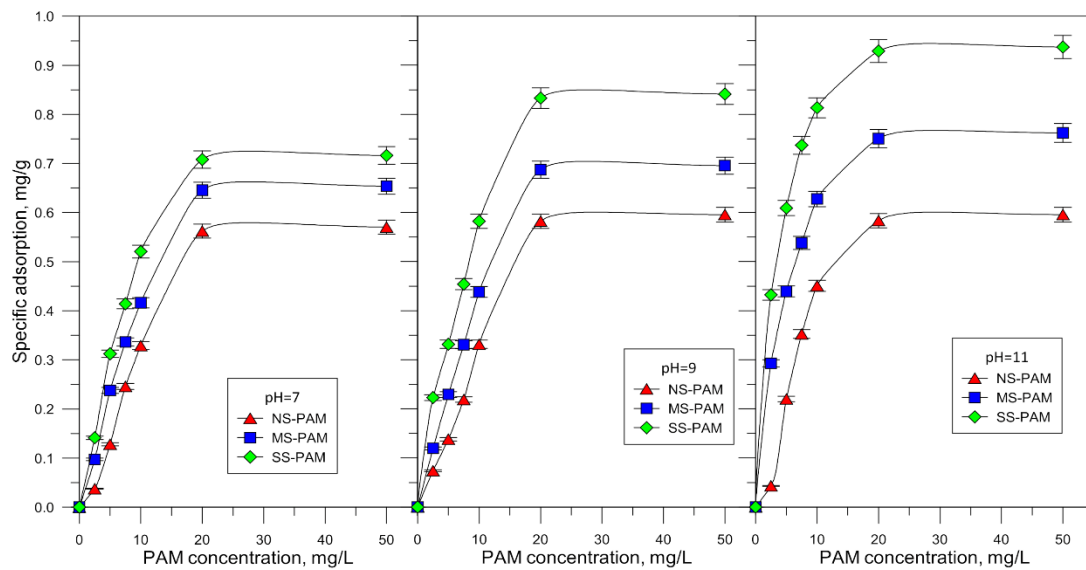


Figura 2.29: Isothermas de adsorción de NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM sobre la molibdenita a distintos valores de pH (Estrada et al., 2020).

De manera complementaria, Estrada et al. (2020) demostraron, a través de mediciones del tiempo de inducción de la molibdenita (**Figura 2.30**), que los valores más altos de este parámetro (indicativos de una menor hidrofobicidad superficial) se obtuvieron en presencia de NS-PAM, seguidos por los registrados con MS-PAM y, en último lugar, con SS-PAM. A partir de estos resultados, los autores sugirieron que, debido al menor tamaño

molecular del PAM fuertemente cizallado (SS-PAM), el recubrimiento superficial generado por estas moléculas es menos significativo en comparación con el producido por los polímeros no degradado (NS-PAM) o con degradación moderada (MS-PAM). En consecuencia, la disminución de la hidrofobicidad global de la molibdenita en este caso fue limitada.

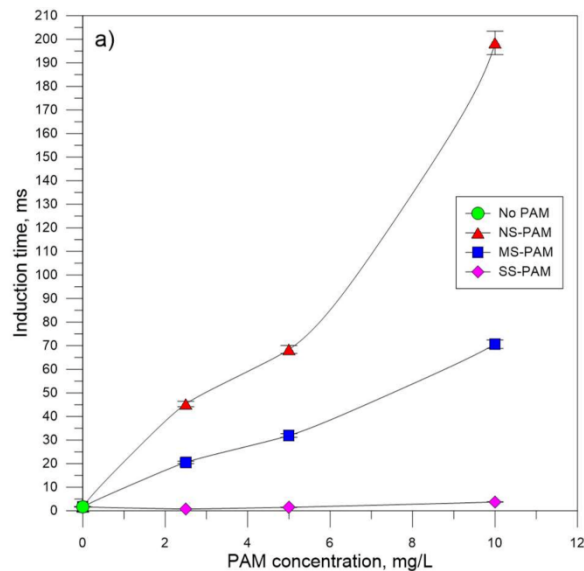


Figura 2.30: Tiempo de inducción de la molibdenita en función de la concentración de NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM a pH 9 (Estrada et al., 2020).

Finalmente, Jimenez et al. (2024) investigaron el impacto de la PAM con 11,9% de anionicidad en la flotación de distintos sulfuros de cobre, sin considerar la degradación mecánica, y encontraron que existía un efecto depresor importante sobre la calcopirita, bornita y enargita (**Figura 2.31**). Adicionalmente, indicaron que este fenómeno se relacionaba esencialmente a la interacción del polímero con los variados sitios activos presentes en la superficie de los minerales, compuestos predominantemente por hidróxidos de cobre y hierro.

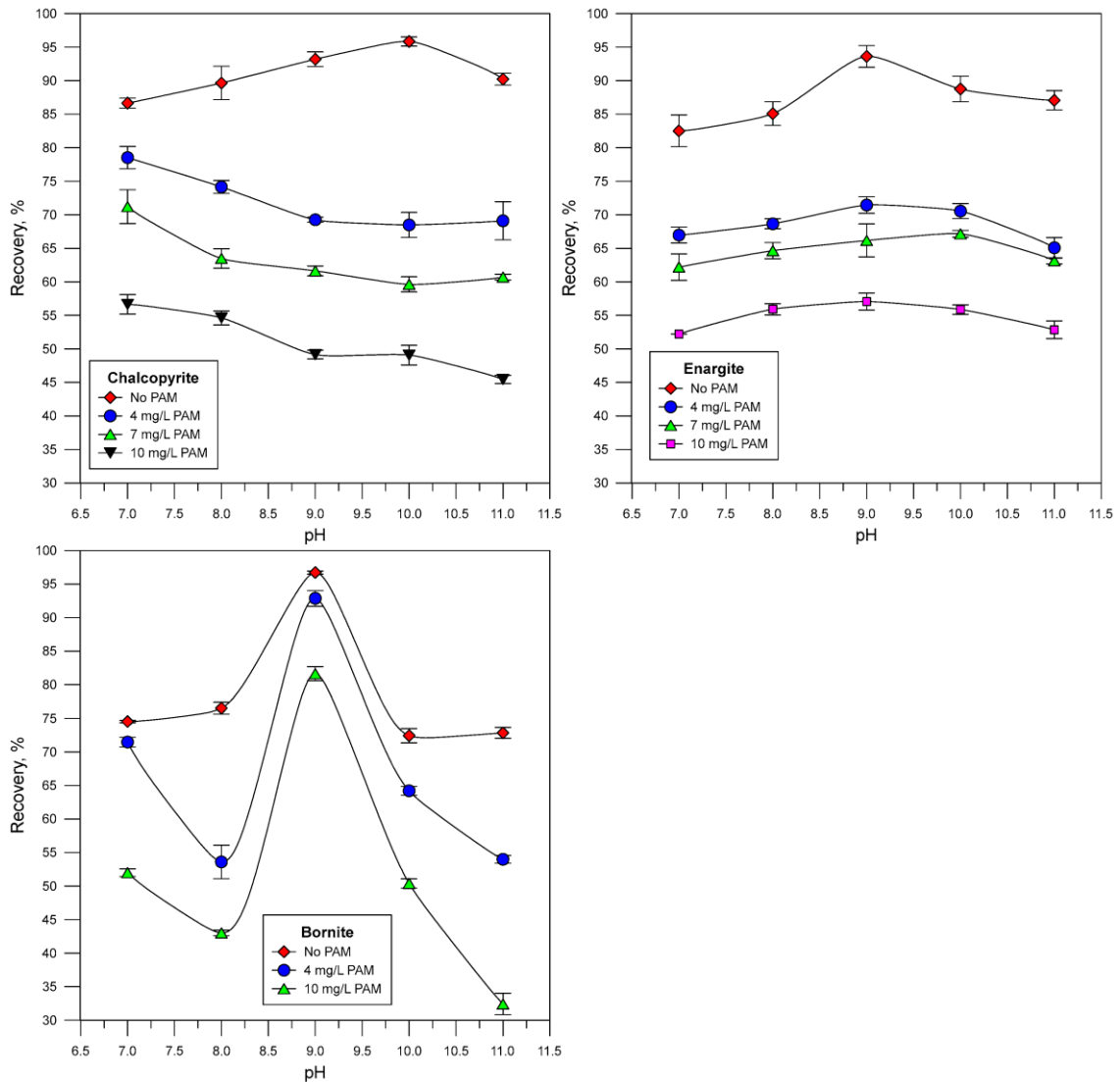


Figura 2.31: Recuperación de sulfuros de cobre en función del pH a diferentes concentraciones de PAM (Jimenez et al., 2024).

Uso de PAMs como reactivos de flotación

De acuerdo con sus propiedades inherentes, distintos tipos de PAMs igualmente han sido evaluadas y utilizadas intencionalmente como depresores y/o floculantes selectivos en el proceso de flotación de diversos minerales, como carbón (Xia et al., 2021; Zou et al., 2016), variados sulfuros metálicos (Boulton et al., 2001b; Chimonyo and Peng, 2022;

Huang et al., 2014; Liu and Peng, 2022; Lu et al., 2024; Wang et al., 2012; Zhang et al., 2004, 2022) y minerales oxidados (Khandaker et al., 2024; Liu et al., 2007; Xie et al., 2024). En general, estos estudios han demostrado que las moléculas de estos polímeros pueden adsorberse sobre la superficie de las partículas minerales de distintas maneras, lo que puede reducir su flotabilidad o inducir la formación diferenciada de flóculos, favoreciendo así la selectividad del proceso de separación.

En este contexto, Huang et al. (2014) evaluaron el uso de una PAM no iónica en la separación de cobre y plomo por flotación en presencia de xantato etílico de potasio (KEX), encontrando que las moléculas de floculante depresaban significativamente la calcopirita. Los resultados de sus pruebas de flotación con especies minerales puras se exhiben en la **Figura 2.32**, donde se observa una disminución considerable de la recuperación de calcopirita en presencia de 8 mg/L de PAM, independiente del pH del sistema. Este efecto fue atribuido a interacciones mediante enlaces de hidrógeno y a la formación de complejos cobre-amonio, los cuales impidieron la posterior adsorción del KEX sobre la superficie de la calcopirita.

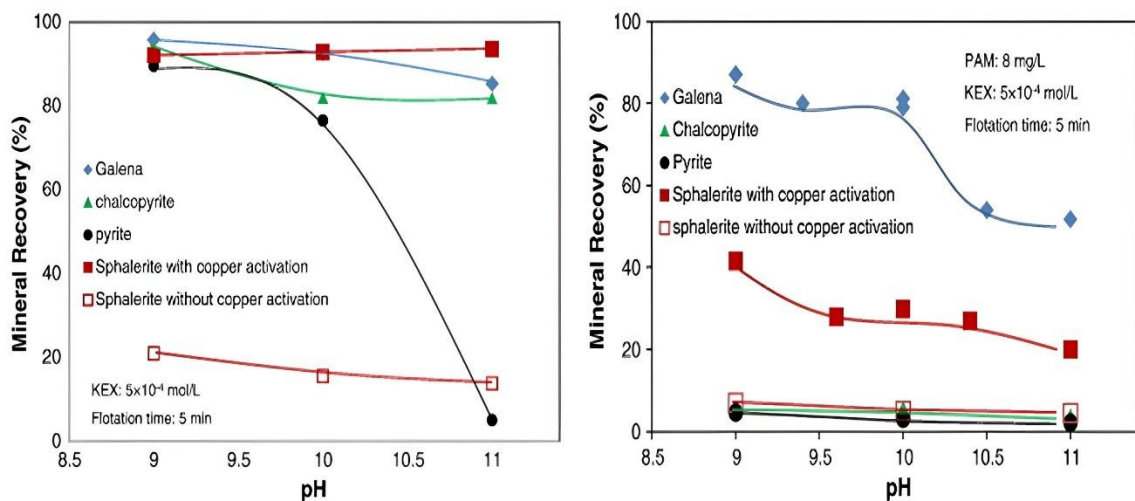


Figura 2.32: Recuperación de minerales sulfurados en función del pH en ausencia y presencia de PAM (Huang et al., 2014).

El sustento experimental del fenómeno descrito anteriormente se basa en los espectros XPS N 1s de alta resolución reportados por los autores. En la PAM libre (**Figura 2.33a**) se observaron dos componentes: un *peak* a 399,7 eV asignado al grupo amida y otro a 400,5 eV correspondiente al grupo amonio (NH_3^+), con intensidades relativas (RI) de 90,9% y 9,1%, respectivamente. En la calcopirita sin tratar (**Figura 2.33b**) no se detectó señal de nitrógeno, mientras que en la calcopirita tratada con PAM (**Figura 2.33c**) reaparecieron ambos *peaks* a 399,6 y 400,4 eV, con RI de 78,4% (amida) y 21,6% (amonio), lo que demuestra la participación de ambos grupos en la adsorción. Los autores plantearon la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amida y los grupos OH de los hidróxidos de Cu/Fe presentes en la calcopirita a pH 10, junto con la formación de amonio seguido de complejación $\text{NH}_3\text{-Cu}$. Finalmente, al añadir KEX a la calcopirita pretratada con PAM (**Figura 2.33d**), los dos *peaks* persistieron en 399,6 y 400,4 eV con RI de 72,1% (amida) y 27,9% (amonio), evidenciando que la PAM permaneció adsorbida y que el complejo cobre-amonio resultó lo suficientemente estable como para impedir la adsorción posterior del xantato sobre la superficie mineral (Huang et al., 2014).

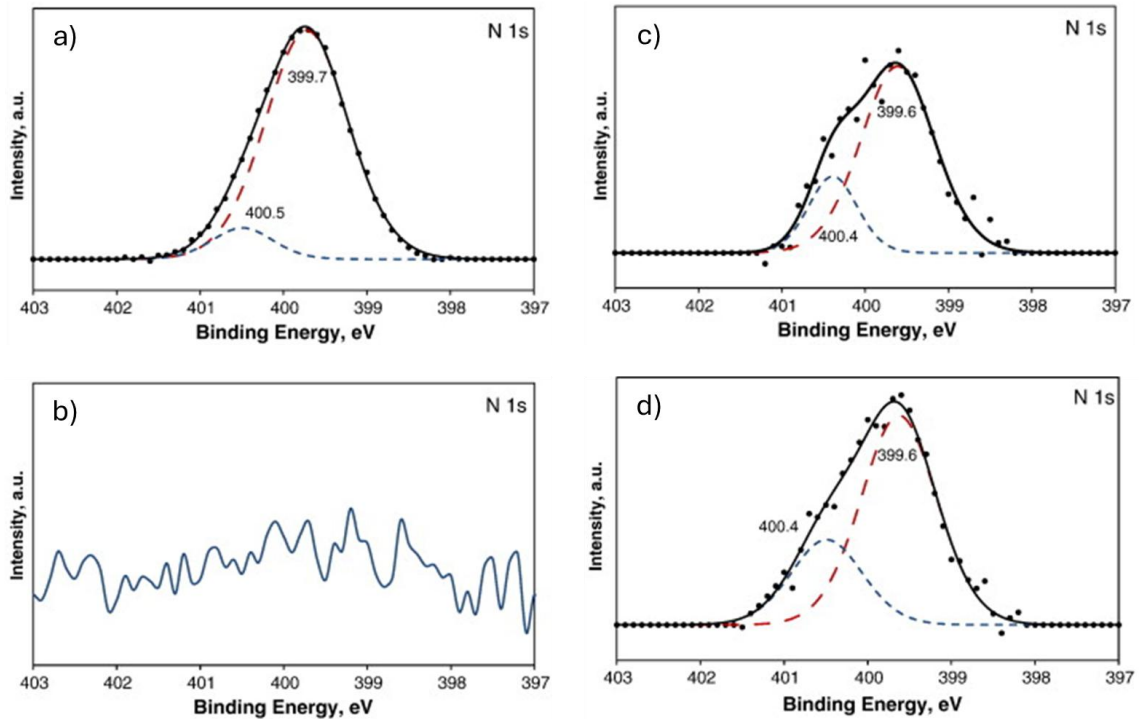


Figura 2.33: Espectros XPS N 1s de alta resolución para a) PAM libre; b) calcopirita sin tratar; c) calcopirita tratada con PAM y d) calcopirita tratada con PAM + KEX (Adaptado de Huang et al., 2014).

Chimonyo and Peng (2022) investigaron el uso de una PAM aniónica (MF1011) como floculante selectivo para reducir el arrastre mecánico de caolinita durante la flotación de calcopirita en agua salina. Las pruebas de flotación realizadas con ambos minerales, cuyos resultados se presentan en la **Figura 2.34**, mostraron una alta recuperación de calcopirita en la mayoría de las condiciones evaluadas, mientras que la recuperación de caolinita se mantuvo limitada, especialmente a bajas concentraciones del polímero. Además, los autores indicaron que las moléculas de PAM se adsorbían sobre la superficie de las partículas principalmente a través de enlaces de hidrógeno y de posibles interacciones químicas débiles, tal como sugirieron previamente Rath et al. (2001). De esta manera, concluyeron que el floculante aniónico MF1011 presentaba una fuerte afinidad por la caolinita, pero una débil interacción con la calcopirita, lo que evidencia su efecto selectivo en la reducción del arrastre mecánico de ganga fina durante el proceso de flotación.

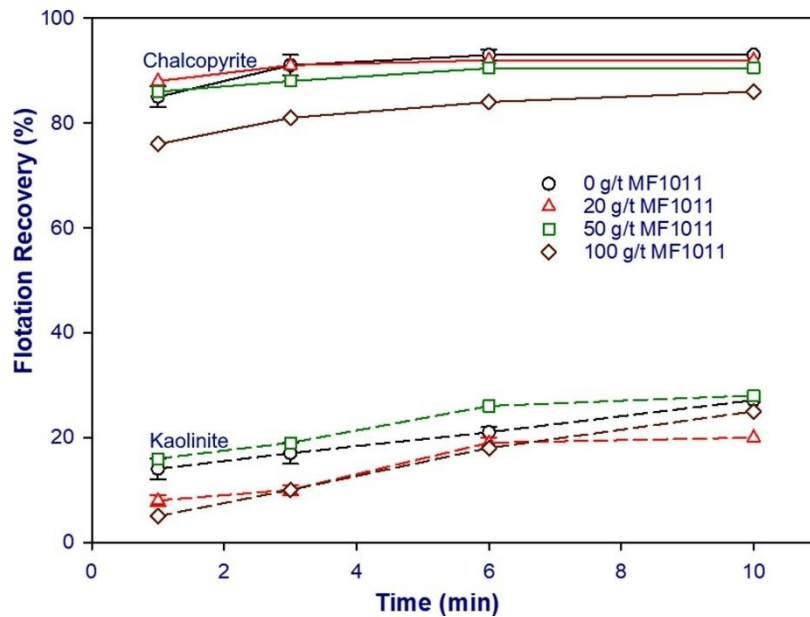


Figura 2.34: Recuperación de calcopirita y caolinita en ausencia y presencia de MF1011 en agua salina a pH 9 (Chimonyo and Peng, 2022).

Asimismo, Zhang et al. (2022) estudiaron el efecto de PAMs no iónicas, aniónicas y catiónicas como agentes depresores de calcopirita en la flotación selectiva frente a molibdenita. En la **Figura 2.35** se muestran las curvas de recuperación de ambos minerales en función de la dosis de PAM aniónica (APAM), catiónica (CPAM), no iónica (NPAM) y ácido tioglicólico (TGA). A partir de estos resultados, determinaron que la PAM catiónica alcanzó el mejor desempeño en términos de la selectividad del proceso. En particular, con 6 mg/L de CPAM se logró una depresión significativa de la calcopirita con un impacto mínimo sobre la molibdenita. No obstante, al superar los 8 mg/L comenzó a evidenciarse una leve depresión de molibdenita y, por encima de 10 mg/L, la depresión de este mineral se volvió notoria. De este modo, la ventana de dosificación selectiva de CPAM se ubicó en el rango bajo a medio, específicamente entre 4 y 8 mg/L, fuera del cual la selectividad del proceso disminuye.

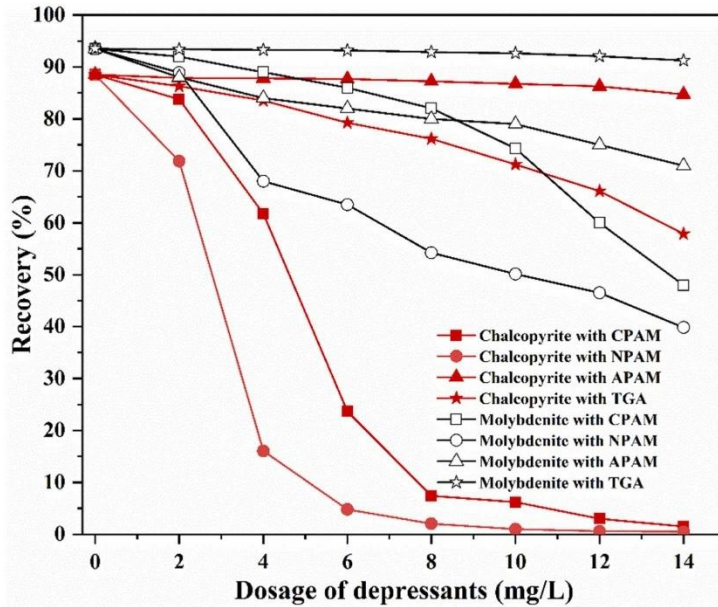


Figura 2.35: Efecto de diferentes tipos de PAM y de TGA sobre la recuperación de molibdenita y calcopirita a pH 8 en función de su concentración (Zhang et al., 2022).

Adicionalmente, los autores compararon el efecto de la PAM catiónica sin ningún tipo de alteración y degradada mecánicamente cizallando su solución madre durante 6 horas a 2400 rpm (CPAM-6h) y concluyeron que la depresión de calcopirita y la ventana de separación de ambos minerales aumentaba en presencia de las moléculas degradadas dentro de la misma ventana de dosificación selectiva (**Figura 2.36**).

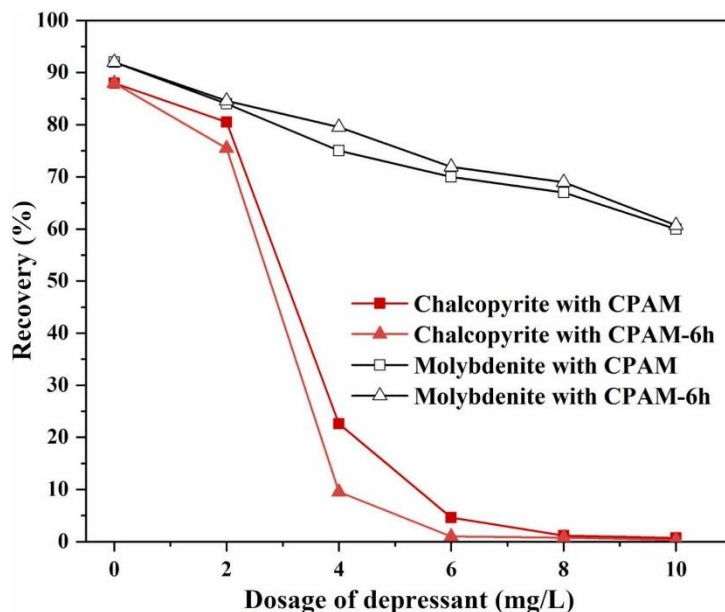


Figura 2.36: Efecto de CPAM con y sin degradación mecánica sobre la recuperación de molibdenita y calcopirita a pH 8 en función de su concentración (Zhang et al., 2022).

Finalmente, a partir del conjunto de análisis realizados en la investigación, se concluyó que las moléculas de PAM no solo se adsorbían electrostáticamente sobre la superficie de la calcopirita, sino también mediante la formación de enlaces químicos cobre-amonio, corroborando lo planteado previamente por Huang et al. (2014). En la **Figura 2.37** se muestran los espectros FTIR de la calcopirita tras su interacción con CPAM-6h. Se observa un desplazamiento de la banda correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) desde 1663 cm^{-1} hasta 1722 cm^{-1} , junto con un desplazamiento de la señal asociada al grupo CH_2 de 2928 a 2958 cm^{-1} . Estos cambios constituyen evidencia de la formación de enlaces entre los grupos amida del polímero y especies hidroxiladas presentes en la superficie de la calcopirita, lo que confirma la existencia de adsorción química más allá de una simple interacción física superficial (Zhang et al., 2022).

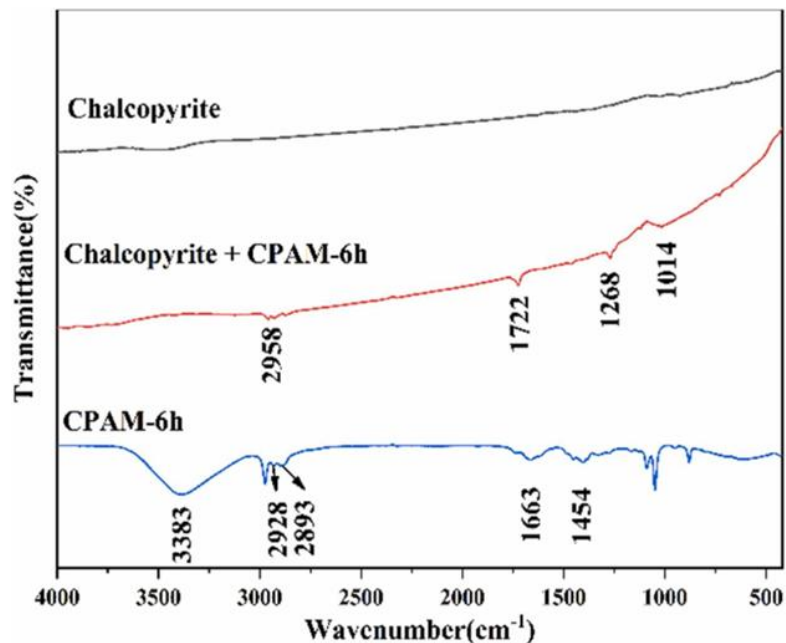


Figura 2.37: Espectros FTIR de CPAM-6 h, calcopirita tratada con CPAM-6 h y calcopirita sin tratamiento (Zhang et al., 2022).

En la **Figura 2.38** se presentan los espectros XPS N 1s de alta resolución obtenidos por los autores. Para la CPAM-6h libre (**Figura 2.38a**), la señal se descompone en dos componentes: 399,72 eV asociado al grupo amida y 402,49 eV al grupo amonio, con intensidades relativas de aproximadamente 79% y 21%, respectivamente. Tras la adsorción sobre calcopirita (**Figura 2.38b**), los *peaks* aparecen en 399,76 eV (amida) y 400,66 eV (amonio), con contribuciones cercanas a 75% y 25%, respectivamente. Este comportamiento, consistente con lo discutido anteriormente, respalda un mecanismo dual: (i) la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amida y los hidróxidos superficiales de Cu/Fe, y (ii) la coordinación del nitrógeno del grupo amonio con centros de Cu, lo que explica tanto la disminución en la energía de enlace del componente amonio como su mayor contribución interfacial (Zhang et al., 2022).

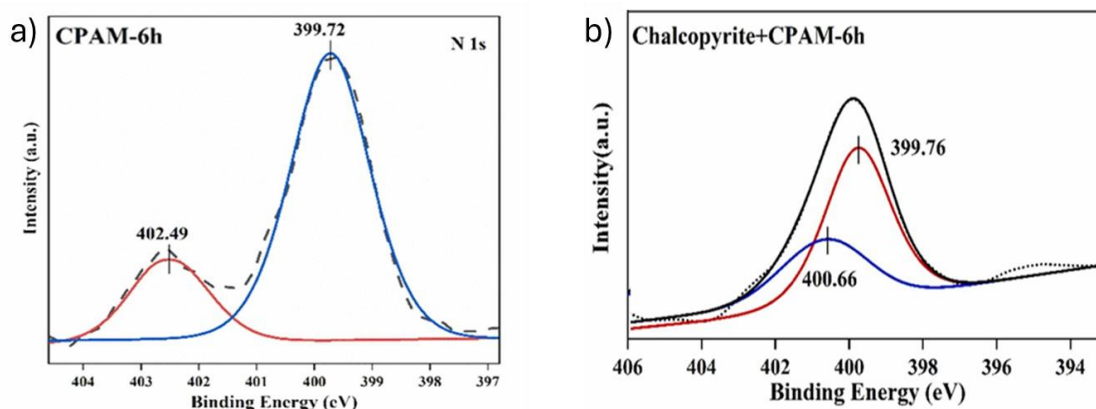


Figura 2.38: Espectros XPS N 1s de alta resolución para a) CPAM-6h libre y b) calcopirita tratada con CPAM-6h (Zhang et al., 2022).

Por otra parte, Khandaker et al. (2024) examinaron la adsorción de distintas PAMs no iónicas y aniónicas sobre hematita y magnetita, encontrando que las interacciones podían involucrar diversos mecanismos. Entre ellos incluyeron: enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo presentes en la superficie de los minerales y los átomos de oxígeno o nitrógeno de la cadena polimérica; fuerzas electrostáticas entre los sitios activos de la superficie de las partículas y los distintos grupos funcionales de las PAMs; y posibles enlaces químicos entre los iones férricos superficiales y los grupos amida de la estructura del polímero.

En último lugar, respecto a las interacciones entre la caolinita y las moléculas de PAM, Ren et al. (2020) demostraron, mediante cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad, que las PAMs con diferentes conformaciones moleculares se adsorbían principalmente sobre la superficie de la caolinita a través de enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Además, se ha reportado que aproximadamente el 94% de la adsorción tiene lugar en los bordes de las partículas (Lee et al., 1991).

Asimismo, muchos estudios han señalado, mediante técnicas experimentales, que la interacción entre las PAMs y la caolinita ocurre mayoritariamente a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos aluminol y silanol presentes en los bordes de las

partículas minerales y los grupos carboxilato de las PAMs aniónicas (Chimonyo and Peng, 2022; Graveling et al., 1997; Lee et al., 1991; Mpofu et al., 2004; Nabzar et al., 1984, 1988; Nabzar and Pefferkorn, 1985; Nasser and James, 2006, 2007; Xia et al., 2021). Sin embargo, también se ha demostrado que los grupos amida de las PAMs pueden formar enlaces de hidrógeno con las caras de la caolinita, mientras que los grupos carboxilato pueden interactuar electrostáticamente con las superficies minerales, siendo atraídos o repelidos según la carga superficial de las partículas (Lee et al., 1991).

Chimonyo and Peng (2022) estudiaron mediante pruebas de FTIR la adsorción de la PAM aniónica MF1011 sobre la caolinita. El espectro del mineral sin polímero (**Figura 2.39a**) mostró las bandas características de la caolinita: Si-O (765, 811 y 1014 cm^{-1}), Si-O-Al (1100 cm^{-1}), Al-OH (929 y 951 cm^{-1}), H₂O interlamina (1630 cm^{-1}) y OH superficiales (3500-3800 cm^{-1}). Con 20 mg/L de MF1011 (**Figura 2.39b**) aparecieron nuevas señales en la región 1300-1400 cm^{-1} , evidenciando la adsorción del polímero. Al incrementar la concentración a 100 mg/L (**Figura 2.39c**), la intensidad de estas bandas aumentó de forma significativa y se registraron desplazamientos de 1338 a 1300 cm^{-1} (estiramiento C-O) y de 1393 a 1493 cm^{-1} (estiramiento C=O de la amida), además de un incremento en la región 1600-1700 cm^{-1} (vibraciones del grupo carboxilato). Estos cambios confirmaron que la interacción dominante corresponde a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amida de la PAM y los grupos silanol y aluminol (Si-OH/Al-OH) de la caolinita, cuya intensidad aumenta con la concentración del polímero (Chimonyo and Peng, 2022).

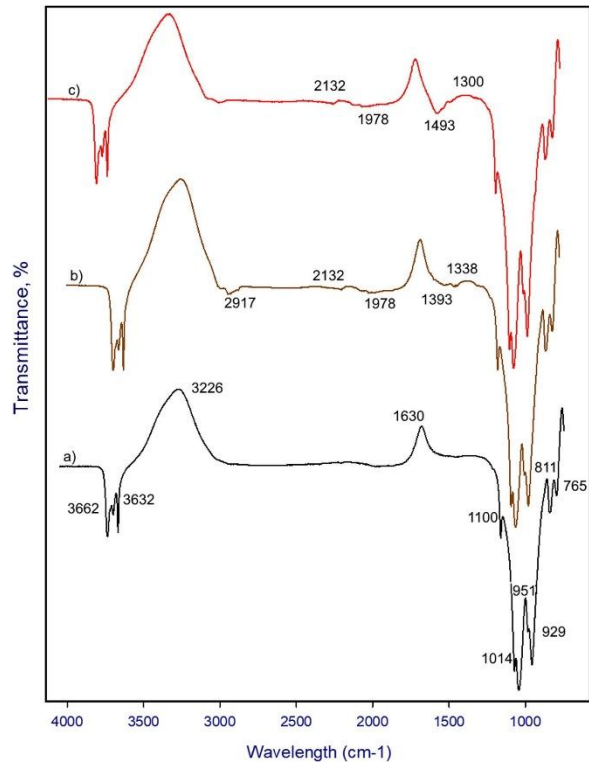


Figura 2.39: Espectros FTIR de caolinita a) sin tratamiento, b) tratada con 20 mg/L de MF1011 y c) tratada con 100 mg/L de MF1011 (Chimonyo and Peng, 2022).

En apoyo de lo anterior, Xia et al. (2021) evidenciaron mediante FTIR (**Figura 2.40**) que, al tratar la caolinita con una poliácridamida aniónica (APAM), se observaron incrementos y nuevas señales en la región $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, desplazamientos en las bandas asociadas al estiramiento C-O (de 1338 a 1300 cm^{-1}) y al estiramiento C=O de la amida (de 1393 a 1493 cm^{-1}), así como una intensificación y ensanchamiento de las bandas correspondientes a los grupos OH superficiales ($3620/3694\text{ cm}^{-1}$). Además, se registraron aumentos en las señales asociadas a NH_2 (3434 cm^{-1}) y en la región cercana a 1115 cm^{-1} . Este conjunto de variaciones espectroscópicas es consistente con la adsorción del polímero y con un mecanismo dominado por la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amida de la APAM y los grupos silanol y aluminol de los bordes de la caolinita (Xia et al., 2021).

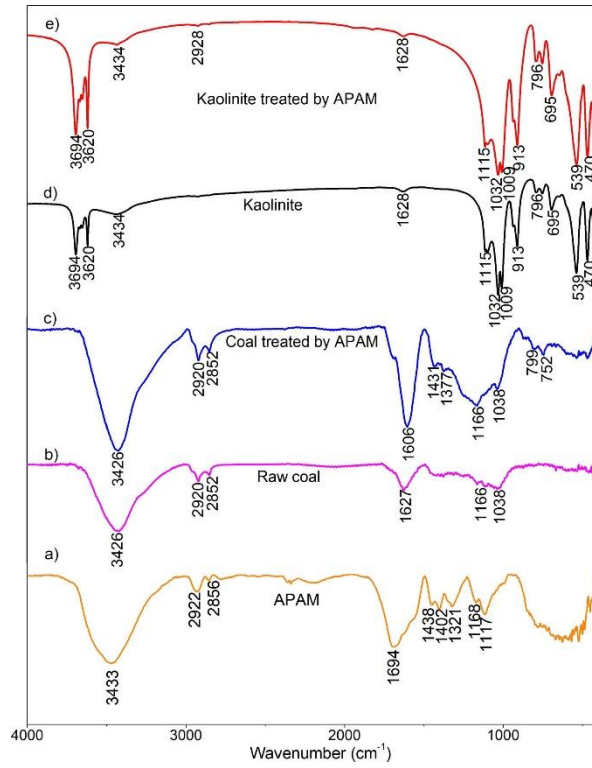


Figura 2.40: Espectros FTIR de APAM, caolinita sin tratamiento y caolinita tratada con APAM (Xia et al., 2021).

