



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**INFLUENCIA DE POLIACRILAMIDAS ANIÓNICAS EN LA
FLOTACIÓN DE MOLIBDENITA Y SULFUROS DE COBRE EN
AGUAS DE COMPOSICIÓN Y FUERZA IÓNICA VARIABLES**

Tesis para optar el grado de
Doctora en Ingeniería Metalúrgica

POR: GINNA ALEJANDRA JIMÉNEZ TOVAR

Ing. MsC. Metalurgia

Profesor Guía: Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones

Octubre, 2026
CONCEPCIÓN-Chile

Autor:

Ginna Alejandra Jiménez Tovar

Profesor Guía:

Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones

Director Programa:

Dr. Fernando Betancourt Cerda

Esta tesis ha sido revisada por los señores:

Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones, Profesor Guía

Depto. de Ingeniería Metalúrgica–Facultad de Ingeniería.

Universidad de Concepción.

Dr. Luis Vinnett Peralta

Depto. de Ingeniería Química y Ambiental.

Universidad Técnica Federico Santa María.

Dr. Andrés Ramírez Madrid

Depto. de Ingeniería Metalúrgica–Facultad de Ingeniería.

Universidad de Concepción.

Y ha sido: _____

©2026 Ginna Alejandra Jiménez Tovar.

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

Agradecimientos

Realizar un doctorado se convierte en una aventura de principio a fin, donde cada día te desafías a ti mismo de manera física y mental. Cada que te levantas lo haces con la ilusión de aprender algo nuevo y la esperanza que todo salga perfecto porque no deseas perder tiempo. Esos deseos terminan siendo en algunas ocasiones como una cadena de aprendizajes diarios que te enseñan que en la vida todo se puede conseguir pero con la sagrada paciencia y resiliencia.

Mi doctorado fue todo un desafío que me ayudo a crecer no solo como profesional sino más importante como persona, como mujer, hija, hermana, amiga y profesora. En este camino que ahora veo que realmente fue corto aprendí que la vida siempre nos lleva por caminos inesperados pero que tienen su objetivo por cumplir. Llegar a Chile me ayudó a madurar y valorar las cosas más simples e importantes de la vida, extrañar el abrazo de mis padres y en especial de mi madre fue la prueba científica más difícil de todas, casi siempre daba por hecho ese tipo de sensaciones pero estar lejos de ellos y de todo el amor que siempre me han brindado fue siempre lo más complicado de mi doctorado.

Hoy me siento muy feliz de haber culminado esta etapa y de haberme encontrado como una persona muy fuerte y valiente, que aunque la gente me lo diga, todavía no me lo creo porque sigo sintiendo que todavía me hace falta muchas cosas por aprender y también vivir. Este camino no hubiera sido nada fácil sin todas las hermosas personas que me encontré en este país y que desde la distancia estuvieron siempre conmigo y que me apoyaron con un abrazo, un consejo, un mensaje, una llamada, una reunión con amigos y amigas que se volvieron familia, una comida caliente, una cerveza, un chocolate, una salida a la playa o simplemente con esa disposición de mi mamá para siempre escucharme a la distancia, la única que nunca me ha dejado sola y siempre me ha impulsado a ser una mejor persona.

Mis agradecimientos siempre serán a mi madre que con su enfermedad, sus miedos, su amor, su paciencia siempre me recuerda la valentía de la vida. Te amo mucho Luz Mery Tovar Martínez.

RESUMEN

En esta tesis se analiza la influencia de una poliacrilamida aniónica (PAM-1: DA = 8,15 %; MW = 18×10^6 g/mol) sobre la flotación de molibdenita en soluciones de composición y fuerza iónica variable. Para su estudio, el floculante fue evaluado a pH 7, 9 y 11, bajo diferentes concentraciones y tres niveles de degradación mecánica: no degradada (NS-PAM), degradación media (MS-PAM) y fuertemente degradada (SS-PAM). Adicionalmente, se estudió el efecto de una PAM de características similares (PAM-2: DA = 11,9 %; MW = 16×10^6 g/mol), sin degradación mecánica, sobre la flotación de los sulfuros de cobre calcopirita, bornita y enargita en solución de NaCl 0,01 M.

La recuperación de los minerales fue evaluada mediante ensayos de microflotación, mientras que la adsorción de PAM sobre las partículas minerales se cuantificó mediante análisis de carbono orgánico total (TOC). Los cambios en la carga superficial se determinaron mediante mediciones de potencial zeta. Adicionalmente, en el sistema molibdenita–PAM-1 se realizaron mediciones de tiempo de inducción para evaluar las variaciones en la hidrofobicidad de las partículas, y la conformación del polímero fue analizada mediante ensayos de viscosidad reducida en soluciones de NaCl, CaCl₂, CaSO₄, MgCl₂ y MgSO₄.

Los resultados muestran que el efecto depresor de la PAM-1 sobre la molibdenita depende del grado de degradación mecánica, el pH y la composición iónica del medio. En NaCl, la recuperación de molibdenita aumentó entre pH 7 y 11 y con el grado de degradación del polímero, siguiendo la capacidad depresora el orden NS-PAM > MS-PAM > SS-PAM. En presencia de iones divalentes se observó un comportamiento diferente, particularmente a pH 11, donde Ca²⁺ y Mg²⁺ favorecieron la adsorción de PAM-1 y una mayor depresión respecto del medio de NaCl. Además, las sales de cloruro produjeron, en general, mayor adsorción y menor recuperación que las correspondientes sales de sulfato; MgCl₂ presentó las mayores adsorciones y las menores recuperaciones, mientras que CaSO₄ mostró la tendencia opuesta. Estos resultados fueron consistentes con los mayores tiempos de inducción registrados para NS-PAM respecto de SS-PAM y con la disminución de la

viscosidad reducida al aumentar la degradación mecánica, evidenciando una menor extensión de las cadenas y una reducción de su capacidad de cobertura superficial.

Para los sulfuros de cobre, la PAM-2 disminuyó la recuperación de calcopirita, bornita y enargita al aumentar su concentración y el pH. En conjunto, los resultados de adsorción y potencial zeta indican que la interacción de PAM-2 con las superficies sulfuradas aumenta su carácter hidrofílico y disminuye su flotabilidad, siendo consistente con la posible participación de sitios metálicos e hidroxilados formados sobre la superficie mineral.

ABSTRACT

This thesis analyzes the influence of an anionic polyacrylamide (PAM-1: DA = 8.15%; MW = 18×10^6 g/mol) on molybdenite flotation in solutions of varying composition and ionic strength. The flocculant was evaluated at pH 7, 9, and 11, at different concentrations, and under three levels of mechanical degradation: non-sheared PAM (NS-PAM), moderately sheared PAM (MS-PAM), and severely sheared PAM (SS-PAM). In addition, the effect of a PAM with similar characteristics (PAM-2: DA = 11.9%; MW = 16×10^6 g/mol), without mechanical degradation, was studied on the flotation of the copper sulfide minerals chalcopyrite, bornite, and enargite in 0.01 M NaCl solution.

Mineral recovery was evaluated by microflotation tests, whereas PAM adsorption onto mineral particles was quantified by total organic carbon (TOC) analysis. Changes in surface charge were determined through zeta potential measurements. In addition, for the molybdenite–PAM-1 system, induction time measurements were conducted to evaluate changes in particle hydrophobicity, while polymer conformation was assessed through reduced viscosity measurements in NaCl, CaCl₂, CaSO₄, MgCl₂, and MgSO₄ solutions.

The results show that the depressing effect of PAM-1 on molybdenite depends on the degree of mechanical degradation, pH, and the ionic composition of the medium. In NaCl solution, molybdenite recovery increased from pH 7 to 11 and with increasing polymer degradation, with the depressing ability following the order NS-PAM > MS-PAM > SS-PAM. In the presence of divalent ions, a different behavior was observed, particularly at pH 11, where Ca²⁺ and Mg²⁺ promoted PAM-1 adsorption and stronger depression compared with the NaCl medium. In addition, chloride salts generally produced higher adsorption and lower recovery than the corresponding sulfate salts; MgCl₂ showed the highest adsorption and the lowest recoveries, whereas CaSO₄ showed the opposite trend. These results were consistent with the longer induction times measured for NS-PAM compared with SS-PAM and with the decrease in reduced viscosity as mechanical degradation increased, indicating a reduction in polymer chain extension and, consequently, in its surface coverage ability.

For copper sulfides, PAM-2 decreased the recovery of chalcopyrite, bornite, and enargite as both polymer concentration and pH increased. Overall, the adsorption and zeta potential results indicate that the interaction of PAM-2 with sulfide mineral surfaces increases their hydrophilic character and decreases their floatability, consistent with the possible involvement of metallic and hydroxylated sites formed on the mineral surface.

TABLA DE CONTENIDOS

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PRINCIPIOS DE FLOTACIÓN	6
2.1. Generalidades	6
2.2. Reactivos	8
2.2.1. Colectores	8
2.2.2. Espumantes	9
2.2.3. Modificadores	9
Modificadores de pH	9
Depresantes	10
Dispersantes	10
Activadores	10
2.3. Fisicoquímica de superficies	11
2.3.1. Generalidades	11
2.3.2. Teoría de la doble capa eléctrica	13
2.3.3. Ángulo de contacto	16
2.3.4. Fuerza iónica de las soluciones	18
3. FLOTACIÓN DE SULFUROS	20
3.1. Generalidades	20
3.2. Colectores para la flotación de sulfuros metálicos	21

3.3. Flotación de sulfuros metálicos de cobre: Calcopirita, bornita y enargita	24
3.4. Molibdenita	27
3.4.1. Efectos superficiales en el proceso de flotación de molibdenita.....	30
3.4.2. Efecto de los iones en la flotación de minerales	34
3.5. Uso del agua de mar en la flotación de minerales	36
3.5.1. Efecto de los iones en la flotación de molibdenita	39
4. RECIRCULACIÓN DE AGUA EN PROCESAMIENTO DE MINERALES.....	42
4.1. Recirculación de agua.....	42
4.2. Floculación	45
4.3. Poliacrilamida.....	47
4.4. Efecto de floculantes en la flotación de minerales sulfurados	50
5. HIPÓTESIS	55
6. OBJETIVOS.....	56
6.1. Objetivo General	56
6.2. Objetivos específicos.....	56
7. METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES	58
7.1. Muestras y reactivos	58
7.2. Métodos y procedimientos	63
7.2.1. Caracterización fisicoquímica de las PAMs.....	63
7.2.2. Interacciones entre molibdenita y PAM-1.....	67
Microflotación	68
Isotermas de adsorción	69

Tiempo de inducción	72
Movilidad electroforética	74
7.2.3. Interacciones entre sulfuros de cobre y PAM-2	76
Microflotación	76
Isotermas de adsorción	77
Potencial zeta.....	78
8. RESULTADOS.....	80
8.1. Caracterización fisicoquímica de PAMs	81
8.1.1. PAM-1	81
8.1.2. PAM-2	82
8.1.3. Viscosidad reducida PAM-1	84
8.2. Efecto de PAM-1 sobre la flotabilidad de molibdenita	88
8.2.1. Microflotación	88
8.2.2. Isotermas de adsorción	93
8.2.3. Tiempo de Inducción.....	106
8.2.4. Movilidad electroforética	110
8.3. Resultados del efecto de la PAM-2 sobre la flotación de sulfuros de cobre	114
8.3.1. Microflotación	114
8.3.2. Potencial Zeta	115
8.2.3. Isotermas de adsorción	117
9. DISCUSIONES.....	120
9.1. Discusión efecto de PAM-1 sobre flotabilidad de molibdenita	122

9.1.1 Efecto de NS-PAM-1 en solución 0,01M NaCl.....	124
9.1.2 Efecto de la NS-PAM-1 en soluciones 0,01M de CaCl ₂ -CaSO ₄ -MgCl ₂ -MgSO ₄	126
9.1.3 Efecto de degradación mecánica en distintas soluciones	131
9.2. Discusión sobre el efecto de la PAM-2 sobre la flotabilidad de sulfuros de cobre	142
10. CONCLUSIONES.....	153
11. REFERENCIAS	156
12. ANEXOS	178
Anexo 1. Parámetros de linealización de los modelos de Langmuir y Freundlich mediante regresión no lineal para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita.....	178
Anexo 2. Datos numéricos para gráficas de análisis de resultados	180

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Colectores según clasificación de minerales (Adaptado de: Somasundaran and Moudgil, 1987).....	22
Tabla 2. Composición química de agua de mar. Adaptado de: Jeldres et al., 2016.....	37
Tabla 3. Composición de la molibdenita.....	60
Tabla 4. Parámetros para diferentes niveles de cizallamiento de la PAM-1.....	62
Tabla 5. Parámetros del modelo de Langmuir obtenidos mediante regresión linealizada para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita.....	103
Tabla 6. Parámetros del modelo de Freundlich obtenidos mediante regresión linealizada para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita.....	105
Tabla 7. Parámetros del modelo de Langmuir obtenidos mediante regresión linealizada para la adsorción de PAM-2 sobre sulfuros de cobre	119
Tabla 8. Principales resultados del efecto de PAM-1 sobre flotabilidad de la molibdenita	140
Tabla 9. Mecanismos propuestos para el efecto de PAM-1 sobre flotabilidad de la molibdenita.....	141
Tabla 10. Principales resultados del efecto de PAM-2 sobre flotabilidad de los sulfuros de cobre	151
Tabla 11. Mecanismos propuestos para el efecto de PAM-2 sobre flotabilidad los sulfuros de cobre	152
Tabla 12. Parámetros del modelo de Langmuir obtenidos mediante regresión no lineal para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita.....	178
Tabla 13. Parámetros del modelo de Freundlich obtenidos mediante regresión no lineal para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita.....	179

Tabla 14. Datos viscosidad reducida de NS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable	180
Tabla 15. Datos viscosidad reducida de SS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable	181
Tabla 16. Datos de recuperación de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	182
Tabla 17. Datos de recuperación de molibdenita en función de la concentración de MS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	183
Tabla 18. Datos de recuperación de molibdenita en función de la concentración de SS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	184
Tabla 19. Datos de isothermas de adsorción en función de la concentración de NS-PAM sobre molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.....	185
Tabla 20. Datos de Isothermas de adsorción en función de la concentración de SS-PAM sobre molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.....	186
Tabla 21. Datos de linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica	187
Tabla 22. Datos de linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica.	188

Tabla 23. Datos de linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	189
Tabla 24. Datos de linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	190
Tabla 25. Datos de tiempo de inducción en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	191
Tabla 26. Datos de tiempo de inducción en función de la concentración de SS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	191
Tabla 27. Datos de distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de cloruro.	192
Tabla 28. Datos de distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de sulfato.	193
Tabla 29. Datos de recuperación de calcopirita, bornita y enargita en función del pH a diferentes concentraciones de PAM-2.	194
Tabla 30. Datos potencial zeta de calcopirita, bornita y enargita en función de pH a diferentes concentraciones de PAM-2.	195
Tabla 31. Datos Isotermas de adsorción de la PAM-2 sobre la calcopirita, bornita y enargita en función del pH.	196

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Celda de flotación (Adaptación Wills and Finch, 2006).	7
Figura 2. Representación esquemática de la doble capa eléctrica (Adaptación Park and Seo, 2011).	14
Figura 3. Equilibrio de las tensiones interfaciales y ángulo de contacto en el sistema sólido-líquido-gas (Adaptado de Leja, 1981).	17
Figura 4. Clasificación de los reactivos colectores (Adaptación de Bulatovic, 2007)....	23
Figura 5. Aplicaciones del molibdeno en la industria (International Molybdenum Association, 2022).	28
Figura 6. Estructura cristalina de la molibdenita (Adaptación Ramírez, 2019).....	29
Figura 7. Potencial zeta de la molibdenita en función de pH, reportada por diferentes autores (Valdivieso et al., 2005).	32
Figura 8. Factores que influyen en el comportamiento de los iones metálicos en el proceso de flotación (Adaptación Gao et al., 2021).	34
Figura 9. Efecto de la presencia de calcio y magnesio en la hidrofobicidad de la molibdenita (Uribe, 2017).....	41
Figura 10. Alternativas de recirculación de agua en el procesamiento de minerales.	43
Figura 11. Integración de un simulador de tratamiento de minerales en el circuito de flotación como herramienta de toma de decisiones (Adaptación Michaux et al., 2018).	44
Figura 12. Representación esquemática de los segmentos de una cadena polimérica adsorbida sobre la superficie de una partícula (Sharma et al., 2006).....	46
Figura 13. Formula estructural de PAM (Zhang et al., 2022).....	47
Figura 14. Representación esquemática de (a) grupos amida y (b) carboxilo en la estructura de la PAM (Echeverry et al., 2021).....	48

Figura 15. Esquema de mediciones de fuerza entre la burbuja de aire y la superficie de la molibdenita en solución acuosa utilizando la sonda de burbuja AFM (Xie et al., 2017).	51
Figura 16. Comportamiento de la PAM en las partículas de molibdenita (Echeverry et al., 2020).	53
Figura 17. Cinética de flotación de la molibdenita en función del tiempo.	59
Figura 18. Difractograma de DRX de la muestra de molibdenita.	61
Figura 19. Diseño metodológico para el desarrollo de la tesis.	63
Figura 20. Viscosímetro capilar Cannon-Fenske 200 con fototemporización y procesamiento PVS1 interconectado a un computador.	67
Figura 21. Diagrama de trabajo, microflotación con mineral de molibdenita.	68
Figura 22. Diagrama del procedimiento para medición de tiempos de inducción.	73
Figura 23. Equipo de potencial zeta. Universidad de Oulu, Finlandia.	75
Figura 24. Molino de bolas para molienda húmeda de calcopirita, bornita y enargita.	76
Figura 25. Diagrama de trabajo, microflotación de sulfuros de cobre.	77
Figura 26. Espectro FT–IR de PAM-1 (Echeverry et al., 2021).	81
Figura 27. Gráficos del lado izquierdo de la Ecuación de Fedors (Ecuación 12) versus I/c obtenidos para NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM (Echeverry et al., 2021).	82
Figura 28. Espectro FT–IR de PAM-2 (Estrada et al., 2020b).	83
Figura 29. Gráficos del lado izquierdo de la Ecuación de Fedors (Ecuación 12) versus I/c obtenidos para NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM (Estrada et al., 2020b).	84
Figura 30. Viscosidad reducida de NS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	86
Figura 31. Viscosidad reducida de SS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	87

Figura 32. Recuperación de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	89
Figura 33. Recuperación de molibdenita en función de la concentración de MS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	91
Figura 34. Recuperación de molibdenita en función de la concentración de SS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	92
Figura 35. Isotermas de adsorción en función de la concentración de NS-PAM sobre molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	94
Figura 36. Isotermas de adsorción en función de la concentración de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	96
Figura 37. Linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	97
Figura 38. Linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	98
Figura 39. Linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	99
Figura 40. Linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	100
Figura 41. Adhesión burbuja -partícula. a) Burbuja sin partícula. b) Burbuja con partículas.	106

Figura 42. Tiempo de inducción en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	108
Figura 43. Tiempo de inducción en función de la concentración de SS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.	109
Figura 44. Distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de cloruro.	112
Figura 45. Distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de sulfato.	113
Figura 46. Recuperación de calcopirita, bornita y enargita en función del pH a diferentes concentraciones de PAM-2.	115
Figura 47. Potencial zeta de calcopirita, bornita y enargita en función de pH a diferentes concentraciones de PAM-2.	116
Figura 48. Isotermas de adsorción de la PAM-2 sobre la calcopirita, bornita y enargita en función del pH.	117
Figura 49. Linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de la PAM-2 sobre la calcopirita, bornita y enargita a diferentes valores de pH.	118
Figura 50. Representación esquemática de la interacción de las PAMs en soluciones con composición y fuerza iónica variable.	121
Figura 51. Representación gráfica del comportamiento de la PAM-1 en función del pH sobre las partículas de molibdenita en cloruro de sodio.	125
Figura 52. Representación gráfica del comportamiento de la PAM-1 en función del pH sobre las partículas de molibdenita en medio acuoso divalente.	128
Figura 53. Representación esquemática del comportamiento de la PAM según su nivel de degradación.	132
Figura 54. Representación esquemática del comportamiento de la PAM-2 en función del pH sobre las partículas de sulfuros de cobre.	145

Figura 55. Representación esquemática del comportamiento de la PAM-2 y la adsorción de PAX sobre las partículas de calcopirita, bornita y enargita. 149

1. INTRODUCCIÓN

La flotación de minerales sulfurados en la industria minera requiere grandes volúmenes de agua. La creciente demanda de este recurso, junto con su escasez en zonas mineras, ha impulsado la implementación de regulaciones ambientales más estrictas y la búsqueda de estrategias orientadas a un uso más eficiente del agua en las operaciones de procesamiento de minerales (Manono et al., 2013). En este contexto, la recirculación de agua constituye una alternativa sostenible para reducir el consumo de agua dulce. Sin embargo, su recirculación puede modificar la calidad química del medio acuoso debido al incremento de especies disueltas y reactivos residuales, afectando las propiedades superficiales de las partículas y, en consecuencia, el desempeño de la flotación (Arcos et al., 2025; Echeverry et al., 2022; Estrada et al., 2020a).

Entre los reactivos residuales presentes en aguas recirculadas se encuentran los floculantes poliméricos, ampliamente utilizados en procesos de espesamiento y clarificación. La mayoría de estos floculantes corresponde a polímeros de alto peso molecular, entre los cuales destacan las poliacrilamidas (PAMs). Aunque las PAMs son polímeros orgánicos no iónicos, sus estructuras pueden modificarse mediante la incorporación de grupos funcionales que aumentan su solubilidad, actividad en sistemas acuosos y carácter iónico, mejorando así su desempeño como floculantes (Arinaitwe and Pawlik, 2013). No obstante, la presencia residual de PAMs en aguas de proceso puede inducir interacciones polímero-mineral y modificar la flotabilidad de especies sulfuradas de interés.

La molibdenita es el principal mineral portador de molibdeno y se recupera comúnmente como subproducto en circuitos de flotación Cu-Mo. Su flotabilidad está fuertemente condicionada por su estructura cristalina laminar, compuesta por capas S-Mo-S unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals. Esta configuración genera superficies basales naturalmente hidrofóbicas, responsables de su alta flotabilidad natural, y bordes más reactivos e hidrofílicos, donde pueden ocurrir procesos de oxidación, adsorción de iones y formación de especies hidroxiladas. Debido a esta anisotropía superficial, la molibdenita es especialmente sensible a los cambios en la química del agua, pH, presencia de cationes

divalentes y a reactivos residuales como los floculantes poliméricos. En consecuencia, pequeñas modificaciones en la composición del medio acuoso pueden alterar su hidrofobicidad, estabilidad de la unión partícula-burbuja y su recuperación por flotación (Castro and Laskowski, 2015; Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020).

Estudios previos han reportado que los floculantes basados en PAMs pueden depresar significativamente la flotación de molibdenita y sulfuros de cobre (Arcos et al., 2025; Echeverry et al., 2022; Estrada et al., 2020). En el caso de la molibdenita, se ha demostrado que el cizallamiento mecánico reduce el peso molecular de la PAM y modifica su comportamiento interfacial. Estas investigaciones han evaluado el efecto de la PAM bajo diferentes niveles de cizallamiento en agua fresca y en soluciones de NaCl, mostrando que la recuperación de molibdenita disminuye considerablemente en presencia de PAM sin degradación, mientras que este efecto depresor se atenúa cuando las cadenas poliméricas son fragmentadas. Aunque los fragmentos de PAM pueden presentar una mayor frecuencia de colisión y adsorción sobre la superficie mineral, su menor tamaño limita la cobertura efectiva de las caras hidrofóbicas de la molibdenita, reduciendo así su capacidad depresora (Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020).

En minerales de cobre, la PAM residual puede disminuir la eficiencia de la flotación al adsorberse sobre superficies sulfuradas y formar recubrimientos hidrofílicos que interfieren con la acción de los colectores. En la calcopirita, se ha demostrado que la PAM aniónica reduce la recuperación en presencia de xantato amílico de potasio (PAX), debido a que la adsorción de PAM en las partículas genera una barrera estérica que limita las reacciones electroquímicas y la adsorción del colector. Este efecto depende del pH, concentración del polímero y grado de degradación mecánica, así como de la presencia de sitios hidroxilados de Cu y Fe en la superficie mineral (Arcos et al., 2025).

A pesar de los avances reportados, aún existe una comprensión limitada del efecto combinado de la composición química del agua, el pH y las características de las PAMs sobre la flotabilidad de molibdenita y sulfuros de cobre, particularmente bajo condiciones asociadas al uso de aguas recirculadas. Aunque estudios anteriores han permitido establecer el efecto depresor de estos polímeros y evaluar algunas condiciones particulares, gran parte de la información disponible se ha concentrado en sistemas acuosos relativamente simples (Arcos et al., 2025; Echeverry et al., 2022; Estrada et al., 2020). Existe todavía una brecha respecto del efecto combinado de cationes monovalentes y divalentes, la naturaleza de sus aniones, la fuerza iónica, el pH y el estado conformacional del polímero sobre los mecanismos de adsorción y depresión. Esta limitación dificulta predecir el comportamiento de la flotación en circuitos donde la composición del agua evoluciona progresivamente como consecuencia de su recirculación.

Por consiguiente, permanece insuficientemente comprendido cómo la identidad específica de los iones presentes en solución, la naturaleza del contraión, la fuerza iónica y el pH interactúan con el estado conformacional del polímero y modifican conjuntamente los mecanismos de adsorción, hidrofobicidad y depresión. Esta brecha resulta especialmente relevante en circuitos con recirculación de agua, donde los floculantes residuales provenientes de etapas de espesamiento pueden retornar a flotación simultáneamente con especies iónicas acumuladas durante sucesivos ciclos de reutilización del agua.

En este contexto, los sistemas de la molibdenita con PAM-1 y los sulfuros de cobre con PAM-2 fueron abordados como dos escenarios fisicoquímicos complementarios y no como sistemas directamente comparables. Para la molibdenita, el diseño experimental se orientó a representar la variabilidad química que puede experimentar el agua recirculada en circuitos Cu-Mo, donde la presencia simultánea de floculantes residuales y especies monovalentes y divalentes puede modificar significativamente la interacción polímero-mineral. Por esta razón, se evaluó una PAM-1 aniónica de alto peso molecular bajo diferentes niveles de degradación mecánica en soluciones de NaCl, CaSO₄, CaCl₂, MgSO₄

y MgCl_2 y a diferentes valores de pH. Este diseño permite separar el efecto asociado a la valencia del catión del efecto específico de Ca^{2+} y Mg^{2+} y, adicionalmente, determinar la influencia del anión cloruro o sulfato sobre la disponibilidad de las especies catiónicas, la conformación del polímero y su interacción con la superficie anisotrópica de la molibdenita.

El sistema sulfuros de cobre con PAM-2 respondió a una pregunta complementaria: determinar hasta qué punto el efecto depresor de una PAM-2 aniónica depende de la naturaleza de la superficie mineral cuando las condiciones del medio acuoso se mantienen controladas. Para ello se seleccionaron calcopirita, bornita y enargita, minerales que contienen cobre pero presentan diferencias en composición química, estequiometría, susceptibilidad a oxidación y naturaleza de las especies formadas en sus superficies en función del pH. La calcopirita y la bornita representan sulfuros Cu-Fe de relevancia en concentrados de cobre, mientras que la enargita constituye un sulfuro Cu-As de particular interés debido a la presencia de arsénico. La comparación de estos tres minerales permite, por tanto, evaluar si la interacción con PAM-2 constituye un comportamiento común de los sulfuros de cobre o si está controlada por la química superficial específica y la disponibilidad de sitios metálicos oxidados o hidroxilados capaces de participar en la adsorción del polímero.

El empleo de PAM-1 y PAM-2, con propiedades aniónicas diferentes, no tuvo como propósito realizar una comparación directa de eficiencia entre ambos polímeros, sino estudiar dos problemas de interacción polímero-mineral bajo condiciones fisicoquímicas diferenciadas. Debido a que la densidad de grupos aniónicos condiciona el grado de ionización, la conformación de las cadenas y su afinidad por los sitios superficiales, cada PAM debe analizarse en asociación con el sistema mineral y las condiciones químicas para las cuales fue evaluada. Esta distinción permite examinar, por una parte, la sensibilidad de la interacción entre la molibdenita con PAM-1 frente a cambios en la química del agua y en la integridad de la cadena polimérica y, por otra, establecer la

influencia de la naturaleza mineralógica sobre la respuesta de diferentes sulfuros de cobre frente a la presencia residual de una PAM-2 aniónica.

De esta manera, la contribución de esta investigación no radica únicamente en confirmar el efecto depresor previamente reportado para las PAMs, sino en establecer las condiciones fisicoquímicas que controlan su magnitud y los mecanismos responsables de las diferencias observadas. En el sistema de la molibdenita con PAM-1, la contribución se centra en explicar la interacción conjunta entre degradación mecánica del polímero, pH e identidad específica de los iones presentes en el agua, incluyendo el efecto diferenciado de cationes y aniones. En el sistema los sulfuros de cobre con PAM-2, el aporte se orienta a determinar cómo la mineralogía y la evolución de la química superficial condicionan la adsorción y el efecto depresor del polímero. La integración de microflotación con mediciones de adsorción y propiedades interfaciales permite así avanzar desde la descripción de tendencias individuales hacia una interpretación de los mecanismos del comportamiento de PAMs residuales en sistemas de flotación sometidos a diferentes escenarios de química del agua.

2. PRINCIPIOS DE FLOTACIÓN

2.1. Generalidades

Uno de los procesos más utilizados en la industria minera para concentrar recursos mineros es la flotación. Algunos datos indican que la hidrofobicidad natural de la superficie de algunos minerales se usó para purificar fármacos naturales como el cinabrio y el talco (Shen, 2021). A inicios del siglo XX, se propuso la flotación como un método de separación de minerales con el fin de disgregar minerales finos. Se tomó como punto de partida la flotación de petróleo mixto que logró un rápido desarrollo de la tecnología de la flotación moderna. Este progreso en el proceso se hizo juntamente con la creación de máquinas de flotación mecánica y neumática, y el desarrollo de reactivos como aceites derivados del alquitrán de hulla, petróleo crudo, alquitrán de madera y aceite de pino, aplicado a diferentes menas naturales (Fuerstenau and Pradip, 2005; Shen, 2021).

Actualmente, la flotación es la técnica de concentración más utilizada en el procesamiento de minerales. Su funcionamiento se basa en la interacción de las fases sólida, líquida y gaseosa, así como en las propiedades fisicoquímicas del sistema. Este proceso aprovecha las diferencias de hidrofobicidad entre las partículas a separar, las cuales pueden ser inherentes a la superficie mineral o inducidas mediante la adición de reactivos químicos. Tras el acondicionamiento de la pulpa, dichas diferencias superficiales permiten la adhesión selectiva de las burbujas de aire a las partículas hidrofóbicas, las que posteriormente son transportadas hacia la superficie del equipo de flotación (Gharai and Venugopal, 2015; Kyzas and Matis, 2019; Wills and Finch, 2006).

Las partículas de mayor tamaño tienen una alta probabilidad de estar separadas de las burbujas en las regiones de alta turbulencia, mientras que las partículas de menor tamaño tienen una baja eficiencia de colisión con las burbujas en las máquinas de flotación. Las partículas que mejor flotan son las de rangos intermedios, colisionando y adhiriéndose a las burbujas las cuales flotan hacia la zona superior de la máquina de flotación para formar una espuma de concentrado con partículas valiosas (Leja, 1981; Uribe, 2017).

Las partículas de los minerales presentan en su superficie una carga que puede ser positiva o negativa cuando se encuentran en un medio acuoso, clasificándose como polar y no polar dependiendo de sus propiedades superficiales (Leja, 1981). Cuando una partícula presenta una superficie no polar significa que se adhiere naturalmente a las burbujas de aire, y no interactúan con los dipolos de agua. Sin embargo, la mayoría de los minerales reaccionan fácilmente con las moléculas de agua, al tener una capa de iones en su superficie altamente polares, razón por la cual son llamados minerales hidrofílicos (Leja, 1981; Uribe, 2017).

Los principios de la flotación se ilustran en la Figura 1, para una máquina de flotación mecánica. El agitador de la celda proporciona la turbulencia necesaria para favorecer la colisión de partículas y burbujas, lo que produce la adhesión y su transporte a la fase de espuma para su recuperación. El tamaño de partícula para este proceso se aplica a un rango de tamaño alrededor de 500 μm (Othmer K., 2005; Wills and Finch, 2006).

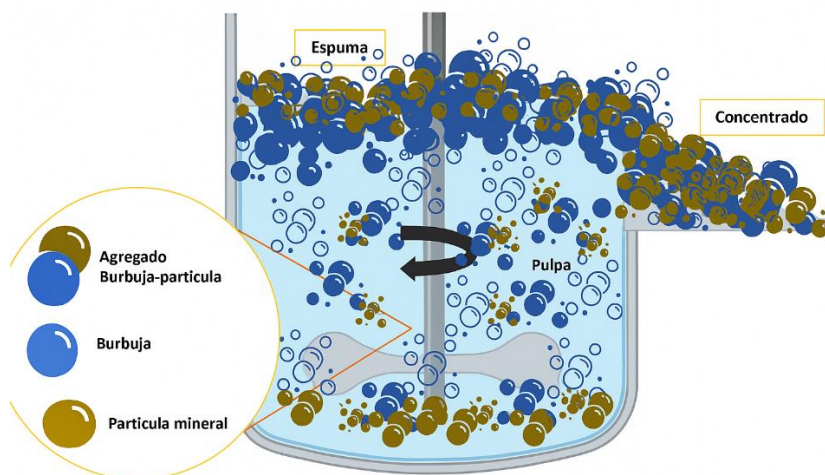


Figura 1. Celda de flotación (Adaptación Wills and Finch, 2006).

Además de su aplicación principal en el procesamiento de minerales, la flotación también se ha utilizado en otros procesos industriales y ambientales, incluyendo el tratamiento de aguas, limpieza de electrolitos, remoción de contaminantes del suelo, separación de

residuos radiactivos y la eliminación de carbono no quemado desde cenizas volantes. Estas aplicaciones se basan en el mismo principio fundamental que es modificar selectivamente las propiedades superficiales de las partículas o contaminantes para favorecer su adhesión a burbujas, para posterior separación desde la pulpa. La flotación ha demostrado ser una técnica eficaz para la recuperación de carbono no quemado desde cenizas volantes, debido al contraste de hidrofobicidad entre la fracción carbonosa y los componentes minerales. Asimismo, su aplicación en el tratamiento de residuos permite separar fases portadoras de compuestos tóxicos y metales, lo que amplía su utilidad en sistemas de composición compleja (Liu et al., Lv et al., 2022).

2.2. Reactivos

Los agentes reactivos de la flotación son parte fundamental para lograr una alta eficiencia mejorando la hidrofobicidad de los minerales de interés y su recuperación, controlando la selectividad del proceso y mejorando la cinética. Uno de los aspectos más importante en un proceso de flotación es el control de las dosificaciones de estos reactivos (Leja, 1981). Su clasificación se fundamenta según su uso en el proceso dividiéndose en colectores, espumantes y modificadores.

2.2.1. Colectores

Los colectores son los reactivos que imparten hidrofobicidad a los minerales. Se definen como compuestos orgánicos que inducen propiedades a los minerales para que estos sean repelentes al agua lo que se logra a través de la adsorción de moléculas o iones sobre la superficie del mineral. Esto reduce la estabilidad de la capa hidratada que rodea la superficie de las partículas y permite la adhesión partícula-burbuja (Wills and Finch, 2006). Los colectores se clasifican en compuestos ionizantes, los cuales se disocian en iones en el agua, y compuestos no ionizantes, que son usualmente insolubles en el agua (Bulatovic, 2007).

2.2.2. Espumantes

Los espumantes son compuestos orgánicos tensoactivos heteropolares, que contienen un grupo polar y un radical hidrocarbonado y son capaces de adsorberse en la interfase aire-agua. Cuando esto ocurre los dipolos se combinan con los grupos polares del agua y la cadena hidrocarbonada no polar se direcciona hacia la fase gaseosa (Othmer, 2005).

Los espumantes son reactivos esenciales en la flotación, ya que controlan la dispersión de aire, reducen la coalescencia de burbujas y estabilizan la espuma. Estas funciones incrementan el área interfacial disponible para la colisión burbuja-partícula y mejoran las condiciones hidrodinámicas del sistema. Además, los espumantes modifican las propiedades de la película líquida entre la burbuja y la partícula, favoreciendo su adelgazamiento y ruptura, lo que puede disminuir el tiempo de inducción y aumentar la probabilidad de formación de agregados burbuja-partícula estables. Por ello, su acción contribuye directamente a mejorar la cinética y eficiencia de la flotación (Cho and Laskowski, 2002; Drzymala and Kowalczyk, 2018; Laskowski, 1992).

Los espumantes más utilizados en la flotación son los alcoholes, ya que habitualmente no tienen propiedades colectoras, siendo más utilizados que los carboxilos, que también son potentes colectores (Bulatovic, 2007).

2.2.3. Modificadores

Entre los reactivos modificadores se incluyen los modificadores de pH, depresantes, dispersantes y activadores. Usualmente son sales solubles que se ionizan en solución y los iones reaccionan con la superficie del mineral alterando su naturaleza química y controlando la interacción de los colectores con los minerales individuales (Wills and Finch, 2006; Leja, 1981).

Modificadores de pH

Este tipo de reactivos son capaces de cambiar el pH de la pulpa debido a que la adsorción de los colectores sobre la superficie del mineral, en la mayoría de los casos, está relacionada con el pH. Los modificadores de pH en su mayoría son reactivos ácidos y

alcalinos tales como H_2SO_4 , HCl , HF , H_2SiF_6 , H_2SO_3 , Na_2CO_3 , CaO , NaOH , NH_4OH (Dunne, 2005).

Depresantes

Los depresantes son reactivos empleados en flotación para disminuir selectivamente la flotabilidad de determinados minerales, favoreciendo la separación entre especies valiosas y ganga. Según su naturaleza química, pueden clasificarse en depresantes inorgánicos y orgánicos. Los depresantes inorgánicos, como cianuros, silicatos, sulfitos, cal e iones polivalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} , actúan principalmente bloqueando sitios activos de adsorción del colector, formando complejos superficiales o generando especies hidrofílicas sobre la superficie mineral. En contraste, los depresantes orgánicos, como el almidón, la dextrina, la carboximetilcelulosa, la goma guar y los ácidos húmicos, suelen actuar mediante adsorción de grupos funcionales polares, aumentando la hidrofiliidad de partículas hidrofóbicas o parcialmente hidrofóbicas. La efectividad de estos reactivos depende del pH, la composición iónica del medio, la concentración del depresante y la química superficial del mineral (Laskowski et al., 1991; Park et al., 2020).

Dispersantes

Un dispersante es un reactivo utilizado en flotación para mantener las partículas minerales finas separadas y suspendidas en la pulpa, evitando su aglomeración, y el recubrimiento de unas partículas sobre otras. Entre los principales dispersantes se encuentran los inorgánicos, como polifosfatos y polisilicatos, y los orgánicos, como polisacáridos, polifenoles y poliacrilatos (Leja, 1981).

Activadores

Los activadores en flotación son reactivos modificadores que alteran la química de la superficie de un mineral para favorecer la adsorción del colector, aumentando así su hidrofobicidad y, por consiguiente, su flotabilidad. Generalmente corresponden a sales inorgánicas solubles cuyos iones reaccionan o se adsorben sobre la superficie mineral, generando nuevos sitios activos para la interacción con el colector. Un ejemplo clásico es

el sulfato de cobre (CuSO_4) en la flotación de esfalerita (ZnS). Los iones Cu^{2+} reemplazan parcialmente al Zn^{2+} en la superficie, formando especies superficiales ricas en cobre que presentan mayor afinidad por colectores como los xantatos. De esta manera, la superficie se vuelve más hidrofóbica y aumenta su recuperación por flotación (Wills and Finch, 2006).

Los reactivos modificadores en el proceso de flotación también influyen en los procesos de flotación de otras maneras: por ejemplo, ajustando la densidad de carga en la interfaz sólido/líquido, regulando los estados de oxidación de los iones en la solución y controlando la concentración de iones metálicos en la solución y en las interfases. Gracias a este tipo de funciones, la misma especie química puede actuar como agente regulador activador o depresor, dependiendo del sólido o del sistema de flotación empleado (Leja, 1981).

2.3. Fisicoquímica de superficies

2.3.1. Generalidades

La flotación es un proceso de separación basado en la fisicoquímica de superficies, cuya eficiencia depende del control de variables que modifican la interacción entre las fases sólida, líquida y gaseosa. Estas variables regulan la transición entre superficies hidrofílicas e hidrofóbicas, determinando si una partícula permanece en la fase acuosa o si puede adherirse a una burbuja y ser recolectada como espuma. Durante la generación de nuevas superficies de mineral, como ocurre en la conminución, se produce la ruptura de enlaces iónicos o covalentes, originando sitios superficiales activos que pueden interactuar con el agua, iones disueltos y reactivos de flotación. Como resultado, se desarrolla carga superficial y se forma una doble capa eléctrica en la interfaz mineral-agua, fenómeno que influye directamente en la adsorción de reactivos y en la estabilidad de las partículas en suspensión (Leja, 1981; Fuerstenau et al., 2007).

En este contexto, la mojabilidad de las partículas sólidas es una propiedad clave, ya que expresa la afinidad de una superficie mineral por el agua. Las partículas hidrofílicas se

mojan fácilmente, mientras que las hidrofóbicas presentan una mojabilidad parcial o incompleta, lo que favorece su adhesión a burbujas de aire. La mayoría de los minerales son hidrofílicos debido a la polaridad de sus superficies, asociada a enlaces iónicos o covalentes. No obstante, minerales como el talco, el grafito, el carbón y la molibdenita pueden presentar hidrofobicidad natural, debido a superficies de baja polaridad y a estructuras cristalinas dominadas por interacciones de Van der Waals (Somasundaran and Moudgil, 1987; Bulotavic, 2007).

La adhesión burbuja-partícula está controlada por el balance de energías libres de las interfases sólido-líquido, sólido-gas y gas-líquido. Para que esta adhesión ocurra, la película líquida que separa partículas y burbujas debe adelgazarse y romperse, permitiendo la formación de un agregado estable. Por ello, la flotabilidad no solo depende de la hidrofobicidad de la partícula, sino también de las propiedades interfaciales del sistema. Es por ello que el análisis de las tensiones interfaciales del sistema de flotación es de relevancia. La Ecuación 1 muestra la tensión interfacial de un sistema la cual se define como el cambio de la energía libre de Gibbs por unidad de área interfacial:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T,n} \quad (1)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, A el área interfacial, p la presión, T la temperatura y n el número de moles. La isoterma de adsorción de Gibbs relaciona la adsorción de especies en la interfaz con los cambios en la tensión interfacial, lo que permite comprender el efecto de reactivos como espumantes, colectores y depresantes. En flotación, el control de la tensión interfacial favorece la formación de burbujas pequeñas y estables, aumentando el área disponible para la colisión y adhesión de partículas, lo que contribuye directamente a la eficiencia del proceso (Castro, 2003; Uribe, 2017).

2.3.2. Teoría de la doble capa eléctrica

Las partículas minerales suspendidas en un medio acuoso adquieren carga eléctrica superficial, lo que influye en sus propiedades de hidrofobicidad e hidrofiliidad. Este comportamiento está directamente relacionado con la capacidad de los sitios superficiales del mineral para interactuar con las moléculas de agua. La generación de carga superficial se puede dar producto de diversos mecanismos tales como ionización de grupos superficiales, sustitución isomórfica, adsorción específica de iones y solubilidad diferencial (Somasundaran and Moudgil, 1987). Como consecuencia de estos fenómenos, se genera un perfil de concentración de iones alrededor de las partículas, donde iones de igual carga (co-iones) son repelidos de la superficie e iones de carga opuesta (contra iones) son atraídos formando una capa compacta. Como resultado de la distribución de iones, se forma una doble capa eléctrica entre la superficie de la partícula y la capa de contraiones (capa de Stern), lo que finalmente genera un perfil de potencial eléctrico alrededor de las partículas (Figura 2). También se genera una capa difusa de iones que va neutralizando las cargas hasta cumplir las condiciones de neutralidad. Entre la capa difusa y la capa de Stern existe una capa de iones que se mueve con la partícula la cual se conoce como plano de deslizamiento (Ramírez, 2019).

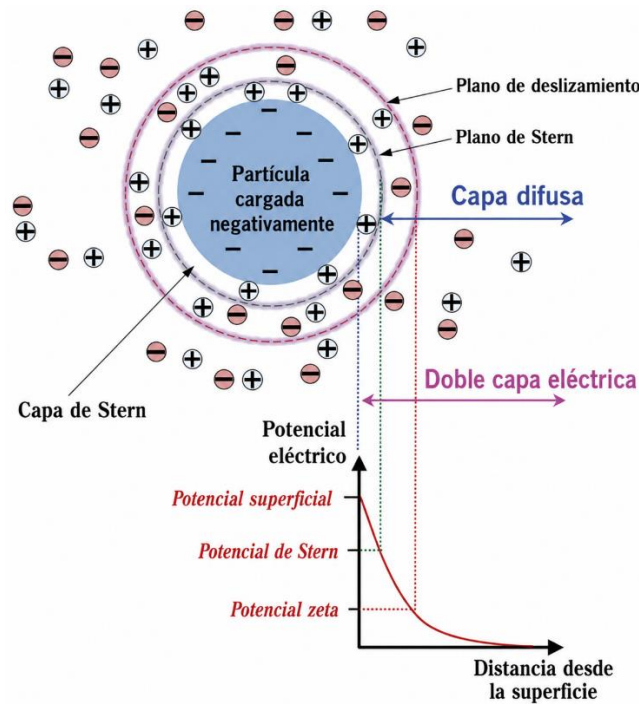


Figura 2. Representación esquemática de la doble capa eléctrica (Adaptación Park and Seo, 2011).

El potencial Zeta, corresponde al potencial eléctrico medido a una distancia d desde la superficie del mineral donde se ubica este plano de deslizamiento. Este parámetro permite predecir el comportamiento coloidal de sistemas particulados y permite correlacionar el signo de la carga eléctrica superficial con las variables del proceso de flotación. Partículas con valores de potencial Zeta opuesto tenderán a agregarse y aquellas con mismo signo se repelerán (Uribe, 2017). El potencial zeta se expresa generalmente como dato electrocinético, que implica la interrelación entre los efectos mecánicos y eléctricos de la interfaz en movimiento y se utiliza ampliamente para describir los fenómenos eléctricos de la doble capa en la interfaz mineral/agua. El signo de la carga superficial del potencial zeta tiene un efecto importante en la adsorción de todos los iones y en particular de aquellos iones cargados de manera opuesta a la superficie (Somasundaran and Moudgil, 1987; Bulatovic, 2007; Ramírez, 2019). Los métodos más comunes para medir los potenciales zeta de partículas de varios tamaños son las técnicas de medición de potencial

electrocinético e incluyen microelectroforesis, potencial de flujo, potencial de sedimentación y electroósmosis, siendo las primeras dos técnicas las más utilizadas. La electroforesis implica la medición de la velocidad a la que se mueven las partículas finas en un campo eléctrico, mientras que la evaluación de los potenciales de flujo se basa en la medición del potencial que se establece cuando se fuerza un líquido a través de un lecho de partículas (Somasundaran and Moudgil, 1987; Bulatovic, 2007).

Los efectos electrocinéticos se originan como consecuencia directa de la separación de cargas en la interfaz entre dos fases. En una superficie con carga negativa, los iones positivos o contraiones son atraídos hacia la interfaz, mientras que los iones negativos son repelidos. Cuando una de las fases se desplaza tangencialmente respecto de la otra, se generan los fenómenos electrocinéticos. Este movimiento tangencial puede producirse por la aplicación de un campo eléctrico, por el flujo forzado de un líquido a través de un capilar o por la acción del campo gravitacional sobre las partículas (Tadros, 2005). En particular, cuando el movimiento es inducido por un campo eléctrico externo, las partículas se desplazan en una dirección determinada por su carga eléctrica, fenómeno conocido como efecto electroforético. La movilidad electroforética de una partícula proporciona información relevante sobre las propiedades eléctricas de su superficie y puede expresarse en función del potencial zeta, ζ , el cual en muchos casos se aproxima al potencial de superficie de la partícula (Ohshima, 1995). Esta relación se describe mediante la Ecuación de Smoluchowski (Ecuación 2).

$$v_E = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (2)$$

En esta ecuación se considera que v_E es la movilidad electroforética, ε y η son la permitividad y viscosidad de la solución, respectivamente. Es importante señalar que la ecuación de Smoluchowski es válida bajo la condición de que la doble capa eléctrica sea delgada en relación con el tamaño de la partícula (Echeverry, 2022).

Otro concepto relevante en el análisis de las cargas superficiales en la flotación de minerales es el punto isoeléctrico (IEP), el cual es un parámetro para interpretar la carga superficial y la interacción entre partículas, burbujas y reactivos. Este se define como el pH donde el potencial zeta es igual a cero. Por debajo o por encima del IEP, la superficie puede adquirir carga positiva o negativa respectivamente, lo que modifica la adsorción de colectores, depresantes, floculantes e iones presentes en la solución. Por esta razón, el IEP permite comprender cambios en la estabilidad de suspensiones, adsorción de reactivos y selectividad del proceso de flotación (Fuerstenau and Pradip, 2005; Hunter, 1981; Lyklema, 1995).

2.3.3. Ángulo de contacto

En la flotación, el mineral se beneficia por la diferencia de afinidades que exhibe su superficie con el agua. El proceso de flotación se basa en la diferencia de mojabilidad existente entre las partículas valiosas y no valiosas de un mineral. La medición de la mojabilidad se realiza habitualmente a partir del ángulo de contacto (Figura 3), el cual se mide a través de la fase líquida, entre la interfaz sólido-líquido hasta la tangente que se forma desde el punto triple de contacto con la interfaz líquido-gas (Somasundaran and Moudgil, 1987; Bulatovic, 2007; Ramírez, 2019). Cuando el ángulo de contacto es mayor a 90° , la superficie es más hidrofóbica y el agua tiende a no mojar la superficie, pero si el ángulo de contacto es menor a 90° el líquido tiende a mojar más al sólido y la superficie tiene a ser más hidrofílica. Las fuerzas que actúan a lo largo del sistema trifásico del perímetro de mojado se denominan fuerzas de flotación (Leja, 1981; Somasundaran and Moudgil, 1987; Bulatovic, 2007).

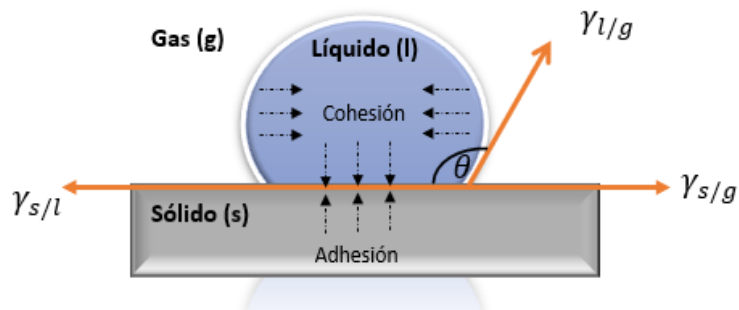


Figura 3. Equilibrio de las tensiones interfaciales y ángulo de contacto en el sistema sólido-líquido-gas (Adaptado de Leja, 1981).

Las tres tensiones interfaciales en equilibrio están definidas por la Ecuación de Young (Ecuación 3) para el sistema representado esquemáticamente en la Figura 3.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (3)$$

En la ecuación 3, γ_{sg} , γ_{sl} y γ_{lg} son las tensiones interfaciales sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas. Esta condición termodinámica se utiliza ampliamente para explicar fenómenos de mojabilidad y dispersión que ocurren entre las tres fases cuando están en contacto. Si un mineral es hidrofílico, su ángulo de contacto es cero y el líquido se esparce sobre el sólido en medios acuosos en contacto con el aire. Para los sólidos hidrofóbicos su ángulo de contacto es mayor a cero, las partículas no se mojan con agua y las burbujas de aire se adhieren a ellos. Es el caso de minerales como la molibdenita, el grafito y el azufre que presentan ángulos de contacto cercanos a 80° (Othmer, 2005; Fuerstenau et al., 2007; Somasundaran and Moudgil, 1987).

En el proceso de flotación, cuando una partícula colisiona con una burbuja, la unión entre ambas no ocurre de manera instantánea, sino después de un intervalo conocido como tiempo de inducción. Este parámetro está asociado a las propiedades de la película de agua que separa la partícula de la burbuja inmediatamente antes de su adhesión. En partículas con superficies hidrofílicas, el tiempo de inducción es elevado y suele superar el tiempo

de contacto entre la partícula y la burbuja, mientras que en partículas hidrofóbicas este tiempo es mucho menor, generalmente del orden de milisegundos. El tiempo de inducción y el ángulo de contacto se utilizan para caracterizar las propiedades de la superficie de las partículas en el proceso de flotación (Estrada, 2022; Gu et al., 2004).

