

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería

Metalúrgica

Profesores Patrocinantes:

Dra. Eugenia Araneda Hernández.

Dr. Leopoldo Gutiérrez Briones.

“ESTUDIO EXPLORATORIO DEL EFECTO DE LA CAOLINITA EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA CALCOPIRITA EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN”

DANIEL IGNACIO ORTIZ MATAMALA

Informe de Memoria de Título
para optar al Título de
Ingeniero Civil Metalúrgico

Octubre, 2017

Agradecimientos

Ya en el final de esta etapa se hace inevitable recordar todo el camino recorrido y ver que son muchas las personas que se involucran de una u otra forma en este desarrollo personal.

Quiero agradecer a la Universidad de Concepción y a su departamento de metalurgia por las herramientas y conocimientos entregados para el desarrollo de mi profesión.

También quiero mencionar a quienes fueron los principales gestores de este estudio, mis profesores patrocinantes, Eugenia Araneda y Leopoldo Gutiérrez. Les agradezco por su gran apoyo, el que muchas veces no fue precisamente académico. Sus consejos y confianza fueron fundamentales en este camino, muchas gracias.

No quiero dejar fuera a quienes me ayudaron en la etapa experimental de mi estudio. Profesionales del laboratorio y compañeros con los que compartí, gracias por la buena disposición y la ayuda que me brindaron. Particularmente le quiero agradecer a Priscilla, con quien compartí gran parte de mis dudas e inexperiencia. Gracias por tu ayuda y tus consejos.

Durante este camino conocí grandes personas, mis compañeros en la pensión, mis amigos de plan común, de eléctrica y con quienes compartí la mayor parte del camino, mi compañero de departamento, Ángel, y mis metaamigos. Agradezco haber compartido esta historia con ustedes. Fueron 6 años donde vivimos millones de cosas, fiestas, paseos, noches de estudio, partidos en el 1407, ganamos un aniversario, peleas, felicidad, tristezas, viajes y muchas cosas más que jamás olvidaré.

Como no agradecer a quienes me han acompañado no solo en esta etapa, sino que en gran parte del desarrollo de mi vida. "Amiguitos", ustedes también son parte importante de esto, sin su confianza, preocupación y compañía esto no sería igual.

Es imposible concluir esto sin dedicar unas palabras a las personas más importantes de mi vida, mi familia.

Tío Benjamín, tía Francia, Fabi y Fran, agradezco el cariño, apoyo, preocupación y confianza que me brindaron no solo en esta etapa, sino que a lo largo de mi vida. Me hace muy feliz compartir esto con ustedes.

También quiero agradecer a mi polola, un pilar fundamental en mi vida. Gracias por ser incondicional y sacar lo mejor de mí. Gracias por siempre destacar mis virtudes y capacidades, parte de este logro también es tuyo.

Papá, gracias por tu confianza, preocupación y cada palabra de aliento, sin duda eso fue fundamental en este camino.

Tata, tatita lindo. Gracias por su inmensa sabiduría, valores y por el cariño desinteresado que me entrega día a día. Le agradezco a la vida que pueda estar junto a mi dando este paso tan importante.

Mamá, no conozco una palabra tan grande que pueda describir lo agradecido que estoy de ti. Eres y serás, junto a mi tata, mi modelo a seguir. Los valores que me has entregado no tienen precio y espero algún día que mis hijos sientan por mí la admiración que yo siento por ti. Gracias por apoyarme y aconsejarme en cada paso que he dado, este logro es más tuyo que mío.

Finalmente dar gracias a la vida por todo lo que me ha tocado vivir. Sin lugar a dudas soy muy afortunado.

"LA FAMILIA ES EL MEJOR REGALO DE LA NATURALEZA"



*Dedico este estudio a mi madre, padre, tata y abuelita.
Sin su apoyo, confianza y amor jamás podría haber logrado esto.*

Resumen

La flotación es sin duda uno de los procesos más importantes y críticos dentro de la economía del procesamiento de minerales de cobre, es por esto la importancia del estudio de los principales fenómenos ocurridos en él. Existe evidencia científica de que la vasta presencia de filosilicatos en el proceso son causantes de la disminución de recuperación del mineral de cobre hasta casi en 10%. Se estima que los filosilicatos interactúan con el mineral de cobre mediante fuerzas electrostáticas, provocando un fenómeno llamado "slime coating" y debido a la inherente naturaleza electroquímica de la flotación de sulfuros de cobre, hacen que sea imprescindible su estudio mediante métodos electroquímicos.

El objetivo general de este trabajo fue investigar el efecto de la presencia de la arcilla caolinita sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita mediante la técnica electroquímica de voltametría lineal en condiciones de flotación del mineral. Para esto se trabajó en presencia del colector PAX (Amil xantato de potasio) utilizando un electrodo compuesto de calcopirita y adicionando caolinita al sistema a diferentes valores de pH y distintos medios acuosos, como lo fueron agua destilada, agua de mar y agua destilada en presencia de los principales iones presentes en el agua de mar (K^+ , Mg^{+2} , Na^+ y Ca^{+2}).

Las pruebas realizadas revelan que la presencia de caolinita produce polarización y despolarización de la calcopirita, ya sea en agua destilada, agua de mar y agua destilada en presencia de los principales iones presentes en agua de mar.

La adhesión sobre un mineral inevitablemente conduce en un cambio en la carga superficial. Asociando esto a que la polarización y despolarización de la calcopirita indican cambios en su superficie, se podría concluir que la arcilla se adhiere sobre la calcopirita, verificando el fenómeno conocido como "slime coating".

También se observó que de los principales iones presentes en el agua de mar, los iones que produjeron mayor incidencia fueron el calcio (Ca^{+2}) y el sodio (Na^+). El ión magnesio (Mg^{+2}) afecta en menor medida, mientras que el ion potasio (K^+) es el que menos incide en el comportamiento electroquímico del mineral. En general, la presencia de los iones produce despolarización del mismo.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Objetivos.	2
1.1.1 Objetivo general.	2
1.1.2 Objetivos específicos.	2
2. Antecedentes teóricos	3
2.1 Calcopirita	3
2.2 Caolinita	8
2.3 Colectores tipo xantato	12
2.4 Interacción entre el xantato y la calcopirita.	13
2.5 Efecto slime coating	17
3. Desarrollo experimental	19
3.1. Muestras y reactivos	19
3.2 Equipos y procedimiento	20
3.2.1. Preparación electrodo de trabajo	20
3.2.2. Voltametrías lineales	21
3.2.3. Medición del área del electrodo de trabajo	22
3.3. Parámetros y procedimiento de cada prueba	22
4. Resultados y discusiones	26
4.1. Definición de región de estudio.	26
4.2. Comportamiento electroquímico de la calcopirita a diferentes pH.	26
4.3. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua destilada y en presencia de caolinita a diferentes pH.	28
4.4. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua de mar en presencia de caolinita a diferentes pH.	31
4.5. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua destilada en presencia de caolinita y diferentes iones.	34
4.6. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua destilada con y sin presencia de colector.	38
4.7. Análisis a un potencial fijo.	41
4.8. Comportamiento del potencial de equilibrio.	45
5. Conclusiones y recomendaciones.	51
5.1 Conclusiones.	51

5.2 Recomendaciones.	52
6. Bibliografía	53
7. Anexos	55



Índice de figuras

Figura 1. Medición potencial zeta calcopirita (Mitchell et al., 2005).	3
Figura 2. Recuperación de calcopirita en función del potencial de pulpa.	4
Figura 3. Diagrama de Poubaix sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C	5
Figura 4. Diagrama de Poubaix sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C (L. Gutiérrez, 2015)	5
Figura 5. Efecto depresor de caolinita y montmorillonita en la recuperación de calcopirita en agua destilada (0.01 M NaCl); 25 ppm PAX, 7 ppm MIBC. (Cortés, C., 2016)	6
Figura 6. Efecto depresor de caolinita y montmorillonita en la recuperación de calcopirita en agua de mar; 25 ppm PAX, 7 ppm MIBC. (Cortés, C., 2016)	7
Figura 7. Efecto depresor de caolinita en la recuperación de calcopirita en soluciones que contienen 10,700 ppm Na^+ ; 400 ppm K^+ ; 400 ppm Ca^{2+} ; 1,300 ppm de Mg^{2+} ; 25 ppm de PAX, 7 ppm MIBC. (Cortés, C., 2016)	7
Figura 8. Esquema de la estructura cristalina Caolinita. (Larsen, 2009).	9
Figura 9. Potencial superficial cara de sílice y borde de alúmina de caolinita (Gutpa y Miller, 2010).	10
Figura 10. Potencial zeta de calcopirita (●), caolinita (▪), y suspensión de calcopirita/caolinita (10% (Δ) y 30% ($\diamond$) caolinita). (Farrokhpay, Saeed; Ndlovu, Bulelwa, 2013)	10
Figura 11. Potencial zeta de calcopirita (●), montmorillonita (▪), y suspensión de calcopirita/montmorillonita (10% (Δ) y 30% ($\diamond$) montmorillonita). (Farrokhpay, Saeed; Ndlovu, Bulelwa, 2013)	11
Figura 12. Potencial zeta de calcopirita (●), muscovita (▪), y suspensión de calcopirita/muscovita (10% (Δ) y 30% ($\diamond$) muscovita). (Farrokhpay, Saeed; Ndlovu, Bulelwa, 2013)	11
Figura 13. Adhesión del colector a la superficie del mineral. (Yianatos, 2005)	12
Figura 14. Xantato isopropílico de sodio. (Yianatos, 2005)	13
Figura 15. Adsorción física del xantato en sulfuros metálicos. (L. Gutierrez, 2015)	13
Figura 16. Adsorción química del xantato en sulfuros metálicos. (L. Gutierrez, 2015)	14

<i>Figura 17. Oxidación del xantato con formación de dixantógeno. (L. Gutierrez, 2015)</i>	15
<i>Figura 18. Ilustración del efecto slime coating. (Cortés, C., 2016)</i>	17
<i>Figura 19. Muestras de calcopirita.</i>	19
<i>Figura 20. Electrodo de calcopirita.</i>	20
<i>Figura 21. Voltalab 32 Potenciostato DEA332 33V/2A.</i>	21
<i>Figura 22. Medición del área de la superficie de calcopirita (Prueba pH 9, agua de mar, PAX, arcilla)</i>	22
<i>Figura 23. Curvas de polarización del comportamiento electroquímico de la calcopirita pura a distintos pH en agua destilada 0.01 M NaCl.</i>	26
<i>Figura 24. Comportamiento electroquímico de CPY en presencia de caolinita, agua destilada 0.01 M NaCl.</i>	27
<i>Figura 25. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=7; 7,5 ppm PAX.</i>	29
<i>Figura 26. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=8; 7,5 ppm PAX.</i>	29
<i>Figura 27. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=9; 7,5 ppm PAX.</i>	30
<i>Figura 28. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=10; 7,5 ppm PAX.</i>	30
<i>Figura 29. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH=7,9 (agua de mar); 7,5 ppm PAX.</i>	32
<i>Figura 30. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH= 8; 7,5 ppm PAX.</i>	32
<i>Figura 31. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH=9; 7,5 ppm PAX.</i>	33
<i>Figura 32. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH=10; 7,5 ppm PAX.</i>	33
<i>Figura 33. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH= 7,9 (agua de mar); 7,5 ppm PAX.</i>	34
<i>Figura 34. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 400 ppm K⁺; 7,5 ppm PAX; pH 7 y 10.</i>	36
<i>Figura 35. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 1300 ppm Mg²⁺; 7,5 ppm PAX; pH 7 y 10.</i>	37