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

3.1.1 Muestras minerales

La muestra de calcopirita fue obtenida como fragmentos de roca a través de la empresa proveedora de materiales Ward's Science. Los especímenes recibidos presentaban tamaños que variaban entre 5,08 x 7,62 y 7,62 x 10,16 cm. Por este motivo, la muestra fue sometida a un proceso de reducción de tamaño, limpieza y preparación del mineral, el cual se describe en detalle en el apartado 3.2.2.

En la **Tabla 3.1** se presenta el contenido de cobre, hierro y azufre de la muestra de calcopirita utilizada en esta investigación, determinado mediante espectroscopía de absorción atómica utilizando un analizador Shimadzu AA-7000. Los valores reportados corresponden al promedio de tres mediciones realizadas sobre distintas submuestras representativas del mineral, previamente purificadas y pulverizadas. A partir de estos resultados y de acuerdo con la estequiometría de la calcopirita, la pureza estimada de la muestra fue de 99,6%.

Tabla 3.1: Análisis químico de la muestra de calcopirita.

Elemento	Cu	Fe	S
Contenido, %	34,35	30,40	34,85

Por otro lado, la muestra de caolinita empleada en este estudio también se obtuvo de Ward's Science en forma de polvo fino. Su distribución granulométrica se determinó con un analizador de partículas de difracción laser Anton Paar PSA 990 LD y mostró los siguientes parámetros: $D_{10} = 0,868 \mu\text{m}$, $D_{50} = 3,514 \mu\text{m}$, $D_{80} = 8,335 \mu\text{m}$, $D_{90} = 11,813 \mu\text{m}$.

μm y $D_{100} = 32,000 \mu\text{m}$. Por lo tanto, se pudo confirmar que el 100% de las partículas de caolinita tenían un tamaño inferior a $32 \mu\text{m}$.

Adicionalmente, la muestra también fue analizada mediante fluorescencia de rayos X (FRX) y la **Tabla 3.2** exhibe el contenido de sus elementos mayoritarios. De este modo, en función de la estequiometría de la caolinita, fue posible indicar que la pureza de la muestra era de 95,6%.

Tabla 3.2: Análisis FRX de la muestra de caolinita.

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	K ₂ O	Ca	Ti	Fe
Contenido, %	47,24	36,79	0,74	0,08	0,06	0,06	0,94	0,19

3.1.2 Reactivos químicos

La muestra de poliacrilamida (PAM) utilizada en esta investigación fue donada por la compañía SNF Chile. Esta correspondió a un material granular blanco y fue empleada directamente para la formulación de las soluciones madre del floculante. De acuerdo con la información entregada por el fabricante, este reactivo presenta una pureza de 99,99% y es comercializado bajo la denominación de SNF2030.

La caracterización química a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la estimación del grado de anionicidad de esta muestra de PAM fueron llevadas a cabo anteriormente por Echeverry et al. (2021). En la **Figura 3.1** se presenta el espectro obtenido y las posiciones de las principales bandas de absorción asociadas a los modos de vibración de los grupos funcionales del floculante. Se observan bandas de estiramiento N-H del grupo amida en 3424 y 3189 cm^{-1} ; del estiramiento C=O de la amida en 1653 cm^{-1} ; y el par característico del grupo carboxilato con estiramiento asimétrico en 1551 cm^{-1} y simétrico en 1406 cm^{-1} (Echeverry et al., 2021). En conjunto, este patrón confirma que el floculante utilizado en este estudio corresponde a una PAM aniónica de tipo carboxilatada.

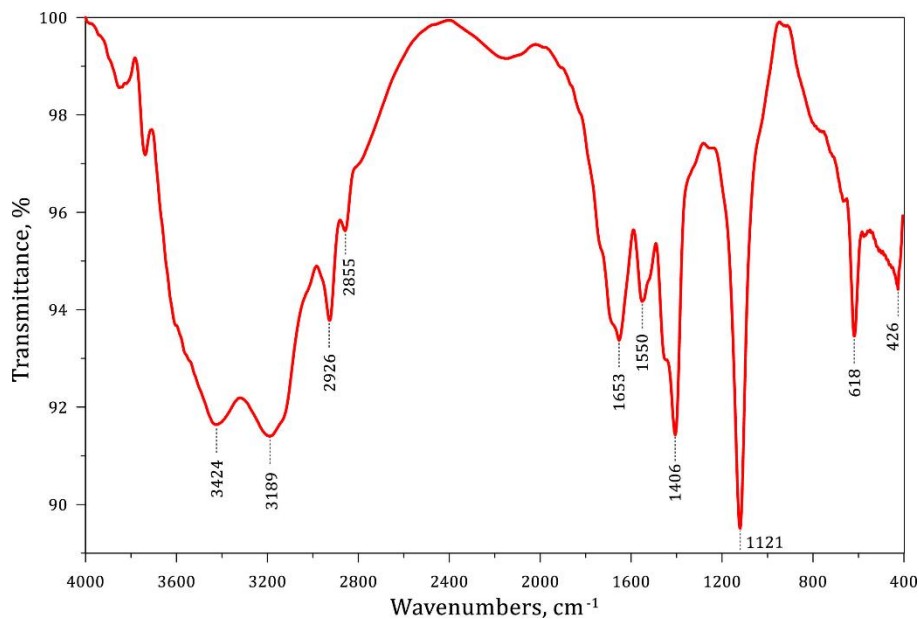


Figura 3.1: Espectro FTIR de la muestra de PAM (Echeverry et al., 2021).

Asimismo, el grado de anionicidad estimado fue de 8,15%, situando a este floculante en el rango inferior de los niveles típicamente utilizados en las plantas concentradoras de sulfuros de cobre. Este valor se obtuvo mediante un balance de electroneutralidad entre los grupos carboxilato del polímero y los cationes de sodio asociados, siguiendo el método propuesto por Arinaitwe and Pawlik (2009). El contenido de sodio, determinado por espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), fue de 37,5 mg/L ($8,16 \times 10^{-7}$ moles), mientras que el contenido de carbono, medido con un analizador específico, alcanzó los 720 mg/L (3×10^{-5} moles). Considerando que cada unidad acrílica repetitiva de la PAM contiene tres átomos de carbono, el número total de moles de unidades poliméricas fue de 1×10^{-5} . En consecuencia, el grado de anionicidad fue calculado como la razón entre los moles de carboxilato y los moles totales del floculante (Echeverry et al., 2021).

Como colectores se emplearon xantato amílico de potasio (PAX) e isopropil etil tionocarbamato (IPETC), mientras que como espumante se utilizó metil isobutil carbinol (MIBC). Todas las pruebas experimentales se llevaron a cabo en una solución 0,01 M de

cloruro de sodio (NaCl) preparada con agua Milli-Q, la cual presentó una conductividad eléctrica de $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, el pH fue ajustado mediante la adición de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl).

El IPETC, MIBC, NaCl, NaOH y HCl utilizados fueron reactivos de grado analítico, con una pureza superior al 99%, comercializados por Merck Chile. El PAX empleado correspondió a una muestra industrial proporcionada por Solvay Chile, la cual fue purificada mediante recristalización con éter etílico y acetona para asegurar la calidad y uniformidad del colector utilizado en los ensayos. El procedimiento de purificación aplicado al PAX se realizó siguiendo la metodología descrita por Uribe (2017).

3.2 Procedimientos

3.2.1 Preparación de reactivos

Se formularon soluciones madre a distintas concentraciones para cada uno de los reactivos empleados en esta investigación. Para preparar los colectores, se pesaron 0,1 g de PAX y se disolvieron en 50 mL de agua Milli-Q, obteniendo una solución a 2000 mg/L. En el caso del IPETC, se agregaron 100 μL del reactivo en un matraz de 50 mL y se mezclaron con agua Milli-Q para obtener la solución madre a la misma concentración del PAX. De manera similar, se tomaron 190 μL de espumante MIBC y se diluyeron en 100 mL de agua Milli-Q para obtener una solución a 1500 mg/L. En el caso de los reguladores de pH, se prepararon soluciones a concentraciones de 0,01 y 1 M de NaOH, mientras que el HCl se utilizó al 0,15% v/v. Por último, la solución 0,01 M de NaCl se preparó disolviendo 0,584 g del reactivo en 1 L de agua Milli-Q. Las soluciones de PAX, MIBC y NaCl se usaron hasta agotarse o por un periodo máximo de 24 horas luego de su preparación, reemplazándose cada vez que fuera necesario.

La preparación del floculante se realizó de manera similar al resto de los reactivos, con la diferencia que en este caso se requerían tiempos de acondicionamiento mayores y

específicos de acuerdo con lo planteado por Arinaitwe and Pawlik (2009). De esta forma, la solución madre de PAM fue preparada a una concentración de 2000 mg/L, mezclando 0,4 g del polímero en 200 mL de agua Milli-Q y agitando suave y mecánicamente durante 5 horas a 400 rpm con un agitador de aspa de paletas de acero inoxidable de 40 mm de diámetro. El vaso precipitado utilizado para la preparación se cubrió con *parafilm* y se envolvió con papel aluminio para evitar la degradación del floculante debido a la exposición a la luz.

Posteriormente, esta solución se dejó en reposo por 8 horas y se empleó dentro de las primeras 24 horas desde el inicio de su preparación, repitiendo este procedimiento diariamente. Finalmente, para dosificar el floculante en los distintos ensayos experimentales fue necesario diluir la solución madre formulada anteriormente, hasta una concentración de 375 mg/L, obteniendo así la solución de dosificación de PAM manejada regularmente. Esta concentración fue seleccionada con base en la metodología descrita por Echeverry et al. (2021) y para garantizar un control preciso de los volúmenes de PAM utilizados en las distintas pruebas experimentales. De esta forma, las dosis de 2,5, 5, 7,5 y 10 mg/L de floculante correspondían a volúmenes de 1, 2, 3 y 4 mL, respectivamente.

Para lograr las distintas condiciones de degradación mecánica de las moléculas de PAM, la solución de dosificación fue sometida a cizallamiento mecánico adicional, utilizando el mismo agitador mecánico que en la elaboración de la solución madre del floculante. Se definieron tres condiciones de degradación mecánica: Sin cizallamiento (NS-PAM), cizallamiento moderado (MS-PAM) y cizallamiento fuerte (SS-PAM). La condición de no cizallamiento (NS-PAM) correspondió a trabajar directamente con la solución de dosificación. Por otro lado, para generar las condiciones MS y SS, la solución de PAM a 375 mg/L se cizó por 30 minutos a 500 rpm y durante 3 horas a 2000 rpm, respectivamente.

La evaluación de la degradación mecánica de esta misma muestra de PAM, bajo condiciones de cizallamiento idénticas, fue realizada previamente en el trabajo de

Echeverry et al. (2021) a través de la determinación de la viscosidad intrínseca y sus resultados se muestran en la **Figura 2.12**. A partir de ella, es posible mencionar que no se observaron grandes diferencias en los valores de viscosidad intrínseca para las condiciones de degradación mecánica NS y MS (23,4 vs 21,0 dL/g, respectivamente). Sin embargo, en el caso de la SS-PAM, la viscosidad intrínseca estimada fue de 12,2 dL/g, lo cual representa una disminución de aproximadamente 50% respecto al valor obtenido para las moléculas de NS-PAM.

3.2.2 Preparación de muestras minerales

Con el propósito de cumplir con los requerimientos granulométricos y operacionales de las pruebas experimentales desarrolladas en este estudio, se llevó a cabo una metodología de reducción de tamaño, purificación y preparación de la muestra de calcopirita, de acuerdo con el protocolo documentado por Yepsen et al. (2019). En el caso de la caolinita, no fue necesaria ninguna preparación adicional ya que esta cumplía satisfactoriamente con los requisitos establecidos para su utilización.

Chancado y limpieza de la calcopirita

En primer lugar, se realizó una etapa de conminución manual de la muestra de mineral, utilizando un mortero de ágata, hasta obtener partículas de tamaño inferior a 2 mm, descartando todas las impurezas identificables a simple vista, que eran esencialmente secciones que en su mayoría contenían roca de caja o cuarzo. De acuerdo con su estequiometría, la pureza de la calcopirita en esta etapa era de 60,6%.

Posteriormente, la muestra con granulometría adecuada fue sometida a una etapa de concentración magnética en un separador de electroimán Carp Co M-127, con la finalidad de eliminar impurezas presentes como minerales magnéticos, principalmente de hierro, liberados durante la reducción de tamaño. En este procedimiento se aplicó una velocidad de rotación del rodillo de 70 rpm y una intensidad de campo de aproximadamente 8000 G

para remover no solo los minerales fuertemente magnéticos, como la magnetita, sino también las especies débilmente magnéticas, como la hematita, en caso de estar presentes.

Finalmente, la fracción no magnética se expuso a una revisión visual detallada por pequeños lotes, en la cual se continuaron removiendo impurezas que pudieran ser identificadas con la ayuda de una lupa de laboratorio con aumento de 10x, soporte de manos libres y lámpara led integrada. De esta manera, se alcanzaron los contenidos de cobre, hierro y azufre que se exhiben en la **Tabla 3.1** y una pureza de la muestra de calcopirita de 99,6%.

Homogenización y almacenamiento de las muestras

La totalidad de la muestra final (~1200 g) fue homogenizada de manera manual y separada en 360 submuestras de aproximadamente 3,3 g con un cortador rotatorio. Cada una de estas muestras secundarias fueron almacenadas en un congelador a 1 °C, en bolsas plásticas individuales purgadas con nitrógeno y selladas al vacío para minimizar la oxidación superficial de las partículas con el transcurso del tiempo, siguiendo el protocolo utilizado por Uribe et al. (2017). El resultado de esta técnica de almacenamiento y conservación de las propiedades fisicoquímicas de la muestra fue verificado regularmente a través de pruebas de microflotación.

Molienda húmeda

La segunda etapa de reducción de tamaño correspondió a un proceso de molienda húmeda de las submuestras de calcopirita preparadas anteriormente. Este procedimiento se implementó con el fin de simular de manera precisa el procesamiento de los minerales sulfurados de cobre a escala industrial, en el cual se lleva a cabo una etapa de molienda húmeda previo al proceso de flotación.

Para esto, se utilizó un molino de bolas de acero al carbono de 7 x 12 cm. La carga empleada consistía en un total de 20 bolas, incluyendo 12 unidades de 1,3 cm de diámetro y 8 unidades de 1,7 cm. Inicialmente, cada bolsa de 3,3 g de mineral fue introducida en el

molino y se adicionaron 10 mL de la solución 0,01 M de NaCl, formando una pulpa al 25% de sólidos en peso aproximadamente. Posteriormente, el molino se cerró y fue colocado dentro de una carcasa plástica de mayor diámetro, diseñada para permitir su rotación sobre un sistema de rodillos durante 2 minutos a 80 rpm. Finalmente, el producto de molienda fue descargado en un vaso precipitado y clasificado entre los tamaños -425 y +38 μm , empleando tamices de 7,5 cm de diámetro, una piseta con solución 0,01 M de NaCl y procurando que el volumen de la pulpa no excediera los 300 mL. De este modo, se consiguió una distribución granulométrica adecuada, con un P_{80} de 150 μm , el cual se determinó mediante difracción láser utilizando un analizador de tamaño de partículas Anton Paar PSA 990 LD.

La pulpa final obtenida, con aproximadamente 3 g de calcopirita en 300 mL, fue dividida en tres fracciones de alrededor de 1 g cada una. Para ello, se mantuvo en agitación constante a 1000 rpm y utilizando un muestreador de laboratorio con capacidad de 5 mL, se tomaron pequeñas muestras desde el seno de la suspensión, las cuales fueron distribuidas uniformemente en tres vasos precipitados hasta transferir la totalidad del mineral. De esta manera, se generaron muestras con un volumen aproximado de 100 mL y 1 g de calcopirita cada una. Por último, cada vaso precipitado fue completado con solución 0,01 M de NaCl hasta alcanzar el volumen considerado de acuerdo con los requerimientos específicos para el acondicionamiento de cada ensayo experimental. Adicionalmente, para las pruebas que contemplaban la presencia de caolinita, se añadieron 0,175 g de arcilla con tamaño inferior a 32 μm a cada vaso precipitado, representando el 15% en peso de los sólidos totales de la pulpa.

3.2.3 Pruebas de microflotación

Con el objetivo de analizar la flotabilidad de la calcopirita en presencia de PAM y de caolinita, se realizaron pruebas de microflotación a distintos valores de pH (7, 9 y 11), concentración (0, 2,5, 5, 7,5 y 10 mg/L) y niveles de degradación mecánica del floculante (NS, MS y SS-PAM). Para garantizar la reproducibilidad de los resultados y minimizar el

impacto de variables aleatorias, cada experimento se repitió como mínimo en tres oportunidades.

Se utilizó una celda de microflotación tipo Partridge-Smith con capacidad de 150 mL, compuesta por una columna de vidrio con entrada de gas en la parte inferior, donde se encuentra una frita porosa encargada de generar las burbujas. En la parte superior, la celda posee una abertura que permite la remoción manual de la espuma. El montaje experimental incluyó además un flujómetro y una columna estabilizadora de gas, los cuales facilitaron el control del caudal de aire hacia la celda. Asimismo, se incorporó una placa de agitación magnética ubicada debajo de la celda, con el fin de mantener las partículas sólidas en suspensión durante el proceso de flotación.

Es importante destacar que se empleó la técnica de microflotación debido a que permite evaluar con precisión el efecto de reactivos específicos sobre la flotabilidad de minerales individuales, bajo condiciones experimentales controladas y sin interferencias de otras especies minerales. Además, en función de la masa de calcopirita utilizada (~1 g) y el volumen de solución (150 mL), se estimó una densidad de pulpa de 1005 kg/m³.

Previo al proceso de microflotación, se llevó a cabo una etapa de acondicionamiento de la pulpa, la cual consistió en ajustar las condiciones fisicoquímicas del sistema y dosificar secuencialmente los reactivos. En primer lugar, la muestra fue agitada con una placa magnética a 500 rpm y se dejó homogenizar hasta que el pH se estabilizara en su valor natural. Posteriormente, durante un periodo de 3 minutos, se reguló el pH hasta el valor deseado, de acuerdo con las condiciones de cada prueba. En el minuto 3 del acondicionamiento, se incorporó la dosis correspondiente de NS, MS o SS-PAM, permitiendo su acondicionamiento individual durante 3 minutos. Luego, en el minuto 6, se adicionaron 60 mg/L de PAX o IPETC según correspondiera, seguidos de 40 mg/L de MIBC y se mantuvieron en acondicionamiento durante otros 3 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, exactamente a los 9 minutos, se dio por finalizada la etapa de acondicionamiento. Entre los minutos 9 y 10, la pulpa fue transferida cuidadosamente a

la celda Patridge-Smith, donde se aplicó una agitación de 600 rpm para mantener las partículas en suspensión. Finalmente, al cumplirse 10 minutos del periodo de acondicionamiento, se dio inicio al proceso de microflotación abriendo la válvula de gas.

En todos los ensayos de microflotación se suministró un flujo de $110 \text{ cm}^3/\text{min}$ de nitrógeno gaseoso, durante un periodo de 2 minutos, en el cual se removió la espuma manualmente cada 10 segundos. El nitrógeno fue empleado en lugar de aire para inhibir cualquier tipo de oxidación superficial adicional de las partículas minerales y para evitar que el medio gaseoso interfiriera en el análisis del efecto de la PAM sobre la flotación de la calcopirita. Por otro lado, para mantener el nivel de pulpa constante al interior de la celda, se agregó agua de lavado con la misma composición química, concentración de reactivos y pH que el medio acuoso original. Una representación esquemática del procedimiento de acondicionamiento y de microflotación se exhibe en la **Figura 3.2**.

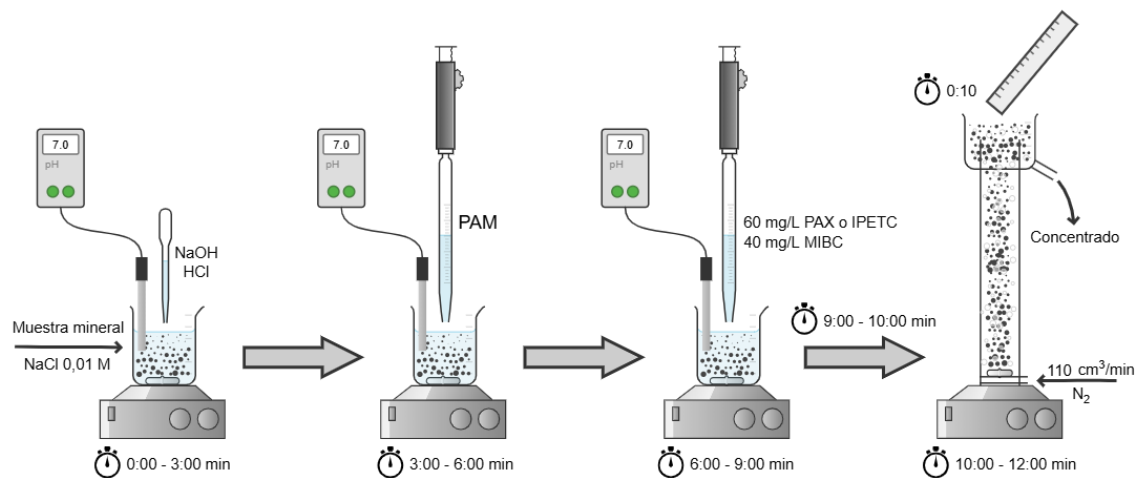


Figura 3.2: Esquema del procedimiento de acondicionamiento y microflotación.

Una vez finalizado el proceso de flotación, tanto el concentrado como la cola fueron filtrados al vacío y posteriormente secados a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. En las pruebas que incluían caolinita, se realizó previamente un tamizaje en húmedo utilizando una malla 400# ($38 \text{ }\mu\text{m}$), con el objetivo de separar ambos minerales. Finalmente, se determinó la

masa de calcopirita contenida en cada fracción y se calculó su recuperación de acuerdo con la **Ecuación 3.1**.

$$R = \frac{m_c}{m_c+m_t} \times 100 \quad (3.1)$$

Donde R es la recuperación de calcopirita, m_c es la masa en el concentrado y m_t es la masa en la cola.

Finalmente, para mayor claridad y reproducibilidad, los parámetros experimentales utilizados en las experiencias de microflotación se resumen en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3: Parámetros experimentales evaluados en las pruebas de microflotación.

Parámetro	Valor
Volumen de pulpa, mL	150
Valores de pH	7, 9 y 11
Condición de degradación de PAM	NS, MS y SS
Agitación en acondicionamiento, rpm	500
Dosis de PAM, mg/L	0, 2,5, 5, 7,5 y 10
Dosis de PAX o IPETC, mg/L	60
Dosis de MIBC, mg/L	40
Agitación en flotación, rpm	600
Flujo de N ₂ , cm ³ /min	110
Tiempo de flotación, min	2
Intervalo de paleteo, s	10

3.2.4 Mediciones de tiempo de inducción

Las pruebas de tiempo de inducción se llevaron a cabo para evaluar el impacto de la presencia de PAM bajo distintas condiciones fisicoquímicas en el proceso de adhesión entre las burbujas de aire y las partículas minerales. En estos ensayos se consideraron los mismos valores de pH, dosificación de PAM y condiciones de degradación mecánica que en las pruebas de microflotación (ver apartado 3.2.3). Sin embargo, como reactivo de flotación, se agregó únicamente MIBC ya que la adición de colectores no fue viable. Esto obedeció a que, bajo ciertas condiciones, particularmente en ausencia de PAM, los tiempos de inducción inferiores al umbral de detección, lo que impidió su cuantificación. Además, con el propósito de obtener resultados consistentes y precisos, cada experiencia fue realizada en triplicado.

El equipo de medición de tiempo de inducción está equipado con una cámara Canon EOS M50 Mark II que posee un sensor APS-C de 24,1 megapíxeles y un lente objetivo Canon EF 100 mm f/2,8 Macro USM. Esto le otorga una gran capacidad de enfoque cercano, capturando objetos pequeños con gran nivel de detalle a tamaño real. De esta manera, es posible supervisar cuidadosamente el proceso de contacto partícula-burbuja. Asimismo, el equipo cuenta con un software que incorpora un sistema de procesamiento de datos de alta velocidad, a través del cual se puede controlar de manera exacta tanto el tiempo de descenso y ascenso de la burbuja hacia el lecho de partículas, como la duración del contacto entre ambas superficies.

En términos generales, el equipo cuenta con los siguientes elementos:

- Celda acrílica de 15 cm³ diseñada para formar un lecho uniforme de partículas minerales.
- Tubo capilar de 0,89 x 1,33 mm acoplado a una microjeringa Gilmont, empleados para la generación controlada de burbujas de aire.

- Transductor acústico de 40 W utilizado para inducir un movimiento vertical regulado del capilar con la burbuja, promoviendo así una interacción precisa con la superficie del lecho de partículas.
- Lámpara LED incorporada para iluminar el área de medición y asegurar las condiciones visuales adecuadas para la obtención de resultados confiables.
- Notebook y software *Induction 2009* que permiten la configuración personalizada de los parámetros de medición y la visualización del proceso en tiempo real.

En la **Figura 3.3** se presenta una imagen del equipo y de los principales componentes que se mencionaron anteriormente.

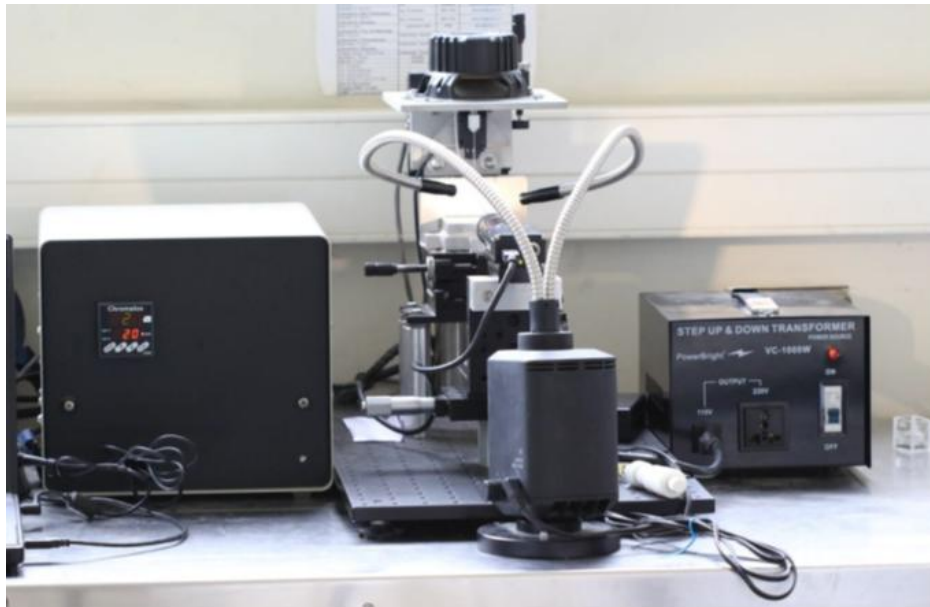


Figura 3.3: Equipo de medición del tiempo de inducción.

Respecto al acondicionamiento de las muestras utilizadas en estos ensayos, se siguió un procedimiento similar al descrito para las pruebas de microflotación en el apartado 3.2.3. En este caso, las únicas variaciones fueron que no se añadió colector en ningún momento del proceso y que, al finalizar el acondicionamiento, se permitió que la pulpa sedimentara

durante 5 minutos. Posteriormente, se extrajo la mayor cantidad de sobrenadante posible y se trasladó el mineral a la celda acrílica, rellenándola con el mismo medio acuoso previamente separado. Finalmente, se procedió a formar un lecho de partículas uniforme con la ayuda de una espátula de laboratorio, utilizada para aplanar la superficie. En las pruebas con presencia de caolinita, el sobrenadante fue centrifugado antes de incorporarlo a celda para favorecer la visibilidad de la burbuja.

La metodología experimental para obtener el tiempo de inducción se describe gráficamente en la **Figura 3.4** y consistió en tres etapas básicamente: En primer lugar, se generó una burbuja fresca en el tubo capilar al interior de la celda y se posicionó cerca de la superficie de las partículas (**Figura 3.4-1**). Luego, se hizo descender la burbuja producida anteriormente de manera controlada hacia el lecho de partículas y se mantuvieron ambas superficies en contacto por un tiempo específico (t_c) (**Figura 3.4-2**). Finalmente, se elevó la burbuja hasta su posición original y se examinó cuidadosamente su superficie para detectar la presencia de partículas adheridas (**Figura 3.4-3**). Este procedimiento se repitió 10 veces en diferentes posiciones del lecho de partículas y se registró la cantidad de adhesiones efectivas (N_{sc}).

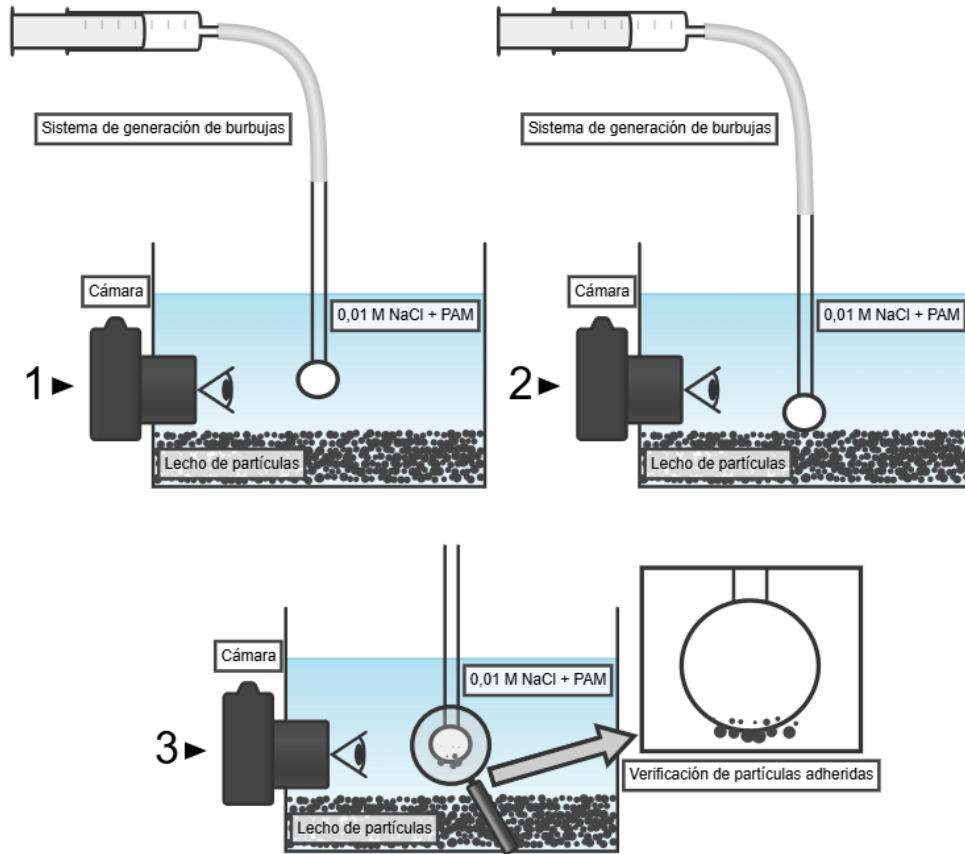


Figura 3.4: Representación gráfica del procedimiento experimental para la obtención del tiempo de inducción.

Posteriormente, se evaluaron distintos tiempos de contacto, permitiendo establecer una relación entre N_{sc} vs t_c y se calculó el tiempo de inducción como el tiempo de contacto en el cual ocurre el 50% de los contactos exitosos, a través del ajuste de los datos obtenidos empíricamente a la **Ecuación 3.2**.

$$N_{sc} = k_1(1 - e^{-k_2 t_c^{k_3}}) \quad (3.2)$$

Donde las constantes k_1 , k_2 y k_3 fueron determinadas para cada condición estudiada, utilizando algoritmos para minimizar el error cuadrático medio entre los datos experimentales y los predichos por el modelo.

La verificación de la adhesión partícula-burbuja se realizó mediante el análisis de las imágenes capturadas por el equipo de medición de tiempo de inducción. En este sentido, se consideró que existía adhesión efectiva cuando tres o más partículas permanecían adheridas y ascendían junto a la burbuja sin desprenderse. Por el contrario, se clasificaron como interacciones sin adhesión aquellos casos en los que las partículas colisionaban con la burbuja y se desprendían inmediatamente o rebotaban sin establecer un contacto estable. La **Figura 3.5** muestra ambas situaciones: en el caso a) no se evidenció adhesión tras el contacto con la burbuja, mientras que, en el caso b) se observó la adhesión de un número suficiente de partículas que ascendieron junto a ella.

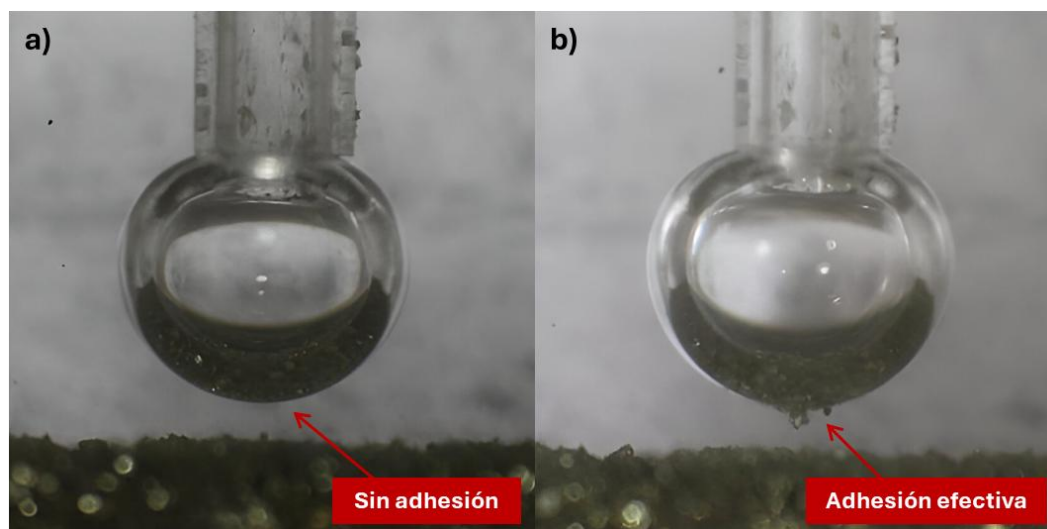


Figura 3.5: Comparación visual entre a) condición sin adhesión y b) adhesión efectiva de partículas de calcopirita a la burbuja luego del tiempo de contacto.

3.2.5 Estudios de adsorción de reactivos

Mediciones de carbono orgánico total (TOC)

Con el objetivo de estudiar la adsorción del floculante sobre las partículas de la calcopirita, la caolinita y sobre la mezcla de ambos minerales se realizaron mediciones de TOC a muestras previamente acondicionadas en presencia de PAM. Las condiciones

fisicoquímicas de estas pruebas experimentales incluyeron los mismos valores de pH evaluados anteriormente (7, 9 y 11), pero únicamente los niveles de degradación mecánica del floculante NS y SS. Las concentraciones de PAM consideradas fueron de 0, 5, 10, 20, 40, 80 y 140 mg/L para NS-PAM, mientras que para SS-PAM, además de los valores mencionados previamente, se añadieron dosificaciones de 200, 320 y 480 mg/L. Estas concentraciones elevadas fueron necesarias para lograr la saturación de los sitios activos en la superficie de las partículas minerales y conseguir así una adsorción estable. Por otra parte, para reducir el error experimental, cada ensayo y medición requerida se replicó al menos en tres oportunidades.

El equipo empleado para estas pruebas se muestra en la **Figura 3.6** y corresponde a un analizador TOC-L de marca Shimadzu, el cual es controlado computacionalmente a través del software *LabSolutions™ TOC*. Además, cuenta con un muestreador automático completando un sistema de medición totalmente automatizado, el cual permitió cuantificar con precisión el TOC presente en las muestras analizadas.



Figura 3.6: Analizador de carbono TOC-L de Shimadzu.