2.3.4. Fuerza iónica de las soluciones

La fuerza iónica de un medio acuoso (I) es la medida de la concentración total de los iones en una solución y se calcula según la Ecuación 4:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4)$$

donde c_i es la concentración de la especie i , y z_i su carga. La sumatoria se aplica a todos los iones de la solución. En electrolitos de carga 1:1, la fuerza iónica es igual a la molaridad mientras que para otro tipo de estequiometrías, por ejemplo, 2:1, la fuerza iónica es mayor que la molaridad (Debye and Hückel, 1923; Kesler et al., 2020; Meyer-Vernet, 1993). La magnitud de la fuerza iónica representa la densidad de carga iónica en el medio y regula directamente la intensidad de las interacciones electrostáticas de las partículas, así como la longitud de apantallamiento de la doble capa eléctrica. Cuando se introduce una carga de prueba Q en una solución iónica, las partículas del medio (electrones, iones) se redistribuyen, las cargas de signo opuesto se acercan, las del mismo signo se alejan, generando una “nube” de contracargas que reduce el campo original. Como resultado, el potencial electrostático efectivo decae más rápido que sin dicho medio (Harris, 2001; Meyer-Vernet, 1993). Un estudio detallado del modelo de la atmósfera iónica conduce a la ecuación expandida de Debye-Hückel, que relaciona los coeficientes de actividad con la fuerza iónica (Ecuación 5).

$$\log \gamma = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (5)$$

En la ecuación 5, γ es el coeficiente de actividad de un ion i , z_i es la carga del ion y a_i es el parámetro de tamaño efectivo del ion. Las constantes A y B dependen del solvente y la temperatura (en agua a 25°C, $A=0.509$ y $B=0.328 \text{ \AA}^{-1}$). Los iones pequeños muy cargados se enlazan con moléculas de disolventes con más fuerza y tienen radios hidratados mayores que los de los iones grandes o menos cargados (Debye and Hückel, 1923; Kesler et al., 2020; Meyer-Vernet, 1993). La teoría de Debye-Hückel plantea que en una solución electrolítica diluida, cada ion está rodeado por una “atmósfera iónica” de carga opuesta que tiende a reducir el potencial electrostático del ion central. Esta distribución de cargas móviles genera un efecto de disminución del campo de Coulomb del ion, lo que da lugar a un potencial electrostático modificado y a un coeficiente de actividad distinto de la unidad (Debye and Hückel, 1923; Kesler et al., 2020; Meyer-Vernet, 1993).

3. FLOTACIÓN DE SULFUROS

3.1. Generalidades

El grupo de minerales más amplio tratados por flotación son los minerales sulfurados. De este tipo generalmente se obtienen metales no ferrosos como cobre, plomo, zinc, níquel, cobalto, molibdeno, mercurio y antimonio, a través de procesos de flotación. Sin embargo, para obtener un proceso más eficiente en la práctica industrial es necesario seleccionar adecuadamente los reactivos y los parámetros operacionales en la planta (Leja, 1981; Somasundaran and Moudgil, 1987; Bulatovic, 2007).

Entre los reactivos más utilizados en la flotación de sulfuros se encuentran los colectores tiólicos, especialmente los xantatos y sus derivados, los cuales inducen hidrofobicidad en la superficie mineral. Su acción puede involucrar la adsorción del anión colector sobre sitios metálicos superficiales y la formación de especies metal-xantato. La formación del catión metálico, M^{Z+} , en el sulfuro y el anión colector, X^- , se representa a través de la Ecuación 6.



Además, bajo determinadas condiciones electroquímicas, el aumento de la concentración de colector puede favorecer la formación de dixantógeno, especie que contribuye a la hidrofobización de la superficie, mejora la respuesta de flotación (Somasundaran and Moudgil, 1987; Adkins and Pearse, 1992).

La flotación de minerales sulfurados está fuertemente influenciada por fenómenos electroquímicos, debido a que muchos sulfuros presentan comportamiento semiconductor y facilitan la transferencia de electrones en su superficie. En estos sistemas, la oxidación de los iones xantato puede ocurrir en sitios anódicos, mientras que la reducción del oxígeno disuelto ocurre en sitios catódicos. Por ello, el oxígeno disuelto, el potencial redox (E_h) y el estado de oxidación superficial son variables determinantes en la adsorción de

colectores y en la flotabilidad de los sulfuros. De esta manera, la interpretación de la carga superficial de estos minerales es compleja, ya que el IEP depende de la naturaleza del sólido, de la composición de la solución y de las condiciones experimentales. Se ha reportado, por ejemplo, que el IEP de la galena puede desplazarse desde pH 4, en ausencia de oxígeno, hasta pH 2 cuando el oxígeno está presente. Un comportamiento similar se ha observado en otros sulfuros, como la pirita, evidenciando la sensibilidad de estas superficies a las condiciones electroquímicas del medio (Somasundaran and Moudgil, 1987; Adkins and Pearse, 1992).

3.2. Colectores para la flotación de sulfuros metálicos

La selección del tipo de colector y la dosis a utilizar se fundamenta en las propiedades de las partículas sólidas a flotar. Algunos factores influyen en flotación de los minerales de cobre individuales y de los sulfuros, tales como la variación en la estructura cristalina, la presencia de ganga y las características de liberación de los minerales individuales. En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de tipos de colectores para diferentes minerales (Somasundaran and Moudgil, 1987; Adkins and Pearse, 1992).

Tabla 1. Colectores según clasificación de minerales (Adaptado de: Somasundaran and Moudgil, 1987).

Clasificación de mineral	Ejemplo de minerales típicos	Familia de colector comúnmente utilizada	Ejemplo de colector
Sulfuros y metales nativos	Calcopirita, galena, oro	Sulfhidrilo	Ethyl xantato
Ligeramente soluble	Barita, fluorita, shelita	Ácido carboxílico	Ácido oleico/oleato de sodio
Óxido insoluble	Feldespato, hematita, sílice	Electrolito coloidal	Sulfonato de arilo alquilo/amina de sebo
Sal soluble	Silvita	Amina	amina de sebo
Flotación natural	Carbón, molibdenita, azufre	Aceite	Fuel oil

Como se muestra en la Figura 4, los distintos minerales presentan comportamientos superficiales y afinidades diferenciadas frente a los reactivos de flotación, lo que condiciona la selección del colector más adecuado para favorecer su hidrofobicidad y recuperación.

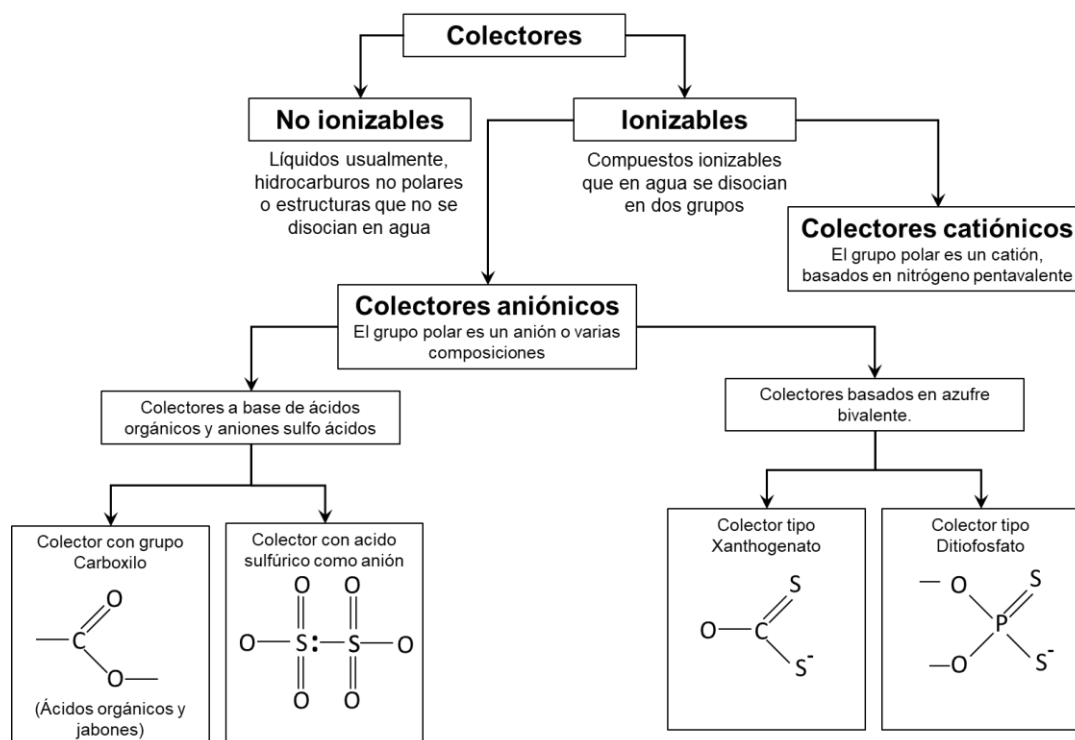


Figura 4. Clasificación de los reactivos colectores (Adaptación de Bulatovic, 2007).

Los colectores tiólicos más utilizados para flotar sulfuros metálicos son los xantatos, seguidos por los tionocarbamatos y ditioposfatos de dialquilo y diarilo. La estructura química de los colectores tiólicos contiene átomos donantes de azufre no unido al oxígeno y generalmente se derivan de un compuesto original que contiene oxígeno a través de una sustitución de oxígeno por azufre. Estos átomos muestran afinidad por el mineral sulfurado o la superficie del metal nativo, y los grupos alquilo o arilo. El reactivo tiólico más común para minerales sulfurados es el xantato en los que los dos oxígenos son reemplazados por azufre, y un hidrógeno por un grupo de alquilo. Las características comunes de la mayoría de los compuestos tiólicos son su alta actividad química frente a ácidos, agentes oxidantes e iones metálicos, y la ausencia de actividad superficial en la interfaz líquido/gas (Leja, 1981; Adkins and Pearse, 1992).

En los reactivos de flotación en la clase de compuestos tiólicos se encuentran más comúnmente los grupos alquilo y arilo. También se encuentran grupos no polares R, en

su mayoría grupos de hidrocarburos de cadena corta como etilo a hexilo (C_2H_5 a C_6H_{13}), fenilo (C_6H_5 -) y ciclohexilo (C_6H_5) (Leja, 1981; Adkins and Pearse, 1992).

Los colectores de tipo xantato y sus derivados son altamente selectivos para los minerales de cobre como la calcopirita, bornita y enargita. Los xantatos son sales provenientes del ácido xántico ($ROC(=S)SH$) y del ácido ditiocarbónico (H_2COS_2). Estos compuestos se disocian en agua formando el ion xantato y cationes (Somasundaran and Moudgil, 1988). La adsorción de colectores sulfhidrúlicos, como los xantatos, sobre la superficie de minerales sulfurados puede ocurrir mediante distintos mecanismos. Uno de ellos corresponde a la quimisorción en sitios metálicos superficiales, favorecida en presencia de oxígeno y a valores moderados de E_h . Bajo estas condiciones, la oxidación superficial de los sulfuros metálicos genera diversos sitios activos y especies oxidadas, entre ellas cationes metálicos, óxidos, sulfatos, tiosulfatos y, en algunos casos, azufre elemental (Castro, 2003). Otro mecanismo es la adsorción física, predominante a bajos valores de E_h y en ausencia de oxígeno, donde los sitios superficiales con carga positiva favorecen la atracción electrostática de los aniones xantato (Leja, 1981; Rao, 2013). La última vía de adsorción de los xantatos es la oxidación que ocurre en presencia de oxígeno y E_h moderado-alto en donde se oxida el anión xantato, produciendo dixantógeno, el cual es un compuesto orgánico insoluble que se adsorbe en las superficies recubiertas por el compuesto xantato metálico mejorando notablemente la flotabilidad del mineral sulfurado de cobre (Leja, 1981; Rao, 2013).

3.3. Flotación de sulfuros metálicos de cobre: Calcopirita, bornita y enargita

- **Calcopirita**

La calcopirita $CuFeS_2$, es uno de los minerales sulfurados más importante para la producción de cobre, representando alrededor del 70% de las reservas globales de este metal (Zhao et al., 2019). La flotabilidad de la calcopirita depende en gran medida del oxígeno presente en la pulpa, pH de la pulpa y tipo de colector (Bulatovic, 2007). La red de calcopirita contiene cuatro átomos de Fe, ocho átomos de S y cuatro átomos de Cu con una estructura cristalina similar a la esfalerita (Zhao et al., 2019). Su recuperación por

flotación enfrenta desafíos debido a la complejidad de sus interacciones superficiales y su coexistencia con otros sulfuros como pirita, esfalerita y calcocita. El proceso de flotación es el método más utilizado para su concentración, basándose en las diferencias de hidrofobicidad entre la calcopirita y la ganga. Los colectores, como los xantatos, inducen la hidrofobicidad del mineral al formar productos como xantato cúprico y dixantógeno sobre su superficie (Rios et al., 2025).

Los estudios de la flotación de calcopirita se han centrado en la influencia del pH, reactivos y recubrimientos superficiales. En algunos estudios se determinó que un pH ligeramente alcalino (9-11) favorece la flotación, mientras que la formación de hidróxidos metálicos como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ reduce la flotabilidad de la calcopirita al generar superficies hidrofílicas. También se ha evidenciado que los recubrimientos metálicos promueven la flotación incluso sin colectores, mientras que los óxidos e hidróxidos inhiben la hidrofobicidad. Los hidróxidos metálicos formados durante la flotación disminuyen la adsorción del colector. Otro factor que afecta la flotabilidad de la calcopirita es el uso de medios de molienda inertes, como el acero al cromo, que reducen la oxidación superficial y mejoran la recuperación (Castellón et al., 2022; Chander, 1991; Peng et al., 2003; Rios et al., 2025; Senior and Trahar, 1991; Taner and Onen, 2021).

La oxidación superficial es un factor importante en la flotabilidad de la calcopirita. A pH bajo 5, el hierro se disuelve dejando una superficie con bastante azufre elemental e hidrofóbico. El diagrama E_h -pH muestra que la flotabilidad natural ocurre en regiones donde el azufre elemental es estable. Excesiva oxidación genera tiosales y sulfatos que se reabsorben en la superficie, disminuyendo la hidrofobicidad de la calcopirita (Castellón et al., 2022; Lotter and Bradshaw, 2010; Pridmore and Shuey, 1976).

- **Bornita**

La bornita Cu_5FeS_4 , es un mineral semiconductor que cristaliza en el sistema ortorrómbico y suele asociarse con otros minerales sulfurados como calcopirita, calcosina, marmatita, esfalerita y pirita (Hong et al., 2021; Moimane et al., 2020). Al igual que otros sulfuros semiconductores típicos de metales base, la química superficial de la bornita también se

ve afectada significativamente por la oxidación como resultado del contacto con el oxígeno y las soluciones acuosas durante el acopio y las diversas etapas de procesamiento, como trituración, molienda y flotación. Su flotabilidad depende de su tamaño de partícula, donde a tamaños de partícula finos ($<20\mu\text{m}$) no flotan fácilmente. También, depende de su pH, donde a $\text{pH} > 10$ su flotabilidad mejora (Moimane et al., 2020; Bulatovic, 2007).

- **Enargita**

La enargita Cu_3AsS_4 suele aparecer en los yacimientos de pórfidos de cobre asociados a sulfuros de cobre. Cuando la enargita se presenta en asociación con otros minerales sulfurados, se considera una impureza problemática debido a su alto contenido en arsénico. Es necesaria su eliminación de los minerales sulfurados para reducir la contaminación del concentrado y reducir la emisión de arsénico a la atmósfera. Con colectores tipo xantato, la flotación de enargita y de otros sulfuros de cobre no muestra diferencias significativas, debido a la adsorción no selectiva de los xantatos y a la formación de xantatos cuprosos en sus superficies. No obstante, la enargita suele reportarse a los concentrados finales en circuitos convencionales de flotación, lo que genera impactos negativos en el medio ambiente y la salud, además de disminuir propiedades de los productos de cobre, como la conductividad eléctrica y la ductilidad (Pineda et al., 2015; Tayebi-Khorami et al., 2017; Li et al., 2019). La similitud en las propiedades superficiales, flotación y comportamiento de adsorción de reactivos entre estos minerales representa un desafío significativo en especial para la separación selectiva mediante reactivos y técnicas convencionales (Miranda et al., 2025). Se han estudiado diversas estrategias como el uso de reactivos selectivos en minerales portadores de arsénico. Uno de los más estudiados es la mezcla de magnesio y amonio (MAA), el cual ha sido utilizado como depresor de la enargita. Algunos investigadores (Miranda et al., 2025; Tajadod and Yen, 1997) indicaron que el uso de este reactivo es efectivo, reduciendo la adsorción de xantato sobre la enargita y permitiendo la separación de los minerales portadores de arsénico sin comprometer la flotabilidad de la calcopirita.

Una de las complicaciones asociadas a la presencia de enargita en los minerales de cobre es que esta sulfosal muestra una buena flotabilidad en presencia de los colectores tiólicos utilizados en la flotación de sulfuros de cobre, generando problemas económicos y medioambientales (Kantar, 2002; Yepsen et al., 2019). Se ha demostrado que la flotación de enargita depende fuertemente del pH y del E_h de la pulpa. En condiciones sin colector, la recuperación de enargita aumenta a pH bajo y E_h alto debido a la formación de azufre en la superficie del mineral, mientras que a valores altos de pH y E_h la recuperación de enargita disminuye por la presencia de compuestos de cobre oxidados en la superficie del mineral (Yepsen et al., 2019).

Los estudios muestran que la enargita mantiene un potencial zeta negativo en todo el rango de pH, sin presentar punto isoeléctrico. El potencial se vuelve más negativo al aumentar el pH, lo que se atribuye a la adsorción de productos de hidrólisis del sistema As-Cu-S- H_2O , incluyendo especies como $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$. En presencia de iones cúpricos, se observa un cambio de signo del potencial zeta debido a la formación y adsorción de complejos de hidróxidos de cobre ($Cu(OH)^+$) y a la precipitación de una capa superficial de hidróxido de cobre (Plackowski et al., 2012a).

3.4. Molibdenita

La molibdenita (MoS_2) es el principal mineral portador de molibdeno y una proporción significativa de las reservas mundiales de este metal se encuentra asociada a depósitos tipo pórfido cuprífero, los cuales constituyen una de sus principales fuentes de explotación comercial. En América del Sur, uno de los depósitos porfídicos más importantes es Chuquicamata, ubicado en el desierto de Atacama, al norte de Chile. Tras la mineralización primaria, este yacimiento experimentó una intensa alteración supergénica a baja temperatura, proceso que contribuyó al enriquecimiento secundario del cobre y a la formación de uno de los depósitos cupríferos de mayor tamaño y ley a nivel mundial (Braithwaite and Haber, 1994; Yi et al., 2021; Yuan et al., 2019; International molybdenum association, 2022).

Cuando la ley de MoS_2 están entre 0,01-0,07 % la recuperación de molibdenita como subproducto a partir de concentrados de cobre es viablemente económica. El molibdeno es altamente utilizado en la industria de la metalurgia (más del 80%) como elemento de aleación para el acero inoxidable y alrededor del 14% es utilizado en la industria química, tal como se observa en la Figura 5 (Braithwaite and Haber, 1994; Yi et al., 2021; Yuan et al., 2019; International Molybdenum Association, 2022). En Chile, el molibdeno es obtenido de la molibdenita, mineral presente en grandes yacimientos de cobre, y su principal uso está destinado al sector del acero inoxidable, construcción, industria química y la fundición. China, Chile, Estados Unidos y Perú son los países más relevantes en términos de producción de molibdeno. En 2022, la producción nacional de molibdeno en Chile alcanzó las 45,6 mil toneladas (Donoso and Garay, 2023).

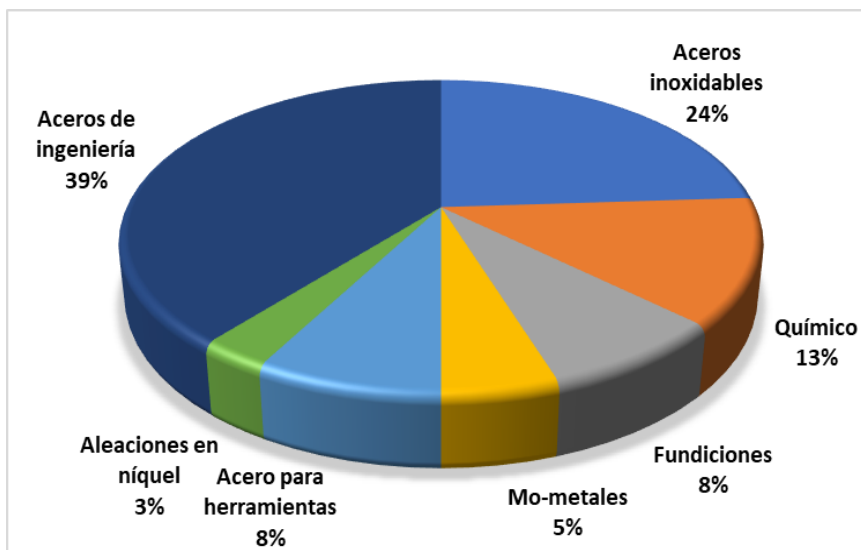


Figura 5. Aplicaciones del molibdeno en la industria (International Molybdenum Association, 2022).

La estructura cristalina de la molibdenita (Figura 6) tiene capas hexagonales de átomos de molibdeno rodeados y unidos por enlaces covalentes a un prisma trigonal de átomos de azufre, donde los átomos de azufre están ubicados en las caras y los átomos de molibdeno en los bordes del mineral. Las capas intercaladas se mantienen unidas por enlaces de Van der Waals que dan lugar a un plano de ruptura definido para la molibdenita. Producto de

estas características cristalinas, las partículas de molibdenita presentan una superficie generada por la ruptura de enlaces de Van der Waals, que pertenece a la cara, y otra superficie formada por la ruptura de los enlaces Mo-S, que se conoce como borde. La superficie perteneciente a la cara de la molibdenita es altamente hidrofóbica y el plano perpendicular al mineral es menos hidrofóbico, lo que hace suponer que las caras son las responsables de la hidrofobicidad natural de la molibdenita (Castro et al., 2016; International Molybdenum Association, 2022; Guajardo, 2007; Yi et al., 2021).

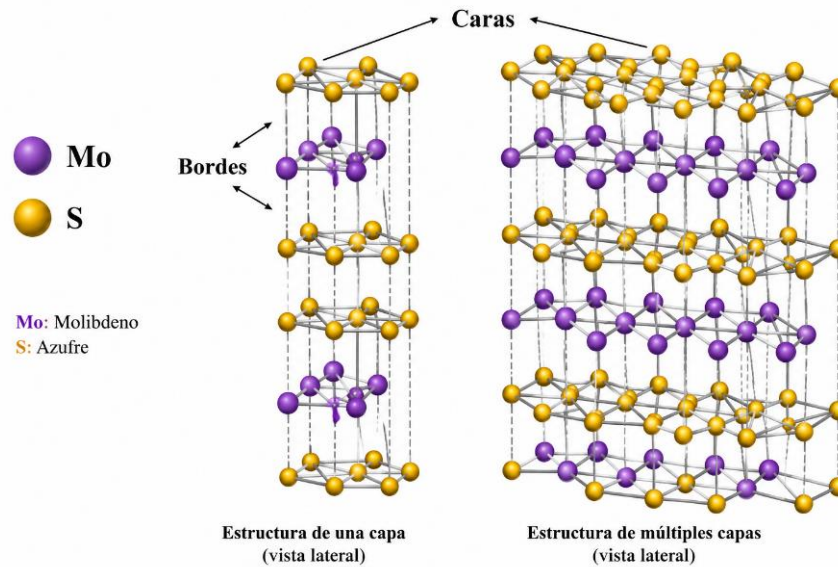


Figura 6. Estructura cristalina de la molibdenita (Adaptación Ramírez, 2019).

Estudios de ángulo de contacto realizados a la molibdenita han demostrado que las caras tienen un plano basal hidrofóbico de aproximadamente 70° mientras que los bordes son hidrofílicos con ángulos de contacto entre 0 y 48° (Yi et al., 2021; Yuan et al., 2019). El ángulo de contacto para la molibdenita depende de muchos factores como el aumento del pH, el cual lo hace disminuir, y la presencia de iones calcio lo cual se puede atribuir a la formación del precipitados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en los bordes y caras de la molibdenita. También lo hacen variar los diferentes métodos de preparación de la superficie, la oxidación superficial y la adsorción de materia o iones orgánicos en la superficie de las partículas.

Otros factores son la rugosidad de la superficie y la naturaleza anisotrópica del plano basal (López et al., 2006a; Castro et al., 2017; He et al., 2019; Yi et al., 2021).

La presencia de una alta concentración de iones de calcio ha sido de especial interés en el comportamiento de la flotabilidad de molibdenita. El potencial zeta de la molibdenita es negativo a pH por encima de 2 y se vuelve más negativo a pH más altos. En algunas investigaciones se ha observado que los iones calcio disminuyen la magnitud del potencial zeta (negativo) de la molibdenita, lo cual se encuentra asociado a la formación de molibdato de calcio en los bordes de las partículas (Castro et al., 2016b; Yi et al., 2021).

Las recuperaciones de molibdeno por flotación en la industria minera son consistentemente más bajas que las de cobre, y suelen ser mucho más variables. Existen algunos factores que afectan la flotabilidad del molibdeno desde pórfidos de cobre a escala industrial, entre los que se destacan la mineralogía de los depósitos minerales, slime coating, optimización de metalurgia del cobre a expensas del molibdeno, molienda y liberación y reactivos de flotación (Liu et al., 2012; Triffett et al., 2008; Zanin et al., 2009a).

3.4.1. Efectos superficiales en el proceso de flotación de molibdenita

La flotabilidad natural de la molibdenita es originada por su estructura cristalina bien definida, y en su variedad amorfa la flotación de este mineral puede ser muy ineficiente (Zanin et al., 2009a). La recuperación de molibdenita por flotación es el producto de varios factores relacionados con algunas características típicas del mineral, como la morfología de las partículas en relación con la hidrodinámica, la hidrofobicidad inherente de las partículas controlada por la relación cara/borde, interacciones entre partículas de molibdenita y de ganga, y recuperación de partículas en la fase de la espuma (Ametov et al., 2008; Castro et al., 2016b; Zanin et al., 2009a; Valdivieso et al., 2006a).

En el proceso de molienda se generan partículas muy finas de este mineral, lo que afecta su grado de hidrofobicidad en el proceso de flotación. La ruptura de cristales de molibdenita, a lo largo de las caras, crea superficies no polares con baja energía que le

permite tener mayor afinidad con líquidos de baja tensión superficial como los hidrocarburos saturados respecto de líquidos de alta energía como el agua (Valdivieso et al., 2006a). La ruptura de los enlaces en los bordes, crean superficies polares que son químicamente activos con el agua. Las partículas con mayor exposición en los bordes tendrán menor probabilidad de adherirse a las burbujas de aire, por el contrario, las partículas con alta relación cara/borde tendrán mayor probabilidad de ser recuperadas (López et al., 2006; Bradshaw et al., 2012; Zanin et al., 2009b).

La morfología plana y alargada de las partículas de molibdenita, baja la eficiencia de colisión partícula-burbuja presentando un comportamiento hidrodinámico singular. En algunas investigaciones se ha detectado que durante el procesamiento de minerales las capas de molibdenita se separan formando estrías abiertas, al igual que se ha detectado partículas de silicato incrustado en la superficie blanda de la molibdenita y atrapadas dentro de las capas estiradas. Este tipo de morfología forman partículas que pueden llegar a tener diferentes tasas de flotación para un mismo tamaño de partícula (Triffett et al., 2008a; Yi et al., 2021).

La estructura laminar de la molibdenita favorece una fractura en láminas que da origen a superficies basales y de bordes con propiedades fisicoquímicas diferentes. Esta anisotropía superficial, análoga en cierto grado al comportamiento observado en minerales laminares como las arcillas, hace que la respuesta electrocinética de la molibdenita dependa de la proporción relativa de caras y bordes expuestos. Diversos estudios han señalado que las caras basales y los bordes presentan comportamientos distintos frente a la ionización y a la adsorción de especies presentes en solución, lo que dificulta establecer una relación unívoca entre el potencial zeta y el pH (Castro et al., 2016b).

La Figura 7 resume los valores de potencial zeta de la molibdenita reportados en la literatura en función del pH. En todos los estudios, la superficie de la molibdenita presenta un potencial zeta negativo dentro del intervalo evaluado. A medida que aumenta el pH, los valores tienden a desplazarse hacia potenciales más negativos, es decir, disminuyen numéricamente desde valores cercanos a -20 o -30 mV hasta valores del orden de -50 a

−65 mV, dependiendo del estudio. Por lo tanto, cuando se habla de un “aumento de la carga negativa” de la superficie, no significa que el valor del potencial zeta aumente numéricamente, sino que aumenta su magnitud negativa. Este comportamiento se ha relacionado con una mayor desprotonación de los grupos superficiales, particularmente en los bordes de la molibdenita, y con la presencia de especies hidroxiladas bajo condiciones alcalinas.

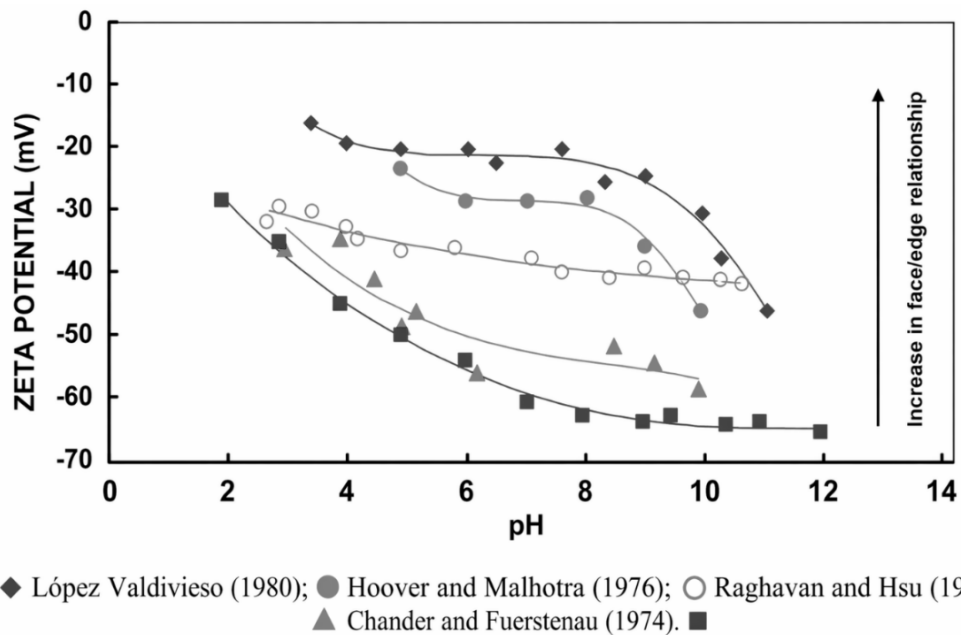
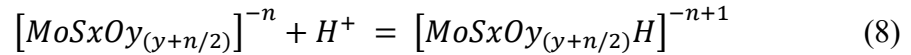
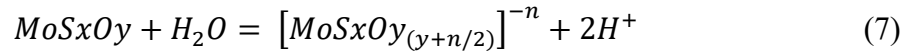


Figura 7. Potencial zeta de la molibdenita en función de pH, reportada por diferentes autores (Valdivieso et al., 2005).

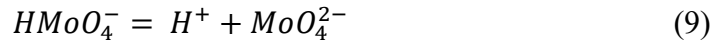
Debido a la anisotropía superficial de la molibdenita, la determinación de un IEP único resulta compleja, ya que las caras y los bordes pueden presentar cargas diferentes. Por ello, en la literatura se reportan valores de IEP en intervalos amplios, principalmente entre pH 2 y 4, e incluso algunos estudios señalan un potencial zeta negativo en todo el rango de pH. Esta dispersión de resultados evidencia la incertidumbre asociada a la definición de un IEP para este mineral (Castro et al., 2016a; He et al., 2019a).

A causa de la morfología característica de las partículas de molibdenita, la medición del potencial zeta se hace bajo el supuesto de que sus partículas son esféricas e isotrópicas y,

por esta razón, los datos deben tratarse como aparentes y comparativos. Algunos autores han demostrado que el potencial zeta se debe a la generación de cargas eléctricas en los bordes de las partículas, debido a que las caras no presentan carga eléctrica, porque sólo se tienen enlaces del tipo Van der Waals. Los bordes de la molibdenita son más activos con alta afinidad con el oxígeno, lo que genera óxidos superficiales en forma de MoS_xO_y en agua, según las Ecuaciones 7 y 8 (Castro et al., 2016b; He et al., 2019b; Yi et al., 2021).



Las especies de molibdato se disuelven según la Ecuación 9.



La especie MoO_4^{2-} predomina a valores de pH mayores de 5,95, lo cual explica los altos valores de potencial zeta en condiciones alcalinas. La formación de estas especies explica la carga negativa que se presenta en los bordes de la molibdenita (López et al., 2006; Castro et al., 2016).

La información reportada en la literatura sobre el potencial zeta de la molibdenita es consistente con el comportamiento esperado para una superficie predominantemente cargada negativamente a pH superiores a 2, cuya magnitud negativa aumenta a medida que el medio se vuelve más alcalino (Yi et al., 2021). A $pH > 4$, la molibdenita presenta valores de potencial zeta marcadamente negativos, lo que se ha atribuido principalmente a la contribución de caras basales y bordes con carga negativa; en cambio, a valores de

pH inferiores, algunos sitios superficiales pueden adquirir carácter positivo (Castro et al., 2016b). La similitud entre la dependencia del potencial zeta con el pH y el comportamiento de la superficie basal sugiere que esta última constituye una fracción predominante de la superficie expuesta de las partículas de molibdenita (Yi et al., 2021).

3.4.2. Efecto de los iones en la flotación de minerales

Debido al gran consumo de agua dulce que se utiliza en el proceso de flotación, es importante estudiar el uso de fuentes alternativas de agua tales como, aguas subterráneas, recirculadas y agua de mar. Estas fuentes de agua contienen varios electrolitos inorgánicos incluidos el KCl, NaCl, $MgSO_4$ y $CaCl_2$ que causan diferentes efectos en la flotación de minerales con sus iones divalentes, como la formación de precipitados coloidales en condiciones alcalinas, lo que causa efectos perjudiciales para la flotación (Suyantara et al., 2018). También se pueden producir efectos favorables como la inhibición de la coalescencia de las burbujas y estabilización de la espuma (Castro et al., 2014; Suyantara et al., 2018; Zhu et al., 2020). Los factores clave que influyen en el comportamiento de los iones metálicos en la flotación se dividen en dos categorías: directos e indirectos, como se muestra en la Figura 8 (Gao et al., 2021).

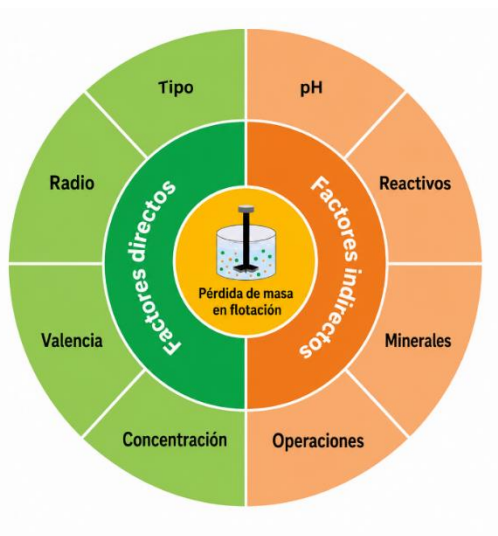


Figura 8. Factores que influyen en el comportamiento de los iones metálicos en el proceso de flotación (Adaptación Gao et al., 2021).

Los iones causan diferentes efectos en el proceso de flotación de la molibdenita. Algunas investigaciones indican que la flotabilidad de los finos en soluciones de NaCl aumenta significativamente con el aumento de la fuerza iónica de la solución. Esto se explica por la menor repulsión electrostática existente entre las burbujas y los bordes de las partículas de la molibdenita, que es superada por las interacciones derivadas de las fuerzas de Van der Waals e hidrofóbicas (Lucay et al., 2015).

El estudio del efecto de los iones de Ca^{2+} en la flotación de molibdenita, ha llevado a varias teorías que han surgido de las diferentes condiciones experimentales, como el efecto del pH y la presencia de otros iones. Algunos autores afirman que los iones de calcio no tienen efecto sobre la recuperación en el rango de pH 9-11, sin embargo, otros autores reportaron el efecto depresor que causaba en la molibdenita en este rango de pH a causa de la adsorción de los precipitados de CaCO_3 en la superficie de la molibdenita. Los finos de la molibdenita en presencia de diferentes concentraciones de iones sulfato (SO_4^{2-}) y Ca^{2+} reducen su flotabilidad natural, lo cual se debe a la adsorción de iones Ca^{2+} en los bordes y microbordes basales de molibdenita. Además, estos iones pueden reaccionar formando yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o unirse con otros iones disueltos como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{2+} disminuyendo aún más la flotación de la molibdenita (Álvarez et al., 2018; Lucay et al., 2015; Ramírez, et al., 2020; Rebolledo et al., 2017; Suyantara et al., 2018; Yepsen et al., 2021).

En los procesos de flotación pueden aparecer otro tipo de iones involuntariamente a causa de la corrosión electroquímica de los medios de molienda, la disolución de la superficie del mineral durante la trituración y flotación, la recirculación de agua y los reactivos agregados (Yang et al., 2019). Algunos autores han concluido que iones como el Fe^{+3} y Cu^{+2} son perjudiciales para la flotación de la molibdenita. En un rango de pH de 2-5 la depresión de la molibdenita puede ser causada por iones Cu^{+2} y en un rango de pH de 5-8 el Fe^{+3} causa mayor depresión en la flotabilidad de la molibdenita (Yang et al., 2019), esto se debe a la formación y adsorción de precipitados $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en la superficie del mineral (Gao et al., 2021; Yang et al., 2019).

Los iones de Pb^{+2} se han utilizado para mejorar la flotación de minerales sulfurados, y óxidos como wolframita, cuarzo y hemimorfita. El uso de estos iones en la flotación de la molibdenita deprime su flotación por la formación de PbS en su superficie y es mayor a partir de pH 4. Para el uso de este tipo de iones Pb^{+2} es recomendable utilizar Na_2S , lo cual mejora el efecto inhibitorio que producen los iones de plomo en la flotación de molibdenita (Xu et al., 2017; Zhang et al., 2019).

3.5. Uso del agua de mar en la flotación de minerales

Un factor importante en el proceso de flotación de minerales es la calidad del agua (Arcos et al., 2025). El uso de agua dulce se ha visto limitado en los últimos años debido a factores como la escasez en áreas desérticas, uso competitivo del agua para una población en crecimiento y otras industrias, y regulaciones ambientales estrictas. Por lo tanto, los recursos hídricos alternativos como agua con alto contenido de sal, agua de proceso recirculada, agua subterránea y agua de mar se utilizan en la flotación para disminuir el impacto de la escasez de agua dulce (Ai et al., 2021; Azapagic, 2004; Jeldres et al., 2016; Peng et al., 2020a; Wang and Peng, 2014).

El agua de mar representa el 97% del recurso hídrico de la tierra, por lo que se vuelve cada vez más interesante para ser utilizada en el proceso de flotación debido a su gran abundancia y disponibilidad en muchas zonas mineras (Peng et al., 2020b). Es por esto que su uso es una alternativa de solución sostenible y respetuosa con el medio ambiente para la industria minera (Ai et al., 2021; Horn et al., 2006; Peng et al., 2020b; Qiu et al., 2016).

En una planta de flotación de minerales sulfurados con agua de mar en Chile se pueden encontrar más de 36000 ppm de iones disueltos (Moreno et al., 2011). El agua de mar contiene varios iones como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , K^+ , entre otros, con diversas concentraciones (Tabla 2). La presencia de estos iones causa efectos positivos y negativos en el proceso de flotación de minerales (Ai et al., 2021; ASTM International., 2013; Peng et al., 2020a; Suyantara et al., 2018).

Tabla 2. Composición química de agua de mar. Adaptado de: Jeldres et al., 2016.

Especies	Concentración g/L
Ca⁺²	0,41
Mg⁺²	1,28
Na⁺	10,78
Cl⁻	19,35
SO₄⁻²	2,71
HCO₃⁻	0,104
Br⁻	0,067
K⁺	0,39
Sr⁺²	0,0079
CO₃²⁻	0,0143
B(OH)₃	0,01944
CO₂	0,00042

Se han desarrollado múltiples investigaciones sobre uso de agua de mar en el proceso de flotación de minerales sulfurados. En algunos estudios se ha reportado que, con el uso de agua de mar, las plantas de flotación podían llegar a operar con bajo consumo de reactivos y sin espumante a pH 9,5 (Rao et al., 2017). También se ha planteado una reducción del tamaño de burbuja con el aumento de la fuerza iónica en la pulpa de flotación. Para la calcopirita se ha reportado que el efecto del agua de mar en su flotación era negativo para su recuperación general, pero su cinética mejora levemente (Jeldres et al., 2016; Manono et al., 2013; Rao et al., 2017).

La flotación de minerales en agua de mar puede afectarse por dos aspectos específicos: alta concentración de electrolitos y la presencia de iones secundarios y multivalentes. Estas interacciones tienen consecuencias en los resultados del proceso tales como: cambio en la estabilidad de las espumas de flotación, capas de *slime coating*, efectos sobre el arrastre mecánico, efecto tampón (aumento en la cantidad de modificadores para alterar

el pH de la solución), precipitación coloidal de iones secundarios, mejora de la flotabilidad en superficies que son hidrofóbicas, entre otros (Jeldres et al., 2016).

El impacto de la fuerza iónica del medio acuoso sobre la flotación se puede atribuir a tres mecanismos: compresión de la doble capa eléctrica que rodea las partículas, desestabilización de la capa de hidratación de las partículas y la inhibición de la coalescencia de burbujas. Estos tres mecanismos pueden suceder por separado o al mismo tiempo. Según aumenta la fuerza iónica de la solución de iones polivalentes, se reduce el espesor de la doble capa eléctrica necesaria para completar la electroneutralidad. En flotación, la compresión de la doble capa mejora el adelgazamiento y la ruptura de la película partícula-burbuja, aumentando la estabilidad de la fase de espuma. La compresión de la doble capa eléctrica en agua salina favorece el adelgazamiento y la ruptura de la película humectante entre la partícula y la burbuja, mejorando la adhesión partícula burbuja (Rankin et al., 2025; Wang and Peng, 2014).

En agua de mar, tanto los espumantes como los electrolitos inorgánicos pueden reducir el tamaño de las burbujas al inhibir su coalescencia. Sin embargo, su acción ocurre mediante mecanismos distintos. Los espumantes son compuestos superficialmente activos que se adsorben en la interfaz gas-líquido, disminuyen la tensión superficial y estabilizan la película líquida entre burbujas. En cambio, las sales inorgánicas presentes en el agua de mar son compuestos superficialmente inactivos, no se adsorben de manera significativa en la interfaz, pero pueden modificar las interacciones electrostáticas e hidrodinámicas en la película líquida, retardando su drenaje y disminuyendo la probabilidad de coalescencia. Por ello, los electrolitos inorgánicos pueden generar una reducción del tamaño de burbuja comparable a la producida por un espumante (Chen et al., 2020; Laskowski et al., 2008; Quinn et al., 2007; Ramos et al., 2013).

La presencia de iones disueltos en el agua de mar produce efectos importantes en la flotación de molibdenita. El agua de mar tiene una concentración de 0,6 M de NaCl y concentraciones de ~400 ppm de iones Ca^{+2} y Mg^{+2} aproximadamente ~1300 ppm (Ramos et al., 2013). La formación de precipitados o complejos de magnesio y calcio en el rango

de pH 9-10, ha demostrado que depresa la molibdenita en la flotación (Chen et al., 2020; Estrada et al., 2020; Laskowski and Castro, 2015; Rebolledo et al., 2017; Yepsen et al., 2021).

3.5.1. Efecto de los iones en la flotación de molibdenita

El efecto de la concentración de las especies de calcio y magnesio sobre la flotabilidad de la molibdenita se puede explicar por medio de diagramas de especies (Li and Somasundaran, 1991). Estudios previos muestran que los diagramas de especies de calcio a valores de pH superiores a 8,3 y 9,3 forma precipitados de Ca(OH)_2 en soluciones de CaCl_2 en concentraciones 10^{-2} - 10^{-4} M. A la misma concentración para el magnesio, la formación de precipitados de Mg(OH)_2 se produce a valores de pH superiores a 9,4 y 10,4 en soluciones de MgCl_2 . La formación de estos precipitados reduce significativamente la flotabilidad de la molibdenita (Hirajima et al., 2016; Suyantara et al., 2016).

La formación de complejos catiónicos en el sistema como los hidroxilos de magnesio (Mg(OH)^+) y el hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2) causan una gran afinidad hacia la interfaz líquido-gas donde la adhesión de estos precipitados sobre las burbujas hace que se carguen positivamente. Cualquier precipitado que se acumule en la superficie de las burbujas afecta el proceso de flotación (Han et al., 2004). Este tipo de fenómenos producido por la formación de precipitados de magnesio reducen la capacidad de formación de espuma en el proceso de flotación (Ramos et al., 2013).

Algunos estudios indican que el efecto del magnesio es mayor que el del calcio en la flotación con agua de mar, lo cual se atribuye al valor del producto de solubilidad (K_{ps}) del Mg(OH)_2 ($K_{ps}=1,8 \times 10^{-11}$) que es menor que el de Ca(OH)_2 ($K_{ps} = 6 \times 10^{-6}$) (Castro et al., 2014). Estos efectos empiezan a manifestarse a pH mayores a 9.5 (Castro and Laskowski, 2011; Chen et al., 2020; Qiu et al., 2016; Castro et al., 2014).

La flotabilidad natural de la molibdenita depende en gran medida de su proporción de cara hidrofóbica y borde hidrofílico. En algunas investigaciones se ha demostrado que los precipitados de Mg(OH)_2 se adhieren sobre la superficie del mineral y esto se genera

debido a que la superficie es muy heterogénea, y está constituida por bandas de microcristales o microbordes presentes en las superficies caras. También se ha afirmado que la hidrofobicidad de la molibdenita es reducida por la adsorción de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en estos microbordes de las caras y bordes de las partículas (Qiu et al., 2016).

Se ha reportado que las interacciones electrostáticas constituyen un factor dominante en la depresión de la molibdenita cuando precipitan especies de magnesio en solución (Rebolledo et al., 2017). Para comprobar este efecto, se han realizado mediciones de tiempo de inducción en molibdenita en agua de mar, las cuales demostraron que la máxima depresión se alcanza a valores de pH cercanos a 10. Asimismo, las mediciones del potencial zeta de burbujas en soluciones de sales de magnesio indicaron que estas adquieren carga positiva alrededor de pH 10. Bajo estas condiciones, la presencia de especies de hidróxido de magnesio puede modificar la interacción partícula-burbuja, favoreciendo el recubrimiento o la adsorción sobre la superficie de la molibdenita, reduciendo su hidrofobicidad. Este comportamiento se relaciona con el IEP del hidróxido de magnesio, reportado alrededor de pH 10,8. (Castro et al., 2016; Li and Somasundaran, 1991; Gan and Liu, 2008; Rebolledo et al., 2017; Schott, 1981; Yepsen et al., 2021).

Estudios basados en mediciones de potencial zeta han mostrado que la adsorción de especies iónicas en las interfases partícula-agua y burbuja-agua puede presentar tendencias similares, especialmente en sistemas con superficies hidrofóbicas (Castro et al., 2014). En el caso de la molibdenita, el fuerte efecto depresor asociado al magnesio se ha relacionado con la formación y adsorción de especies hidrolizadas de Mg sobre la superficie mineral y, posiblemente, también sobre la interfase burbuja-agua. La presencia de estas especies modifica las propiedades interfaciales, aumenta el carácter hidrofílico de la superficie y dificulta la adhesión partícula-burbuja, reduciendo así la recuperación de molibdenita (Beattie, 2007; Gan and Liu, 2008b; Castro et al., 2014).

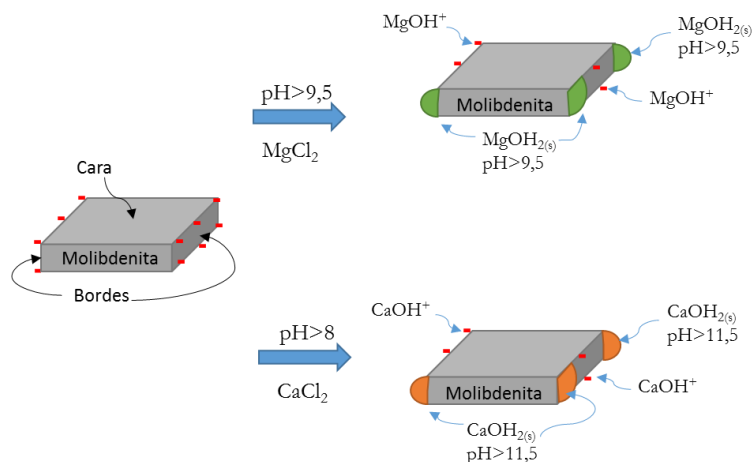


Figura 9. Efecto de la presencia de calcio y magnesio en la hidrofobicidad de la molibdenita (Uribe, 2017).

Los iones de calcio a $\text{pH} > 8$ logran depresar la molibdenita por la adsorción química de compuestos $\text{Ca}(\text{OH})^+$ y la posterior formación de molibdato de calcio (Figura 9) (Uribe, 2017). La adsorción de este compuesto conduce a la precipitación de hidróxido de calcio sobre las caras de la molibdenita, lo cual se explica por la presencia de nano-bordes y nano-caras que cubren los planos basales del mineral sobre los que pueden tener lugar esta precipitación (Qiu et al., 2016; Ramírez, et al., 2020).

La flotación de molibdenita en soluciones de NaCl aumenta en el intervalo de concentración de 0,01 a 1,0 M (Chen et al., 2020). Este comportamiento se ha asociado a la compresión de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas y las burbujas, así como con la inhibición de la coalescencia de burbujas. La presencia de electrolitos inorgánicos favorece la formación y estabilidad de burbujas de menor tamaño, lo que incrementa la retención de gas en el sistema de flotación. Debido a su menor velocidad de ascenso, estas burbujas presentan un mayor tiempo de residencia, aumentando la probabilidad de colisión y adhesión entre las partículas minerales y las burbujas. (Chen et al., 2020; Laskowski et al., 2008; Quinn et al., 2007; Ramos et al., 2013).

4. RECIRCULACIÓN DE AGUA EN PROCESAMIENTO DE MINERALES

4.1. Recirculación de agua

La disponibilidad y gestión eficiente de los recursos hídricos es crucial para el desarrollo de la humanidad, tanto es así que las Naciones Unidas lo ha convertido en uno de sus Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) clave. El ODS 6 establece que la gestión integrada de los recursos hídricos debe implementarse en todos los niveles, y la eficiencia en el uso del agua en todos los sectores debe aumentar sustancialmente para 2030 (Naciones Unidas, 2015). El agua es un componente esencial en el procesamiento de minerales ya que se utiliza en la molienda y la flotación y, por lo tanto, sus propiedades son importante para estos procesos. A escala global, el uso del agua en la minería representa una pequeña porción de su uso total, incluso en países relativamente secos e intensivos en minería como Australia, Chile y Sudáfrica, el consumo de agua de mina es solo del 2% al 4.5% de la demanda nacional (Feo et al., 2021; Gunson et al., 2012; Mazuelos et al., 2021; Michaux et al., 2018).

La calidad de agua es de importancia en los procesos de flotación debido a que el grado de disociación de estas moléculas y de otras especies disueltas, la adsorción de iones disueltos y su hidratación, afectan las propiedades fisicoquímicas del sistema (Michaux et al., 2018). Por esta razón, la gestión del agua en las plantas de flotación puede llegar a ser un problema tanto ambiental como económico relacionado con la producción. Como resultado, aumentar la tasa de recirculación del agua de proceso o usar fuentes alternativas a menudo conduce a cambios importantes en la eficiencia de la flotación, aunque muy pocas veces se conocen sus efectos antes de su aplicación (Michaux et al., 2018; Michaux et al., 2020).

Las alternativas de recirculación de agua (Figura 10) se están considerando cada vez más en la industria minera, como también el uso de agua de mar en el procesamiento de minerales (Michaux et al., 2019). Se ha demostrado que la recirculación de agua tiene un impacto positivo en los factores económicos ya que reduce la cantidad de agua que necesita ser transportada desde su origen, lo cual es muy costoso desde zonas áridas y

semiáridas (Lu et al., 2005; Lutandula and Mwana, 2014). También, aumenta la cantidad de agua dulce disponible para otros usuarios y reduce el riesgo de contaminación y daños ambientales (Le et al., 2020).

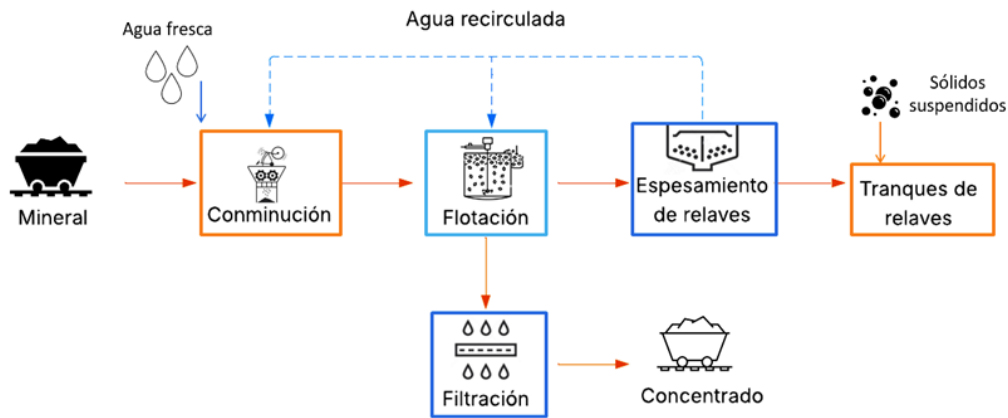


Figura 10. Alternativas de recirculación de agua en el procesamiento de minerales.