<i>Figura 36. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 10700 ppm Na⁺; 7,5 ppm PAX; pH 7 y 10.</i>	37
<i>Figura 37. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 400 ppm Ca²⁺; 7,5 ppm PAX; pH=7 y 10.</i>	38
<i>Figura 38. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=7.</i>	39
<i>Figura 39. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=8.</i>	39
<i>Figura 40. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=9.</i>	40
<i>Figura 41. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=10.</i>	40
<i>Figura 42. Comportamiento del electrodo con y sin arcilla a potencial fijo en agua destilada 0.01 M NaCl.</i>	41
<i>Figura 43. Comportamiento del electrodo con y sin caolinita a potencial fijo en agua de mar.</i>	41
<i>Figura 44. Comportamiento del electrodo en presencia de los principales iones presentes en agua de mar sin presencia de caolinita.</i>	42
<i>Figura 45. Comportamiento del electrodo en presencia de los principales iones presentes en agua de mar con presencia de caolinita.</i>	43
<i>Figura 46. Comportamiento del electrodo en presencia del ion potasio con y sin caolinita.</i>	43
<i>Figura 47. Comportamiento del electrodo en presencia del ion magnesio con y sin caolinita.</i>	44
<i>Figura 48. Comportamiento del electrodo en presencia del ion sodio con y sin caolinita.</i>	44
<i>Figura 49. Comportamiento del electrodo en presencia del ion calcio con y sin caolinita.</i>	45
<i>Figura 50. Comportamiento del electrodo con y sin presencia de PAX.</i>	45
<i>Figura 51. Comportamiento del potencial de equilibrio en agua destilada 0.01 M NaCl.</i>	46
<i>Figura 52. Comportamiento del potencial de equilibrio en agua de mar.</i>	46

<i>Figura 53. Efecto de los principales iones presentes en agua de mar sobre el potencial de equilibrio.</i>	47
<i>Figura 54. Efecto de los principales iones presentes en agua de mar sobre el potencial de equilibrio en presencia de caolinita.</i>	47
<i>Figura 55. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion potasio, con y sin presencia de caolinita.</i>	48
<i>Figura 56. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion magnesio, con y sin presencia de caolinita.</i>	48
<i>Figura 57. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion sodio, con y sin presencia de caolinita.</i>	49
<i>Figura 58. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion calcio, con y sin presencia de caolinita.</i>	49
<i>Figura 59. Comportamiento del potencial de equilibrio con y sin presencia de PAX.</i>	50



Índice de tablas

<i>Tabla 1. Análisis mineralógico DRX caolinita.</i>	19
<i>Tabla 2. Comparación entre la concentración de iones en agua de mar y la concentración real utilizada.</i>	20
<i>Tabla 3. Tiempos de acondicionamiento de pruebas en agua destilada 0.01 NaCl y agua de mar, sin arcilla.</i>	23
<i>Tabla 4. Tiempos de acondicionamiento de pruebas en agua destilada 0.01 NaCl y agua de mar, con arcilla.</i>	23
<i>Tabla 5. Tiempo de acondicionamiento para las pruebas en presencia de iones sin arcilla.</i>	24
<i>Tabla 6. Tiempo de acondicionamiento para las pruebas en presencia de iones con arcilla.</i>	24
<i>Tabla 7. Resumen de las condiciones en las experiencias en agua destilada, agua de mar y en presencia de iones.</i>	25



Nomenclatura

CPY: Calcopirita.

Kln: Caolinita.

AM: Agua de mar.

t: Tonelada métrica.

mV: Milivoltios.

mL: Mililitros.

ms: Milisegundos.

M: Molaridad.

ppm: Partes por millón (mg por litro de solución)



1. Introducción

Con el paso del tiempo la industria minera se vuelve más compleja en cuanto a leyes de mineral, mineralogía y costos. El agotamiento de los recursos mineros ha provocado que la explotación de menas de baja ley con altos contenidos de ganga incremente, aumentando así los problemas asociados. En Chile esto se hace cada vez más latente. Producto del alto dinamismo en el precio del cobre donde en los últimos años se han observado disminuciones a valores cercanos a los 2,0 US\$/lb promedio mensual (Estadísticas, COCHILCO), es que se hace primordial la búsqueda de optimización y mejoras en las etapas del circuito de minerales, de modo que las bajas en el precio afecten en menor medida la economía del proceso.

Dentro de la ganga presente en yacimientos calcopiríticos, las especies más abundantes son los filosilicatos. Su naturaleza blanda conduce a producir altos niveles de partículas finas y ultra-finas durante la etapa de molienda y posteriormente en los procesos de flotación. Este estudio se focaliza en el proceso de flotación, pero desde un punto de vista electroquímico. Principalmente en el efecto negativo que tiene la caolinita en él. Se han propuesto varios mecanismos para explicar el efecto nocivo de estas especies, en particular en la reología de la pulpa y el fenómeno conocido como "slime coating" o recubrimiento hidrofílico. Existe evidencia de que la presencia creciente de caolinita en la pulpa de flotación tiene un fuerte efecto en la reología de la pulpa, aumentando su viscosidad y reduciendo la probabilidad de colisión de partículas/burbujas a través de la amortiguación de la turbulencia. También, se ha reportado que la caolinita tiene un efecto de recubrimiento hidrofílico o "slime coating" sobre la superficie de la calcopirita mediante interacciones electroestáticas, impidiendo el completo efecto del colector. (E. Forbes, K.J. Davey, L. Smith, 2014)

El principal mecanismo que se propone en este estudio para explicar el efecto perjudicial de los filosilicatos en la flotación es el recubrimiento hidrofílico (slime coating) sobre la superficie del mineral.

1.1 Objetivos.

1.1.1 Objetivo general.

El objetivo general de éste trabajo fue investigar el efecto electroquímico de la presencia de la arcilla caolinita en pruebas de voltametría lineal en condiciones de flotación de calcopirita de alta pureza en agua destilada, agua de mar y agua destilada en presencia de iones a distintos pH, utilizando PAX (Amil xantato de potasio) como colector.

1.1.2 Objetivos específicos.

- Evaluar mediante pruebas de voltametría lineal de electrodo fijo el efecto de la presencia de caolinita en la oxidación de calcopirita en agua destilada, agua de mar y principales iones presentes en el agua de mar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), a diferentes valores de pH.
- Evaluar mediante pruebas de voltametría lineal de electrodo fijo el efecto de la presencia de amil xantato de potasio (PAX) en la oxidación de calcopirita en agua destilada a diferentes valores de pH.
- Evaluar mediante pruebas de voltametría lineal de electrodo fijo el efecto de la presencia de los diferentes iones presentes en el agua de mar en la oxidación de calcopirita en agua destilada a diferentes valores de pH.
- Evaluar mediante pruebas de voltametría lineal de electrodo fijo el efecto de la presencia de los diferentes iones presentes en el agua de mar en conjunto con la caolinita en la oxidación de calcopirita en agua destilada a diferentes valores de pH.
- Verificar el fenómeno conocido como "slime coating" mediante voltametría lineal de electrodo fijo en agua destilada, agua de mar y principales iones presentes en el agua de mar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), a diferentes valores de pH.

2. Antecedentes teóricos

2.1 Calcopirita

La calcopirita es uno de los minerales más importantes en la producción de cobre de Chile y el mundo. En la mayoría de los depósitos de sulfuros de cobre, la calcopirita es el principal mineral de cobre y en algunos casos se presenta junto a bornita y covelina. Su fórmula química es CuFeS_2 con una composición elemental de 34.6% Cu, 30.5% Fe y 34.9% S, presenta una dureza entre 3-4 (escala de Mohs) y una densidad de 4.2 g/cm^3 . La calcopirita exhibe buena flotación a pH alcalino, es resistente a la oxidación y no se depresa en presencia de cal. Si se oxida leve o parcialmente, se modifica su superficie y adquiere una flotabilidad inherente. En cualquier flotación colectiva donde hay calcopirita, ésta se flota primero. (Castro, 2012).

En este estudio es de nuestro principal interés el conocimiento de la carga superficial del mineral. Esta se mide mediante el denominado “potencial zeta” que es una estimación de la carga superficial de la partícula entregando la carga cercana al plano superficial. La Figura 1 muestra la curva de potencial zeta de calcopirita pura, en donde se puede observar que en el rango ácido ($\text{pH} < 5.5$) presenta un potencial zeta positivo, por el contrario para un $\text{pH} > 5.5$ presenta un potencial zeta negativo permanente (Mitchell et al., 2005).

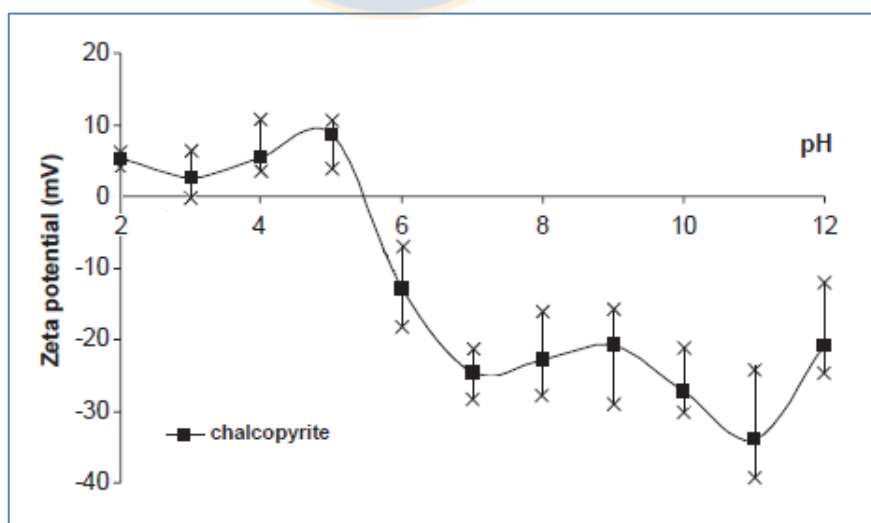


Figura 1. Medición potencial zeta calcopirita (Mitchell et al., 2005).