En términos generales, el equipo opera mediante un proceso de combustión catalítica a alta temperatura (680 °C), descrito en la **Figura 3.7**. En primer lugar, las muestras son introducidas en un tubo de combustión que contiene un catalizador de platino, donde son oxidadas completamente en presencia de oxígeno. Posteriormente, los gases resultantes, principalmente dióxido de carbono (CO₂), son transportados a un detector infrarrojo (NDIR) que cuantifica el carbono total (TC). Por otro lado, la determinación del carbono inorgánico (IC) se realiza mediante la acidificación de la muestra residual, seguida de una nueva combustión. Finalmente, restando el IC del TC se obtiene el TOC de la muestra.

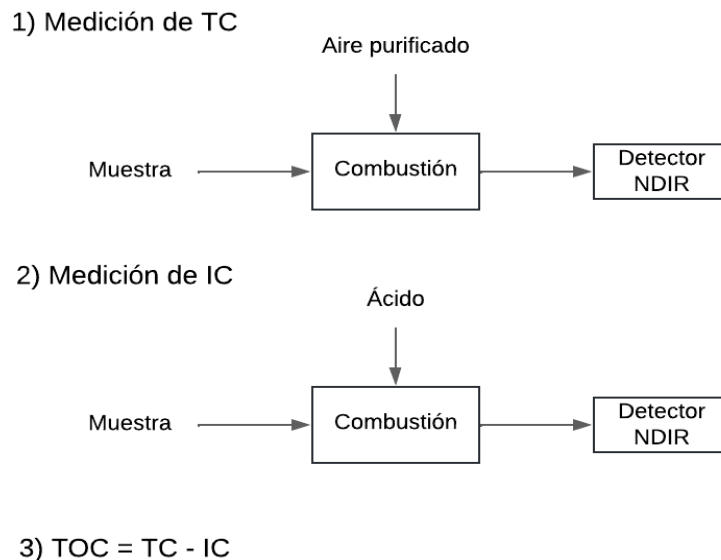


Figura 3.7: Diagrama de funcionamiento del TOC-L.

Con relación al acondicionamiento de las muestras empleadas en estas experiencias de laboratorio, se utilizó un procedimiento similar al descrito previamente para las pruebas de microflotación (ver apartado 3.2.3). Las únicas diferencias fueron que no se agregó ningún reactivo además de PAM y que este se dejó en contacto con la suspensión por un tiempo de 20 minutos con el objetivo de garantizar una interacción completa entre las

moléculas de floculante y las partículas minerales, favoreciendo el equilibrio termodinámico del proceso de adsorción.

Una vez finalizado el acondicionamiento, la suspensión se dejó en reposo durante 5 minutos para permitir su sedimentación. Posteriormente, el sobrenadante fue filtrado usando membranas inertes de ésteres de celulosa mixtos (MCE) con abertura de 0,45 μm . Los filtros de MCE fueron previamente insertados en jeringas estériles y enjuagados con agua Milli-Q en reiteradas ocasiones para eliminar cualquier traza de carbono que pudiese contaminar las muestras. Por último, la fracción sólida fue desechada y se analizó el TOC del líquido filtrado.

Previo a la ejecución de estas pruebas, se generaron curvas de calibración mediante la medición del TOC en soluciones con concentraciones conocidas de PAM. Los datos obtenidos fueron graficados para verificar la existencia de una relación lineal entre ambas variables. De este modo, los valores de TOC residual cuantificados luego del acondicionamiento de las muestras fueron transformados en concentraciones equivalentes de floculante. Por lo tanto, la cantidad de PAM adsorbida sobre las partículas minerales fue determinada de manera indirecta, calculando la diferencia entre la dosis inicial de floculante agregada durante el acondicionamiento y la cantidad remanente en solución tras el proceso. En consecuencia, la adsorción específica se expresó en miligramos de PAM por gramo de mineral (mg/g) en función de la concentración de equilibrio del floculante. Finalmente, con el objetivo de ajustar los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de reactivos sobre las partículas minerales, se aplicaron las isotermas de Langmuir (1918) y Freundlich (1907) y se calculó el coeficiente de determinación (R^2) y el parámetro de ajuste chi-cuadrado (χ^2) para evaluar la calidad de ajuste de cada modelo a los datos experimentales.

Espectrofotometría UV-Vis

Los ensayos de adsorción de PAX e IPETC fueron realizados para analizar en detalle el impacto conjunto del floculante y los distintos colectores en la flotación de calcopirita.

Particularmente, el objetivo de estas pruebas era explicar el efecto de la presencia de PAM sobre la interacción entre las moléculas de cada colector y las partículas de calcopirita, bajo condiciones fisicoquímicas específicas. En este sentido, se cuantificó la adsorción de PAX e IPETC en ambientes controlados de pH 7 y 11, empleando una dosis fija de NS y SS-PAM, considerando la condición donde el floculante mostró uno de los efectos más notorios en las pruebas de microflotación. Por otro lado, las concentraciones evaluadas para cada colector fueron de 0, 6,7, 13,3, 20, 40, 60 y 100 mg/L. Asimismo, para minimizar el error experimental y aumentar la confiabilidad de los resultados, cada prueba fue repetida tres veces.

La cuantificación del colector adsorbido sobre las partículas de calcopirita se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis. Esta técnica analítica se fundamenta en el principio de que las moléculas absorben radiación electromagnética en las regiones ultravioleta (UV) y visible (Vis) del espectro, debido a la interacción de la luz con los electrones de las moléculas o átomos presentes en la muestra (Li et al., 2022; Mayerhöfer and Popp, 2019). La determinación de la concentración de una especie química en solución se realiza siguiendo la ley de Beer-Lambert, la cual establece una relación proporcional entre la absorbancia a una longitud de onda específica y la concentración del analito, tal como se expresa en la **Ecuación 3.3**.

$$A = \epsilon cl \quad (3.3)$$

Donde A es la absorbancia de la muestra a una longitud de onda determinada, c es la concentración del analito, l es la longitud del camino óptico y ϵ es un coeficiente de absorbancia/concentración de la sustancia de interés.

El instrumento empleado para llevar a cabo estas mediciones se muestra en la **Figura 3.8** y corresponde al modelo UV-1900i de Shimadzu. Este es un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, controlado mediante el software *LabSolutions UV-Vis*, el cual proporciona un manejo intuitivo y una operación eficiente. Este equipo permite realizar mediciones en

un amplio intervalo de longitudes de onda, que va desde los 1100 hasta los 190 nm, con una velocidad de escaneo máxima de 29000 nm/min y una resolución espectral de 1 nm. Además, presenta un rango de linealidad superior a 2 unidades de absorbancia, lo que garantiza una alta precisión en las mediciones.



Figura 3.8: Espectrofotómetro UV-1900i de Shimadzu.

En términos generales, un espectrofotómetro UV-Vis mide la cantidad de luz absorbida por una muestra a diferentes longitudes de onda, comparándola con un blanco de referencia. Este procedimiento genera un espectro de absorción característico, que es una representación gráfica de la absorbancia de la muestra en función de la longitud de onda y puede ser utilizado para su identificación. Además, mediante el uso de una curva de calibración, es posible cuantificar la concentración de un analito a partir de su absorbancia a una longitud de onda específica. En el caso del PAX, se ha reportado que su *peak* característico de absorción principal se encuentra en la región ultravioleta, específicamente en torno a los 301 nm y corresponde a las transiciones electrónicas de sus grupos funcionales (Jones and Woodcock, 1976; Pomianowski and Leja, 1963). Esta metodología para la identificación y cuantificación del PAX ha sido ampliamente utilizada

en la literatura (Muzinda and Schreithofer, 2018; Suyantara et al., 2021; Uribe, 2017). Por otro lado, diversos investigadores han estudiado el comportamiento de adsorción del IPETC mediante espectrofotometría UV-Vis, identificando su *peak* de absorción característico en el rango de 240 a 253 nm (Bu et al., 2018; Dhar et al., 2019; Fairthorne et al., 1996; Wang et al., 2021; Xu et al., 2021). En consecuencia, en la mayoría de los estudios se cuantifica la adsorción del colector a una longitud de onda de 244 nm.

Los componentes principales de un espectrofotómetro UV-Vis y sus respectivas funciones se detallan a continuación:

- *Fuente de luz*: generalmente corresponde a una lámpara de deuterio para emitir en el rango UV y otra de tungsteno para el intervalo de luz visible.
- *Monocromador*: se encarga de seleccionar y aislar una longitud de onda específica dentro del espectro emitido.
- *Celda de muestra*: son recipientes transparentes fabricados en cuarzo, vidrio o plástico, utilizados para contener las soluciones a analizar. Su transparencia en el rango espectral de interés es esencial para obtener resultados confiables.
- *Detector*: registra la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra y genera una señal proporcional a la absorbancia.
- *Procesador de datos*: transforma las señales eléctricas provenientes del detector en un espectro de absorción.

El acondicionamiento aplicado en estos ensayos fue similar al descrito previamente en este mismo apartado para las pruebas de adsorción de PAM. En este caso, una vez ajustado el pH al valor requerido, se adicionó la cantidad necesaria de NS o SS-PAM y se mantuvo la agitación constante durante 3 minutos. Posteriormente, se añadió la dosis correspondiente de PAX o IPETC según las condiciones específicas de cada prueba y se acondicionó durante 20 minutos con el propósito de maximizar la interacción entre las moléculas del colector y las partículas de calcopirita, promoviendo el equilibrio

termodinámico del proceso de adsorción. Finalizado este periodo, la suspensión se dejó en reposo durante 5 minutos para permitir su sedimentación. Posteriormente, el sobrenadante fue filtrado siguiendo el mismo procedimiento de los experimentos de adsorción de floculante y, finalmente, se analizó la muestra líquida resultante.

Las curvas de calibración se elaboraron utilizando soluciones de PAX e IPETC a concentraciones conocidas, registrando la absorbancia a 301 y 244 nm, respectivamente, y se agregaron en el modo cuantitativo del espectrofotómetro. De esta manera, luego de cada medición, el equipo reportaba directamente la concentración del colector presente en la muestra. Por lo tanto, la cantidad de reactivo adsorbido sobre las partículas de calcopirita fue determinada indirectamente, calculando la diferencia entre la concentración inicial adicionada durante el acondicionamiento y su concentración residual en solución. Por consiguiente, la adsorción específica se expresó en miligramos de colector por gramo de mineral (mg/g) y se graficó en función de su concentración de equilibrio en el sistema. Para ajustar los datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción de reactivos sobre partículas minerales, se utilizaron los modelos de isoterma de Langmuir (1918) y Freundlich (1907). Además, para evaluar qué tan bien se ajusta cada modelo a los resultados, se calcularon el coeficiente de determinación (R^2) y el parámetro estadístico chi-cuadrado (χ^2).

3.2.6 Voltamperometrías cíclicas

Estas pruebas experimentales se realizaron con el fin de examinar en detalle el efecto de la presencia de PAM en las reacciones electroquímicas involucradas en la adsorción de PAX e IPETC sobre la superficie de las partículas de calcopirita y así obtener información relevante sobre la naturaleza del mecanismo de adsorción de cada colector y la influencia del floculante en este proceso. Las condiciones de pH, concentración de PAM y tiempo de acondicionamiento fueron idénticas a las empleadas en los análisis de adsorción de los colectores mediante espectrofotometría UV-Vis (ver apartado 3.2.5), es decir, pH 7 y 11 en ausencia y presencia de una dosis fija de NS y SS-PAM. Sin embargo, tanto para el

PAX como para el IPETC, se consideró una dosis única de 60 mg/L, equivalente a la concentración de colector utilizada en los ensayos de microflotación descritos en el apartado 3.2.3.

La voltamperometría cíclica es una técnica ampliamente utilizada para estudiar las reacciones de óxido-reducción (redox) involucradas en diversos procesos electroquímicos. En términos generales, consiste en la aplicación de un potencial eléctrico variable a un electrodo de trabajo, el cual se encuentra inmerso en una solución electrolítica contenida en una celda electroquímica (Niu et al., 2014; Wang and Zeng, 2021). Generalmente, esta variable se incrementa a una velocidad de barrido específica desde el potencial de circuito abierto (OCP) hasta un valor máximo definido para cada prueba (E_{λ}). A continuación, se invierte la dirección del barrido y el potencial se reduce hasta alcanzar el valor mínimo establecido. Seguidamente, el potencial se incrementa nuevamente hasta alcanzar el valor inicial, completando así un ciclo, el cual se repite múltiples veces para generar un voltamperograma cíclico característico del sistema (de los Santos Álvarez and Fernández Abedul, 2020; Hwang et al., 2024).

En este tipo de gráficos se reporta la corriente (i) que circula a través de la celda en función del potencial aplicado (E). Durante el barrido en dirección positiva, puede observarse un *peak* de corriente anódica (i_{pa}) cuando el valor del potencial es suficientemente alto como para inducir la oxidación de una especie en solución (E_{pa}). Por el contrario, cuando se invierte el barrido de potencial, se puede registrar un *peak* de corriente catódica (i_{pc}) a un cierto valor de potencial (E_{pc}), el cual corresponde a la reducción de la especie previamente oxidada (Gosser, 1994; Wang, 2000). En la **Figura 3.9** se ilustra gráficamente el comportamiento descrito anteriormente.



Figura 3.10: Potenciostato Interface 1010E de Gamry Instruments.

Específicamente, en estas experiencias se utilizó un electrodo de calcopirita como WE, un electrodo de Ag/AgCl 3,5 M KCl como RE y un electrodo de acero inoxidable y platino como CE. Este sistema fue puesto dentro una jaula de Faraday de Gamry Instruments para realizar las mediciones bajo condiciones electromagnéticas controladas y garantizar resultados confiables, especialmente a corrientes bajas. Además, se evitó cualquier tipo de agitación o vibración del electrolito durante los ensayos, con el objetivo de minimizar el transporte de masa inducido mecánicamente (Hwang et al., 2023).

El potencial aplicado se varió a una tasa de 0,02 V/s, comenzando desde el OCP en dirección positiva hasta alcanzar 0,8 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno (vs SHE). Posteriormente, se invirtió la dirección de barrido hasta un valor definido de -0,4 V vs SHE y finalmente se retornó al potencial inicial, completando un ciclo. En todas las pruebas se realizaron 3 ciclos completos y se reportó el voltamperograma del último de ellos debido a que en dicha condición el sistema tiende a estabilizarse y se aproxima al equilibrio, según lo planteado por Güler et al. (2005) y utilizado recientemente por Hwang et al. (2024).

Los electrodos de calcopirita (EW) fueron construidos siguiendo los procedimientos descritos por Hwang et al. (2023) y Urbano et al. (2016). En primer lugar, se cortó una muestra de mineral de alta pureza en forma de prisma rectangular, con la mínima altura posible y con un área basal de aproximadamente 1 cm^2 . Luego, el prisma de calcopirita fue insertado en un molde cilíndrico con resina epoxi inerte, asegurando que tanto la cara superior como la inferior del electrodo quedaran expuestas. Una vez transcurrido el tiempo de curado de la resina, se realizó una conexión eléctrica en una de las caras mediante la fijación de un cable de cobre empleando una resina epóxica conductora a base de plata. Finalmente, las áreas expuestas de calcopirita en la cara conectada al cable fueron recubiertas con resina no conductora para aislar eléctricamente la superficie, dejando expuesta únicamente la cara opuesta del mineral.

Previo a cada experimento, la superficie expuesta del EW fue renovada mediante pulido mecánico con una lija de carburo de silicio de grano 1200. Posteriormente, la muestra fue enjuagada repetidamente con abundante agua destilada para eliminar cualquier residuo y se introdujo de inmediato en el electrolito bajo las condiciones específicas del ensayo, minimizando el contacto con el aire y evitando cualquier tipo de oxidación superficial. Este procedimiento aseguraba la obtención de una superficie limpia y homogénea para cada ensayo electroquímico.

3.2.7 Movilidad electroforética

Las pruebas de movilidad electroforética se realizaron con el objetivo de caracterizar las interacciones entre las partículas minerales y las moléculas de PAM bajo distintas condiciones. La calcopirita y la caolinita fueron evaluadas de forma independiente y en un sistema mixto, tanto en ausencia como en presencia de NS y SS-PAM. Las mediciones se efectuaron a pH 7 y 11, empleando como electrolito de fondo una solución 0,01 M de NaCl. Cada condición fue evaluada por duplicado, repitiéndose tres ciclos de medición por muestra con el fin de asegurar la confiabilidad y reproducibilidad de los datos.

La movilidad electroforética de una partícula entrega información sobre las propiedades eléctricas de su superficie (Hunter, 1981). En un equipo de electroforesis, las partículas suspendidas se desplazan bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, moviéndose hacia el electrodo de carga opuesta según su polaridad. Específicamente, el dispositivo aplica un campo eléctrico conocido sobre la suspensión coloidal y rastrea el movimiento de partículas individuales dentro de la capa estacionaria, mediante una cámara de video acoplada a un láser, permitiendo así cuantificar computacionalmente su desplazamiento. El número de partículas rastreadas varía desde varios cientos en sistemas altamente agregados hasta varios miles en muestras bien dispersas.

Los ensayos fueron realizados utilizando un equipo Zetacompact Z9000 de CAD Instruments, mostrado en la **Figura 3.11**. Este instrumento determina el potencial zeta a partir de la movilidad electroforética mediante la técnica de electroforesis con seguimiento por video. El aparato está compuesto por una celda de cuarzo, un láser y una unidad de imagen microscópica con cámara de video, que permiten determinar la dirección y la distribución de las velocidades de las partículas bajo un campo eléctrico aplicado. A partir de esta información y conociendo la intensidad del campo eléctrico, el equipo calcula la movilidad electroforética y, en función de ella, determina automáticamente el potencial zeta utilizando la ecuación de Smoluchowski (**Ecuación 3.4**):

$$\zeta = \frac{\mu_e \times \eta}{\varepsilon} \quad (3.4)$$

Donde μ_e es la movilidad electroforética, η la viscosidad de la suspensión y ε la permitividad dieléctrica del medio. Esta ecuación es válida para sistemas en los que la doble capa eléctrica es delgada en relación con el tamaño de las partículas. Considerando que las partículas utilizadas presentaban diámetros cercanos a 2000 nm y que la fuerza iónica del medio era de 0,01 mol/L, la función de corrección de Henry adquiere un valor cercano a 1,49 (Ohshima, 1994), por lo que el uso de la ecuación de Smoluchowski introduce un error estimado inferior al 0,66%, considerado despreciable en este estudio.



Figura 3.11: Equipo de medición del potencial zeta Zetacompact Z9000 de CAD Instruments.

Para aplicar esta técnica, fue necesario asegurar una concentración mínima de sólidos que permitiera obtener un patrón de dispersión de luz suficientemente intenso y estable para el seguimiento individual de las partículas. Además, se seleccionó un tamaño de partícula inferior a $20\ \mu\text{m}$, con el fin de minimizar la sedimentación y garantizar una adecuada dispersión en la solución. En todos los casos, se prepararon soluciones madre de los minerales individuales y de la mezcla. Para la calcopirita, se preparó una suspensión con 0,1 g de sólido en 2 L de solución; para la caolinita se utilizaron 0,024 g en 2 L; mientras que en el sistema mixto se combinaron 0,085 g de calcopirita y 0,015 g de caolinita en 2 L de solución, con el objetivo de mantener las proporciones definidas para cada mineral en el resto de los ensayos experimentales.

Las muestras fueron acondicionadas siguiendo un procedimiento similar al utilizado en los ensayos de microflotación (ver apartado 3.2.3), asegurando un ajuste de pH consistente y un control sobre las interacciones entre los minerales y las moléculas de PAM. Antes de cada medición, la suspensión fue acondicionada durante 15 minutos en un baño ultrasónico con el objetivo de favorecer una adecuada dispersión de las partículas. Posteriormente, se extrajeron 150 mL de cada muestra, agitando y ajustando el pH al valor

correspondiente. Luego, se agregó la cantidad de NS o SS-PAM, según correspondiera, y se dejó en acondicionamiento durante 10 minutos. Finalizado este proceso, se extrajeron 50 mL con una jeringa y se transfirieron a la celda de cuarzo del equipo, previamente enjuagada varias veces con agua destilada. Al finalizar cada ciclo de medición, el software generó la distribución de movilidad electroforética y el valor promedio del potencial zeta de las partículas rastreadas para cada condición de pH y sistema evaluado.

Para la evaluación de las interacciones, diversos estudios han demostrado que el recubrimiento superficial entre partículas puede inferirse a partir del análisis de las distribuciones de movilidad electroforética o de potencial zeta. Cuando una partícula es parcial o totalmente recubierta por otra, su potencial superficial refleja un valor intermedio o similar al de la especie que la recubre. Este enfoque se basa en el trabajo de Xu et al. (2003), en el cual se analiza la evolución de histogramas de potencial zeta como una herramienta para estudiar fenómenos de recubrimiento superficial y heterocoagulación entre especies minerales.

En la **Figura 3.12** se muestra cómo el análisis de las distribuciones de potencial zeta puede emplearse para identificar este tipo de interacciones. Particularmente, se observa lo siguiente:

- a) Distribuciones individuales de carbón (ζ_c) y arcilla (ζ_m) sin interacción entre ellas, las cuales fueron medidas por separado y superpuestas.
- b) Mezcla sin atracción significativa, con distribución bimodal centrada en ζ_c y ζ_m . Pueden presentarse leves desplazamientos debido a interacciones hidrodinámicas.
- c) Interacción débil: parte de las partículas de arcilla se adhieren al carbón, desplazando el *peak* ζ_c hacia ζ_m y reduciendo la intensidad del *peak* de arcilla, lo que indica una cobertura parcial.
- d) Cobertura completa del carbón por arcilla: desaparece el *peak* de ζ_c y la distribución se vuelve unimodal centrada en ζ_m .

- e) Interacción fuerte sin cobertura total: la distribución sigue siendo monomodal, con el *peak* en una posición intermedia entre ζ_c y ζ_m , dependiendo de la proporción y el grado de interacción entre los componentes.

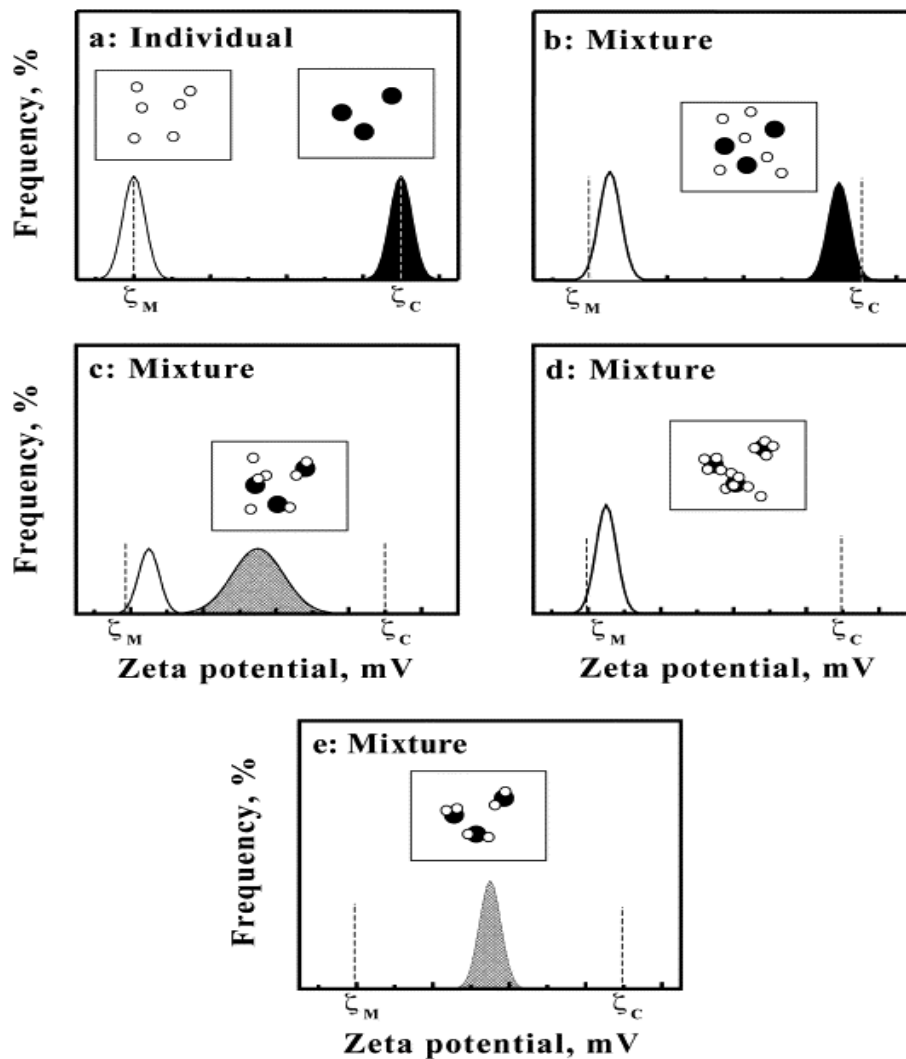


Figura 3.12: Distribuciones de potencial zeta utilizadas para analizar las interacciones entre partículas en un sistema binario carbón-arcilla (Xu et al., 2003).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1 Efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita utilizando PAX como colector

4.1.1 Recuperación de calcopirita

La **Figura 4.1** muestra los resultados de recuperación de calcopirita en función de la concentración de PAM a valores de pH 7, 9 y 11, para los diferentes niveles de degradación mecánica del floculante (NS, MS y SS-PAM). Las barras de error en este caso, y en todos aquellos en los que se incluyen, representan la desviación estándar calculada a partir de las mediciones independientes realizadas bajo cada condición experimental. Los datos indican que la recuperación de calcopirita disminuyó con el aumento de la concentración de PAM y que los efectos depresores del NS (**Figura 4.1a**) y MS-PAM (**Figura 4.1b**) fueron menos pronunciados a valores de pH más altos. No obstante, se observa un comportamiento diferente con el SS-PAM (**Figura 4.1c**), ya que el efecto depresor de las moléculas degradadas aumentó con el pH.

4.1.2 Tiempo de inducción

En la **Figura 4.2** se presentan las curvas de tiempo de inducción de la calcopirita versus la dosificación de PAM a valores de pH 7, 9 y 11, bajo las diferentes condiciones de degradación mecánica (NS, MS y SS-PAM). Se puede observar que, en todos los casos, los tiempos de inducción aumentaron con la concentración de PAM. Además, cuando el floculante estaba degradado mecánicamente bajo las condiciones NS (**Figura 4.2a**) y MS (**Figura 4.2b**), los tiempos de inducción aumentaron a medida que el pH disminuyó. Estos resultados son consistentes con los datos de microflotación, los cuales mostraron las recuperaciones más bajas a valores bajos de pH. Sin embargo, la relación entre el tiempo de inducción y el pH cambia en presencia de SS-PAM (**Figura 4.2c**), donde se observa que los tiempos de inducción aumentaron a medida que se incrementó el pH. Este

comportamiento también es coherente con los datos obtenidos en las pruebas de microflotación.

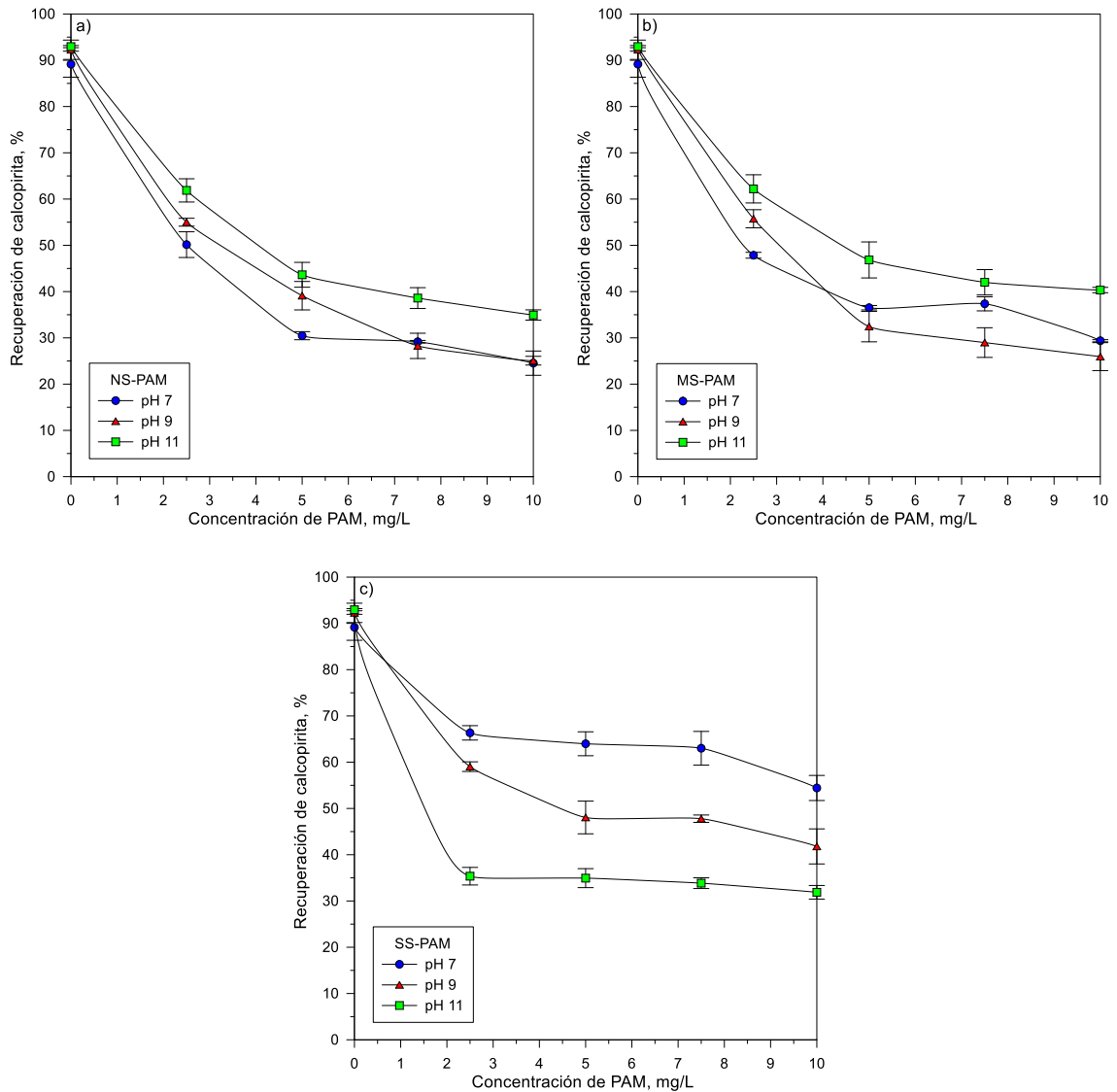


Figura 4.1: Recuperación de calcopirita en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS, MS y SS-PAM).

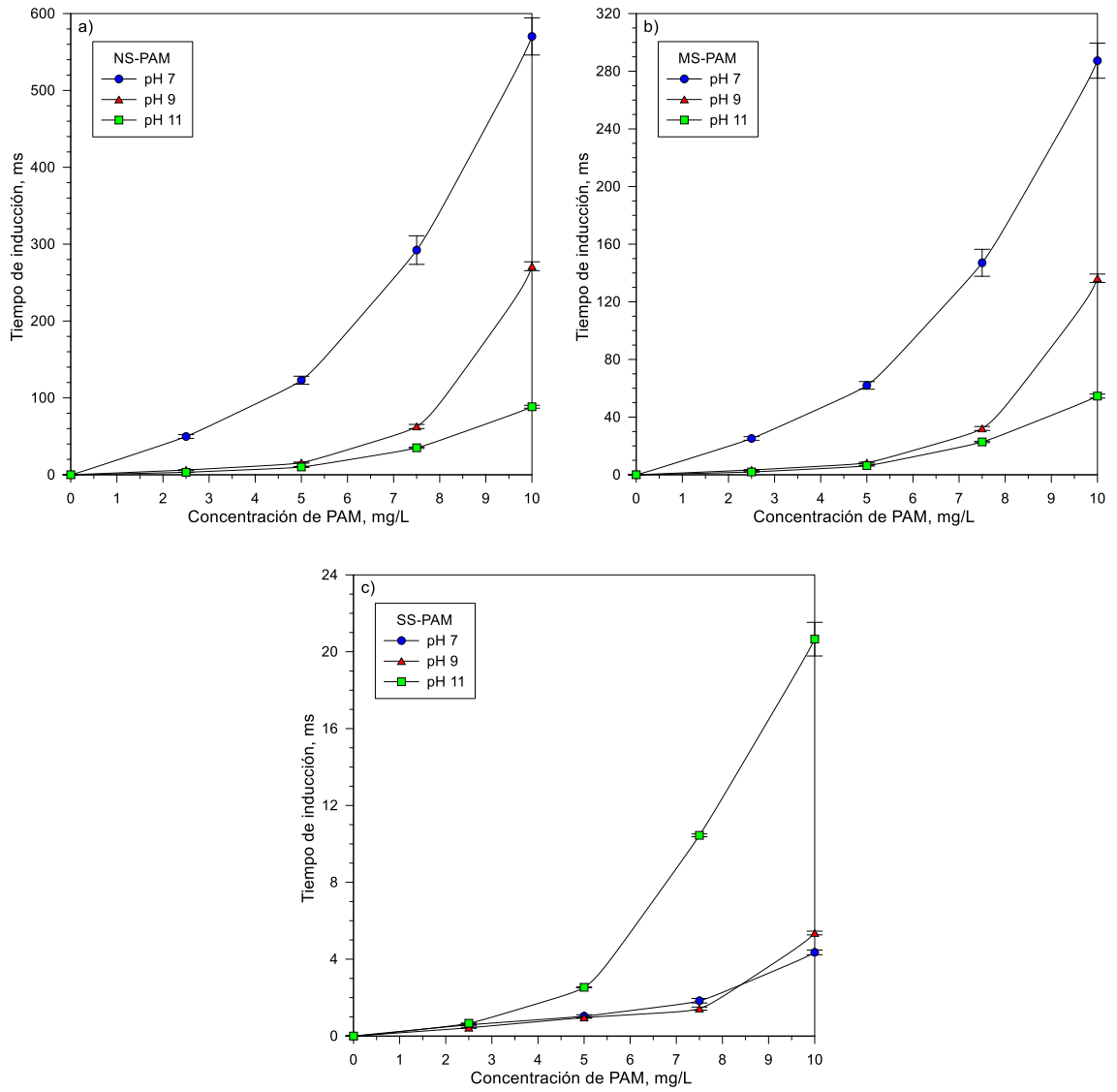


Figura 4.2: Tiempo de inducción de la calcopirita en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS, MS y SS-PAM).

4.1.3 Adsorción de PAM sobre calcopirita

La **Figura 4.3** exhibe la adsorción específica de NS-PAM sobre las partículas de calcopirita en función de la concentración de equilibrio del floculante a valores de pH 7, 9 y 11. Los resultados indican que la adsorción de NS-PAM aumentó con su concentración de equilibrio, aproximándose a una meseta de saturación. Asimismo, se observa que la adsorción fue mayor en condiciones de pH más bajos.

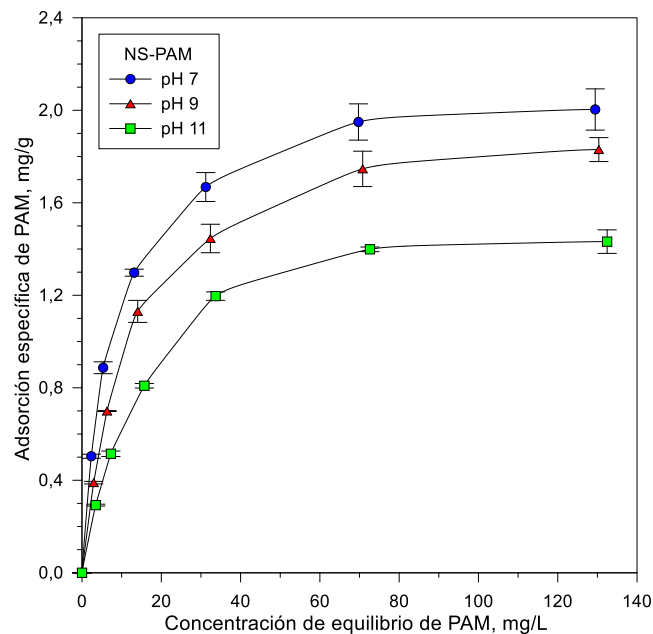


Figura 4.3: Adsorción específica de NS-PAM sobre la calcopirita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.