La implementación de la recirculación permite reutilizar un porcentaje importante del agua ya utilizada. Sin embargo, su uso tiene algunas dificultades debido a que este medio acuoso es también responsable del transporte de contaminantes, tales como químicos, aceites, detergentes, sólidos en suspensión, especies microbiológicas, lo que impide su reutilización directa y lo convierte en una barrera importante a superar (Liu et al., 2013; Michaux et al., 2019; Santos et al., 2021). En algunos estudios, se ha reportado que a ciertas condiciones de pH y E_h , varios compuestos podrían precipitarse como coloides en la superficie de los minerales resultando en una reducción de la recuperación. La acumulación de reactivos residuales podría tener un efecto perjudicial en la selectividad de la flotación, en especial cuando la planta opera en circuito cerrado (Le et al., 2020). También, el aumento de los iones disueltos y de la fuerza iónica pueden tener un impacto en el rendimiento de la planta (Kinnunen et al., 2021). Se ha propuesto el uso de simuladores como una herramienta útil que ayuda a determinar si el agua de proceso utilizada puede volver a usarse, desecharse del circuito o someterse a tratamiento antes de

su reutilización, basándose en el rendimiento simulado del circuito de flotación, evitando el rechazo del agua que pueda servir para el proceso (Michaux et al., 2018) (Figura 11).

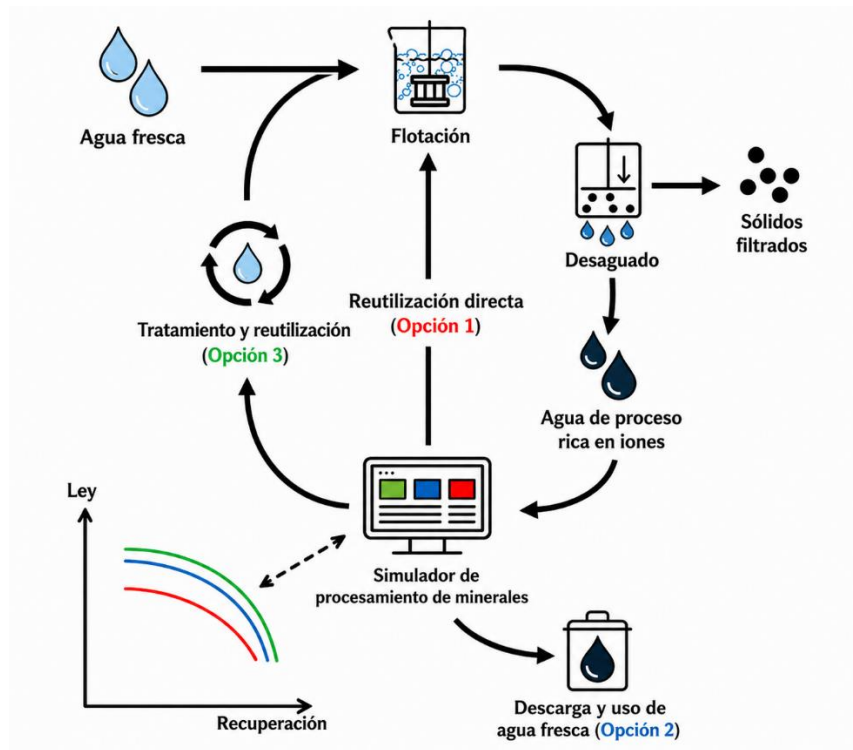


Figura 11. Integración de un simulador de tratamiento de minerales en el circuito de flotación como herramienta de toma de decisiones (Adaptación Michaux et al., 2018).

En Chile, la creciente presión sobre los recursos hídricos, intensificada por la prolongada disminución de las precipitaciones y los efectos del cambio climático, ha impulsado una transformación en la matriz de abastecimiento de agua de la minería del cobre. Entre 2013 y 2023, la extracción de agua continental disminuyó de 12,7 a 12,0 m³/s, mientras que el uso de agua de mar aumentó de 1,3 a 6,8 m³/s. En 2023, el agua de mar representó aproximadamente el 36 % del agua fresca utilizada por la industria, y su participación continuó aumentando en 2024, cuando alcanzó 7,76 m³/s. Esta menor disponibilidad de agua continental también ha contribuido a intensificar conflictos socioambientales en distintas regiones mineras del país, asociados a la competencia por el recurso hídrico, la afectación de glaciares, la contaminación y otros impactos ambientales (Donoso and

Garay, 2023; Odell, 2021). En este contexto, la industria minera ha avanzado en la incorporación de fuentes alternativas, principalmente agua de mar, agua desalinizada y agua recirculada, con el objetivo de reducir su dependencia de fuentes continentales. De acuerdo con COCHILCO, el volumen de agua recuperada y recirculada aumentó de 51.338 L/s en 2022 a 54.188 L/s en 2023 y 55.749 L/s en 2024. Sin embargo, la tasa promedio de recirculación total disminuyó de 74,2 % en 2023 a 71,0 % en 2024, evidenciando que el crecimiento del volumen recirculado no se traduce necesariamente en un aumento proporcional de la eficiencia hídrica (COCHILCO, 2024-2025).

4.2. Floculación

En el proceso de floculación, las partículas finas dispersas en una suspensión se unen para formar agregados de mayor tamaño, denominados flóculos, los cuales presentan una mayor velocidad de sedimentación. Para favorecer este proceso se emplean floculantes, los que promueven la aglomeración de partículas mediante la formación de puentes entre ellas. Como resultado, se facilita la separación sólido-líquido, la sedimentación de los sólidos suspendidos y la clarificación del sistema. Este proceso es especialmente relevante en suspensiones que contienen partículas coloidales o finamente dispersas, las cuales no sedimentan espontáneamente debido a su tamaño, baja masa y estabilidad electrostática. El uso de floculantes poliméricos ha demostrado mejorar la eficiencia en la sedimentación de partículas por su capacidad para formar flóculos de mayor tamaño y de velocidad de sedimentación más rápida. La floculación inducida por polímero ocurre a través de dos mecanismos principales que son la interacción de parches de carga o neutralización y puente de carga (Moud, 2022; Wu et al., 2019; Hyrycz et al., 2022).

A escala microscópica, la floculación modifica la distribución de las partículas en la suspensión, generando estructuras agregadas y haciendo que el sistema pierda homogeneidad (Sharma et al., 2006; Tarleton and Wakeman, 2007). Los floculantes son las sustancias químicas empleadas para generar los agregados de partículas o flóculos lo que acelera la velocidad de sedimentación. Estos reactivos actúan a nivel molecular sobre

la superficie de las partículas para reducir las fuerzas de repulsión y aumentar las fuerzas de atracción (Sharma et al., 2006; Bulatovic, 2007; Tarleton and Wakeman, 2007).

La mayoría de los floculantes comerciales son polímeros sintéticos solubles en agua que se basan en la química de la acrilamida. Los que llevan sitios de carga son polielectrolitos y se clasifican como aniónicos (carga -), catiónicos (carga +), anfóteros (carga + y -) y sin carga o polímeros que contienen menos del 1% de unidades monoméricas cargadas llamados no iónicos (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Tarleton and Wakeman, 2007). La formación de puentes en los floculantes poliméricos se produce cuando los segmentos de una cadena de polímero se adsorben en más de una partícula uniéndolos entre sí. Cuando una molécula de polímero se acerca lo suficiente a una partícula coloidal, ocurre la adsorción superficial de un grupo funcional de algunos grupos reactivos del polímero, mientras que el resto de la cadena esta momentáneamente libre y se extiende hacia la solución circundante. El polímero se adsorberá en la superficie en una serie de bucles (segmentos que se extienden hacia la solución) y trenes (segmentos adsorbidos en la superficie) tal como se muestra en la Figura 12 (Sharma et al., 2006). Los floculantes se adsorben en la superficie de las partículas a través de enlaces hidrógeno, adsorción hidrofóbica, interacciones de Van der Waals, adsorción física, electrostática y enlaces químicos (Michaels, 1954; Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Hocking et al., 1999; Sharma et al., 2006).

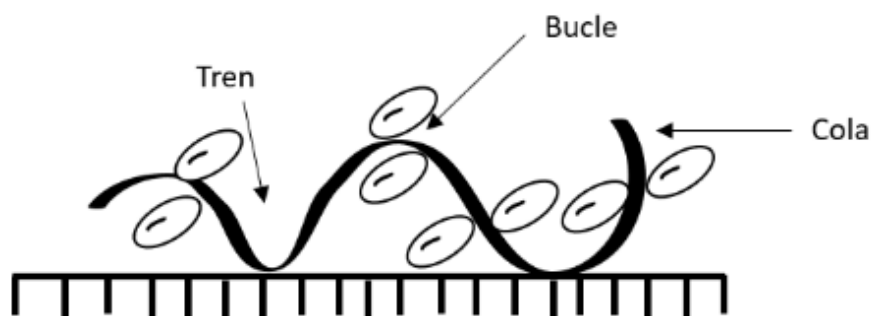


Figura 12. Representación esquemática de los segmentos de una cadena polimérica adsorbida sobre la superficie de una partícula (Sharma et al., 2006).

4.3. Poliacrilamida

El concepto de poliacrilamida (PAM) es un término que se usa usualmente para describir cualquier polímero con acrilamida (Figura 13) presente en uno de los monómeros. Su nomenclatura IUPAC es poly (prop-2-enamida), que lo define como un polímero soluble en agua formando la polimerización de monómeros de acrilamida. Cuando la PAM se encuentra con sólo monómeros de acrilamida no es iónica; con otros monómeros como acrilato o sulfonato de 2-acrilamido -2- metilpropano pueden copolimerizarse en diversos porcentajes para formar PAM aniónico. La PAM catiónica tiene comonómeros tales como dimetildialilamonio, etanaminio y 1,2-dimetil-5-vinilpiridino, 2 (Rabiee et al., 2015; Xiong et al., 2018).

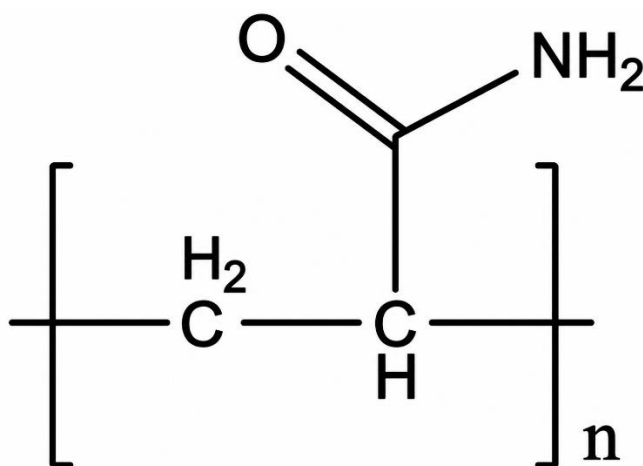


Figura 13. Formula estructural de PAM (Zhang et al., 2022).

La hidrólisis de las PAMs y sus derivados se da por las transformaciones análogas a polímeros que involucran un reactivo de bajo peso molecular (MW) el cual se emplea para la modificación de polímeros naturales y sintéticos con el objetivo de preparar productos con mejores características de rendimiento (Kurenkov et al., 2000). Las moléculas de PAM parcialmente hidrolizadas llevan grupos amida polares y grupos carboxilo ionizables, que imparten solubilidad al polímero en el agua. Los grupos carboxilo se disocian y dejan macroiones cargados negativamente y contraiones cargados

positivamente que conducen a la propiedad polielectrolítica en solución acuosa (Ebrahim and Rabbii, 2002).

Las PAMs industriales son parcialmente hidrolizadas para producir una serie de unidades acrílicas a lo largo de la cadena principal de las macromoléculas. Estas unidades acrílicas que contienen grupos carboxílicos son encargadas de que dichos copolímeros sean débilmente a moderadamente aniónicos.

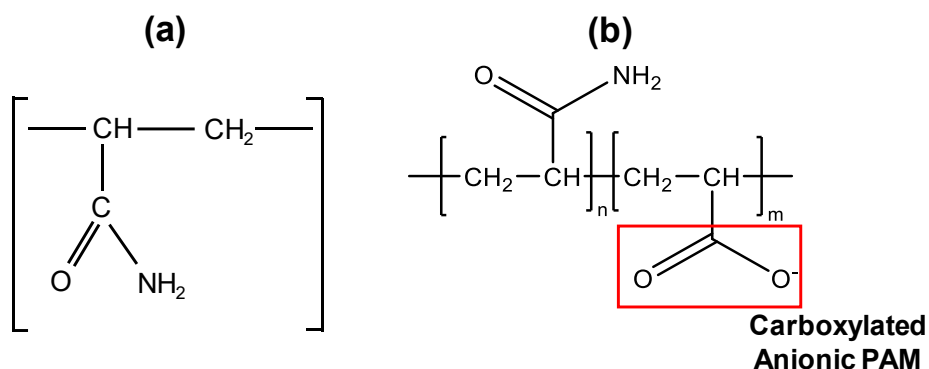


Figura 14. Representación esquemática de (a) grupos amida y (b) carboxilo en la estructura de la PAM (Echeverry et al., 2021).

El número de unidades hidrolizadas define el grado de anionicidad (DA), el cual se expresa como la relación entre el número de unidades de monómeros acrílico y el número total de unidades acrílicas y de acrilamida también conocido como grado de sustitución (Figura 14). Para calcular el DA se utiliza la Ecuación 10, donde m son los moles de iones acrilato y n son los moles de las unidades de acrilamida (Arinaitwe and Pawlik, 2009a).

$$\text{DA} = \frac{m}{(n+m)} * 100 \quad (10)$$

Los polímeros aniónicos a base de acrilamida derivan sus propiedades de la densidad y distribución de las cargas negativas a lo largo de la columna vertebral del polímero. Los polímeros aniónicos basados en acrilamida reducen la carga superficial y pueden

interactuar con partículas cargadas suspendidas y desestabilizar la suspensión provocando la floculación. Las PAMs parcialmente hidrolizadas con carácter aniónico, se adsorben sobre partículas dispersas que poseen cargas a través de la atracción iónica sobre partículas neutras a través de enlaces de hidrógeno (Ebrahim and Rabbii, 2002).

Las PAMs difieren en peso molecular, composición química y distribución de las unidades hidrolizadas a lo largo de la cadena (lineal, ramificada y reticulada) y tienen diferentes propósitos funcionales y diferentes campos de aplicación. Por ejemplo, la PAM de alto peso molecular $>10^6$ tiene una gama más amplia de aplicaciones debido a su alta viscosidad, capacidades de reducción de arrastre y características de retención de agua. Su eficiencia crece con el aumento del peso molecular y pueden usarse como un floculante fuerte para el tratamiento de aguas residuales por el aumento de la velocidad de sedimentación (Ebrahim and Rabbii, 2002; Rabiee et al., 2015; Kurenkov et al., 2000; Kulicke et al., 1982).

La mayoría de los floculantes empleados en procesamiento de minerales son polímeros de alto peso molecular basados en PAMs (aniónicos, catiónicos y no iónicos) (Arinaitwe and Pawlik, 2013). Debido a su composición se requieren dosis más bajas y facilitan la aglomeración de coloides, lo cual sucede a través de la neutralización de carga, parches electrostáticos, efectos de puente químico, formación de complejos superficiales de partículas de polímeros o combinación de estos mecanismos. Estas propiedades de las PAMs, se justifica que se utilicen en una amplia variedad de aplicaciones industriales (Arinaitwe and Pawlik, 2009; Hu et al., 2021; Kulicke et al., 1982).

Las PAMs aniónicas pueden flocular sólidos en suspensión en presencia de iones como Al^{+3} , Fe^{+3} y Ca^{+2} para formar un mecanismo de puente (coagulación-floculación) a valores de pH más altos. Las PAMs catiónicas son elegidas por que son capaces de neutralizar las cargas, conociéndose que la mayoría de las partículas naturales están cargadas negativamente (Lee et al., 2014; Tarleton and Wakeman, 2007).

Las propiedades fisicoquímicas del medio acuoso en el que se disuelven las moléculas de PAM afectan la relación entre el pH y la adsorción sobre la molibdenita, además de su

conformación molecular en la solución electrolítica (Echeverry et al., 2021). Algunos estudios han reportado que los iones disueltos neutralizan los grupos funcionales de las PAMs, lo que conduce al enrollamiento, reduciendo su adsorción sobre las partículas (Echeverry et al., 2021; Flory, 1953; Gurina et al., 2020).

4.4. Efecto de floculantes en la flotación de minerales sulfurados

Las nuevas plantas de procesamiento cuentan con circuitos de agua cerrados en donde el agua del proceso se recircula después de eliminar los sólidos de la unidad de separación sólido-líquido, por lo que los floculantes utilizados en el espesamiento tienden a acumularse en las corrientes de reciclo (Ramírez et al., 2020). El agua recirculada se utiliza nuevamente en los procesos de flotación donde existe la posibilidad de encontrar minerales de arcilla y floculantes residuales, factores que pueden llegar a afectar la flotación de los minerales de Cu-Mo, y en particular de la molibdenita por ser un mineral inherentemente hidrofóbico (Castro and Laskowski, 2015; Ramírez et al., 2020). Sin embargo, las PAMs pueden ser fuertemente degradadas por la acción mecánica de las bombas que recirculan el agua desde los espesadores hasta los circuitos de molienda y flotación, reduciendo sustancialmente su capacidad de formación de puentes y su eficiencia como floculantes (Estrada et al., 2020a; Scott et al., 1996).

El tamaño fino de las partículas en procesamiento de minerales es necesario para lograr un mayor grado de liberación debido a la naturaleza finamente diseminada de los minerales como la molibdenita. Sin embargo, reduce las probabilidades de colisión y adhesión a las burbujas y genera bordes más polares e hidrofílicos por la ruptura de los fuertes enlaces covalentes Mo-S (Castro et al., 2016b). La flotación y floculación de partículas finas de molibdenita es sensible al tamaño de partícula, la heterocoagulación y la molienda excesiva que crea partículas con superficies muy rugosas que reducen la flotabilidad (Raghavan and Hsu, 1984).

Para mejorar la eficiencia de la flotación de partículas finas, se han estudiado diversos floculantes comerciales, incluyendo polímeros aniónicos, catiónicos y no iónicos de diferente peso molecular, debido a su capacidad para modificar la agregación, dispersión

e interacción superficial de las partículas. En el caso de la molibdenita fina, el óxido de polietileno (PEO), un polímero no iónico, ha mostrado efectos favorables al promover la formación de agregados hidrofóbicos, aumentar el tamaño efectivo de las partículas y mejorar la hidrofobicidad de sitios superficiales, incluidos los bordes, reduciendo así el tiempo de adhesión burbuja-partícula y favoreciendo su recuperación (Li et al., 2020; Álvarez et al., 2018). De manera complementaria, estudios con goma guar han evidenciado que la adsorción de polímeros sobre molibdenita modifica significativamente las fuerzas de interacción burbuja-mineral, con coberturas superficiales que pueden variar desde 5,6 hasta 100% dependiendo de la concentración del polímero. Estos resultados muestran que tanto la concentración de electrolitos como el tratamiento superficial mediante adsorción polimérica influyen directamente en la estabilidad de la unión burbuja-mineral y, por lo tanto, en la respuesta de la flotación de la molibdenita fina (Figura 15) (Xie et al., 2017).

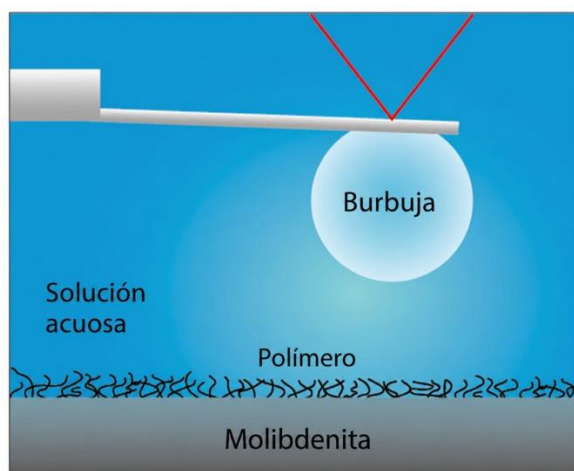


Figura 15. Esquema de mediciones de fuerza entre la burbuja de aire y la superficie de la molibdenita en solución acuosa utilizando la sonda de burbuja AFM (Xie et al., 2017).

Las PAMs han sido empleadas como depresores selectivos en la separación por flotación de galena y calcopirita, permitiendo deprimir preferentemente la calcopirita mientras la galena se recupera utilizando etilxantato de potasio (KEX) como colector. Huang et al. (2014) observaron que la PAM se adsorbía sobre la superficie de ambos minerales; sin

embargo, la adición de KEX restauró la hidrofobicidad de la galena, mientras que la calcopirita permaneció hidrofílica. Este comportamiento se atribuyó a que la interacción calcopirita–PAM era más fuerte que la interacción galena–PAM, pudiendo esta última ser desplazada o debilitada por la acción del colector.

Cuando la flotación se realiza con agua de mar a pH elevado, la formación de precipitados de magnesio puede afectar significativamente el desempeño de los floculantes. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presenta una alta afinidad por la PAM Hidrolizada (HPAM), mediante interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno; sin embargo, su carácter coloidal puede limitar la sedimentación y dificultar la formación de puentes poliméricos efectivos (Quezada et al., 2020, 2021). Al mismo tiempo, la HPAM puede favorecer la nucleación y la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mientras que sus cadenas adsorbidas pueden unir cristales vecinos o formar capas flexibles que ocupan sitios superficiales reactivos. En este contexto, los precipitados de magnesio actúan como aglutinantes de corto alcance, aumentando la resistencia de los agregados, pero con una capacidad de puenteo más limitada que la del polímero (Li et al., 2018; Nieto et al., 2024).

El uso de los floculantes a base de PAMs ha demostrado claramente el efecto depresor sobre la flotabilidad de molibdenita, en especial en las partículas finas. Al sufrir cizallamiento, el peso molecular del floculante disminuye lo cual reduce su eficiencia como floculante, pero no su efecto depresor sobre la molibdenita, implicando que el mineral se vuelve hidrofílico por las macromoléculas de PAM y que este fenómeno no depende mucho del peso molecular de la PAM (Castro and Laskowski, 2015).

Estrada et al. (2020) evaluaron el efecto de la PAM con DA de 11.9% considerando tres condiciones de cizalle mecánico: PAM sin cizallamiento (NS-PAM), moderadamente cizallada (MS-PAM) y fuertemente cizallada (SS-PAM). Los resultados indicaron que el cizallamiento induce fuertes cambios en los pesos moleculares del floculante. También demostraron que la recuperación de la molibdenita en la flotación está fuertemente depresada por NS-PAM, en menor medida por MS-PAM, y es levemente afectada por SS-PAM. El fuerte efecto depresor obtenido con NS-PAM se explica por el hecho de que en

esta condición las moléculas de PAMs se estiran y por lo tanto cuando se adsorben en las caras de la molibdenita, pueden cubrir más superficie que las moléculas más cortas, volviendo a las caras más hidrofílicas. En esta experimentación, se demostró que el efecto depresor sobre la molibdenita aumenta con el aumento del pH, aumentando la probabilidad de interacciones efectivas entre los grupos carboxilato del polímero y los sitios metálicos hidroxilados que cubren los microbordes en las caras de la molibdenita (Estrada et al., 2020). Para una PAM con 8.15% DA, Echeverry et al. (2021) reportaron que el efecto depresor del polímero es más fuerte cuando las moléculas están enteras y extendidas, y su efecto depresor disminuye a medida que aumenta el pH. Los resultados viscométricos y los datos de flotación, adsorción y electroforesis revelan que las fuerzas repulsivas existentes entre las superficies minerales y las moléculas de polímero dominan las interacciones polímero-mineral (Figura 16).

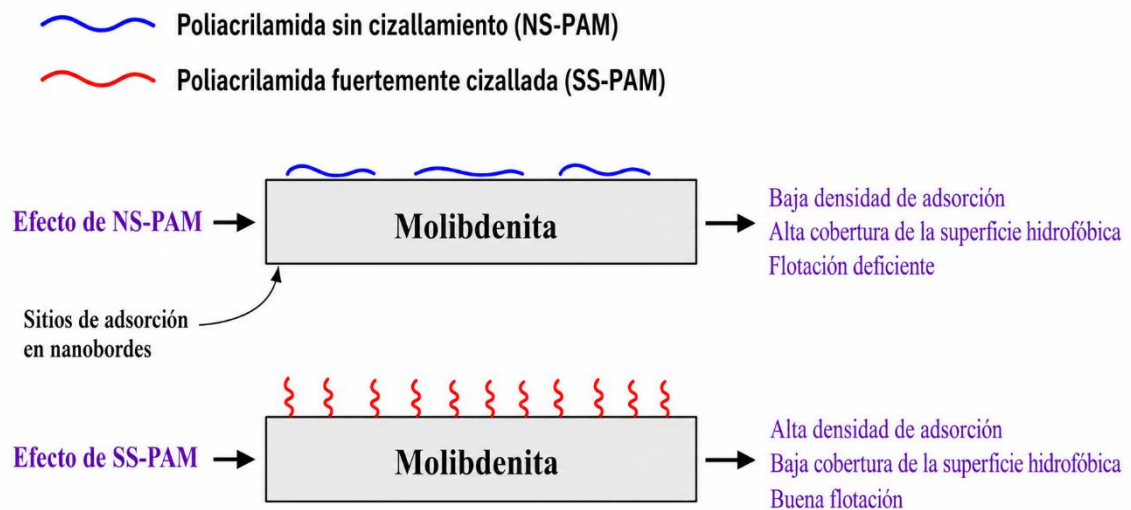


Figura 16. Comportamiento de la PAM en las partículas de molibdenita (Echeverry et al., 2020).

Zhang et al. (2022) evaluaron el efecto de una PAM catiónica degradada por cizallamiento mecánico, demostrando que se puede usar como un depresor potencial de la calcopirita para separarla de la molibdenita en presencia de queroseno como colector. Los análisis

realizados con las diferentes técnicas mostraron que existe adsorción de PAM por fuerzas electrostáticas en la molibdenita, y adsorción electrostática y química en la superficie de la calcopirita. La adición de queroseno puede destruir el enlace de hidrógeno de la PAM catiónica en la superficie de la molibdenita y hacerla hidrofóbica nuevamente. Sin embargo, con la calcopirita no es capaz de eliminar el complejo de cobre y amonio formado con la PAM catiónica, lo que hace a la calcopirita hidrofílica.

La modelación de interacciones a nivel molecular es una herramienta que se está utilizando para comprender mejor los mecanismos que explican las interacciones entre las moléculas de PAMs hidrolizadas y la molibdenita. Algunos investigadores han usado la simulación dinámica molecular para estudiar las interacciones entre las moléculas de agua y las superficies de las caras y bordes de la molibdenita, y también el parámetro de las interacciones entre las caras de molibdenita y el agua, utilizando diferentes modelos de agua (Miller et al., 2016; Zhang et al., 2019). Las interacciones entre la PAM hidrolizada y la molibdenita a escala molecular muestran que estas se explican principalmente por las interacciones del grupo amida con las caras y bordes de la molibdenita. El grupo amida de la molécula de PAM se mueve hacia la cara o el borde de la molibdenita, y el grupo carboxilato se aleja del mineral (Echeverry et al., 2022).

5. HIPÓTESIS

- En soluciones de composición y fuerza iónica variable, una PAM-1 con DA de 8,15% y peso molecular de 18×10^6 g/mol afecta la flotabilidad de la molibdenita, intensificando su efecto depresor a medida que aumenta el pH. Además, la recuperación de la molibdenita está condicionada por el grado de cizallamiento de la PAM y por la composición y fuerza iónica del medio.
- En solución de baja fuerza iónica, la presencia de una PAM-2 con DA de 11,9% y un peso molecular de 16×10^6 g/mol reduce la flotación de calcopirita, bornita y enargita, y este efecto depresor se intensifica con el incremento del pH.

6. OBJETIVOS

6.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de una PAM-1 aniónica de DA=8,15% sobre la flotación de molibdenita en soluciones acuosas de diferente composición y carga iónica, evaluando la influencia del pH sobre la respuesta metalúrgica y las interacciones superficiales polímero-mineral. Adicionalmente se estudió el impacto de una PAM-2 aniónica de DA=11,9% de naturaleza similar sobre la flotación de los sulfuros de cobre calcopirita, bornita, y la sulfosal enargita en una solución de baja fuerza iónica, y pH variable.

6.2. Objetivos específicos

1. Estudiar la conformación molecular de PAM-1 (DA= 8,15%; MW= 18×10^6 g/mol) a través de mediciones de viscometría en función de su nivel de degradación mecánica (NS-PAM y SS-PAM), pH, concentración del floculante, y composición y fuerza iónica de las soluciones acuosas.
2. Estudiar la flotabilidad de la molibdenita en presencia de PAM-1 a través de mediciones de microflotación en función de su nivel de degradación mecánica (NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM), pH, concentración del floculante y composición y fuerza iónica de las soluciones acuosas.
3. Determinar la capacidad de adsorción de PAM-1 sobre las partículas de molibdenita a través de isothermas de adsorción en función de su nivel de degradación mecánica (NS-PAM y SS-PAM), pH, concentración del floculante y composición y fuerza iónica de las soluciones acuosas.
4. Evaluar la flotabilidad de la calcopirita, bornita y enargita en presencia de PAM-2 (DA= 11,9%; MW= 16×10^6 g/mol) a través de microflotaciones en función de pH y concentración del floculante en una solución de baja fuerza iónica.

5. Determinar la capacidad de adsorción de PAM-2 sobre las partículas de calcopirita, bornita y enargita a través de isothermas de adsorción en función de pH y concentración del floculante en una solución de baja fuerza iónica.

7. METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES

Las metodologías experimentales utilizadas en el desarrollo de esta tesis se dividen en dos secciones las cuales corresponden a muestras y reactivos (7.1), y métodos y procedimientos (7.2).

En la Sección 7.1 de muestras y reactivos, se explica la obtención y caracterización de la molibdenita y sulfuros de cobre, describiendo el pretratamiento de los minerales y sus métodos de lavado y concentración. Además, se describe la información de la caracterización del mineral mediante técnicas de espectroscopía de absorción atómica (EAA) y difracción de rayos X (DRX). También se describen los reactivos y PAMs empleados en el desarrollo de la tesis.

En la Sección 7.2, correspondiente a métodos y procedimientos, se presentan las metodologías empleadas en el desarrollo de cada uno de los objetivos de la investigación. La información se organiza en función de los sistemas estudiados. En primer lugar, se describen las técnicas utilizadas para evaluar la flotabilidad de la molibdenita en presencia de PAM-1, incluyendo ensayos de microflotación, isothermas de adsorción, mediciones de tiempo de inducción y movilidad electroforética. Posteriormente, se detallan las metodologías aplicadas al estudio de los sulfuros de cobre en presencia de PAM-2, considerando ensayos de microflotación, isothermas de adsorción y mediciones de potencial zeta.

7.1. Muestras y reactivos

El mineral de molibdenita utilizado en este estudio fue obtenido a partir de un concentrado de molibdeno procedente de una planta concentradora chilena. La muestra inicial presentó una ley de 48,9% de molibdeno. Para incrementar la pureza del mineral, se llevó a cabo un procedimiento de limpieza mediante flotaciones sucesivas de corta duración, establecidas en base a la cinética de flotación del mineral inicial como se presentó en la Figura 17.

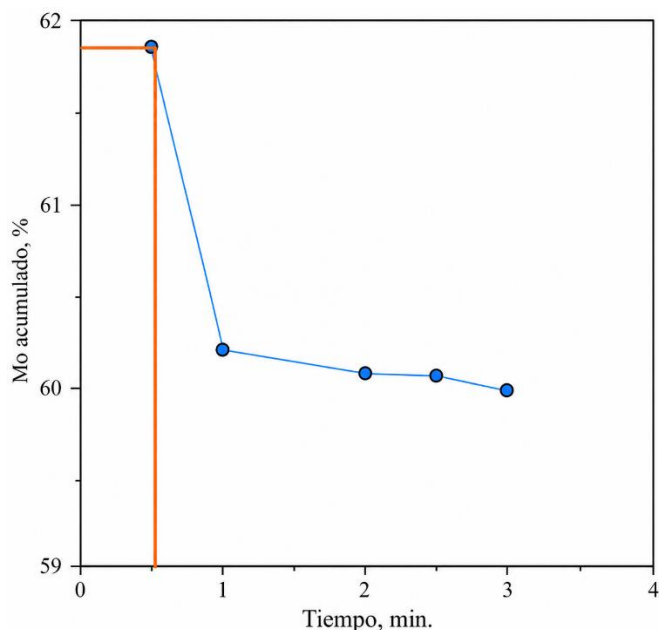


Figura 17. Cinética de flotación de la molibdenita en función del tiempo.

La muestra de molibdenita se lavó con el propósito de remover reactivos orgánicos residuales presentes en la muestra. Para ello, se preparó inicialmente una solución de sulfhidrato de sodio (NaSH) de 0,001 M, destinada a eliminar colectores tiólicos residuales. A partir de esta solución, se tomaron 3 mL y se diluyeron en 2000 mL de agua destilada, manteniendo la mezcla bajo agitación durante 5 minutos. El mineral fue dividido en varias submuestras de 800 g las cuales se mezclaron en vasos de precipitados de 1000-1500 mL con 650 mL de la solución diluida de NaSH. Cada suspensión fue agitada continuamente durante 20 minutos bajo campana extractora. Durante el procedimiento, se verificó que el pH se mantuviera igual o superior a 7, con el fin de evitar la formación de H_2S , compuesto altamente tóxico en ambientes cerrados. Posteriormente, el mineral fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente en vacío durante 24 horas. Luego, se realizó un segundo lavado con éter etílico para remover reactivos orgánicos apolares. Para este tratamiento, el mineral previamente lavado se mezcló con 500 mL de éter etílico al 99%, bajo agitación constante durante 20 minutos.

Finalizado el lavado, el mineral fue filtrado y lavado repetidamente con agua destilada. Finalmente, la muestra fue secada a temperatura ambiente en vacío.

Para verificar la ausencia de compuestos orgánicos residuales en la muestra mineral, se determinó el contenido de carbono orgánico total (TOC) en la solución obtenida después del proceso de limpieza. Una alícuota de la fase líquida fue separada de los sólidos y posteriormente analizada en un equipo de carbono orgánico total. Los resultados no mostraron concentraciones significativas de carbono orgánico, confirmando la eliminación de reactivos orgánicos residuales y la adecuada limpieza del mineral antes de los ensayos experimentales. Luego se analizó la muestra mediante EAA, obteniéndose un resultado final de molibdeno del 59,2%, lo cual indica un 99,1% de pureza de la molibdenita (Tabla 3):

Tabla 3. Composición de la molibdenita

Muestra	Ley Mo, %	Ley MoS₂, %
Sin Lavar	48,9	82,0
Concentrada y lavada	59,2	99,1

La pureza mineralógica de la muestra fue verificada mediante DRX. Como se muestra en la Figura 18, el difractograma presenta los picos característicos de la molibdenita, lo que confirma la presencia predominante de este mineral y la ausencia de fases minerales secundarias relevantes. El análisis fue realizado en un difractómetro Bruker D4-Endeavor, utilizando radiación Cu filtrada con Ni.

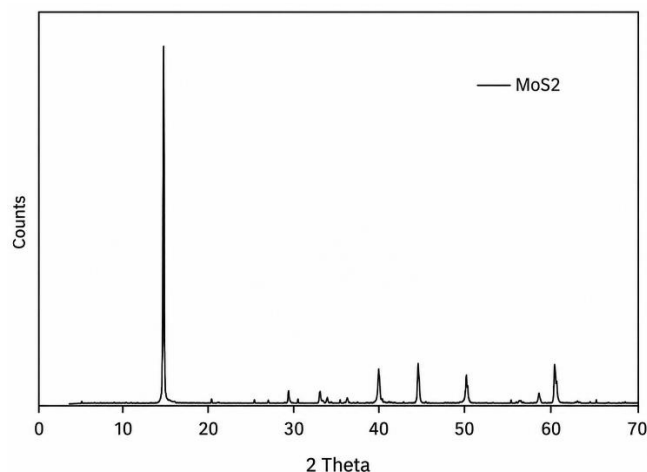


Figura 18. Difractograma de DRX de la muestra de molibdenita.

La PAM-1 utilizada en este trabajo fue proporcionada por SNF-Chile, con una pureza especificada por el proveedor de 99,99%, y etiquetada como SNF 2030. El DA de la PAM-1 fue de 8,15% y el peso molecular 18×10^6 g/mol (Echeverry et. al, 2021). La muestra PAM-2 también fue obtenida de SNF-Chile y consistió en una muestra pura aniónica de nombre comercial SNF 2350, y con DA de 11,9% y peso molecular 16×10^6 g/mol (Estrada et. al, 2020). Las muestras de PAM se obtuvieron en estado sólido como gránulos blancos. Se preparó realizando soluciones madre a 2 g/L a temperatura ambiente, en un vaso de precipitado con agitación mecánica a 400 rpm durante 5 horas. A partir de la solución madre se tomó una alícuota para preparar una solución de 0,375 g/L y con esta obtener las concentraciones correspondientes de 2,5, 5,0, 7,5 y 10,0 mg/L, siguiendo la metodología descrita por Echeverry et al., (2021b). Para evitar la exposición a la luz y la degradación del reactivo se cubrió el vaso de precipitado con Parafilm y plomo opaco. Estas soluciones madre se utilizaron por un tiempo máximo de 12 horas, luego de lo cual se desecharon.

Para evaluar el efecto del cizallamiento mecánico, las soluciones diluidas de PAM, preparadas a una concentración de 0,375 g/L, se sometieron a tres niveles de degradación: sin cizallamiento (NS-PAM), cizallamiento moderado (MS-PAM) y fuertemente cizallado (SS-PAM). Estas condiciones se obtuvieron utilizando un agitador mecánico de laboratorio IKA® RW 20 digital, con control de velocidad en un rango de 60 a 2000 rpm.

La agitación se realizó con una hélice de cuatro palas de 40 mm de diámetro, acoplada a un eje de 8 mm de diámetro y 350 mm de longitud, capaz de generar flujo axial y esfuerzos de cizallamiento localizados (Tabla 4). Los distintos niveles de degradación mecánica fueron caracterizados previamente mediante mediciones de viscosidad intrínseca, de acuerdo con Echeverry et al. (2021).

Tabla 4. Parámetros para diferentes niveles de cizallamiento de la PAM-1.

Nivel de cizallamiento	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo (min)
NS-PAM-1	0	0
MS-PAM-1	500	30
SS-PAM-1	2000	180

La muestra de enargita se obtuvo de la mina de Quiruvilca, en Perú, y la calcopirita y bornita desde Wars's Science. Las muestras minerales se trituraron inicialmente a mano hasta alcanzar un tamaño entre 2,0-1,4 mm, y luego se concentraron manualmente para eliminar impurezas visualmente evidentes. Posteriormente, se utilizó un separador magnético para eliminar minerales magnéticos y se aplicó un deslamado (-#600) para eliminar ultrafinos. Para analizar los minerales se utilizó DRX con equipo Bruker® D4 Endeavor con radiación Cu y filtro de radiación Ni K β . Los análisis DRX indican que las muestras de enargita, calcopirita y bornita tenían purezas de 99,8, 99,5 y 99,7% respectivamente. La enargita contenía pequeñas cantidades de tennantita, mientras que las muestras de calcopirita y bornita presentaban bajas concentraciones de pirita y cuarzo.

Como colector para los sulfuros de cobre se utilizó PAX obtenido de Syensqo (Bruselas, Bélgica) el cual se purificó utilizando éter y acetona. Como espumante se utilizó metil isobutil carbinol (MIBC) de Merck (Darmstadt, Alemania). En todos los experimentos se

utilizó agua Milli-Q de una resistividad de 18,4 MΩ·cm a 25 °C. El pH se ajustó utilizando hidróxido de sodio (NaOH). El medio acuoso base para los experimentos fue una solución 0,01M NaCl. Las soluciones con composición y fuerza iónica variable se prepararon con agua Milli-Q a concentraciones de 0,01 M con sales de cloruro y sulfato de calcio, y de cloruro y sulfato de magnesio.

7.2. Métodos y procedimientos

El desarrollo de esta investigación se llevó a cabo siguiendo una serie de etapas aplicadas para lograr cada uno de los objetivos específicos planteados. Para cada etapa se utilizó una serie de métodos y procedimientos los cuales se resumen en la Figura 19.

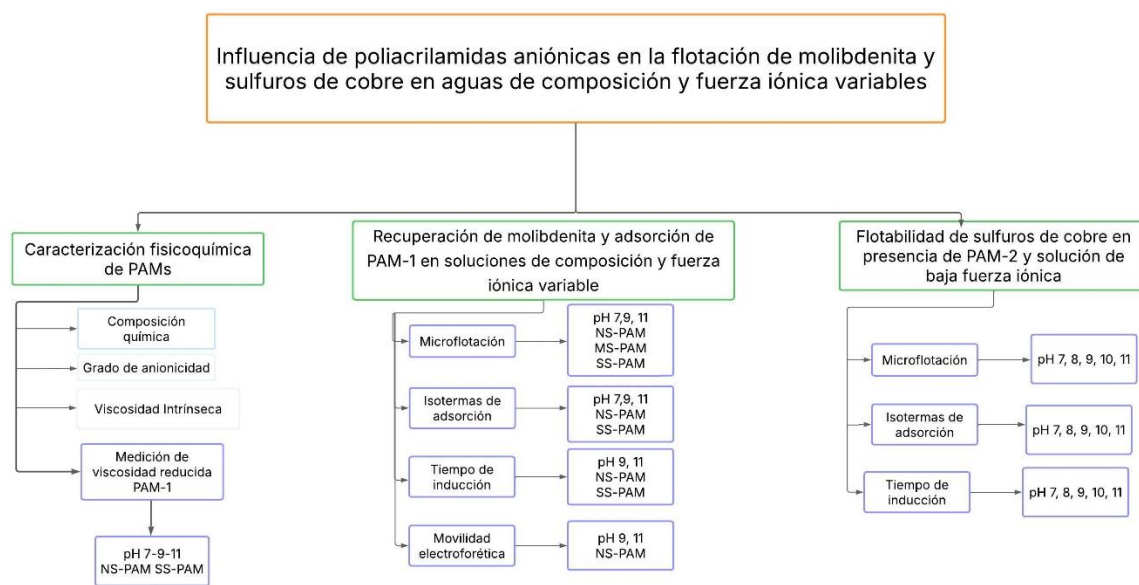


Figura 19. Diseño metodológico para el desarrollo de la tesis.

7.2.1. Caracterización fisicoquímica de las PAMs

La caracterización fisicoquímica de los floculantes PAM-1 y PAM-2 se llevó a cabo determinando su DA y estructura molecular utilizando diferentes técnicas. Adicionalmente, se estudió la viscosidad reducida de las PAMs en función de la degradación mecánica, pH, y composición y fuerza iónica de las soluciones.

El DA se determinó mediante el método propuesto por Arinaitwe y Pawlik (2009) descrito en la Ecuación 11, el cual ha sido utilizado previamente para caracterizar estos floculantes (Estrada et al., 2020b; Echeverry et al., 2021b). Dicho método considera la electroneutralidad entre los moles de sodio y los grupos carboxílicos de las PAMs, y asume que un mol de grupos carboxílicos es equivalente a un mol de sodio. En consecuencia, para el cálculo del DA mediante la Ecuación 11 se requiere conocer tanto el TOC como la concentración de sodio en el polímero.

$$DA (\%) = \frac{3 (\text{moles de Na})}{\text{moles de C}} \times 100 \quad (11)$$

El contenido de sodio fue determinado por espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), utilizando un equipo Perkin Elmer Optima 5300 DV. El TOC de las soluciones de PAM a 2000 mg/L fue cuantificado mediante un analizador Shimadzu TOC-L. Adicionalmente, con el fin de identificar la estructura molecular del floculante, se realizó un análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer 2000 FTIR. Para este análisis, se utilizó una muestra sólida de PAM soportada en una pastilla de KBr.

Las mediciones de viscosimetría se realizaron para caracterizar las PAMs en solución desde el punto de vista fisicoquímico. Se midió la viscosidad intrínseca de la PAM-1 bajo distintas condiciones de degradación mecánica y fisicoquímicas. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ fue determinada a partir de la Ecuación 12 propuesta por Fedors (1979), empleada para describir el comportamiento de soluciones poliméricas diluidas.

$$\frac{1}{z \left(\eta_{rel}^{1/2} \right)} = \frac{1}{[\eta]c} - \frac{1}{[\eta]C_m} \quad (12)$$

donde η_{rel} corresponde a la viscosidad relativa ($\eta_{solución}/\eta_{solvente}$), c es la concentración del polímero y C_m es un parámetro de concentración. A partir de esta relación, el valor de $1/[\eta]$ se obtiene de la pendiente de la gráfica del término del lado izquierdo de la Ecuación 12 en función de $1/c$. Para la determinación de la viscosidad intrínseca, las soluciones de PAM-1 se prepararon a una solución 0,01 M NaCl, a valores de pH entre 7 y 11, con concentraciones de floculante entre 2,5 y 10,0 mg/L, y con diferentes niveles de degradación mecánica. Las mediciones se realizaron utilizando un viscosímetro capilar Cannon-Fenske 200, previamente lavado con agua destilada y acetona antes de cada ensayo para evitar contaminación.

Adicionalmente, se realizaron mediciones de viscosidad reducida con el fin de estudiar la conformación molecular de la PAM-1 y comparar la resistencia al flujo de la NS-PAM y SS-PAM en soluciones de composición y fuerza iónica variable a pH 9 y 11. Para estos experimentos, las concentraciones de las sales de calcio y magnesio se redujeron a 0,001M para minimizar el efecto de los precipitados de cationes divalentes sobre las mediciones de viscosidad dinámica. Antes de las mediciones, el viscosímetro fue cuidadosamente lavado con agua destilada, acetona y, cuando fue necesario, soluciones ácidas para eliminar residuos remanentes. Posteriormente, se secó con aire para evitar la presencia de humedad. Las soluciones previamente acondicionadas al pH, concentración y nivel de degradación mecánica requeridos fueron transferidas al viscosímetro capilar. En el caso de los ensayos de viscosidad reducida, se emplearon alícuotas de 10 mL.

En todos los experimentos de viscosimetría, el viscosímetro capilar Cannon-Fenske 200 se mantuvo en un baño de agua con temperatura controlada. Para las mediciones de viscosidad cinemática, las soluciones se equilibraron durante 30 minutos a $20 \pm 0,10$ °C. Posteriormente, la viscosidad cinemática fue determinada permitiendo que la solución fluyera a través del capilar por acción de la gravedad. Los tiempos de flujo fueron registrados automáticamente mediante un sistema computarizado de fototemporización y procesamiento PVS1 interconectado a una computadora (Figura 20). Para cada muestra se registraron 5 tiempos de flujo, cuyo valor promedio fue utilizado para calcular la

viscosidad cinemática. La constante capilar del viscosímetro fue de $K=0,079697$ valor que permitía medir viscosidades cinemáticas del agua destilada coherentes con los valores reportados en la literatura (Weast, 1969). La viscosidad cinemática (ν), expresada en mm^2/s , fue calculada mediante la Ecuación 13.

$$\nu = K(t - \nu) \quad (13)$$

donde K corresponde a la constante capilar, t es el tiempo de flujo promedio en segundos y ν es la corrección de Hagenbach, asociada a la energía cinética del flujo. A partir de las viscosidades cinemáticas obtenidas, se calcularon la viscosidad específica y la viscosidad reducida mediante las Ecuaciones 14 y 15, respectivamente.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (14)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (15)$$

donde η_{sp} corresponde a la viscosidad específica, η_{rel} viscosidad relativa y c a la concentración del polímero.



Figura 20. Viscosímetro capilar Cannon-Fenske 200 con fototemporización y procesamiento PVS1 interconectado a un computador.

La viscosidad reducida se determinó para la PAM-1 porque uno de los objetivos era evaluar el efecto de la degradación mecánica sobre la conformación del polímero y relacionarlo con su capacidad depresora sobre la molibdenita. En cambio, para la PAM-2 no se estudió la degradación mecánica como variable experimental, por lo que la caracterización se enfocó en adsorción, potencial zeta y microflotación, que permitían responder directamente al objetivo relacionado con los sulfuros de cobre. Además, su degradación mecánica no fue una variable de estudio.

7.2.2. Interacciones entre molibdenita y PAM-1

Con el propósito de evaluar el efecto de la PAM-1 sobre el comportamiento de la molibdenita en la flotación, se realizaron mediciones de microflotación, isothermas de adsorción, tiempo de inducción y movilidad electroforética.

Microflotación

Las pruebas de microflotación con molibdenita se realizaron en una celda de vidrio Partridge and Smith de 150 mL. Los reactivos utilizados fueron MIBC y PAM-1 a diferentes concentraciones y niveles de degradación mecánica. En cada ensayo, se mezcló 1 g de molibdenita con la solución correspondiente y se agitó durante 5 minutos en un agitador mecánico a 1200 rpm, con el fin de evitar la formación de aglomerados de las partículas de molibdenita. Posteriormente, la suspensión fue sometida a una etapa de acondicionamiento, durante la cual se ajustó el pH con soluciones de NaOH y se mantuvo bajo agitación durante 5 minutos. Luego, se adicionó la PAM-1 a concentraciones de 2,5, 5,0, 7,5 y 10,0 mg/L, dejando acondicionar la suspensión durante 5 min adicionales. El espumante MIBC fue agregado 3 minutos antes de finalizar esta etapa de acondicionamiento, como se muestra en la Figura 21.

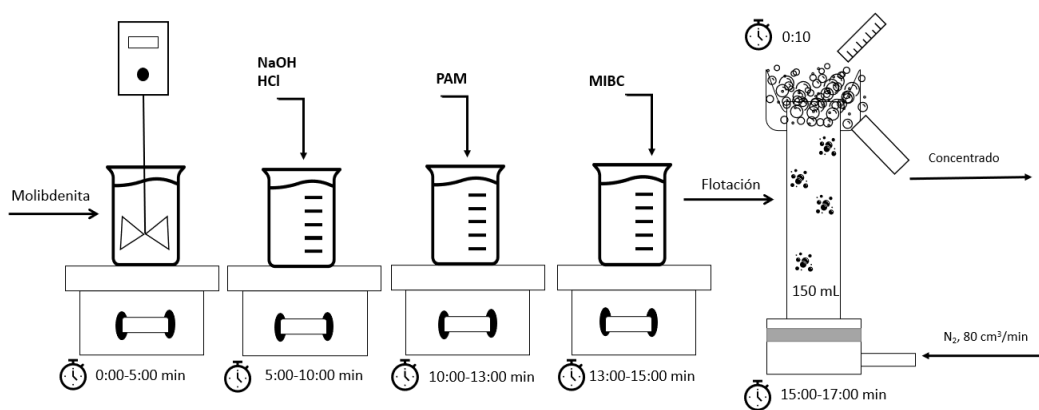


Figura 21. Diagrama de trabajo, microflotación con mineral de molibdenita.

Finalizado el acondicionamiento, la suspensión fue transferida a la celda de microflotación. La flotación se llevó a cabo durante 2 minutos, retirando el concentrado mediante paleteo cada 10 s. Posteriormente, los concentrados y colas fueron secados en horno a 110 °C durante 8 horas. La recuperación de molibdenita fue calculada a partir de la relación entre la masa del concentrado y la masa total recuperada, correspondiente a la suma de concentrado y cola, de acuerdo con la Ecuación 16.

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{\text{Masa concentrado}}{\text{Masa concentrado masa + colas}} \times 100 \quad (16)$$

Los ensayos de microflotación se realizaron en triplicados para cada condición experimental.

Isotermas de adsorción

Las mediciones de isotermas de adsorción se realizaron con el objetivo de evaluar las interacciones entre la PAM-1 y la molibdenita a diferentes niveles de degradación mecánica y pH, y en soluciones de composición y fuerza iónica variable. Las mediciones de adsorción se llevaron a cabo mediante la medición de TOC, siguiendo el procedimiento descrito por Echeverry et al. (2021a) y Estrada et al. (2020a). Para ello, se mezcló 1 g de molibdenita con 150 mL de soluciones de composición y fuerza iónica variable, previamente preparada con una concentración conocida de PAM-1. Los ensayos se realizaron a pH 9 y 11, manteniendo la suspensión bajo agitación durante 15 minutos. Posteriormente, las suspensiones fueron centrifugadas y filtradas para separar las partículas sólidas de la solución remanente. La solución filtrada fue analizada por TOC para determinar la concentración residual de PAM-1, utilizando una curva de calibración previamente construida. Las masas de PAM-1 adsorbidas sobre molibdenita se calcularon a partir de la diferencia entre las concentraciones de PAM-1 en las soluciones inicial C_i y final C_f multiplicada por el volumen de solución (150 mL). La adsorción específica se calculó en mg de PAM-1 adsorbidos por g de molibdenita (mg/g) (Ecuación 17).

$$\text{mg PAM} / \text{g MoS}_2 = \frac{V(C_i - C_f)}{\text{mg MoS}_2} \quad (17)$$

Todas las pruebas de adsorción se realizaron en triplicados en triplicados para cada condición experimental.

Para describir la adsorción del floculante sobre la superficie de la molibdenita, los datos experimentales fueron modelados utilizando las isothermas de Langmuir (Langmuir, 1918) y Freundlich (Freundlich, 1907). Estos modelos permiten analizar la capacidad de adsorción del floculante, su afinidad por la superficie mineral y la posible heterogeneidad de los sitios activos de adsorción.