También es importante destacar que dentro del proceso de flotación se ha podido corroborar que la recuperación de calcopirita es función del potencial redox de la pulpa. Esto es porque la flotación de calcopirita se atribuye a la formación de dixantógeno y es por ello que al aumentar el potencial se produce una mayor generación de dixantógeno y más recuperación. A potenciales más altos se produce un exceso de iones cúpricos en solución producto de la disolución de la calcopirita, lo que consumiría el colector y disminuiría la recuperación tal como se muestra en la Figura 2. Esto provoca la existencia de un rango óptimo de potencial redox (L. Gutiérrez, 2015)

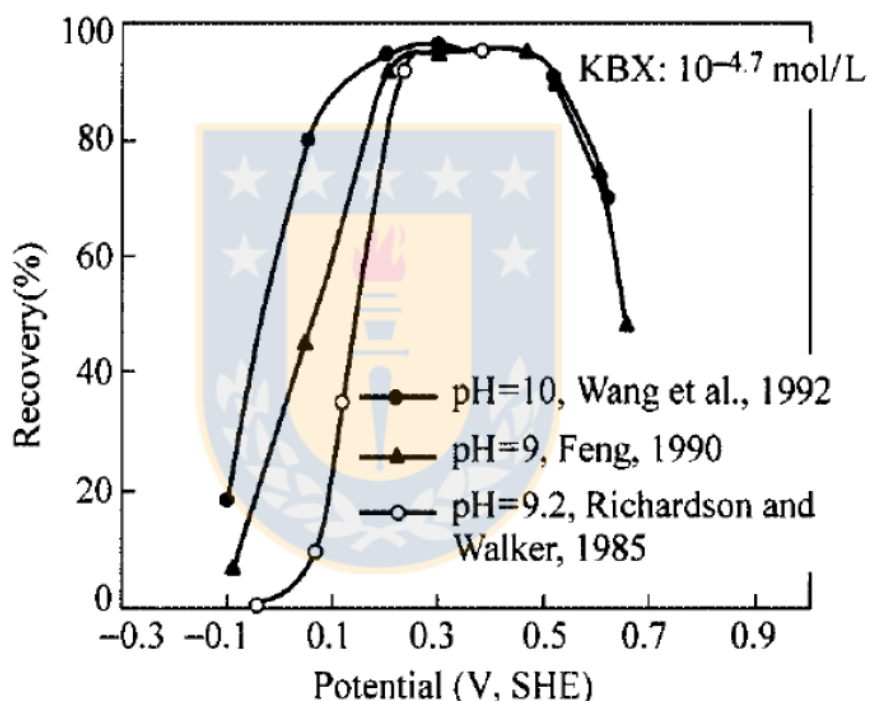


Figura 2. Recuperación de calcopirita en función del potencial de pulpa.

Este fenómeno se puede dilucidar de mejor manera en el diagrama de Pourbaix (Figura 3) donde se ve claramente que a potenciales mayores que 0,5 V el campo de estabilidad que predomina es de los iones cúpricos en solución.

La Figura 3 y Figura 4 corresponden a los diagramas de Pourbaix del sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Los puntos graficados en la Figura 4 corresponden a los límites inferior y superior de flotación sin colector reportados por Sun (1990), Feng (1989) y Trahar (1984).

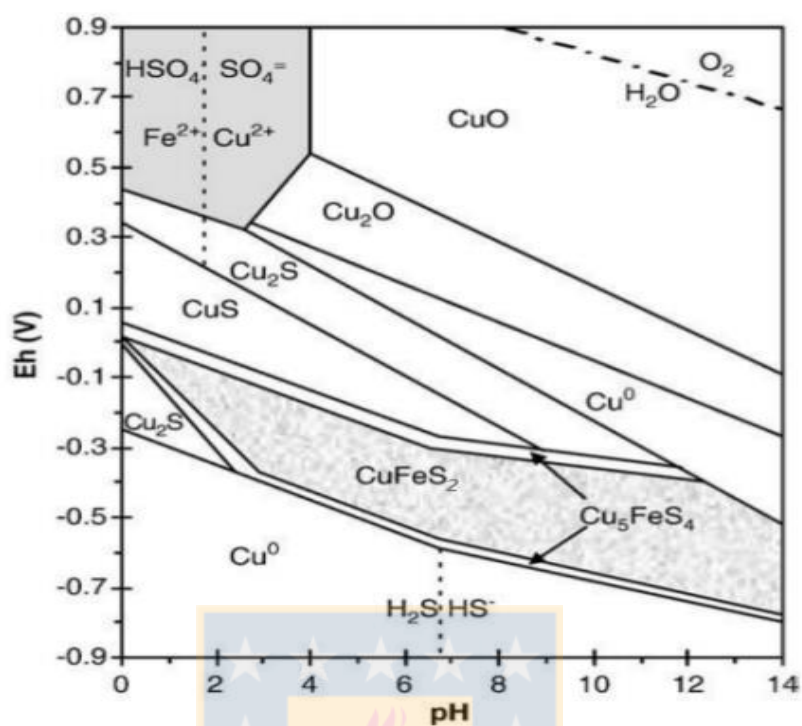


Figura 3. Diagrama de Pourbaix sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C
(Córdoba et al., 2008a).

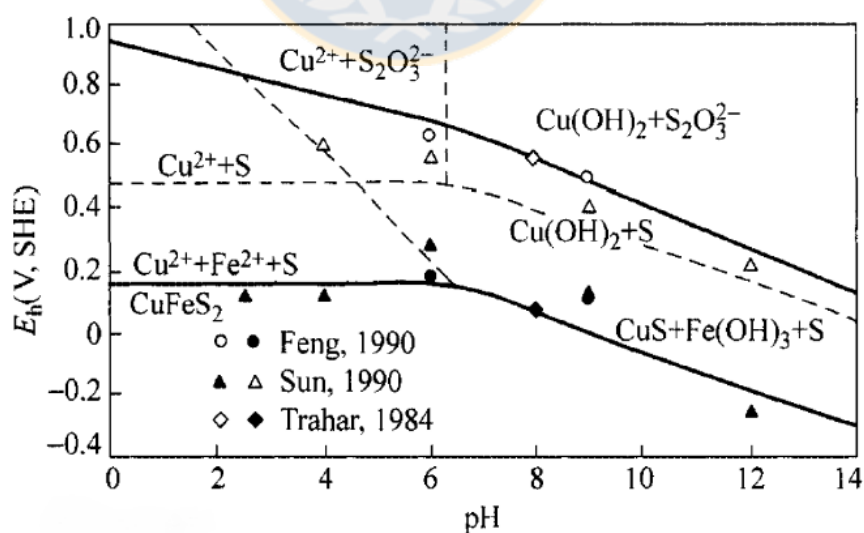


Figura 4. Diagrama de Pourbaix sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C (L. Gutiérrez, 2015)

La recuperación del mineral también puede ser afectada por otros factores como lo son la presencia de distintas especies en la suspensión de flotación. Para este estudio es de principal interés el efecto que produce la presencia de caolinita en la solución. La Figura 5 nos muestra el efecto que produce la caolinita y la montmorillonita en la recuperación de calcopirita en pruebas de micro flotación en agua destilada (0.01 M NaCl) en presencia de Amil xantato de potasio (PAX) y Metil isobutil carbonil (MIBC) como colector y espumante respectivamente.

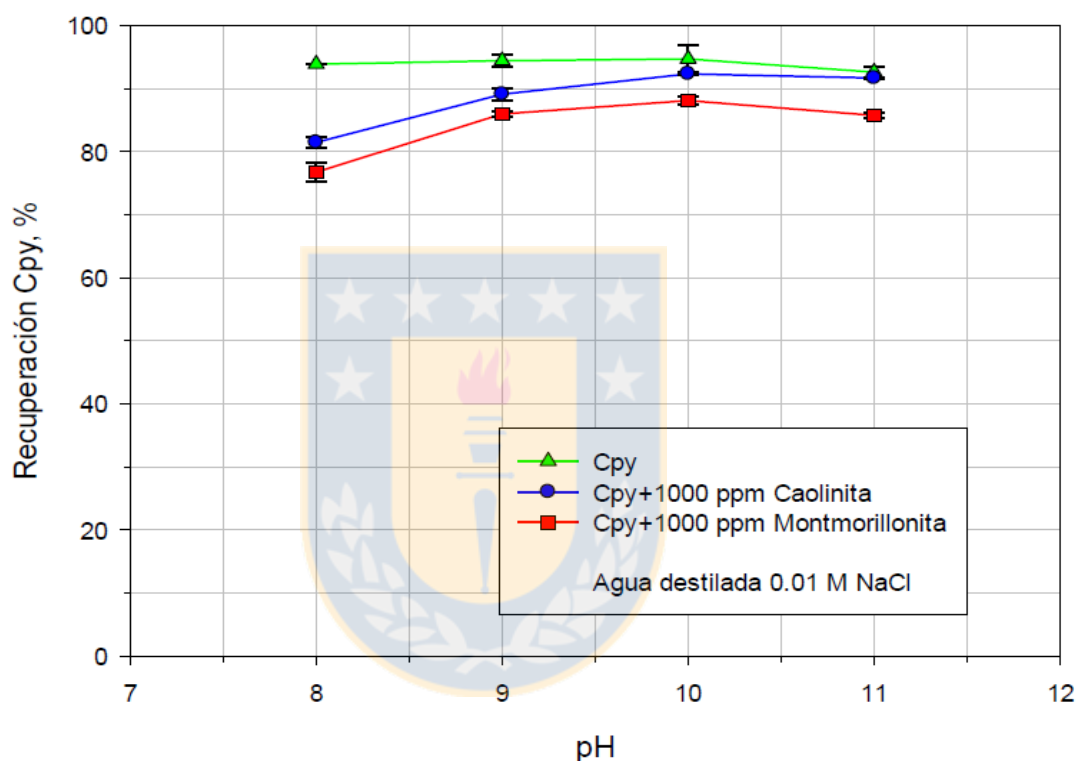


Figura 5. Efecto depresor de caolinita y montmorillonita en la recuperación de calcopirita en agua destilada (0.01 M NaCl); 25 ppm PAX, 7 ppm MIBC.

(Cortés, C., 2016)

En la Figura 6 y Figura 7 se aprecia el efecto de la caolinita sobre la recuperación de calcopirita en experiencias realizadas en agua de mar y agua destilada en presencia de iones, respectivamente. Se destaca que en las tres situaciones expuestas, figurasFigura 4, Figura 6 y Figura 7 la recuperación disminuye en presencia de caolinita y otras especies. Si bien el efecto en la recuperación es mayor en presencia de montmorillonita este estudio se focalizará en la presencia de caolinita.