Adicionalmente, en la **Figura 4.4** se muestra la adsorción específica de SS-PAM sobre las partículas de calcopirita en función de la concentración de equilibrio del floculante a valores de pH 7, 9 y 11. En este caso, se puede apreciar que la adsorción de las moléculas degradadas de PAM también aumentó con la concentración de equilibrio y que las isotermas igualmente tienden a una meseta. Sin embargo, a diferencia de lo registrado para NS-PAM, la adsorción de SS-PAM aumentó con el pH.

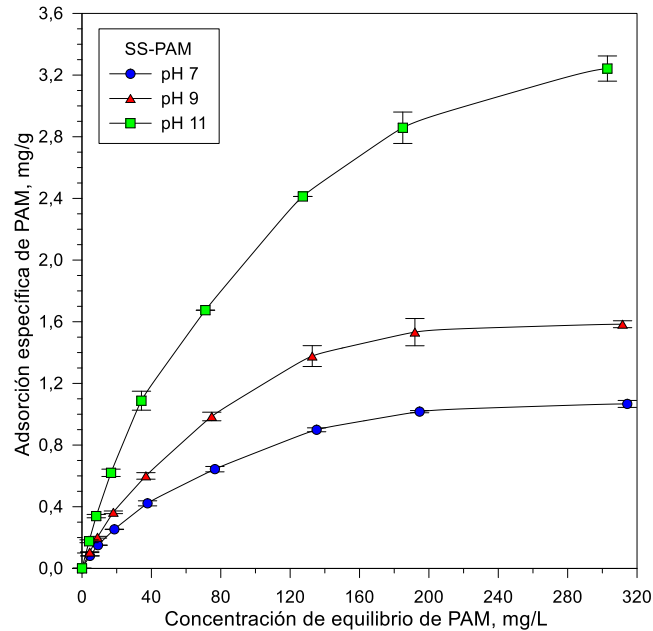


Figura 4.4: Adsorción específica de SS-PAM sobre la calcopirita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.

Los modelos de isothermas de Langmuir (1918) y Freundlich (1907) fueron empleados para interpretar y describir los resultados experimentales. Entre ambos, el modelo de Langmuir fue el que mejor se ajustó a los datos de acuerdo con los valores calculados para los coeficientes de determinación (R^2) y chi cuadrado (χ^2). De esta manera, en las **Figuras 4.5 y 4.6** se presenta el ajuste lineal de la isoterma de Langmuir aplicado a los datos de adsorción obtenidos a diferentes valores de pH, utilizando PAM en sus condiciones de degradación mecánica NS y SS, respectivamente. Por su parte, en la **Tabla 4.1** se comparan las constantes del modelo y los coeficientes de ajuste correspondientes a cada condición experimental. Los altos valores de R^2 y los bajos valores de chi cuadrado χ^2 indicaron un buen ajuste tanto para NS como para SS-PAM. Esto sugiere que la adsorción de ambos tipos de moléculas de floculante se describe adecuadamente mediante la isoterma de Langmuir.

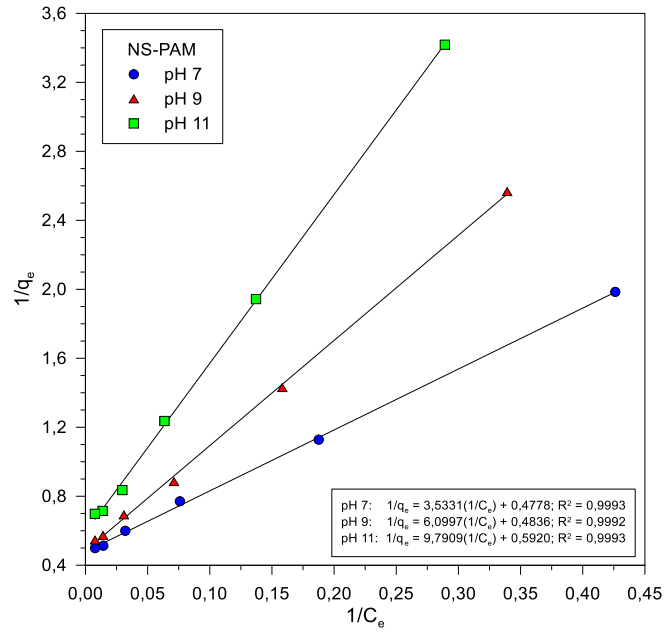


Figura 4.5: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre las partículas de calcopirita a pH 7, 9 y 11.

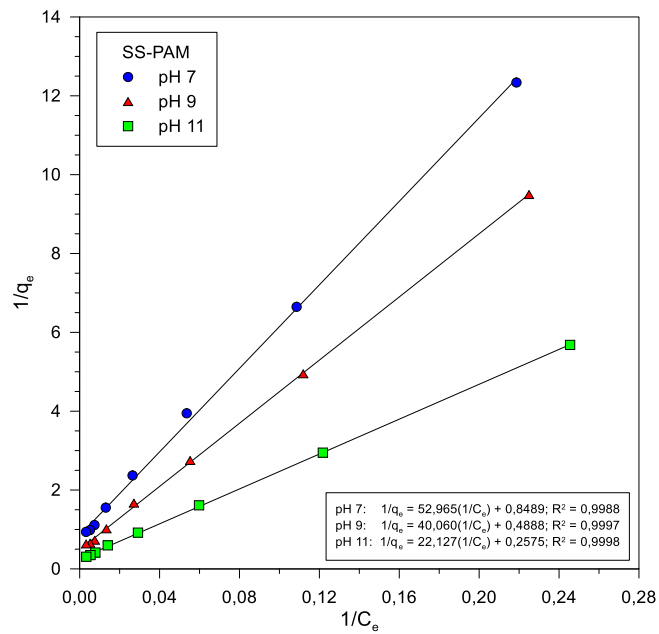


Figura 4.6: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre las partículas de calcopirita a pH 7, 9 y 11.

Tabla 4.1: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de NS y SS-PAM sobre las partículas de calcopirita a pH 7, 9 y 11.

pH	NS-PAM					SS-PAM				
	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2
7	2,09	0,14	0,60	0,9993	0,0038	1,18	0,02	0,93	0,9988	0,0377
9	2,07	0,08	0,72	0,9992	0,0046	2,05	0,01	0,94	0,9997	0,0197
11	1,69	0,06	0,77	0,9993	0,0074	3,88	0,01	0,95	0,9998	0,0402

4.1.4 Adsorción de PAX sobre calcopirita en presencia de PAM

En la **Figura 4.7** se exhibe la adsorción específica de PAX sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. Se puede observar que la adsorción de PAX aumentó con la concentración de equilibrio hasta alcanzar un valor cercano a 35 mg/L, donde se alcanza una meseta de saturación de la superficie de las partículas minerales. Además, es posible notar que la presencia de PAM afectó negativamente la adsorción de PAX sobre la calcopirita, siendo esta interferencia más significativa cuando el floculante se encontraba en su condición de degradación mecánica NS, en comparación con la condición SS.

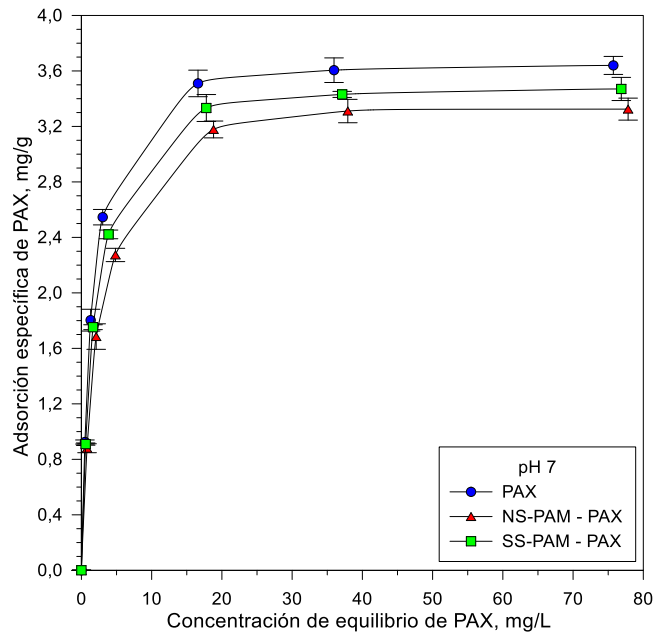


Figura 4.7: Adsorción específica de PAX sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

La **Figura 4.8** muestra la adsorción específica de PAX sobre la calcopirita a pH 11, tanto en ausencia como en presencia de PAM. Se observa una tendencia similar a la registrada a pH 7, donde la adsorción del colector aumentó con la concentración de equilibrio de PAX, alcanzando una meseta de saturación superficial de las partículas minerales en torno a los 45 mg/L. Si bien ambos tipos de floculante afectaron negativamente la adsorción de PAX, el efecto inhibitor ejercido por SS-PAM fue más pronunciado que el generado por NS-PAM. En este sentido, es posible establecer que, en condiciones de pH 11, la presencia de moléculas degradadas de PAM reduce en mayor medida la adsorción del colector sobre las partículas de calcopirita, lo que se correlaciona con la alta adsorción de SS-PAM reportada en la **Figura 4.4**.

Al comparar la adsorción de PAX en el punto de saturación bajo cada condición respecto a los resultados obtenidos a pH 7 (**Figura 4.7**), se observó una relación inversamente proporcional entre su magnitud y la alcalinidad del sistema. En consecuencia, el aumento

del pH resultó en una disminución sistemática de la adsorción de colector sobre las partículas de calcopirita en todos los casos, registrando sus menores valores a pH 11.

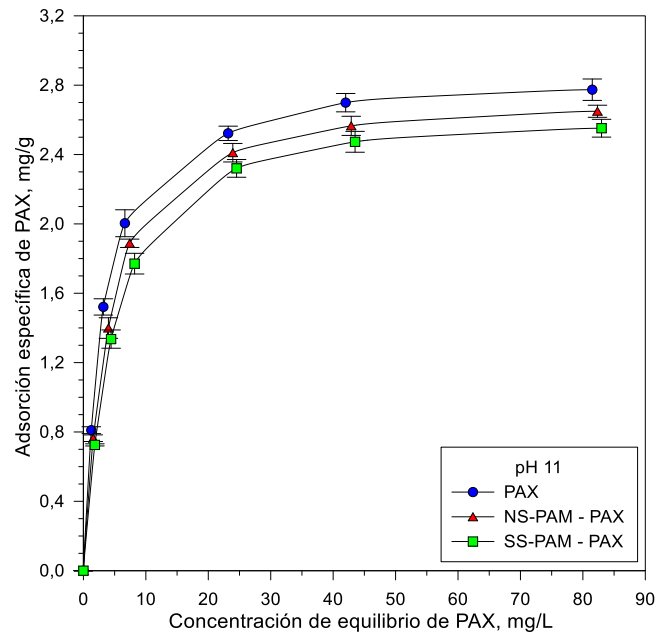


Figura 4.8: Adsorción específica de PAX sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 11, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Las isothermas de adsorción de Langmuir (1918) y Freundlich (1907) fueron utilizadas para interpretar los resultados experimentales, siendo el modelo de Langmuir el que proporcionó una mejor representación de los datos obtenidos de acuerdo con los valores calculados para R^2 y chi cuadrado χ^2 . Las **Figuras 4.9 y 4.10** presentan los ajustes lineales de la isoterma de Langmuir a los datos de adsorción de PAX alcanzados a pH 7 y 11, respectivamente. La **Tabla 4.2** resume las constantes del modelo y los coeficientes de ajuste determinados para cada una de las condiciones evaluadas. De esta manera, se puede confirmar que el modelo de Langmuir describe con gran precisión los datos experimentales de adsorción de PAX en ambos niveles de alcalinidad del sistema.

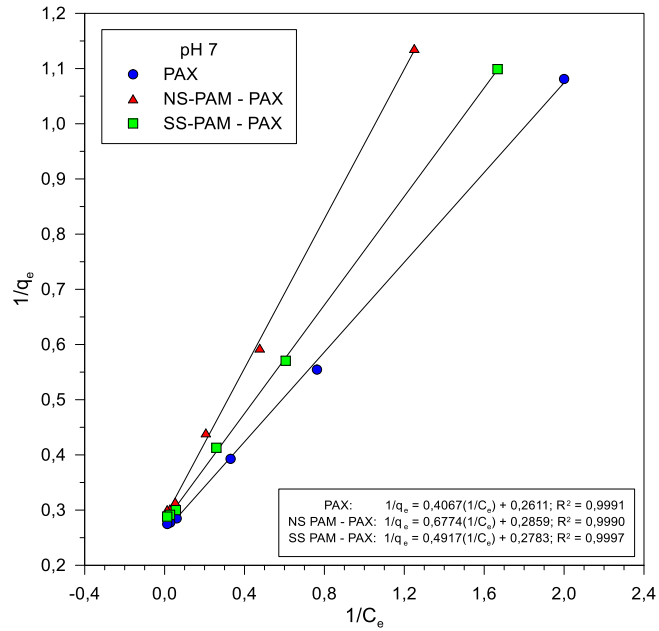


Figura 4.9: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre las partículas de calcopirita a pH 7 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

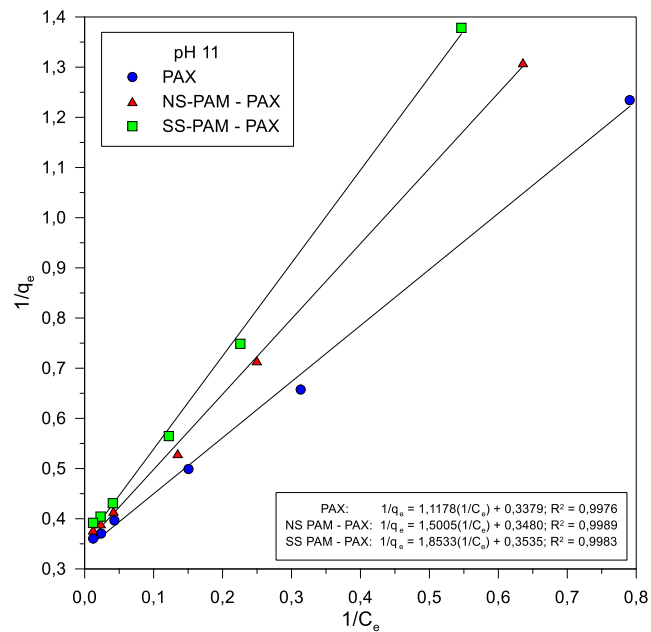


Figura 4.10: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre las partículas de calcopirita a pH 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Tabla 4.2: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre partículas de calcopirita a pH 7 y 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Reactivos	pH 7					pH 11				
	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2
PAX	3,83	0,64	0,19	0,9991	0,0063	2,96	0,30	0,33	0,9976	0,0079
NS-PAM - PAX	3,50	0,42	0,26	0,9990	0,0067	2,87	0,23	0,39	0,9989	0,0064
SS-PAM - PAX	3,59	0,57	0,21	0,9997	0,0027	2,83	0,19	0,44	0,9983	0,0081

4.1.5 Reacciones electroquímicas calcopirita-PAX en presencia de PAM

En la **Figura 4.11** se exhiben los resultados registrados en las voltamperometrías cíclicas utilizando los electrodos de calcopirita y 60 mg/L de PAX bajo condiciones de pH 7, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM, mientras que los resultados correspondientes a pH 11 se presentan en la **Figura 4.12**. En términos generales, los voltamperogramas evidencian que la presencia de PAM, en ambos niveles de degradación mecánica, redujo la intensidad de corriente, especialmente en la región O_1 comprendida entre 0,25 y 0,65 V vs SHE, con un máximo en torno a 0,45 V vs SHE.

Particularmente, a pH 7 se registraron las mayores intensidades de corriente en la región O_1 cuando se utilizó únicamente PAX durante el acondicionamiento. Valores intermedios se observaron al incorporar SS-PAM antes del colector, mientras que la menor intensidad se obtuvo en presencia de NS-PAM. En contraste, a pH 11 las intensidades más altas se alcanzaron tanto con PAX solo como con PAX en presencia de NS-PAM, observándose una disminución notable en la intensidad de corriente al incorporar SS-PAM, lo que evidencia un efecto inhibitor más pronunciado de este último.

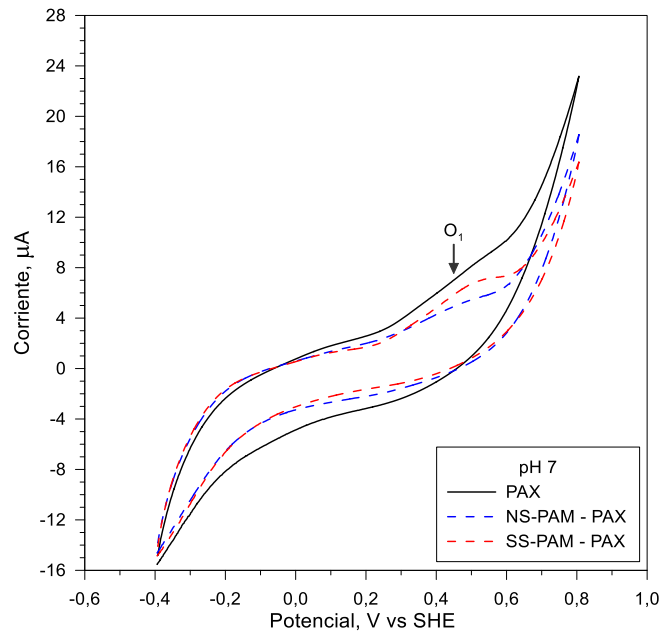


Figura 4.11: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de PAX a pH 7, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

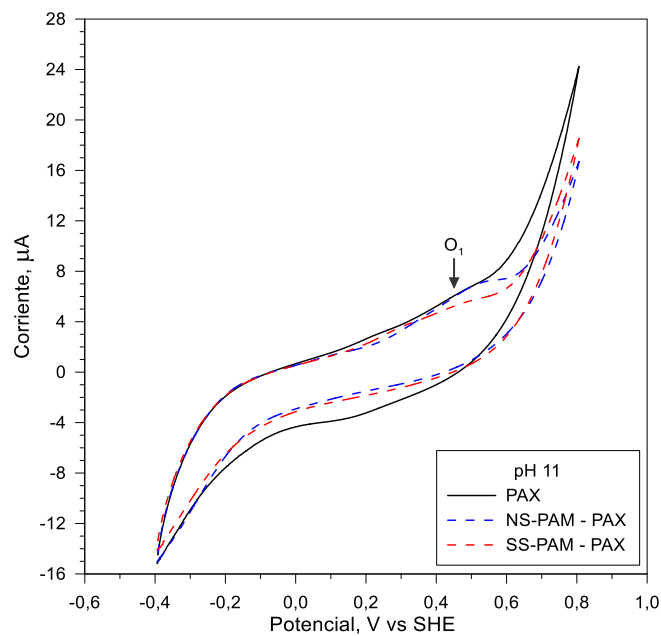


Figura 4.12: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de PAX a pH 11, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

4.2 Efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita utilizando IPETC como colector

4.2.1 Recuperación de calcopirita

En la **Figura 4.13** se muestran los resultados de recuperación de calcopirita versus la concentración de NS-PAM a valores de pH 7, 9 y 11, empleando IPETC como colector. Los datos revelan que la recuperación de calcopirita disminuyó progresivamente con el incremento de la concentración de floculante, estabilizándose a concentraciones superiores a 5 mg/L. Además, se observa que el efecto depresor del NS-PAM fue menos pronunciado a medida que aumentó la alcalinidad del sistema.

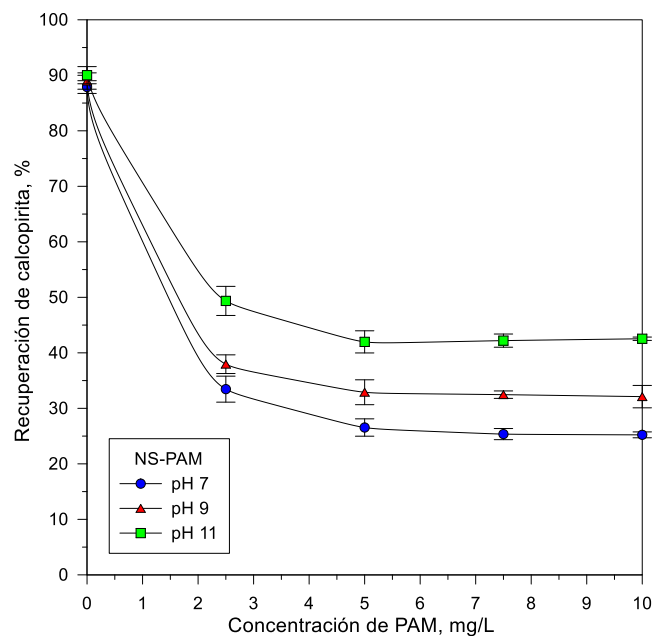


Figura 4.13: Recuperación de calcopirita en función de la concentración de NS-PAM a pH 7, 9 y 11, utilizando IPETC como colector.

Por otro lado, en la **Figura 4.14** se presenta la relación entre la recuperación de calcopirita y la concentración de SS-PAM, utilizando IPETC como colector, para los distintos valores

de pH evaluados. Al igual que en el caso de las moléculas de PAM no degradadas, la recuperación disminuyó con el aumento de la dosis de SS-PAM. Asimismo, al comparar a una misma concentración de floculante, las mayores recuperaciones de calcopirita se alcanzaron a pH 11, lo cual sugiere que el incremento del pH tiene un efecto favorable sobre el desempeño del colector. Finalmente, al comparar los resultados obtenidos con ambos tipos de PAM, se observa que, para un mismo valor de pH y dosificación, la recuperación de calcopirita fue superior en presencia de SS-PAM, en comparación con NS-PAM (Figura 4.13).

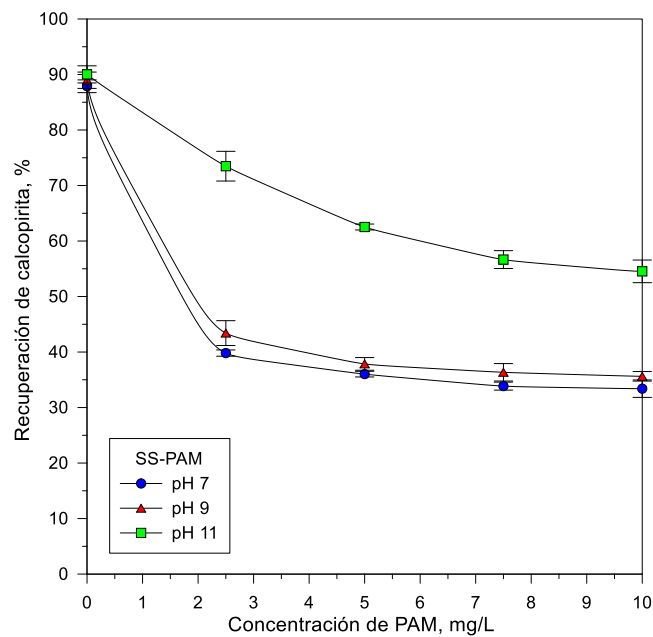


Figura 4.14: Recuperación de calcopirita en función de la concentración de SS-PAM a pH 7, 9 y 11, utilizando IPETC como colector.

4.2.2 Adsorción de IPETC sobre calcopirita en presencia de PAM

En la **Figura 4.15** se exhibe la adsorción específica de IPETC sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 7, tanto en ausencia como en presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. Por su parte, la **Figura 4.16** ilustra el comportamiento de adsorción del colector a pH 11 para las mismas condiciones. En ambos

casos se observa que la adsorción específica de IPETC aumentó con la concentración de equilibrio, sin mostrar una meseta definida de saturación de la superficie de las partículas, a diferencia de lo registrado para el PAX. Además, la presencia de PAM redujo la adsorción del colector sobre la calcopirita, siendo esta interferencia más notoria en presencia de NS-PAM en comparación con SS-PAM, independiente del pH. Al comparar los resultados entre pH 7 y 11, se puede apreciar que la adsorción de IPETC sobre calcopirita aumentó de forma sistemática con la alcalinidad, mostrando una relación directamente proporcional con el pH.

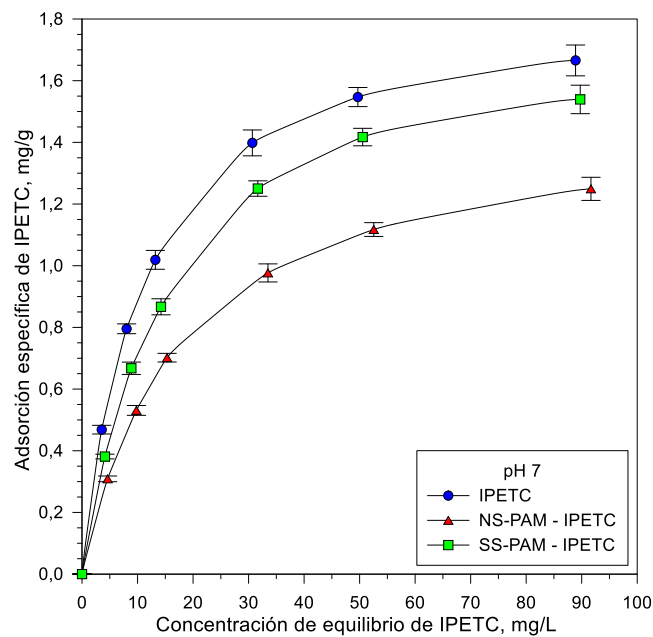


Figura 4.15: Adsorción específica de IPETC sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

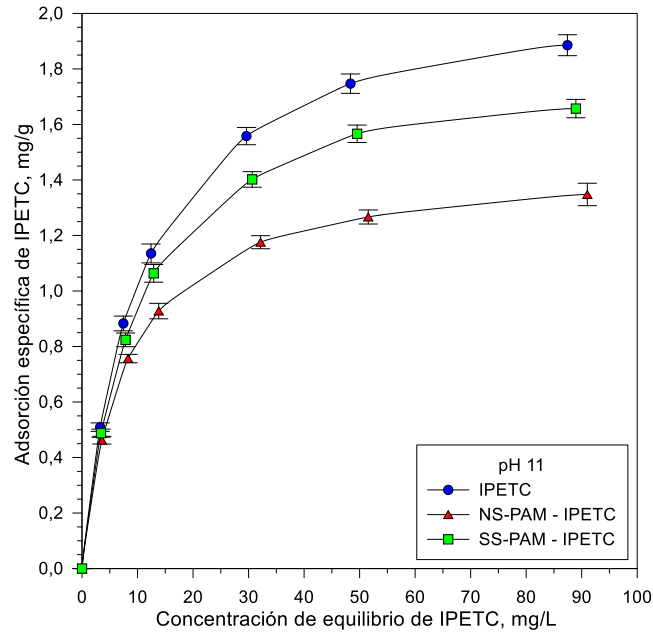


Figura 4.16: Adsorción específica de IPETC sobre las partículas de calcopirita en función de su concentración de equilibrio a pH 11, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Los resultados experimentales fueron interpretados mediante las isothermas de adsorción de Langmuir (1918) y Freundlich (1907), siendo el modelo de Langmuir el que mejor representó los datos obtenidos en función de los valores calculados para R^2 y chi cuadrado χ^2 . Las **Figuras 4.17 y 4.18** presentan los ajustes lineales de la isoterma de Langmuir aplicados a los datos de adsorción de IPETC a pH 7 y 11, respectivamente. La **Tabla 4.3** resume los parámetros del modelo y los coeficientes de ajuste determinados para cada condición experimental. En conjunto, esta información refleja que el modelo de Langmuir representa con alta precisión el comportamiento de adsorción del IPETC en ambos niveles de pH evaluados.

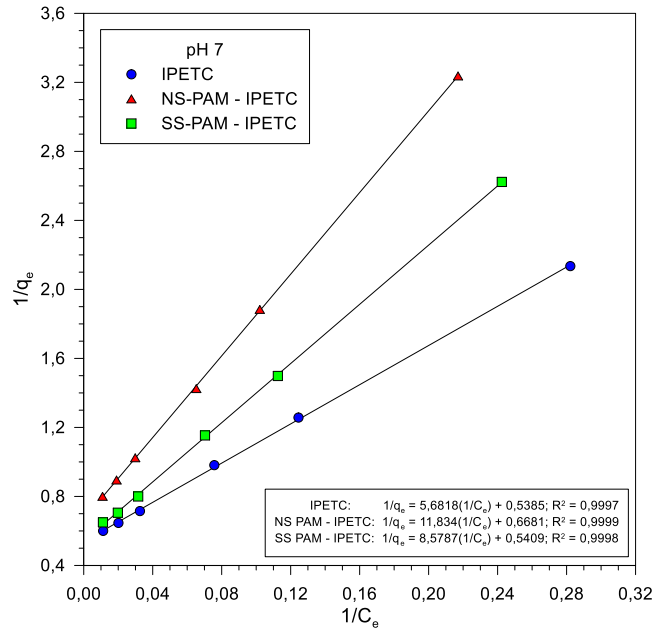


Figura 4.17: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de IPETC sobre las partículas de calcopirita a pH 7 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

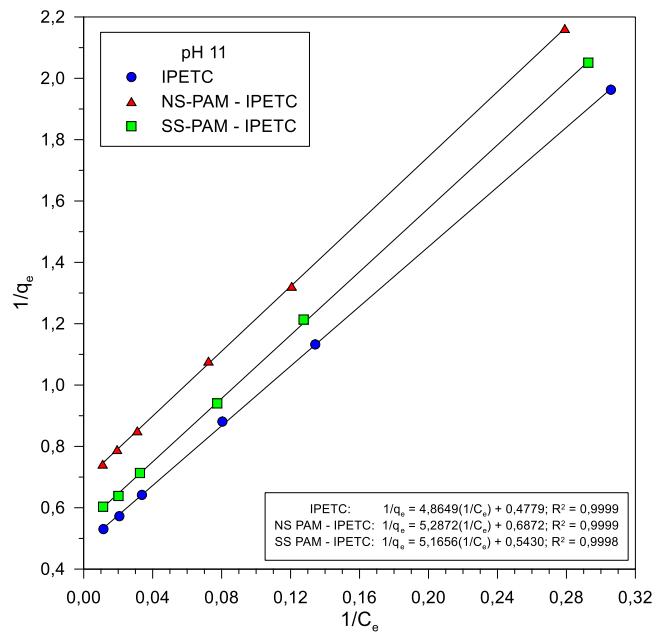


Figura 4.18: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de IPETC sobre las partículas de calcopirita a pH 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Tabla 4.3: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de IPETC sobre partículas de calcopirita a pH 7 y 11 en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Reactivos	pH 7					pH 11				
	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2
IPETC	1,86	0,09	0,61	0,9997	0,0006	2,09	0,10	0,60	0,9999	0,0005
NS-PAM - IPETC	1,50	0,06	0,73	0,9999	0,0001	1,46	0,13	0,54	0,9999	0,0001
SS-PAM - IPETC	1,85	0,06	0,70	0,9998	0,0011	1,84	0,11	0,59	0,9998	0,0004

4.2.3 Reacciones electroquímicas calcopirita-IPETC en presencia de PAM

La **Figura 4.19** muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos empleando electrodos de calcopirita en presencia de 60 mg/L de IPETC a pH 7, tanto en ausencia como en presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. En general, los voltamperogramas revelan un *peak* de corriente en la región O_2 comprendida entre 0,25 y 0,45 V vs SHE, con un máximo alrededor de 0,3 V vs SHE. Además, se observa que la presencia de NS-PAM provocó una notable disminución en la intensidad de corriente en esta región, en comparación con la condición con solo IPETC. Por el contrario, la presencia de SS-PAM tuvo un efecto menos significativo sobre la respuesta electroquímica registrada.

Por su parte, en la **Figura 4.20** se exhiben los voltamperogramas cíclicos registrados a pH 11 bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. A diferencia de lo observado a pH 7, en este caso no se registró un *peak* de corriente claramente definido en la región O_2 . Sin embargo, se evidencia que la intensidad de corriente en dicha región fue consistentemente menor en presencia de PAM, en comparación con el uso exclusivo de IPETC, lo que sugiere un efecto inhibitor del floculante sobre la adsorción del colector.

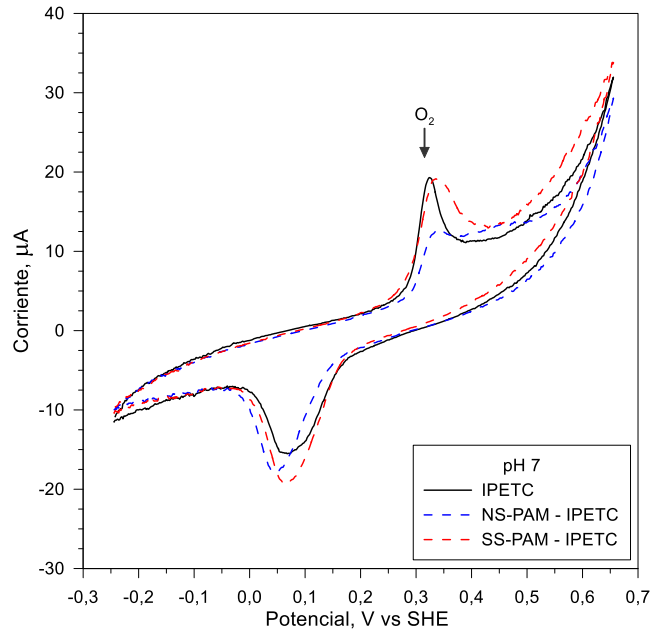


Figura 4.19: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de IPETC a pH 7, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

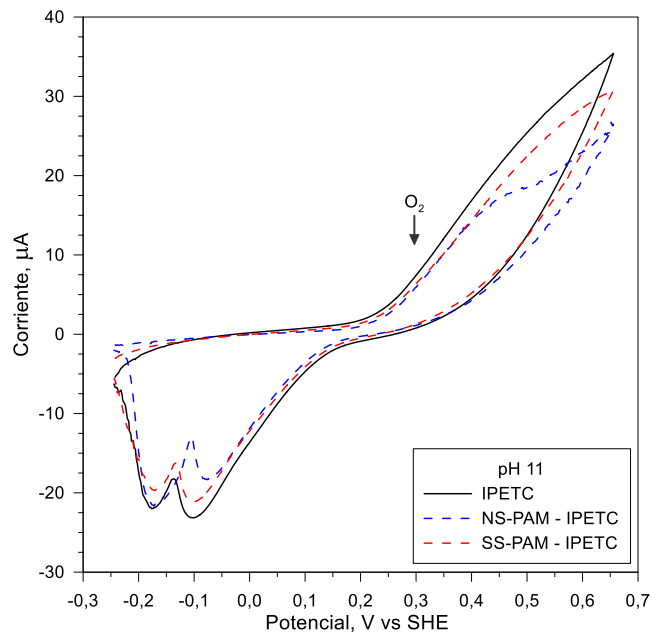


Figura 4.20: Voltamperogramas cíclicos obtenidos utilizando electrodos de calcopirita y 60 mg/L de IPETC a pH 11, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

4.3 Efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita en presencia de caolinita utilizando PAX como colector

4.3.1 Recuperación de calcopirita

Las **Figuras 4.21a, b y c** muestran la recuperación de calcopirita con y sin caolinita (15% p/p) a diferentes concentraciones de NS-PAM y valores de pH. Se observa que, en ausencia de NS-PAM (0 mg/L), la recuperación de calcopirita disminuyó en presencia de caolinita, efecto que se vuelve menos pronunciado a valores de pH más elevados. Adicionalmente, se puede apreciar que en presencia de NS-PAM (> 0 mg/L), la recuperación de calcopirita se vio considerablemente afectada, tanto en ausencia como en presencia de caolinita. De esta manera, los resultados indican que el efecto depresor de la NS-PAM sobre la flotación de calcopirita fue más pronunciado en presencia de caolinita, evidenciando mayores diferencias de recuperación en comparación con los casos sin floculante. Esto sugiere que la calcopirita podría ser depresada simultáneamente tanto por la caolinita como por la presencia de NS-PAM y que las moléculas del floculante sin degradación mecánica podrían estar promoviendo una agregación adicional entre ambos minerales, intensificando la depresión del sulfuro de cobre.