El modelo de Langmuir asume una adsorción en monocapa sobre una superficie con un número finito de sitios activos energéticamente equivalentes. La forma lineal del modelo se expresa mediante la Ecuación 18.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \frac{1}{C_e} \quad (18)$$

donde q_e es la cantidad de floculante (mg) adsorbido por gramo de mineral en equilibrio, q_m es el valor de q_e en el punto de saturación, C_e es la concentración de equilibrio del floculante (mg L^{-1}) y K_L es una constante de la isoterma de adsorción de Langmuir (Lmg^{-1}), valor que está relacionado con la energía de adsorción (Velo et al., 2020). Al graficar $1/q_e$ versus $1/C_e$, las constantes q_m y K_L pueden ser determinados a partir del intercepto y la pendiente de la línea recta, respectivamente. El modelo de Langmuir se define como un modelo de adsorción en monocapa que describe la relación entre la cantidad de adsorbato en una superficie y la presión de equilibrio del adsorbato. Para clasificar la forma de las isothermas por grupos, Langmuir, utilizó el concepto del parámetro de equilibrio adimensional R presentado en la Ecuación 19.

$$R = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (19)$$

donde C_i es la concentración inicial del adsorbato (mg g^{-1}). Los valores de R indican que la adsorción es irreversible si $R = 0$, favorable cuando $0 < R < 1$, lineal si $R = 1$, y desfavorable cuando $R > 1$ (Ayawei et al., 2017).

Por otra parte, el modelo empírico de Freundlich describe la adsorción sobre superficies heterogéneas y considera la posible interacción entre moléculas adsorbidas. Este modelo asume que la energía de adsorción disminuye progresivamente a medida que se ocupan los sitios activos disponibles en la superficie del adsorbente. La forma lineal de la isoterma de Freundlich se expresa mediante la Ecuación 20.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (20)$$

donde K_F es la constante de la isoterma de Freundlich (L/mg), que indica la capacidad de adsorción del adsorbente, y n es otra constante de esta isoterma, la cual refleja el grado de desviación respecto a la linealidad (Lee and Somasundaran, 1989). Al graficar $\log q_e$ frente a $\log C_e$, se obtiene una línea recta cuya pendiente es $1/n$ y cuyo intercepto corresponde a $\log K_F$.

La constante K_F presenta una correlación directa con la capacidad de adsorción del adsorbente donde valores más altos de esta constante indican mayor capacidad de adsorción (Veloso et al., 2020). Por su parte, el parámetro n entrega información sobre la naturaleza del proceso de adsorción. Cuando $n=1$, la adsorción es lineal y los sitios de adsorción pueden considerarse energéticamente homogéneos. Cuando $n<1$, la adsorción es menos favorable y puede estar asociada con una mayor dificultad para ocupar nuevos sitios activos. En cambio, cuando $n>1$, la adsorción se considera favorable, aunque el incremento de adsorbato puede estar asociado con interacciones de menor energía entre el floculante y la superficie mineral.

Adicionalmente, con el propósito de verificar la robustez de los parámetros obtenidos mediante las formas linealizadas, los datos experimentales de adsorción fueron ajustados

directamente a las ecuaciones no lineales de Langmuir y Freundlich mediante regresión por mínimos cuadrados. Los parámetros de cada modelo se estimaron minimizando la suma de cuadrados de los residuos entre los valores experimentales y los valores predichos de q_e . La bondad de ajuste se evaluó en el dominio original de los datos mediante el coeficiente de determinación (R^2).

Tiempo de inducción

Se realizaron mediciones de tiempo de inducción con el objetivo de evaluar la eficiencia de adhesión entre las partículas de molibdenita y burbujas bajo distintas condiciones. Esta técnica permite estimar indirectamente los cambios en la hidrofobicidad superficial del mineral, ya que menores tiempos de inducción se asocian con una mayor probabilidad de adhesión partícula-burbuja y, por lo tanto, con una mayor hidrofobicidad (Estrada et al., 2020a; Ramírez et al., 2020). En este estudio se evaluó el efecto de la NS-PAM y SS-PAM sobre la hidrofobicidad de la molibdenita a pH 9 y 11, empleando concentraciones de PAM-1 de 5,0 y 10,0 mg/L en soluciones de composición y fuerza iónica variable. El procedimiento utilizado se basó en la metodología descrita por Glembotsky (1953) donde una burbuja fresca se pone en contacto con un lecho de partículas durante tiempos de contacto previamente definidos y controlados (Figura 22). Posteriormente, la adhesión de partículas a la burbuja se evalúa mediante observación microscópica. En este trabajo, se utilizaron lechos de partículas de molibdenita, los cuales se prepararon mezclando 3 g de molibdenita con 30 mL de solución acuosa, en ausencia o presencia de PAM-1 bajo diferentes niveles de degradación mecánica. El pH de la suspensión se ajustó con soluciones de NaOH, y posteriormente se acondicionó durante 10 minutos. Luego, la suspensión fue transferida a la celda de medición, donde se dejó reposar antes de iniciar los ensayos de tiempo de inducción.

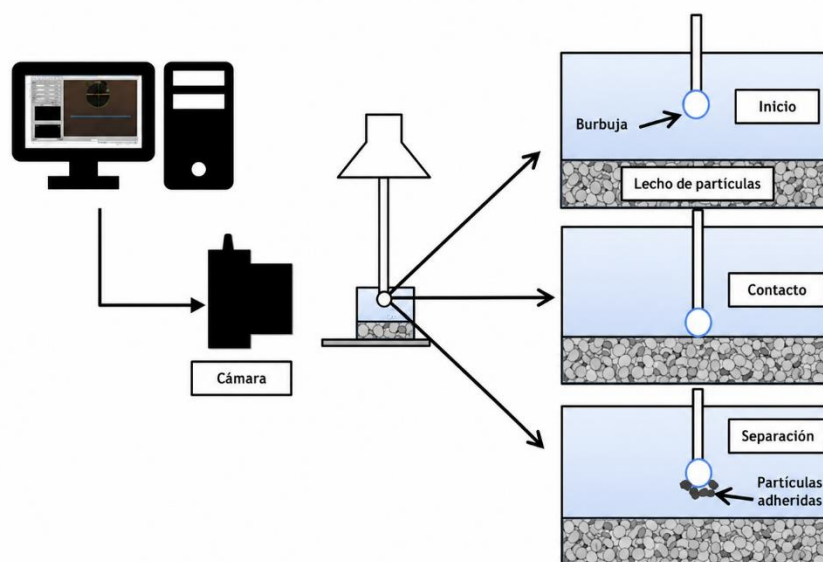


Figura 22. Diagrama del procedimiento para medición de tiempos de inducción

Para cada medición, se generó una burbuja fresca mediante un tubo capilar dentro de una celda portamuestras que contenía el lecho de mineral y el medio acuoso correspondiente. La burbuja se puso en contacto con la cama de partículas durante un tiempo controlado, considerando como tiempo efectivo únicamente el periodo en que la burbuja permaneció en contacto directo con el mineral, excluyendo los tiempos de aproximación y separación.

Una vez finalizado el contacto, se observó microscópicamente si existía adhesión de partículas de molibdenita a la burbuja. Este procedimiento se repitió 10 veces para cada tiempo de contacto evaluado, utilizando siempre una burbuja fresca y diferentes posiciones del lecho de partículas. Posteriormente, el tiempo de contacto se modificó y el procedimiento se repitió bajo las mismas condiciones experimentales. El resultado de cada prueba se expresó como el porcentaje de contactos exitosos N_{sc} en función del tiempo de contacto medido t_c . A partir de esta relación, el tiempo de inducción se determinó como el tiempo requerido para alcanzar un 50 % de contactos exitosos entre las partículas y las burbujas. Los datos experimentales fueron ajustados mediante la Ecuación 21.

$$N_{sc}=k_1(1-\text{Exp}(-k_2t_c^{k_3})) \quad (21)$$

donde k_1 , k_2 y k_3 son constantes de ajuste necesarias para el modelo y que son calculadas para cada condición de forma independiente en función del set de datos obtenidos experimentalmente (Estrada, 2022). La estimación del valor de las variables se realizó en el software Sigma Plot.

Movilidad electroforética

Las mediciones de movilidad electroforética se realizaron con el objetivo de analizar los cambios en la carga superficial de la molibdenita en soluciones de diferente composición y fuerza iónica, y en presencia y ausencia de PAM-1. Las pruebas de movilidad electroforética de la molibdenita se hicieron en la pasantía realizada en la Universidad de Oulu-Finlandia. Se utilizó el equipo Malvern Pananalytical Zetasizer Pro, basado en la técnica de dispersión electroforética de luz, la cual permite determinar la movilidad de partículas suspendidas bajo la acción de un campo eléctrico aplicado (Figura 23). Durante el análisis, el equipo aplica un campo eléctrico que induce el desplazamiento de las partículas de molibdenita hacia el electrodo de carga opuesta. La velocidad de migración de las partículas fue determinada mediante dispersión electroforética de luz, y expresada como movilidad electroforética. Este parámetro permite evaluar modificaciones en la carga superficial efectiva de la molibdenita asociadas a cada condición. Las suspensiones fueron preparadas con 0.02% en peso utilizando partículas con un tamaño inferior a 20 μm de molibdenita dispersas en soluciones acuosas de cloruro de sodio, sulfato de calcio y magnesio, y cloruro de calcio y magnesio a concentraciones de 0,001M. El pH de las suspensiones fue ajustado con soluciones de NaOH hasta alcanzar los valores de trabajo, principalmente pH 9 y 11, y en presencia de PAM-1 a 5,0 mg/L. Luego del acondicionamiento, una alícuota de la suspensión fue transferida cuidadosamente a la celda de medición, evitando la presencia de burbujas de aire y asegurando una distribución homogénea de las partículas. Para cada condición experimental, las mediciones fueron

realizadas en triplicado. La celda de medición fue lavada cuidadosamente entre ensayos para evitar contaminación cruzada entre soluciones salinas y residuos de floculante.



Figura 23. Equipo de potencial zeta. Universidad de Oulu, Finlandia.

Para el análisis, se consideró un radio aproximado de partícula de 2000 nm para las fracciones más finas y una fuerza iónica del electrolito de fondo de 0,01 mol/L. Bajo estas condiciones, el producto entre el parámetro de Debye-Hückel, κ , definido como $\kappa = 3,288l^{1/2}$, y el radio de partícula, a , fue cercano a 660. Para este valor de κa , la función de corrección de Henry alcanza un valor aproximado de 1,49, de acuerdo con la aproximación propuesta por Ohshima (1994). Dado que la ecuación de Smoluchowski es estrictamente aplicable cuando la función de Henry se aproxima a su valor límite de 1,5, los valores de movilidad electroforética reportados en este trabajo presentan un error máximo estimado de 0,66 %, el cual puede considerarse despreciable bajo las condiciones experimentales empleadas (Echeverry, 2022).

Las interacciones entre la molibdenita y la PAM se estudiaron con PAM sin cizallamiento (NS) y a valores de pH 9 y 11 como condiciones representativas. Además, las soluciones salinas se prepararon a baja concentración (0,001 M) para minimizar el efecto dominante de los cationes divalentes sobre la carga superficial de la molibdenita, haciendo así más evidente la contribución de la PAM a la movilidad electroforética. Todos los experimentos se realizaron en triplicado para cada variable evaluada en este estudio.

7.2.3. Interacciones entre sulfuros de cobre y PAM-2

Con el propósito de evaluar el efecto de la PAM-2 sobre el comportamiento de la calcopirita, bornita y enargita, se realizaron mediciones de microflotación, isothermas de adsorción y potencial zeta.

Microflotación

El proceso de microflotación de calcopirita, bornita y enargita se realizó mediante ensayos en celda Partridge and Smith de 150 mL. Los reactivos utilizados fueron PAX como colector para los sulfuros de cobre, MIBC como espumante y PAM-2 no cizallada como floculante. Inicialmente, las muestras de sulfuros de cobre, con una fracción de tamaño de $-2+1,4$ mm, fueron molidas en húmedo utilizando un molino de bolas de laboratorio, de 7 cm de diámetro y 12 cm de longitud (Figura 24). El molino fue cargado con 270 g de bolas de acero al carbono, distribuidas en 12 bolas de 13 mm de diámetro y 8 bolas de 17 mm de diámetro. Para los ensayos de microflotación, se emplearon 3 g de muestra previamente molida hasta alcanzar un P_{80} de 74 μ m, con un contenido de sólidos de 25 % en peso.



Figura 24. Molino de bolas para molienda húmeda de calcopirita, bornita y enargita.

El producto de molienda fue dividido en 3 muestras, las cuales fueron acondicionadas durante 3 minutos en 150 mL de solución de 0,01 M de NaCl. Posteriormente, se adicionaron PAX y MIBC a concentraciones de 25 y 60 mg/L, respectivamente, y la suspensión fue acondicionada durante 3 minutos adicionales. El pH fue ajustado con soluciones de NaOH y HCl según la condición experimental requerida. A continuación, se adicionó la PAM-2 no cizallada y se acondicionó la pulpa durante otros 3 minutos. Finalizado el acondicionamiento, la suspensión fue transferida a la celda de microflotación y flotada utilizando nitrógeno a un flujo de 80 mL/min. Una vez abierta la válvula de gas, la espuma fue retirada mediante paletado a intervalos de 10 s durante 2 minutos (Figura 25).

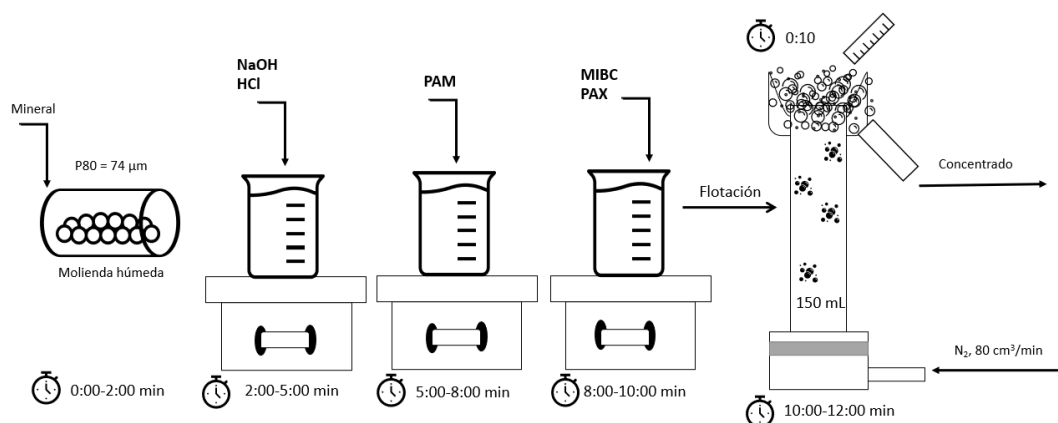


Figura 25. Diagrama de trabajo, microflotación de sulfuros de cobre.

Finalmente, los concentrados y colas fueron secados en horno a 110 °C durante 8 h. Todas las pruebas se realizaron en triplicado, y los resultados se reportan como valores promedio, con barras de error correspondientes a una desviación estándar.

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se realizaron con el propósito de cuantificar la adsorción de PAM-2 no cizallada a diferentes concentraciones, sobre partículas de calcopirita, bornita y enargita en soluciones de baja fuerza iónica. La cantidad de PAM-2 adsorbida fue

determinada mediante mediciones TOC, siguiendo el procedimiento reportado por Echeverry et al. (2021a) y Estrada et al. (2020a). Para cada ensayo, 1 g de mineral fue suspendido en 150 mL de solución de 0,01 M de NaCl con concentración conocida de PAM-2. Las pruebas se realizaron a pH 7, 9 y 11, manteniendo la suspensión bajo agitación durante 15 minutos para favorecer el contacto entre el floculante y la superficie del mineral. Finalizado el tiempo de acondicionamiento, las suspensiones fueron centrifugadas a 2000 rpm durante 5 minutos y posteriormente filtradas para separar la fase sólida de la solución remanente. El filtrado fue analizado mediante TOC, y las concentraciones residuales de PAM-2 fueron determinadas a partir de una curva de calibración previamente construida. La cantidad de PAM-2 adsorbida sobre los sulfuros de cobre fue calculada mediante la Ecuación 17.

Al igual que en el análisis realizado para la molibdenita, los datos experimentales de adsorción obtenidos para los sulfuros de cobre se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918). Este modelo presentó el mejor ajuste a los resultados experimentales y permitió describir el comportamiento de adsorción de la PAM sobre las superficies de los minerales, considerando la formación de una monocapa sobre un número finito de sitios de adsorción. A partir del ajuste se determinaron los parámetros característicos del modelo, los cuales permitieron comparar la capacidad y afinidad de adsorción de la PAM con los diferentes sulfuros de cobre a las condiciones de pH evaluadas.

Potencial zeta

Se realizaron mediciones de potencial zeta con el objetivo de evaluar las interacciones entre las partículas de los sulfuros de cobre y las moléculas de PAM-2 en solución de baja fuerza iónica. Para ello, se utilizó un equipo Zetacompact Z9000 de CAD Instrument (París, Francia), el cual emplea análisis de video para monitorear el desplazamiento de partículas finas inducido por la aplicación de un campo eléctrico. Las suspensiones fueron preparadas en una solución de 0,01 M NaCl, utilizada como electrolito de fondo. Cada ensayo, se emplearon partículas con tamaño inferior a 20 μm y una concentración de

sólidos de 0,02 % en peso. Posteriormente, se inyectaron 10 mL de suspensión en la celda de cuarzo del equipo para realizar las mediciones. Los ensayos se llevaron a cabo en ausencia y presencia de PAM-2, en un rango de pH entre 2 y 11, con el fin de analizar los cambios en la carga superficial de los sulfuros de cobre, y su posible interacción con el floculante bajo distintas condiciones de pH.

8. RESULTADOS

El capítulo de resultados se divide en tres secciones. La Sección 8.1 presenta los resultados de la caracterización de las PAMs empleadas en los ensayos con los distintos minerales. Se reportan los análisis de la PAM-1 en soluciones con diferente composición y fuerza iónica, a partir de la evaluación de la viscosidad reducida, con el propósito de caracterizar el comportamiento del floculante en cada uno de los medios acuosos utilizados en esta investigación.

La Sección 8.2 reúne los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas empleadas para estudiar la flotabilidad de la molibdenita en presencia de PAM-1, en soluciones de composición y fuerza iónica variables. En primer término, se presentan los resultados de microflotación obtenidos a distintos valores de pH, concentraciones de floculante, niveles de degradación mecánica (NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM) y medios acuosos. A continuación, se exponen los resultados de las isothermas de adsorción de PAM-1 sobre la molibdenita, considerando el efecto del pH (7, 9 y 11), del grado de degradación mecánica del polímero y de la composición del medio acuoso. Además, se presenta la linealización de los modelos de Langmuir y Freundlich, aplicada para describir la adsorción de NS-PAM y SS-PAM bajo las distintas condiciones de pH y fuerza iónica. La sección también incluye los resultados de tiempo de inducción, medidos a pH 9 y 11 en ausencia y presencia de NS-PAM y SS-PAM, a concentraciones de 5,0 y 10,0 mg/L, así como los resultados de movilidad electroforética de la molibdenita a pH 7, 9 y 11, en ausencia y presencia de 5,0 mg/L de NS-PAM, con el fin de evaluar las variaciones de la carga superficial del mineral en los medios acuosos analizados.

En la Sección 8.3 se presentan los resultados del estudio de la flotabilidad de los sulfuros de cobre calcopirita, bornita y enargita en presencia de PAM-2. Esta sección incluye el análisis de los ensayos de microflotación, adsorción del floculante sin degradación mecánica y las mediciones de potencial zeta, con el objetivo de evaluar la interacción entre la PAM-2 y las superficies de los minerales.

8.1. Caracterización fisicoquímica de PAMs

8.1.1. PAM-1

Echeverry (2021), empleando el método descrito por Arinaitwe y Pawlik (2009), determinó el DA de la PAM-1 mediante la Ecuación 11, obteniendo un valor de 8,15 %. La Figura 26 muestra el espectro FTIR de la PAM-1, el cual confirma la presencia de grupos funcionales característicos de una PAM carboxilada. La banda IR a 3424 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del grupo NH_2 ; la banda a 3189 cm^{-1} , a la vibración de estiramiento simétrico del grupo NH_2 ; la banda a 1653 cm^{-1} , a la vibración de estiramiento del enlace C=O en $-\text{CONH}_2$; la banda a 1406 cm^{-1} , a la vibración de estiramiento del enlace C-N ; y la banda a 1551 cm^{-1} , al grupo acrilato (COO^-) (Echeverry et.al,2021).

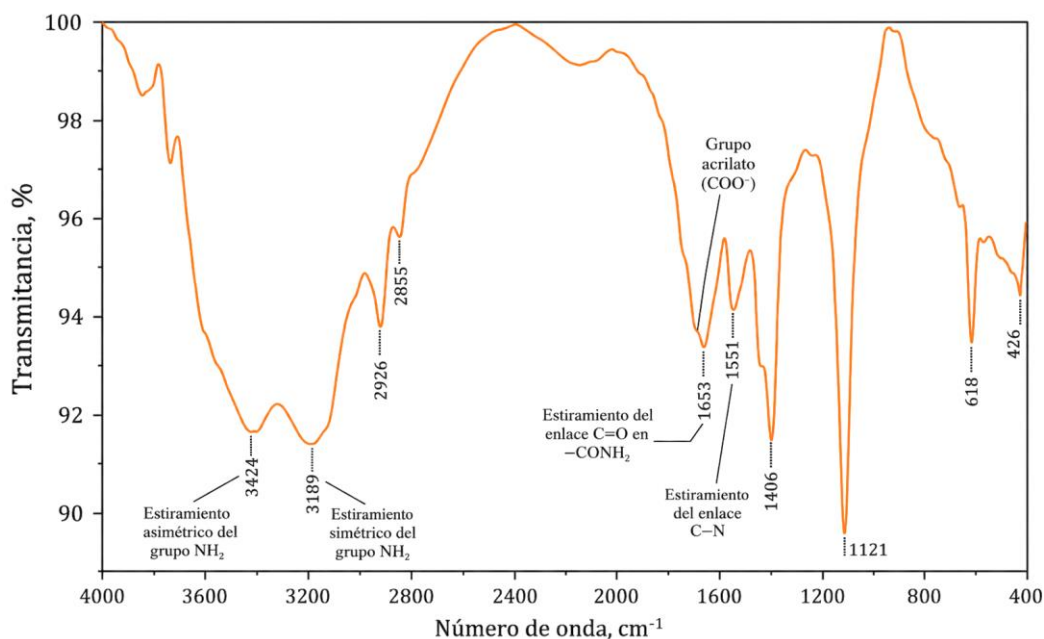


Figura 26. Espectro FT-IR de PAM-1 (Echeverry et al., 2021).

La Figura 27 muestra los resultados de la forma linealizada de la ecuación de Fedors. Los recuadros insertados presentan las viscosidades intrínsecas obtenidas. Como es de esperar, el cizallamiento tiene un efecto significativo sobre la reducción de la viscosidad intrínseca

del floculante, lo que denota el rompimiento de las moléculas del polímero (Echeverry et al., 2021).

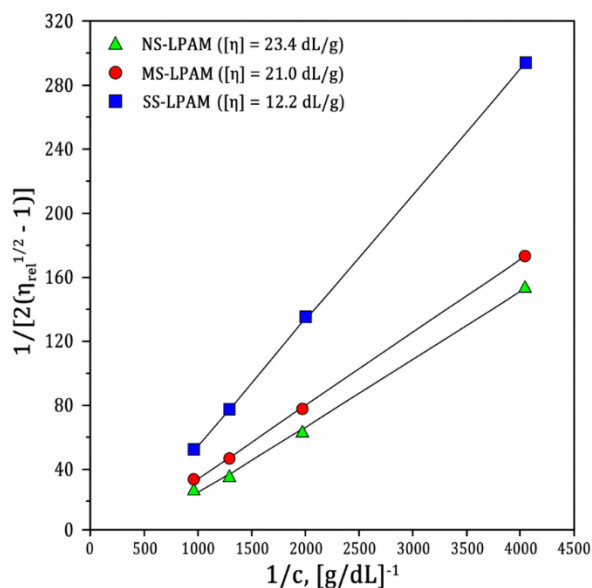


Figura 27. Gráficos del lado izquierdo de la Ecuación de Fedors (Ecuación 12) versus $1/c$ obtenidos para NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM (Echeverry et al., 2021).

8.1.2. PAM-2

Estrada (2020), empleando el método descrito por Arinaitwe y Pawlik (2009), determinó el DA de la PAM-2 mediante la Ecuación 11, obteniendo un valor de 11,9 %. Adicionalmente, con el fin de analizar la estructura química y los grupos funcionales del floculante, se obtuvo el espectro FTIR de la PAM-2, cuyos resultados indican que corresponde a una PAM carboxilada (Figura 28). La banda ancha y de alta intensidad centrada en 3436 cm^{-1} corresponde a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos N–H con interacciones por puente de hidrógeno, mientras que las bandas ubicadas en 2923 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de los enlaces alifáticos C–H asimétrico y simétrico, respectivamente. La banda observada en 1638 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del grupo C=O de la función amida, mientras que las bandas en 1550 cm^{-1} y 1433 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato COO^- , respectivamente. La banda del grupo C–N se superpone con la vibración simétrica

del grupo COO^- a 1433 cm^{-1} . Finalmente, la banda atribuida a las vibraciones del grupo N-H se observa en 1119 cm^{-1} .

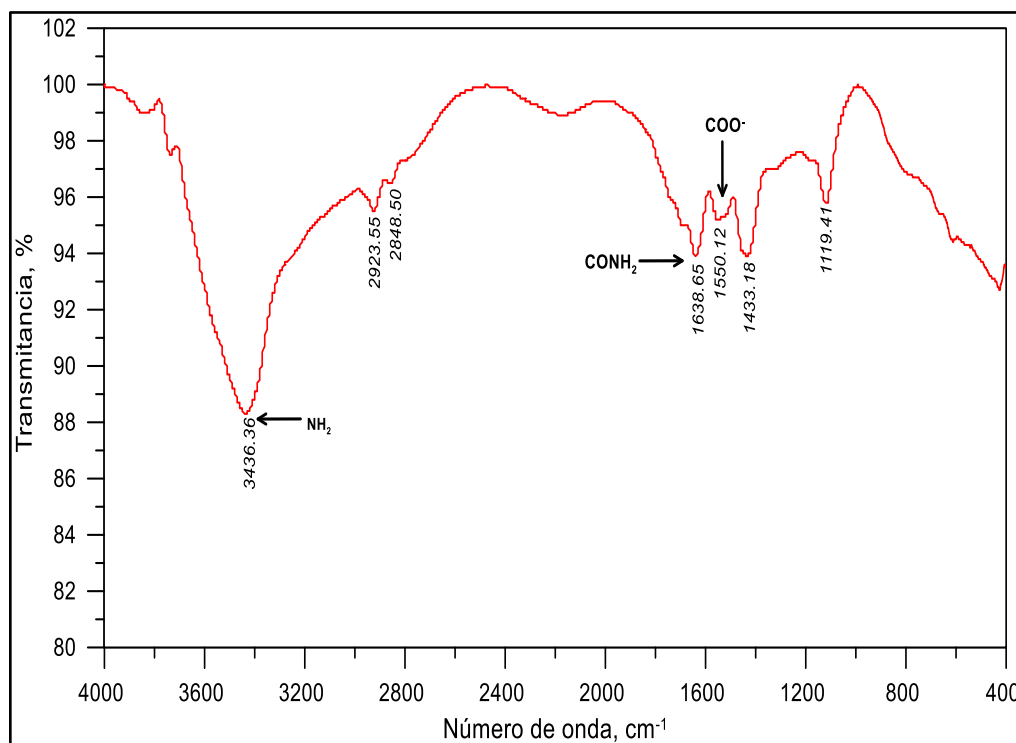


Figura 28. Espectro FT-IR de PAM-2 (Estrada et al., 2020b)

Las viscosidades intrínsecas de la NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM se obtuvieron utilizando la Ecuación de Fedors y se presenta en la Ecuación 12. Nuevamente, el efecto del cizallamiento sobre el peso molecular, medido a través de la viscosidad intrínseca, es más significativo para la SS-PAM (Estrada et al., 2020b).

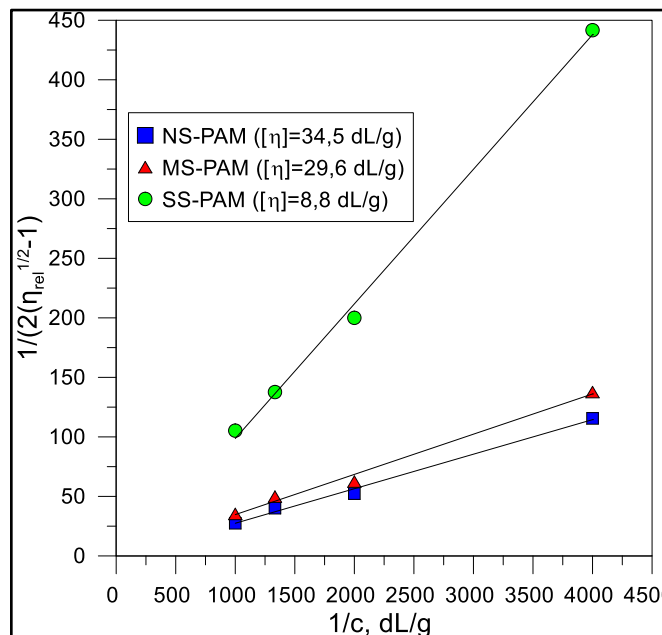


Figura 29. Gráficos del lado izquierdo de la Ecuación de Fedors (Ecuación 12) versus $1/c$ obtenidos para NS-PAM, MS-PAM y SS-PAM (Estrada et al., 2020b).

8.1.3. Viscosidad reducida PAM-1

En las Figuras 30 y 31 se presentan los resultados obtenidos de viscosidad reducida para la PAM-1 a diferentes niveles de degradación mecánica (NS-PAM y SS-PAM), concentración (2,5, 5,0, 7,5 y 10,0 mg/L), pH (7, 9 y 11) y en soluciones de composición y fuerza iónica variable. En estos experimentos, la condición base se estableció utilizando soluciones de 0,001 M de NaCl.

La Figura 30 muestra los resultados de la viscosidad reducida de la NS-PAM y se observa que los valores tienden a aumentar progresivamente, tanto con el aumento del pH como con la concentración del polímero. Los datos experimentales indican que las viscosidades reducidas de las soluciones de NS-PAM fueron mayores bajo la condición base (0,001 M NaCl) respecto a soluciones de calcio y magnesio en todo el rango de pH estudiado. Se observa que, para el electrolito base y los sistemas que contienen calcio (Figuras 10 a-c), la viscosidad reducida generalmente aumentó con el incremento del pH, mientras que se observaron valores ligeramente menores en soluciones de CaCl_2 que en soluciones de

CaSO₄. Una dependencia similar con el pH y el tipo de anión se observó en los sistemas de magnesio (Figuras 10 d-f). Además, a pH 7 y 9, la viscosidad reducida fue ligeramente menor en soluciones de magnesio que en las soluciones de calcio correspondientes, mientras que esta tendencia se invirtió a pH 11.

La Figura 31 presenta los resultados de viscosidad reducida de la SS-PAM a distintos valores de pH y en diferentes medios acuosos. Respecto de la condición base de 0,001 M NaCl, los resultados obtenidos en soluciones de calcio (Figuras 31a, 31b y 31c) muestran que el aumento de la viscosidad reducida con el pH es poco significativo y que los valores son ligeramente menores en las soluciones de cloruro de calcio que en las de sulfato de calcio. En el medio acuoso con magnesio (Figuras 31d, 31e y 31f) se observan tendencias similares tanto respecto del pH como del efecto del anión, aunque las viscosidades reducidas son levemente menores que las registradas en las soluciones con sales de calcio. En cuanto a la influencia del pH, la viscosidad reducida de la SS-PAM fue menor a pH 7 y alcanzó sus valores más altos a pH 11. Al comparar la NS-PAM con la SS-PAM, se observa que la viscosidad reducida de la NS-PAM es mayor y que esta diferencia se acentúa a medida que aumenta el pH. Por otra parte, las soluciones con NaCl presentaron los valores más altos de viscosidad reducida en comparación con aquellos obtenidos en presencia de iones divalentes, para ambos niveles de cizallamiento, y además mostraron un incremento con el aumento del pH. Finalmente, en relación con la concentración del floculante, la viscosidad reducida alcanzó su valor máximo a la menor concentración evaluada y disminuyó a medida que aumentó la concentración de NS-PAM y SS-PAM.

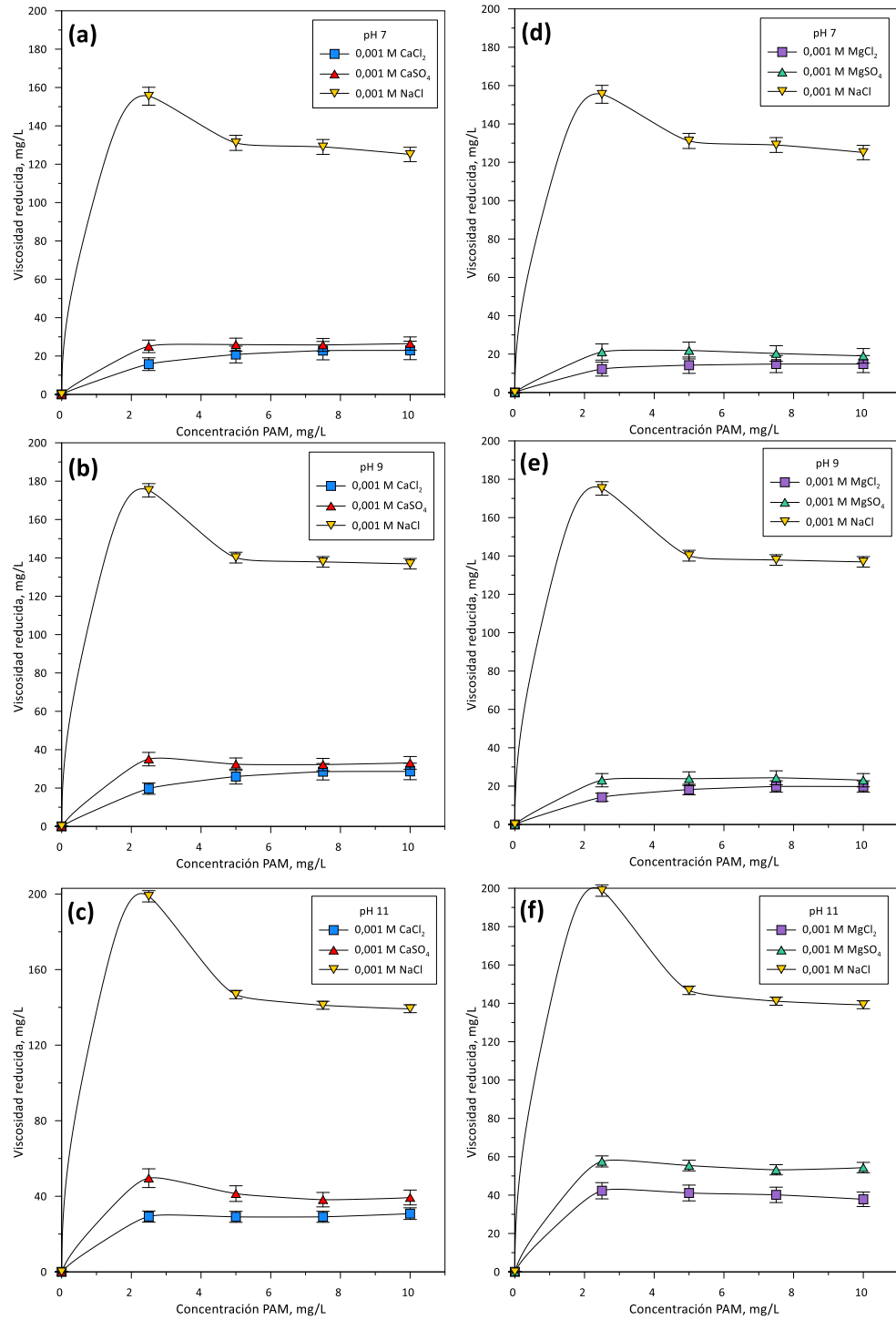


Figura 30. Viscosidad reducida de NS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

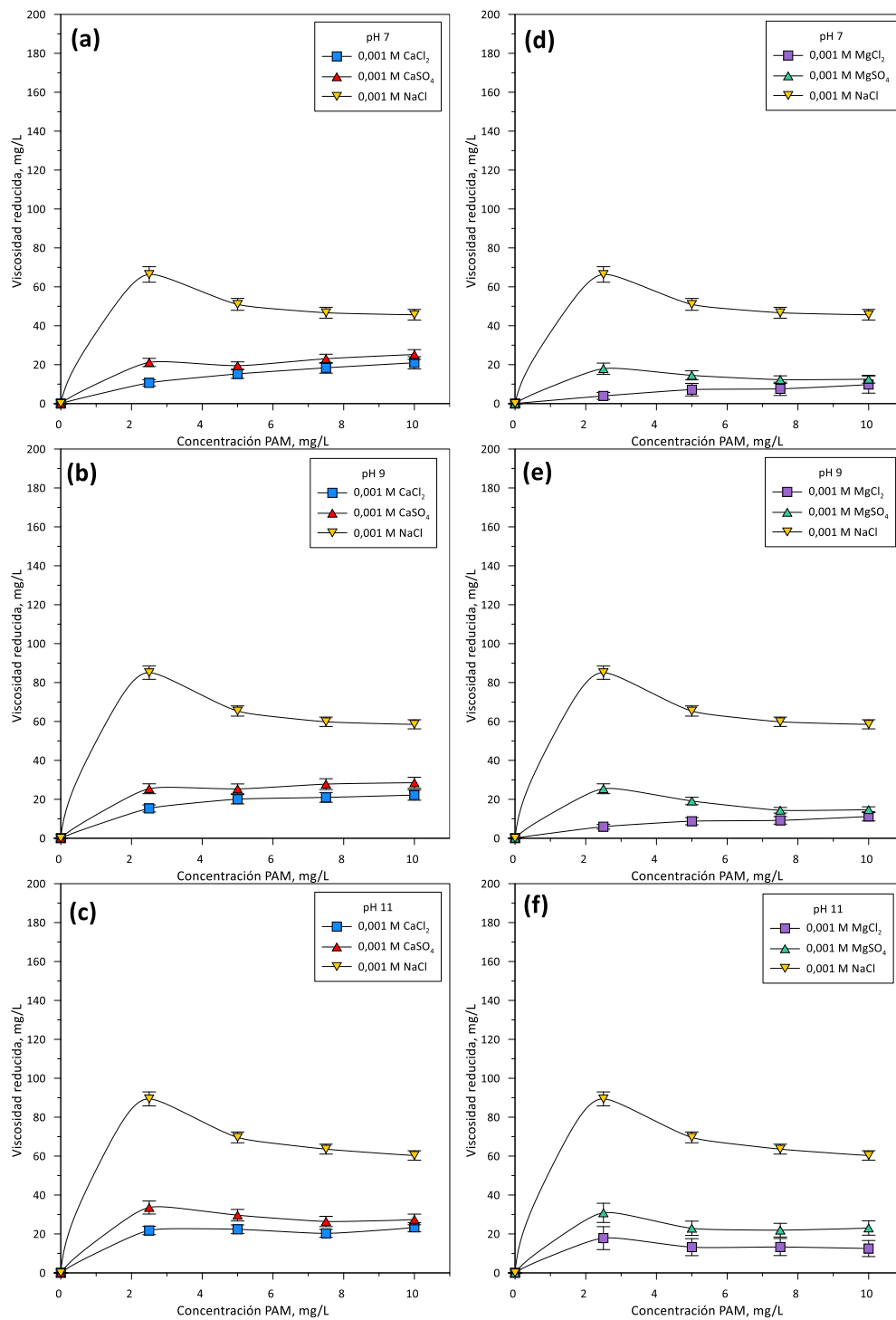


Figura 31. Viscosidad reducida de SS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

8.2. Efecto de PAM-1 sobre la flotabilidad de molibdenita

8.2.1. Microflotación

La Figura 32 muestra los resultados de recuperación de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM, pH y medio acuoso. En estos experimentos, la condición base se estableció utilizando soluciones de 0,01 M de NaCl.

Las comparaciones con soluciones de sales de calcio (a, b y c) indican que, a pH 7 y 9, las recuperaciones más bajas se obtuvieron en la condición base, y que las recuperaciones en soluciones de cloruro de calcio fueron menores que las obtenidas en soluciones de sulfato de calcio. Sin embargo, a pH 11, las recuperaciones obtenidas en soluciones de sales de calcio fueron inferiores a las observadas bajo la condición base, y la sal cloruro mostró un efecto depresor más fuerte. Por otro lado los resultados obtenidos en soluciones de sales de magnesio (d, e, f), muestran que, en comparación con la condición base, a pH 7 y 9 las recuperaciones más bajas corresponden a la solución de NaCl. Asimismo, las recuperaciones en soluciones de cloruro de magnesio fueron inferiores a las obtenidas en soluciones de sulfato de magnesio. A pH 11, las recuperaciones obtenidas en soluciones con sales de magnesio fueron menores que las observadas bajo la condición base, y nuevamente, la sal cloruro exhibió un efecto depresor más pronunciado. Es importante destacar que, a pH 7 y 9, las sales de calcio presentan un efecto depresor ligeramente más fuerte que las de magnesio, mientras que a pH 11 ocurre lo contrario, siendo el magnesio el que muestra un efecto depresor más intenso.

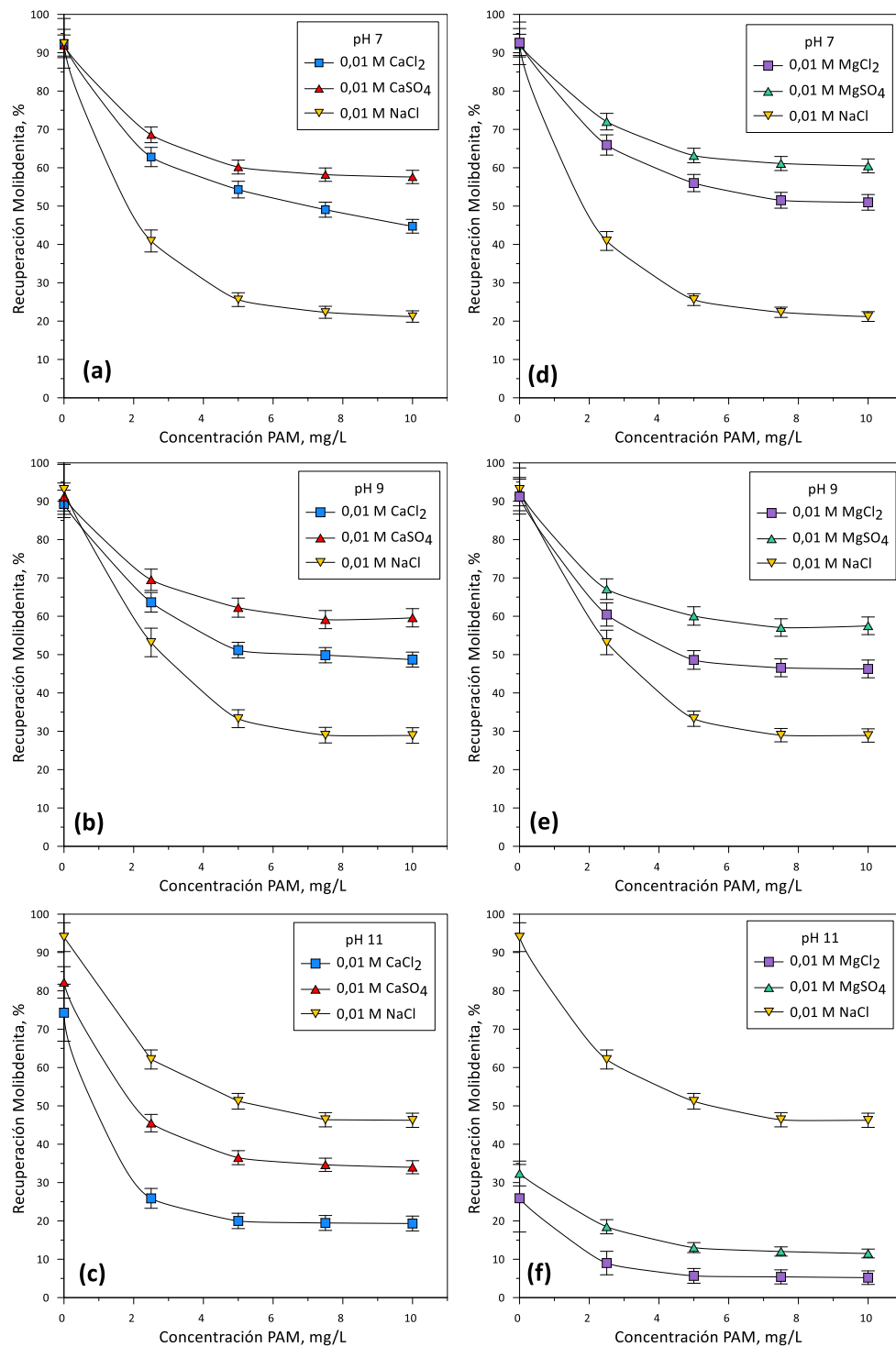


Figura 32. Recuperación de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

En la Figura 33 se muestran los resultados del efecto depresor de la MS-PAM en la flotación de la molibdenita en función de su concentración, pH y medio acuoso. Se observa que, bajo la condición base, las recuperaciones obtenidas en presencia de MS-PAM son ligeramente superiores a las registradas con NS-PAM. Además, a pH 7, las tendencias generales respecto al impacto de los iones calcio y magnesio son similares a las observadas para la NS-PAM. Bajo la condición base, las recuperaciones de molibdenita son menores que las obtenidas en soluciones iónicas, y en las soluciones de calcio el efecto depresor es ligeramente más fuerte que en las de magnesio. Sin embargo, a pH 9, en contraste con el comportamiento indicado en presencia de NS-PAM, el uso de MS-PAM resultó en menores recuperaciones en las soluciones de sales de calcio y magnesio que bajo condición base. A pH 11, las sales de magnesio generan un efecto depresor más fuerte que las de calcio.

Es importante destacar que a pH 7 y 9 el efecto depresor de la MS-PAM en presencia de calcio es más fuerte que el observado en presencia de magnesio, situación que cambia a pH 11, donde se observaron recuperaciones significativamente menores en soluciones que contenían magnesio.

En la Figura 34 se presentan los resultados de la recuperación de molibdenita en presencia de SS-PAM en función de su concentración, pH y medio acuoso. Se observa que la presencia de SS-PAM bajo condición base no genera un impacto significativo en la recuperación de molibdenita. No obstante, este comportamiento se modifica en presencia de sales de calcio y magnesio, donde el uso de SS-PAM induce un efecto depresor sobre el mineral, siendo las sales de cloruro las que producen la mayor depresión. Adicionalmente, a pH 7 y 9, el efecto depresor asociado a las sales de calcio es ligeramente más pronunciado que el observado en las sales de magnesio, mientras que a pH 11 esta tendencia se invierte, evidenciándose un efecto depresor más intenso en presencia de magnesio. La SS-PAM presenta la menor influencia en la flotabilidad de la molibdenita, obteniendo mayores recuperaciones del respecto a las NS-PAM y MS-PAM.

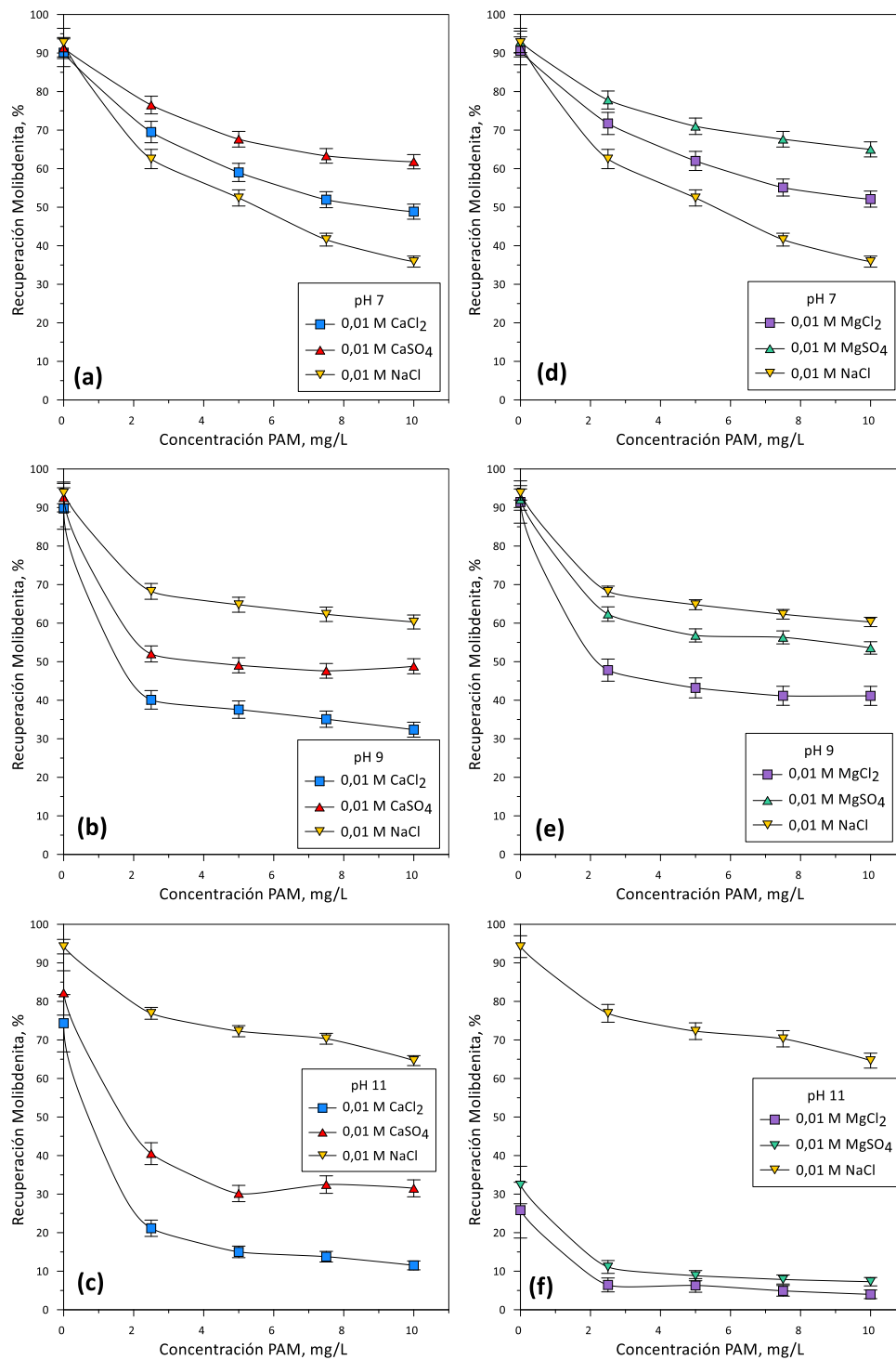


Figura 33. Recuperación de molibdenita en función de la concentración de MS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

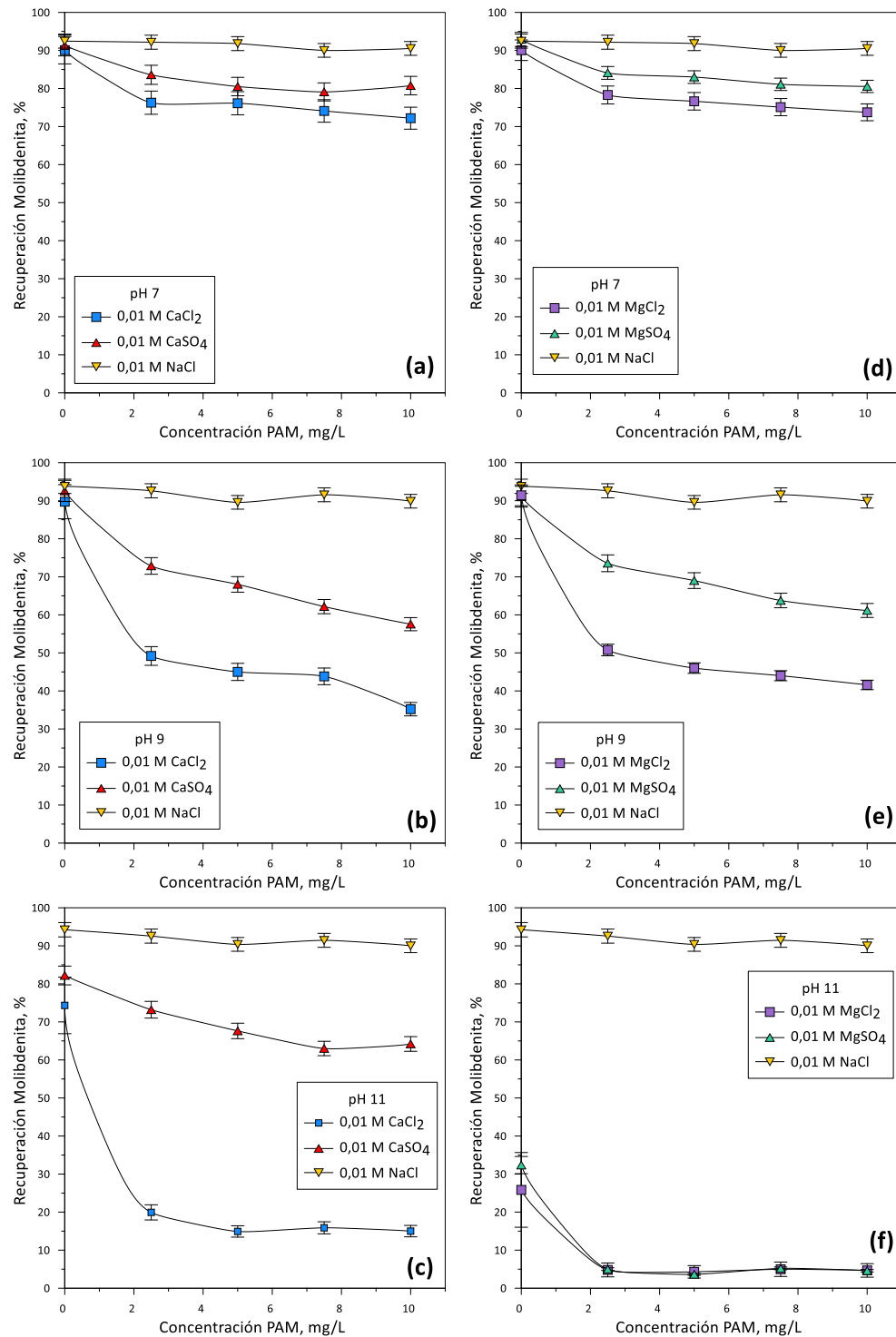


Figura 34. Recuperación de molibdenita en función de la concentración de SS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

8.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se construyeron para estudiar la interacción entre las moléculas de PAM-1 y las partículas de molibdenita. Las isotermas de adsorción se muestran en las Figuras 35 y 36 a diferentes niveles de cizallamiento, condiciones de pH y medio acuoso. Los resultados muestran que existe un aumento progresivo de la adsorción de la PAM-1 sobre la molibdenita a medida que aumenta la concentración del floculante, lo que revela la alta afinidad entre el polímero y el mineral (Lee and Somasundaran, 1989). Los resultados de las isotermas de adsorción indican que la adsorción se aproxima a una meseta de saturación, lo cual es consistente con un comportamiento de adsorción monomolecular, típicamente descrito por sistemas tipo Langmuir.