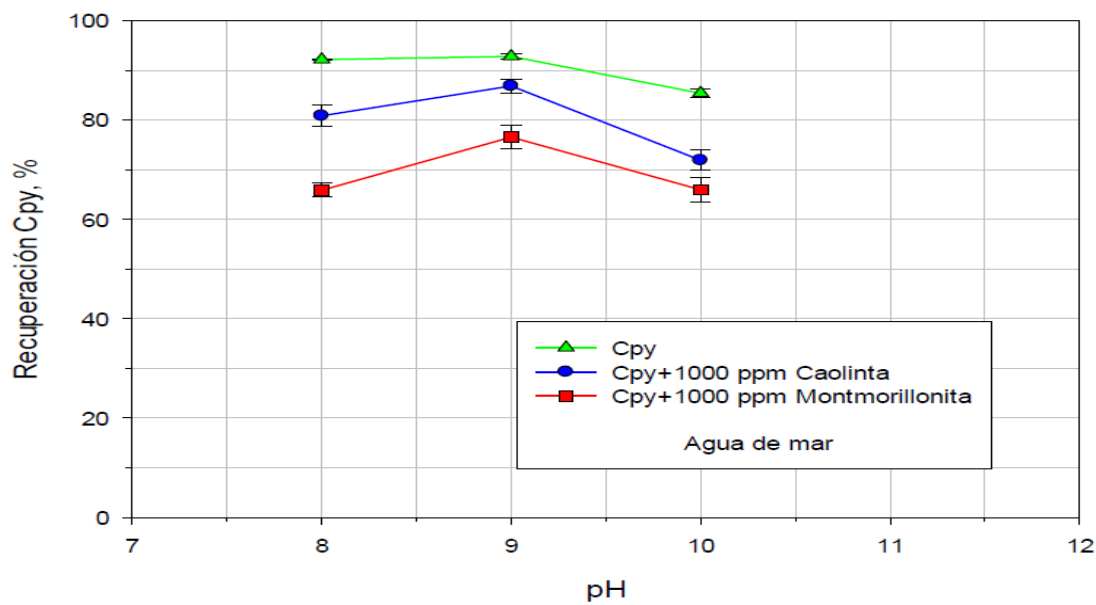


Figura 6. Efecto depresor de caolinita y montmorillonita en la recuperación de calcopirita en agua de mar; 25 ppm PAX, 7 ppm MIBC. (Cortés, C., 2016)

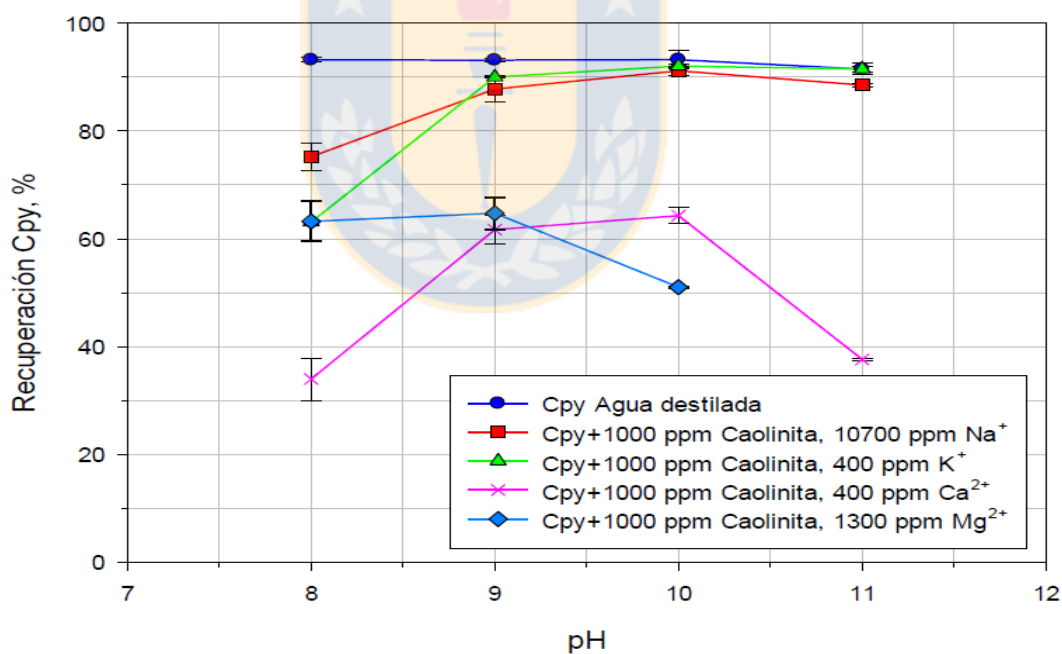


Figura 7. Efecto depresor de caolinita en la recuperación de calcopirita en soluciones que contienen 10,700 ppm Na⁺; 400 ppm K⁺; 400 ppm Ca²⁺; 1,300 ppm de Mg²⁺; 25 ppm de PAX, 7 ppm MIBC. (Cortés, C., 2016)

2.2 Caolinita

Los filosilicatos son una subclase de los silicatos y son minerales muy abundantes en la corteza terrestre, siendo constituyentes de numerosos tipos de rocas. Se clasifican en cuatro grupos: grupo de la serpentina, grupo de minerales de arcilla, grupos de las micas, y grupo de la clorita (Klein y Hurlbut, 1993). El grupo de las arcillas son las especies más comunes en minerales de cobre, níquel, oro, hierro, uranio, carbón y se presentan como partículas ultra finas, afectando de manera directa varias etapas del procesamiento de minerales. La caolinita pertenece al grupo de las arcillas, siendo esta una de las más comunes.

Las arcillas presentan una estructura constituida por dos capas: una capa tetraédrica "T" compuesta por cuatro átomos de oxígeno que están dispuestos simétricamente en torno a un átomo de silicio y una capa octaédrica "O" compuesta por un catión central unido a seis grupos hidroxilo. Las variaciones de configuración entre las capas resultan estructuras similares, pero con diferentes propiedades físicas y químicas (Ndlovu et al., 2013).

Es importante destacar ciertas características presentes en las partículas de arcilla, como lo son, forma altamente anisotrópica e irregular, diferentes tipos de cargas eléctricas (permanentes sobre las caras y dependientes del pH), diferentes modos de agregación, heterogeneidad de la carga eléctrica, capacidad de intercambio catiónico y deslaminación pronunciada (Lagaly y Ziesmer, 2003).

La caolinita se puede clasificar como una arcilla 1:1, puesto que en su estructura cristalina se distinguen dos capas (T-O). Una capa de tetraedros situando al átomo de silicio en el centro y en los vértices los átomos de oxígeno y otra capa formada por octaedros con un átomo de aluminio en el centro y grupos hidroxilos en los vértices con dos átomos de oxígeno compartidos (Figura 8). Posee una estructura cristalina ordenada y fuertes enlaces de hidrógeno que inducen bajos niveles de sustitución isomórfica e hinchamiento (Larsen, 2009).

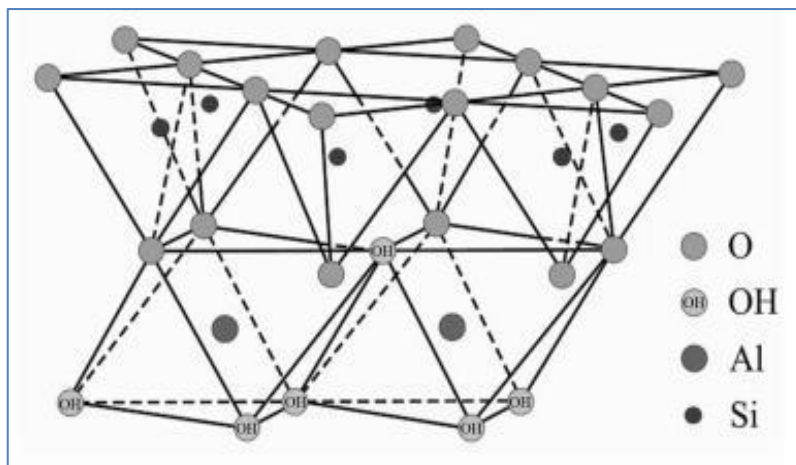


Figura 8. Esquema de la estructura cristalina Caolinita. (Larsen, 2009).

Durante el proceso de fractura se exponen dos superficies con diferentes comportamientos, la superficie de cara asociada a sílice y la superficie de borde asociada a alúmina.

En las recientes investigaciones realizadas por Gutpa y Miller se comparan los reportes entregados por Kosmulski en 2001 sobre la carga que poseen las superficies de sílice y alúmina con las mediciones realizadas por ellos. Se reportó que las dos superficies de caolinita pueden tener una carga positiva o negativa dependiendo del pH. Las mediciones de fuerzas coloidales revelan que la cara tetraédrica de sílice de la caolinita tiene carga negativa a $\text{pH} > 4$, mientras que la cara octaédrica de alúmina de la caolinita tiene carga positiva a $\text{pH} < 6$ y carga negativa a $\text{pH} > 8$. Tales mediciones no han sido reportadas previamente y los resultados sugieren que el punto isoelectrico de la cara tetraédrica de sílice es para $\text{pH} < 4$ y que el punto isoelectrico de la cara octaédrica de alúmina se encuentra entre $\text{pH} 6$ y 8 . En la Figura 9 se muestra los resultados de las mediciones de potencial superficial de las caras de caolinita (Gutpa y Miller, 2010).

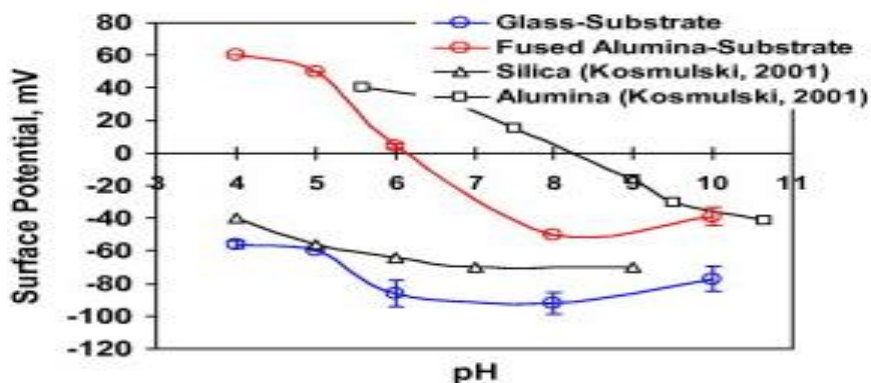


Figura 9. Potencial superficial cara de sílice y borde de alúmina de caolinita (Gutpa y Miller, 2010).