En las **Figuras 4.21d, e y f** se exponen las curvas de recuperación de calcopirita en ausencia y en presencia de caolinita (15% p/p) a distintas concentraciones de SS-PAM y valores de pH. Los resultados revelan que, al adicionar PAM bajo la condición de degradación mecánica SS y trabajar a pH entre 7 y 9, las diferencias en las recuperaciones obtenidas con y sin caolinita fueron mayores en comparación con los experimentos realizados con NS-PAM. Este comportamiento puede ser atribuido al menor efecto depresor de la SS-PAM en relación con las moléculas de PAM no degradadas, tal como se informó previamente en el apartado 4.1.1. Asimismo, los resultados indican que, incluso las moléculas de PAM en su forma degradada (SS) pueden seguir promoviendo la

agregación entre las partículas de calcopirita y caolinita, contribuyendo así a las bajas recuperaciones observadas.

Sin embargo, los datos de recuperación de calcopirita obtenidos a pH 11 en presencia de SS-PAM (**Figura 4.21f**) muestran diferencias similares entre los ensayos con y sin caolinita respecto al caso sin adición de PAM. Esto sugiere que, a este valor de pH, las moléculas de SS-PAM no generarían una agregación adicional entre ambos minerales, mitigando el efecto depresor sobre la calcopirita.

4.3.2 Tiempo de inducción

Las **Figuras 4.22a, b y c** presentan los tiempos de inducción determinados para la calcopirita pura y para las mezclas con caolinita (15% p/p) en función de la concentración de NS-PAM y del valor de pH. Los resultados indican que, independientemente de la concentración de floculante evaluada, los tiempos de inducción en presencia de caolinita fueron considerablemente mayores que los registrados en su ausencia. Además, se advierte que la diferencia entre los tiempos de inducción con y sin caolinita tendió a incrementarse con el aumento de la concentración de NS-PAM, lo cual sugiere que el floculante produce un efecto de agregación adicional entre las partículas de calcopirita y caolinita. Por otra parte, los datos señalan que los tiempos de inducción alcanzados con y sin caolinita disminuyeron a medida que se incrementó el pH de la suspensión, indicando que el fenómeno de agregación entre ambos minerales se ve atenuado en medios más alcalinos. Estos resultados son consistentes con los datos de microflotación, los cuales evidenciaron una menor recuperación de calcopirita en presencia de caolinita y una mejora progresiva de la recuperación, con y sin caolinita, a medida que se incrementaba el pH para todas las concentraciones de NS-PAM evaluadas.

En las **Figuras 4.22d, e y f** se exhiben los datos de tiempo de inducción para la calcopirita pura y para las mezclas de calcopirita y caolinita (15% p/p) en función de la concentración de SS-PAM y para diferentes valores de pH. Los resultados obtenidos a pH 7 y 9 usando PAM degradada mecánicamente bajo la condición SS revelan que los tiempos de

inducción en presencia de caolinita fueron mayores que aquellos observados en ausencia de este mineral arcilloso, independientemente de la concentración de floculante evaluada. Adicionalmente, las diferencias en los tiempos de inducción entre los ensayos con y sin caolinita tendieron a aumentar a medida que se incrementó la concentración de SS-PAM, lo cual confirma que el polímero genera una agregación adicional entre ambos minerales. De este modo, las tendencias observadas en los tiempos de inducción a valores de pH 7 y 9 son consistentes con los datos de microflotación, los cuales indicaron que la recuperación de calcopirita disminuyó en presencia de caolinita a dichos valores de pH.

No obstante, la situación es completamente distinta a pH 11 (**Figura 4.22f**), donde se advierte una disminución en los tiempos de inducción en presencia de caolinita, respecto a los obtenidos solo con calcopirita. Esto concuerda con los datos de microflotación obtenidos a este valor de pH, los cuales exponen que las diferencias entre los ensayos con y sin caolinita fueron similares a las registradas con 0 mg/L de PAM. Esto sugiere que, en presencia del polímero degradado (SS-PAM) y en condiciones de pH 11, no se generaría un efecto de agregación adicional entre las partículas de calcopirita y caolinita.

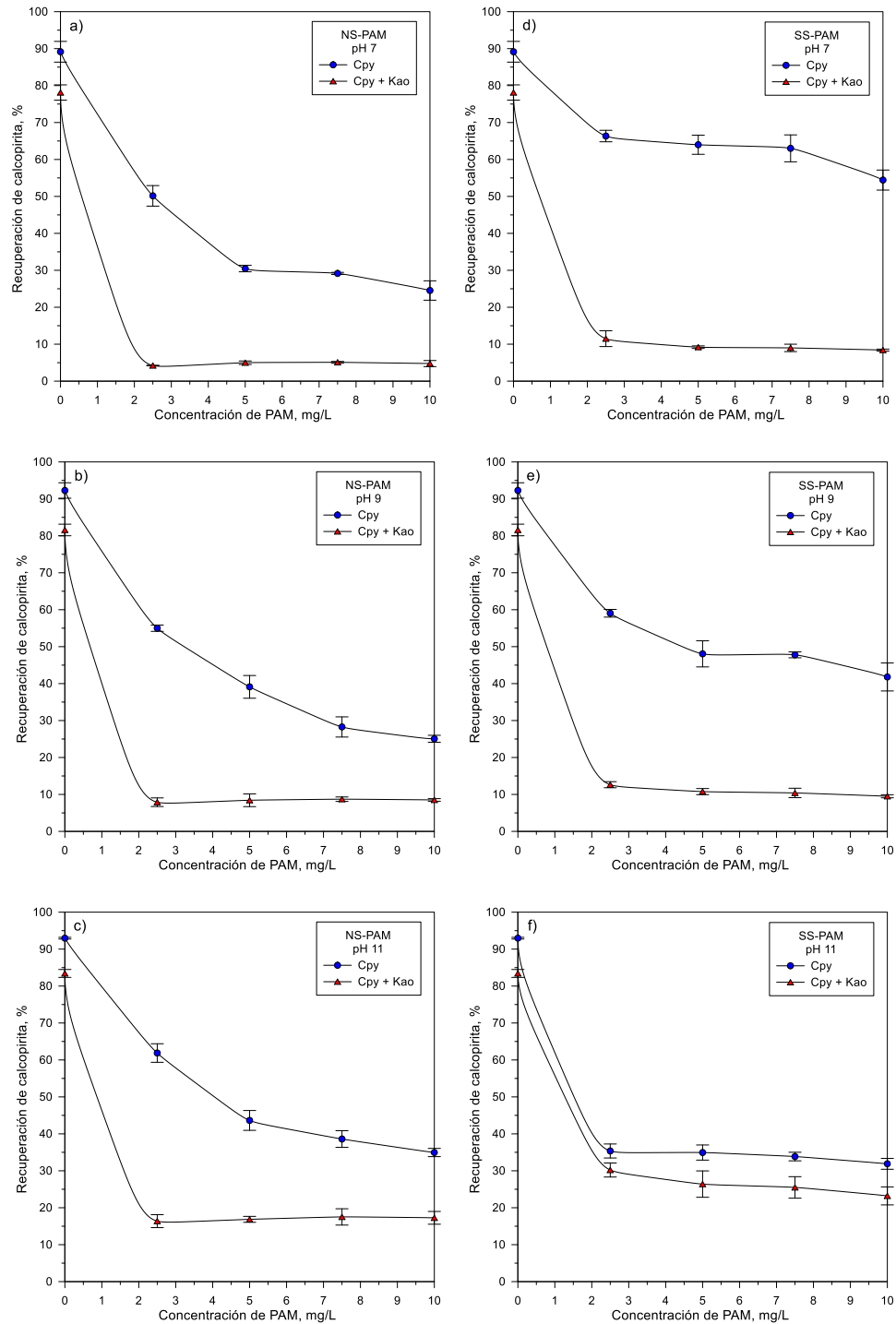


Figura 4.21: Recuperación de calcopirita en ausencia (Cpy) y presencia de caolinita al 15% p/p (Cpy + Kao) en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS y SS-PAM).

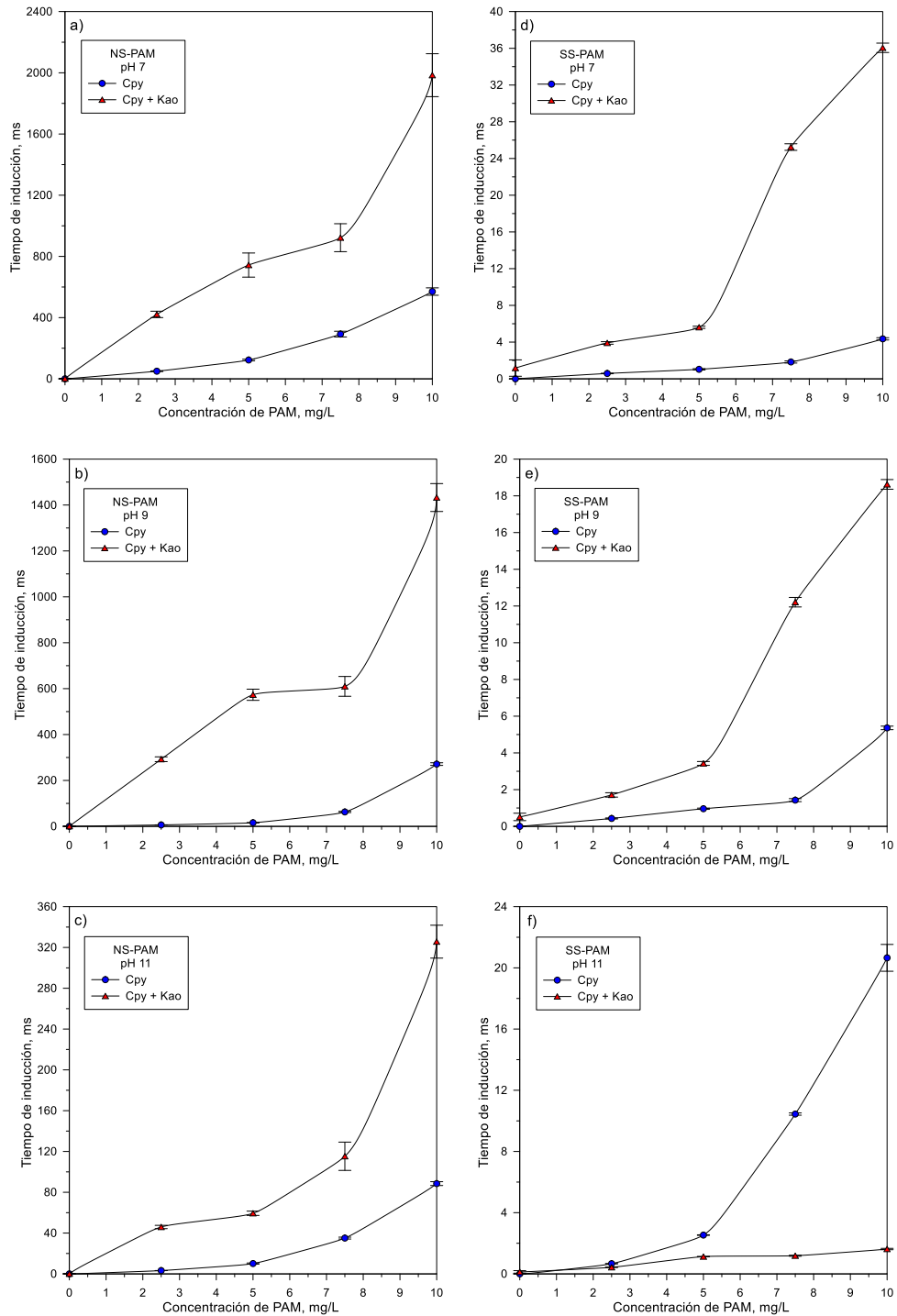


Figura 4.22: Tiempo de inducción de calcopirita en ausencia (Cpy) y presencia de caolinita al 15% p/p (Cpy + Kao) en función de la concentración de PAM a pH 7, 9 y 11, para las diferentes condiciones de degradación mecánica del floculante (NS y SS-PAM).

4.3.3 Adsorción de PAM sobre la mezcla calcopirita-caolinita

La **Figura 4.23** muestra la adsorción específica de NS-PAM sobre la mezcla de partículas de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de la concentración del floculante y del pH de la suspensión. Las isothermas obtenidas evidencian que la adsorción de NS-PAM aumentó con su concentración de equilibrio, aproximándose a una meseta de saturación de la superficie a concentraciones elevadas. Asimismo, se observa que las densidades de adsorción de NS-PAM sobre las partículas de la mezcla calcopirita-caolinita disminuyeron a medida que se incrementó el pH. Estos resultados concuerdan con los datos de microflotación, que indicaron un leve aumento en la recuperación de calcopirita al elevar el pH, así como con los tiempos de inducción, los cuales tendieron a disminuir en condiciones más alcalinas.

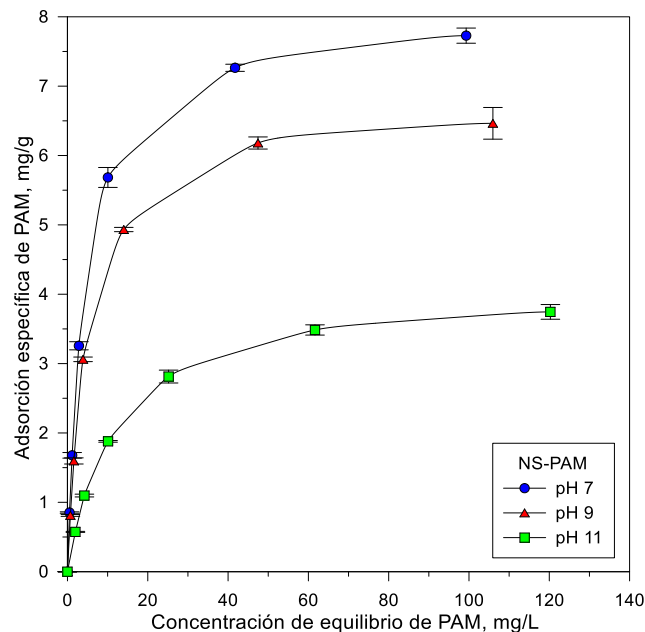


Figura 4.23: Adsorción específica de NS-PAM sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.

En la **Figura 4.24** se presentan los resultados correspondientes para la adsorción específica de SS-PAM sobre la mezcla de partículas de calcopirita y caolinita (15% p/p

de arcilla). Los datos señalan que la adsorción específica aumentó hasta alcanzar una aparente estabilización en concentraciones elevadas de floculante, lo que sugiere el inicio de una meseta de saturación. Por otro lado, a diferencia de lo observado para NS-PAM, la adsorción específica de SS-PAM sobre la mezcla de calcopirita y caolinita aumentó con el pH, alcanzando valores considerablemente mayores a pH 11 en comparación con los registrados para la NS-PAM. No obstante, los resultados de adsorción de SS-PAM sobre la mezcla mineral no se correlacionan con los datos de microflotación ni con las mediciones de tiempo de inducción, lo que sugiere la existencia de un mecanismo de interacción distinto en el sistema calcopirita-caolinita-PAM cuando las moléculas del polímero están degradadas mecánicamente bajo esta condición.

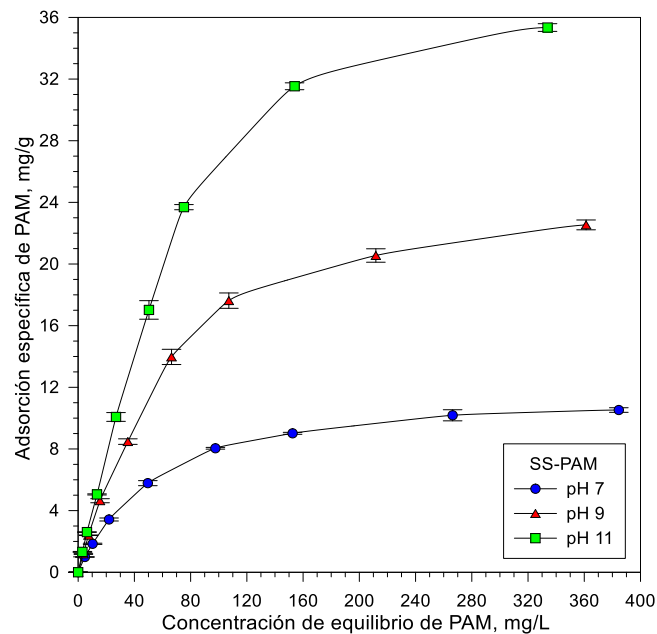


Figura 4.24: Adsorción específica de SS-PAM sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.

Los modelos de adsorción propuestos por Langmuir (1918) y Freundlich (1907) fueron aplicados a los datos experimentales exhibidos anteriormente, siendo la isoterma de Langmuir la que proporcionó el mejor ajuste de acuerdo con los valores calculados para

R^2 y χ^2 . En la **Figura 4.25** se reporta la forma linealizada de este modelo para la adsorción de NS-PAM a pH 7, 9 y 11, mientras que la **Figura 4.26** muestra los resultados correspondientes para SS-PAM. La **Tabla 4.4** resume las constantes de la isoterma de Langmuir y los coeficientes de ajuste obtenidos para cada condición experimental. Esta información revela un alto grado de ajuste en todos los casos, lo que indica que la adsorción de ambos tipos de PAM sobre la mezcla mineral está representada con precisión por este modelo.

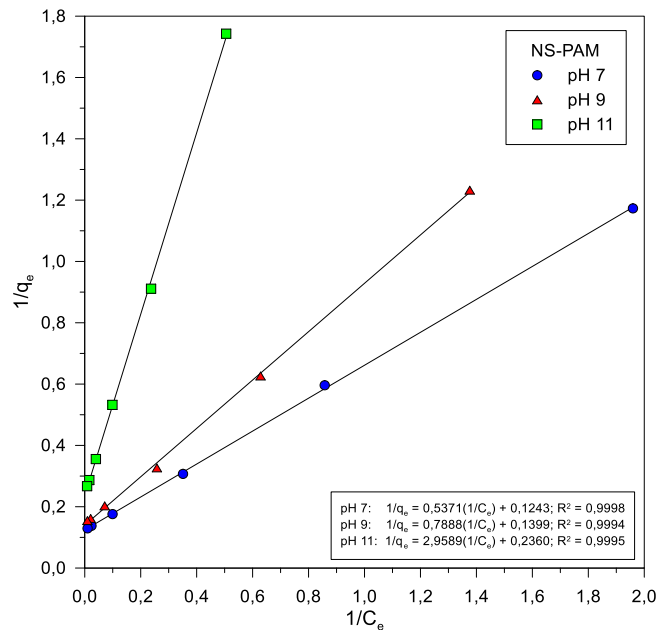


Figura 4.25: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre las partículas de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, 9 y 11.

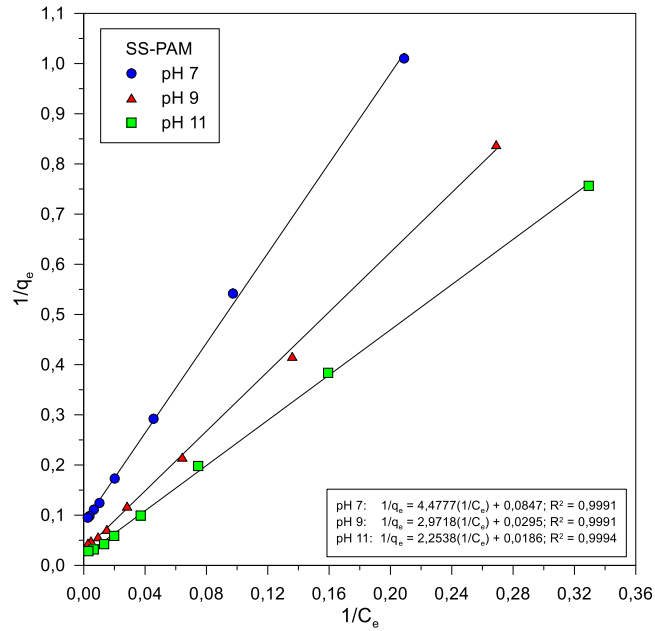


Figura 4.26: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre las partículas de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, 9 y 11.

Tabla 4.4: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de NS y SS-PAM sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, 9 y 11.

pH	NS PAM					SS PAM				
	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2
7	8,05	0,23	0,46	0,9998	0,0025	11,8	0,02	0,84	0,9991	0,0441
9	7,15	0,18	0,53	0,9994	0,0355	33,9	0,01	0,91	0,9991	0,8876
11	4,24	0,08	0,71	0,9995	0,0036	53,8	0,01	0,92	0,9994	1,0858

4.3.4 Adsorción de PAM sobre caolinita

La **Figura 4.27** exhibe la adsorción específica de NS-PAM sobre las partículas de caolinita en función de la concentración de equilibrio del floculante para distintos valores

de pH. Las isothermas indican que la adsorción de NS-PAM aumentó progresivamente con su concentración de equilibrio, sin alcanzar una meseta de saturación dentro del intervalo estudiado. Respecto al efecto del pH, se observa que la adsorción de NS-PAM sobre la caolinita aumentó con la alcalinidad del medio.

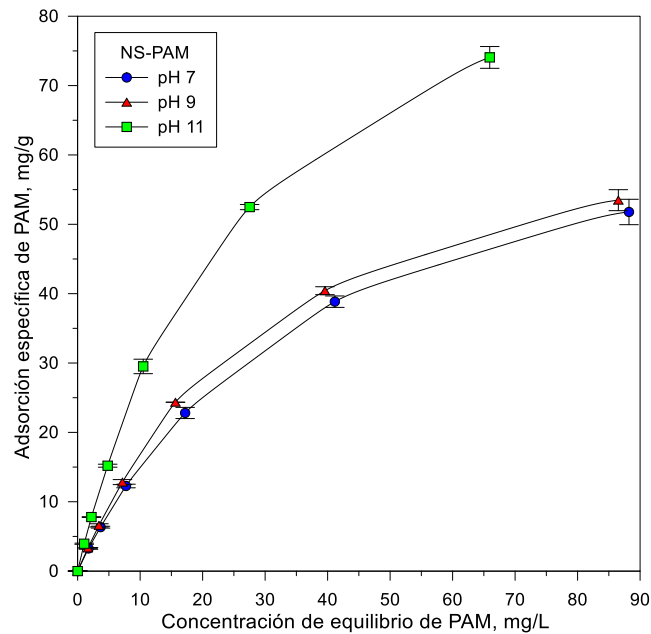


Figura 4.27: Adsorción específica de NS-PAM sobre la caolinita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.

En la **Figura 4.28** se muestran las curvas de adsorción específica de SS-PAM sobre las partículas de caolinita en función de la concentración de equilibrio del floculante y para los distintos valores de pH evaluados. Se observa un incremento continuo en la adsorción de SS-PAM con el aumento de su concentración de equilibrio, sin alcanzar una meseta de saturación incluso a las concentraciones más elevadas. En relación con el efecto del pH, los resultados indican que la adsorción de SS-PAM sobre la caolinita aumentó significativamente con la alcalinidad del sistema.

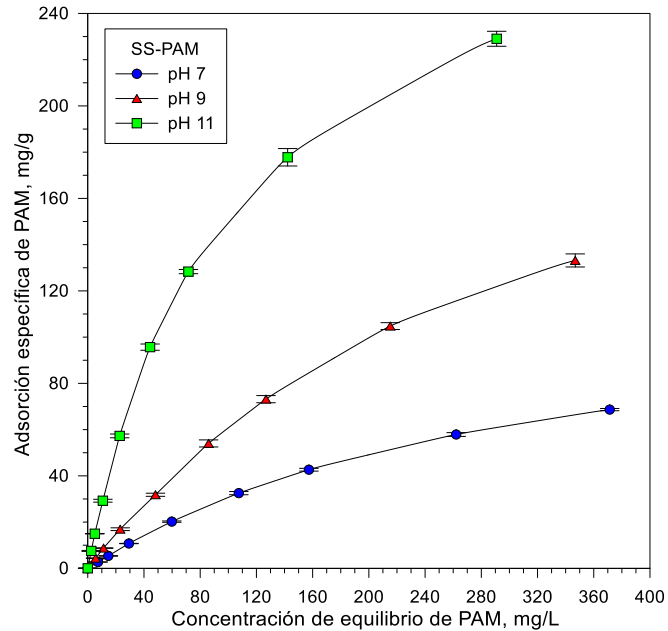


Figura 4.28: Adsorción específica de SS-PAM sobre la caolinita en función de la concentración de equilibrio del floculante a pH 7, 9 y 11.

Las isothermas de adsorción de Langmuir (1918) y Freundlich (1907) fueron ajustadas a los datos experimentales de adsorción de PAM sobre las partículas de caolinita, siendo el modelo de Langmuir el que mostró el mejor grado de ajuste en función de los valores obtenidos para R^2 y χ^2 . La **Figura 4.29** expone la forma linealizada de la isoterma de Langmuir para NS-PAM a pH 7, 9 y 11, mientras que en la **Figura 4.30** se exhiben los resultados correspondientes para SS-PAM. Por su parte, la **Tabla 4.5** compara las constantes del modelo y los coeficientes de ajuste alcanzados bajo cada condición experimental. Los elevados valores de R^2 junto con los bajos valores de χ^2 demostraron un excelente nivel de ajuste tanto para NS como para SS-PAM, lo que confirma que la isoterma de Langmuir representa adecuadamente el comportamiento de adsorción de ambos tipos de moléculas de PAM sobre la caolinita.

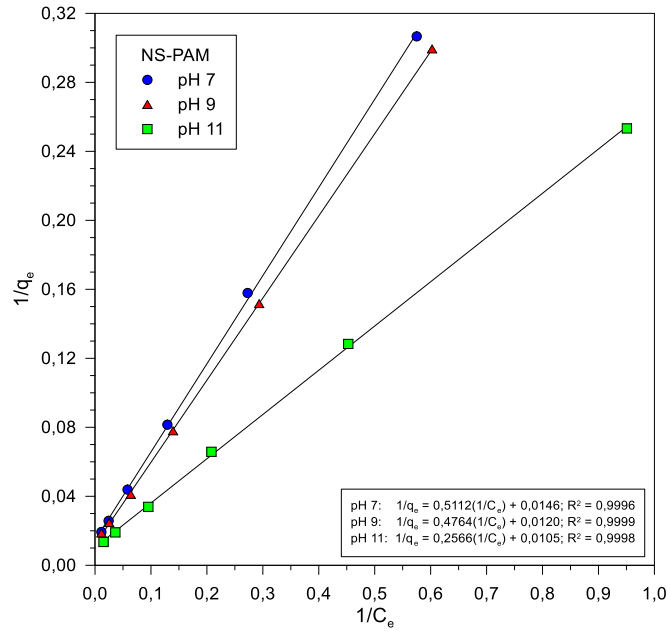


Figura 4.29: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre las partículas de caolinita a pH 7, 9 y 11.

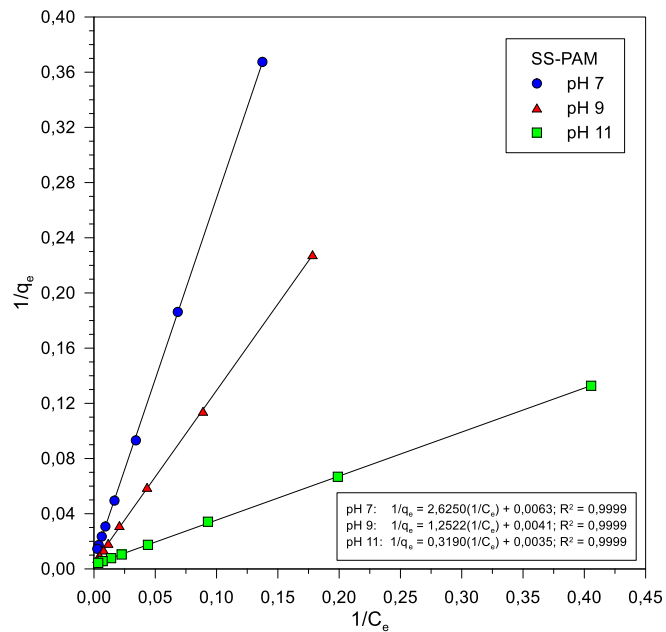


Figura 4.30: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre las partículas de caolinita a pH 7, 9 y 11.

Tabla 4.5: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de NS y SS-PAM sobre las partículas de caolinita a pH 7, 9 y 11.

pH	NS PAM					SS PAM				
	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2
7	68,5	0,029	0,88	0,9996	0,2523	158,7	0,002	0,98	0,9999	0,7278
9	83,3	0,025	0,89	0,9999	0,2921	243,9	0,003	0,97	0,9999	0,3507
11	95,2	0,041	0,83	0,9998	0,4263	285,7	0,011	0,90	0,9999	0,8172

4.3.5 Adsorción de PAX sobre calcopirita en presencia de PAM y caolinita

La **Figura 4.31** ilustra la adsorción específica de PAX sobre la mezcla de partículas de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de su concentración de equilibrio a pH 7, tanto en ausencia como en presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. Los datos revelan que la adsorción de PAX aumentó con la concentración de equilibrio, alcanzando una meseta de saturación superficial en torno a los 60 mg/L. Asimismo, los resultados indican que la presencia de PAM inhibió la adsorción del colector, siendo más notorio el efecto en presencia de NS-PAM. Esta disminución significativa es consistente con la fuerte interacción de las moléculas de NS-PAM con las partículas de calcopirita y con la mezcla calcopirita-caolinita reportadas a pH 7 (**Figuras 4.3 y 4.23**), lo que sugiere una competencia directa por los sitios activos disponibles en la superficie de la calcopirita.

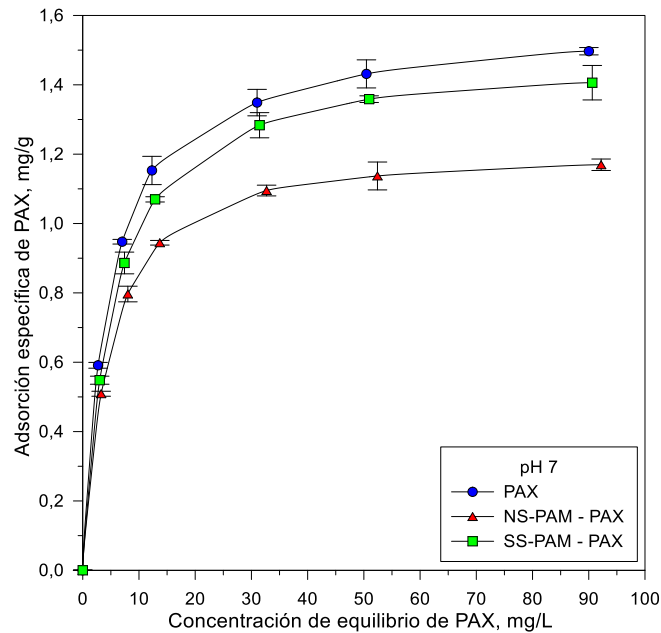


Figura 4.31: Adsorción específica de PAX sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) en función de su concentración de equilibrio a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Los resultados experimentales fueron ajustados utilizando las isothermas propuestas por Langmuir (1918) y Freundlich (1907) y, de acuerdo con los valores obtenidos para los diferentes coeficientes de ajuste, el modelo de Langmuir fue el que mejor representó los datos alcanzados. En la **Figura 4.32** se expone la forma linealizada de este modelo para la adsorción de PAX sobre la mezcla de partículas de calcopirita y caolinita a pH 7, en ausencia y en presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. Por otro lado, en la **Tabla 4.6** se resumen las constantes del modelo y los parámetros de ajuste para cada una de las condiciones experimentales evaluadas. Los altos valores de R^2 y los bajos valores de χ^2 confirmaron que el modelo de Langmuir describe con alta precisión el comportamiento de adsorción observado.

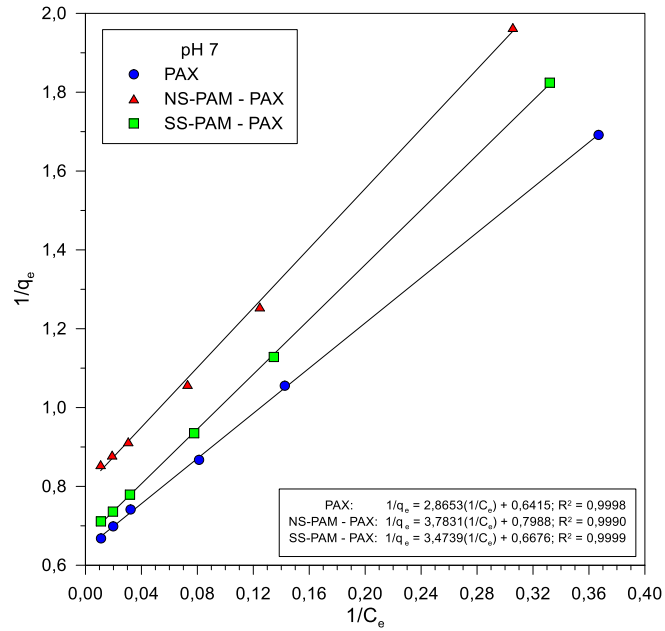


Figura 4.32: Ajuste lineal del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Tabla 4.6: Constantes y coeficientes de ajuste del modelo de Langmuir para la adsorción de PAX sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (15% p/p de arcilla) a pH 7, en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Reactivos	pH 7				
	q_m	K_L	R_L	R^2	χ^2
PAX	1,56	0,22	0,40	0,9998	0,0003
NS-PAM - PAX	1,25	0,21	0,42	0,9990	0,0008
SS-PAM - PAX	1,50	0,19	0,44	0,9999	0,0001

4.3.6 Movilidad electroforética

En la **Figura 4.33** se muestran las distribuciones de movilidad electroforética obtenidas a pH 7 para sistemas individuales de calcopirita y caolinita, así como para la mezcla de ambos minerales en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. Adicionalmente, la **Tabla 4.7** compara los valores promedio de movilidad electroforética y sus respectivas desviaciones estándar bajo cada condición experimental evaluada.

Se observa que la calcopirita presentó una distribución unimodal, mientras que la caolinita exhibió un perfil bimodal (*peaks* en -4,93 y -3,09 $\mu\text{m/s/V/cm}$). Al combinar ambos minerales en ausencia de PAM, la distribución resultante tendió a ser unimodal, con una disminución significativa en uno de los *peaks* característicos de la caolinita, lo que sugiere la existencia de interacciones entre las partículas de calcopirita y caolinita. Con la adición del floculante, la distribución de la mezcla se volvió más estrecha, especialmente en presencia de NS-PAM (desviación estándar de 0,26 frente a 0,58 $\mu\text{m/s/V/cm}$ sin PAM), lo que indica una mayor interacción entre ambos minerales, promovida por las moléculas de floculante en su forma no degradada. Estos resultados se correlacionan directamente con las tendencias descritas en las pruebas de microflotación (**Figura 4.21**) y en las mediciones de tiempo de inducción (**Figura 4.22**) realizadas con calcopirita en presencia de caolinita.

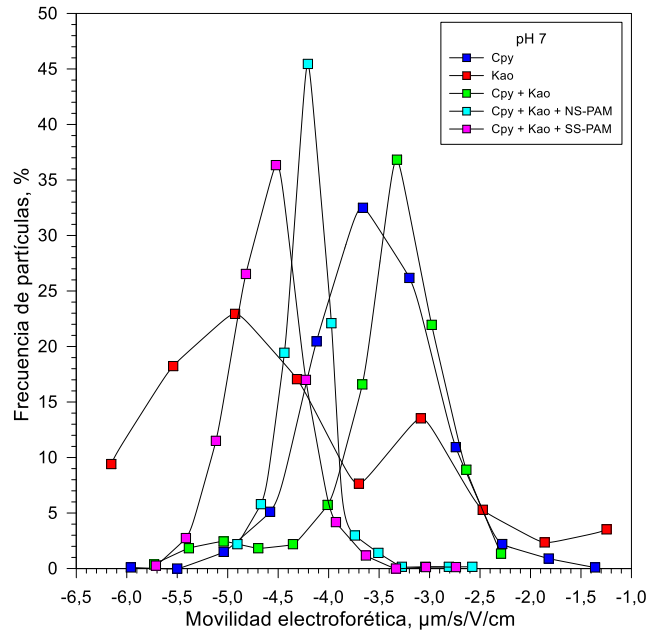


Figura 4.33: Distribuciones de movilidad electroforética a pH 7 para sistemas individuales de calcopirita (Cpy) y caolinita (Kao), así como para mezclas de ambos minerales (Cpy + Kao) en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Tabla 4.7: Valor promedio de las distribuciones de movilidad electroforética y de su desviación estándar para las distintas condiciones evaluadas a pH 7.