La Figura 35 muestra los resultados de adsorción de la NS-PAM sobre la molibdenita en función de la concentración de polímero, pH y diferentes medios acuosos. Se observa que bajo las condición base (0,01 M NaCl), la densidad de adsorción tendió a aumentar con el pH. A pH 7 y 9, la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita es mayor en la solución base que en las soluciones que contienen sales de calcio y magnesio, y que las densidades de adsorción son más altas en las sales de cloruro que en las de sulfato. Este comportamiento cambia a pH 11, donde las densidades de adsorción aumentan significativamente en las soluciones que contienen sales de calcio y magnesio, observándose los valores más altos en las sales de cloruro. Asimismo, se destaca que a pH 7 y 9 las densidades de adsorción son mayores en las soluciones de calcio que en las de magnesio, pero a pH 11 esta tendencia se invierte, registrándose una mayor densidad de adsorción en los sistemas que contienen magnesio. La correlación entre la adsorción de NS-PAM y la flotación de molibdenita mostró que, a mayor efecto depresor, se presentó una mayor adsorción del polímero sobre las partículas del mineral, tendencia que se mantuvo en todos los medios acuosos.

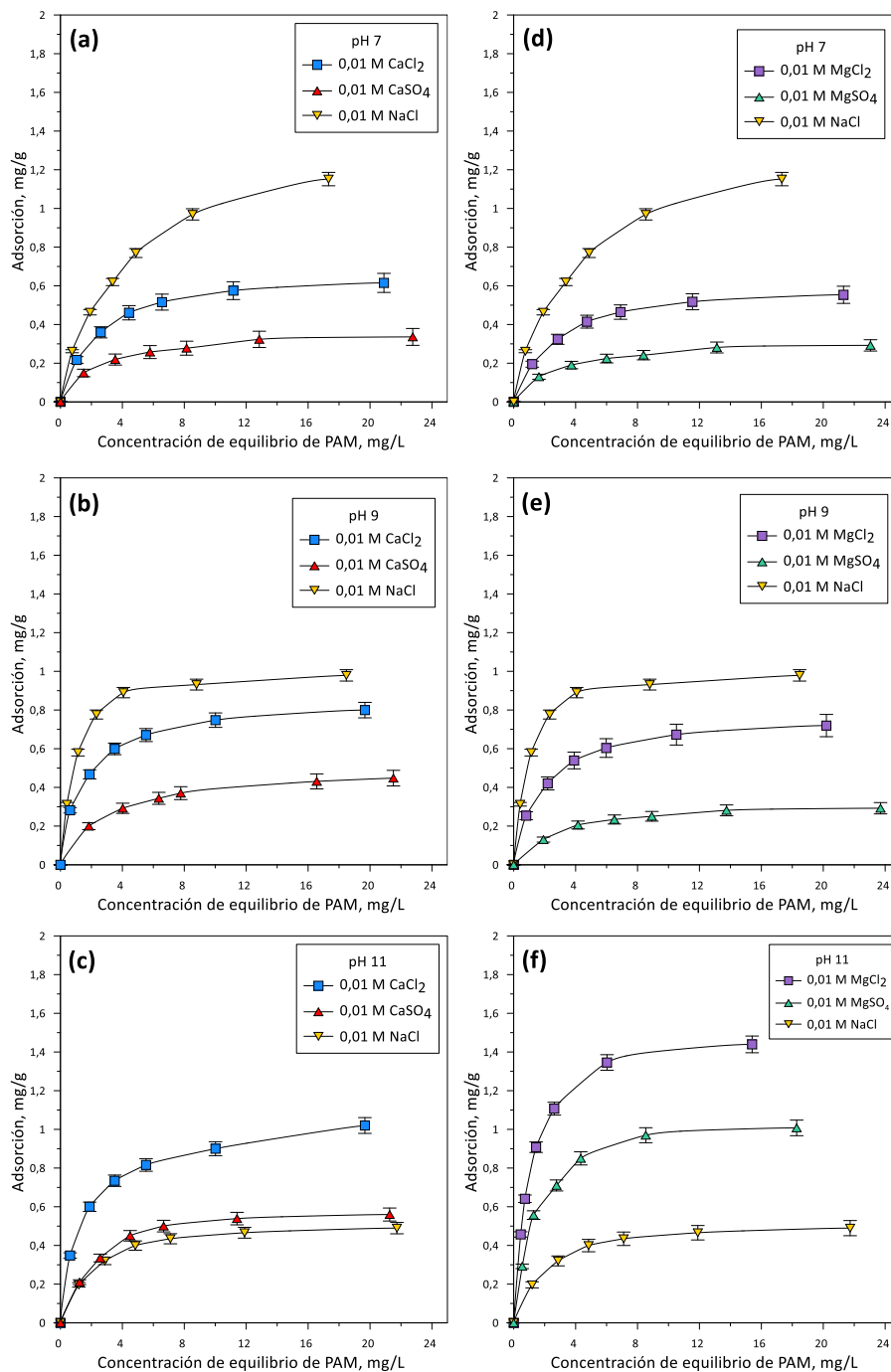


Figura 35. Isothermas de adsorción en función de la concentración de NS-PAM sobre molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

En la Figura 36 se muestran los datos de la adsorción de la SS-PAM sobre las partículas de molibdenita. Los resultados indican que, bajo condición base, la adsorción de SS-PAM sobre molibdenita es mayor que la observada con el polímero en la condición NS-PAM. Por otro lado, se observa que las densidades de adsorción en presencia de sales de calcio y magnesio son más altas que bajo la condición base, y este efecto es más pronunciado en las sales cuyo anión es cloruro. Los resultados también muestran que, a pH 7 y 9, las densidades de adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita son más altas en presencia de calcio que en presencia de magnesio, mientras que a pH 11 esta tendencia se invierte. La correlación entre las isothermas de adsorción y la flotación de molibdenita indicó que, a mayor efecto depresor, correspondió una mayor adsorción del polímero sobre las partículas, comportamiento evidente con cloruro de calcio a pH 7 y 9.

El ajuste de los datos experimentales se realizó utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir asume una superficie homogénea y describe un proceso de adsorción en monocapa (Langmuir, 1918). En cambio, el modelo de Freundlich es aplicable a sistemas heterogéneos, donde los sitios de adsorción presentan diferentes niveles de energía (Freundlich, 1907). Se realizó la linealización de los dos modelos Langmuir (Figura 37 y 38) y Freundlich (Figura 39 y 40) para las mismas condiciones establecidas en las isothermas de adsorción.

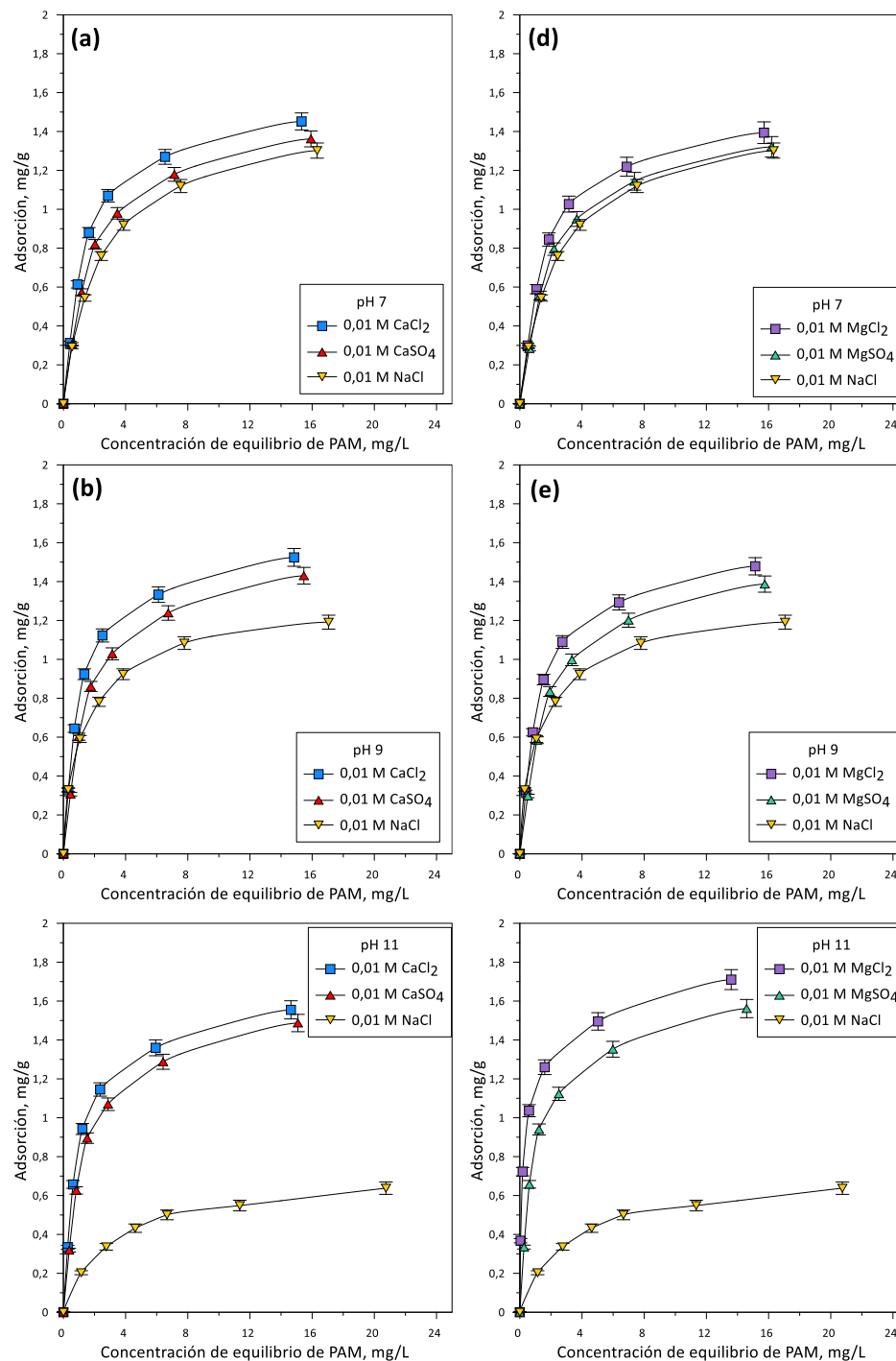


Figura 36. Isotermas de adsorción en función de la concentración de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

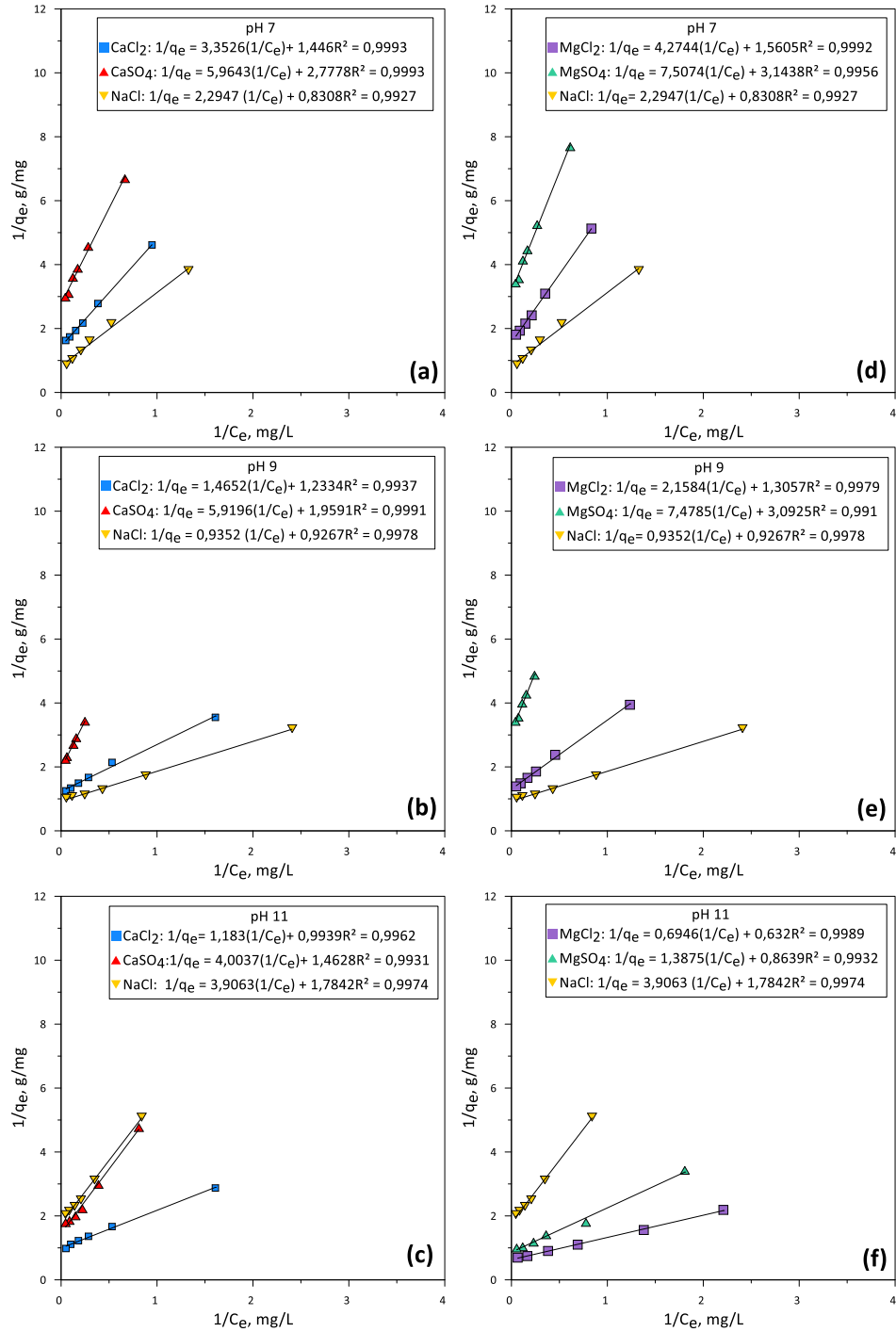


Figura 37. Linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

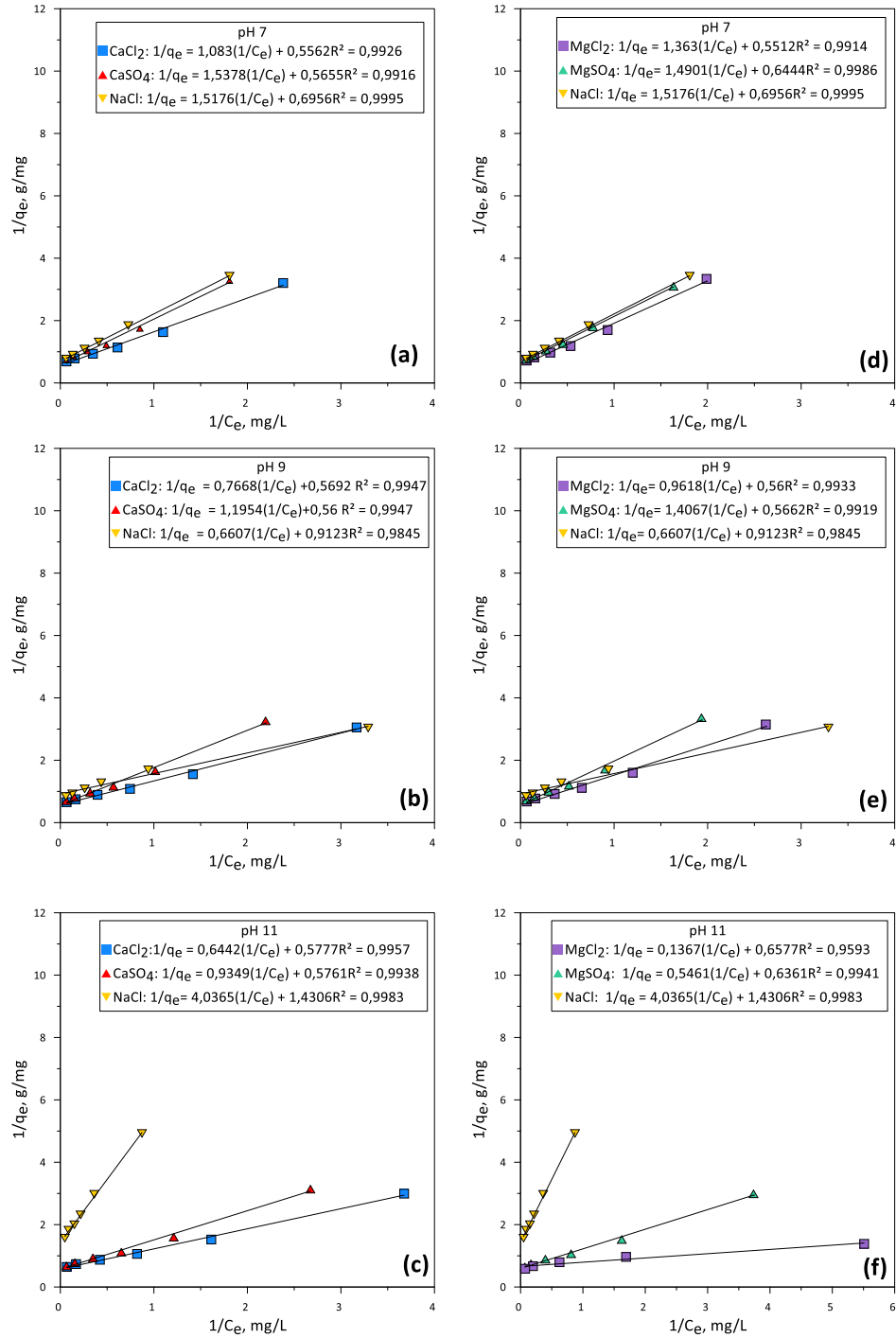


Figura 38. Linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

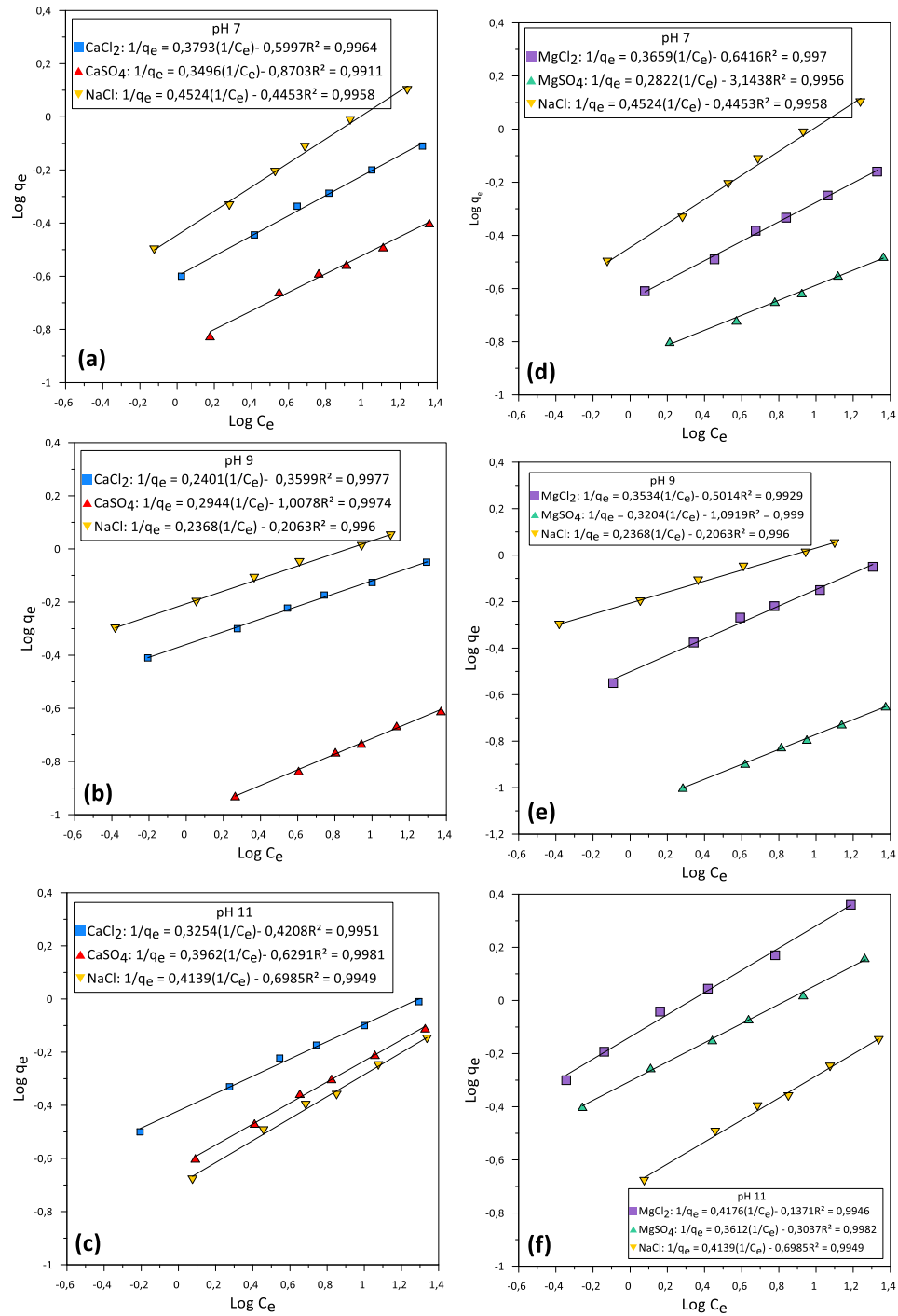


Figura 39. Linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

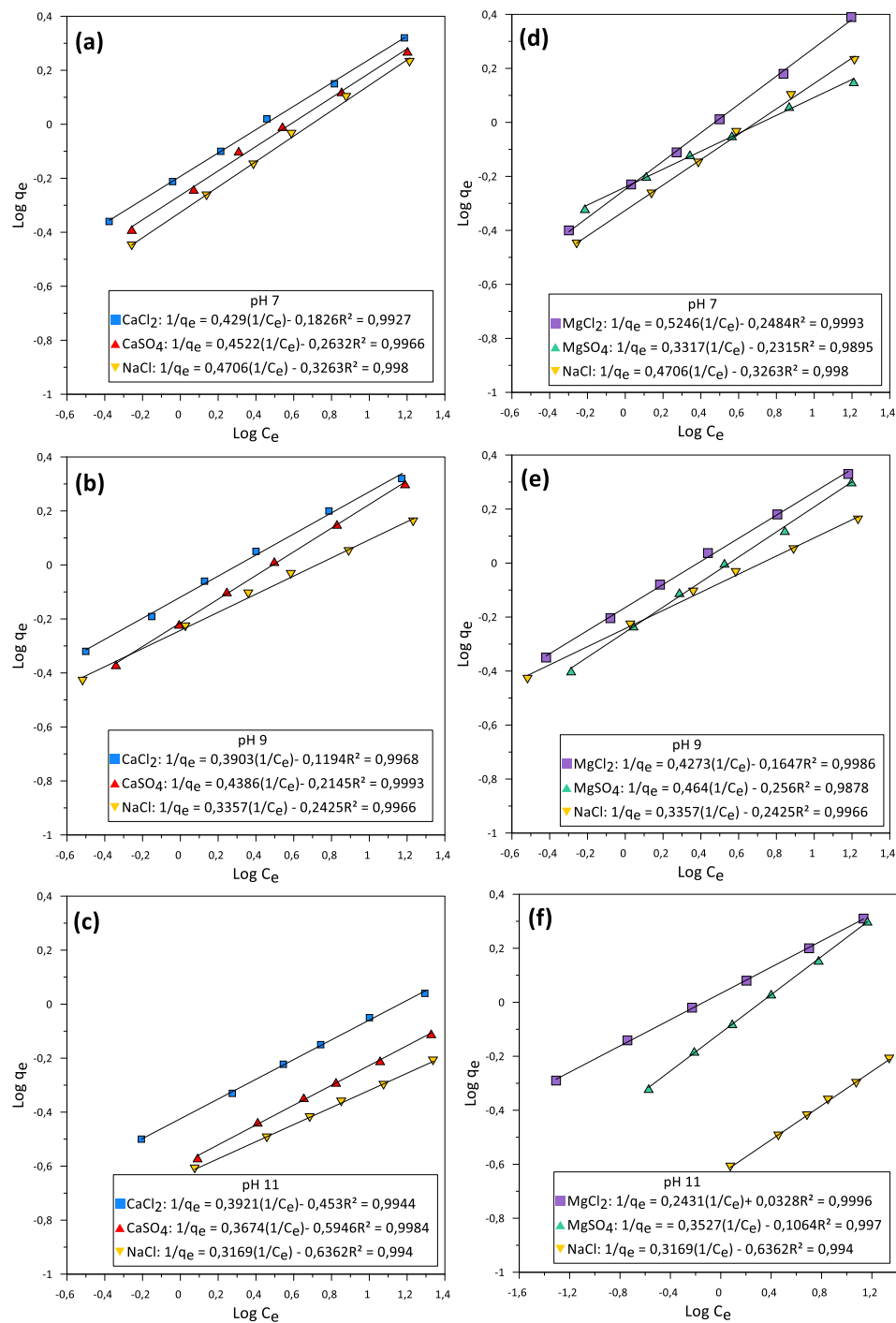


Figura 40. Linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

La Tabla 5 presenta los parámetros del modelo de Langmuir, correspondientes a la constante de afinidad de adsorción K_L y capacidad máxima q_m , para cada medio acuoso en función del grado de cizallamiento de la PAM-1 y el pH. En el caso de la SS-PAM, se muestra que el aumento del pH modifica tanto la afinidad de adsorción como su capacidad máxima en la mayoría de los medios acuosos, sugiriendo una adsorción más favorable a baja concentración pero con menor cobertura final. En NaCl y en los sistemas que contienen calcio, q_m tiende a disminuir hacia pH 11, mientras que en los medios con magnesio este parámetro permanece relativamente constante o aumenta. Para la NS-PAM, los valores de la capacidad máxima, en la mayoría de los medios acuosos con cationes divalentes, tienden a un ligero aumento a medida que se eleva el pH, mientras que en NaCl se observa el comportamiento opuesto. Estos resultados se pueden producir debido a cambios conformacionales del polímero, que son causados por la fuerza iónica de la solución. La afinidad de adsorción en cloruro de magnesio tiene los valores más altos en comparación a los otros medios acuosos, lo cual indica la mayor afinidad entre el polímero y el mineral, mientras que el sulfato de calcio obtiene los menores valores respecto a los otros medios acuosos. Estos resultados evidencian que la adsorción de PAM-1 está determinada por la interacción conjunta entre el pH, la degradación mecánica del polímero y la naturaleza de los iones presentes en solución. El parámetro de equilibrio adimensional R se encuentra entre 0 y 1 para todos los medios acuosos, lo que indica que todas las isothermas de adsorción en equilibrio son favorables.

Adicionalmente, con el propósito de verificar la robustez de los parámetros obtenidos mediante la representación linealizada, los datos experimentales fueron ajustados directamente a la ecuación no lineal de Langmuir mediante mínimos cuadrados. La comparación mostró que las principales tendencias descritas anteriormente se mantienen, aunque se observaron diferencias en la magnitud de algunos parámetros, particularmente en K_L y, bajo determinadas condiciones, en q_m . La concordancia entre ambos procedimientos fue mayor para q_m , mientras que K_L mostró una mayor sensibilidad al método de ajuste. No obstante, el comportamiento particular de los sistemas que contienen magnesio a pH 11 se mantuvo, destacándose $MgCl_2$ como el medio de mayor afinidad

aparente. Por lo tanto, el ajuste no lineal confirma la dependencia conjunta de la adsorción con el pH, el grado de degradación del polímero y la composición iónica del medio, aunque evidencia que para algunas sales, los parámetros de adsorción no aumentan ni disminuyen de manera continua con el pH (Resultados presentados en Anexo 1).

Tabla 5. Parámetros del modelo de Langmuir obtenidos mediante regresión linealizada para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita.

Iones	Parámetros	pH 7		pH 9		pH 11	
		NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM
CaCl ₂	q _m	0,692	1,798	0,811	1,757	1,006	1,731
	K _L	0,431	0,514	0,842	0,742	0,248	0,897
	R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	R ²	0,999	0,993	0,994	0,995	0,994	0,998
CaSO ₄	q _m	0,360	1,768	0,255	1,757	0,722	1,736
	K _L	0,466	0,368	0,328	0,476	0,296	0,616
	R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	R ²	0,999	0,992	0,999	0,995	0,994	0,996
NaCl	q _m	1,024	1,438	1,079	1,096	0,560	0,699
	K _L	0,362	0,458	0,991	1,381	0,457	0,354
	R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	R ²	0,993	0,999	0,998	0,985	0,998	0,998
MgCl ₂	q _m	0,641	1,814	0,766	1,786	1,582	1,520
	K _L	0,365	0,404	0,605	0,582	0,158	4,811
	R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,04
	R ²	0,999	0,991	0,998	0,993	0,999	0,959
MgSO ₄	q _m	0,318	1,552	0,323	1,766	1,158	1,572
	K _L	0,419	0,432	0,414	0,403	0,623	1,165
	R	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01
	R ²	0,996	0,998	0,997	0,992	0,993	0,994

La Tabla 6 muestra los parámetros del modelo de Freundlich, correspondientes a la constante de capacidad relativa de adsorción K_F y la densidad de adsorción y heterogeneidad n para cada medio acuoso en función del grado de cizallamiento de la PAM-1 y el pH. El modelo de Freundlich confirma que la adsorción de la PAM-1 sobre la molibdenita es favorable y ocurre sobre una superficie energéticamente heterogénea en todos los medios evaluados. Sin embargo, tanto K_F como n muestran una dependencia importante de la composición iónica, el pH y el grado de degradación del polímero. En particular, los sistemas que contienen magnesio presentan cambios más marcados bajo condiciones alcalinas, destacándose el cloruro de magnesio a pH 11. Estas variaciones sugieren modificaciones en la interacción de la molibdenita con la PAM-1 asociadas con la química del medio y con los cambios conformacionales del polímero. En este contexto, los parámetros de Freundlich deben interpretarse con los resultados experimentales de adsorción, viscosidad, tiempo de inducción y flotación, dado que una mayor magnitud de K_F no implica necesariamente una mayor cobertura superficial efectiva ni un mayor efecto depresor.

La regresión no lineal directa del modelo de Freundlich mostró una concordancia general con las tendencias obtenidas mediante la representación linealizada, particularmente para SS-PAM, donde los valores de K_F conservaron un comportamiento similar frente al pH y la composición iónica. En todos los sistemas, los valores de n se mantuvieron superiores a la unidad, conservándose la interpretación de una adsorción favorable. Las principales diferencias entre ambos procedimientos se observaron en la magnitud de K_F y n para determinadas condiciones de NS-PAM. Asimismo, la evaluación de la bondad de ajuste en el dominio original mostró mayores desviaciones que las sugeridas por los valores de R^2 obtenidos mediante linealización, especialmente en algunos sistemas con magnesio. No obstante, las tendencias generales asociadas al efecto del pH, la composición iónica y la degradación mecánica permanecieron consistentes entre ambos procedimientos (Resultados presentados en anexo 1).

Tabla 6. Parámetros del modelo de Freundlich obtenidos mediante regresión linealizada para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita.

Iones	Parámetros	pH 7		pH 9		pH 11	
		NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM
CaCl ₂	n	2,636	2,331	4,165	2,562	3,073	2,550
	K _F	0,251	0,657	0,437	0,760	0,379	0,352
	R ²	0,996	0,993	0,997	0,997	0,994	0,944
CaSO ₄	n	2,860	2,211	3,397	2,280	2,524	2,722
	K _F	0,135	0,546	0,098	0,610	0,235	0,254
	X ²	12,00	3,832	16,25	2,181	8,055	7,866
	R ²	0,991	0,997	0,997	0,993	0,998	0,998
NaCl	n	2,210	2,125	4,223	2,979	2,416	3,156
	K _F	0,359	0,472	0,622	0,572	0,200	0,231
	X ²	5,310	4,066	4,45	5,426	8,71	9,043
	R ²	0,996	0,998	0,996	0,997	0,994	0,999
MgCl ₂	n	2,733	1,906	2,830	2,340	2,395	4,144
	K _F	0,228	0,564	0,315	0,684	0,729	1,078
	X ²	8,547	4,281	6,786	1,843	1,645	1,032
	R ²	0,997	0,999	0,993	0,999	0,999	0,996
MgSO ₄	n	3,544	3,015	3,121	2,155	2,769	2,835
	K _F	0,718	0,587	0,081	0,569	0,497	0,783
	X ²	13,092	3,847	16,25	4,129	4,637	1,803
	R ²	0,996	0,989	0,999	0,987	0,997	0,997

8.2.3. Tiempo de Inducción

El tiempo de inducción se determinó con el fin de establecer el tiempo mínimo necesario para que una partícula de molibdenita rompa la película de agua que la separa de la burbuja y se produzca la adhesión partícula-burbuja. En la Figura 41, se presenta la adhesión de las partículas de molibdenita en la zona inferior de la burbuja formando un agregado. En la Figura 41b se observa una gran cantidad de partículas adheridas a la burbuja, confirmando la hidrofobicidad efectiva de la molibdenita.

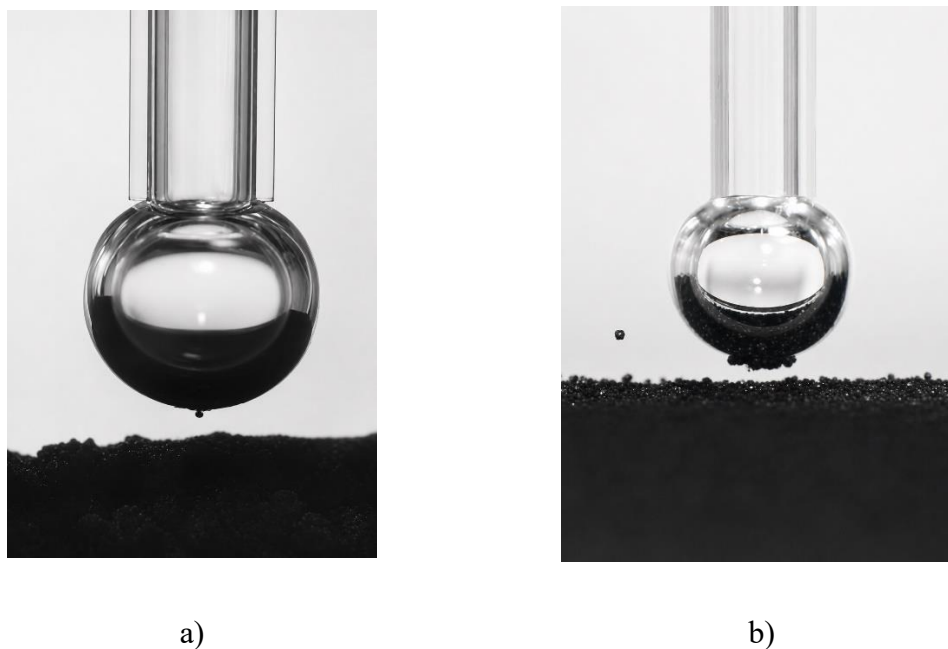


Figura 41. Adhesión burbuja -partícula. a) Burbuja sin partícula. b) Burbuja con partículas.

En las Figuras 42 y 43 se presentan los resultados de las mediciones de tiempo de inducción en función de la concentración de NS-PAM y SS-PAM a pH 9 y 11. No se incluyen los datos correspondientes a pH 11 con cloruro y sulfato de magnesio, debido a que la formación de precipitados de magnesio impidió aplicar la técnica de tiempo de inducción adecuadamente.

En la Figura 42 se presenta los resultados del tiempo de inducción para la NS-PAM sobre molibdenita en función de su concentración, pH, y solución de composición y fuerza iónica variable. Se observa que bajo condición base (0,01 M NaCl), el efecto depresor del floculante actúa en ambos niveles de pH, siendo más pronunciado a pH 11 y aumentando con la concentración del floculante. A pH 9, las soluciones con sulfato de calcio y magnesio presentaron menores tiempos de inducción que con cloruro de calcio y magnesio, lo que sugiere una mayor hidrofobicidad de la molibdenita en presencia del anión sulfato. A pH 11 se mantuvo esta tendencia, especialmente en el sistema con sulfato de calcio, que mostró menores tiempos de inducción que el cloruro de calcio.

La Figura 43 muestra los tiempos de inducción para la SS-PAM y muestran que bajo condición base (0,01 M NaCl) se evidencia un efecto depresor creciente con el aumento del pH y de la concentración del floculante, siendo mayor a pH 11. El efecto depresor de la SS-PAM es menor en sulfato de calcio lo que indica una mayor hidrofobicidad de las partículas respecto al cloruro de calcio. Asimismo, el medio de sulfato presenta una hidrofobicidad superior en comparación con el cloruro de magnesio.

La correlación entre los resultados de tiempo de inducción, microflotación e isothermas de adsorción permite describir el comportamiento de la molibdenita en presencia de PAM-1 bajo diferentes condiciones experimentales. En presencia de NS-PAM, los resultados muestran menores recuperaciones de molibdenita, menores valores de adsorción del floculante y una disminución de la hidrofobicidad de las partículas, evidenciada por el incremento en los tiempos de inducción. Este comportamiento se observa con mayor intensidad al aumentar el pH y la concentración de PAM-1. Por otra parte, en presencia de SS-PAM, los resultados muestran mayores recuperaciones de molibdenita, mayores valores de adsorción del floculante y una mayor hidrofobicidad de las partículas, reflejada en menores tiempos de inducción. Estos resultados varían según el pH, la concentración del floculante y el tipo de solución de composición y fuerza iónica evaluada.

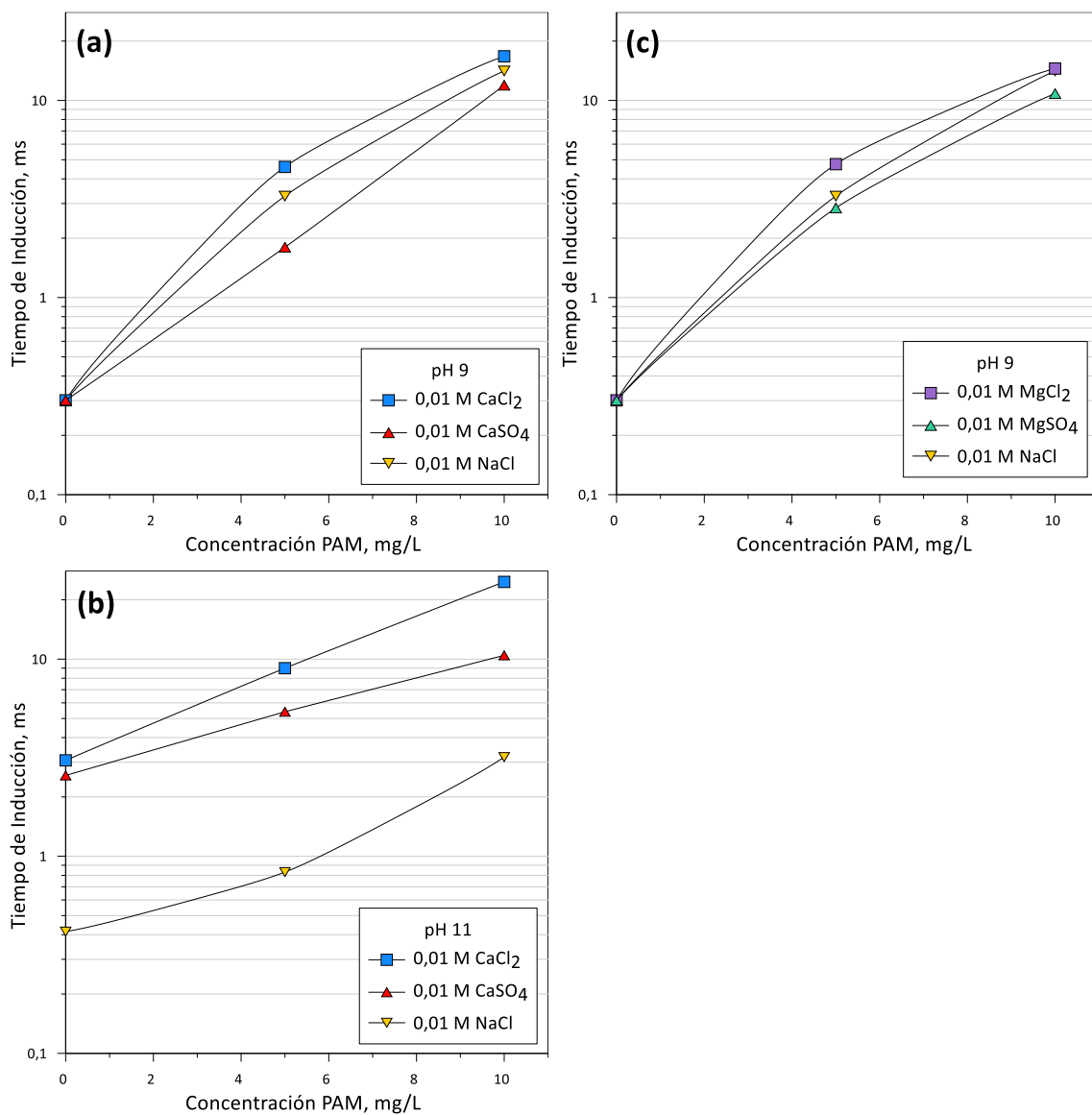


Figura 42. Tiempo de inducción en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

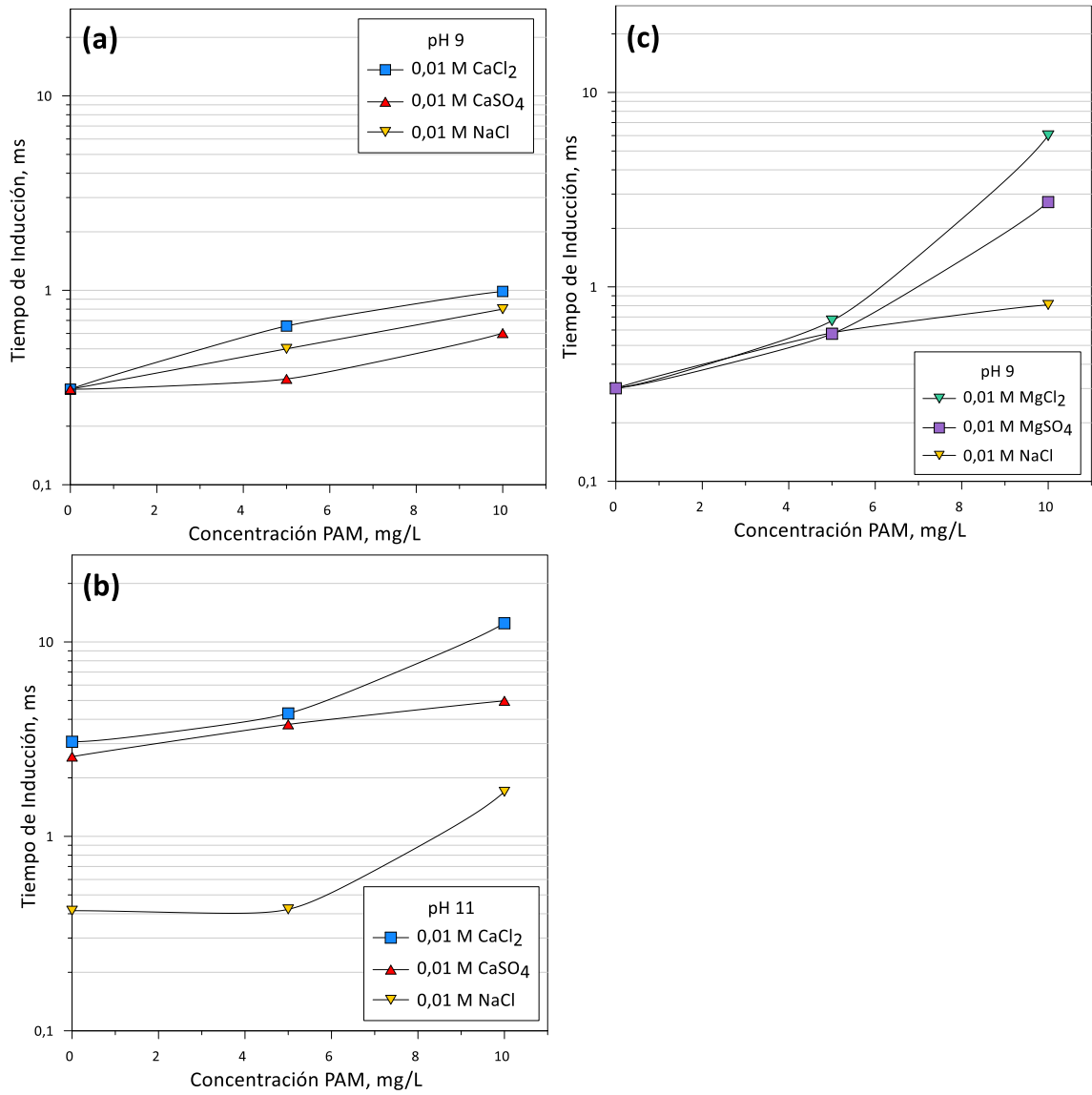


Figura 43. Tiempo de inducción en función de la concentración de SS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

8.2.4. Movilidad electroforética

La movilidad electroforética de las partículas refleja la fuerza de repulsión generada por la carga iónica en su superficie (Hunter, 1989; Fuerstenau et al., 2007). Su cálculo se basa en la relación entre la permitividad de la solución, el potencial zeta y la viscosidad de la suspensión, descrita por la Ecuación de Smoluchowski. No obstante, debido a las propiedades anisotrópicas de la molibdenita y a la particular morfología de sus partículas, caracterizadas por presentar cargas eléctricas principalmente en los bordes y nulas en las caras, el cálculo del potencial zeta no resulta apropiado para este análisis (Fuerstenau et al., 2007). Por esta razón, en este trabajo se presentan directamente los valores de movilidad electroforética de la molibdenita a pH 9 y 11, en función de la concentración de NS-PAM en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

Los datos de la distribución de movilidad electroforética de molibdenita se presentan en las Figuras 44 y 45, en ausencia y presencia de NS-PAM a concentración de 5,0 mg/L y pH 9 y 11. Bajo condición base (0,001 M NaCl), la distribución de movilidad electroforética (Figura 44-45), presentan los valores más negativos de todos los sistemas evaluados, siendo más notoria a pH 9 y de menor magnitud a pH 11.

La Figura 44 muestra los resultados en función del anión cloruro, los cuales varían según el pH y tipo de catión. Los resultados obtenidos en el sistema NaCl indican que a pH 9 (Figura 44a) la adición de 5,0 mg/L desplaza la distribución de movilidad electroforética hacia valores menos negativos, con valores promedio que pasan de -4,46 a -3,47 mm/s/V/cm (un cambio de +0,99 mm/s/V/cm). Los resultados obtenidos a pH 11 (Figura 44d) muestran que, en ausencia de NS-PAM, las movilidades electroforéticas se vuelven más negativas, y que la adición de 5,0 mg/L cambia los valores promedio de -5,02 a -4,59 mm/s/V/cm (un cambio de +0,44 mm/s/V/cm). Los resultados sugieren que las interacciones entre NS-PAM y molibdenita son menos relevantes a pH 11. Los resultados obtenidos para el sistema CaCl₂ (Figura 44c) muestran que, en ausencia de NS-PAM, los valores de movilidad electroforética a pH 9 fueron menos negativos que los medidos en solución de NaCl, y que este efecto se hizo más pronunciado a pH 11. También se observa

que a pH 9 la adición de 5 mg/L cambia los valores promedio de -1,94 a -1,33 mm/s/V/cm (un cambio de +0,82 mm/s/V/cm). En contraste, a pH 11 (Figura 44d), la adición de 5 mg/L produce una reducción de los valores electroforéticos, desplazándolos hacia valores más negativos. Los resultados obtenidos para el sistema MgCl_2 (Figura 44e) muestran que, en ausencia de NS-PAM, los valores de movilidad electroforética a pH 9 fueron menos negativos que los medidos en solución de NaCl y más negativos que en el sistema CaCl_2 . Sin embargo, como se esperaba, a pH 11 las movilidades electroforéticas se vuelven positivas. A pH 9, la adición de 5 mg/L cambia los valores promedio de -2,08 a -1,37 mm/s/V/cm (un cambio de +0,71 mm/s/V/cm). A pH 11 (Figura 44f), la adición de 5 mg/L produce una reducción de los valores electroforéticos, desplazándolos hacia valores más negativos.

La Figura 45 muestra los resultados en función del anión sulfato, los cuales varían según el pH y tipo de catión. A pH 11 en presencia de cationes divalentes los valores de movilidad electroforética son más negativos en presencia de floculante, este efecto más marcado en la solución de sulfato de magnesio. Comparando con los valores a pH 9 (Figura b y c). Las distribuciones son menos negativas en presencia de floculante, aunque en el caso del sulfato de magnesio la diferencia es leve. El efecto de la NS-PAM sobre la movilidad electroforética de la molibdenita es más evidente en las soluciones con cationes divalentes, especialmente a pH 11, mientras que en NaCl la superficie permanece fuertemente negativa. Esto indica que tanto el pH como la naturaleza del catión presente en la solución controlan la respuesta electrocinética del mineral en presencia del PAM-1.

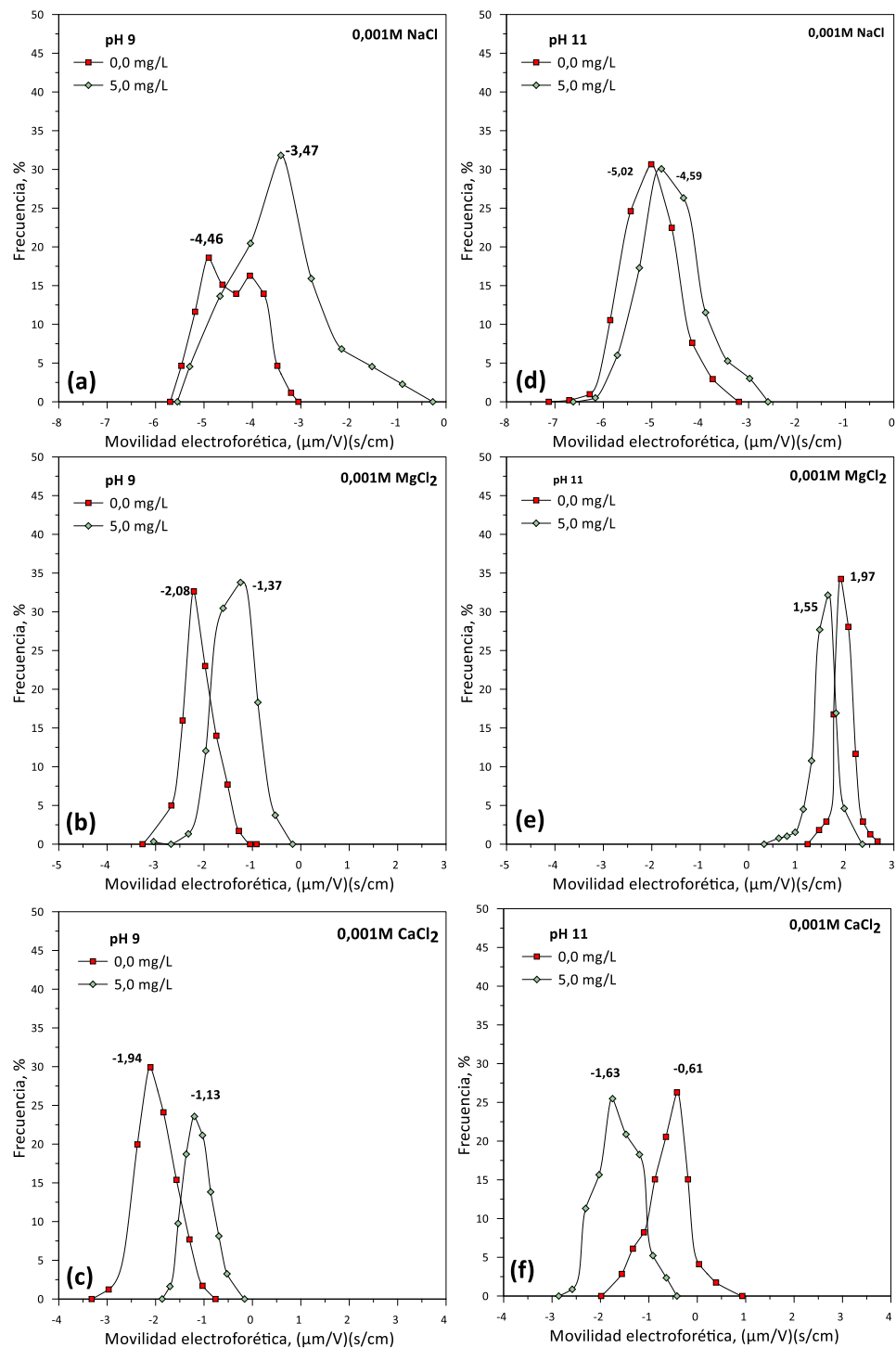


Figura 44. Distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de cloruro.