Otro factor sumamente importante es conocer como incide la caolinita en el potencial zeta de la calcopirita. Estudios recientes realizados por Farrokhpay Saeed y Ndlovu Bulelwa, donde estudiaron el efecto de varios filosilicatos sobre la calcopirita, reportaron que el efecto de la caolinita y la mormorillonita sobre la carga superficial de la calcopirita no es tan notorio y la carga superficial se acerca mucho a la medición realizada con calcopirita pura (Figura 10 y Figura 11). No obstante para otros filosilicatos, como la muscovita, el efecto sobre la carga superficial de la calcopirita fue mayor acercándolo al comportamiento de la muscovita pura (Figura 12).

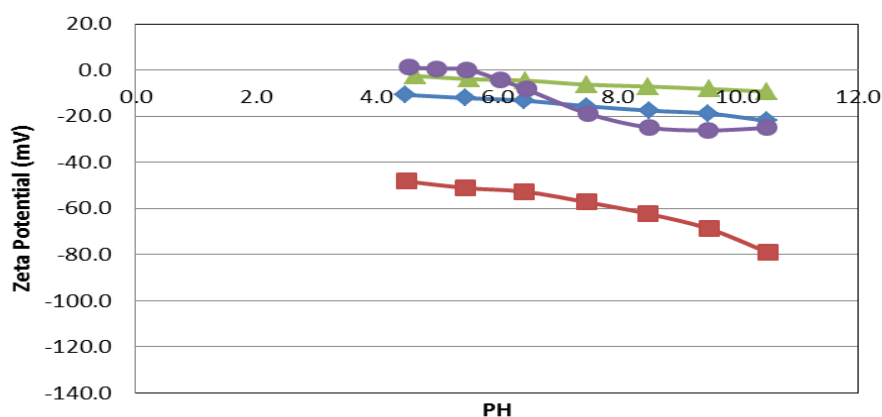


Figura 10. Potencial zeta de calcopirita (●), caolinita (■), y suspensión de calcopirita/caolinita (10% (▲) y 30% (◆) caolinita). (Farrokhpay, Saeed; Ndlovu, Bulelwa, 2013)

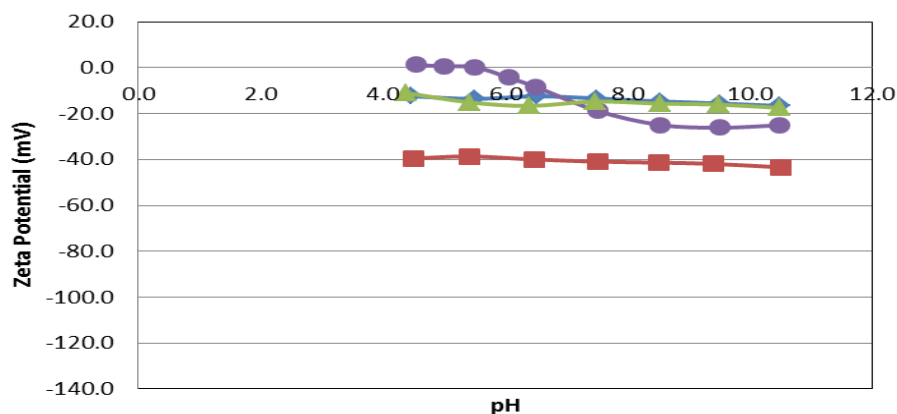


Figura 11. Potencial zeta de calcopirita (•), montmorillonita (▪), y suspensión de calcopirita/montmorillonita (10% (▲) y 30% (◆) montmorillonita).

(Farrokhpay, Saeed; Ndlovu, Bulelwa, 2013)

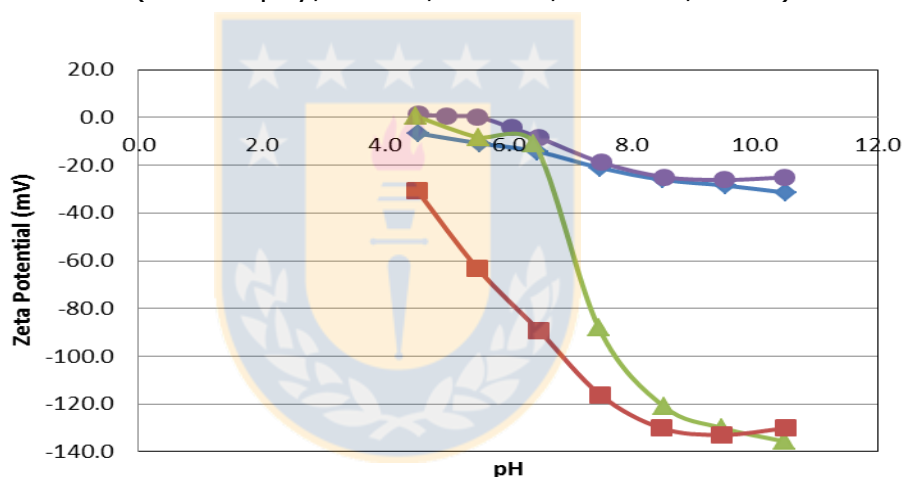


Figura 12. Potencial zeta de calcopirita (•), muscovita (▪), y suspensión de calcopirita/muscovita (10% (▲) y 30% (◆) muscovita).

(Farrokhpay, Saeed; Ndlovu, Bulelwa, 2013)

Comparando el efecto electroquímico producido por los filosilicatos sobre la calcopirita con los resultados obtenidos de las pruebas de flotación podemos notar que aunque es muy bajo el efecto que producen la montmorillonita y la caolinita sobre la carga superficial de la calcopirita, el efecto que tienen en la recuperación del mineral es notorio, por lo que se podría intuir que el mínimo cambio en la carga superficial afecta la interacción mineral-colector.

2.3 Colectores tipo xantato

Los colectores son sustancias orgánicas cuyo anión o catión tiene una estructura integrada por una parte polar y otra apolar. La parte polar del ión se adsorbe en la superficie del mineral (Figura 13). Por otra parte, la parte apolar, constituida por una cadena de hidrocarburos, queda orientada hacia la fase acuosa, dando el carácter hidrófobo al mineral. (Yianatos, 2005).

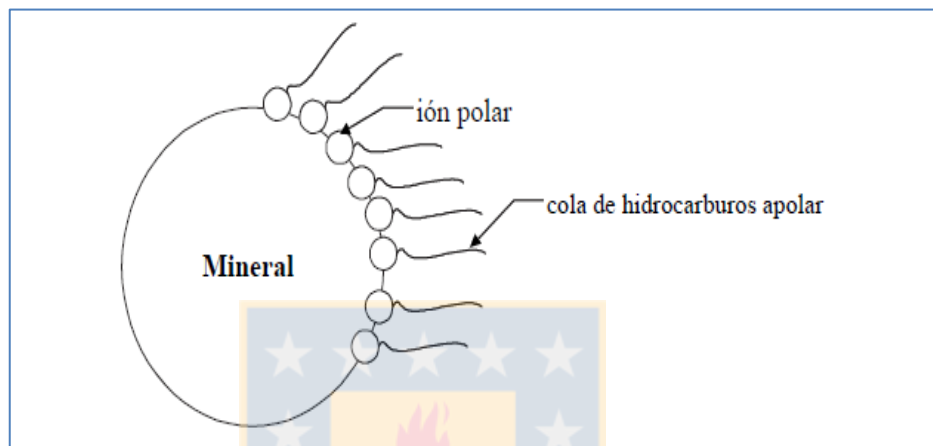


Figura 13. Adhesión del colector a la superficie del mineral. (Yianatos, 2005)

Se pueden distinguir dos tipos de colectores, dependiendo de la carga de este: catiónicos y aniónicos. El tipo de colector a utilizar en flotación depende del pH de trabajo en los equipos y, por lo tanto, del potencial zeta.

Los Xantatos se clasifican como colectores aniónicos y se caracterizan porque su parte polar posee una carga negativa la cual se adsorbe a una superficie con carga positiva. Estos son reactivos derivados del ácido xántico el cual se disocia para formar el anión xantato. Este tipo de colector es muy inestable a valores de pH bajos, por lo cual no se usan en medio ácido. También es importante destacar que sólo los xantatos de metales alcalinos (Na, K, Li, etc) son solubles en agua, siendo este tipo de reactivos los que se usan en la industria, especialmente xantatos de potasio y sodio. En la Figura 14 se ilustra el xantato isopropílico de sodio. (L. Gutiérrez, 2015)

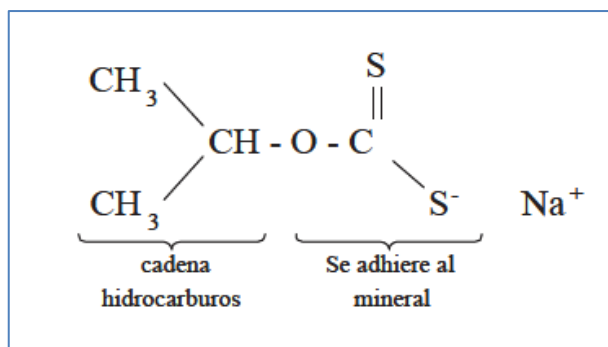


Figura 14. Xantato isopropílico de sodio. (Yianatos, 2005)

2.4 Interacción entre el xantato y la calcopirita.

Para este estudio es fundamental entender la forma en que interactúa el colector (xantato) con el mineral de estudio (CPY).

En la interacción del xantato y los sulfuros metálicos se postulan tres mecanismos de interacción, los cuales intentan dilucidar los fenómenos que ocurren de forma superficial. Estos mecanismos son adsorción física, adsorción química y oxidación del xantato.

➤ Adsorción física

Hay evidencia que señala que en ausencia de oxígeno y a bajo potencial redox los xantatos se adsorben en forma física sobre las superficies de los sulfuros metálicos. Existen sitios cargados positivamente en los sulfuros metálicos que atraen a los xantatos cargados negativamente (Figura 15).

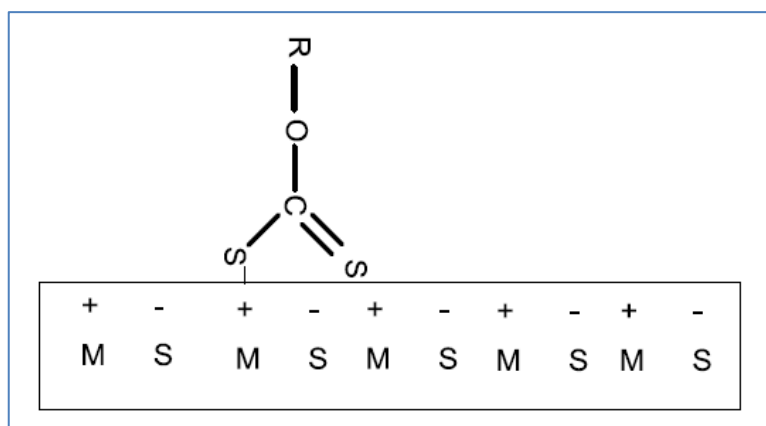


Figura 15. Adsorción física del xantato en sulfuros metálicos. (L. Gutierrez, 2015)

Si bien es cierto hay evidencia que avala este mecanismo, se ha demostrado que la adsorción física de xantatos de cadena corta (etilxantato) no induce hidrofobicidad suficiente para producir flotación.