Condición evaluada	Movilidad electroforética promedio, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Desviación estándar, $\mu\text{m/s/V/cm}$
Calcopirita individual (Cpy)	-3,56	0,56
Caolinita individual (Kao)	-4,38	1,26
Mezcla calcopirita-caolinita (Cpy + Kao)	-3,40	0,58
Mezcla calcopirita-caolinita-NS-PAM (Cpy + Kao + NS-PAM)	-4,21	0,26
Mezcla calcopirita-caolinita-SS-PAM (Cpy + Kao + SS-PAM)	-4,61	0,35

La **Figura 4.34** presenta los resultados de movilidad electroforética conseguidos a pH 11 para calcopirita, caolinita y su mezcla, en ausencia y presencia de 7,5 mg/L de NS y SS-PAM. De forma complementaria, la **Tabla 4.8** resume los valores promedio de movilidad electroforética y sus respectivas desviaciones estándar.

Al igual que a pH 7, la calcopirita exhibió una distribución unimodal, mientras que la caolinita mantuvo su perfil bimodal (*peaks* en -5,74 y -2,77 $\mu\text{m/s/V/cm}$). Sin embargo, la mezcla de ambos minerales reflejó una distribución unimodal en todas las condiciones estudiadas, similar a la observada para la calcopirita individual, lo que sugiere que a pH 11 las interacciones entre las partículas de calcopirita y caolinita son más débiles que a pH 7. Asimismo, se puede advertir que las desviaciones estándar fueron muy similares para la mezcla en ausencia de PAM y con SS-PAM (0,58 vs 0,57 $\mu\text{m/s/V/cm}$), lo que confirma que, bajo estas condiciones, el floculante degradado no generó agregación adicional entre ambos minerales, explicando el menor efecto depresor del SS-PAM observado sobre la calcopirita en los ensayos de microflotación a pH 11 (**Figura 4.21f**).

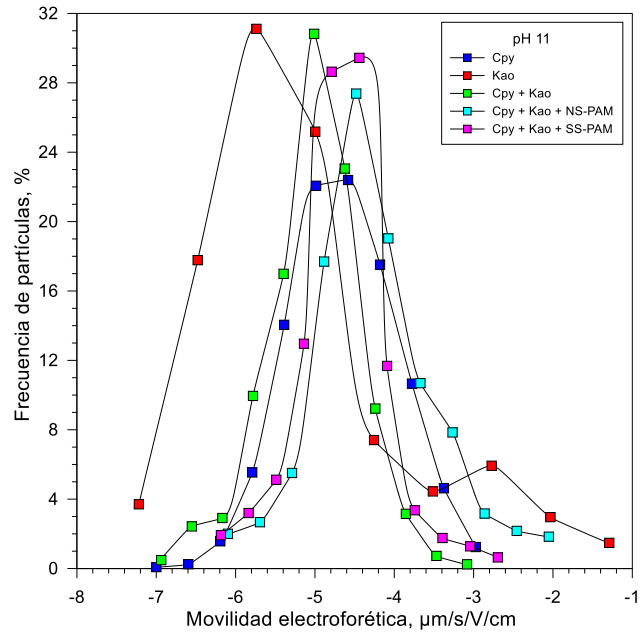


Figura 4.34: Distribuciones de movilidad electroforética a pH 11 para sistemas individuales de calcopirita (Cpy) y caolinita (Kao), así como para mezclas de ambos minerales (Cpy + Kao) en presencia de 0 y 7,5 mg/L de NS y SS-PAM.

Tabla 4.8: Valor promedio de las distribuciones de movilidad electroforética y de su desviación estándar para las distintas condiciones evaluadas a pH 11.

Condición evaluada	Movilidad electroforética promedio, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Desviación estándar, $\mu\text{m/s/V/cm}$
Calcopirita individual (Cpy)	-4,65	0,67
Caolinita individual (Kao)	-5,19	1,27
Mezcla calcopirita-caolinita (Cpy + Kao)	-5,02	0,58
Mezcla calcopirita-caolinita-NS-PAM (Cpy + Kao + NS-PAM)	-4,26	0,77
Mezcla calcopirita-caolinita-SS-PAM (Cpy + Kao + SS-PAM)	-4,65	0,57

CAPÍTULO 5: DISCUSIONES

5.1 Análisis del efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita

5.1.1 Comportamiento del sistema en presencia de PAX

Los ensayos de microflotación (**Figura 4.1**) demostraron que la presencia de PAM generó un fuerte efecto depresor sobre la flotación de calcopirita para todas las condiciones experimentales evaluadas empleando PAX como colector, lo que concuerda con los resultados reportados por Zhang et al. (2022) y por Jimenez et al. (2024). De este modo, estos hallazgos sugieren que la presencia residual de este floculante en el agua de proceso recirculada podría afectar significativamente la flotación de minerales de cobre.

Se estudió el efecto combinado de la degradación mecánica del polímero y de la alcalinidad de la pulpa, observándose que, a valores de pH entre 7 y 9, la depresión de la calcopirita fue inversamente proporcional al grado de degradación de la PAM. Por el contrario, a pH 11, esta tendencia se invirtió, mostrando una relación directa entre el nivel de degradación del reactivo y la depresión del mineral, lo cual es coherente con las observaciones de Zhang et al. (2022). Estos autores reportaron que este comportamiento puede explicarse por el hecho de que las moléculas degradadas se adsorben sobre la superficie de la calcopirita no solo de forma electrostática, sino también mediante la formación de complejos cobre-amonio (**Figura 2.38**), respaldando la hipótesis formulada previamente por Huang et al. (2014) (**Figura 2.33**). Respecto al efecto del pH, se encontró que en presencia de NS (**Figura 4.1a**) y MS-PAM (**Figura 4.1b**), el efecto depresor sobre la calcopirita fue inversamente proporcional a la alcalinidad del sistema. En cambio, en presencia de SS-PAM (**Figura 4.1c**), se observó una relación directamente proporcional entre la depresión del mineral y el pH. Esto implica que a valores de pH entre 7 y 9, las menores recuperaciones se registraron con NS y MS-PAM, mientras que a pH cercano a 11, las menores recuperaciones se obtuvieron en presencia de moléculas de SS-PAM.

Por otro lado, los resultados de tiempo de inducción (**Figura 4.2**) mostraron que la presencia de PAM afectó de manera significativa la interacción partícula-burbuja durante la flotación de calcopirita. En general, se observó un aumento progresivo del tiempo de inducción con el incremento de la concentración del polímero, independientemente del grado de degradación mecánica. El pH también resultó ser un factor crítico en el proceso: mientras que los tiempos de inducción disminuyeron con el aumento de la alcalinidad en presencia de NS (**Figura 4.2a**) y MS-PAM (**Figura 4.2b**), se registró un comportamiento totalmente opuesto para SS-PAM (**Figura 4.2c**), donde los mayores tiempos de inducción se alcanzaron a pH 11.

El tiempo de inducción se define como el tiempo promedio necesario para romper la película líquida que separa una partícula de una burbuja tras el contacto entre ambas, permitiendo así su adhesión (Yoon and Yordan, 1991). Por lo tanto, este parámetro puede interpretarse como una medida indirecta de la hidrofobicidad de las partículas y de su probabilidad de adherirse exitosamente a una burbuja. En consecuencia, existe una relación inversa entre el tiempo de inducción y la recuperación de un mineral. Esta correlación se confirma al comparar los resultados de microflotación (**Figura 4.1**) con los datos de tiempo de inducción (**Figura 4.2**), ya que las mayores recuperaciones se asociaron consistentemente con menores tiempos de inducción. De esta forma, este parámetro se valida como un indicador confiable de la hidrofobicidad superficial y de la eficiencia de adhesión partícula-burbuja, reforzando su utilidad para predecir la eficiencia del proceso de flotación bajo distintas condiciones fisicoquímicas. En este sentido, el aumento de los tiempos de inducción con la concentración de PAM indica una disminución de la hidrofobicidad superficial de la calcopirita inducida por la presencia del floculante.

Del mismo modo, los resultados señalan que, a pH constante, el aumento en el nivel de degradación mecánica del floculante provocó una disminución en el tiempo de inducción. En este contexto, Echeverry et al. (2021) propusieron que las moléculas degradadas de PAM (SS-PAM) pueden adsorberse fuertemente sobre superficies minerales como la

molibdenita sin cubrir completamente las zonas hidrofóbicas, a diferencia de las cadenas completas de PAM (NS-PAM), las cuales se adsorben en sitios específicos y afectan negativamente la exposición de áreas hidrofóbicas. Este mecanismo podría explicar el aumento relativo de la hidrofobicidad de la calcopirita en presencia de SS-PAM.

Las isotermas de adsorción de NS-PAM (**Figura 4.3**) y SS-PAM (**Figura 4.4**) sobre la calcopirita revelaron tendencias opuestas, ya que la magnitud de la adsorción de NS-PAM disminuyó con el aumento del pH, mientras que la adsorción de SS-PAM incrementó con la alcalinidad del sistema. Esta diferencia se correlaciona con lo observado en los experimentos de microflotación (**Figura 4.1**) y de tiempo de inducción (**Figura 4.2**), donde una mayor adsorción del polímero sobre la superficie de calcopirita se asoció con tiempos de inducción más altos y con menores recuperaciones de mineral.

La magnitud de la adsorción del floculante sobre las partículas minerales está determinada por el equilibrio entre las fuerzas atractivas y repulsivas que actúan entre la superficie de la calcopirita y las moléculas de PAM. Las interacciones repulsivas provienen principalmente de las fuerzas electrostáticas entre las cadenas aniónicas del polímero y la superficie cargada negativamente de la calcopirita. Por su parte, las fuerzas atractivas se originan por la interacción del floculante con los hidróxidos de cobre y hierro presentes en la superficie de las partículas, los cuales crean sitios de adsorción químicamente activos para las moléculas de PAM (Echeverry et al., 2021; Jimenez et al., 2024). En este contexto, es ampliamente conocido que las superficies de los sulfuros de cobre finamente molidos, como la calcopirita, presentan regiones hidrofóbicas compuestas por especies ricas en azufre, así como zonas hidrofílicas formadas por dichos compuestos hidroxilados (Chander, 1988; Gardner and Woods, 1979; Güler et al., 2005; Hu et al., 2009; Pang and Chander, 1990; Urbano et al., 2016).

La flotabilidad de estos minerales depende del predominio relativo de las zonas hidrofóbicas por sobre las hidrofílicas. En medios altamente alcalinos, la superficie de las partículas de calcopirita tiende a volverse más hidrofílica, lo que promueve la formación

de nuevos sitios activos para la adsorción de las moléculas de floculante. Además, debe considerarse la naturaleza aniónica y carboxilada de la PAM empleada en este estudio. En este sentido, para que una molécula de PAM (NS o SS) se adsorba sobre la calcopirita, debe superar las fuerzas repulsivas generadas entre su estructura aniónica y las regiones cargadas negativamente en la superficie del mineral. Sin embargo, a valores elevados de pH, la presencia de los grupos carboxilato intensifica el carácter aniónico del floculante, aumentando la repulsión electrostática global del sistema. Esto podría explicar la disminución de la adsorción de NS-PAM sobre la calcopirita a medida que se incrementa el pH (**Figura 4.3**), ya que la ionización de los grupos carboxilato del floculante supera las interacciones atractivas entre la PAM y la superficie del mineral. De esta manera, una menor adsorción de PAM se traduce en tiempos de inducción más cortos y en mayores valores de recuperación.

Por el contrario, los datos de adsorción de SS-PAM sobre la calcopirita (**Figura 4.4**) indicaron un aumento en la adsorción con el incremento del pH. Para explicar esta tendencia, es importante considerar que el número de colisiones entre las partículas y las moléculas de PAM es proporcional a la cantidad de especies presentes en solución (Attia, 1992). En consecuencia, el mayor número de fragmentos poliméricos generados por la degradación mecánica incrementa la frecuencia de colisión entre las moléculas de SS-PAM y las partículas de calcopirita, lo que conduce a una mayor adsorción. De esta manera, el aumento del pH genera más sitios activos en la superficie del mineral y, simultáneamente, la mayor cantidad de moléculas de SS-PAM favorece las interacciones entre el floculante y las partículas minerales, superando la naturaleza aniónica del sistema y potenciando la adsorción del polímero.

El ajuste de los datos experimentales a los modelos de isoterma de adsorción reveló que, en términos generales y considerando tanto los coeficientes de determinación (R^2) como los valores de chi cuadrado (χ^2), la adsorción específica de PAM bajo todas las condiciones evaluadas se describió con mayor precisión mediante el modelo de Langmuir, en comparación con el de Freundlich. Este modelo indica que cada sitio activo es ocupado

por una única molécula de adsorbato, sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y sin evidencia de procesos de desorción. En equilibrio termodinámico, la tasa de adsorción es equivalente a la de desorción, lo que implica que el proceso ocurre en forma de monocapa sobre superficies homogéneas (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Chen et al., 2022; Langmuir, 1918). En cuanto a la forma de las curvas, la isoterma de Langmuir presenta un crecimiento monótono y cóncavo hacia abajo, con comportamiento aproximadamente lineal a bajas concentraciones y tendencia a una meseta de saturación a concentraciones elevadas (Butt et al., 2013; Chung et al., 2015), lo que coincide con los resultados obtenidos en las pruebas de adsorción de PAM (**Figuras 4.3 y 4.4**). Adicionalmente, a partir de las constantes derivadas del modelo (**Tabla 4.1**), se puede establecer que para NS-PAM, tanto la capacidad máxima de adsorción predicha por el modelo (q_m) como la constante de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente (K_L) permitieron describir con precisión los datos experimentales, mientras que el factor de separación (R_L) confirmó que el proceso resulta favorable en todo el rango de pH evaluado. En el caso de SS-PAM, q_m también representó adecuadamente los datos experimentales, alcanzando su valor máximo a pH 11. Por su parte, los valores de R_L ratificaron la naturaleza favorable del proceso de adsorción, aunque reflejaron una tendencia más lineal en comparación con los resultados obtenidos en presencia de NS-PAM. Un valor más alto de K_L demuestra mayor afinidad adsorbato-adsorbente (Chung et al., 2015) y que la naturaleza de la adsorción en el modelo de Langmuir puede clasificarse a partir del parámetro R_L como un proceso lineal ($R_L = 1$), irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$) o desfavorable ($R_L > 1$) (Weber and Chakravorti, 1974).

De manera complementaria, las isotermas de adsorción de PAX sobre las partículas de calcopirita a pH 7 (**Figura 4.7**) evidenciaron que la presencia de PAM afectó negativamente la interacción del colector con la superficie mineral. Dentro de las condiciones evaluadas, la mayor interferencia en la adsorción de PAX se produjo en presencia del polímero en su forma no degradada (NS-PAM). Los resultados obtenidos a pH 11 (**Figura 4.8**) mostraron que el efecto inhibitorio de SS-PAM fue más pronunciado

que el de NS-PAM. Esta tendencia se correlaciona directamente con los elevados niveles de adsorción de SS-PAM observados a pH 11 (**Figura 4.4**). Por otro lado, al comparar la adsorción de PAX en el punto de saturación a los distintos valores de pH para cada condición, se observó una tendencia decreciente con la alcalinidad: a medida que el pH aumentó, la adsorción del colector sobre la calcopirita disminuyó de forma sistemática, alcanzando su valor mínimo a pH 11. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Mustafa et al. (2004a), quienes atribuyeron este fenómeno a la alteración superficial de las partículas provocada por el incremento del pH de la pulpa. El ajuste de los datos experimentales a las distintas isothermas de adsorción demostró que el modelo de Langmuir era el más adecuado para representar la interacción entre el PAX y la calcopirita en presencia de PAM debido a que presentó valores de R^2 más altos y de χ^2 más bajos para todas las condiciones evaluadas, superando al modelo de Freundlich. Además, las constantes del modelo (**Tabla 4.2**) indicaron que tanto la capacidad máxima de adsorción como la afinidad del colector hacia la superficie de la calcopirita concuerdan con los datos experimentales, lo que confirmó que el proceso de adsorción era favorable bajo todas las condiciones evaluadas.

Por su parte, los voltamperogramas registrados a pH 7 (**Figura 4.11**) y 11 (**Figura 4.12**) mostraron que la presencia de NS y SS-PAM disminuyó la intensidad de corriente en la región O_1 , independientemente de la alcalinidad del sistema. Investigaciones previas han relacionado la magnitud de los *peaks* en esta región con la adsorción y posterior oxidación del colector PAX sobre la superficie de la calcopirita, dando lugar a la formación de dixantógeno (X_2), conforme a la reacción descrita en la **Ecuación 2.8** (Chander, 1988; Hu et al., 2009; Moreno-Medrano et al., 2013; Roos et al., 1990; Urbano et al., 2016). Además, a los valores de potencial considerados en este estudio, la calcopirita experimenta un proceso de oxidación superficial que conduce a la formación de CuS (Gardner and Woods, 1979; Güler et al., 2005; Hu et al., 2009; Hwang et al., 2024; Pang and Chander, 1990; Urbano et al., 2016). Este compuesto reacciona con el PAX previamente adsorbido, generando xantato de cobre (CuX) de acuerdo con la **Ecuación 2.7** (Chander, 1988; Hwang et al., 2024; Roos et al., 1990; Urbano et al., 2016).

Asimismo, los voltamperogramas a pH 7 (**Figura 4.11**) indicaron que la presencia de NS-PAM produjo la mayor disminución en la intensidad de corriente que las SS-PAM, lo que se correlaciona con una mayor densidad de adsorción. En cambio, a pH 11 (**Figura 4.12**), la reducción más significativa en la intensidad de corriente se observó en presencia de SS-PAM, lo cual también refleja su mayor grado de adsorción en comparación con NS-PAM (**Figuras 4.3 y 4.4**). Estos resultados confirman que la adsorción de PAM, tanto en su forma NS como SS, afecta los fenómenos electroquímicos asociados a la hidrofobización de la calcopirita inducida por el PAX. Esto concuerda con la marcada reducción en la adsorción del colector cuando la superficie mineral se encontraba recubierta con PAM. Además, estos resultados sugieren que las moléculas de floculante no solo forman un recubrimiento sobre la superficie de las partículas de calcopirita, reduciendo su hidrofobicidad, sino que también pueden generar una barrera estérica que inhibe la adsorción posterior del colector (Chang et al., 2021; Huang et al., 2014). De esta manera, estos hallazgos en conjunto permiten explicar de forma consistente el comportamiento observado en los ensayos de microflotación del mineral.

La **Figura 5.1** ilustra los mecanismos propuestos para la interacción entre la calcopirita y las moléculas de PAM y PAX bajo las distintas condiciones fisicoquímicas evaluadas. Se puede establecer que la PAM altera las propiedades superficiales de la calcopirita mediante la formación de un recubrimiento que reduce su hidrofobicidad y crea una barrera estérica, inhibiendo así la adsorción del colector PAX. Este efecto es dependiente del pH y varía según la conformación molecular del polímero. A valores de pH entre 7 y 9, las moléculas de NS y MS-PAM presentan una mayor adsorción, resultando en una mayor depresión de calcopirita, mientras que a pH 11, las moléculas de SS-PAM exhiben una adsorción más fuerte debido a la mayor cantidad de sitios hidroxilados y a la fragmentación del polímero. La naturaleza aniónica de la PAM genera fuerzas de repulsión con la superficie mineral, compensadas por la atracción hacia los sitios activos superficiales que contienen hidróxidos metálicos. Por otro lado, el incremento en el tiempo de inducción con la concentración de PAM indica una menor adhesión partícula-burbuja. Adicionalmente, los datos obtenidos en las voltamperometrías cíclicas confirman que la

presencia de PAM disminuye la oxidación de PAX en la superficie de la calcopirita, reflejando una menor adsorción del colector. En conjunto, estos resultados evidencian que la PAM afecta negativamente la flotación de calcopirita al modificar la química superficial de sus partículas, reduciendo su hidrofobicidad y la eficiencia en la formación de agregados partícula-burbuja.

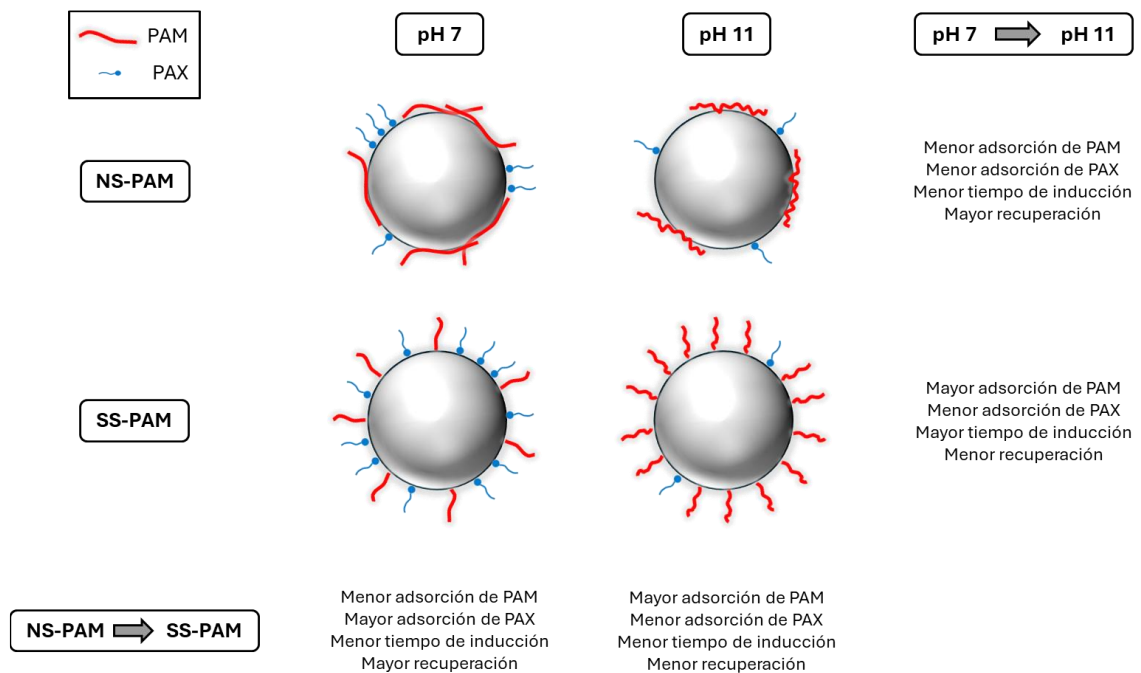


Figura 5.1: Mecanismos propuestos para la interacción entre las partículas de calcopirita y las moléculas de PAM y PAX bajo distintas condiciones fisicoquímicas.

5.1.2 Comportamiento del sistema en presencia de IPETC

Los ensayos de microflotación realizados con IPETC como colector (**Figuras 4.13 y 4.14**) mostraron que la presencia de PAM provocó un marcado efecto depresor sobre la flotación de calcopirita en todas las condiciones experimentales evaluadas. Este comportamiento fue similar al observado con PAX, aunque se evidenciaron algunas diferencias respecto a la influencia del pH y el estado de degradación mecánica del polímero. Estos resultados refuerzan la hipótesis de que la presencia residual de floculantes en el agua de proceso

recirculada puede afectar significativamente la recuperación de minerales sulfurados de cobre, independientemente del tipo de colector utilizado. Se analizó el efecto conjunto de la degradación mecánica del polímero y la alcalinidad de la pulpa, observándose que la depresión de calcopirita fue inversamente proporcional al grado de degradación de las moléculas de PAM, para cualquier valor de pH. En consecuencia, las mayores recuperaciones se obtuvieron en presencia de SS-PAM para todas las condiciones de pH examinadas. Por su parte, respecto a la influencia de la alcalinidad del sistema, también se evidenció una relación inversa entre el valor del pH y el efecto depresor del floculante, registrándose las máximas recuperaciones a pH 11 tanto para NS como para SS-PAM.

Las mediciones del tiempo de inducción, realizadas en ausencia de colector debido a limitaciones experimentales, fueron discutidas previamente en el contexto del PAX (**Figura 4.2**) y confirmaron que la PAM afecta significativamente en la interacción partícula-burbuja. Se observó un incremento progresivo en los tiempos de inducción con el aumento de la concentración del polímero, independientemente de su grado de degradación. Además, el pH tuvo un efecto diferenciado: en presencia de NS-PAM (**Figura 4.2a**), el tiempo de inducción disminuyó con el aumento de la alcalinidad, mientras que con SS-PAM (**Figura 4.2c**) se observó el comportamiento opuesto, registrándose los mayores valores a pH 11. El tiempo de inducción es un parámetro ampliamente reconocido como indicador de la hidrofobicidad superficial, mostrando típicamente una relación inversa con la recuperación de un mineral. Esta correlación se corroboró al comparar los resultados de microflotación obtenidos con IPETC como colector (**Figuras 4.13 y 4.14**) con los valores de tiempo de inducción (**Figura 4.2**), donde las mayores recuperaciones coincidieron con los menores tiempos de inducción.

Por su parte, las isotermas de adsorción de NS-PAM (**Figura 4.3**) y SS-PAM (**Figura 4.4**) igualmente evidenciaron tendencias opuestas entre ambos tipos de moléculas de floculante. En el caso de NS-PAM, la adsorción sobre la calcopirita disminuyó con el aumento del pH, lo que se relaciona con una menor cobertura superficial, una reducción del tiempo de inducción (**Figura 4.2a**) y un incremento en la recuperación del mineral

(Figura 4.13). Por el contrario, en presencia de SS-PAM se observó un aumento de la adsorción específica al incrementar la alcalinidad, lo que se tradujo en mayores tiempos de inducción (Figura 4.2c). No obstante, también se registró una mejora en la recuperación de calcopirita (Figura 4.14), lo que sugiere la participación de un mecanismo adicional que contrarresta el efecto depresor asociado a la mayor adsorción de floculante. El análisis de este mecanismo se presenta más adelante en la discusión.

Complementariamente, las isothermas de adsorción de IPETC a pH 7 (Figura 4.15) y a pH 11 (Figura 4.16) indicaron que la presencia de PAM disminuyó la interacción del colector con la superficie de la calcopirita, siendo este efecto más pronunciado para NS-PAM. Esta tendencia se alinea con los resultados conseguidos en las pruebas de microflotación, en los cuales, para un mismo valor de pH, se obtuvieron menores recuperaciones en presencia de NS-PAM en comparación con SS-PAM (Figuras 4.13 y 4.14). Al comparar los resultados entre pH 7 y 11, se identificó una relación directamente proporcional entre el pH y la magnitud de la adsorción, observándose un aumento sistemático de la adsorción de IPETC sobre calcopirita a mayor alcalinidad. Estos resultados concuerdan con lo reportado previamente por Leppinen et al. (1988). Por otro lado, el análisis del ajuste de los datos experimentales a los distintos modelos de adsorción reveló que la isoterma de Langmuir representó adecuadamente la interacción entre el IPETC y la calcopirita en presencia de PAM. Las constantes obtenidas (Tabla 4.3) indicaron que tanto la capacidad máxima de adsorción como la afinidad del colector por la superficie del mineral fueron consistentes con los resultados experimentales, lo cual confirma que el proceso de adsorción fue favorable en todas las condiciones evaluadas.

Los voltamperogramas cíclicos registrados a pH 7 (Figura 4.19) y a pH 11 (Figura 4.20) evidenciaron que la presencia de NS y SS-PAM redujo la intensidad de corriente en la región O_2 , independientemente de la alcalinidad del sistema. A pH 7, el efecto de la degradación mecánica del floculante fue más evidente, dado que la presencia de NS-PAM provocó una disminución significativa en la intensidad de corriente respecto a la condición con solo IPETC, mientras que SS-PAM tuvo un impacto menos pronunciado. Esta

tendencia concuerda con los datos de adsorción del colector en presencia del floculante (**Figura 4.15**) y con la mayor adsorción de NS-PAM sobre calcopirita observada a este valor de pH (**Figura 4.3**). En contraste, a pH 11 no se observó un *peak* de corriente definido en la región O_2 . Sin embargo, la intensidad de corriente fue consistentemente menor en presencia de PAM en comparación con IPETC solo, lo que sugiere un efecto inhibitor del floculante sobre la adsorción del colector en condiciones alcalinas. De esta manera, los voltamperogramas cíclicos confirmaron que la presencia de PAM reduce la interacción entre el IPETC y la calcopirita, reflejando una menor adsorción del colector en los sistemas que contienen moléculas de floculante.

A diferencia del PAX, el IPETC no presenta *peaks* redox característicos en las voltamperometrías cíclicas que puedan atribuirse directamente a su adsorción sobre la calcopirita (Fairthorne et al., 1997). Su interacción con la superficie mineral se explica principalmente por un proceso de quimisorción sobre los sitios de cobre superficiales, especialmente en condiciones neutras o ligeramente alcalinas, según lo descrito en la **Ecuación 2.9**. Este mecanismo no involucra una oxidación electroquímica directa, sino una transferencia electrónica asociada a la formación del complejo *CuIPETC* (Ackerman et al., 1984; Bogdanov et al., 1976; Buckley et al., 2014; Leppinen et al., 1988). Por lo tanto, el *peak* observado en la región O_2 podría vincularse a dicho proceso de interacción superficial. En este sentido, tanto NS como SS-PAM tienen la capacidad de bloquear los sitios activos sobre la superficie de la calcopirita, limitando la formación del complejo *CuIPETC* y disminuyendo consecuentemente la intensidad de la señal anódica. A pH 7, NS-PAM genera la mayor atenuación de dicho *peak*, lo que sugiere una mayor cobertura superficial respecto a SS-PAM. En condiciones más alcalinas (pH 11), los voltamperogramas muestran una disminución general de la actividad electroquímica, sin la aparición de *peaks* anódicos bien definidos como los registrados a pH 7. Esto puede atribuirse a la formación de especies pasivantes, como hidróxidos metálicos, que reducen la reactividad superficial del mineral (Mustafa et al., 2004a). Además, dado que el IPETC no se oxida electroquímicamente de forma directa, su señal redox se vuelve aún menos perceptible en medios altamente alcalinos. En este contexto, la presencia de NS y SS-

PAM disminuyó adicionalmente la intensidad del *peak* asociado a la formación del complejo *CuIPETC*, ejerciendo un efecto inhibitor similar para ambos tipos de PAM. Estos resultados sugieren que las moléculas de floculante no solo modifican la hidrofobicidad de la superficie mineral mediante su adsorción, sino que también generan una barrera estérica que dificulta la posterior adsorción de ambos colectores evaluados (Chang et al., 2021; Huang et al., 2014).

La **Figura 5.2** exhibe los mecanismos propuestos para las interacciones entre calcopirita, PAM e IPETC bajo las diversas condiciones fisicoquímicas estudiadas. En presencia de NS-PAM, el aumento del pH disminuyó la adsorción del floculante sobre la superficie de las partículas minerales, lo cual permitió una mayor adsorción de IPETC y redujo los tiempos de inducción, dando como resultado una mayor recuperación de calcopirita. Por otro lado, para SS-PAM, el aumento del pH condujo a una mayor densidad de adsorción del floculante, incrementando los tiempos de inducción de las partículas de calcopirita. No obstante, su recuperación también aumentó bajo estas condiciones, sugiriendo la existencia de factores adicionales que favorecen el proceso de flotación. Este comportamiento podría ser explicado tanto por la mayor adsorción de IPETC observada a pH 11, la cual tendría un efecto preponderante sobre la recuperación de calcopirita, así como también por el menor recubrimiento superficial generado por las moléculas de PAM degradadas (Echeverry et al., 2021).

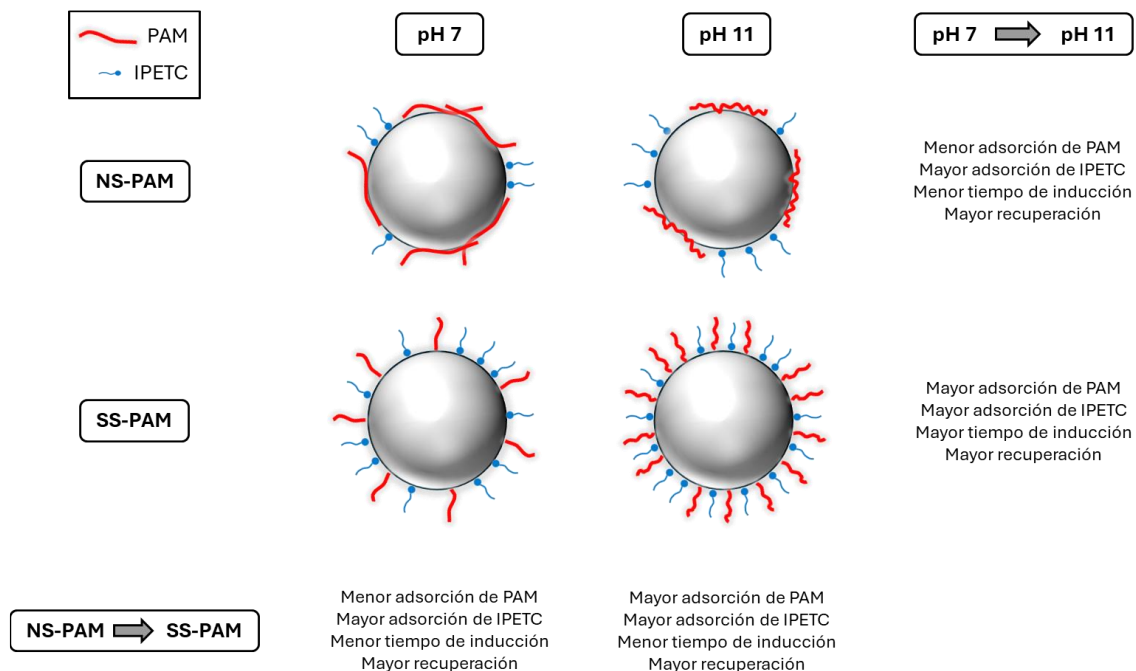


Figura 5.2: Mecanismos propuestos para la interacción entre las partículas de calcopirita y las moléculas de PAM e IPETC bajo distintas condiciones fisicoquímicas.

5.2 Análisis del efecto de la PAM y su nivel de degradación mecánica en la flotación de calcopirita en presencia de caolinita

Las interacciones entre calcopirita-PAM, calcopirita-caolinita y caolinita-PAM en el proceso de flotación han sido ampliamente estudiadas por diversos autores (Chimonyo and Peng, 2022; Graveling et al., 1997; Huang et al., 2014; Jimenez et al., 2024; Lee et al., 1991; Li et al., 2018; Mpofu et al., 2004; Nabzar et al., 1984; Nabzar and Pefferkorn, 1985; Nasser and James, 2006; Ramirez et al., 2018; Ramirez-Madrid et al., 2024; Rath et al., 2001; Ren et al., 2020; Uribe et al., 2016, 2017; Xia et al., 2021; Zhang et al., 2022). En particular, el impacto de una PAM aniónica carboxilatada (DA = 8,15%) sobre la flotación de calcopirita utilizando PAX como colector fue evaluado en la sección 4.1, considerando distintas condiciones de pH, concentraciones del floculante y niveles de degradación mecánica de las moléculas del polímero. Los resultados demostraron que la

presencia de PAM ejerció un marcado efecto depresor en la flotación de calcopirita, el cual se explicó principalmente por la adsorción de las moléculas de floculante sobre las partículas del mineral, formando un recubrimiento superficial hidrofílico. Esta capa no solo aumentó los tiempos de inducción, sino que también actuó como una barrera estérica que dificulta las reacciones electroquímicas entre el colector y la superficie de la calcopirita. En este sentido, la **Figura 4.31** respaldó estos hallazgos, mostrando que la adsorción de PAX también se redujo considerablemente en presencia de PAM en el sistema calcopirita-caolinita.