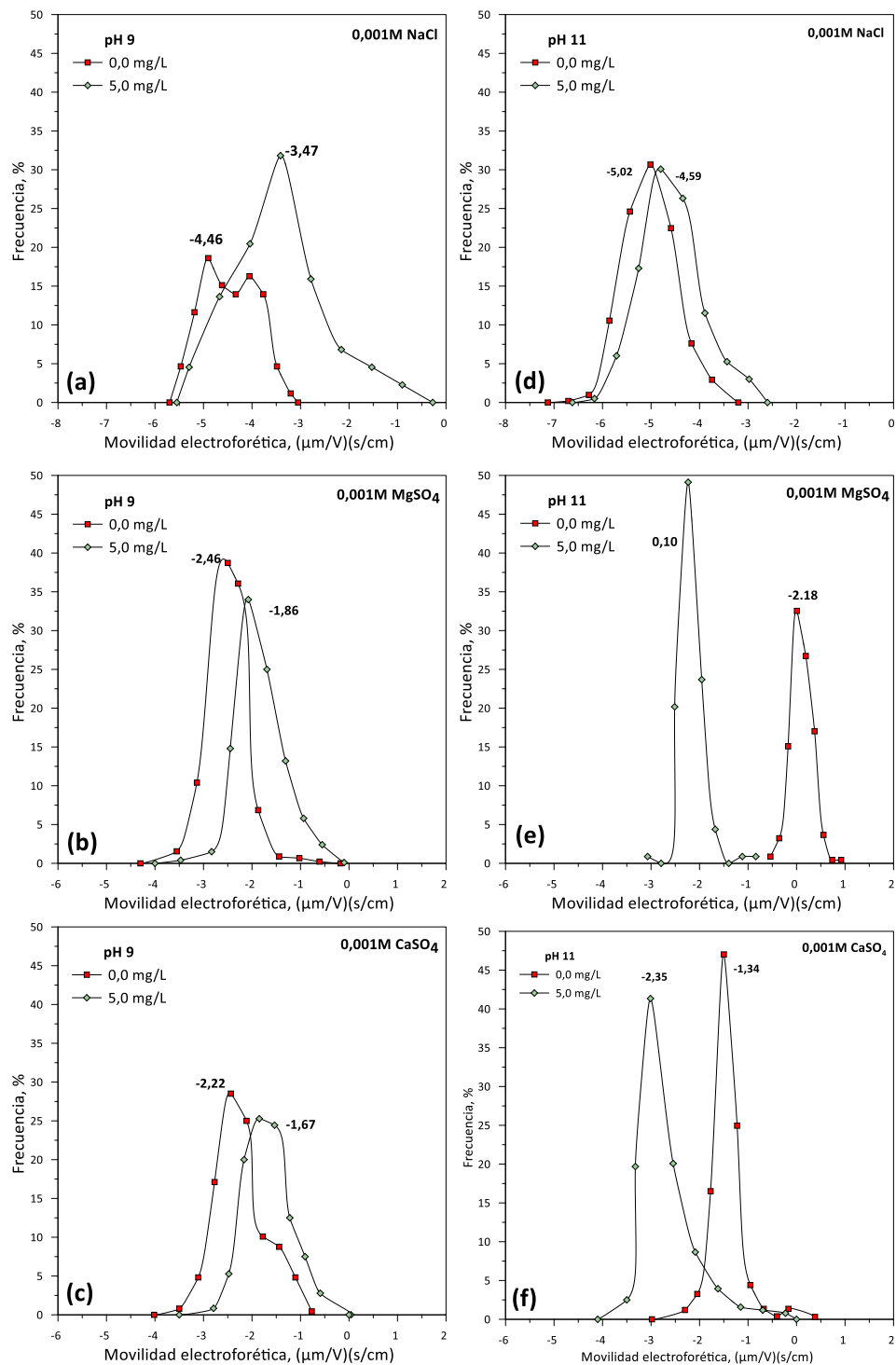


Figura 45. Distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de sulfato.

8.3. Resultados del efecto de la PAM-2 sobre la flotación de sulfuros de cobre

Se llevó a cabo un análisis de la flotabilidad de calcopirita, bornita y enargita con el objetivo de evaluar el efecto de la PAM-2 sin degradación mecánica bajo diferentes condiciones de pH sobre la flotabilidad de estos minerales. Esta información fue importante para extender la investigación hacia otros minerales distintos a la molibdenita, que se presenta comúnmente como subproducto en depósitos de sulfuros de cobre y poseen propiedades fisicoquímicas distintas.

8.3.1. Microflotación

La Figura 46 muestra los resultados de la recuperación de calcopirita, bornita y enargita en función del pH y a diferentes concentraciones de PAM-2. Se observa que el efecto depresor de la PAM-2 sobre la flotación de los sulfuros de cobre, aumenta según aumenta la concentración del floculante. Este comportamiento se presenta en todo el rango de pH evaluado, aunque con distinta intensidad según el mineral. En la calcopirita y la enargita, el efecto depresor de la PAM-2 se intensifica con el incremento del pH, alcanzando menores recuperaciones en condiciones más alcalinas. En el caso de la bornita, también se observa una disminución de la recuperación con el aumento de la concentración de PAM-2, sin embargo, a pH 9 se obtiene la mayor recuperación del mineral en todas las concentraciones evaluadas.

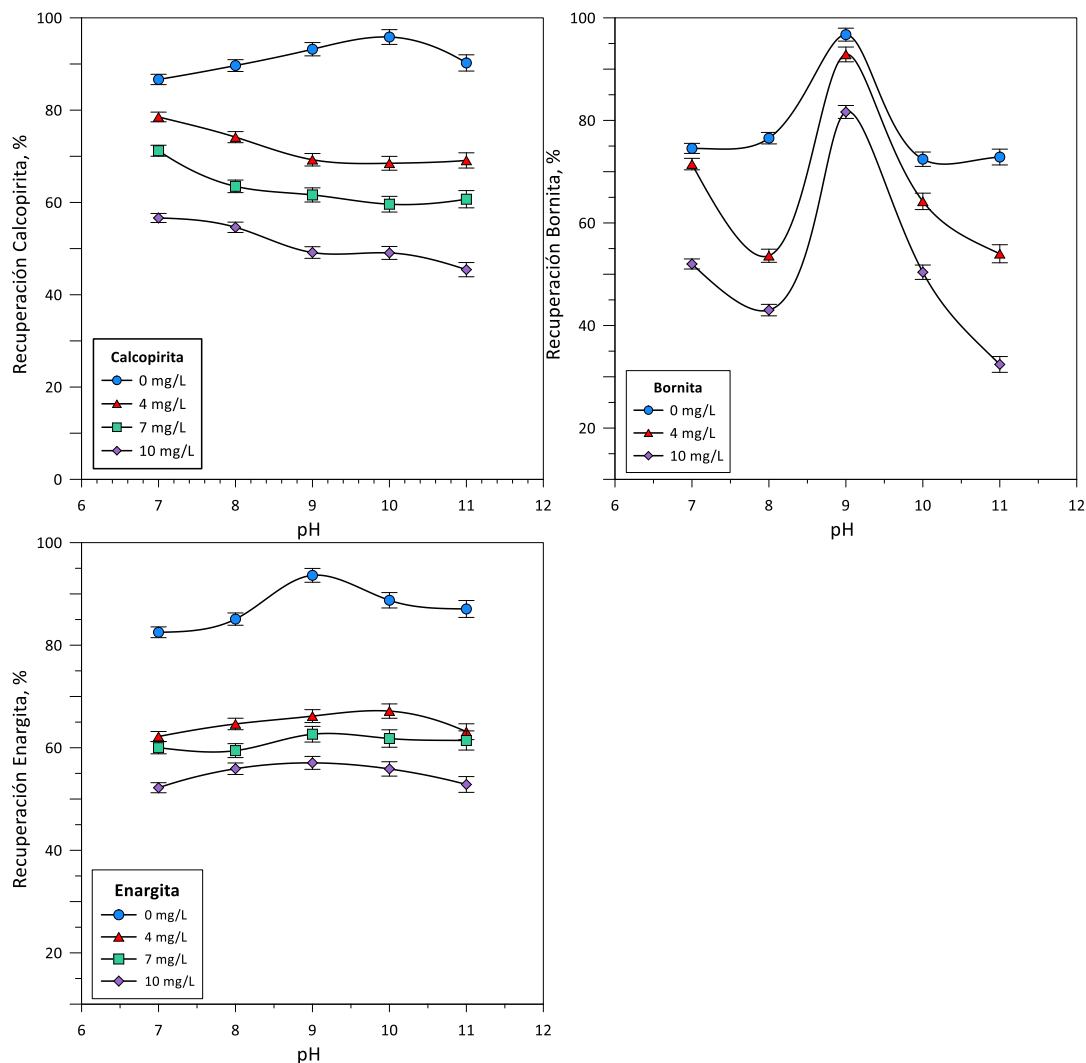


Figura 46. Recuperación de calcopirita, bornita y enargita en función del pH a diferentes concentraciones de PAM-2.

8.3.2. Potencial Zeta

La Figura 47 presenta el potencial zeta de la calcopirita, bornita y enargita en función del pH y de la concentración de PAM-2. En general, todos los sulfuros de cobre muestran valores de potencial zeta negativos en el rango de pH evaluado. Sin embargo, la adición de PAM-2 desplaza los valores hacia potenciales menos negativos, especialmente a concentraciones de 5 y 10 mg/L, lo que evidencia la interacción entre las moléculas del

floculante y la superficie mineral. En la calcopirita, el potencial zeta disminuye progresivamente con el aumento del pH, observándose esta tendencia para todas las condiciones a partir de pH 3. No obstante, las curvas con PAM-2 presentan valores ligeramente menos negativos que la condición sin floculante, lo que sugiere la adsorción del polímero sobre la superficie mineral. Para la bornita, el potencial zeta también permanece negativo en todo el rango de pH, aunque la presencia de PAM-2 genera un leve desplazamiento hacia valores menos negativos. En el caso de la enargita, este efecto es más evidente, ya que la carga superficial de las partículas en presencia de PAM-2 es menos negativa que la obtenida en ausencia del floculante, indicando una interacción más marcada entre la PAM-2 y la superficie de este mineral.

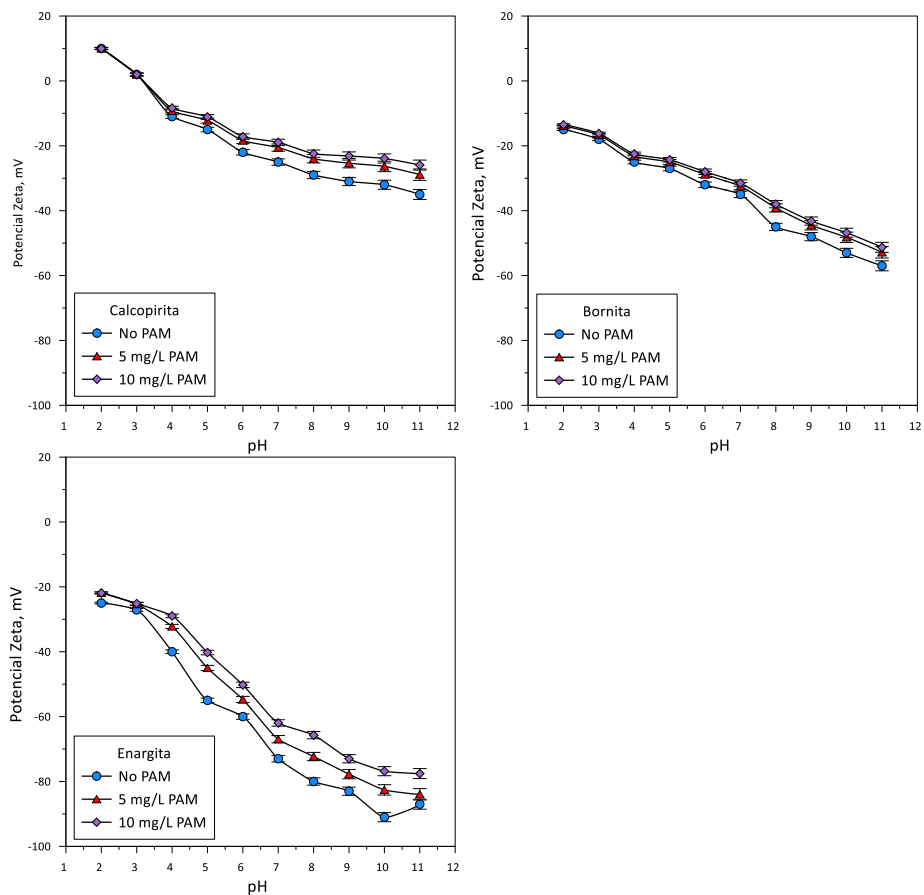


Figura 47. Potencial zeta de calcopirita, bornita y enargita en función de pH a diferentes concentraciones de PAM-2.

8.2.3. Isotermas de adsorción

La Figura 48 muestra las isotermas de adsorción en equilibrio de la PAM-2 sobre la calcopirita, bornita y enargita a pH 8, 9 y 10. En los tres sulfuros de cobre se observa que la cantidad adsorbida aumenta con el incremento de la concentración de PAM-2, hasta alcanzar una tendencia cercana a la saturación. Este comportamiento sugiere un proceso de adsorción predominantemente asociado a la formación de una monocapa sobre la superficie mineral (Butt et al., 2013). De igual manera, las isotermas muestran que la adsorción de la PAM-2 se incrementa con el aumento del pH, siendo más evidente a pH 10. Esta tendencia indica una mayor afinidad del flocculante por las superficies minerales bajo condiciones más alcalinas, lo cual se relaciona con los resultados de las microflotación, donde el efecto depresor de la PAM-2 fue más marcado a mayores valores de pH.

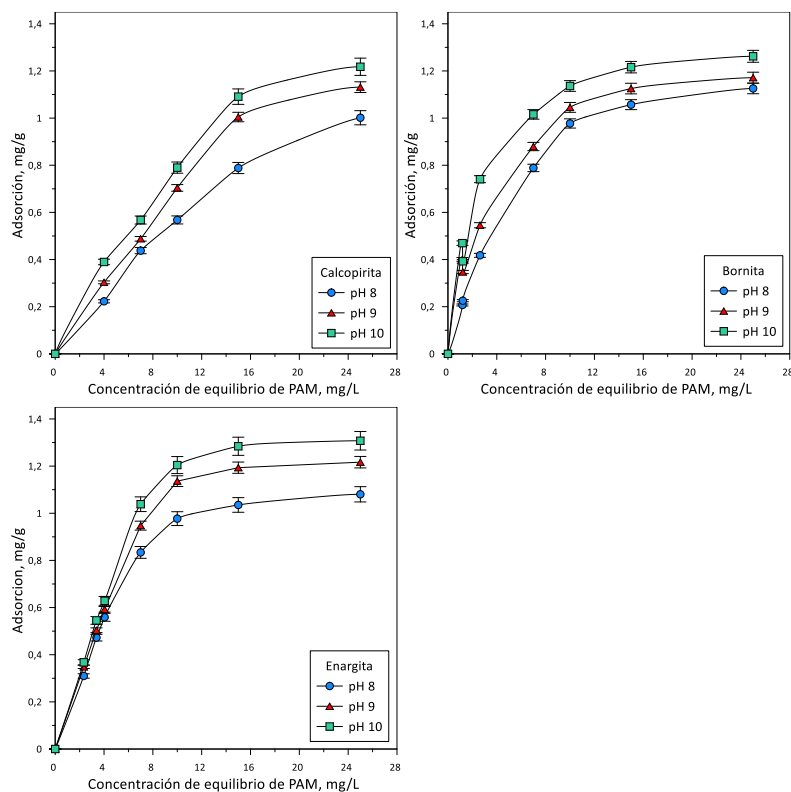


Figura 48. Isotermas de adsorción de la PAM-2 sobre la calcopirita, bornita y enargita en función del pH.

La isoterma de Langmuir fue utilizada para describir los resultados experimentales ya que fue el modelo que mostró el mejor ajuste. La Figura 49 muestra la forma linealizada de este modelo.

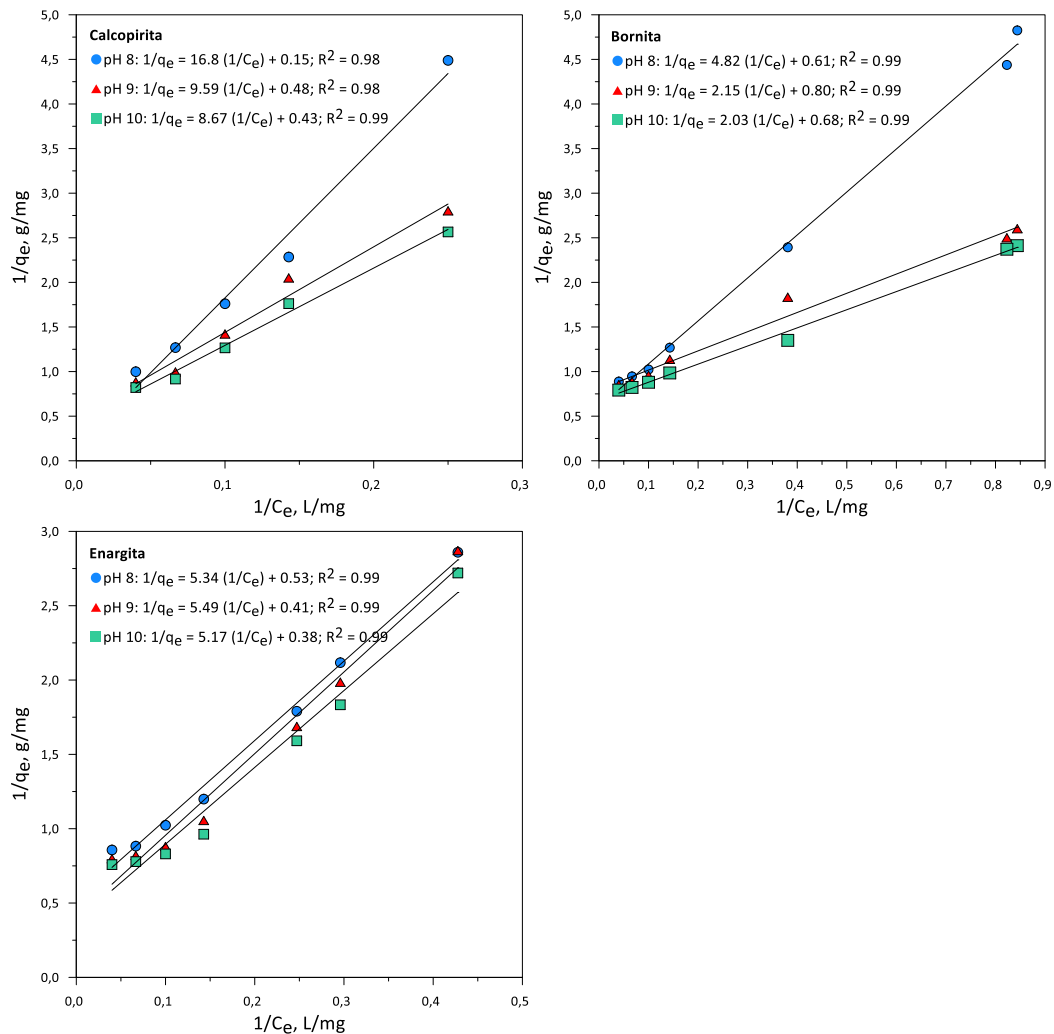


Figura 49. Linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de la PAM-2 sobre la calcopirita, bornita y enargita a diferentes valores de pH.

La Tabla 7 resume los parámetros de Langmuir para las condiciones evaluadas, los cuales evidencian diferencias en las constantes q_m y K_L de la PAM-2 sobre los tres sulfuros de cobre evaluados. Para la calcopirita, el mayor valor de q_m se obtuvo a pH 8, disminuyendo marcadamente a pH 9 y 10. En contraste, la constante K_L aumentó con el pH. En la bornita,

q_m aumentó progresivamente con el pH, sin embargo, K_L presentó una leve disminución. Para la enargita, los valores de q_m fueron menores que los obtenidos para calcopirita y bornita. No obstante, este mineral presentó los mayores valores de K_L , especialmente a pH 9 y 10. En términos generales, la calcopirita presentó la mayor capacidad máxima de adsorción a pH 8, mientras que la enargita mostró la mayor afinidad aparente por la PAM-2, particularmente bajo condiciones alcalinas.

Tabla 7. Parámetros del modelo de Langmuir obtenidos mediante regresión linealizada para la adsorción de PAM-2 sobre sulfuros de cobre

Minerales	Parámetros	pH 8	pH 9	pH 10
Calcopirita	q_m , mg/g	6,67	2,08	2,33
	K_L , L/mg	0,009	0,048	0,050
Bornita	q_m , mg/g	1,89	2,44	2,63
	K_L , L/mg	0,099	0,075	0,074
Enargita	q_m , mg/g	1,64	1,25	1,47
	K_L , L/mg	0,127	0,372	0,335

9. DISCUSIONES

El agua de proceso recirculada en las plantas de procesamiento de minerales contiene cantidades significativas de reactivos residuales, los cuales pueden afectar las propiedades fisicoquímicas de las interfases que están involucradas en el proceso de flotación. Entre estos reactivos se encuentran los floculantes remanentes provenientes de la etapa de espesamiento, los que pueden estar presentes en concentraciones variables y en distintos niveles de degradación mecánica. Además, este medio acuoso suele contener elevadas concentraciones de iones naturales e inherentes, los cuales modifican su calidad metalúrgica y alteran el comportamiento de los sistemas de procesamiento (Bustos et al., 2021). Entre los reactivos residuales más comunes se encuentran las PAMs, capaces de modificar los fenómenos interfaciales que controlan el desempeño de la flotación (Estrada et al., 2020). Las PAMs se emplean habitualmente como floculantes de relaves de flotación de sulfuros de cobre y, debido a su carácter hidrofílico, pueden depresar la flotación de partículas naturalmente hidrofóbicas, como la molibdenita, así como de otros sulfuros metálicos naturalmente no hidrofóbicos (Laskowski et al., 2007).

Estos polímeros están compuestos por una cadena principal repetitiva $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-$ que contiene grupos funcionales amida, mientras que funcionalidades adicionales, como los grupos carboxilo, influyen de manera crítica en las interacciones interfaciales polímero-mineral al modular las fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno y los mecanismos de adsorción mediados por iones (Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Arcos et al., 2025). Las propiedades de las PAMs, tales como la conformación molecular, MW y DA, son factores importantes que determinan la adsorción de estos polímeros sobre las superficies minerales (Arinaitwe and Pawlik, 2009). Varios autores han investigado los diferentes mecanismos de adsorción de las PAMs sobre la superficie de las partículas, concluyendo que las que más influyen son las interacciones electrostáticas, formación de enlaces de hidrógeno y puentes entre las moléculas de PAMs y la superficie de las partículas minerales (Bicak et al., 2018; Dixon and Soares, 2022; Echeverry et al., 2022; Estrada et al., 2020a; Hyrycz et al., 2022a; Rasteiro et al., 2015).

La conformación molecular del polímero está controlada por las propiedades fisicoquímicas del medio acuoso circundante. En soluciones de baja fuerza iónica, las PAMs aniónicas adoptan una conformación de cadena extendida debido a las repulsiones electrostáticas de largo alcance entre segmentos cargados a lo largo de la cadena del polímero y al desarrollo de una doble capa eléctrica difusa (Rasteiro, 2015; Scott, 1996). En contraste, bajo condiciones de alta fuerza iónica, la compresión de la doble capa eléctrica y el apantallamiento electrostático, particularmente en presencia de iones que se adsorben específicamente, reducen la repulsión intramolecular, induciendo una transición desde conformaciones extendidas hacia conformaciones más compactas. Este colapso conformacional promueve contactos intramoleculares de corto alcance, intensifica las interacciones mediadas por iones (por ejemplo, el puenteo catiónico) y altera significativamente las interacciones interfaciales polímero-mineral y los mecanismos de adsorción (Figura 50) (Dobrynin, 2005-2020; Rasteiro, 2015; Gaudreault, 2009). Variables como el pH, la temperatura y la concentración del polímero también afectan la conformación de las PAMs y las interacciones polímero-mineral (Rahimi, 2021; Rasteiro, 2015; Meriem et al., 2016; Naser, 2006).

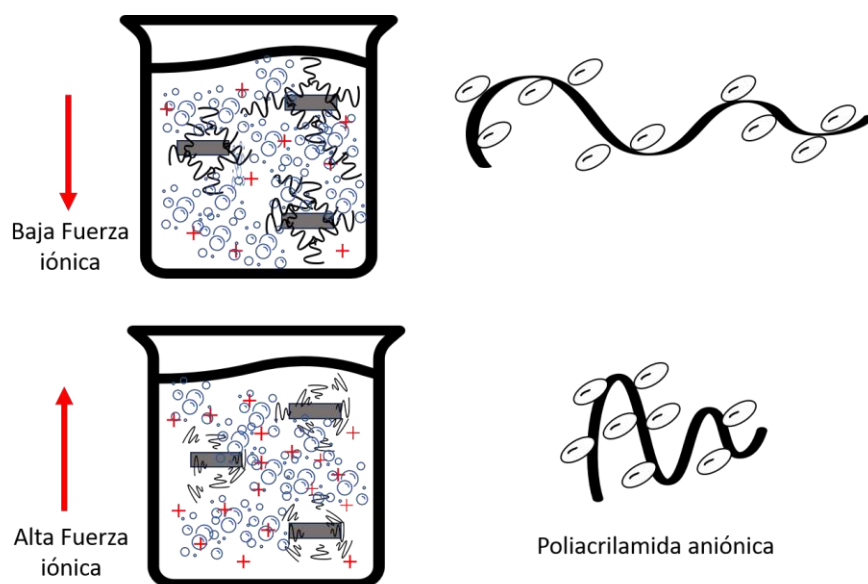


Figura 50. Representación esquemática de la interacción de las PAMs en soluciones con composición y fuerza iónica variable.

En este trabajo, se abordaron sistemas acuosos controlados que representan, de manera simplificada, algunos de los cambios fisicoquímicos que pueden experimentar las aguas de proceso durante su recirculación. En particular, la presencia de PAM residual con distintos niveles de degradación, conjuntamente con variaciones en la composición iónica y el pH, permite examinar separadamente variables que en una operación industrial ocurren simultáneamente y cuya contribución individual resulta difícil de distinguir. Por tanto, el propósito de las soluciones sintéticas empleadas no fue reproducir íntegramente la composición de un agua industrial específica, sino aislar los efectos de la fuerza iónica, la identidad de los cationes y aniones, el pH y el estado del polímero sobre las interacciones que controlan la flotación.

9.1. Discusión efecto de PAM-1 sobre flotabilidad de molibdenita

La influencia de la PAM-1 en la flotación de molibdenita se observa en los ensayos de microflotación (Figuras 32-34) donde se evidencia que la presencia de este polímero influye en la flotabilidad de la molibdenita de manera dependiente del pH, nivel de cizallamiento y composición iónica del medio. Una interpretación adecuada de estos resultados requiere considerar las interacciones entre las PAMs y la molibdenita, teniendo en cuenta tanto las propiedades superficiales de la molibdenita como el comportamiento del floculante aniónico en soluciones de fuerza iónica variables.

El efecto depresor de las PAMs sobre la molibdenita y la disminución de esta capacidad depresora después de la degradación mecánica han sido previamente reportados, por lo que estos comportamientos constituyen un punto de referencia para la interpretación de los resultados obtenidos (Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020). El aporte de la presente investigación se centra, en cambio, en establecer cómo este efecto se modifica cuando la degradación del polímero interactúa simultáneamente con el pH y con la composición específica del medio acuoso. En particular, la comparación entre Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , y entre medios clorurados y sulfatados, permite determinar si la respuesta de la PAM-1 está gobernada únicamente por cambios generales de fuerza iónica o si intervienen

efectos específicos de especiación, hidratación, hidrólisis y asociación iónica que modifican la interacción entre el polímero y la molibdenita.

Las partículas de molibdenita son naturalmente anisotrópicas y están compuestas por planos basales (caras) no polares e hidrofóbicos, y por superficies polares e hidrofílicas (bordes), cada una caracterizada por propiedades interfaciales distintas (Chander and Fuerstenau, 1972). El comportamiento anisotrópico de la molibdenita se origina en su estructura laminar S-Mo-S, en la cual tanto las caras como los bordes presentan carga negativa, siendo los bordes más químicamente activos debido a la hidrólisis del molibdeno y al aumento de la carga superficial a pH elevado. Aunque las caras son menos reactivas, defectos como los nano-bordes crean sitios metálicos hidroxilados que se vuelven más activos en condiciones alcalinas. Por lo tanto, la adsorción de PAMs aniónicas requiere superar la repulsión electrostática entre las cadenas poliméricas cargadas negativamente y la superficie de la molibdenita, también cargada negativamente, de modo que la interacción entre las moléculas del polímero y los sitios metálicos hidroxilados se ve afectada por el pH.

Los iones presentes en solución causan diferentes efectos en el proceso de flotación de molibdenita, en especial los Ca^{+2} y Mg^{+2} . La formación de precipitados o complejos de calcio y magnesio en el rango de pH 9 a 11, reduce significativamente la flotabilidad de molibdenita, disminuyendo su hidrofobicidad y su carga superficial (Castro and Laskowski, 2015; Suyantara et al., 2018; Wang and Peng, 2014). La formación de precipitados es significativamente más pronunciada en soluciones con iones Mg^{2+} que en aquellas con iones Ca^{2+} , especialmente a pH 11. Este comportamiento puede explicarse ya que la constante del producto de solubilidad (Kps) del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (5.6×10^{-12}) es varios órdenes de magnitud menor que la del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que es igual a 5.5×10^{-6} , lo que indica que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es mucho menos soluble y precipita fácilmente a pH mayores a 10.5 (Castro et al., 2014). Este fenómeno favorece la formación de partículas coloidales de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en suspensión, las cuales pueden recubrir parcialmente las superficies minerales,

afectando la hidrofobicidad del mineral y la interacción de este con las PAMs (Hirajima et al., 2016; Suyantara et al., 2018).

9.1.1 Efecto de NS-PAM-1 en solución 0,01M NaCl

Los resultados obtenidos utilizando la NS-PAM presentados en la Figura 32 muestran que, bajo la condición base empleando una solución 0,01 M de NaCl, la presencia del polímero sin cizallar ejerce un efecto depresor relevante sobre la flotabilidad de la molibdenita. Este efecto se debilita progresivamente con el aumento del pH y se atribuye al incremento de la carga superficial negativa tanto de la molibdenita como de la NS-PAM, evidenciado en las Figuras 44a y 44d en ausencia del polímero, como en presencia de NS-PAM lo cual es inferido a partir de las mediciones de viscosidad reducida, las cuales indican una mayor extensión de la cadena y una mayor densidad efectiva de carga negativa a mayor pH. El aumento resultante de la repulsión electrostática entre el polímero y el mineral supera el incremento de la actividad de los sitios activos asociados con los micro-bordes presentes en las caras basales de la molibdenita. Los datos de adsorción mostrados en las Figuras 35a, 35b y 35c indican además que las interacciones entre la NS-PAM y la molibdenita disminuyen a medida que el pH aumenta de 7 a 11, lo cual es consistente con el mecanismo propuesto basado en el aumento de la repulsión electrostática a pH más alto.

La condición base de NaCl a pH 7 y 9 generalmente produce el efecto depresor más fuerte particularmente para el polímero menos degradado, como se muestra en la Figura 32. Esta interpretación está respaldada por los datos de viscosidad reducida, que muestran valores mayores en soluciones para el medio base (Figura 30). En este sentido, el comportamiento observado en NaCl puede interpretarse como una condición en la que la PAM-1 conserva una mayor extensión molecular y, por tanto, una mayor eficiencia depresora. La combinación entre mayor viscosidad reducida, mayor densidad de adsorción y menor recuperación de molibdenita confirma que, en la condición base, el polímero presenta una conformación más favorable para interactuar con la superficie mineral y afectar su flotabilidad natural. De esta manera la depresión más intensa, observada en NaCl a pH 7 y 9, no se debe únicamente a la cantidad de polímero presente, sino también a su

configuración espacial en solución y a su capacidad para modificar la interacción entre la partícula y la burbuja.

A pH 11, la PAM-1 se encuentra más ionizada debido a la disociación de sus grupos carboxílicos, lo que aumenta la densidad de carga negativa de sus cadenas. En un medio de NaCl, esta condición intensifica la repulsión electrostática con la superficie de la molibdenita, también cargada negativamente en condiciones alcalinas. Debido a que el sodio tiene una capacidad limitada para actuar como puente entre el polímero y la superficie mineral, la PAM-1 no logra adsorberse de manera suficientemente efectiva ni formar una capa hidrofílica extensa sobre la molibdenita. En consecuencia, su efecto depresor disminuye y la recuperación del mineral aumenta. En la Figura 51 se describe el comportamiento de la PAM-1 en función del pH sobre las partículas de molibdenita en el medio acuoso de cloruro de sodio, donde a pH 7 y 9 la molécula se encuentra entre débil y medianamente ionizada produciendo una menor fuerza de repulsión y mayor fuerza de atracción. Sin embargo, a pH 11 la PAM-1 se encuentra fuertemente ionizada causando una mayor fuerza de repulsión y menor fuerza de atracción.

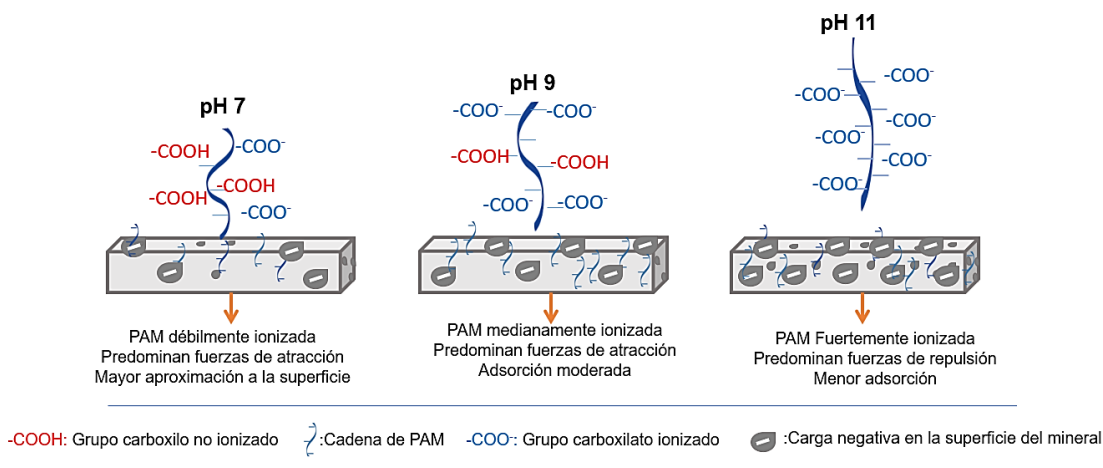


Figura 51. Representación gráfica del comportamiento de la PAM-1 en función del pH sobre las partículas de molibdenita en cloruro de sodio.

9.1.2 Efecto de la NS-PAM-1 en soluciones 0,01M de CaCl_2 - CaSO_4 - MgCl_2 - MgSO_4

A diferencia del sistema NaCl, la presencia de cationes divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} puede intensificar la depresión de molibdenita, especialmente bajo condiciones altamente alcalinas. Como se muestra en las Figuras 32 a y d, el efecto depresor de la NS-PAM en presencia de calcio a pH 7 es más fuerte que el observado en presencia de magnesio, lo cual se correlaciona con la mayor adsorción de NS-PAM sobre molibdenita observada en las Figuras 35 a y d. Estudios previos (Farrow et al., 1989) examinaron la influencia de los cationes divalentes sobre la agregación de sistemas basados en silicatos bajo diferentes condiciones de pH, mostrando que la adsorción de los cationes aumentaba siguiendo la secuencia $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ en regímenes de pH donde la hidrólisis era despreciable. Esta tendencia fue atribuida al mayor radio iónico del calcio en relación con el magnesio, lo cual genera una hidratación más débil y, en consecuencia, una mayor preferencia a la adsorción sobre superficies minerales como sería el caso de la molibdenita, lo que crearía sitios de adsorción y que explicaría la mayor adsorción de NS-PAM.

A valores de pH 11, se observó un comportamiento marcadamente diferente, donde las recuperaciones de molibdenita fueron significativamente menores en soluciones que contenían calcio y magnesio, tanto en ausencia (0 mg/L NS-PAM) como en presencia de NS-PAM. En ausencia de NS-PAM, el calcio y el magnesio se presentan predominantemente como especies hidrolizadas a este pH (Li y Somasundaran, 1991), las cuales promueven la heterocoagulación entre estos precipitados y la molibdenita y, por lo tanto, contribuyen a su depresión. Dado que el magnesio comienza a hidrolizarse y precipitar a valores de pH más bajos (pH 9,5-10) que el calcio, se espera que su efecto depresor sea más pronunciado bajo condiciones alcalinas, como se observa en las Figuras 32 a 34 (insertos c y f). Esto puede atribuirse a la formación más temprana de especies hidrolizadas de magnesio, que favorecen la interacción con la superficie de molibdenita y, por consiguiente, intensifican la depresión. La interacción entre los precipitados de especies hidrolizadas de calcio y magnesio, y la molibdenita también se evidencia mediante las mediciones de movilidad electroforética presentadas en las Figuras 44 y 45

(insertos c y f), que muestran que la carga superficial de la molibdenita se vuelve menos negativa en presencia de estos cationes divalentes, siendo el efecto del magnesio mucho más fuerte. En presencia de NS-PAM a pH 11, las Figuras 45 c y f indican que el polímero depresa adicionalmente la flotación de molibdenita en soluciones que contienen calcio y magnesio. Sin embargo, para distinguir el efecto de los hidroxocomplejos de estos iones divalentes, del efecto intrínseco de la NS-PAM, las recuperaciones de molibdenita medidas en presencia tanto de cationes divalentes como de polímero (por ejemplo, 10 mg/L NS-PAM) deben compararse con las obtenidas en ausencia de polímero (0 mg/L NS-PAM) y en soluciones 0,01 M NaCl. Estas variaciones son consistentes con la adsorción de PAM-1 y la presencia de especies hidroxiladas particularmente en medios con Mg^{2+} , donde la hidrólisis favorece la formación de $MgOH^+$ y, posteriormente, precipitados tipo $Mg(OH)_2$ sobre la superficie. Este proceso genera una capa más hidrofílica y, por tanto, un aumento del efecto depresor (Castro et al., 2014; Castro, 2016; Qiu et al., 2016). Además, la afinidad del Ca^{2+} por sitios reactivos (bordes y defectos) puede favorecer el anclaje del polímero y contribuir a los desplazamientos electrocinéticos (Suyantara et al., 2018; Hirajima et al., 2016; Echeverry et al., 2021).

Este comportamiento de los iones de calcio y magnesio se representa esquemáticamente en la Figura 52 donde a pH 7 y 9, la PAM-1 presenta un grado de ionización débil a moderado, lo que permite su interacción con la superficie de molibdenita en presencia de cationes divalentes con una menor fuerza de repulsión pero mayor fuerza de atracción. A pH 11, la PAM-1 se encuentra fuertemente ionizada y el medio acuoso favorece la formación de especies hidroxiladas, las cuales reducen la carga negativa de la molibdenita, incrementando su carácter hidrofílico y favoreciendo la interacción con los grupos funcionales de la PAM-1. En consecuencia, aumenta la adsorción del floculante y se intensifica el efecto depresor sobre la flotabilidad de la molibdenita.

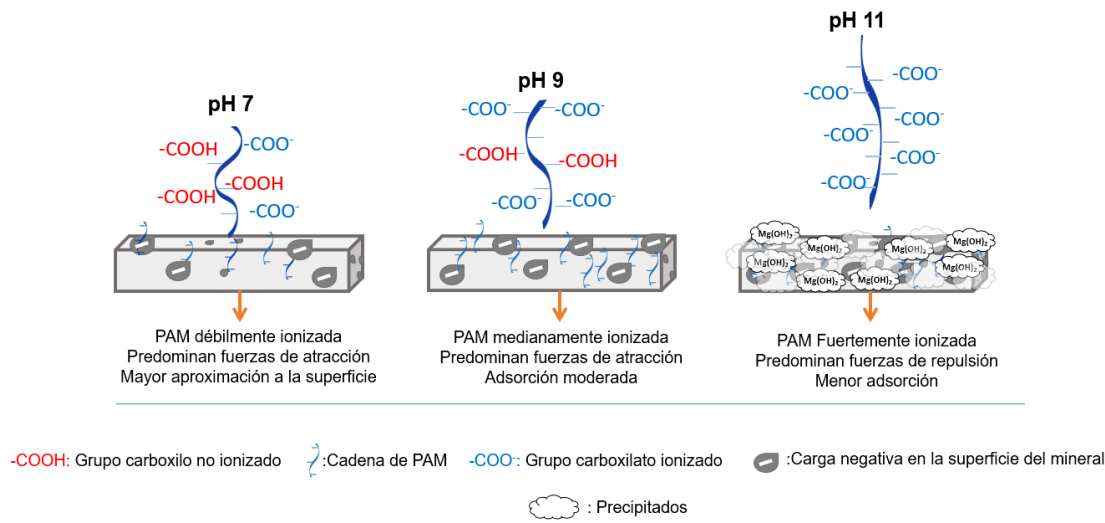


Figura 52. Representación gráfica del comportamiento de la PAM-1 en función del pH sobre las partículas de molibdenita en medio acuoso divalente.

En presencia de NS-PAM a pH 11, las Figuras 45 c y f indican que el polímero intensifica la depresión de la flotación de molibdenita en soluciones que contienen calcio y magnesio. Sin embargo, para distinguir el efecto de los hidrox-complejos de estos iones divalentes del efecto intrínseco de NS-PAM, las recuperaciones de molibdenita medidas en presencia de ambos cationes divalentes y polímero, por ejemplo, 10 mg/L de NS-PAM, deben compararse con aquellas obtenidas en ausencia de polímero, 0 mg/L de NS-PAM, en 0,01 M NaCl. En ausencia de NS-PAM, la recuperación de molibdenita en soluciones de cloruro de calcio es 20 puntos porcentuales (pp) menor que la obtenida en 0,01 M NaCl, mientras que en solución de sulfato de calcio la disminución es de 12 puntos porcentuales. Sin embargo, cuando esta comparación se realiza en presencia de 10 mg/L de NS-PAM, la recuperación de molibdenita disminuye 27 pp en soluciones de cloruro de calcio respecto a 0,01 M NaCl, mientras que en solución de sulfato de calcio la disminución es de 17 puntos porcentuales. Estos resultados sugieren que la afinidad de las moléculas del polímero por la molibdenita se ve favorecida en presencia de hidrox-complejos de calcio depositados sobre la superficie de la molibdenita a pH 11.

La mayor afinidad entre las moléculas del polímero y la molibdenita a pH 11 en soluciones que contienen calcio está respaldada además por las mayores densidades de adsorción del polímero observadas en la Figura 35c y por el desplazamiento de la movilidad electroforética hacia valores más negativos mostrado en la Figura 44d, lo cual parece ser más relevante que los cambios en la viscosidad reducida observados a pH 9 y 11 (Figuras 44 b y c). Un mecanismo plausible es que, a pH 11, los hidrox-complejos de calcio adsorbidos o precipitados sobre la superficie de la molibdenita generan sitios superficiales cargados positivamente o menos negativos. Esto reduce la repulsión electrostática con los grupos carboxilato de NS-PAM y promueve el puenteo catiónico entre el polímero y la superficie mineral (Quezada et al., 2021). Como resultado, aumenta la densidad de adsorción de la PAM y se forma una capa hidrofílica más estable, lo que conduce a una depresión más fuerte de la molibdenita.

En soluciones de magnesio, la recuperación de molibdenita en ausencia de la NS-PAM y en soluciones de cloruro de magnesio es 68 pp menor que la obtenida en 0,01 M de NaCl, mientras que en solución de sulfato de magnesio la disminución es de 62 puntos porcentuales, mostrando efectos depresores mucho más fuertes que los del calcio. Cuando esta comparación se realiza en presencia de 10 mg/L de NS-PAM, la recuperación de molibdenita disminuye 41 pp en soluciones de cloruro de magnesio respecto a 0,01 M NaCl, mientras que en solución de sulfato de magnesio la disminución es de 44 puntos porcentuales. Estos resultados muestran que, aunque la adsorción de NS-PAM sobre molibdenita aumenta marcadamente a pH 11 en presencia de sales de magnesio (Figura 35f) y la movilidad electroforética se desplaza hacia valores menos positivos (Figura 44e), no se observa una disminución adicional de la recuperación de molibdenita en presencia de magnesio respecto a la solución base. Un mecanismo plausible es que, a pH 11, las especies hidrolizadas o los precipitados de magnesio depresan fuertemente la molibdenita por sí solos, al cubrir una gran fracción de la superficie activa. Bajo estas condiciones, la adsorción adicional de NS-PAM ocurre principalmente sobre esta capa superficial rica en magnesio o sobre sitios que ya han sido modificados, aumentando así la adsorción medida y modificando la movilidad electroforética, pero sin cambiar adicionalmente la

hidrofobicidad efectiva de la superficie. En otras palabras, el sistema podría estar próximo a una condición de saturación superficial o de máxima depresión, por lo que una adsorción adicional de PAM no se traduce en una disminución de recuperación adicional.

A pH 11, el mayor efecto depresor observado en medios clorurados en comparación con los medios sulfatados puede atribuirse a diferencias en la química interfacial generada por los cationes divalentes. En soluciones con cloruro, los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} podrían permanecer en mayor proporción como especies libres o hidrolizadas, favoreciendo su interacción con la superficie de la molibdenita y con los grupos carboxilato de la PAM-1. Bajo estas condiciones, los cationes divalentes pueden actuar como puentes entre los sitios hidroxilados de la superficie mineral y las cadenas aniónicas del polímero, promoviendo la neutralización parcial de carga, una mayor adsorción de la NS-PAM y, en consecuencia, una depresión más intensa de la molibdenita. En contraste, en medios sulfatados, la presencia de SO_4^{2-} puede modificar la especiación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} mediante la formación de pares iónicos o complejos acuosos, tales como CaSO_4^0 y MgSO_4^0 . Esta asociación reduce parcialmente la actividad de los cationes libres disponibles para interactuar con la superficie mineral y con los grupos funcionales de la PAM-1 (Reardon, 1976; Elgquist and Wedborg, 1975). Como resultado, la capacidad de Ca^{2+} y Mg^{2+} para actuar como sitios de enlace o agentes de puenteo puede verse limitada, disminuyendo la eficiencia de la asociación polímero-superficie. Esta condición explicaría que las soluciones sulfatadas preservan una mayor hidrofobicidad relativa de la molibdenita respecto de las soluciones cloruradas. Esta interpretación es coherente con los resultados de recuperación obtenidos en las Figuras 32-34 y con las mediciones de tiempo de inducción presentadas en las Figuras 42 y 43. En conjunto, estos resultados sugieren que los medios clorurados favorecen una mayor depresión de la molibdenita, mientras que los medios sulfatados tienden a mantener una superficie relativamente más hidrofóbica. Por lo tanto, el efecto de las sales divalentes no depende únicamente de la fuerza iónica total, sino también de la naturaleza específica del anión presente en solución, debido a su influencia sobre la especiación iónica, la disponibilidad efectiva de Ca^{2+} y Mg^{2+} , y la formación de productos superficiales o especies hidrolizadas. En este sentido, la

interacción entre PAM-1, iones disueltos y la superficie de molibdenita está controlada por la química específica del medio acuoso, lo que coincide con estudios previos que han demostrado respuestas diferenciadas de la molibdenita en sistemas clorurados y sulfatados (Hirajima et al., 2016; Ramos et al., 2013; Rebolledo et al., 2017; Suyantara et al., 2018; Li et al., 2018; Zhu et al., 2020).

La relevancia de este resultado radica en que demuestra que soluciones con un mismo catión divalente no producen necesariamente una respuesta equivalente de flotación cuando cambia el anión. Aunque los efectos específicos de Ca^{2+} , Mg^{2+} y de la química de sulfatos y cloruros han sido descritos previamente para superficies minerales, los resultados de esta investigación muestran que estas diferencias se mantienen y adquieren importancia en presencia de una PAM aniónica y, además, dependen del estado conformacional del polímero. En consecuencia, la concentración total de sales o la fuerza iónica no constituyen por sí solas parámetros suficientes para predecir el efecto de PAM residual sobre la flotación de molibdenita; debe considerarse también la identidad química de las especies presentes y su influencia sobre la disponibilidad de sitios de interacción entre el polímero y la molibdenita.

9.1.3 Efecto de degradación mecánica en distintas soluciones

La degradación mecánica de las moléculas de PAM-1 también produjo diferentes efectos sobre la recuperación de molibdenita según el nivel de cizallamiento aplicado (Figuras 32 a 34). Como se representa en la Figura 53, cuando el floculante se encontró en estado NS-PAM o MS-PAM, sus cadenas, en presencia de los iones del medio acuoso, tendieron a adoptar conformaciones más compactas. Sin embargo, estas aún conservaron una longitud molecular suficiente para ocupar una mayor área sobre la superficie de las partículas de molibdenita y favorecer la formación de puentes poliméricos. Este fenómeno promovió la agregación de partículas y la formación de flóculos, disminuyendo la probabilidad de interacción efectiva entre burbuja y partícula y, en consecuencia, afectando negativamente la flotabilidad natural de la molibdenita. En cambio, bajo un mayor nivel de degradación mecánica, como en el caso de la SS-PAM, las cadenas poliméricas fueron más cortas, lo

que redujo su capacidad de formar puentes entre partículas y, por tanto, disminuyó la probabilidad de formación de flóculos (Arcos et al., 2025; Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020; Smith et al., 2016).

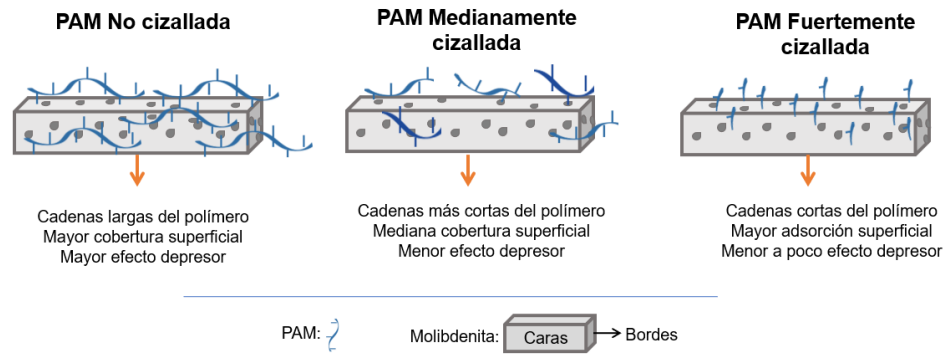


Figura 53. Representación esquemática del comportamiento de la PAM según su nivel de degradación.

En presencia de NS-PAM, se observa una menor recuperación de molibdenita, asociada con una disminución de la hidrofobicidad de las partículas, lo que se refleja en mayores tiempos de inducción (Figura 42 y 43). Este comportamiento se intensifica con el incremento del pH y de la concentración del floculante, indicando un efecto depresor más marcado bajo condiciones más alcalinas y con mayor disponibilidad de PAM-1 en solución. En contraste, la presencia de SS-PAM genera una mayor recuperación de molibdenita y menores tiempos de inducción, lo que sugiere una mayor facilidad de adhesión partícula-burbuja y, por tanto, una mayor hidrofobicidad aparente de las partículas. Aunque la adsorción de SS-PAM puede ser mayor en algunos sistemas, su menor tamaño molecular y posible conformación más compacta reducirían su capacidad para cubrir eficazmente la superficie hidrofóbica de la molibdenita, limitando su efecto depresor en comparación con la NS-PAM. Así, la NS-PAM y la SS-PAM no solo difieren en la magnitud de adsorción, sino también en la forma en que las moléculas adsorbidas modifican la interacción entre la molibdenita y las burbujas durante la flotación.