➤ Adsorción química

Existen estudios que muestran que los sulfuros metálicos se oxidan en su superficie bajo condiciones levemente oxidantes, generando numerosos compuestos metálicos y sulfurados, cationes, óxidos metálicos, sulfatos, tiosulfatos, e incluso azufre elemental. La transferencia de electrones se produce en la superficie de los sulfuros (semiconductores).

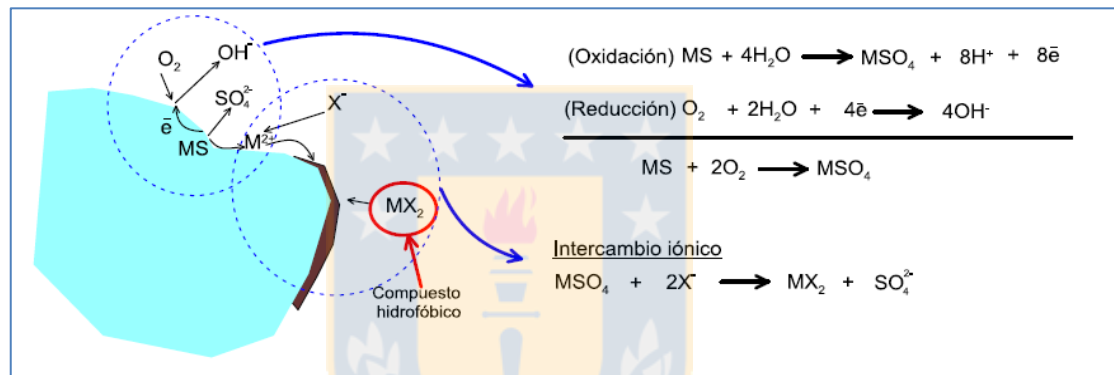
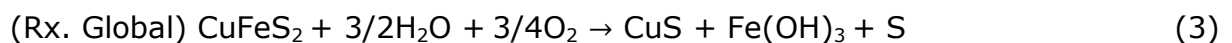
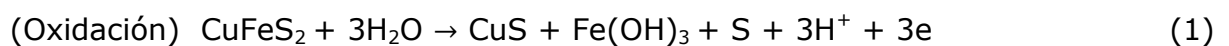


Figura 16. Adsorción química del xantato en sulfuros metálicos.
(L. Gutierrez, 2015)

Los xantatos reaccionan con los cationes metálicos generados formando precipitados que se adsorben en la superficie de las partículas de sulfuros, como se muestra en la Figura 16. Estos precipitados son hidrofóbicos, por lo cual se genera un recubrimiento colector. Estas reacciones requieren de la presencia de oxígeno.

Para el caso de la calcopirita, tenemos que las reacciones de oxidación y reducción estarán dadas por:



y luego el intercambio iónico está dado por:



➤ Oxidación del xantato

Dependiendo del potencial redox de la pulpa y de los potenciales superficiales de las partículas, el xantato se puede oxidar a dixantógeno (X_2). Este es un aceite insoluble de alta hidrofobicidad que se adsorbe sobre la superficie del mineral previamente cubierta con el compuesto xantato metálico (MX_2). En este caso la adsorción es producida por fuerzas de tipo hidrofóbico. La presencia del dixantógeno adsorbido en la superficie mejora considerablemente las propiedades hidrofóbicas de las partículas, aumentando su recuperación (Figura 17).

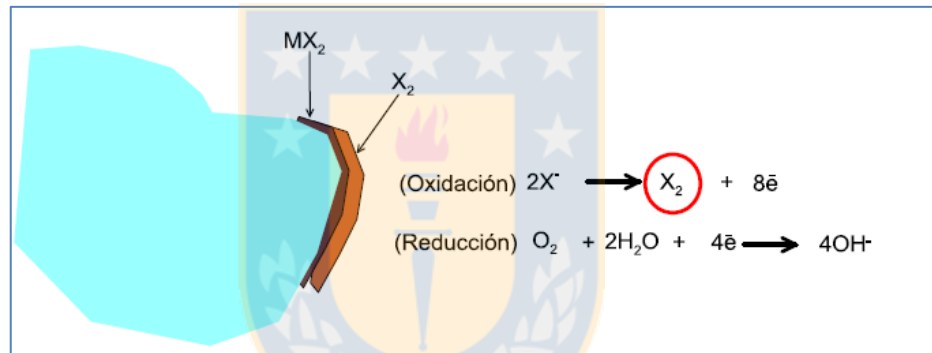


Figura 17. Oxidación del xantato con formación de dixantógeno.
(L. Gutierrez, 2015)

La reacción catódica en este caso corresponde a la reducción del oxígeno. La presencia de oxígeno es importante, ya que actúa como agente oxidante, sin embargo, esta debe ser controlada para no generar excesiva oxidación superficial de los minerales y pérdida de flotabilidad.

Si tenemos en cuenta que cuando una partícula mineral se dispersa en una solución acuosa, esta desarrolla un potencial a nivel superficial llamado potencial de reposo (E_r), y que la formación de dixantógeno es producto de una reacción de óxido-reducción a la cual se le puede asignar un potencial reversible (E_{rev}) el cual puede ser calculado dependiendo de la concentración de xantato existente

en la solución, se puede estimar si será favorable la formación de dixantógeno dentro del sistema.

Cuando el potencial de reposo de un mineral es mayor al potencial reversible del sistema xantato/dixantógeno a una determinada concentración de xantato, la formación de dixantógeno es favorable.

La oxidación del xantato está dada por la reacción (5), donde como se describe anteriormente, el ion xantato se oxida a dixantógeno. (Peng, Y., Zhao, S., (2011); Castro, S. (2012)).



$$e = e^{\circ} - 0.059 \bullet \log[X^{-}]$$

$$e = -0.158 - 0.059 \bullet \log[X^{-}], [X^{-}] = 2,47 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, e = 144 \text{ mV}.$$

Siendo 144 mV el potencial de oxidación del amil xantato de potasio para la concentración dada a 25°C.

Es importante destacar que la flotación de sulfuros de cobre es un proceso de naturaleza electroquímica donde las interacciones que se producen de manera superficial son mediante reacciones de óxido-reducción (REDOX). De ahí radica la importancia de abordar este proceso mediante métodos electroquímicos.

2.5 Efecto slime coating

El efecto slime coating consiste en que las partículas valiosas gruesas se recubren totalmente o parcialmente por una capa de arcillas hidrofílicas reduciendo la hidrofobicidad de la partícula valiosa e impidiendo la acción del colector (Figura 18).

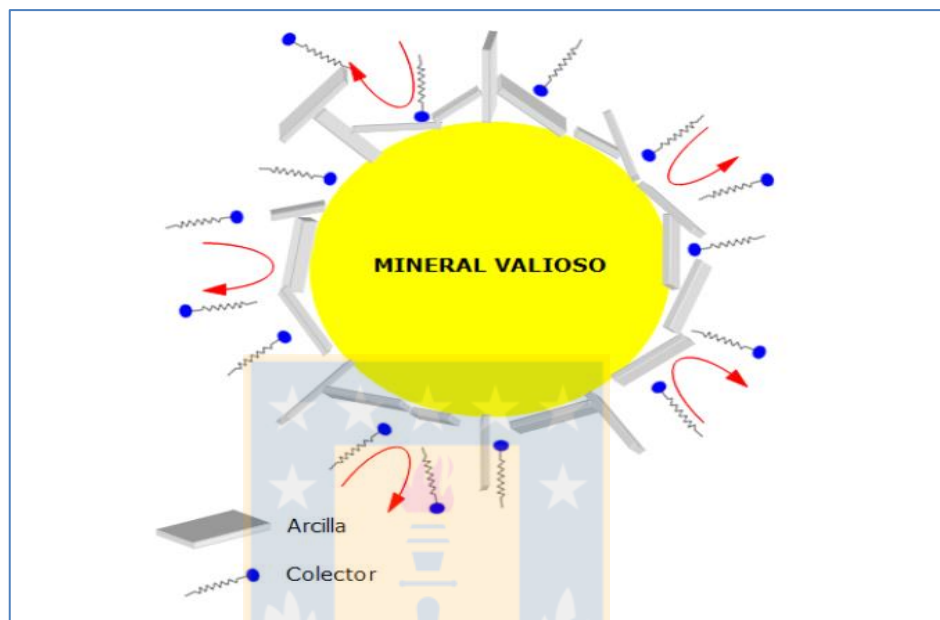
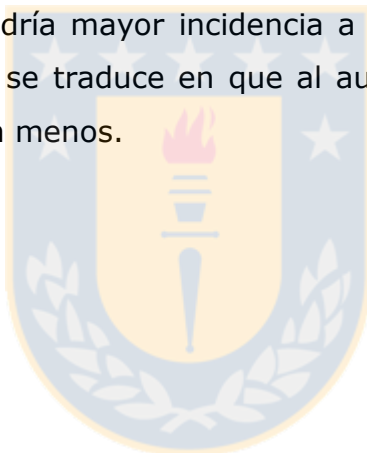


Figura 18. Ilustración del efecto slime coating. (Cortés, C., 2016)

Esto se produce principalmente por las fuerzas electrostáticas atractivas presentes entre las partículas de mineral valioso (CPY) y las de arcilla (Caolinita). Es por esto que el conocimiento de la carga superficial de las partículas toma vital importancia. La carga superficial de las partículas minerales es típicamente estimada usando mediciones de potencial zeta y para minerales como la calcopirita, estas mediciones presentan una descripción apropiada de su carga superficial, no así para las arcillas. Las arcillas presentan un comportamiento anisotrópico lo que significa que tiene planos de partícula claramente diferenciados. También se debe tener en cuenta la dependencia del pH, ya que, la carga superficial de la arcilla varía en conjunto con él jugando un rol fundamental en las interacciones de partículas valiosas y arcillas. (Farrokhpay, Saeed and Ndlovu, Bulelwa, 2013; Peng Y., Zhao S., 2011; Forbes E., Davey K., Smith L., 2014).