Por otra parte, el efecto depresor de la caolinita sobre la flotación de calcopirita ha sido examinado de manera exhaustiva en la literatura y se han propuesto diferentes mecanismos para explicar este comportamiento (Chimonyo and Peng, 2022; Li et al., 2018; Ramirez et al., 2018, 2020; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2016, 2017). Entre los principales fenómenos identificados se encuentran: la elevada concentración de partículas ultrafinas en la pulpa (Farrokhpay et al., 2016; Ramirez et al., 2018; Ran et al., 2019; Uribe et al., 2016), los cambios en la reología del sistema (Forbes et al., 2014; Ndlovu et al., 2011), la heterocoagulación o *slime coating* de las partículas de caolinita sobre la superficie del mineral valioso (Forbes et al., 2014; Gungoren et al., 2020; Li et al., 2020, 2018; Peng and Zhao, 2011; Ramirez et al., 2018; Uribe et al., 2016, 2017; Yu et al., 2017; Zhao and Peng, 2012), la adhesión de partículas de arcilla a las burbujas de aire (Bakker et al., 2009; Tao, 2005; Uribe et al., 2016) y el arrastre mecánico o *entrainment* (Chen and Peng, 2018; Liu and Peng, 2014, 2022; Zhang et al., 2015).

Las interacciones entre las PAMs y la caolinita también han sido documentadas por diferentes investigadores, quienes han reportado consistentemente que las moléculas del floculante interactúan con la arcilla principalmente a través de puentes de hidrógeno y fuerzas electrostáticas en los bordes de las partículas de caolinita (Chimonyo and Peng, 2022; Graveling et al., 1997; Lee et al., 1991; Mpofu et al., 2004; Nabzar et al., 1984; Nabzar and Pefferkorn, 1985; Nasser and James, 2006; Ren et al., 2020; Xia et al., 2021). No obstante, aunque se han evaluado por separado las interacciones de la calcopirita, la

PAM y la caolinita, aún no se ha determinado si la presencia de PAM favorece la agregación entre la calcopirita y la caolinita, intensificando así la depresión del sulfuro de cobre durante la flotación. Con el objetivo de abordar esta interrogante, en la sección 4.3 se estudió el efecto de la PAM aniónica carboxilatada (DA = 8,15%) sobre el proceso de flotación de calcopirita en presencia de caolinita, utilizando PAX como colector.

Los resultados presentados en las **Figuras 4.21a, b y c** mostraron que, en ausencia de NS-PAM, la recuperación de calcopirita disminuyó debido a la presencia de caolinita. Esta acción depresora de la caolinita sobre la calcopirita ha sido previamente atribuida a la heterocoagulación entre ambos minerales, fenómeno conocido como *slime coating* (Ramirez et al., 2018, 2020; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2016, 2017). En presencia del floculante, los datos experimentales indicaron que la recuperación del mineral se veía negativamente afectada tanto en presencia como en ausencia de caolinita. Además, se observó que el efecto depresor de la caolinita sobre la calcopirita fue más marcado en presencia de NS-PAM, evidenciándose en diferencias más notorias en la recuperación respecto al caso sin floculante. Estos hallazgos sugieren que el efecto depresor de la caolinita sobre la flotación de calcopirita se ve potenciado por la presencia de NS-PAM, lo cual puede correlacionarse con una agregación adicional de ambos minerales en presencia del polímero.

La hipótesis de que las moléculas de NS-PAM inducen una agregación extra entre la calcopirita y la caolinita está respaldada por las mediciones de tiempo de inducción (**Figuras 4.22a, b y c**), los cuales evidenciaron un incremento progresivo en la diferencia de este parámetro entre los ensayos con y sin caolinita a medida que aumentó la concentración del floculante. Asimismo, las isotermas de adsorción reportadas en la **Figura 4.27** indicaron que las densidades de adsorción de NS-PAM sobre las partículas de caolinita fueron considerablemente mayores que las observadas sobre la calcopirita (**Figura 4.3**) y sobre la mezcla (**Figura 4.23**), lo que podría favorecer la interacción entre las partículas de ambos minerales. Los datos de movilidad electroforética (**Figuras 4.33 y 4.34**) refuerzan esta interpretación, revelando que hubo una mayor interacción entre la

calcopirita y la caolinita en presencia de NS-PAM, especialmente a pH 7. Bajo estas condiciones, la calcopirita presenta una distribución unimodal, mientras que la caolinita exhibe un perfil bimodal con *peaks* en -4,93 y -3,09 $\mu\text{m/s/V/cm}$. Al combinar ambos minerales en ausencia de PAM, la distribución resultó unimodal y se observó una atenuación marcada de uno de los *peaks* característicos de la caolinita, lo que sugiere interacciones calcopirita-caolinita (Forbes et al., 2014; Gungoren et al., 2020; Li et al., 2020, 2018; Peng and Zhao, 2011; Ramirez et al., 2018; Uribe et al., 2016, 2017; Yu et al., 2017; Zhao and Peng, 2012). Con la adición de NS-PAM, el histograma de la mezcla se estrechó significativamente (desviación estándar 0,26 frente a 0,58 $\mu\text{m/s/V/cm}$ sin PAM), indicando un mayor acoplamiento electrocinético entre las partículas y una población más homogénea, en coherencia con una interacción polímero-superficie que favorece la heterocoagulación entre ambos minerales (Xu et al., 2003).

En conjunto, los resultados obtenidos demostraron que el efecto depresor combinado de las moléculas de NS-PAM y las partículas de caolinita sobre la flotación de calcopirita fue más severo que el provocado por cada uno de estos agentes por separado. Esta conclusión tiene implicancias tecnológicas significativas para la industria minera, ya que señala que los efectos negativos asociados a los minerales de arcilla en la flotación podrían verse intensificados por la presencia de floculantes residuales en aguas de proceso recirculadas.

Por otro lado, resulta fundamental analizar el papel del pH en las interacciones entre los tres componentes que forman parte del sistema, es decir, calcopirita, caolinita y PAM. En las **Figuras 4.21a, b y c** se apreció que la flotación de calcopirita fue depresada por las partículas de caolinita, tanto en ausencia como en presencia de NS-PAM, y que este efecto disminuyó a valores de pH más altos. En este contexto, comprender cómo el pH influye en las propiedades superficiales de estos componentes es clave para interpretar su comportamiento. Estudios previos han demostrado que el potencial zeta de la calcopirita se vuelve progresivamente más negativo con la alcalinidad del sistema (Jimenez et al., 2024), lo que se atribuye a una mayor adsorción de iones hidroxilo sobre la superficie del mineral, incrementando su carga negativa y alterando las interacciones electrostáticas con

la caolinita y las moléculas de NS-PAM. Como resultado de este potencial zeta más negativo a pH elevados se intensifican las fuerzas repulsivas del sistema, afectando así la estabilidad de los agregados de partículas y la eficiencia del proceso de flotación.

La caolinita es un mineral arcilloso comúnmente asociado a minerales sulfurados de cobre, particularmente en depósitos tipo pórfido (Chimonyo and Peng, 2022; Kelm et al., 2013; Ramirez et al., 2018; Ramirez-Madrid et al., 2024; Uribe et al., 2017). Se ha documentado que la caolinita posee dos tipos de superficies distintas formadas durante su fractura: las caras basales tipo sílice, que permanecen cargadas negativamente en un amplio rango de pH, y los bordes tipo alúmina, cuya carga varía con el pH (Brady et al., 1996; Lagaly and Dékány, 2013; Rand and Melton, 1977). Específicamente, estudios previos han reportado que las caras son negativas a valores de pH superiores a 4, mientras que los bordes son positivos en medios ácidos a neutros ($\text{pH} < 6$) y se vuelven negativos a valores de pH mayores a 8 (Gupta and Miller, 2010). Estas características superficiales juegan un rol clave en las interacciones de la caolinita con la calcopirita y la PAM, condicionando los mecanismos de adsorción y los fenómenos de agregación de partículas.

Finalmente, es necesario considerar la naturaleza aniónica de la PAM empleada en este estudio, especialmente en el contexto de sus interacciones con las partículas de calcopirita y caolinita. Para que una molécula de floculante se adsorba sobre los sitios metálicos hidroxilados presentes en ambas superficies minerales, debe superar las repulsiones electrostáticas generadas entre sus grupos aniónicos y las regiones de carga negativa de los minerales. A medida que aumenta el pH, la ionización del polímero incrementa su carácter aniónico, lo cual refuerza estas repulsiones y reduce su adsorción sobre la calcopirita (**Figura 4.3**) y sobre la mezcla calcopirita-caolinita (**Figura 4.23**). Esto sugiere que las fuerzas repulsivas superan cualquier tipo de interacción atractiva específica, disminuyendo la capacidad de las moléculas de NS-PAM para generar enlaces o puentes entre las partículas, afectando así la estabilidad y la respuesta de flotación del sistema.

Respecto al efecto de la degradación mecánica del floculante sobre las interacciones dentro del sistema calcopirita-caolinita-PAM, los resultados presentados en las **Figuras 4.21d y e** indicaron que cuando el polímero se encontraba en su forma degradada (SS-PAM) y en condiciones de pH entre 7 y 9, también existió una intensificación del efecto depresor de la caolinita sobre la flotación de calcopirita. Esta observación se correlaciona con los tiempos de inducción medidos a los mismos valores de pH (**Figuras 4.22d y e**), los cuales fueron más elevados en presencia de caolinita que en los sistemas sin arcilla. Sin embargo, a pH 11 (**Figura 4.22f**), los tiempos de inducción resultaron más bajos en presencia de caolinita, lo cual concuerda con los datos de microflotación que mostraron que las diferencias entre los ensayos con y sin caolinita fueron similares a las observadas en ausencia de SS-PAM (**Figura 4.21f**). Estos resultados sugieren que, bajo condiciones altamente alcalinas, la presencia de SS-PAM no promueve una agregación adicional entre las partículas de calcopirita y caolinita. Los datos de movilidad electroforética (**Figuras 4.33 y 4.34**) refuerzan esta interpretación. Los perfiles de movilidad electroforética a pH 11 muestran una calcopirita unimodal y una caolinita bimodal con *peaks* en $-5,74$ y $-2,77$ $\mu\text{m/s/V/cm}$, mientras que la mezcla exhibe una distribución unimodal en todas las condiciones. Además, las desviaciones estándar de la mezcla sin PAM y con SS-PAM resultaron prácticamente idénticas ($0,58$ vs $0,57$ $\mu\text{m/s/V/cm}$). Esta evidencia electrocinética explica el menor efecto depresor observado para SS-PAM sobre la calcopirita a pH 11 (**Figura 4.21f**) y confirma que el floculante degradado no induce agregación adicional entre ambos minerales.

Para comprender este fenómeno, es importante examinar los datos de adsorción de PAM sobre la mezcla calcopirita-caolinita, así como sobre la caolinita pura. En la **Figura 4.23** se observó que la adsorción de NS-PAM sobre la mezcla alcanzó valores máximos de aproximadamente 8 mg/g, disminuyendo progresivamente con el aumento del pH. En cambio, la adsorción de SS-PAM sobre la mezcla (**Figura 4.24**) exhibió densidades de adsorción cercanas a 36 mg/g, es decir, aproximadamente 4,5 veces mayores que las de NS-PAM, con una tendencia creciente a medida que se incrementó el pH. Por otro lado, las **Figuras 4.27 y 4.28** indicaron que la adsorción tanto de NS como de SS-PAM fue

considerablemente mayor sobre las partículas de caolinita que sobre la mezcla, siendo especialmente elevada para las moléculas de SS-PAM. Además, se pudo apreciar que las densidades de adsorción de ambos tipos de PAM sobre la caolinita aumentaron con la alcalinidad del sistema. Este comportamiento puede atribuirse a que, a valores más altos de pH, los grupos aluminol y silanol presentes en los bordes de la caolinita se desprotonan, generando sitios activos de adsorción que favorecen la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de PAM (Brady et al., 1996; Lagaly and Dékány, 2013; Rand and Melton, 1977). Adicionalmente, la degradación mecánica de la SS-PAM genera fragmentos de menor tamaño con mayor capacidad de difusión, lo que incrementa la frecuencia de colisión con la superficie mineral y la ocupación de sitios de adsorción (Attia, 1992). En consecuencia, se puede inferir que, la fuerte adsorción de SS-PAM sobre la caolinita a pH 11 podría formar una barrera estérica sobre sus partículas, impidiendo la interacción con la calcopirita, posiblemente debido a un proceso de reestabilización de la arcilla en solución (Moudgil and Behl, 1995). Esto explicaría la disminución de los tiempos de inducción y la mejora en la recuperación del sulfuro de cobre bajo estas condiciones.

De acuerdo con lo discutido anteriormente, la degradación mecánica de las moléculas de PAM puede alterar de manera significativa su comportamiento de adsorción sobre las superficies minerales, así como la eficiencia de los mecanismos mediante los cuales estas interactúan en suspensión (Alizadeh and Pawlik, 2024; Castro and Laskowski, 2015; Liu et al., 2020; Scott et al., 1996; Yi et al., 2013; Zhang et al., 2022). En el sistema calcopirita-caolinita-PAM, la disminución del peso molecular provocada por la degradación mecánica limitó la capacidad del polímero para adsorberse simultáneamente sobre múltiples partículas y formar enlaces tipo puente entre ellas, debilitando así la agregación entre la caolinita y la calcopirita. Adicionalmente, las moléculas degradadas de PAM presentan una menor flexibilidad conformacional y una reducción en el número de sitios activos disponibles para la adsorción a lo largo de sus cadenas poliméricas. Estas limitaciones se ven acentuadas a valores de pH elevados (pH 11), donde predominan las fuerzas de repulsión electrostática en el sistema. En consecuencia, las moléculas de

floculante degradadas poseen una menor capacidad para modificar las interacciones entre los distintos tipos de partículas minerales, lo que se traduce en una menor agregación entre ellas (heterocoagulación), una mayor recuperación de calcopirita y una mayor dispersión de partículas finas de caolinita durante la flotación.

Finalmente, resulta relevante analizar los aspectos relacionados con las isothermas de adsorción sobre las distintas partículas minerales. En la **Figuras 4.27 y 4.28** se pudo apreciar que la adsorción de PAM sobre la caolinita aumentó progresivamente con su concentración de equilibrio, sin alcanzar una meseta de saturación dentro del intervalo estudiado, lo que sugiere una posible adsorción en múltiples capas bajo las condiciones experimentales evaluadas (Butt et al., 2013; Chung et al., 2015). En presencia de NS-PAM (**Figura 4.27**), las densidades de adsorción registradas sobre la caolinita fueron considerablemente superiores a las obtenidas para la calcopirita (**Figura 4.3**), lo que puede atribuirse a la mayor área superficial específica del mineral arcilloso. Asimismo, la adsorción de NS-PAM sobre la caolinita aumentó con la alcalinidad del medio, en contraste con lo observado para la calcopirita, donde la adsorción disminuyó al aumentar el pH (**Figura 4.3**). Esta diferencia sugiere que el comportamiento global de adsorción de NS-PAM sobre la mezcla de ambos minerales (**Figura 4.23**) estaría dominado por las interacciones entre la calcopirita y la caolinita. Por otra parte, las densidades de adsorción de SS-PAM sobre la caolinita (**Figura 4.28**) fueron mucho más elevadas que las registradas con NS-PAM (**Figura 4.27**), lo que puede asociarse con la mayor cantidad de fragmentos del polímero generados por la degradación mecánica (Echeverry et al., 2021). Además, la adsorción de SS-PAM sobre la caolinita aumentó significativamente con la alcalinidad del sistema. En consecuencia, considerando que la adsorción de SS-PAM sobre la calcopirita también aumentó con el pH (**Figura 4.4**), es posible inferir que la adsorción global de las moléculas de floculante degradadas sobre la mezcla de calcopirita y caolinita (**Figura 4.24**) estaría fuertemente influenciada por su interacción preferente con las partículas de caolinita, debido a sus mayores densidades de adsorción en comparación con la calcopirita.

El ajuste de los datos experimentales a los distintos modelos teóricos reveló que la adsorción específica de PAM sobre la mezcla mineral e incluso sobre la caolinita pura, se describió de manera más adecuada mediante el modelo de Langmuir. Esta aseveración está respaldada por los altos valores de R^2 y los bajos valores de χ^2 obtenidos, lo cual refleja que el mecanismo de adsorción corresponde a un proceso de monocapa, en el que cada sitio de adsorción es ocupado por una sola molécula (Butt et al., 2013). Además, el modelo de Langmuir también asume que no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas y descarta la ocurrencia de eventos de desorción. Esto implica que, bajo condiciones de equilibrio termodinámico, la tasa de adsorción es igual a la tasa de desorción (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Chen et al., 2022; Langmuir, 1918). De acuerdo con las constantes del modelo (**Tablas 4.4 y 4.5**), tanto la capacidad máxima de adsorción como la afinidad adsorbato-adsorbente representaron adecuadamente los datos experimentales. Asimismo, el factor de separación indicó que los procesos de adsorción fueron favorables en todas las condiciones evaluadas y confirmó una tendencia más lineal para la adsorción de PAM sobre la caolinita en comparación con su adsorción sobre la mezcla de ambos minerales.

En la **Figura 5.3** se presenta una representación esquemática del efecto inducido por la presencia individual de caolinita y PAM, así como de la acción combinada de ambas especies sobre las partículas de calcopirita. De esta manera, a partir de los resultados obtenidos en esta investigación, se puede establecer que las partículas de caolinita afectan moderadamente la flotación de calcopirita debido al fenómeno de *slime coating*. Por su parte, la presencia de las moléculas de PAM residuales provocan por sí solas un efecto depresor considerable sobre la calcopirita, causado principalmente por la disminución de la hidrofobicidad superficial de las partículas. Sin embargo, cuando ambas especies coexisten en el proceso de flotación de calcopirita, la depresión del mineral es aún más significativa, ya que se genera un efecto de agregación adicional entre ambos minerales, el cual es inducido por las moléculas de PAM. Este comportamiento se evidenció para NS-PAM en todos los valores de pH evaluados, mientras que para SS-PAM se manifestó únicamente a pH 7 y 9.

Una respuesta diferenciada se observó en presencia de SS-PAM a pH 11, donde las moléculas de floculante no potenciaron la heterocoagulación calcopirita-caolinita, sino que promovieron la reestabilización de la caolinita y la disminución del *slime coating* sobre la calcopirita. Este efecto se respalda en: (i) la movilidad electroforética, en la que la mezcla presentó una distribución unimodal similar a la de la calcopirita individual y desviaciones estándar prácticamente idénticas con y sin SS-PAM (0,58 vs 0,57 $\mu\text{m/s/V/cm}$), lo que indica interacciones débiles entre ambos minerales; (ii) los tiempos de inducción a pH 11, más bajos en presencia de caolinita, coherentes con una menor heterocoagulación; y (iii) la adsorción, dado que a pH elevado las moléculas de SS-PAM se adsorben preferentemente sobre la caolinita, formando una capa estérica que dispersa las partículas y limita su agregación con la calcopirita.

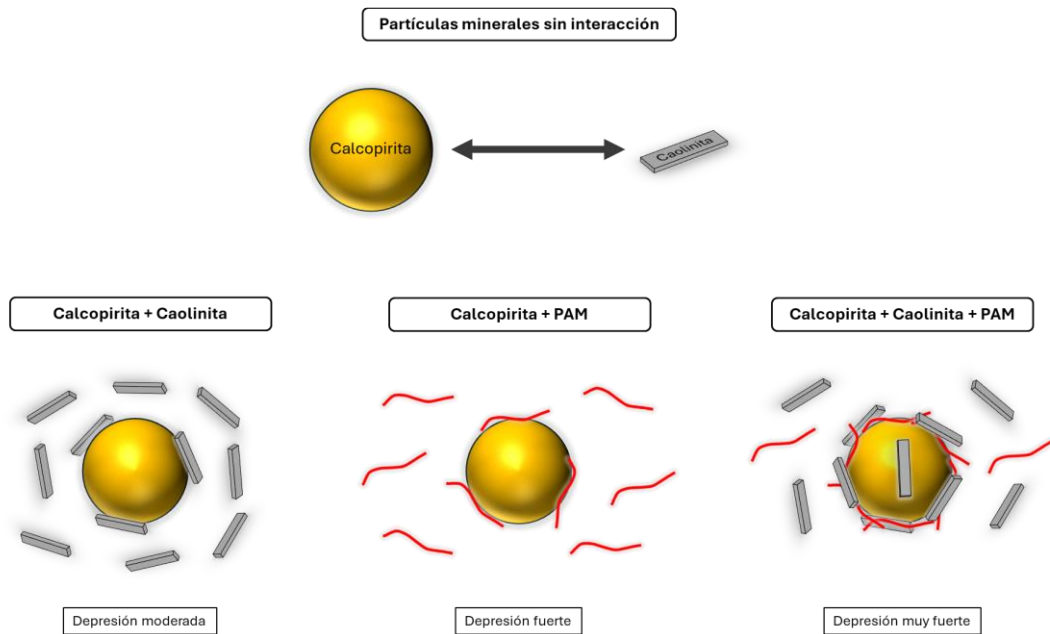


Figura 5.3: Mecanismos propuestos para la interacción entre las partículas de calcopirita, caolinita y las moléculas de PAM.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las principales conclusiones asociadas al análisis del efecto de la PAM y su degradación mecánica en la flotación de calcopirita son las siguientes:

- La presencia de PAM en la flotación de calcopirita tiene un impacto negativo en su recuperación para todos los niveles de degradación mecánica del floculante, tipos de colector y valores de pH evaluados. En general, esta reducción en la recuperación se atribuye principalmente a la reducción de la hidrofobicidad de las partículas debido a un recubrimiento superficial hidrofílico generado por la adsorción de PAM.
- La capa de moléculas de floculante adsorbidas actúa como una barrera estérica que inhibe las interacciones entre los colectores y la calcopirita, afectando la adsorción tanto de PAX como de IPETC y reduciendo aún más la hidrofobicidad global de las partículas minerales. En presencia de PAX, la PAM también compite por los sitios activos de la superficie mineral.
- La magnitud del efecto depresor de la PAM sobre la calcopirita depende del tipo de colector empleado, de la alcalinidad del sistema y de la conformación molecular del polímero. En el rango de pH entre 7 y 9, las moléculas de NS-PAM presentan una adsorción más elevada sobre las partículas, lo que conduce a una depresión más intensa debido al mayor recubrimiento superficial. Por el contrario, a pH 11, las moléculas de SS-PAM exhiben una adsorción más significativa debido al aumento de los sitios hidroxilados en la superficie de la calcopirita y a la fragmentación del polímero provocada por la degradación mecánica.
- Estos hallazgos aportan información clave para la gestión eficiente del agua en la industria del procesamiento de minerales, proporcionando una comprensión detallada de los efectos adversos de los floculantes residuales en la flotación de minerales de cobre y de los mecanismos subyacentes bajo diferentes condiciones fisicoquímicas.

Las principales conclusiones asociadas al análisis del efecto de la PAM y su degradación mecánica en la flotación de calcopirita en presencia de caolinita son las siguientes:

- Los resultados obtenidos demuestran que el efecto depresor combinado del NS-PAM y la caolinita sobre la calcopirita es más fuerte que sus efectos individuales, lo que resalta importantes implicancias industriales al sugerir que la presencia de floculantes residuales en el agua de proceso podría aumentar el impacto negativo de los minerales de ganga sobre el desempeño de la flotación.
- La presencia de SS-PAM también potencia el efecto depresor de la caolinita sobre la flotación de calcopirita, aunque únicamente bajo condiciones de pH entre 7 y 9. En medios altamente alcalinas (pH 11), no promueve una agregación adicional entre las partículas de calcopirita y caolinita. Este comportamiento se explica porque, a pH 7-9, SS-PAM se adsorbe simultáneamente sobre ambos minerales, mientras que a pH 11 recubre preferentemente la caolinita, generando una barrera estérica que conduce a su reestabilización.
- Las moléculas de PAM (NS y SS) también inhiben la adsorción de PAX en las pulpas compuestas por una mezcla de calcopirita y caolinita, reduciendo aún más la eficiencia de flotación de la calcopirita. Esto ocurre debido a que la PAM recubre la superficie de la calcopirita con una película hidrofílica que bloquea los sitios activos y compite por ellos, dificultando la adsorción del colector.
- Estos hallazgos destacan la influencia combinada de los floculantes residuales y los minerales de ganga como la caolinita en la química superficial de los sistemas de flotación. Esto enfatiza la necesidad de gestionar no solo la presencia de minerales de ganga, sino también la calidad del agua recirculada en los circuitos de flotación.

Las principales recomendaciones para extender este trabajo y avanzar hacia una comprensión más integral de los sistemas reales de flotación son las siguientes:

- Evaluar otras arcillas de relevancia industrial con el fin de ampliar la comprensión de los mecanismos de interacción a sistemas de ganga más complejos y representativos de operaciones reales.
- Investigar el impacto de mayores concentraciones de sodio sobre la adsorción, agregación y estabilidad superficial del sistema, considerando que la salinidad del agua puede variar significativamente entre plantas concentradoras.
- Incorporar cationes divalentes en futuros análisis, dado que estos iones ejercen efectos más marcados sobre la química superficial y podrían modificar de manera significativa los mecanismos identificados en este estudio.
- Incluir otras especies de ganga relevantes, particularmente pirita, para evaluar interacciones competitivas o sinérgicas bajo la presencia de PAM residual y comprender mejor el comportamiento del sistema mineral completo.
- Realizar ensayos de flotación *batch* con minerales reales, con el propósito de validar los mecanismos identificados a partir de las muestras puras y determinar la relevancia de estos fenómenos en sistemas complejos y heterogéneos.
- Calibrar los niveles de degradación mecánica del polímero utilizados en laboratorio con los efectivamente generados en los circuitos industriales, con el fin de fortalecer la extrapolación de los resultados y estimar su impacto en condiciones de operación reales.

GLOSARIO

- **PAM:** poliacrilamida.
- **NS-PAM:** poliacrilamida no cizallada.
- **MS-PAM:** poliacrilamida moderadamente cizallada.
- **SS-PAM:** poliacrilamida fuertemente cizallada.
- **PAX:** xantato amílico de potasio.
- **IPETC:** isopropil etil tionocarbamato.
- **MIBC:** metil isobutil carbinol.
- **NaCl:** cloruro de sodio.
- **SHE:** electrodo estándar de hidrógeno.
- **Cpy:** calcopirita.
- **Kao:** caolinita.
- **Cpy + Kao:** mezcla de calcopirita y caolinita.

REFERENCIAS

- Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., and Aplan, F. F. (1984). Effect of alkyl substituents on performance of thionocarbamates as copper sulphide and pyrite collectors. In M. J. Jones (Ed.), *Reagents in the Mineral Industry* (pp. 69–78).
- Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., and Aplan, F. F. (1987). Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, I. Common sulfhydryl collectors. *International Journal of Mineral Processing*, 21(1–2), 105–127. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(87\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90009-3)
- Al-Ghouti, M. A., and Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Al-Hashmi, A. R., and Luckham, P. F. (2010). Characterization of the adsorption of high molecular weight non-ionic and cationic polyacrylamide on glass from aqueous solutions using modified atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 358(1–3), 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.049>
- Alizadeh, H., Leon, V. F., Arinaitwe, E., and Pawlik, M. (2024). A role of chain flexibility of polyacrylamide-based flocculants in flocculation of fine quartz. *Journal of Water Process Engineering*, 58. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104867>
- Alizadeh, H., and Pawlik, M. (2024). The effect of anionicity on mechanical degradation of polyacrylamide-type flocculants. *Polymer Degradation and Stability*, 223. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110745>
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M. (2005). Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 83(1–3), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.03.011>
- Alvez, A., Aitken, D., Rivera, D., Vergara, M., McIntyre, N., and Concha, F. (2020). At the crossroads: can desalination be a suitable public policy solution to address water scarcity in Chile's mining zones? *Journal of Environmental Management*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110039>
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., and Nichols, M. C. (1990). *Handbook of Mineralogy* (Mineral Data Pub., Ed.).
- Arinaitwe, E., and Pawlik, M. (2009). A method for measuring the degree of anionicity of polyacrylamide-based flocculants. *International Journal of Mineral Processing*, 91(1–2), 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.12.002>

- Arinaitwe, E., and Pawlik, M. (2013). A role of flocculant chain flexibility in flocculation of fine quartz. Part I. Intrinsic viscosities of polyacrylamide-based flocculants. *International Journal of Mineral Processing*, 124, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.01.006>
- Attia, Y. (1992). Flocculation. In J. S. Laskowski and J. Ralston (Eds.), *Colloid Chemistry in Mineral Processing* (Vol. 12, pp. 277–308). Elsevier.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., and Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Bahmani-Ghaedi, A., Hassanzadeh, A., Sam, A., and Entezari-Zarandi, A. (2022). The effect of residual flocculants in the circulating water on dewatering of Gol-e-Gohar iron ore. *Minerals Engineering*, 179. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107440>
- Bakker, C. W., Meyer, C. J., and Deglon, D. A. (2009). Numerical modelling of non-Newtonian slurry in a mechanical flotation cell. *Minerals Engineering*, 22(11), 944–950. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.016>
- Barzyk, W., Malysa, K., and Pomianowski, A. (1981). The influence of surface oxidation of chalcocite on its floatability and ethyl xanthate sorption. *International Journal of Mineral Processing*, 8, 7–29.
- Beaussart, A., Parkinson, L., Mierczynska-Vasilev, A., and Beattie, D. A. (2012). Adsorption of modified dextrans on molybdenite: AFM imaging, contact angle, and flotation studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368(1), 608–615. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.075>
- Besra, L., Sengupta, D. K., Roy, S. K., and Ay, P. (2003). Influence of surfactants on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by cationic polyacrylamide (PAM-C) flocculant. *Separation and Purification Technology*, 30. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00164-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00164-8)
- Bogdanov, O. S., Vainshenker, I. A., Podnek, A. K., Ryaboi, V. I., and Yanis, N. A. (1976). Trends in the search for effective collectors. *Tsvetn. Met. (English Translation)*, 17(4), 79–85.
- Boulton, A., Fornasiero, D., and Ralston, J. (2001a). Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers. *Minerals Engineering*, 14(9), 1067–1079. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00112-1)
- Boulton, A., Fornasiero, D., and Ralston, J. (2001b). Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers. *Int. J. Miner. Process*, 61, 13–22. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(00\)00024-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00024-7)

- Brady, P. V., Cygan, R. T., and Nagy, K. L. (1996). Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(2), 356–364. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0557>
- Bu, Y., Hu, Y., Sun, W., Gao, Z., and Liu, R. (2018). Fundamental Flotation Behaviors of Chalcopyrite and Galena Using O-Isopropyl-N-Ethyl Thionocarbamate as a Collector. *Minerals*, 8(3), 115. <https://doi.org/10.3390/min8030115>
- Buckley, A. N., Hope, G. A., Lee, K. C., Petrovic, E. A., and Woods, R. (2014). Adsorption of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate on Cu sulfide ore minerals. *Minerals Engineering*, 69, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.002>
- Buckley, A. N., and Woods, R. (1984). An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Oxidation of Chalcopyrite. In *Aust. J. Chem* (Vol. 37).
- Bulatovic, S. M. . (2011). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice*. Elsevier.
- Burdick, C. L., and Ellis, J. H. (1917). *The crystal structure of chalcopyrite determined by X-rays*.
- Butt, H.-J., Graf, K., and Kappl, M. (2013). Adsorption. In *Physics and Chemistry of Interfaces* (3rd ed., pp. 177–205). WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA.
- Cardarelli, F. (2000). *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference* (2nd Edition). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-84628-669-8>
- Castro, S. (2018). Physico-chemical factors in flotation of Cu-Mo-Fe ores with seawater: A critical review. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(4), 1223–1236.
- Castro, S., and Laskowski, J. S. (2011). Froth Flotation in Saline Water. *KONA Powder and Particle Journal*, 29. <https://doi.org/https://doi.org/10.14356/kona.2011005>
- Castro, S., and Laskowski, J. S. (2015). Depressing effect of flocculants on molybdenite flotation. *Minerals Engineering*, 74, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.027>
- Chander, S. (1988). Electrochemistry of sulfide mineral flotation. *Minerals And Metallurgical Processing*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF03402498>
- Chang, Z., Sun, C., Kou, J., Fu, G., and Qi, X. (2021). Experimental and molecular dynamics simulation study on the effect of polyacrylamide on bauxite flotation. *Minerals Engineering*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106810>

- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Tsang, Y. F., Islam, M. S., and Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>
- Chen, X., and Peng, Y. (2018). Managing clay minerals in froth flotation—A critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(5), 289–307. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1433175>
- Chen, X., Peng, Y., and Bradshaw, D. (2014). The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding. *Minerals Engineering*, 58, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.010>
- Chilingar, G. V., Haroun, M., Shojaei, H., and Shin, S. (2014). Introduction to Electrokinetics. In G. V. Chilingar and M. Haroun (Eds.), *Electrokinetics for Petroleum and Environmental Engineers* (pp. 1–31). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118842805.ch1>
- Chimonyo, W., and Peng, Y. (2022). Selective inhibition of kaolinite entrainment during chalcopyrite flotation in saline water. *Minerals Engineering*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107637>
- Chung, H. K., Kim, W. H., Park, J., Cho, J., Jeong, T. Y., and Park, P. K. (2015). Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>
- Cisternas, L. A., and Gálvez, E. D. (2018). The use of seawater in mining. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(1), 18–33. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1389729>
- Clément, F., and Johner, A. (2000). Adsorption of neutral polymers: loops and tails. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IV - Physics*, 1(9), 1135–1142. [https://doi.org/10.1016/S1296-2147\(00\)01126-4](https://doi.org/10.1016/S1296-2147(00)01126-4)
- Cochilco. (2024). *Anuario de estadísticas del Cobre y otros minerales*.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., and Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3–4), 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>
- de los Santos Álvarez, N., and Fernández Abedul, M. T. (2020). Determination of ascorbic acid in dietary supplements by cyclic voltammetry. In *Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis* (pp. 13–23). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815932-3.00002-4>

- Dhar, P., Thornhill, M., and Kota, H. R. (2019). Investigation of Copper Recovery from a New Copper Deposit (Nussir) in Northern-Norway: Thionocarbamates and Xanthate-Thionocarbamate Blend as Collectors. *Minerals*, 9(2), 118. <https://doi.org/10.3390/min9020118>
- Donaldson, E. C., and Alam, Waqi. (2008). *Wettability*. Gulf Pub. Co.
- Duan, H., Huang, X., Cao, X., Cao, Z., Zhong, H., Zeng, J., Zhou, H., Xue, J., and Liu, Y. (2021). Investigating the flotation performance and interfacial adsorption mechanism of N-benzoyl-N',N'-diethyl thiourea on chalcopyrite and pyrite. *Minerals Engineering*, 172, 107178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107178>
- Dutrizac, J. E. (1978). The Kinetics of Dissolution of Chalcopyrite in Ferric ion Media. *Metallurgical Transactions*, 431–439.
- Echeverry, L., Estrada, D., Toledo, P. G., and Gutierrez, L. (2021). The depressing effect of an anionic polyacrylamide on molybdenite flotation and the importance of polymer anionicity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 629. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127506>
- Edelbro, R., Sandstro Èm, A. Ê., and Paul, J. (2003). Full potential calculations on the electron bandstructures of Sphalerite, Pyrite and Chalcopyrite. *Applied Surface Science*, 206, 300–313.
- Ekmekçi, Z., and Demirel, H. (1997). Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 52(1), 31–48. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00050-1)
- Estrada, D., Echeverry, L., Ramirez, A., and Gutierrez, L. (2020). Molybdenite flotation in the presence of a polyacrylamide of low anionicity subjected to different conditions of mechanical shearing. *Minerals*, 10(10), 1–12. <https://doi.org/10.3390/min10100895>
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., and Ralston, J. (1996). Solution properties of thionocarbamate collectors. *International Journal of Mineral Processing*, 46(1–2), 137–153. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(95\)00008-9](https://doi.org/10.1016/0301-7516(95)00008-9)
- Fairthorne, G., Fornasiero, D., and Ralston, J. (1997). Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulphide minerals: a flotation and adsorption study. *International Journal of Mineral Processing*, 50(4), 227–242. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00048-3)
- Farrokhpay, S., Ndlovu, B., and Bradshaw, D. (2016). Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation. *Minerals Engineering*, 96–97, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.04.011>