Los resultados obtenidos de la microflotación con MS-PAM (Figura 33), muestran un comportamiento intermedio entre la NS-PAM y la SS-PAM, lo que evidencia que la degradación mecánica parcial modifica la eficiencia depresora del polímero sin eliminar completamente su capacidad de interacción con la molibdenita. A pH 7, las tendencias son similares a las observadas para la NS-PAM, ya que la condición base presenta menores recuperaciones que las soluciones con calcio y magnesio. Esto sugiere que, en NaCl, la MS-PAM aún conserva una conformación suficientemente extendida para depresar la molibdenita, mientras que los cationes divalentes favorecen la contracción de la cadena y reducen su eficiencia depresora. Sin embargo, a pH 9, el comportamiento cambia respecto de la NS-PAM, ya que las soluciones con sales de calcio y magnesio producen menores recuperaciones que la condición base. Esto podría indicar que la degradación mecánica parcial tiene un tamaño intermedio que le permite moverse mejor que la NS-PAM, pero que todavía conserva la capacidad de adsorción suficiente para depresar la molibdenita. Finalmente, a pH 11, las sales de magnesio generan una depresión más intensa que las sales de calcio, lo que se atribuye a la hidrólisis del Mg^{2+} y a la formación de precipitados de $Mg(OH)_2$, capaces de reducir la hidrofobicidad de la molibdenita y favorecer la adsorción del polímero. En conjunto, estos resultados indican que la MS-PAM no solo presenta una menor capacidad depresora que la NS-PAM por efecto de la reducción de longitud de cadena, sino que su comportamiento está fuertemente condicionado por la composición iónica del medio y por los cambios de especiación que ocurren al aumentar el pH.

Los resultados de viscosidad reducida presentados en las Figuras 30 y 31 indican que el comportamiento conformacional de la PAM-1 está controlado tanto por el pH como por la composición iónica del medio acuoso. En particular, bajo la condición base de baja fuerza iónica, correspondiente a 0,001 M de NaCl en la viscosidad reducida, la NS-PAM presenta una mayor expansión de sus cadenas debido a la repulsión electrostática entre los grupos aniónicos del polímero. Esta conformación más extendida favorece un mayor volumen hidrodinámico y, potencialmente, una mayor capacidad para interactuar con la

superficie de la molibdenita. Los resultados de microflotación obtenidos con NS-PAM, presentados en la Figura 32, muestran que a pH 7 y 9 el efecto depresor del polímero es menos pronunciado en soluciones salinas de calcio y magnesio que en la condición base. Este comportamiento es consistente con los datos de adsorción de la Figura 35, donde se observa que, bajo condición base en NaCl, la adsorción de NS-PAM es mayor que en los medios con cationes divalentes. Por lo tanto, en condiciones de baja fuerza iónica, la mayor expansión de las cadenas poliméricas y la mayor adsorción sobre la molibdenita contribuyen a una depresión más intensa del mineral.

Sin embargo, el comportamiento de flotación no puede explicarse únicamente a partir de la cantidad de polímero adsorbido. Los resultados presentados en las Figuras 32 a 34 evidencian que el efecto depresor de la PAM-1 depende de la acción combinada de la degradación mecánica, el pH y la química de la solución. En soluciones base de 0,01 M de NaCl, el efecto depresor disminuye progresivamente a medida que aumenta el grado de degradación mecánica desde la condición NS hasta la condición SS (Figuras 30 a y d; Figuras 31 a y d). Además, los datos de adsorción muestran que el polímero más degradado, SS-PAM, se adsorbe más que el polímero menos degradado, NS-PAM, en la solución base (Figuras 35 y 36). La ruptura de las cadenas limita la extensión del polímero en solución y reduce la posibilidad de establecer una fijación multipunto sobre la superficie de la molibdenita, disminuyendo así la eficiencia del enmascaramiento de sus zonas hidrofóbicas.

Esta interpretación se refuerza al comparar el comportamiento de la NS-PAM con el de las PAM mecánicamente degradadas, especialmente la SS-PAM. Bajo la condición base, la NS-PAM genera una depresión más fuerte que la SS-PAM, aunque esta última puede presentar densidades de adsorción comparables o incluso superiores, dependiendo del pH y de la composición del medio acuoso, como se observa en las Figuras 35 y 36. Esta diferencia entre densidad de adsorción y eficiencia depresora constituye un resultado relevante de esta investigación, ya que demuestra que una mayor cantidad de polímero adsorbido no implica necesariamente una mayor depresión de la molibdenita. Si bien la

pérdida de capacidad depresora asociada con la degradación mecánica de la PAM es consistente con antecedentes (Echeverry et al., 2021; Estrada et al., 2020), los resultados obtenidos indican que la respuesta de flotación depende también de la longitud efectiva y del estado conformacional de las cadenas adsorbidas, así como de su capacidad para generar una cobertura hidrofílica suficientemente extensa sobre las caras naturalmente hidrofóbicas del mineral. Por lo tanto, la adsorción de PAM-1 no debe interpretarse únicamente en términos de la cantidad total de polímero retenido sobre la superficie, sino también considerando la configuración de la capa adsorbida y su capacidad efectiva para modificar la hidrofobicidad de la molibdenita.

En este sentido, la NS-PAM, al conservar cadenas más largas y menos degradadas, puede adoptar una conformación más extendida sobre la superficie mineral, favoreciendo una mayor cobertura efectiva y una modificación más significativa de la hidrofobicidad superficial. En contraste, los fragmentos más cortos generados por una degradación mecánica severa pueden adsorberse eficientemente debido a su mayor movilidad y mayor frecuencia de colisión con la superficie; sin embargo, su menor tamaño limita la formación de una capa polimérica continua y reduce su capacidad para cubrir extensamente las zonas hidrofóbicas de la molibdenita. Por esta razón, una mayor adsorción de SS-PAM no necesariamente se traduce en una mayor depresión.

Los datos de adsorción del floculante sobre las partículas de molibdenita se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, lo que permitió respaldar las diferencias de comportamiento observadas entre la NS-PAM y la SS-PAM. Como se muestra en la Tabla 5, los parámetros del modelo de Langmuir indican que el incremento del pH aumenta la afinidad de adsorción (K_L) de la SS-PAM, pero reduce su capacidad máxima (q_m) en la mayoría de los medios acuosos, especialmente en NaCl y en sistemas que contienen calcio. Este comportamiento sugiere que el polímero puede interactuar más favorablemente con determinados sitios superficiales, aunque alcanzar una menor cobertura máxima, posiblemente como consecuencia de cambios conformacionales de la cadena y de modificaciones en la disponibilidad efectiva de sitios de adsorción asociadas

con la especiación de los cationes divalentes. En contraste, para la NS-PAM, el parámetro q_m aumenta con el pH en la mayoría de los sistemas iónicos divalentes. Estos resultados indican que la capacidad máxima de adsorción no depende exclusivamente del pH, sino de la interacción conjunta entre el estado conformacional del polímero, su grado de degradación mecánica y la composición química del medio acuoso.

Los ajustes no lineales confirmaron estas tendencias generales, aunque mostraron que la magnitud de K_L y q_m puede variar según la composición específica del medio, por lo que la influencia del pH no sigue una única tendencia para todas las sales.

En el caso de la SS-PAM, la adsorción en soluciones salinas de calcio y magnesio es mayor que bajo condición base en la mayor parte del intervalo de pH, y las sales de cloruro producen densidades de adsorción más altas que las sales de sulfato (Figura 36). Por lo tanto, la degradación mecánica cambia no solo la magnitud del efecto depresor, sino también la forma en que la química de la solución influye sobre la interacción polímero-superficie. En este contexto, los resultados de movilidad electroforética proporcionan evidencia adicional de interacciones específicas de los iones en la superficie de la molibdenita. Los datos de movilidad muestran que, en presencia de cationes divalentes, la superficie de la molibdenita se vuelve menos negativa que bajo condición base, indicando neutralización de la carga superficial por especies que contienen calcio y magnesio (Figuras 44 y 45). Esta reducción en la negatividad superficial debería favorecer la adsorción del polímero al disminuir la repulsión electrostática. No obstante, para la NS-PAM a pH 7 y 9, este efecto es contrarrestado por la mayor contracción de las cadenas poliméricas en medios salinos divalentes, de modo que la adsorción y la depresión permanecen menores que bajo condición base. Dentro de este intervalo de pH, el calcio produce una depresión ligeramente más fuerte que el magnesio, lo cual es consistente con las mayores densidades de adsorción observadas en soluciones de calcio en relación con las de magnesio, y puede atribuirse a la menor hidratación del Ca^{2+} , que favorece una interacción más fuerte con la superficie de la molibdenita. Las sales de cloruro también producen sistemáticamente una depresión más fuerte que las sales de sulfato, en

concordancia con las mayores densidades de adsorción medidas en medios clorurados, lo que sugiere que las soluciones que contienen cloruro proporcionan condiciones más favorables para el anclaje del polímero que los sistemas que contienen sulfato.

Este cambio en la influencia de la química de la solución también se refleja en los parámetros del modelo de Freundlich. Como se muestra en la Tabla 6, en las soluciones de cloruro de magnesio, especialmente a pH 11, presentan valores elevados de intensidad de adsorción y heterogeneidad superficial n , junto con menores valores asociados a la capacidad relativa de adsorción K_f . Este comportamiento indica una modificación en el mecanismo de adsorción, probablemente asociada con la formación de especies hidroxiladas de magnesio, las cuales generan una superficie más heterogénea y favorecen interacciones específicas entre el floculante y la molibdenita. Estos resultados son coherentes con la mayor depresión de la molibdenita observada experimentalmente bajo condiciones alcalinas ricas en magnesio. Esta tendencia se mantuvo en términos generales al comparar los ajustes linealizados con los obtenidos mediante regresión no lineal, aunque se observaron diferencias en la magnitud de algunos parámetros.

No obstante la relación entre degradación mecánica y pérdida de eficiencia depresora no es constante en todo el intervalo de pH, debido a que a pH 11 el efecto de la química de la solución se vuelve dominante y compensa parcialmente la pérdida del poder depresor causada por la degradación mecánica. Bajo estas condiciones alcalinas, las sales de calcio y magnesio producen una depresión de la molibdenita más fuerte que la solución base, incluso cuando el polímero ha sido degradado mecánicamente (Figuras 32 a 34). Este comportamiento es totalmente consistente con los datos de adsorción, los cuales muestran que la adsorción de NS-PAM aumenta marcadamente en soluciones que contienen calcio y magnesio a pH 11, siendo las sales de cloruro las que presentan los mayores valores (Figura 35). La misma tendencia general se observa para la SS-PAM, que también exhibe altas densidades de adsorción en medios con sales divalentes a pH 11 (Figura 36). Los datos de movilidad electroforética respaldan esta interpretación al mostrar que la superficie de la molibdenita se vuelve mucho menos negativa a pH 11 en presencia de

cationes divalentes e incluso se desplaza hacia valores positivos en soluciones que contienen magnesio (Figuras 44 y 45). Estos resultados indican una fuerte neutralización de la carga superficial, consistente con la creciente presencia de especies hidrolizadas de calcio y magnesio bajo condiciones alcalinas. Tales especies incrementan su afinidad por la superficie de la molibdenita y promueven la compresión de la doble capa eléctrica y los efectos de puenteo catiónico, facilitando así la adsorción del polímero a pesar de la menor viscosidad reducida y de la conformación más compacta de las cadenas. Dentro de este régimen alcalino, el magnesio produce un efecto depresor más fuerte que el calcio, en concordancia con la mayor adsorción observada en los sistemas con magnesio a pH 11, lo cual puede atribuirse a la mayor tendencia a la hidrólisis del Mg^{2+} . En conjunto, el análisis combinado de la microflotación, la adsorción, la viscosidad reducida, el tiempo de inducción y la movilidad electroforética indica que la degradación mecánica reduce progresivamente la capacidad de la PAM-1 para deprimir la molibdenita al limitar la extensión de las cadenas y la cobertura superficial efectiva, pero este efecto está fuertemente modulado por el pH y por los iones disueltos. Por lo tanto, la NS-PAM y la SS-PAM difieren no solo en la magnitud de la adsorción, sino, más importante aún, en la manera en que las moléculas adsorbidas modifican la hidrofobicidad de la molibdenita. En todos los casos, las sales de cloruro intensifican la adsorción y la depresión de la flotación en relación con las sales de sulfato. El calcio es más efectivo que el magnesio a pH 7 y 9, y el magnesio se vuelve dominante a pH 11 debido a interacciones superficiales impulsadas por la hidrólisis.

En términos de contribución científica, estos resultados permiten avanzar desde tendencias previamente conocidas de depresión por PAM hacia una interpretación integrada de las condiciones fisicoquímicas que controlan su efectividad sobre la molibdenita. Los ensayos que reproducen comportamientos ya descritos, como la disminución del efecto depresor asociada con la degradación mecánica de las cadenas poliméricas, proporcionan una base experimental para validar el sistema y establecer comparaciones bajo condiciones químicas más complejas. A partir de ello, la contribución de esta investigación radica en demostrar que el efecto de la degradación no es

independiente de la química del agua, sino que puede modificarse e incluso cambiar el mecanismo predominante en función del pH, la identidad del catión y del contraión y la formación de especies hidrolizadas. En particular, se identificó una transición desde un mayor efecto del Ca^{2+} a pH 7 y 9 hacia un predominio del Mg^{2+} a pH 11, asociado con su mayor tendencia a la hidrólisis y con la formación de especies que modifican la superficie de la molibdenita y favorecen la interacción con la PAM-1. Asimismo, la mayor adsorción y depresión en medios clorurados respecto de los sulfatados evidencian que la fuerza iónica por sí sola no describe adecuadamente el comportamiento del sistema, siendo necesario considerar la especiación y disponibilidad efectiva de los cationes divalentes.

Otro resultado relevante corresponde al desacoplamiento observado entre adsorción y eficiencia depresora. La SS-PAM puede presentar densidades de adsorción comparables o superiores a la NS-PAM sin producir una depresión equivalente. Esto demuestra que la cantidad total de polímero adsorbido no constituye, por sí sola, una razón suficiente para la flotabilidad o depresión del mineral, ya que la longitud de las cadenas, su conformación y su capacidad para generar una cobertura hidrofílica efectiva sobre las caras de la molibdenita resultan determinantes. La integración de los resultados de microflotación, adsorción, viscosidad reducida, tiempo de inducción y movilidad electroforética permite, por tanto, establecer que la respuesta de la molibdenita frente a PAM residual en aguas recirculadas surge de la interacción entre el estado conformacional del polímero, la química específica de la solución y las modificaciones de la superficie mineral. En consecuencia, el efecto de la PAM-1 no puede predecirse considerando aisladamente su concentración, el grado de degradación o la fuerza iónica, sino a partir de la acción conjunta de estas variables y de los mecanismos interfaciales que determinan finalmente la hidrofobicidad y la adhesión entre la partícula y la burbuja.

Tabla 8. Principales resultados del efecto de PAM-1 sobre flotabilidad de la molibdenita

Efecto	Respuesta de flotación	Resultado principal
NS-PAM, NaCl, pH 7–9	Alta depresión	La cadena más extendida favorece mayor cobertura superficial y menor recuperación
NS-PAM, NaCl, pH 11	Menor depresión que a pH 7–9	Mayor ionización de PAM-1 y de la superficie aumenta la repulsión electrostática
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, pH 7–9	Depresión moderada; $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$	La interacción depende de la identidad del catión y de su hidratación
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, pH 11	Depresión intensa; $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$	La hidrólisis de Mg^{2+} y formación de especies hidroxiladas modifican fuertemente la superficie
Cloruros vs sulfatos	Cloruros producen mayor depresión	La naturaleza del contraión modifica la especiación y disponibilidad de Ca^{2+} y Mg^{2+}
NS-PAM > MS-PAM >SS-PAM	La depresión disminuye con la degradación	La reducción de longitud de cadena disminuye la cobertura hidrofílica efectiva
SS-PAM con alta adsorción	Adsorción alta pero depresión relativamente baja	La cantidad adsorbida no determina por sí sola la depresión

Tabla 9. Mecanismos propuestos para el efecto de PAM-1 sobre flotabilidad de la molibdenita

Efecto	Mecanismo propuesto	Evidencia experimental
Mayor depresión con NS-PAM	Mayor longitud de cadena → mayor cobertura y puenteo → capa hidrofílica más extensa	Microflotación + viscosidad + tiempo de inducción
Menor depresión con SS-PAM	Fragmentación de cadenas → menor cobertura efectiva aunque aumente la frecuencia de adsorción	Adsorción + microflotación
Menor depresión en NaCl a pH 11	Mayor ionización PAM/mineral → aumento de repulsión electrostática	Movilidad electroforética + viscosidad
Mayor depresión con Ca^{2+} y Mg^{2+} a pH 11	Neutralización parcial de carga y puenteo catiónico	Movilidad electroforética + adsorción
Predominio de Mg^{2+} a pH 11	Hidrólisis de Mg^{2+} y formación de $\text{MgOH}^+/\text{Mg}(\text{OH})_2$ → superficie más hidrofílica y heterogénea	Microflotación + movilidad + adsorción
$\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ en depresión	En sulfato se forman pares/complejos CaSO_4^0 y MgSO_4^0 , disminuyendo cationes libres disponibles	Flotación + adsorción + tiempo de inducción
Adsorción $\neq$ depresión	La eficiencia depresora depende de conformación y cobertura, no únicamente de masa adsorbida	Comparación NS-PAM/SS-PAM

9.2. Discusión sobre el efecto de la PAM-2 sobre la flotabilidad de sulfuros de cobre

Los ensayos de microflotación mostraron que la recuperación de calcopirita, bornita y enargita fue afectada por la presencia de PAM-2, confirmando el efecto depresor del floculante sobre los sulfuros de cobre (Figura 46). La magnitud de este efecto varió en función del pH y de la concentración del polímero, lo que indica que las interacciones entre la PAM-2 y estos minerales están controladas por la química del medio y por la disponibilidad de sitios activos en la superficie mineral. Por lo tanto, para interpretar estos resultados, es necesario considerar tanto las propiedades superficiales de los sulfuros de cobre como el comportamiento de la PAM-2 aniónica en solución.

A diferencia del sistema molibdenita con PAM-1, en el cual el énfasis se centró en evaluar el efecto combinado de la degradación mecánica del polímero y la composición iónica del agua, el sistema sulfuros de cobre con PAM-2 fue diseñado para aislar principalmente la influencia de la naturaleza mineralógica y de la química superficial sobre la respuesta frente al floculante. En este caso se utilizó un medio acuoso de NaCl comparativamente más controlado, de manera que las diferencias observadas entre calcopirita, bornita y enargita pudieran asociarse principalmente con sus características superficiales, su susceptibilidad a oxidación y la naturaleza de los sitios metálicos disponibles para la interacción con PAM-2. Por lo tanto, ambos esquemas experimentales responden a preguntas fisicoquímicas complementarias y no constituyen una comparación directa entre PAM-1 y PAM-2.

La selección de calcopirita, bornita y enargita permitió trabajar con tres superficies sulfuradas de interés metalúrgico que presentan diferencias significativas en composición química y evolución superficial. La calcopirita y la bornita corresponden a sulfuros Cu–Fe con distinta estequiometría y diferente susceptibilidad a procesos de oxidación, mientras que la enargita incorpora arsénico y presenta una química superficial diferenciada.

La flotabilidad de los sulfuros de cobre en presencia de PAM-2 debe interpretarse a partir de la heterogeneidad superficial de los minerales. Sus superficies presentan zonas

hidrofóbicas asociadas a especies sulfuradas y zonas hidrofílicas formadas por productos de la oxidación, principalmente hidróxidos metálicos (Senior and Trahar, 1991b). El predominio relativo de estas zonas determina la flotabilidad del mineral. Bajo condiciones fuertemente alcalinas, la formación de especies hidroxiladas de hierro y cobre reduce la hidrofobicidad superficial y genera sitios químicamente activos para la adsorción de PAM-2. Aunque las moléculas aniónicas del polímero pueden experimentar repulsión electrostática con las superficies minerales cargadas negativamente, esta repulsión puede ser superada por interacciones específicas entre los grupos carboxilato y amida de la PAM-2 y los sitios metálicos hidroxilados. En contraste, las interacciones atractivas están asociadas a la presencia de hidróxidos de hierro y cobre en la superficie mineral, los cuales actúan como sitios de adsorción químicamente activos para el floculante.

La formación de especies superficiales oxidadas e hidroxiladas sobre sulfuros de cobre en condiciones alcalinas y su influencia sobre la flotabilidad han sido ampliamente descritas en la literatura (Rossi et al., 2001; Moimane et al., 2020; Suyantara et al., 2020). En este sentido, los resultados obtenidos confirman que dichos cambios superficiales constituyen un factor relevante para la interacción con PAM-2. Sin embargo, el aporte de esta investigación radica en demostrar experimentalmente que el efecto de una misma PAM aniónica no es equivalente para todos los sulfuros de cobre, sino que está condicionado por la naturaleza mineralógica de la superficie y por la evolución de sus sitios activos con el pH.

Como se observa en los resultados de potencial zeta de la Figura 47, la carga superficial de los sulfuros de cobre se vuelve más negativa a valores altos de pH, lo que incrementa las fuerzas repulsivas entre la superficie mineral y las moléculas aniónicas de PAM-2, debido principalmente a la ionización de los grupos carboxílicos del polímero en condiciones alcalinas. Sin embargo, bajo estas mismas condiciones, también aumenta la formación de sitios metálicos hidroxilados, particularmente especies superficiales de hierro y cobre, que favorecen la adsorción del polímero. Por lo tanto, el efecto de estos sitios activos parece predominar sobre la repulsión electrostática, explicando el

incremento de la adsorción de PAM-2 y la intensificación de su efecto depresor a valores de pH más altos, como se muestra en las Figuras 46 y 48. Aunque esta ionización puede generar repulsión electrostática entre el polímero aniónico y las superficies minerales cargadas negativamente, los resultados sugieren que dicha repulsión puede ser superada por interacciones específicas entre los grupos carboxilato de la PAM-2 y los sitios metálicos hidroxilados presentes en la superficie mineral (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Arcos et al., 2025).

Este comportamiento constituye un resultado relevante porque evidencia que la interacción entre la PAM-2 con los sulfuro no puede interpretarse únicamente mediante criterios electrostáticos. Si la carga superficial fuese el factor dominante, el aumento de la negatividad tanto del polímero como del mineral al aumentar el pH debería disminuir la adsorción. Sin embargo, se observa la tendencia opuesta, lo que indica que la aparición de sitios metálicos oxidados o hidroxilados y las interacciones específicas con los grupos funcionales de PAM-2 adquieren mayor importancia que la repulsión electrostática global.

Los resultados experimentales indican que, a valores de pH altos, la repulsión electrostática entre el polímero y las superficies minerales puede ser superada, favoreciendo una mayor adsorción de la PAM-2 (Figura 54). Este comportamiento está relacionado con la conformación molecular del polímero, la cual depende fuertemente de la ionización de los grupos carboxílicos presentes en la PAM-2 (Bahmani-Ghaedi et al., 2022; Laskowski and Ralston, 2015; Nasser and James, 2006). A pH elevados, estos grupos se encuentran altamente ionizados, lo que favorece su interacción con los hidróxidos de hierro y cobre formados sobre las superficies de los sulfuros metálicos (Arcos et al., 2025; Laskowski and Ralston, 2015). Desde el punto de vista electrocinético, los cambios en el potencial zeta en presencia de PAM-2 respaldan el fenómeno de adsorción polimérica sobre los sulfuros. La modificación de la carga superficial después del contacto con el polímero indica que la PAM-2 altera la composición de la interfase mineral-solución. Esta variación puede deberse tanto a la fijación directa de segmentos de la cadena polimérica como a la reorganización de especies superficiales tales como

hidróxidos metálicos, grupos sulfurados expuestos, iones adsorbidos y moléculas de agua interfacial, en presencia del floculante. En consecuencia, el potencial zeta no solo refleja un cambio en la carga superficial, sino también una transformación en la naturaleza de la superficie, que pasa a ser más hidrofílica y menos favorable para la adhesión partícula-burbuja (Arcos et al., 2025; Zhang et al., 2022).

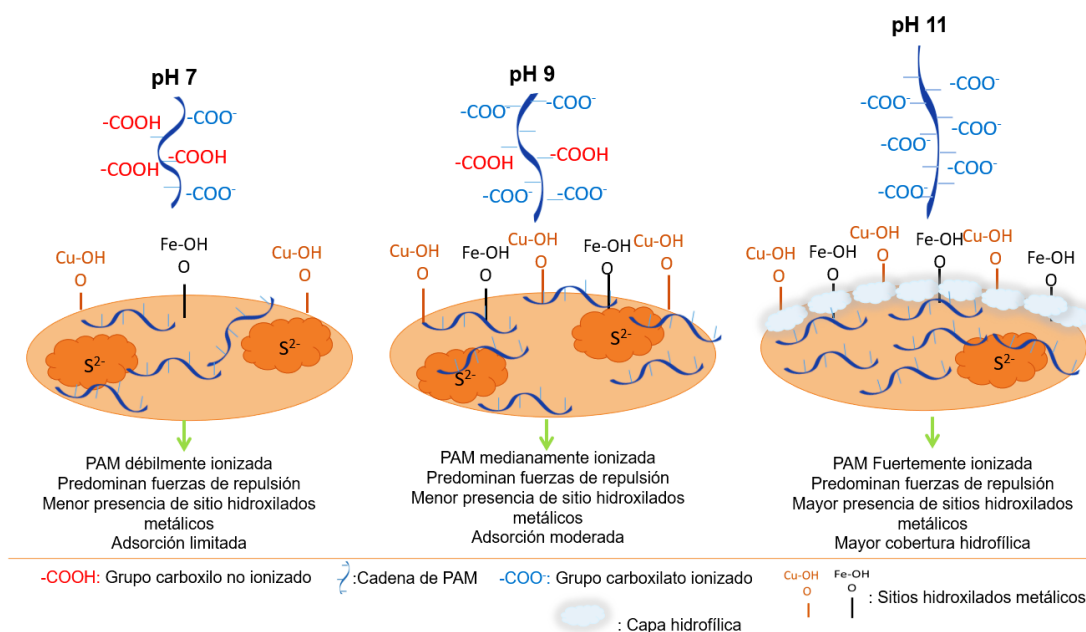


Figura 54. Representación esquemática del comportamiento de la PAM-2 en función del pH sobre las partículas de sulfuros de cobre.

La disminución progresiva de la recuperación mineral en presencia de PAM-2 puede asociarse con la adsorción del polímero sobre la superficie de los sulfuros (Figura 48). Aunque estos minerales presentan superficies naturalmente hidrofóbicas debido a la presencia de especies sulfuradas, también contienen sitios hidrofílicos asociados a productos de oxidación superficial, principalmente especies hidroxiladas de cobre, hierro y arsénico, dependiendo del mineral (Senior and Trahar, 1991b; Huang et al., 2014; Arcos et al., 2025). Estos sitios pueden actuar como centros activos para la interacción con los grupos funcionales de la PAM-2, especialmente con los grupos carboxilato presentes en la cadena polimérica. Por lo tanto, la depresión no se explica únicamente por una

interacción física, sino por la combinación de adsorción superficial, enmascaramiento de zonas hidrofóbicas y aumento de la afinidad de la superficie mineral por el agua.

La interacción de PAM-2 con los sulfuros de cobre puede estar favorecida por la presencia de sitios superficiales metálicos e hidroxilados generados durante la oxidación e hidratación de la superficie mineral, cuya formación ha sido ampliamente reportada para minerales como calcopirita, bornita y enargita, especialmente bajo condiciones alcalinas. Aunque en este trabajo no se determinó directamente la naturaleza química de estos sitios superficiales, su presencia es consistente con los cambios observados en la movilidad electroforética y con el aumento de la adsorción de PAM-2 al incrementar el pH. Estos sitios podrían actuar como centros de interacción con los grupos carboxilato de la PAM-2, favoreciendo la formación de una capa superficial más hidrofílica. En consecuencia, la depresión observada puede atribuirse a un mecanismo combinado que involucra adsorción del polímero, cobertura de zonas hidrofóbicas y aumento de la afinidad de la superficie mineral por el agua.

En este contexto, el aumento de sitios superficiales químicamente activos favorece la adsorción de PAM-2 y contribuye a intensificar su efecto depresor. Los resultados experimentales muestran que tanto la disminución de la recuperación de los sulfuros de cobre en presencia de PAM-2 (Figura 46) como la adsorción del floculante (Figura 48) se incrementan con el aumento del pH, lo que respalda el mecanismo propuesto. La adsorción del polímero favorece la formación de una capa superficial hidratada que reduce la hidrofobicidad de las partículas, enmascara zonas sulfuradas y dificulta la adhesión partícula–burbuja. Asimismo, las variaciones de potencial zeta observadas en la Figura 47 evidencian modificaciones en las propiedades electrocinéticas de la interfase mineral–solución tras la incorporación de PAM-2, consistentes con la interacción del polímero con las superficies minerales. En conjunto, estos resultados indican que la depresión de calcopirita, bornita y enargita está determinada por la interacción entre el estado de ionización de la PAM-2, la evolución de la química superficial de cada mineral y la disponibilidad de sitios metálicos oxidados o hidroxilados. En conjunto los resultados

obtenidos, no pueden explicarse únicamente a partir de la carga electrostática global de las superficies, sino que requiere considerar las interacciones específicas polímero–superficie que se favorecen bajo condiciones alcalinas.

Los efectos de las moléculas de PAM-2 sobre la flotación así como sobre el potencial zeta y las tendencias de adsorción de calcopirita, enargita y bornita, presentadas en las Figuras 46-48 son de magnitud similar. La calcopirita es un sulfuro de cobre que exhibe hidrofobicidad natural a bajo pH y en un rango de E_h de 100–500 mV/NHE (Heyes and Trahar, 1977; Leja, 1981). La flotabilidad natural de la calcopirita disminuye con el aumento del pH, lo que reduce el rango de E_h debido a la formación de hidróxidos de hierro y cobre en los sitios superficiales, sobre los cuales las moléculas aniónicas de PAM-2 tienden a adsorberse, causando bajas recuperaciones. La adsorción de estas moléculas tiende a formar una capa polimérica que puede actuar como una barrera estérica la cual dificulta la acción del colector y limita la hidrofobización efectiva de la superficie. Arcos et al. (2025) demostraron que la presencia de PAM sobre calcopirita reduce la adsorción de PAX y disminuye la intensidad de las reacciones electroquímicas asociadas a la interacción colector-mineral, lo que confirma que el polímero no solo disminuye la hidrofobicidad superficial, sino que también interfiere con la acción del colector.

La bornita puede oxidarse fácilmente durante la molienda, modificando sus propiedades superficiales y afectando su respuesta en la flotación (Moimane et al., 2020; Suyantara et al., 2020). En este estudio, su comportamiento difiere del observado para la calcopirita y la enargita, ya que la recuperación aumenta considerablemente a pH 9 respecto de pH 7 y pH 11. Este resultado sugiere que, a pH intermedio, la superficie de la bornita conserva un balance más favorable entre zonas sulfuradas hidrofóbicas y productos de oxidación hidrofílicos, permitiendo una acción más efectiva del colector y una menor interferencia de la PAM-2. A pH 9, la formación de especies hidroxiladas de cobre y hierro aún no sería tan dominante como a pH 11, por lo que la adsorción de la PAM-2 y la formación de una capa polimérica hidratada serían menos perjudiciales para la flotación, lo cual estaría relacionado con un equilibrio entre zonas hidrofóbicas asociadas al azufre y zonas

hidrofílicas generadas por la oxidación superficial (Senior and Trahar, 1991). En cambio, a pH 11, el mayor desarrollo de sitios hidroxilados favorecería la interacción con el polímero, intensificando su efecto depresor.

La respuesta no monótona de la bornita constituye una evidencia adicional de que el efecto de PAM-2 no está gobernado exclusivamente por la concentración del polímero o por el pH de manera general, sino por la evolución específica de la superficie de cada mineral. En consecuencia, la comparación entre los tres sulfuros permite identificar comportamientos que no serían evidentes si el estudio se hubiera restringido únicamente a calcopirita.

Las propiedades superficiales de la enargita en la flotación han sido previamente investigadas (Cetin Kantar, 2002; Guo and Yen, 2002; Plackowski et al., 2012b; Yepsen et al., 2019; Yepsen and Gutiérrez, 2020). Se ha informado que la flotación de enargita se ve afectada por el pH y el E_h de la pulpa; es decir, la flotación sin colector es efectiva a pH bajo y valores de E_h altos, lo que se explica por la generación de azufre elemental superficial, mientras que la flotación se reduce a valores de pH altos debido a la presencia de compuestos oxidados de cobre-hierro-arsénico en la superficie. Los resultados experimentales presentados sugieren que la adsorción de moléculas de PAM-2 sobre la enargita se debe a la presencia de estos compuestos oxidados. En la Figura 55 se esquematiza el comportamiento de la PAM-2 en presencia de PAX sobre la calcopirita, bornita y enargita analizando los datos más generales obtenidos de los resultados de la recuperación, potencial zeta y adsorción de la PAM-2 sobre estos minerales.

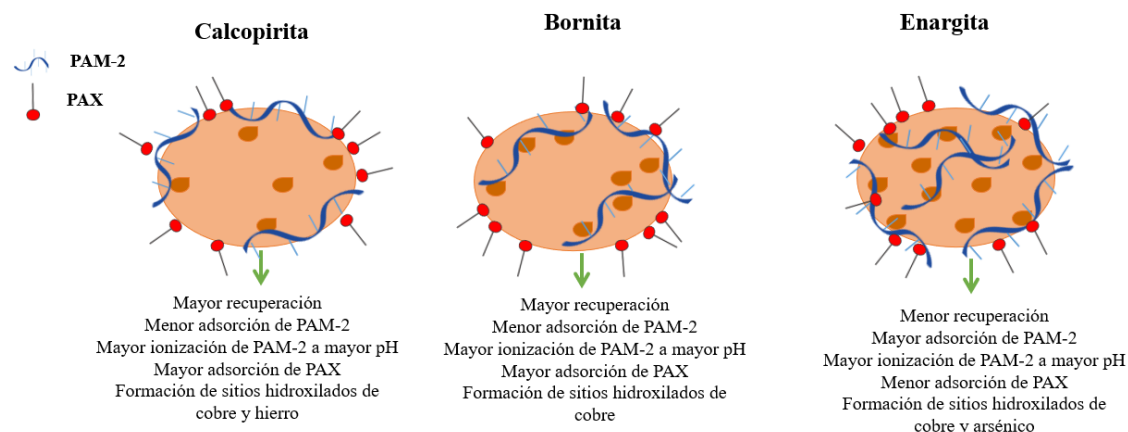


Figura 55. Representación esquemática del comportamiento de la PAM-2 y la adsorción de PAX sobre las partículas de calcopirita, bornita y enargita.

Los parámetros de Langmuir muestran que la adsorción de PAM-2 sobre los sulfuros de cobre depende del tipo de mineral y del pH del medio. En calcopirita, un aumento del pH favorece la adsorción más específica sobre sitios hidroxilados de hierro y cobre, mientras que en la bornita las condiciones alcalinas promueven una mayor cobertura superficial del polímero. En la enargita, la alta afinidad por la PAM-2 indica que pequeñas cantidades de polímero pueden interactuar eficazmente con sitios activos de la superficie. En conjunto, estos resultados sugieren que el efecto depresor de la PAM-2 no está controlado solo por la cantidad adsorbida, sino también por la afinidad del polímero y la naturaleza química de los sitios superficiales de cada mineral. Por lo tanto, el pH cumple un rol determinante al modificar tanto la ionización de la PAM-2 como la química superficial de la calcopirita, bornita y enargita, favoreciendo interacciones que reducen su flotabilidad.

En términos de contribución científica, estos resultados demuestran que la respuesta frente a PAM-2 no puede generalizarse a los sulfuros de cobre como una única clase mineral. Aunque el efecto depresor de las PAMs y la influencia del pH sobre la oxidación superficial son comportamientos conocidos, la comparación integrada de calcopirita, bornita y enargita muestra que la magnitud de la adsorción, la afinidad del polímero y la respuesta de flotación dependen de la naturaleza química específica de cada superficie.

Esta diferenciación permite avanzar desde una descripción general del efecto depresor de las PAMs hacia una interpretación específica del mecanismo, en la cual la química superficial determina la disponibilidad y naturaleza de los sitios capaces de interactuar con el polímero.

Considerados en conjunto, los sistemas de la molibdenita con PAM-1 y los sulfuros de cobre con PAM-2 muestran que el efecto de las poliacrilamidas residuales sobre la flotación no constituye una propiedad intrínseca y constante del polímero, sino una respuesta procedente de la interacción entre las propiedades moleculares de la PAM, la química del agua y la naturaleza de la superficie mineral. En el sistema de la molibdenita con PAM-1, la principal contribución radica en establecer que la degradación mecánica del polímero está fuertemente modulada por el pH, la identidad del catión y del anión y la especiación de los iones divalentes. En el sistema de los sulfuros de cobre con la PAM-2, la contribución se centra en demostrar que, bajo una química acuosa más controlada, la mineralogía y la evolución de los sitios superficiales determinan diferencias en la adsorción y la respuesta depresora. Por tanto, los dos conjuntos experimentales abordan escalas complementarias del mismo problema industrial: la primera relacionada con la evolución de la química del agua recirculada y del polímero residual, y la segunda con la respuesta específica de diferentes especies minerales presentes en los circuitos de flotación. La contribución global consistió en demostrar que el efecto residual de PAM en circuitos con agua recirculada no se puede predecir solo por concentración de polímero, fuerza iónica o carga superficial consideradas aisladamente.

Tabla 10. Principales resultados del efecto de PAM-2 sobre flotabilidad de los sulfuros de cobre

Efecto	Respuesta de flotación	Resultado principal
Calcopirita + PAM-2	La recuperación disminuye con aumento de pH/PAM-2	Mayor presencia de productos superficiales oxidados/hidroxilados favorece adsorción del polímero
Bornita + PAM-2	Máxima recuperación a pH 9; menor a pH 7 y 11	Respuesta no monótona asociada a cambios específicos de la superficie
Enargita + PAM-2	Menor flotabilidad a pH alto	Formación de productos oxidados de Cu/As favorece superficies más hidrofílicas
Aumento de concentración de PAM-2	Mayor depresión general	Mayor cobertura polimérica sobre la superficie
Aumento del pH	Mayor adsorción y depresión, especialmente en condiciones alcalinas	Aumento de sitios metálicos oxidados/hidroxilados
Comparación entre minerales	Respuestas distintas bajo una misma PAM-2	La mineralogía y química superficial condicionan el efecto depresor

Tabla 11. Mecanismos propuestos para el efecto de PAM-2 sobre flotabilidad los sulfuros de cobre

Efecto	Mecanismo propuesto	Evidencia experimental
Mayor depresión al aumentar pH	Mayor formación de sitios metálicos oxidados/hidroxilados que favorecen interacción con PAM-2	Adsorción + potencial zeta + microflotación
Adsorción pese a mayor carga negativa	Las interacciones específicas polímero–sitios metálicos superan la repulsión electrostática global	Potencial zeta + adsorción
Depresión de calcopirita	Formación de capa polimérica hidratada y barrera estérica que dificulta acción de PAX	Flotación + literatura + adsorción
Comportamiento particular de bornita a pH 9	Balance entre zonas sulfuradas hidrofóbicas y productos de oxidación hidrofílicos	Microflotación + comportamiento superficial
Depresión de enargita a pH alto	Mayor presencia de productos oxidados de Cu/As y sitios hidrofílicos	Flotación + adsorción
Diferencias entre los tres minerales	Diferente composición, oxidación y disponibilidad de sitios activos	Comparación de recuperación + adsorción + potencial zeta
Mayor adsorción no explicada solo por carga	La química superficial domina sobre la interacción electrostática global	Potencial zeta + adsorción

10. CONCLUSIONES

Respecto de los resultados y análisis para la molibdenita, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

El comportamiento de la flotación de la molibdenita en presencia de PAM-1 está gobernado por los efectos combinados de la degradación del polímero, el pH y los iones disueltos. En una solución de 0,01 M de NaCl, el polímero no degradado produce el efecto depresor más intenso. La degradación mecánica progresiva debilita la depresión de la flotación al reducir el volumen hidrodinámico del polímero, la extensión de sus cadenas y su capacidad de enmascarar eficazmente las superficies hidrofóbicas de la molibdenita.

La recuperación de la molibdenita tuvo diferentes efectos según el nivel de degradación de la PAM-1. Al tener la longitud de la cadena sin degradación, las cadenas del polímero se encuentran más extendidas y aumenta la posibilidad de la formación de flóculos y puentes entre ellas, lo que disminuye la flotabilidad de la molibdenita. Sin embargo, al ser degradadas su longitud disminuye y tienen poca capacidad de interactuar con el mineral.

Bajo condiciones sin degradación, el efecto de los iones disueltos depende fuertemente del pH. A pH 7 y 9, las sales de calcio y magnesio reducen el efecto depresor de la PAM-1 en comparación con la solución de 0,01 M de NaCl, lo que indica que la contracción de PAM-1 inducida por los iones limita la interacción efectiva floculante-superficie, a pesar de la disminución de la repulsión electrostática. Dentro de este intervalo de pH, el calcio produce un efecto depresor ligeramente más fuerte que el magnesio, mientras que las sales de cloruro generan una depresión más intensa que las sales de sulfato, en concordancia con la mayor adsorción observada en medios con cloruro.

A pH 11, el comportamiento de la PAM-1 no degradada cambia marcadamente, y las soluciones que contienen calcio y magnesio producen una depresión de la molibdenita más fuerte que el medio de 0,01 M de NaCl. Este efecto se asocia con las mayores densidades de adsorción medidas en soluciones con sales divalentes y con la disminución de la movilidad electroforética, lo que indica una neutralización más intensa de la carga superficial. Bajo estas condiciones alcalinas, las especies hidrolizadas de calcio y

magnesio promueven la adsorción del polímero mediante la compresión de la doble capa eléctrica y efectos de puente catiónico, siendo el magnesio el que produce el efecto más intenso.

En sistemas con PAM-1 degradada, el rol de los iones se vuelve aún más evidente porque las cadenas poliméricas más cortas son menos eficaces para depresar la molibdenita bajo condiciones salinas simples, pero siguen respondiendo fuertemente a interacciones específicas con los iones. Aunque la degradación mecánica reduce el efecto depresor global, las soluciones que contienen calcio y magnesio continúan favoreciendo la adsorción del polímero, particularmente en medios con cloruro y a pH alto. Esto indica que las interacciones superficiales mediadas por iones pueden compensar parcialmente la pérdida de extensión de las cadenas causada por la ruptura mecánica.

La comparación entre la PAM-1 no degradada y la degradada muestra que la adsorción por sí sola no explica la depresión de la molibdenita. En los sistemas degradados, el polímero aún puede adsorberse de manera significativa, pero la menor longitud de sus cadenas limita la formación de una capa hidrofílica suficientemente extendida. En contraste, bajo condiciones no degradadas, las cadenas poliméricas más grandes y más expandidas hacen que la adsorción sea más efectiva para suprimir la flotación, particularmente cuando están presentes efectos específicos favorables de los iones.

Las sales de cloruro intensifican sistemáticamente el efecto depresor de la PAM-1 en comparación con las sales de sulfato, tanto en condiciones no degradadas como degradadas. Esta tendencia indica que los medios que contienen cloruro proporcionan condiciones más favorables para el anclaje del polímero y la interacción polímero-superficie que los medios que contienen sulfato, independientemente del grado de degradación mecánica.

En conjunto, los resultados demuestran que el impacto de la PAM-1 residual en aguas recirculadas de proceso no puede evaluarse únicamente en términos de degradación del polímero. La composición iónica del agua desempeña un papel central en determinar si la degradación debilita o preserva parcialmente la acción depresora de la PAM-1, ya que los

iones calcio y magnesio, así como el anión acompañante, influyen fuertemente en la conformación del polímero, la carga superficial del mineral y los mecanismos de adsorción.

Respecto de los resultados y análisis para sulfuros de cobre, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

La influencia de la PAM-2 en la flotación de minerales sulfurados de cobre está controlada por el pH, la composición del medio acuoso y la química superficial de cada mineral. En solución de NaCl 0,01 M, el aumento del pH produce cambios en la carga superficial y favorece condiciones químicas compatibles con la formación de especies oxidadas e hidroxiladas en la interfase mineral-solución. Estos cambios son consistentes con una mayor adsorción de PAM-2 sobre los sulfuros de cobre y con el aumento de su efecto depresor.

El efecto depresor de la PAM-2 sobre la flotación de calcopirita, enargita y bornita se ejerce en un amplio rango de pH, siendo este efecto más pronunciado a medida que aumenta el pH. La interacción entre las moléculas de PAM-2 y las superficies de los sulfuros de cobre se atribuye principalmente a la presencia de hidróxidos superficiales de hierro y cobre, los cuales actúan como sitios de adsorción químicamente activos, favoreciendo la adsorción del floculante.

La PAM-2 actúa como un depresor efectivo de sulfuros de cobre en agua de baja fuerza iónica, especialmente bajo condiciones alcalinas. Su efecto depresor se intensifica con el aumento del pH, debido a la mayor ionización de sus grupos funcionales y a la formación de sitios metálicos hidroxilados sobre la superficie mineral, los cuales favorecen la adsorción del polímero.

11. REFERENCIAS

Abbasi Moud, A. (2022). Polymer based flocculants: Review of water purification applications. *Journal of Water Process Engineering*, 48, 102938. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102938>.

Adkins S. J., and M. J. Pearse. (1992). The influences of collector chemistry on kinetics and selectivity in base metal sulphide flotation. *Minerals Engineering*, 5, 295–310.

Ai, G., Huang, K., Liu, C., and Yang, S. (2021). Exploration of amino trimethylene phosphonic acid to eliminate the adverse effect of seawater in molybdenite flotation. *International Journal of Mining Science and Technology*, 31(6), 1129–1134. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.10.010>.

Alvarez, A., Gutierrez, L., and Laskowski, J. S. (2018). Use of polyethylene oxide to improve flotation of fine molybdenite. *Minerals Engineering*, 127, 232–237. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.018>.

Ametov, I., Grano, S., Zanin, M., Gredelj, S., Magnuson, R., Bolles, T., and Triffett, B. (2008). Copper and molybdenite recovery in plant and batch laboratory cells in porphyry copper rougher flotation. *Proceedings of the 24th International Mineral Processing Congress*.

Arcos, F., Jimenez, G., and Gutierrez, L. (2025). Impact of a residual anionic polyacrylamide and its mechanical degradation level on chalcopyrite flotation in the presence of xanthate. *Minerals Engineering*, 233, 109666. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2025.109666>.

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>.

ASTM International. (2013). American Society for Testing and Materials. Standard practice for the preparation of substitute ocean water.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., and Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. Journal of Chemistry, 2017, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.

Azapagic, A. (2004). Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. Journal of Cleaner Production, 12(6), 639–662. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00075-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00075-1).

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, 107440. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107440>.

Beattie, J. K. (2007). The intrinsic charge at the hydrophobe/water interface. In: T. F. Tadros (Ed.), Colloid Stability – The Role of Surface Forces, Part II.

Bicak, O., Ozturk, Y., Ozdemir, E., and Ekmekci, Z. (2018). Modelling effects of dissolved ions in process water on flotation performance. Minerals Engineering, 128, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.031>.

Bradshaw, D. J., Triffett, B., and Kashuba, D. (2012). The Role of Process Mineralogy in Identifying the Cause of the Low Recovery of Chalcopyrite at KUCC. In Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM) (pp. 73–80). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27682-8_10.

E. R. Braithwaite, and J. Haber. (1994). Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses. Elsevier Science.

- Srdjan M. Bulatovic. (2007). Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores (Vol. 1).
- Butt, H. J., Graf, K., and Kappl, M. (2013). Physics and Chemistry of Interfaces, (Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., Ed.; 3rd ed.).
- Castellón, C. I., Toro, N., Gálvez, E., Robles, P., Leiva, W. H., and Jeldres, R. I. (2022). Froth Flotation of Chalcopyrite/Pyrite Ore: A Critical Review. *Materials*, 15(19), 6536. <https://doi.org/10.3390/ma15196536>.
- Castro, S., and Laskowski, J. S. (2011). Froth flotation in saline water. *KONA Powder and Particle Journal*, 29, 4–15. <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>.
- Castro, S., Lopez-Valdivieso, A., and Laskowski, J. S. (2016). Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.01.003>.
- S. Castro, L. Uribe, and J. S. Laskowski. (2014). Depression of inherently hydrophobic minerals by hydrolyzable metal cations: Molybdenite depression in seawater. XXVII International Mineral Processing Congress.
- Cetin Kantar. (2002). Solution and flotation chemistry of enargite. *Colloids and Surfaces*, 210.
- Chander, S. (1991). Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties, with special reference to chalcopyrite and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 33(1–4), 121–134. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90047-M](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90047-M).

Chen, Y., Chen, X., and Peng, Y. (2020). The effect of sodium hydrosulfide on molybdenite flotation in seawater and diluted seawater. *Minerals Engineering*, 158, 106589. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106589>.

Comisión Chilena del Cobre, COCHILCO. (2024). Consumo de agua en la minería del cobre 2023. Gobierno de Chile.

Comisión Chilena del Cobre, COCHILCO. (2025). Consumo de agua en la minería del cobre: Actualización al año 2024. Gobierno de Chile.

Comisión Chilena del Cobre, COCHILCO. (2025). Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales 2005–2024. Gobierno de Chile.

Debye, P. H. E., and Hückel E. (1923). *Zur Theorie der Elektrolyte* (9th ed.). *Physikalische Zeitschrift*.

di Feo, A., Hill-Svehla, C. M., Hart, B. R., Volchek, K., Morin, L., and Demers, A. (2021). The effects of water recycling on flotation at a North American concentrator. *Minerals Engineering*, 170, 107037. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107037>.

Dixon, D. V., and Soares, J. B. P. (2022). Molecular weight distribution effects of polyacrylamide flocculants on clay aggregate formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 649, 129487. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.129487>.

Donoso R. Francisco, and Garay L. Víctor. (2023). Nota del mercado del molibdeno. Comisión Chilena de Cobre.

Drzymala, J., and Kowalczyk, P. B. (2018). Classification of flotation frothers. *Minerals*, 8(2), 53.

Dunne, R. (2005). Flotation of gold and gold-bearing ores (Vol. 15).

Echeverry V. L. (2022). Efecto de productos de degradación de poliacrilamida aniónica y su sinergia con iones sodio sobre la flotación de molibdenita. Universidad de Concepción.

Echeverry, L., Estrada, D., Toledo, P. G., and Gutiérrez, 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, 127506. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127506>.

Luver Echeverry Vargas. (2022). Efecto de productos de degradación de poliacrilamida aniónica y su sinergia con iones sodio sobre la flotación de molibdenita. Universidad de Concepción.

Echeverry-Vargas, L., Estrada, D., and Gutierrez, L. (2022). Molecular Dynamics Simulations of the Interactions between a Hydrolyzed Polyacrylamide with the Face and Edge Surfaces of Molybdenite. *Polymers*, 14(17), 3680. <https://doi.org/10.3390/polym14173680>.

Elgquist, B., and Wedborg, M. (1975). Stability of ion pairs from gypsum solubility: Degree of ion pair formation between the major constituents of seawater. *Marine Chemistry*, 3(3), 215–225. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(75\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0304-4203(75)90003-1).

Esaú, A. (2008). Caracterización de floculantes industriales mediante medidas de viscosidad intrínseca (T). Universidad de Columbia Británica.

Estrada Sánchez D. (2022). Impacto de poliacrilamida aniónica en la flotación de molibdenita y uso de hexametáfosfato de sodio en la flotación de sulfuros de cobre y molibdeno utilizando agua de mar. Universidad de Concepción.

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), 895. <https://doi.org/10.3390/min10100895>.

Farrow, J. B., and Warren, L. J. (1989). The measurement of floc density–floc size distributions, en *Flocculation and Dewatering*. Flocculation and Dewatering, Engineering Foundation.

Fedors, R. F. (1979). An equation for describing the viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. *Polymer*, 20, 225–228.

- Flory Paul J. (1953). Principios de la química de polímeros. Cornell University Press.
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 57U (1), 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- Fuerstenau, D. W., and Pradip. (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. Advances in Colloid and Interface Science, 9–26.
- Maurice C. Fuerstenau, Graeme Jameson, and Roe-Hoan Yoon. (2007). Froth flotation is a century of innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- Gan, W., and Liu, Q. (2008). Coagulation of bitumen with kaolinite in aqueous solutions containing Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} : Effect of citric acid. Journal of Colloid and Interface Science, 324(1–2), 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.009>.
- Gao, Z., Jiang, Z., Sun, W., and Gao, Y. (2021). Typical roles of metal ions in mineral flotation: A review. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 31(7), 2081–2101. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65640-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65640-6).
- Gharai, M., and Venugopal, R. (2015). Modeling of flotation process – an overview of different approaches. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 08827508. 2015. 1115991. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115991>.
- Glembotsky, V. A. (1953). The time of attachment of bubbles to solid particles in flotation and its measurement. Izv. Akad Nauk USSR Otdel, 1524–1531.
- Gu, G., Sanders, R. S., Nandakumar, K., Xu, Z., and Masliyah, J. H. (2004). A novel experimental technique to study single bubble–bitumen attachment in flotation. International Journal of Mineral Processing, 74, 15–29.
- Juan Carlos Guajardo B. (2007). La agenda minera en Chile, revisión y perspectivas.
- Gunson, A. J., Klein, B., Veiga, M., and Dunbar, S. (2012). Reducing mine water requirements. Journal of Cleaner Production, 21(1), 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.08.020>.