Es interesante ver como se relaciona el comportamiento que tiene el potencial zeta de la calcopirita, en presencia de la caolinita, con los resultados de recuperación que se da en la flotación del mineral. Como se detalló anteriormente, la presencia de la arcilla produce cambios en la carga superficial de la calcopirita dependiendo de la concentración en la que se encuentra. Para las concentraciones descritas en la Figura 10, se observa en ambas un aumento en la carga superficial del mineral en estudio. Correlacionando con los resultados de recuperación, se observa que a medida que aumentamos el pH la diferencia entre la recuperación de la flotación, con y sin arcilla, disminuye, es decir, la mayor diferencia se da a pH 8 y a medida que aumenta el pH la diferencia se hace menor hasta el punto de ser prácticamente iguales. A raíz de esto, se podría inferir que el aumento sobre la carga superficial del mineral provocado por la presencia de arcilla, tendría mayor incidencia a pH 8 disminuyendo su efecto al aumentar el pH, lo que se traduce en que al aumentar el pH los cambios en la carga superficial influyen menos.



3. Desarrollo experimental

3.1. Muestras y reactivos

La muestra de calcopirita de alta pureza utilizada para fabricar el electrodo fue proporcionada por Ward's Natural Science Establishment (Figura 19). Esta se fracturó de manera manual y se utilizó el trozo que tuvo la forma más regular, de modo de facilitar la fabricación.



Figura 19. Muestras de calcopirita.

La muestra de caolinita utilizada fue proporcionada por The Clay Minerals Society. El tamaño promedio de partícula fue 4.4 micrones, con un tamaño máximo de 21 micrones. La Tabla 1 muestra la composición de la caolinita.

Tabla 1. Análisis mineralógico DRX caolinita.

Muestra	Mineralogía DRX
Caolinita	96 % Caolinita, 3% Anatasa, 1% Otros

Los reactivos utilizados en el desarrollo de las pruebas fueron el colector Amil Xantato de Potasio (PAX) a una concentración de 7,5 ppm, como regulador de pH se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) diluido, agua destilada (solución de 0.01 M NaCl) y agua de mar procedente de la caleta Lengua, Hualpén.

Las sales utilizadas en las distintas experiencias fueron: NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En la Tabla 2 se puede observar una comparación entre la

concentración promedio de los iones presentes en el agua de mar y la concentración utilizada en las pruebas donde se evaluaron los iones.

Tabla 2. Comparación entre la concentración de iones en agua de mar y la concentración real utilizada.

Especie	Concentración en agua de mar (mg/L)	Concentración utilizada (mg/L)
Na ⁺	10,752	10,700
K ⁺	390	400
Ca ⁺²	416	400
Mg ⁺²	1,295	1,300

3.2 Equipos y procedimiento

3.2.1. Preparación electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo que se utilizó fue fabricado a partir de calcopirita de alta pureza (CuFeS_2) la cual fue trozada manualmente y montada junto a un tubo plástico mediante una masilla (poxipol), siendo la principal función del tubo evitar interferencias externas entre el alambre y la muestra de calcopirita. Luego se agregó dentro del tubo un alambre de cobre, se llenó con grafito para aumentar la conductividad y se aisló con otra cobertura de Poxipol. Este conjunto se introdujo sobre un molde con resina el cual se dejó secar por 24 horas.



Figura 20. Electrodo de calcopirita.

Finalmente con el electrodo ya montado se procedió a lijar y pulir hasta lograr obtener una superficie de acabado espejo. Este procedimiento se empleó en cada prueba de tal forma que cada vez se utilice una superficie diferente de calcopirita.

3.2.2. Voltametrías lineales

Para comprobar el efecto de la presencia de caolinita sobre la calcopirita se empleó la técnica de voltametría lineal que es un método en el que se mide la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial. En este caso el barrido comenzó desde -400 mV hasta 1600 mV en el sentido anódico con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Las pruebas de voltametría se llevaron a cabo en una celda de vidrio de 500 mL, instalada sobre una placa agitadora, la que mediante un campo magnético mantiene la pulpa agitada a 220 rpm. Como electrodo de trabajo se utilizó el electrodo de calcopirita, como electrodo de referencia se utilizó el de Ag/AgCl saturado con KCl (+ 201 mV respecto ENH) y como electrodo auxiliar se utilizó una placa de platino de 1 cm². Cabe destacar que todos los valores de potencial están referidos al electrodo de Ag/AgCl.

Estas pruebas se realizaron en el equipo Voltalab 32 Potenciostato DEA332 33V/2A (Figura 21). El procedimiento para las pruebas electroquímicas a nivel laboratorio comienza con la preparación de la pulpa en las condiciones de flotación y será detallado más adelante.



Figura 21. Voltalab 32 Potenciostato DEA332 33V/2A.

3.2.3. Medición del área del electrodo de trabajo

Luego de preparar el electrodo, como se mencionó anteriormente, es importante tener presente que la superficie que estuvo en contacto con la solución cambió prueba a prueba, por lo que se realizó una inspección de la superficie expuesta con lupa estereográfica junto al software Axiovision (ambos pertenecientes a Zeiss) de modo de medir el área para así corregir la densidad de corriente respuesta.

En la Figura 22 se puede apreciar la medición realizada a pH en agua de mar en presencia de colector y arcilla.

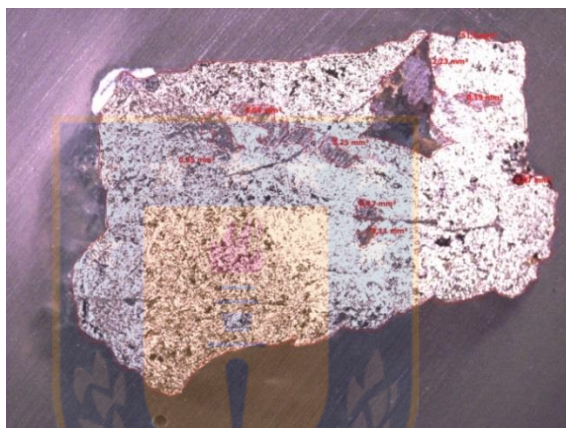


Figura 22. Medición del área de la superficie de calcopirita
(Prueba pH 9, agua de mar, PAX, arcilla)

3.3. Parámetros y procedimiento de cada prueba

Para analizar el efecto de la caolinita sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita se realizaron pruebas de voltametría lineal en condiciones similares a las que se flota el mineral. Para esto se realizaron pruebas con y sin arcilla en que estas últimas corresponden a la prueba patrón.

La única diferencia entre las pruebas con y sin arcilla es la dosificación de la misma, por lo que la preparación es igual para cada experiencia.

Las pruebas fueron realizadas en agua destilada 0.01 M NaCl, agua de mar y en presencia de los principales iones presentes en el agua mar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) en distintos rangos de pH. En el caso de las pruebas realizadas en agua destilada

0.01 M NaCl y agua de mar el pH varió de 7-10 y en presencia de iones cada prueba se realizó a pH 7 y 10 para cada ión considerado.

En primer lugar se agregó 500 mL de solución (agua de mar o agua destilada 0.01 M NaCl) a un vaso precipitado de 500 mL el cual se agitó por 2 minutos con el fin de ajustar el pH al valor deseado. Luego se agregó 5 mL de colector (PAX) y se acondicionó por 2 minutos, luego en el caso de la prueba con arcilla, se agregó 0.4 gramos de caolinita que corresponde a una concentración de 800 mg de arcilla por litro de solución, es decir, 800 ppm (dosis constante en todas las pruebas) y se dejó acondicionar por 5 minutos. El tiempo total de acondicionamiento para pruebas sin arcilla fue de 4 minutos mientras que para las con arcilla fue de 9 minutos. Es importante destacar que en todo momento se estuvo ajustando el pH al valor requerido. La Tabla 3 muestra de forma resumida el tiempo de acondicionamiento para agua destilada 0.01 M NaCl y agua de mar sin arcilla, mientras que la Tabla 4 para las pruebas con arcilla.

Tabla 3. Tiempos de acondicionamiento de pruebas en agua destilada 0.01 NaCl y agua de mar, sin arcilla.

Solución \ Tiempo	2 min	+2 min
	Ajuste pH	PAX
Agua destilada 0.01 NaCl	Ajuste pH	PAX
Agua de mar	Ajuste pH	PAX

Tabla 4. Tiempos de acondicionamiento de pruebas en agua destilada 0.01 NaCl y agua de mar, con arcilla.

Solución \ Tiempo	2 min	+2 min	+5 min
	Ajuste pH	PAX	Arcilla
Agua destilada 0.01 NaCl	Ajuste pH	PAX	Arcilla
Agua de mar	Ajuste pH	PAX	Arcilla

En el caso de las pruebas con iones la preparación fue la misma, salvo que antes del ajuste de pH se agregó la sal correspondiente (NaCl , KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para que su disolución fuese completa. Para asegurarse de ello se agitó a alta velocidad por 5 minutos, resultando así un tiempo de acondicionamiento para las pruebas en presencia de iones sin arcilla de 9 minutos mientras que con arcilla de 14 minutos. Las tablas **Tabla 5** y **Tabla 6** muestran en detalle el tiempo de acondicionamiento para las pruebas en presencia de iones sin y con arcilla respectivamente.

Tabla 5. Tiempo de acondicionamiento para las pruebas en presencia de iones sin arcilla.

Ion \ Tiempo	Tiempo		
	5 min	+2 min	+2 min
K^+	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX
Mg^{+2}	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX
Na^+	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX
Ca^{+2}	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX

Tabla 6. Tiempo de acondicionamiento para las pruebas en presencia de iones con arcilla.

Ion \ Tiempo	Tiempo			
	5 min	+2 min	+2 min	+5 min
K^+	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX	Arcilla
Mg^{+2}	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX	Arcilla
Na^+	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX	Arcilla
Ca^{+2}	Disolución de sal	Ajuste pH	PAX	Arcilla

Finalmente la Tabla 7 muestra detalladamente un resumen de las condiciones en que fueron realizadas las experiencias en agua destilada, agua de mar y en presencia de iones.

Tabla 7. Resumen de las condiciones en las experiencias en agua destilada, agua de mar y en presencia de iones.

Volumen de celda (mL)	500
Dosis de colector (mL)	5
Concentración Colector (ppm)	7,5
Dosis de caolinita (g)	0,4
Agitación (rpm)	220



4. Resultados y discusiones

Los resultados que se muestran a continuación fueron obtenidos a través de curvas de polarización y se desarrolló así para todas las condiciones establecidas. Es importante recordar que todos los valores de potencial están referidos al electrodo de Ag/AgCl (+201 mV respecto ENH).

4.1. Definición de región de estudio.

Las pruebas voltamétricas nos entregan el comportamiento electroquímico de la calcopirita para todo el barrido de potencial (-400,1600 mV). Es por este motivo que para focalizar el estudio se definió un rango de interés, el cual está dado por las condiciones óptimas que se dan en el proceso de flotación del mineral. Esta condición nos lleva a estudiar los fenómenos que ocurren a un potencial de pulpa entre 200 y 500 mV/ENH, lo que equivale a 0 y 300 mV/Ag/AgCl. (Ver Figura 2)

4.2. Comportamiento electroquímico de la calcopirita a diferentes pH.

Al estudiar el comportamiento electroquímico de la calcopirita tendremos un patrón para las distintas condiciones en las que se evaluará el efecto de la caolinita, por lo que se hace imprescindible para poder analizar el efecto de la arcilla, conocer su comportamiento en ausencia de esta. La Figura 23 nos muestra el comportamiento de la calcopirita a distintas condiciones de pH.