- Fedors, R. F. (1979). *An equation suitable for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions.*
- Fleer, G. J., Van Male, J., and Johner, A. (1999). Analytical Approximation to the Scheutjens-Fleer Theory for Polymer Adsorption from Dilute Solution. 1. Trains, Loops, and Tails in Terms of Two Parameters: The Proximal and Distal Lengths. *Macromolecules*, 32(3), 825–844. <https://doi.org/10.1021/ma980793y>
- Forbes, E., Davey, K. J., and Smith, L. (2014). Decoupling rheology and slime coatings effect on the natural flotability of chalcopyrite in a clay-rich flotation pulp. *Minerals Engineering*, 56, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.11.012>
- Foroutan, A., Abbas Zadeh Haji Abadi, M., Kianinia, Y., and Ghadiri, M. (2021). Critical importance of pH and collector type on the flotation of sphalerite and galena from a low-grade lead–zinc ore. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82759-3>
- Forson, P., Skinner, W., and Asamoah, R. (2021). Decoupling pyrite and arsenopyrite in flotation using thionocarbamate collector. *Powder Technology*, 385, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.02.057>
- Freund, J., and Dobias, B. (1995). The Role of Surface Tension. In K. A. Matis (Ed.), *Flotation Science and Engineering* (pp. 45–62). Marcel Dekker, Inc.
- Freundlich, H. (1907). *Über die Adsorption in Lösungen.* <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Fuerstenau, M. C. (1995). Oxide and Silicate Flotation. In K. A. Matis (Ed.), *Flotation Science and Engineering* (pp. 89–126). Marcel Dekker, Inc.
- Fuerstenau, M. C., Chander, S., and Woods Ronald. (2007). Sulfide Mineral Flotation. In M. C. Fuerstenau, G. Jameson, and R.-H. Yoon (Eds.), *Froth Flotation: A Century of Innovation* (pp. 425–464). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- Fuerstenau, M. C., and Sabacky, B. J. (1981). On the natural floatability of sulfides. *International Journal of Mineral Processing*, 8(1), 79–84. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(81\)90008-9](https://doi.org/10.1016/0301-7516(81)90008-9)
- Fullston, D., Fornasiero, D., and Ralston, J. (1999). Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146, 113–121.
- Gardner, J. R., and Woods, R. (1979). An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 6(1), 1–16. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-7516\(79\)90028-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-7516(79)90028-0)

- Ghahremaninezhad, A., Dixon, D. G., and Asselin, E. (2013). Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 87, 97–112. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.119>
- Gosser, D. K. (1994). *Cyclic Voltammetry - Simulation and analysis of reaction mechanisms*.
- Graveling, G. J., Vala Ragnarsdottir, K., Allen, G. C., Eastman, J., Brady, P. V., Balsley, S. D., and Skuse, D. R. (1997). Controls on polyacrylamide adsorption to quartz, kaolinite, and feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17), 3515–3523. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00175-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00175-0)
- Gregory, J. (1978). Effects of Polymers on Colloid Stability. In K. J. Ives (Ed.), *The Scientific Basis of Flocculation* (1st edition, pp. 101–130). Sijthoff & Noordhoff International Publishers B.V. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-9938-1>
- Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökağaç, G., and Ekmekçi, Z. (2005). Electrochemical behaviour of chalcopyrite in the absence and presence of dithiophosphate. *International Journal of Mineral Processing*, 75(3–4), 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.08.009>
- Gungoren, C., Guven, O., Cinar, M., and Ozdemir, O. (2020). An investigation of the effect of clay type on coal flotation along with DLVO theoretical analyses. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 40(3), 210–222. <https://doi.org/10.1080/19392699.2019.1603146>
- Gupta, V., and Miller, J. D. (2010). Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. *Journal of Colloid and Interface Sci*, 344, 362–371.
- Gutierrez, L., Betancourt, F., Uribe, L., and Maldonado, M. (2020). Influence of Seawater on the Degree of Entrainment in the Flotation of a Synthetic Copper Ore. *Minerals*, 10(7), 615. <https://doi.org/10.3390/min10070615>
- Han, C., Wei, D., Gao, S., Zai, Q., Shen, Y., and Liu, W. (2020). Adsorption and desorption of butyl xanthate on chalcopyrite. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 12654–12660. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.021>
- Heyes, G. W., and Trahar, W. J. (1977). The natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 4, 317. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-7516\(77\)90012-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-7516(77)90012-6)
- Hirajima, T., Miki, H., Suyantara, G. P. W., Matsuoka, H., Elmahdy, A. M., Sasaki, K., Imaizumi, Y., and Kuroiwa, S. (2017). Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H₂O₂ oxidation. *Minerals Engineering*, 100, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.007>

- Hogg, R. (2000). Flocculation and dewatering. *Int. J. Miner. Process*, 58, 223–236. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00023-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00023-X)
- Hope, G. A., Woods, R., Parker, G. K., Watling, K. M., and Buckley, F. M. (2006). Spectroelectrochemical investigations of flotation reagent–surface interaction. *Minerals Engineering*, 19(6–8), 561–570. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.008>
- Hu, Y., Sun, W., and Wang, D. (2009). *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-92179-0>
- Huang, L., Song, S., Gu, G., and Wang, Y. (2021). The Interaction between Cations in Saline Water and Calcium Bentonite in Copper Flotation. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 38(2), 693–699. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00297-4>
- Huang, P., Wang, L., and Liu, Q. (2014). Depressant function of high molecular weight polyacrylamide in the xanthate flotation of chalcopyrite and galena. *International Journal of Mineral Processing*, 128, 6–15. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.02.004>
- Huang, X., Jia, Y., Wang, S., Ma, X., Cao, Z., and Zhong, H. (2019). Novel Sodium *O* - Benzythioethyl Xanthate Surfactant: Synthesis, DFT Calculation and Adsorption Mechanism on Chalcopyrite Surface. *Langmuir*, 35(47), 15106–15113. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03118>
- Huggins, M. L. (1942). The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. In *J. Phys. Chem* (Vol. 42, Issue 2). UTC.
- Hunter, R. J. (1981). *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-07389-6>
- Hunter, R. J. (2001). The Electrical Double Layer. In *Foundations of Colloid Science* (2nd ed., pp. 111–155).
- Hwang, M., Mu, Y., Cao, L., and Peng, Y. (2023). The modification of bubble characteristics and chalcopyrite surface hydrophobicity in water containing NaCl. *Journal of Molecular Liquids*, 385. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122391>
- Hwang, M., Mu, Y., Cao, L., and Peng, Y. (2024). The influence of NaCl on xanthate adsorption on chalcopyrite surface and chalcopyrite flotation. *Minerals Engineering*, 218, 109026. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109026>
- Israelachvili, J. N. (2011). Electrical Double Layer Forces. In *Intermolecular and Surface Forces* (3rd ed., pp. 283–320).

- Jasso-Recio, L. D., Fuentes-Aceituno, J. C., and Pérez-Garibay, R. (2024). Electro-assisted reduction of chalcopyrite using acetic acid. The feasibility to use weak and less aggressive acids. *Minerals Engineering*, 205, 108482. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108482>
- Jeldres, R. I., Forbes, L., and Cisternas, L. A. (2016). Effect of Seawater on Sulfide Ore Flotation: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(6), 369–384. <https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1218871>
- Jeldres, R. I., Uribe, L., Cisternas, L. A., Gutierrez, L., Leiva, W. H., and Valenzuela, J. (2019). The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - A critical review. *Applied Clay Science*, 170, 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.013>
- Ji, Y., Lu, Q., Liu, Q., and Zeng, H. (2013). Effect of solution salinity on settling of mineral tailings by polymer flocculants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 430, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.006>
- Jimenez, G., Cabrera, P., Rodriguez, A., Cuervo, C., and Gutierrez, L. (2024). The Effect of an Anionic Polyacrylamide on the Flotation of Chalcopyrite, Enargite, and Bornite. *Minerals*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/min14070634>
- Jin, J., Miller, J. D., and Dang, L. X. (2014). Molecular dynamics simulation and analysis of interfacial water at selected sulfide mineral surfaces under anaerobic conditions. *International Journal of Mineral Processing*, 128, 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.03.001>
- Johnson, S. B., Franks, G. V., Scales, P. J., Boger, D. V., and Healy, T. W. (2000). Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1–4), 267–304. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00041-1)
- Jones, M. H., and Woodcock, J. T. (1976). Spectrophotometric determination of flotation collectors and organic reagents in ore treatment process liquors and effluents with an atomic absorption spectrometer. *Analytica Chimica Acta*, 87, 463–471. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82275-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82275-3)
- Kelm, U., Helle, S., Jerez, O., and Pincheira, M. (2013). What are copper clays? Geometallurgical implications. *Paper Presented at the Copper International Conference (COPPER 2013), Santiago, Chile.*
- Khandaker, S., Willott, J. D., Webber, G. B., and Wanless, E. J. (2024). Adsorption of polyacrylamides on mineral oxides: Effect of solution pH and polymer molecular weight. *Minerals Engineering*, 206. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108547>

- Kydros, K. A., and Matis, K. A. (1995). Flotation of Iron Sulfide Minerals: Electrokinetic Aspects. In K. A. Matis (Ed.), *Flotation Science and Engineering* (pp. 127–156). Marcel Dekker, Inc.
- Lagaly, G., and Dékány, I. (2013). *Colloid Clay Science* (pp. 243–345). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00010-9>
- Langmuir, I. (1918). *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Laskowski, J., and Castro, S. (2015). Flotation in concentrated electrolyte solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 144, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.09.017>
- Le, T. M. K., Mäkelä, M., Schreithofer, N., and Dahl, O. (2020a). A multivariate approach for evaluation and monitoring of water quality in mining and minerals processing industry. *Minerals Engineering*, 157, 106582. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106582>
- Le, T. M. K., Miettinen, H., Bomberg, M., Schreithofer, N., and Dahl, O. (2020b). Challenges in the Assessment of Mining Process Water Quality. *Minerals*, 10(11), 940. <https://doi.org/10.3390/min10110940>
- Le, T., Schreithofer, N., and Dahl, O. (2020c). Dissolution Test Protocol for Estimating Water Quality Changes in Minerals Processing Plants Operating With Closed Water Circulation. *Minerals*, 10(8), 653. <https://doi.org/10.3390/min10080653>
- Lee, B. J., and Schlautman, M. A. (2015). Effects of polymer molecular weight on adsorption and flocculation in aqueous kaolinite suspensions dosed with nonionic polyacrylamides. *Water (Switzerland)*, 7(11), 5896–5909. <https://doi.org/10.3390/w7115896>
- Lee, L. T., Rahbari, R., Lecourtier, J., and Chauveteau, G. (1991). Adsorption of polyacrylamides on the different faces of kaolinites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(2), 351–357. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90167-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90167-7)
- Lee, L. T., and Somasundaran, P. (1989). Adsorption of Polyacrylamide on Oxide Minerals. *Langmuir*, 5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/la00087a047>
- Leja, J. (1982). Surface Chemistry of Froth Flotation. In *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7975-5>
- Lekki, J., and Drzymala, J. (1990). Flotometric Analysis of the Collectorless Flotation of Sulphide Materials. *Colloids and Surfaces*, 44, 179–190.

- Leppinen, J. O., Basilio, C. I., and Yoon, R. H. (1988). FTIR study of thionocarbamate adsorption on sulfide minerals. *Colloids and Surfaces*, 32, 113–125. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80008-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80008-8)
- Levy, G., Smart, R. St. C., and Skinner, W. M. (2001). The impact of water quality on flotation performance. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 69–76.
- Li, L., Zhao, H., Ni, N., Wang, Y., Gao, J., Gao, Q., Zhang, Y., and Zhang, Y. (2022). Study on the origin of linear deviation with the Beer-Lambert law in absorption spectroscopy by measuring sulfur dioxide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 275, 121192. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121192>
- Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A. P., and Gerson, A. R. (2013). A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, 197–198, 1–32. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.004>
- Li, Y., Xia, W., Peng, Y., Li, Y., and Xie, G. (2020). Effect of ultrafine kaolinite particles on the flotation behavior of coking coal. *International Journal of Coal Science & Technology*, 7(3), 623–632. <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00304-5>
- Li, Z., Rao, F., Song, S., Li, Y., and Liu, W. (2018). Slime coating of kaolinite on chalcopyrite in saline water flotation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 25(5), 481–488. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1594-7>
- Liang, G., Zhao, Q., Liu, B., Du, Z., and Xia, X. (2021). Treatment and reuse of process water with high suspended solids in low-grade iron ore dressing. *Journal of Cleaner Production*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123493>
- Lin, S., Liu, R., Wu, M., Hu, Y., Sun, W., Shi, Z., Han, H., and Li, W. (2020). Minimizing beneficiation wastewater through internal reuse of process water in flotation circuit. *Journal of Cleaner Production*, 245, 118898. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118898>
- Liu, D., Edraki, M., and Berry, L. (2018). Investigating the settling behaviour of saline tailing suspensions using kaolinite, bentonite, and illite clay minerals. *Powder Technology*, 326, 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.070>
- Liu, D., Edraki, M., Fawell, P., and Berry, L. (2020). Improved water recovery: A review of clay-rich tailings and saline water interactions. *Powder Technology*, 364, 604–621. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.039>

- Liu, D., and Peng, Y. (2014). Reducing the entrainment of clay minerals in flotation using tap and saline water. *Powder Technology*, 253, 216–222. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.019>
- Liu, D., and Peng, Y. (2022). Foaming and aggregation behaviours of polyethylene oxide and polyacrylamide in inhibiting mechanical entrainment of kaolinite in flotation using saline water. *Journal of Molecular Liquids*, 359. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119299>
- Liu, G., Zhong, H., and Dai, T.-G. (2006). The separation of Cu/Fe sulfide minerals at slightly alkaline conditions by using ethoxycarbonyl thionocarbamates as collectors: Theory and practice. *Minerals Engineering*, 19(13), 1380–1384. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.12.007>
- Liu, G., Zhong, H., Hu, Y., Zhao, S., and Xia, L. (2007). The role of cationic polyacrylamide in the reverse flotation of diasporic bauxite. *Minerals Engineering*, 20(13), 1191–1199. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.05.003>
- Lu, J., Li, W., Xu, W., Wang, M., Zhou, J., Song, Y., Wen, J., and Chen, Y. (2024). Low-Alkalinity flotation separation of antimony and arsenic minerals with modified polyacrylamide. *Minerals Engineering*, 216. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108815>
- Lyklema, J. (2005). Electrical Double Layer. In *Fundamentals of Interface and Colloid Science* (Vol. 2, pp. 25–70).
- Ma, Q., Shuler, P. J., Aften, C. W., and Tang, Y. (2015). Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 121, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.012>
- Manono, M., Corin, K., and Wiese, J. (2018). Perspectives from literature on the influence of inorganic electrolytes present in plant water on flotation performance. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(4), 1191–1214. <https://doi.org/10.5277/ppmp18157>
- Manono, M. S., Khan, S. F., October, L. L., and Corin, K. C. (2024). Residual dewatering aids in process water on flotation performance of a selected Cu-Ni-PGM ore from a siliceous reef. *Minerals Engineering*, 209. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108637>
- Martínez-Balbuena, L., Arteaga-Jiménez, A., Hernández-Zapata, E., and Márquez-Beltrán, C. (2017). Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.018>

- Mayerhöfer, T. G., and Popp, J. (2019). Beer's law derived from electromagnetic theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 215, 345–347. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.02.103>
- McPhail, G. (2015). The high density thickened discharge tailings storage facility at Osborne Mine – a case history from inception to closure. In R. Jewell and A. B. Fourie (Eds.), *Paste 2015: Proceedings of the 18th International Seminar on Paste and Thickened Tailings* (pp. 13–43). Australian Centre for Geomechanics. https://doi.org/10.36487/ACG_rep/1504_0.2_McPhail
- Michaels, A. S. (1954). Aggregation of Suspensions by Polyelectrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(7), 1485–1490. <https://doi.org/10.1021/ie50535a049>
- Michaux, B., Hannula, J., Rudolph, M., and Reuter, M. A. (2020). Study of process water recirculation in a flotation plant by means of process simulation. *Minerals Engineering*, 148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106181>
- Miller, J. D., Nalaskowski, J., Abdul, B., and Du, H. (2007). Surface Characteristics of Kaolinite and Other Selected Two Layer Silicate Minerals. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(5), 617–624. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450850508>
- Miller, J. D., Wang, X., Jin, J., and Shrimali, K. (2016). Interfacial water structure and the wetting of mineral surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 156, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.004>
- Moimane, T., Huai, Y., and Peng, Y. (2021). Evaluating the sulphidisation and flotation of oxidised chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106816>
- Moimane, T., Plackowski, C., and Peng, Y. (2020). The critical degree of mineral surface oxidation in copper sulphide flotation. *Minerals Engineering*, 145. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106075>
- Moody, G. (1992). The use of polyacrylamides in mineral processing. *Minerals Engineering*, 5, 479–492. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90227-Z](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90227-Z)
- Moreno, P. A., Aral, H., Cuevas, J., Monardes, A., Adaro, M., Norgate, T., and Bruckard, W. (2011). The use of seawater as process water at Las Luces copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). *Minerals Engineering*, 24(8), 852–858. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.03.009>
- Moreno-Medrano, E. D., Casillas, N., Cruz, R., Larios-Durán, E. R., Lara-Castro, R., and Barcena-Soto, M. (2013). Adsorption Study of Sodium Isopropyl Xanthate On

- Chalcopyrite. *ECS Transactions*, 47(1), 69–75.
<https://doi.org/10.1149/04701.0069ecst>
- Mortimer, D. A. (1991). Synthetic Polyelectrolytes - A Review. *Polymer International*, 25, 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.4990250107>
- Moudgil, B. (1983). Effect Of Polyacrylamide And Polyethylene Oxide Polymers On Coal Flotation. *Colloids and Surfaces*, 8, 226–228.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80086-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80086-9)
- Moudgil, B. M., and Behl, S. (1995). Flocculation in Solid-Liquid Separation Processes. In K. A. Matis (Ed.), *Flotation Science and Engineering* (pp. 415–440). Marcel Dekker, Inc.
- Mozaffari Majd, M., Kordzadeh-Kermani, V., Ghalandari, V., Askari, A., and Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*, 812, 151334.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>
- Mpofu, P., Addai-Mensah, J., and Ralston, J. (2004). Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: Effect of polymer structure type. *Minerals Engineering*, 17(3), 411–423. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.010>
- Mustafa, S., Hamid, A., and Naeem, A. (2004a). Xanthate adsorption studies on chalcopyrite ore. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1–4), 317–325.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.04.006>
- Mustafa, S., Hamid, A., Naeem, A., and Sultana, Q. (2004b). Effect of pH, Temperature and Time on the Stability of Potassium Ethyl Xanthate. *Jour. Chem. Soc. Pak.*, 26(4), 363–366.
- Muzenda, E. (2010). An Investigation into the Effect of Water Quality on Flotation Performance. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 69, 237–241.
- Muzinda, I., and Schreithofer, N. (2018). Water quality effects on flotation: Impacts and control of residual xanthates. *Minerals Engineering*, 125, 34–41.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.032>
- Nabzar, L., and Pefferkorn, E. (1985). An experimental study of kaolinite crystal edge-polyacrylamide interactions in dilute suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 108(1), 243–248. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90257-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90257-7)
- Nabzar, L., Pefferkorn, E., and Varoqui, R. (1984). Polyacrylamide-sodium kaolinite interactions: Flocculation behavior of polymer clay suspensions. *Journal of Colloid*

and Interface Science, 102(2), 380–388. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90240-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90240-6)

Nabzar, L., Pefferkorn, E., and Varoqui, R. (1988). Stability of polymer—clay suspensions. The polyacrylamide—sodium kaolinite system. *Colloids and Surfaces*, 30(2), 345–353. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80135-5](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80135-5)

Napper, D. H. (1983). *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. Academic Press.

Nasser, M. S., and James, A. E. (2006). The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology*, 52(2), 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.005>

Nasser, M. S., and James, A. E. (2007). Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behaviour of kaolinite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1–3), 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.080>

Ndlovu, B., Becker, M., Forbes, E., Deglon, D., and Franzidis, J.-P. (2011). The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries. *Minerals Engineering*, 24(12), 1314–1322. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.008>

Ndlovu, B., Farrokhpay, S., and Bradshaw, D. (2013). The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, 125, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.09.011>

Nguyen, A., and Schulze, H. J. (2003). *Colloidal Science of Flotation*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482276411>

Niu, Y., Sun, F., Xu, Y., Cong, Z., and Wang, E. (2014). Applications of electrochemical techniques in mineral analysis. *Talanta*, 127, 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.072>

Norgate, T. E., and Lovel, R. R. (2006). Sustainable water use in minerals and metal production. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series*, 133–141.

Ohshima, H. (1994). A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 168(1), 269–271. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1419>

Owen, A., Fawell, P., Swift, J., and Farrow, J. (2002). The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. *Int. J. Miner. Process*, 67, 123–144. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00035-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00035-2)

- Owusu, C., Brito e Abreu, S., Skinner, W., Addai-Mensah, J., and Zanin, M. (2014). The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures. *Minerals Engineering*, *55*, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.09.018>
- Pang, J., and Chander, S. (1990). Oxidation and wetting behavior of chalcopyrite in the absence and presence of xanthates. *Minerals And Metallurgical Processing*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF03403291>
- Park, J., Han, Y.-S., and Ji, S.-W. (2018). Investigation of Mineral-Processing Wastewater Recycling Processes: A Pilot Study. *Sustainability*, *10*(9), 3069. <https://doi.org/10.3390/su10093069>
- Peng, Y., and Bhambhani, T. (2021). Preface to the MME Special Focus Issue on Managing Gangue Minerals. In *Mining, Metallurgy and Exploration* (Vol. 38, Issue 2, pp. 669–671). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00414-x>
- Peng, Y., and Zhao, S. (2011). The effect of surface oxidation of copper sulfide minerals on clay slime coating in flotation. *Minerals Engineering*, *24*(15), 1687–1693. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.007>
- Peng, Y., Zhao, S., and Bradshaw, D. (2012). Role of Saline Water in the Selective Flotation of Fine Particles. In J. Drelich (Ed.), *Water in Mineral Processing* (pp. 61–72). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- Pomianowski, A., and Leja, J. (1963). Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, *41*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1139/v63-322>
- Prasad, S., and Pandey, B. D. (1998). Alternative processes for treatment of chalcopyrite—A review. *Minerals Engineering*, *11*(8), 763–781. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00061-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00061-2)
- Qiu, Z., Liu, G., Liu, Q., and Zhong, H. (2016). Understanding the roles of high salinity in inhibiting the molybdenite flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *509*, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.059>
- Quezada, G. R., Rozas, R. E., and Toledo, P. G. (2021). Polyacrylamide adsorption on (1 0 1) quartz surfaces in saltwater for a range of pH values by molecular dynamics simulations. *Minerals Engineering*, *162*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106741>

- Ramirez, A., Gutierrez, L., Vega-Garcia, D., and Reyes-Bozo, L. (2020). The Depressing Effect of Kaolinite on Molybdenite Flotation in Seawater. *Minerals*, *10*(6), 578. <https://doi.org/10.3390/min10060578>
- Ramirez, A., Rojas, A., Gutierrez, L., and Laskowski, J. S. (2018). Sodium hexametaphosphate and sodium silicate as dispersants to reduce the negative effect of kaolinite on the flotation of chalcopyrite in seawater. *Minerals Engineering*, *125*, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.008>
- Ramirez-Madrid, A., Iribarra, K., Gutierrez, L., and Vega-Garcia, D. (2024). Effect of sodium silicate modified with Fe²⁺ and Al³⁺ as dispersant on flotation of molybdenite and chalcopyrite in presence of kaolinite and seawater. *Minerals Engineering*, *207*, 108551. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108551>
- Ramos, O., Castro, S., and Laskowski, J. S. (2013). Copper–molybdenum ores flotation in sea water: Floatability and frothability. *Minerals Engineering*, *53*, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.009>
- Ran, J., Qiu, X., Hu, Z., Liu, Q., Song, B., and Yao, Y. (2019). Effect of Clay Slime on the Froth Stability and Flotation Performance of Bastnaesite with Different Particle Sizes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, *60*(2), 107–117. <https://doi.org/10.3103/S1067821219020111>
- Rand, B., and Melton, I. E. (1977). Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *60*(2), 308–320. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90290-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90290-9)
- Rath, R. K., Subramanian, S., Sivanandam, V., and Pradeep, T. (2001). Studies on the Interaction of Guar Gum With Chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, *40*(1), 1–11. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2001.40.1.1>
- Ren, B., Min, F., Liu, L., Chen, J., Liu, C., and Lv, K. (2020). Adsorption of different PAM structural units on kaolinite (0 0 1) surface: Density functional theory study. *Applied Surface Science*, *504*, 144324. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144324>
- Rodrigues, O. M. S., Peres, A. E. C., Martins, A. H., and Pereira, C. A. (2013). Kaolinite and hematite flotation separation using etheramine and ammonium quaternary salts. *Minerals Engineering*, *40*, 12–15. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.09.019>
- Roos, J. R., Celis, J. P., and Sudarsono, A. S. (1990). Electrochemical Control of Metallic Copper and Chalcopyrite-Xanthate Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, *28*, 231–245. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-7516\(90\)90045-Z](https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90045-Z)

- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.-G., and Schippers, A. (2001). Bio chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, 159–175. www.elsevier.nl/locate/hydromet
- Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., and Davenport, W. G. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper* (Fifth edition). Elsevier Ltd.
- Schockman, K. M., and Byrne, R. H. (2022). A hybrid conductometric/spectrophotometric method for determining ionic strength of dilute aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*, 1220, 340008. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340008>
- Scott, J. P., Fawell, P. D., Ralph, D. E., and Farrow, J. B. (1996). The Shear Degradation of High-Molecular-Weight Flocculant Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961219\)62:12%3C2097::AID-APP12%3E3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961219)62:12%3C2097::AID-APP12%3E3.0.CO;2-3)
- Senior, G. D., and Trahar, W. J. (1991). The influence of metal hydroxides and collector on the flotation of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 33, 321–341. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90061-M](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90061-M)
- Shen, W. Z., Fornasiero, D., and Ralston, J. (1998). Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite. *Minerals Engineering*, 11(2), 145–158. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00147-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00147-7)
- Sikorski, A. (2002). Structure of Adsorbed Polymer Chains: A Monte Carlo Study. *Macromol. Theory Simul*, 11, 359–364.
- Slatter, K. A., Plint, N. D., Cole, M., Dilsook, V., De Vaux, D., Palm, N., and Oostendorp, B. (2009). Water Management in Anglo Platinum Process Operations: Effects of Water Quality on Process Operations. *Proceedings of the International Mine Water Conference*.
- Speight, J. G. (2002). *Chemical and process design handbook*. McGraw-Hill.
- Suyantara, G. P. W., Hirajima, T., Miki, H., Sasaki, K., Kuroiwa, S., and Aoki, Y. (2021). Effect of Na₂SO₃ on the floatability of chalcopyrite and enargite. *Minerals Engineering*, 173. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107222>
- Tao, D. (2005). Role of Bubble Size in Flotation of Coarse and Fine Particles—A Review. *Separation Science and Technology*, 39(4), 741–760. <https://doi.org/10.1081/SS-120028444>

- Tekin, N., Demirbaş, Ö., and Alkan, M. (2005). Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85(3), 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.004>
- Tengku Mohd, T. A., Jaafar, M. Z., Ali Rasol, A. A., and Hamid, M. F. (2017). Measurement of Streaming Potential in Downhole Application: An Insight for Enhanced Oil Recovery Monitoring. *MATEC Web of Conferences*, 87, 03002. <https://doi.org/10.1051/matecconf/20178703002>
- Tolley, W., Kotlyar, D., and Van Wagoner, R. (1996). Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation. *Pergamon Minerals Engineering*, 9(6), 603–637.
- Torres, C. M., Taboada, M. E., Graber, T. A., Herreros, O. O., Ghorbani, Y., and Watling, H. R. (2015). The effect of seawater based media on copper dissolution from low-grade copper ore. *Minerals Engineering*, 71, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.11.008>
- Urbano, G., Lázaro, I., Rodríguez, I., Reyes, J. L., Larios, R., and Cruz, R. (2016). Electrochemical and spectroscopic study of interfacial interactions between chalcopyrite and typical flotation process reagents. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 23(2), 127–136. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1219-y>
- Uribe, L. (2017). *Efecto del agua de mar en la recuperación de minerales de cobre - molibdeno por procesos de flotación*. Universidad de Concepción.
- Uribe, L., Gutierrez, L., and Jerez, O. (2016). The Depressing Effect of Clay Minerals on the Floatability of Chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(4), 227–235. <https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1168419>
- Uribe, L., Gutierrez, L., Laskowski, J. S., and Castro, S. (2017). Role of calcium and magnesium cations in the interactions between kaolinite and chalcopyrite in seawater. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53(2), 737–749. <https://doi.org/10.5277/ppmp170205>
- Van Olphen, H. (1964). An introduction to clay colloid chemistry. *Soil Science*, 97(4), 290.
- Vaughan, D. J., Becker, U., and Wright, K. (1997). Sulphide mineral surfaces: theory and experiment. *Int. J. Miner. Process*, 51, 1–14.
- Vaughan, D. J., and Corkhill, C. L. (2017). Mineralogy of Sulfides. *Elements*, 13(2), 81–87. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.81>

- Wang, B., and Peng, Y. (2014). The effect of saline water on mineral flotation - A critical review. *Minerals Engineering*, 66, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.017>
- Wang, J. (2000). *Analytical electrochemistry*. Wiley-VCH. https://www.smbstcollege.com/uploads/department/Analytical_electrochemistry_2e_d_-_Wang.pdf
- Wang, J., and Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, J., and Zeng, H. (2021). Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102346>
- Wang, K., Wang, L., Cao, M., and Liu, Q. (2012). Xanthation-modified polyacrylamide and spectroscopic investigation of its adsorption onto mineral surfaces. *Minerals Engineering*, 39, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.06.005>
- Wang, Z., Yao, J., Bavcon Kralj, M., Dolenc, D., and Trebše, P. (2021). Removal of Flotation Collector O-Isopropyl-N-ethylthionocarbamate from Wastewater. *Molecules*, 26(21), 6676. <https://doi.org/10.3390/molecules26216676>
- Weber, T. W., and Chakravorti, R. K. (1974). Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690200204>
- Welch, D., Lettinga, M. P., Ripoll, M., Dogic, Z., and Vliegthart, G. A. (2015). Trains, tails and loops of partially adsorbed semi-flexible filaments. *Soft Matter*, 11(38), 7507–7514. <https://doi.org/10.1039/C5SM01457C>
- Wen, P., Ma, X., Fan, Y., Dong, X., Chen, R., Chang, M., Bai, X., and Cai, S. (2023). Insights into the interaction of polycarboxylate with coal and kaolinite and their application in flotation. *Fuel*, 340, 127481. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127481>
- Wierer, K. A., and Dobiáš, B. (1988). Exchange enthalpies of H⁺ and OH⁻ adsorption on minerals with different characters of potential-determining ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 122(1), 171–177. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90300-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90300-1)
- Wills, B. A., and Finch, J. A. (2016). Froth Flotation. In *Wills' Mineral Processing Technology* (pp. 265–380). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-097053-0.00012-1>

- Witecki, K., Polowczyk, I., and Kowalczyk, P. B. (2022). Chemistry of wastewater circuits in mineral processing industry—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 45. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102509>
- Woodcock, J. T., Sparrow, G. J., Bruckard, W. J., Johnson, N. W., and Dunne, R. (2007). Plant Practice: Sulfide Minerals and Precious Metals. In M. C. Fuerstenau, G. Jameson, and R.-H. Yoon (Eds.), *Froth Flotation: A Century of Innovation* (pp. 781–843). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- Xia, W., Li, Y., Wu, F., and Niu, C. (2021). Enhanced flotation selectivity of fine coal from kaolinite by anionic polyacrylamide pre-conditioning. *Journal of Molecular Liquids*, 334. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116083>
- Xie, D., Zhang, X., Morbidelli, M., and Wu, H. (2016). Competitive Adsorption of Xanthates with Different Chain Lengths on Chalcopyrite Particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(5), 1461–1468. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04483>
- Xie, Y., Yin, W., Yao, J., Xue, F., Liu, J., and Ban, X. (2024). Application and mechanism of an efficient hydrophobic flocculant CPAM in the flocculation reverse flotation of hematite and microfine-grained chlorite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112608>
- Xu, B., Wu, J., Dong, Z., Jiang, T., Li, Q., and Yang, Y. (2021). Flotation performance, structure–activity relationship and adsorption mechanism of a newly-synthesized collector for copper sulfide minerals in Gacun polymetallic ore. *Applied Surface Science*, 551, 149420. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149420>
- Xu, Z., Liu, J., Choung, J. W., and Zhou, Z. (2003). Electrokinetic study of clay interactions with coal in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 68(1–4), 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00043-1)
- Yang, H., Huang, K., Cao, X., Huang, X., Cao, Z., Zhong, H., Zhou, H., Zeng, J., Xue, J., and Zhang, R. (2022). Investigating the adsorption performances and hydrophobic mechanism of O-ethyl-N-benzoyl thionocarbamate on chalcopyrite surface. *Minerals Engineering*, 176, 107316. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107316>
- Yepsen, R., Gutierrez, L., and Laskowski, J. (2019). Flotation behavior of enargite in the process of flotation using seawater. *Minerals Engineering*, 142. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105897>
- Yi, L., Li, K. Z., and Liu, D. X. (2013). Degradation of polyacrylamide: A review. *Advanced Materials Research*, 800, 411–416. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.800.411>

- Yin, Q., Vaughan, D. J., England, K. E. R., Kelsall, G. H., and Brandon, N. P. (2000). Surface Oxidation of Chalcopyrite (CuFeS₂) in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(8), 2945–2951.
- Yoon, R.-H., and Yordan, J. L. (1991). Induction Time Measurements for the Quartz-Amine Flotation System. *Journal of Colloid and Interface Science*, 141(2), 374–383.
- Young, T. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>
- Yu, Y., Ma, L., Cao, M., and Liu, Q. (2017). Slime coatings in froth flotation: A review. *Minerals Engineering*, 114, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.09.002>
- Zachwieja, J. B., McCaeon, J. J., Walker, G. W., and Buckley, A. N. (1989). *Correlation between the Surface Composition and Collectorless Flotation of Chalcopyrite*.
- Zanin, M., Lambert, H., and du Plessis, C. A. (2019). Lime use and functionality in sulphide mineral flotation: A review. *Minerals Engineering*, 143. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105922>
- Zhang, J., Hu, Y., Wang, D., and Xu, J. (2004). Depressing effect of hydroxamic polyacrylamide on pyrite. *Journal of Central South University of Technology*, 11(4), 380–384. <https://doi.org/10.1007/s11771-004-0079-1>
- Zhang, M., Xu, N., and Peng, Y. (2015). The entrainment of kaolinite particles in copper and gold flotation using fresh water and sea water. *Powder Technology*, 286, 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.08.042>
- Zhang, N., Liu, W., Liu, W., and Chen, X. (2022). Flotation separation of molybdenite from chalcopyrite using mechanically degraded polyacrylamide as a novel depressant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 652. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129897>
- Zhao, S., and Peng, Y. (2012). The oxidation of copper sulfide minerals during grinding and their interactions with clay particles. *Powder Technology*, 230, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.07.016>
- Zou, W., Yu, C., Sun, C., and Cao, Y. (2016). Selective adsorption of anionic polyacrylamide onto ultra-low ash coal and kaolinite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(2), 738–753. <https://doi.org/10.5277/ppmp160218>