- Guo, H., and Yen, W. -T. (2002). Surface potential and wettability of enargite in potassium amyl xanthate solution. *Minerals Engineering*, 15(6), 405–414. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00066-3).
- Gurina, D., Surov, O., Voronova, M., and Zakharov, A. (2020). Molecular Dynamics Simulation of Polyacrylamide Adsorption on Cellulose Nanocrystals. *Nanomaterials*, 10(7), 1256. <https://doi.org/10.3390/nano10071256>.
- Gutierrez Briones, L. (2021). Capítulo 3. Reactivos de Flotación. In Universidad de Concepción.
- Han, M. Y., Ahn, H. J., Shin, M. S., and Kim, S. R. (2004). The effect of divalent metal ions on the zeta potential of bubbles. *Water Science and Technology*, 50(8), 49–56. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0486>.
- Harris Daniel C. (2001). *Análisis químico cuantitativo* (Reverte).
- He, T., Li, H., Jin, J., Peng, Y., Wang, Y., and Wan, H. (2019). Improving fine molybdenite flotation using a combination of aliphatic hydrocarbon oil and polycyclic aromatic hydrocarbon. *Results in Physics*, 12, 1050–1055. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.010>.
- Heyes, G. W., and Trahar, W. J. (1977). The natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 4(4), 317–344. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(77\)90012-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(77)90012-6).
- Hirajima, T., Suyantara, G. P. W., Ichikawa, O., Elmahdy, A. M., Miki, H., and Sasaki, K. (2016). Effect of Mg^{2+} and Ca^{2+} as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 96–97, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.023>.
- Hocking, M. B., Klinchuk, K. A., and Lowen, S. (1999). Polymeric Flocculants and Flocculation. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 39(2), 177–203. <https://doi.org/10.1081/MC-100101419>.

Hong, M., Liu, S., Huang, X., Yang, B., Zhao, C., Yu, S., Liu, Y., Qiu, G., and Wang, J. (2021). A review on bornite (bio)leaching. *Minerals Engineering*, 174, 107245. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107245>.

Horn, R. G., Asadullah, M., and Connor, J. N. (2006). Thin Film Drainage: Hydrodynamic and Disjoining Pressures Determined from Experimental Measurements of the Shape of a Fluid Drop Approaching a Solid Wall. *Langmuir*, 22(6), 2610–2619. <https://doi.org/10.1021/la052314b>.

Hu, P., Liang, L., Li, B., and Xia, W. (2021). Delving into the heterocoagulation between coal and quartz at different shear rates by the focused beam reflectance measurement (FBRM) and particle vision and measurement (PVM) techniques. *Fuel*, 286, 119445. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119445>.

Huang, P., Cao, M., and Liu, Q. (2013). Selective depression of pyrite with chitosan in Pb–Fe sulfide flotation. *Minerals Engineering*, 46–47, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.027>.

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>.

Hunter, S. T. (1989). *Zeta potential in colloid science Principles and applications* (Academic Press).

Hyrycz, M., Ochowiak, M., Krupińska, A., Włodarczak, S., and Matuszak, M. (2022a). A review of flocculants as an efficient method for increasing the efficiency of municipal sludge dewatering: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives. *Science of The Total Environment*, 820, 153328. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153328>.

Hyrycz, M., Ochowiak, M., Krupińska, A., Włodarczak, S., and Matuszak, M. (2022b). Una revisión de los floculantes como un método eficiente para aumentar la eficiencia de

la deshidratación de lodos municipales: mecanismos, actuaciones, factores que influyen y perspectivas. *Ciencia del Medio Ambiente Total*.

International Molybdenum Association. (2022).

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>.

John Wiley and Sons, Inc (Ed.). (2000). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961>.

Kesler, V., Murmann, B., and Soh, H. T. (2020). Going beyond the Debye Length: Overcoming Charge Screening Limitations in Next-Generation Bioelectronic Sensors. *ACS Nano*, 14(12), 16194–16201. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08622>.

Kinnunen, P., Obenaus-Emler, R., Raatikainen, J., Guignot, S., Guimerà, J., Citroth, A., and Heiskanen, K. (2021). Review of closed water loops with ore sorting and tailings valorisation for a more sustainable mining industry. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123237. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123237>.

W. -M. Kulicke, R. Kniewske, and J. Klein. (1982). Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. *Progress in Polymer Science*, 8, 373–468.

v. F. Kurenkov, H. -G. Hartan, and F. I. Lobanov. (2000). Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 543–554.

Kyzas, G., and Matis, K. (2019). The Flotation Process Can Go Green. *Processes*, 7(3), 138. <https://doi.org/10.3390/pr7030138>.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on Plane surfaces of mica and platinum. (Vol. 60).

Laskowski, J. S. (1992). *Thermodynamic and kinetic flotation criteria* (Elsevier, Amsterdam).

Laskowski, J. S., and Ralston, J. (1992). *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Elsevier Science.

Laskowski, J. S., Cho, Y. S., and Ding, K. (2008). Effect of Frothers on Bubble Size and Foam Stability in Potash Ore Flotation Systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(1), 63–69. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810107>.

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. (2020). 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>.

Lee, C. S., Robinson, J., and Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.

Lee, L. T., and Somasundaran, P. (1989). Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals. *Langmuir*, 5(3), 854–860. <https://doi.org/10.1021/la00087a047>.

Leja, J. (1981). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7975-5>.

Chin Li, and P. Somasundaran. (1991). Reversal of Bubble Charge in Multivalent Inorganic Salt Solutions--Effect of Magnesium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 146.

Li, S., Gao, L., Wang, J., Zhou, H., Liao, Y., Xing, Y., Gui, X., and Cao, Y. (2021). Polyethylene oxide assisted separation of molybdenite from quartz by flotation. *Minerals Engineering*, 162, 106765. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106765>.

Li, S., Ma, X., Wang, J., Xing, Y., Gui, X., and Cao, Y. (2020). Effect of polyethylene oxide on flotation of molybdenite fines. *Minerals Engineering*, 146, 106146. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106146>.

Li, Y., Lartey, C., Song, S., Li, Y., and Gerson, A. R. (2018). The fundamental roles of monovalent and divalent cations with sulfates on molybdenite flotation in the absence of flotation reagents. *RSC Advances*, 8(41), 23364–23371. <https://doi.org/10.1039/C8RA02690D>.

Tengfei Li, Yansheng Zhang, Bo zhang, Fen Jiao, and Wenqing Qin. (2019). Flotation separation of enargite from complex copper concentrates by selective surface oxidation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 55(4), 852–864.

Liu, G., Lu, Y., Zhong, H., Cao, Z., and Xu, Z. (2012). A novel approach for preferential flotation recovery of molybdenite from a porphyry copper–molybdenum ore. *Minerals Engineering*, 36–38, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.02.008>.

Liu, W., Moran, C. J., and Vink, S. (2013). A review of the effect of water quality on flotation. *Minerals Engineering*, 53, 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.011>.

A. López Valdivieso, I. Madrid Ortega, J. L. Reyes Bahena, A. A. Sánchez López, and S. Song. (2006). Propiedades de la interfase molibdenita/solución acuosa y su relación con la flotabilidad del mineral. *Memoria del XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*.

López Valdivieso A., R. B. J. (2005, November). Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos. *X Simposio Sobre Procesamiento de Minerales*, Chillán, Chile.

López Valdivieso A. I. Madrid Ortega, J. L. Reyes Bahena, A. A. Sánchez López, and S. Song. (2006). Propiedades de la interfase molibdenita/solución acuosa y su relación con la flotabilidad del mineral. *Memoria del XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva*.

- Lotter, N. O., and Bradshaw, D. J. (2010). The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation. *Minerals Engineering*, 23(11–13), 945–951. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.011>.
- Lu, Shouci., Pugh, R. J., and Forssberg, K. S. Eric. (2005). *Interfacial separation of particles*. Elsevier.
- Lucay, F., Cisternas, L. A., Gálvez, E. D., and López-Valdivieso, A. (2015). Study of the natural floatability of molybdenite fines in saline solutions and effect of gypsum precipitation. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 32(4), 203–208. <https://doi.org/10.1007/BF03402476>.
- Lutandula, M. S., and Mwana, K. N. (2014). Perturbations from the recycled water chemical components on flotation of oxidized ores of copper—The case of bicarbonate ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.012>.
- Lv, B., Jiao, F., Chen, Z., Dong, B., Fang, C., Zhang, C., and Deng, X. (2022). Separation of unburned carbon from coal fly ash: Pre-classification in liquid–solid fluidized beds and subsequent flotation. *Process Safety and Environmental Protection*, 165, 408–419. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.07.031>.
- Lyklema, J. (1995). *Fundamentals of interface and colloid science: Solid–liquid interfaces*. Academic Press.
- Manono, M. S., Corin, K. C., and Wiese, J. G. (2013). The effect of ionic strength of plant water on foam stability: A 2-phase flotation study. *Minerals Engineering*, 40, 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.09.009>.
- Mazuelos, A., Iglesias-Gonzalez, N., Montes-Rosua, C., Romero-Garcia, A., Romero, R., and Carranza, F. (2021). Polyurethane foam as biomass support for removal of thiosalts from flotation process water. *Minerals Engineering*, 169, 106940. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106940>.

Meyer-Vernet, N. (1993). Aspects of Debye shielding. *American Journal of Physics*, 61(3), 249–257. <https://doi.org/10.1119/1.17300>.

A. S. Michaels. (1954). *Aggregation of Suspensions by Polyelectrolytes*. Massachusetts Institute of Technology, 46, 1485–1490.

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, 106181. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106181>.

Michaux, B., Hannula, J., Rudolph, M., Reuter, M. A., van den Boogaart, K. G., Möckel, R., Kobylín, P., Hultgren, M., Peltomäki, M., Roine, A., and Remes, A. (2019). Water-saving strategies in the mining industry – The potential of mineral processing simulators as a tool for their implementation. *Journal of Environmental Management*, 234, 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.139>.

Michaux, B., Rudolph, M., and Reuter, M. A. (2018). Challenges in predicting the role of water chemistry in flotation through simulation with an emphasis on the influence of electrolytes. *Minerals Engineering*, 125, 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.010>.

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>.

Miranda-Villagrán, P., Yepsen, R., Ramírez-Madrid, A., Saavedra, J. H., and Gutiérrez, L. (2025). Review of Enargite Flotation—Part I: Surface Characterization and Advances in Selective Flotation. *Minerals*, 15(9), 971. <https://doi.org/10.3390/min15090971>.

Mohammad Ebrahim Zeynali, and Ahmad Rabbii. (2002). Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide and Study on Poly(acrylamide-co-sodium acrylate) Properties. *Iranian Polymer Journal*, 4.

Moimane, T., Huai, Y., and Peng, Y. (2020). The critical degree of bornite surface oxidation in flotation. *Minerals Engineering*, 155, 106445. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106445>.

Montes C., and Gmaboa P. (2022). Agua en la minería del cobre. Comisión Chilena de Cobre.

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>.

Naciones Unidas. (2015).

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>.

Nieto, S., Toledo, P. G., Robles, P., Quezada, G. R., and Jeldres, R. I. (2024). Impact of magnesium on the flocculation, sedimentation and consolidation of clay-rich tailings in lime-treated seawater. *Separation and Purification Technology*, 332, 125633. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125633>.

Odell, S. D. (2021). Desalination in Chile’s mining regions: Global drivers and local impacts of a technological fix to hydrosocial conflict. *Journal of Cleaner Production*, 323, 129104. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129104>.

Ohshima, H. (1994). 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.

Ohshima, H. (1995). Electrophoresis of soft particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62(2–3), 189–235. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00279-Y](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00279-Y).

Othmer K. (2005). Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química, (Wiley, Ed.; Vol. 13).

Peng, Y., Grano, S., Fornasiero, D., and Ralston, J. (2003). Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 69(1–4), 87–100. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00119-9).

Peng, Y., Li, Y., Li, W., Fang, X., Liu, C., and Fan, R. (2020). Elimination of adverse effects of seawater on molybdenite flotation using sodium silicate. *Minerals Engineering*, 146, 106108. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106108>.

Pineda, D., Plackowski, C., and Nguyen, A. V. (2015). Surface properties of enargite in MAA depressant solutions. *Minerals Engineering*, 71, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.008>.

Plackowski, C., Nguyen, A. V., and Bruckard, W. J. (2012). A critical review of surface properties and selective flotation of enargite in sulphide systems. *Minerals Engineering*, 30, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.01.014>.

Pridmore, D. F., and Shuey, R. T. (1976). La resistividad eléctrica de Galena, Pirita y Calcopirita. *Am. Mineral.*, 61, 248–259.

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., Jeldres, M., Toro, N., Robles, P., Toledo, P. G., and Jeldres, R. I. (2021). Understanding the flocculation mechanism of quartz and kaolinite with polyacrylamide in seawater: A molecular dynamics approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608, 125576. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125576>.

Quezada, G. R., Ramos, J., Jeldres, R. I., Robles, P., and Toledo, P. G. (2020). Analysis of the flocculation process of fine tailings particles in saltwater through a population

balance model. *Separation and Purification Technology*, 237, 116319. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116319>.

Quinn, J. J., Kracht, W., Gomez, C. O., Gagnon, C., and Finch, J. A. (2007). Comparing the effect of salts and frother (MIBC) on gas dispersion and froth properties. *Minerals Engineering*, 20(14), 1296–1302. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.007>.

Rabiee, A., Ershad-Langroudi, A., and Zeynali, M. E. (2015). A survey on cationic polyelectrolytes and their applications: acrylamide derivatives. *Reviews in Chemical Engineering*, 31(3). <https://doi.org/10.1515/revce-2014-0056>.

Raghavan, S. and H. L., and Hsu, L. (1984). Factores que afectan la recuperación por flotación de molibdenita a partir de minerales de pórfido de cobre. *Revista Internacional de Procesamiento de Minerales*, 12, 145–162.

Ramírez Madrid Andrés David. (2019). Uso de dispersantes y acondicionamiento de burbujas para mejorar la recuperación de cobre y molibdeno por flotación utilizando agua de mar. Universidad de Concepción.

Ramirez, A., Gutierrez, L., and Laskowski, J. S. (2020). Use of “oily bubbles” and dispersants in flotation of molybdenite in fresh and seawater. *Minerals Engineering*, 148, 106197. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106197>.

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>.

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>.

Rankin, P., Di Feo, A., and Kelebek, S. (2025). Ionic strength of flotation medium and consequential effects. *Minerals Engineering*, 220, 109048. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109048>.

Rao, F., Lázaro, I., and Ibarra, L. A. (2017). Solution chemistry of sulphide mineral flotation in recycled water and sea water: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 126(3), 139–145. <https://doi.org/10.1080/03719553.2016.1192794>.

S. Ramachandra Rao. (2013). *Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 1: Fundamentals* (Leja Jam, Ed.; Fundamentals, Vol. 1).

Rasteiro, M. G., Pinheiro, I., Ahmadloo, H., Hunkeler, D., Garcia, F. A. P., Ferreira, P., and Wandrey, C. (2015). Correlation between flocculation and adsorption of cationic polyacrylamides on precipitated calcium carbonate. *Chemical Engineering Research and Design*, 95, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.007>.

Reardon, E. J., and Langmuir, D. (1976). Activity coefficients of MgCO_3^0 and CaSO_4^0 ion pairs as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(5), 549–554. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90222-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90222-2).

Rebolledo, E., Laskowski, J. S., Gutierrez, L., and Castro, S. (2017). Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater. *Minerals Engineering*, 100, 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.004>.

Rios, L. A., Barraza, M. J., Robles, P. A., and Quezada, G. R. (2025). Chalcopyrite Flotation, Molecular Design and Smart Industry: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 26(8), 3613. <https://doi.org/10.3390/ijms26083613>.

Santos, M. A., Capponi, F., Ataíde, C. H., and Barrozo, M. A. S. (2021). Wastewater treatment using DAF for process water reuse in apatite flotation. *Journal of Cleaner Production*, 308, 127285. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127285>.

Schott, H. (1981). Electrokinetic Studies of Magnesium Hydroxide. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 70(5), 486–489. <https://doi.org/10.1002/jps.2600700505>.

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*, 62(12), 2097–2106. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961219\)62:12<2097::AID-APP12>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961219)62:12<2097::AID-APP12>3.0.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(1–4), 321–341. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90061-M](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90061-M).
- Sharma, B. R., Dhuldhoya, N. C., and Merchant, U. C. (2006). Flocculants—an Ecofriendly Approach. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(2), 195–202. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0011-x>.
- Shen, Z. (2021). *Principles and Technologies of Flotation Machines*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-0332-7>.
- Smith, A. M., Lee, A. A., and Perkin, S. (2016). The Electrostatic Screening Length in Concentrated Electrolytes Increases with Concentration. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(12), 2157–2163. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00867>.
- P. Somasundaran, and Brij M. Moudgil. (1987). *Reagents in mineral technology* (Vol. 27).
- Suyantara, G. P. W., Hirajima, T., Elmahdy, A. M., Miki, H., and Sasaki, K. (2016). Effect of kerosene emulsion in MgCl₂ solution on the kinetics of bubble interactions with molybdenite and chalcopyrite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 501, 98–113. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.039>.
- Suyantara, G. P. W., Hirajima, T., Miki, H., and Sasaki, K. (2018). Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater. *Minerals Engineering*, 115, 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.004>.
- Suyantara, G. P. W., Hirajima, T., Miki, H., and Sasaki, K. (2020). Bubble interactions with chalcopyrite and molybdenite surfaces in seawater. *Minerals Engineering*, 157, 106536. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106536>.
- Tadros, T. (2005). *Applied Surfactants, Principles and applications*. (Wiley-VCH).

- Tajadod, J., and Yen, W. T. (1997). Arsenic content reduction in copper concentrates. Proceedings of the 2nd UBC-McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamental Mineral Processing: Processing of Complex Ores, Sudbury, 153–164.
- Taner, H. A., and Onen, V. (2021). Study of chalcopyrite flotation in the presence of illite using a design of experiments approach. *Clay Minerals*, 56(3), 197–209. <https://doi.org/10.1180/clm.2021.35>.
- Tarleton, E. S., and Wakeman, R. J. (2007). Pretreatment of suspensions. In *Solid/Liquid Separation* (pp. 126–151). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-185617421-3/50003-1>.
- Tayebi-Khorami, M., Manlapig, E., Forbes, E., Bradshaw, D., and Edraki, M. (2017). Selective flotation of enargite from copper sulphides in Tampakan deposit. *Minerals Engineering*, 112, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.021>.
- Triffett, B., Veloo, C., Adair, B. J. I., and Bradshaw, D. (2008). An investigation of the factors affecting the recovery of molybdenite in the Kennecott Utah Copper bulk flotation circuit. *Minerals Engineering*, 21(12–14), 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.03.003>.
- Uribe, L. M. (2017). Efecto del agua de mar en la recuperación de minerales de cobre-molibdeno por procesos de flotación. Universidad de Concepción.
- Veloso, C. H., Filippov, L. O., Filippova, I. V., Ouvrard, S., and Araujo, A. C. (2020). Adsorption of polymers onto iron oxides: Equilibrium isotherms. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 779–788. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.018>.
- Wang, B., and Peng, Y. (2014). The effect of saline water on mineral flotation – A critical review. *Minerals Engineering*, 66–68, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.017>.
- Weast, R. C. (1969). Handbook of chemistry and physics. *The American Journal of the Medical Sciences*, 257(6), 423.

Wills, B. A., and Tim Napier-Munn. (2006). Mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery (Elsevier Science and Technology Books, Ed.).

Ai-xiang WU, Zhu-en RUAN, Jian-dong WANG, Sheng-hua, Y., and Chun-ming, A. (2019). Optimization of ultrafine tailings flocculation performance by ultraflocculation. *Chinese Journal of Engineering*, 41, 981–986.

Xie, L., Wang, J., Yuan, D., Shi, C., Cui, X., Zhang, H., Liu, Q., Liu, Q., and Zeng, H. (2017). Interaction Mechanisms between Air Bubble and Molybdenite Surface: Impact of Solution Salinity and Polymer Adsorption. *Langmuir*, 33(9), 2353–2361. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04611>.

Xiong, B., Loss, R. D., Shields, D., Pawlik, T., Hochreiter, R., Zydney, A. L., and Kumar, M. (2018). Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. *Npj Clean Water*, 1(1), 17. <https://doi.org/10.1038/s41545-018-0016-8>.

Xu, L., Tian, J., Wu, H., Lu, Z., Yang, Y., Sun, W., and Hu, Y. (2017). Effect of Pb^{2+} ions on ilmenite flotation and adsorption of benzohydroxamic acid as a collector. *Applied Surface Science*, 425, 796–802. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.123>.

Yang, B., Wang, D., Wang, T., Zhang, H., Jia, F., and Song, S. (2019). Effect of Cu^{2+} and Fe^{3+} on the depression of molybdenite in flotation. *Minerals Engineering*, 130, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.012>.

Yepsen, R., and Gutierrez, L. (2020). Effect of Eh and pH on the flotation of enargite using seawater. *Minerals Engineering*, 159, 106612. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106612>.

Yepsen, R., Gutierrez, L., and Laskowski, J. (2019). Flotation behavior of enargite in the process of flotation using seawater. *Minerals Engineering*, 142, 105897. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105897>.

Yepsen, R., Roa, J., Toledo, P. G., and Gutiérrez, L. (2021). Chalcopyrite and Molybdenite Flotation in Seawater: The Use of Inorganic Dispersants to Reduce the

Depressing Effects of Micas. *Minerals* 2021, Vol. 11, Page 539, 11(5), 539. <https://doi.org/10.3390/MIN11050539>.

Yi, G., Macha, E., Van Dyke, J., Ed Macha, R., McKay, T., and Free, M. L. (2021). Recent progress on research of molybdenite flotation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 295, 102466. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102466>.

Yuan, D., Cadien, K., Liu, Q., and Zeng, H. (2019). Separation of talc and molybdenite: challenges and opportunities. *Minerals Engineering*, 143, 105923. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105923>.

Zanin, M., Ametov, I., Grano, S., Zhou, L., and Skinner, W. (2009). A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3–4), 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.10.001>.

Zhang, L., Luan, B., and Zhou, R. (2019). Parameterization of Molybdenum Disulfide Interacting with Water Using the Free Energy Perturbation Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(34), 7243–7252. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b02797>.

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, 129897. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129897>.

Zhang, Q., Zhu, H., Yang, B., Jia, F., Yan, H., Zeng, M., and Qu, H. (2019). Effect of Pb^{2+} on the flotation of molybdenite in the presence of sulfide ion. *Results in Physics*, 14, 102361. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102361>.

Zhao, H., Zhang, Y., Zhang, X., Qian, L., Sun, M., Yang, Y., Zhang, Y., Wang, J., Kim, H., and Qiu, G. (2019). The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview. *Minerals Engineering*, 136, 140–154. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.014>.

Zhu, H., Li, Y., Lartey, C., Li, W., and Qian, G. (2020). Flotation kinetics of molybdenite in common sulfate salt solutions. *Minerals Engineering*, 148, 106182. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106182>.

12. ANEXOS

Anexo 1. Parámetros de linealización de los modelos de Langmuir y Freundlich mediante regresión no lineal para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita

Tabla 12. Parámetros del modelo de Langmuir obtenidos mediante regresión no lineal para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita

Iones	Parámetros	pH 7		pH 9		pH 11	
		NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM
CaCl ₂	q _m	0,68	1,58	0,85	1,61	1,05	1,63
	K _L	0,43	0,69	0,7	0,91	0,7	1,05
	R ²	0,998	0,994	0,994	0,995	0,988	0,995
CaSO ₄	q _m	0,36	1,52	0,5	1,56	0,63	0,646
	K _L	0,46	0,52	0,33	0,62	0,45	0,505
	R ²	0,998	0,996	0,992	0,995	0,99	0,997
NaCl	q _m	1,411	1,48	1,04	1,23	0,54	0,86
	K _L	0,25	0,42	1,14	0,86	0,51	0,14
	R ²	0,996	0,99	0,992	0,98	0,993	0,993
MgCl ₂	q _m	0,62	1,54	0,78	1,59	1,592	1,52
	K _L	0,38	0,58	0,55	0,768	1,825	4,81
	R ²	0,997	0,993	0,998	0,995	0,976	0,945
MgSO ₄	q _m	0,31	1,48	0,22	1,52	1,10	1,61
	K _L	0,42	0,48	0,32	0,58	0,72	1,039
	R ²	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Tabla 13. Parámetros del modelo de Freundlich obtenidos mediante regresión no lineal para la adsorción de PAM-1 sobre molibdenita

Iones	Parámetros	pH 7		pH 9		pH 11	
		NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM	NS-PAM	SS-PAM
CaCl ₂	n	3,49	3,27	3,94	3,50	3,88	3,94
	K_F	0,28	0,64	0,40	0,75	0,49	0,79
	R²	0,98	0,91	0,98	0,90	0,98	0,98
CaSO ₄	n	3,72	3,01	3,53	3,14	3,68	2,72
	K_F	0,15	0,57	0,19	0,63	0,26	0,25
	R²	0,99	0,92	0,99	0,92	0,97	0,98
NaCl	n	2,42	2,84	4,6	2,97	3,95	2,15
	K_F	0,37	0,51	0,57	0,57	0,24	0,16
	R²	0,98	0,95	0,92	0,88	0,98	0,98
MgCl ₂	n	3,37	3,11	3,72	3,34	3,52	4,79
	K_F	0,24	0,62	0,34	0,70	0,73	1,04
	R²	0,98	0,91	0,98	0,90	0,85	0,94
MgSO ₄	n	5,82	2,98	14,45	3,04	3,77	3,56
	K_F	0,16	0,55	0,13	0,60	0,51	0,78
	R²	0,99	0,91	0,97	0,92	0,94	0,92

Anexo 2. Datos numéricos para gráficas de análisis de resultados

Tabla 14. Datos viscosidad reducida de NS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable

pH 7				pH 7			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0,0
2,5	15,8	25,1	155,4	2,5	12,2	21,1	155,4
5	20,8	26,0	131,1	5	14,2	21,9	131,1
7,5	22,8	25,8	129,0	7,5	14,8	20,3	129,0
10	22,9	26,5	125,1	10	14,8	19,1	125,1
pH 9				pH 9			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0,0
2,5	19,7	35,1	175,2	2,5	14,2	23,1	175,2
5	26,0	32,4	140,1	5	18,2	23,9	140,1
7,5	28,5	32,2	137,9	7,5	19,8	24,3	137,9
10	28,7	33,1	136,9	10	19,8	23,1	136,9
pH 11				pH 11			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,0	0,0	0,0	0	0,00	0,00	0,0
2,5	29,3	49,6	198,8	2,5	42,28	57,58	198,8
5	29,1	41,4	146,8	5	41,12	55,41	146,8
7,5	29,1	38,2	141,1	7,5	40,13	53,21	141,1
10	30,8	39,4	139,3	10	37,82	54,35	139,3

Tabla 15. Datos viscosidad reducida de SS-PAM a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable

pH 7				pH 7			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0,0
2,5	10,6	21,1	66,4	2,5	3,9	17,9	66,4
5	15,2	19,5	51,0	5	7,2	14,5	51,0
7,5	18,4	23,0	46,7	7,5	7,6	12,3	46,7
10	21,0	25,2	45,7	10	9,8	12,5	45,7
pH 9				pH 9			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,0	0,0	0,0	0	0,00	0,00	0,00
2,5	15,3	25,4	85,1	2,5	5,93	25,42	85,07
5	20,1	25,4	65,4	5	8,75	19,13	65,37
7,5	21,0	27,8	59,8	7,5	9,18	14,37	59,85
10	22,2	28,5	58,5	10	11,22	14,67	58,54
pH 11				pH 11			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,0	0,0	0,0	0	0,00	0,00	0,0
2,5	21,8	33,6	89,4	2,5	17,85	30,83	89,4
5	22,4	29,6	69,6	5	13,21	22,91	69,6
7,5	20,3	26,4	63,6	7,5	13,28	21,94	63,6
10	23,4	27,4	60,3	10	12,50	23,06	60,3

Tabla 16. Datos de recuperación de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

pH 7				pH 7			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	92,4	91,9	92,5	0	92,6	92,1	92,5
2,5	62,8	68,6	40,9	2,5	65,9	72,0	40,9
5	54,3	60,2	25,6	5	56,0	63,2	25,6
7,5	49,1	58,2	22,3	7,5	51,5	61,1	22,3
10	44,7	57,6	21,2	10	51,0	60,5	21,2
pH 9				pH 9			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	89,3	91,1	93,1	0	91,2	92,5	93,1
2,5	63,6	69,5	53,2	2,5	60,5	67,1	53,2
5	51,2	62,2	33,3	5	48,6	59,3	33,3
7,5	49,8	59,1	29,0	7,5	46,6	57,6	29,0
10	48,7	59,6	28,9	10	46,3	57,5	28,9
pH 11				pH 11			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	74,3	82,2	94,0	0	25,9	32,4	94,0
2,5	25,9	45,5	62,1	2,5	9,0	18,5	62,1
5	20,0	36,5	51,2	5	5,7	13,0	51,2
7,5	19,5	34,6	46,4	7,5	5,4	12,0	46,4
10	19,3	34,0	46,2	10	5,2	11,5	46,2

Tabla 17. Datos de recuperación de molibdenita en función de la concentración de MS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

pH 7				pH 7			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	90,1	91,3	92,7	0	90,6	92,9	92,7
2,5	69,5	76,5	62,5	2,5	71,7	77,8	62,5
5	59,0	67,6	52,4	5	62,0	71,0	52,4
7,5	51,9	63,3	41,6	7,5	55,1	67,6	41,6
10	48,8	61,8	35,9	10	52,1	65,0	35,9
pH 9				pH 9			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	89,7	92,6	93,8	0	91,4	92,1	93,8
2,5	40,1	52,0	68,2	2,5	47,8	62,4	68,2
5	37,6	49,1	64,8	5	42,3	56,8	64,8
7,5	35,1	47,6	62,3	7,5	41,2	56,3	62,3
10	32,4	48,8	60,3	10	41,1	53,6	60,3
pH 11				pH 11			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	74,3	82,2	94,2	0	25,8	32,4	94,2
2,5	21,1	40,5	76,9	2,5	6,4	11,1	76,9
5	15,0	30,2	72,3	5	6,3	8,8	72,3
7,5	13,8	32,5	70,3	7,5	4,9	7,9	70,3
10	11,5	31,5	64,6	10	4,0	7,3	64,6

Tabla 18. Datos de recuperación de molibdenita en función de la concentración de SS-PAM a diferentes valores de pH, en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

pH 7				pH 7			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	90,1	91,3	92,5	0	90,1	92,9	92,5
2,5	76,3	83,6	92,2	2,5	78,3	84,1	92,2
5	76,1	80,5	89,8	5	76,6	83,0	91,8
7,5	74,1	79,1	91,0	7,5	75,1	81,1	90,0
10	72,2	80,8	89,5	10	73,7	80,6	90,5
pH 9				pH 9			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	89,7	92,6	93,8	0	91,4	91,1	93,8
2,5	49,2	72,9	92,6	2,5	50,8	73,6	92,6
5	45,0	68,0	89,6	5	46,0	69,0	89,6
7,5	43,8	62,2	91,6	7,5	44,0	63,8	91,6
10	35,2	57,5	89,9	10	41,6	61,2	89,9
pH 11				pH 11			
Concentración	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	Concentración	0,01 M MgCl ₂	0,01 M MgSO ₄	0,01 M NaCl
0	74,3	82,2	94,2	0	25,8	32,4	94,2
2,5	19,9	73,2	92,6	2,5	4,8	5,0	92,6
5	14,9	67,6	90,4	5	4,3	3,6	90,4
7,5	15,9	63,0	91,4	7,5	5,0	5,2	91,4
10	15,0	64,2	90,0	10	4,7	4,6	90,0

Tabla 19. Datos de isothermas de adsorción en función de la concentración de NS-PAM sobre molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable

pH 7									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
1,06	0,217	1,50	0,150	0,75	0,262	1,20	0,195	1,63	0,130
2,60	0,360	3,54	0,219	1,91	0,464	2,84	0,324	3,73	0,190
4,43	0,461	5,78	0,258	3,37	0,620	4,74	0,415	6,01	0,224
6,56	0,516	8,15	0,278	4,87	0,769	6,91	0,464	8,39	0,242
11,17	0,575	12,85	0,303	8,54	0,969	11,55	0,518	13,13	0,281
20,90	0,615	22,76	0,320	17,32	1,152	21,31	0,554	23,05	0,292
pH 9									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,62	0,282	1,84	0,199	0,42	0,313	0,81	0,254	1,92	0,130
1,88	0,467	4,03	0,292	1,13	0,580	2,20	0,421	4,15	0,206
3,51	0,599	6,36	0,343	2,32	0,777	3,91	0,539	6,50	0,234
5,53	0,671	7,77	0,370	4,07	0,890	5,98	0,603	8,93	0,251
10,02	0,748	16,56	0,431	8,79	0,931	10,51	0,673	13,75	0,281
19,67	0,800	21,51	0,448	18,47	0,979	20,20	0,720	23,70	0,292
pH 11									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,62	0,348	1,23	0,210	1,19	0,196	0,45	0,457	0,55	0,292
1,88	0,600	2,57	0,335	2,87	0,320	0,72	0,641	1,29	0,534
3,51	0,734	4,50	0,450	4,84	0,399	1,45	0,908	2,77	0,720
5,53	0,816	6,67	0,500	7,10	0,435	2,62	1,107	4,33	0,850
10,02	0,900	11,41	0,539	11,90	0,466	6,03	1,346	8,54	0,970
19,67	1,020	21,27	0,560	21,74	0,490	15,40	1,439	18,28	1,008

Tabla 20. Datos de Isotermas de adsorción en función de la concentración de SS-PAM sobre molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

pH 7									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,0	0,0	0,0	0,0
0,42	0,312	0,55	0,305	0,55	0,292	0,5	0,3	0,6	0,3
0,91	0,614	1,18	0,574	1,38	0,544	1,1	0,6	1,3	0,6
1,64	0,880	2,04	0,820	2,44	0,760	1,9	0,8	2,2	0,8
2,87	1,069	3,47	0,979	3,87	0,919	3,2	1,0	3,7	1,0
6,54	1,269	7,14	1,179	7,54	1,119	6,9	1,2	7,4	1,1
15,32	1,452	15,92	1,362	16,32	1,302	15,7	1,4	16,2	1,3
pH 9									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,3	0,3	0,5	0,3	1,1	0,2	0,4	0,3	0,5	0,3
0,7	0,6	1,0	0,6	2,5	0,4	0,8	0,6	1,1	0,6
1,3	0,9	1,8	0,9	4,0	0,5	1,5	0,9	1,9	0,8
2,5	1,1	3,1	1,0	5,7	0,6	2,7	1,1	3,3	1,0
6,1	1,3	6,7	1,2	9,8	0,8	6,4	1,3	7,0	1,2
14,8	1,5	15,5	1,4	18,9	0,9	15,1	1,5	15,8	1,4
pH 11									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,3	0,3	0,4	0,3	1,5	0,1	0,0	0,4	0,3	0,3
0,6	0,7	0,8	0,6	3,2	0,3	0,2	0,7	0,6	0,7
1,2	0,9	1,5	0,9	5,0	0,4	0,6	1,0	1,2	0,9
2,4	1,1	2,9	1,1	7,0	0,5	1,6	1,3	2,5	1,1
5,9	1,4	6,4	1,3	11,3	0,5	5,0	1,5	6,0	1,4
14,6	1,6	15,1	1,5	20,7	0,6	13,6	1,7	14,6	1,6

Tabla 21. Datos de linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica

pH 7									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl ₂	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO ₄	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl ₂	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO ₄
0,95	4,614	0,67	6,687	1,33	3,816	0,61	7,686	1,33	3,816
0,38	2,781	0,28	4,567	0,52	2,157	0,27	5,249	0,52	2,157
0,23	2,170	0,17	3,883	0,30	1,614	0,17	4,463	0,30	1,614
0,15	1,939	0,12	3,601	0,21	1,300	0,12	4,140	0,21	1,300
0,09	1,739	0,08	3,094	0,12	1,032	0,08	3,700	0,12	1,032
0,05	1,626	0,04	2,977	0,06	0,868	0,04	3,422	0,06	0,868
pH 9									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl ₂	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO ₄	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl ₂	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO ₄
0,62	0,282	0,54	5,015	2,41	3,198	1,24	3,944	0,52	11,529
1,88	0,467	0,25	3,425	0,88	1,724	0,46	2,377	0,24	7,874
3,51	0,599	0,16	2,912	0,43	1,287	0,26	1,855	0,15	6,694
5,53	0,671	0,11	2,701	0,25	1,124	0,17	1,657	0,11	6,209
10,02	0,748	0,07	2,320	0,11	1,074	0,10	1,486	0,07	5,334
19,67	0,800	0,04	2,233	0,05	1,021	0,05	1,390	0,04	5,133
pH 11									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl ₂	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO ₄	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl ₂	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO ₄
1,61	3,549	0,81	4,762	0,84	5,102	2,21	3,256	1,81	3,425
0,53	2,140	0,39	2,941	0,35	3,125	1,38	1,559	0,78	1,796
0,29	1,669	0,22	2,273	0,21	2,506	0,69	1,102	0,36	1,408
0,18	1,491	0,15	2,000	0,14	2,299	0,38	0,903	0,23	1,176
0,10	1,338	0,09	1,856	0,08	2,146	0,17	0,743	0,12	1,031
0,05	1,251	0,05	1,786	0,05	2,041	0,06	0,695	0,05	0,992

Tabla 22. Datos de linealización del modelo de Langmuir para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica.

pH 7									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
2,38	3,205	1,81	3,279	1,81	3,424	2,0	3,3	1,6	3,1
1,10	1,630	0,85	1,744	0,73	1,840	0,9	1,7	0,8	1,8
0,61	1,137	0,49	1,220	0,41	1,316	0,5	1,2	0,5	1,3
0,35	0,935	0,29	1,021	0,26	1,088	0,3	1,0	0,3	1,1
0,15	0,788	0,14	0,848	0,13	0,893	0,1	0,8	0,1	0,9
0,07	0,689	0,06	0,734	0,06	0,768	0,1	0,7	0,1	0,8
pH 9									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
3,2	3,1	2,2	3,3	3,3	3,0	2,6	3,1	3,3	3,0
1,4	1,6	1,0	1,7	0,9	1,7	1,2	1,6	0,9	1,7
0,7	1,1	0,6	1,2	0,4	1,3	0,7	1,1	0,4	1,3
0,4	0,9	0,3	1,0	0,3	1,1	0,4	0,9	0,3	1,1
0,2	0,8	0,1	0,8	0,1	0,9	0,2	0,8	0,1	0,9
0,1	0,7	0,1	0,7	0,1	0,8	0,1	0,7	0,1	0,8
pH 11									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
1,6	3,5	0,8	4,0	0,8	5,1	20,3	2,7	0,9	4,9
0,5	2,1	0,4	2,7	0,3	3,1	5,5	1,4	0,4	3,0
0,3	1,7	0,2	2,2	0,2	2,5	1,7	1,0	0,2	2,3
0,2	1,5	0,2	2,0	0,1	2,3	0,6	0,8	0,2	2,0
0,1	1,3	0,1	1,9	0,1	2,1	0,2	0,7	0,1	1,8
0,1	1,3	0,0	1,7	0,0	2,0	0,1	0,6	0,0	1,6

Tabla 23. Datos de linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de NS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

pH 7									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
-0,60	0,023	-0,83	0,177	-0,50	-0,123	-0,61	0,079	-0,80	0,213
-0,44	0,416	-0,66	0,549	-0,33	0,281	-0,49	0,454	-0,72	0,572
-0,34	0,646	-0,59	0,762	-0,21	0,528	-0,38	0,675	-0,65	0,779
-0,29	0,817	-0,56	0,911	-0,11	0,688	-0,33	0,839	-0,62	0,924
-0,20	1,048	-0,49	1,109	-0,01	0,931	-0,25	1,063	-0,55	1,118
-0,11	1,320	-0,40	1,357	0,10	1,239	-0,16	1,329	-0,48	1,363
pH 9									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
-0,41	-0,206	-0,93	0,264	-0,30	-0,382	-0,55	-0,092	-1,00	0,284
-0,30	0,275	-0,53	0,750	-0,20	0,054	-0,38	0,342	-0,90	0,618
-0,22	0,545	-0,46	0,850	-0,11	0,366	-0,27	0,592	-0,83	0,813
-0,17	0,743	-0,43	0,943	-0,05	0,609	-0,22	0,776	-0,79	0,951
-0,13	1,001	-0,37	1,150	0,01	0,944	-0,15	1,022	-0,73	1,138
-0,05	1,294	-0,61	1,371	0,05	1,100	-0,05	1,305	-0,65	1,375
pH 11									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
-0,50	-0,206	-0,60	0,091	-0,68	0,076	-0,30	-0,344	-0,40	-0,257
-0,33	0,275	-0,47	0,409	-0,49	0,458	-0,19	-0,140	-0,25	0,110
-0,22	0,545	-0,36	0,653	-0,40	0,685	-0,04	0,161	-0,15	0,442
-0,17	0,743	-0,30	0,824	-0,36	0,851	0,04	0,418	-0,07	0,637
-0,10	1,001	-0,21	1,057	-0,25	1,076	0,17	0,780	0,02	0,931
-0,01	1,294	-0,11	1,328	-0,15	1,337	0,36	1,188	0,16	1,262

Tabla 24. Datos de linealización del modelo de Freundlich para la adsorción de SS-PAM sobre la molibdenita a diferentes valores de pH en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

pH 7									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
-0,36	-0,377	-0,39	-0,257	-0,45	-0,257	-0,4	-0,3	-0,3	-0,2
-0,21	-0,041	-0,24	0,071	-0,26	0,139	-0,2	0,0	-0,2	0,1
-0,10	0,214	-0,10	0,309	-0,15	0,387	-0,1	0,3	-0,1	0,3
0,02	0,458	-0,01	0,540	-0,04	0,588	0,0	0,5	-0,1	0,6
0,15	0,815	0,12	0,854	0,10	0,877	0,2	0,8	0,1	0,9
0,32	1,185	0,27	1,202	0,23	1,213	0,4	1,2	0,2	1,2
pH 9									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
-0,3	-0,5	-0,4	-0,3	-0,4	-0,5	-0,4	-0,4	-0,4	-0,3
-0,2	-0,2	-0,2	0,0	-0,2	0,0	-0,2	-0,1	-0,2	0,0
-0,1	0,1	-0,1	0,2	-0,1	0,4	-0,1	0,2	-0,1	0,3
0,1	0,4	0,0	0,5	0,0	0,6	0,0	0,4	0,0	0,5
0,2	0,8	0,2	0,8	0,1	0,9	0,2	0,8	0,1	0,8
0,3	1,2	0,3	1,2	0,2	1,2	0,3	1,2	0,3	1,2
pH 11									
Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M CaSO_4	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M NaCl	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgCl_2	Concentración de equilibrio de PAM	0,01 M MgSO_4
-0,5	-0,2	-0,6	0,1	-0,6	0,1	-0,3	-1,3	-0,3	-0,6
-0,3	0,3	-0,4	0,4	-0,5	0,5	-0,1	-0,7	-0,2	-0,2
-0,2	0,5	-0,3	0,7	-0,4	0,7	0,0	-0,2	-0,1	0,1
-0,2	0,7	-0,3	0,8	-0,4	0,9	0,1	0,2	0,0	0,4
-0,1	1,0	-0,2	1,1	-0,3	1,1	0,2	0,7	0,2	0,8
0,0	1,3	-0,1	1,3	-0,2	1,3	0,3	1,1	0,3	1,2

Tabla 25. Datos de tiempo de inducción en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

Concentración	pH 9					pH 11		
	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	0,01 M MgCl ₂	0,001 M MgSO ₄	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,3010	0,31	0,3010	0,3010	0,3010	3,1	2,6	3,0660
5	4,60	1,8	3,27	4,75	2,85	9,0	5,4	9,00
10	16,7	11,9	14,1	14,5	10,8	24,7	10,5	24,7

Tabla 26. Datos de tiempo de inducción en función de la concentración de SS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de composición y fuerza iónica variable.

Concentración	pH 9					pH 11		
	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl	0,01 M MgCl ₂	0,001 M MgSO ₄	0,01 M CaCl ₂	0,01 M CaSO ₄	0,01 M NaCl
0	0,3010	0,31	0,3010	0,3010	0,3010	3,1	2,6	0,4148
5	0,79	0,3	0,45	0,67	0,57	4,3	3,8	0,42
10	2,0	1,0	1,2	6,0	2,7	12,5	5,0	1,7

Tabla 27. Datos de distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de cloruro.

pH 9											
NaCl 0,001 M				CaCl ₂ 0,001 M				MgCl ₂ 0,001 M			
0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM	
Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %
-5,7	0	-5,55	0	-3,32	0	-2,87	0	-3,27	0	-3,04	0,33
-5,47	4,65	-5,30	4,55	-2,97	1,23	-2,62	1,63	-2,67	5,00	-2,68	0,00
-5,19	11,63	-4,67	13,64	-2,38	19,97	-2,36	9,76	-2,44	15,97	-2,32	1,34
-4,90	18,60	-4,04	20,45	-2,11	29,91	-2,10	18,70	-2,21	32,63	-1,96	12,04
-4,62	15,12	-3,41	31,82	-1,84	24,10	-1,84	23,58	-1,98	23,00	-1,61	30,46
-4,34	13,95	-2,79	15,91	-1,57	15,38	-1,59	21,14	-1,75	14,00	-1,25	33,79
-4,05	16,28	-2,16	6,82	-1,30	7,69	-1,33	13,82	-1,51	7,69	-0,89	18,30
-3,77	13,95	-1,53	4,55	-1,03	1,71	-1,07	8,13	-1,28	1,71	-0,53	3,73
-3,49	4,65	-0,90	2,27	-0,76	0,00	-0,81	3,25	-1,05	0,00	-0,17	0,00
-3,20	1,16	-0,27	0,00			-0,25	0,00	-0,92	0,00		
-3,05	0,00										

pH 11											
NaCl 0,001 M				CaCl ₂ 0,001 M				0,001 M MgCl ₂			
0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM	
Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %
-7,13	0,00	-6,62	0,00	-1,99	0,00	-2,86	0,00	1,22	0	0,32	0
-6,71	0,20	-6,17	0,50	-1,56	2,85	-2,58	0,87	1,46	1,82	0,62	0,77
-6,28	0,98	-5,71	6,02	-1,33	6,11	-2,31	11,30	1,61	2,91	0,79	1,03
-5,86	10,55	-5,26	17,29	-1,10	8,22	-2,03	15,65	1,76	16,76	0,96	1,54
-5,44	24,61	-4,80	30,08	-0,88	15,07	-1,75	25,48	1,91	34,24	1,13	4,51
-5,01	30,66	-4,34	26,32	-0,65	20,55	-1,47	20,87	2,06	28,05	1,30	10,77
-4,59	22,46	-3,89	11,53	-0,42	26,29	-1,19	18,26	2,21	11,66	1,47	27,69
-4,17	7,62	-3,43	5,26	-0,19	15,07	-0,92	5,22	2,36	2,91	1,64	32,15
-3,74	2,93	-2,98	3,01	0,04	4,11	-0,64	2,35	2,51	1,28	1,81	16,92
-3,20	0,00	-2,60	0,00	0,39	1,74	-0,42	0,00	2,66	0,36	1,98	4,62
				0,93	0,00					2,35	0

Tabla 28. Datos de distribuciones de movilidad electroforética de partículas de molibdenita en función de la concentración de NS-PAM a pH 9 y 11 en soluciones de sulfato.

pH 9											
NaCl 0,001 M				CaSO ₄ 0,001 M				MgSO ₄ 0,001 M			
0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM	
Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %
-5,7	0	-5,55	0	-4,02	0,00	-3,5	0	-4,30	0	-4,00	0,00
-5,47	4,65	-5,30	4,55	-3,5	0,8	-2,79	0,83	-3,55	1,55	-3,47	0,40
-5,19	11,63	-4,67	13,64	-3,11	4,82	-2,48	5,28	-3,14	10,40	-2,83	1,50
-4,90	18,60	-4,04	20,45	-2,77	17,11	-2,16	20,00	-2,87	38,72	-2,45	14,80
-4,62	15,12	-3,41	31,82	-2,44	28,51	-1,85	25,28	-2,29	36,06	-2,08	34,00
-4,34	13,95	-2,79	15,91	-2,11	25,00	-1,54	24,44	-1,87	6,86	-1,69	25,00
-4,05	16,28	-2,16	6,82	-1,78	10,09	-1,22	12,50	-1,44	0,88	-1,31	13,20
-3,77	13,95	-1,53	4,55	-1,44	8,77	-0,91	7,50	-1,02	0,66	-0,94	5,80
-3,49	4,65	-0,90	2,27	-1,10	4,82	-0,59	2,78	-0,61	0,22	-0,55	2,40
-3,20	1,16	-0,27	0,00	-0,77	0,44	0,04	0,00	-0,18	0,00	-0,1	0,1
-3,05	0,00										

pH 11											
NaCl 0,001 M				CaSO ₄ 0,001 M				MgSO ₄ 0,001 M			
0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM		0.0 mg/L NS-PAM		5.0 mg/L NS-PAM	
Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %	Movilidad electroforética, $\mu\text{m/s/V/cm}$	Frecuencia Relativa, %
-7,13	0,00	-6,62	0,00	-2,98	0,00	-4,1	0	-0,54	0,86206897	-3,07	0,88
-6,71	0,20	-6,17	0,50	-2,3	1,2	-3,50	2,50	-0,36	3,23	-2,79	0,00
-6,28	0,98	-5,71	6,02	-2,05	3,26	-3,32	19,69	-0,17	15,09	-2,51	20,18
-5,86	10,55	-5,26	17,29	-1,77	16,51	-3,01	41,34	0,01	32,54	-2,23	49,12
-5,44	24,61	-4,80	30,08	-1,50	47,02	-2,54	20,08	0,19	26,72	-1,96	23,68
-5,01	30,66	-4,34	26,32	-1,23	24,95	-2,09	8,66	0,37	17,03	-1,68	4,39
-4,59	22,46	-3,89	11,53	-0,95	4,41	-1,62	3,94	0,55	3,66	-1,40	0,00
-4,17	7,62	-3,43	5,26	-0,68	1,34	-1,15	1,57	0,74	0,43	-1,12	0,88
-3,74	2,93	-2,98	3,01	-0,40	0,38	-0,70	1,18	0,92	0,43	-0,84	0,88
-3,20	0,00	-2,60	0,00	-0,17	1,34	-0,23	0,79				
				0,38	0,30	0	0				

Tabla 29. Datos de recuperación de calcopirita, bornita y enargita en función del pH a diferentes concentraciones de PAM-2.

Calcopirita NaCl 0,01M				
pH	0 mg/L	4 mg/L	7 mg/L	10 mg/L
7	86,65	78,52	71,21	56,63
8	89,66	74,15	63,49	54,62
9	93,20	69,25	61,63	49,15
10	95,84	68,49	59,62	49,06
11	90,23	69,10	60,70	45,44
Bornita NaCl 0,01M				
pH	0 mg/L	4 mg/L	10 mg/L	
7	74,54	71,48	52,00	
8	76,54	53,61	43,01	
9	96,72	92,87	81,65	
10	72,43	64,21	50,39	
11	72,85	53,99	32,41	
Enargita NaCl 0,01M				
pH	0 mg/L	4 mg/L	7 mg/L	10 mg/L
7	82,52	66,97	62,19	52,20
8	85,09	68,65	64,64	55,91
9	93,62	71,45	66,17	57,05
10	88,76	70,54	67,15	55,87
11	87,06	65,08	63,13	52,84

Tabla 30. Datos potencial zeta de calcopirita, bornita y enargita en función de pH a diferentes concentraciones de PAM-2.

Calcopirita NaCl 0,01M					
0 mg/L		5 mg/L		10 mg/L	
pH	ZP	pH	ZP	pH	ZP
2	10	2	10,1	2	10,05
3	2	3	1,9	3	1,90
4	-11	4	-9,3	4	-8,74
5	-15	5	-12,3	5	-11,39
6	-22	6	-18,1	6	-16,81
7	-25	7	-20,8	7	-19,02
8	-29	8	-24,4	8	-22,68
9	-31	9	-25,9	9	-23,48
10	-32	10	-26,8	10	-25,15
11	-35	11	-29,5	11	-26,51
Bornita NaCl 0,01M					
0 mg/L		5 mg/L		10 mg/L	
pH	Zeta	pH	Zeta	pH	Zeta
2	-15	2	-13,9	2	-13,5
3	-18	3	-16,7	3	-16,2
4	-25	4	-23,2	4	-22,5
5	-27	5	-25,0	5	-24,3
6	-32	6	-28,8	6	-28
7	-35	7	-32,4	7	-31,5
8	-45	8	-39,1	8	-38
9	-48	9	-44,5	9	-43,2
10	-53	10	-48,2	10	-46,8
11	-57	11	-52,8	11	-51,3
Enargita NaCl 0,01M					
0 mg/L		5 mg/L		10 mg/L	
pH	PZ	pH	PZ	pH	PZ
2	-25	2	-21,85	2	-21,89
3	-27,1	3	-25,3	3	-25,15
4	-40	4	-32,2	4	-28,95
5	-55	5	-45	5	-40,25
6	-60	6	-54,72	6	-50,22
7	-72,99	7	-66,95	7	-61,94
8	-80	8	-72,31	8	-65,73
9	-83	9	-77,73	9	-72,99
10	-91	10	-82,58	10	-76,82
11	-87	11	-83,95	11	-77,56

Tabla 31. Datos Isotermas de adsorción de la PAM-2 sobre la calcopirita, bornita y enargita en función del pH.

Calcopirita NaCl 0,01M			
Concentración	pH 8	pH 9	pH10
4	0,15	0,25	0,23
7	0,21	0,34	0,36
10	0,39	0,49	0,55
15	0,62	0,80	0,83
25	0,68	0,83	0,86
Bornita NaCl 0,01M			
Concentración	pH 8	pH 9	pH10
2	0,2	0,37	0,4
3	0,28	0,42	0,55
4	0,43	0,55	0,72
7	0,78	0,88	0,98
10	0,98	1,02	1,1
15	1,05	1,1	1,2
25	1,07	1,13	1,25
Enargita NaCl 0,01M			
Concentración	pH 8	pH 9	pH10
2	0,35	0,37	0,4
3	0,45	0,5	0,55
4	0,55	0,6	0,65
7	0,85	0,95	1,05
10	0,95	1,12	1,2
15	1,1	1,2	1,25
25	1,15	1,22	1,29