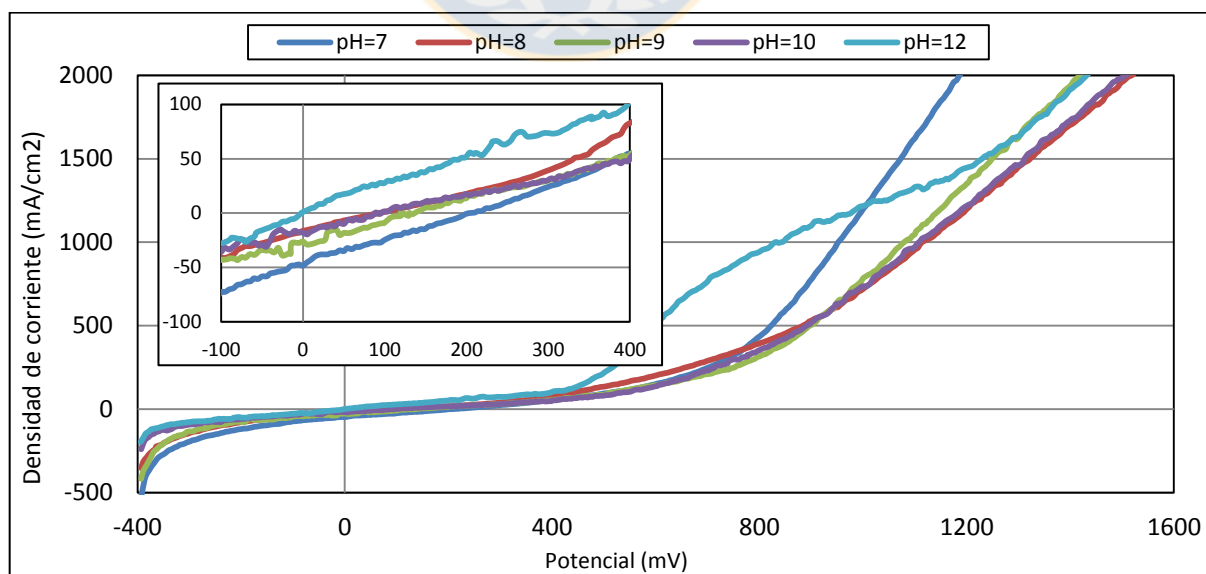


Figura 23. Curvas de polarización del comportamiento electroquímico de la calcopirita pura a distintos pH en agua destilada 0.01 M NaCl.

Como se pudo apreciar en la Figura 23 el comportamiento de la calcopirita no sigue una tendencia clara, a medida que aumenta el pH se produce una disminución en el potencial de equilibrio, siendo a pH 7 el mayor y a pH 12 el menor. También es importante destacar que dentro del rango de interés el comportamiento del electrodo a los pH 8 y 10 es muy similar, pero si hay algo en común en todas las experiencias es que la cinética de la oxidación del mineral es prácticamente la misma para cada condición de pH.

Ahora bien, al momento de estar en presencia de la caolinita la situación cambia y se puede apreciar que ahora el comportamiento de la calcopirita a pH 7, 8 y 9 es bastante similar obteniendo el potencial de equilibrio mayor, mientras que a pH 10 el menor. Del mismo modo, se observó que la cinética de oxidación de la calcopirita se mantuvo prácticamente igual para los pH 7, 8 y 9, mientras que para pH 10 aumentó (Figura 24).

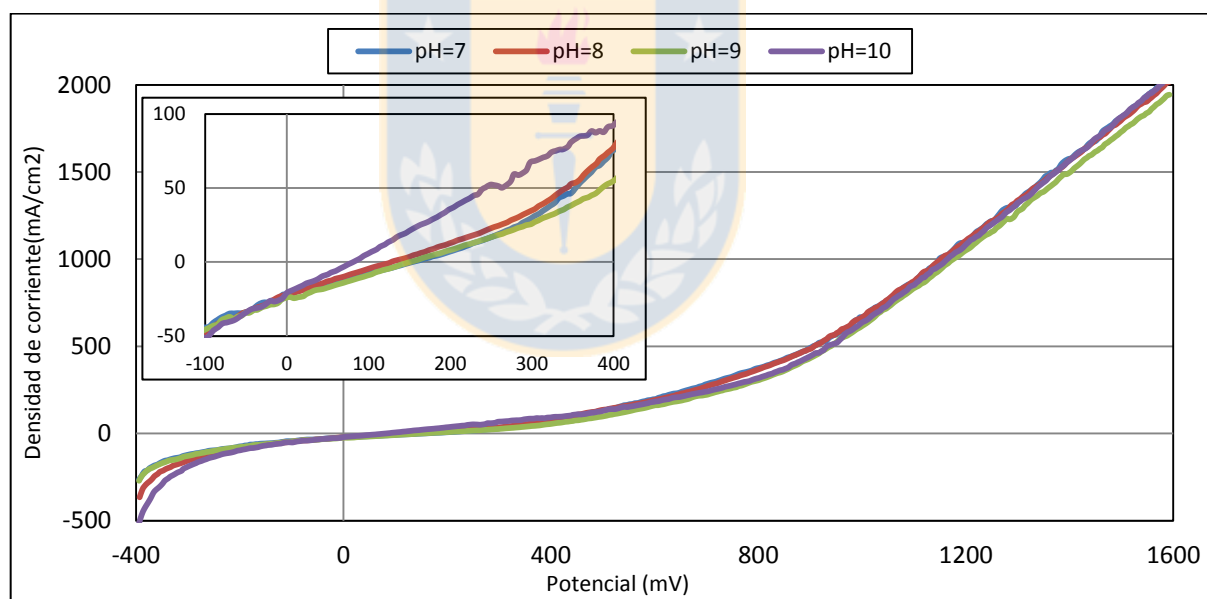


Figura 24. Comportamiento electroquímico de CPY en presencia de caolinita, agua destilada 0.01 M NaCl.

Cabe destacar que este comportamiento fue analizado sobre pruebas donde no había presencia de colector para poder evaluar si la caolinita por si sola tenía un efecto electroquímico sobre la calcopirita.

4.3. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua destilada y en presencia de caolinita a diferentes pH.

En este caso se evaluó el efecto de la caolinita en soluciones que contenían amil xantato de potasio (PAX) en las condiciones descritas en la Tabla 7.

En las figuras 25, 26, 27 y 28 se puede observar el efecto de la adición de arcilla al sistema para los pH 7, 8, 9 y 10 respectivamente. En primera instancia podemos notar que a pH 7, la presencia de arcilla no produce un efecto notorio sobre el electrodo, ya que no se ve una gran diferencia en las curvas, sin embargo desde los 280 mV aproximadamente, se aprecia la polarización del electrodo. En el caso de los pH 8 y 10, se apreció que a pH 8 la presencia de caolinita produce la polarización del electrodo en la zona catódica, mientras que a pH 10, se ve una disminución del potencial de equilibrio produciéndose la despolarización del electrodo. La situación difiere a lo que ocurrió a pH 9, donde no se evidencian claras diferencias.

Analizando los resultados se puede inferir que estos cambios superficiales que experimenta el electrodo, polarización y despolarización, podrían ser atribuidos a la adhesión de la caolinita, ya que, la adhesión sobre un mineral inevitablemente conduce en un cambio en la carga superficial y eso es lo que apreciamos al haber diferencias en las curvas. Asumiendo que esto sea así, si comparamos las diferencias en las curvas con las diferencias en las recuperaciones (Figura 5) notamos que electroquímicamente la mayor diferencia se dio a pH 10, mientras que a ese pH la diferencia en recuperación es mínima. Esto nos lleva a destacar que si bien la caolinita se adsorbe sobre la calcopirita, deben existir otras interacciones que pueden producir la disminución en la recuperación, no siendo la adhesión de la caolinita el principal factor.

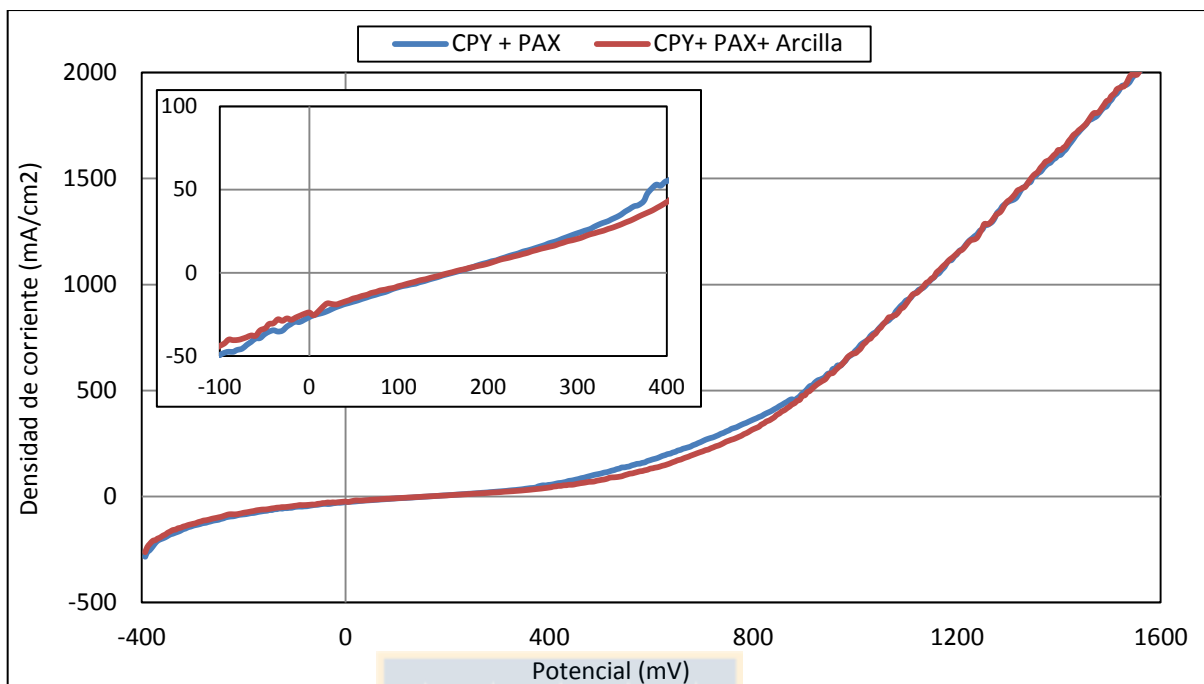


Figura 25. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=7; 7,5 ppm PAX.

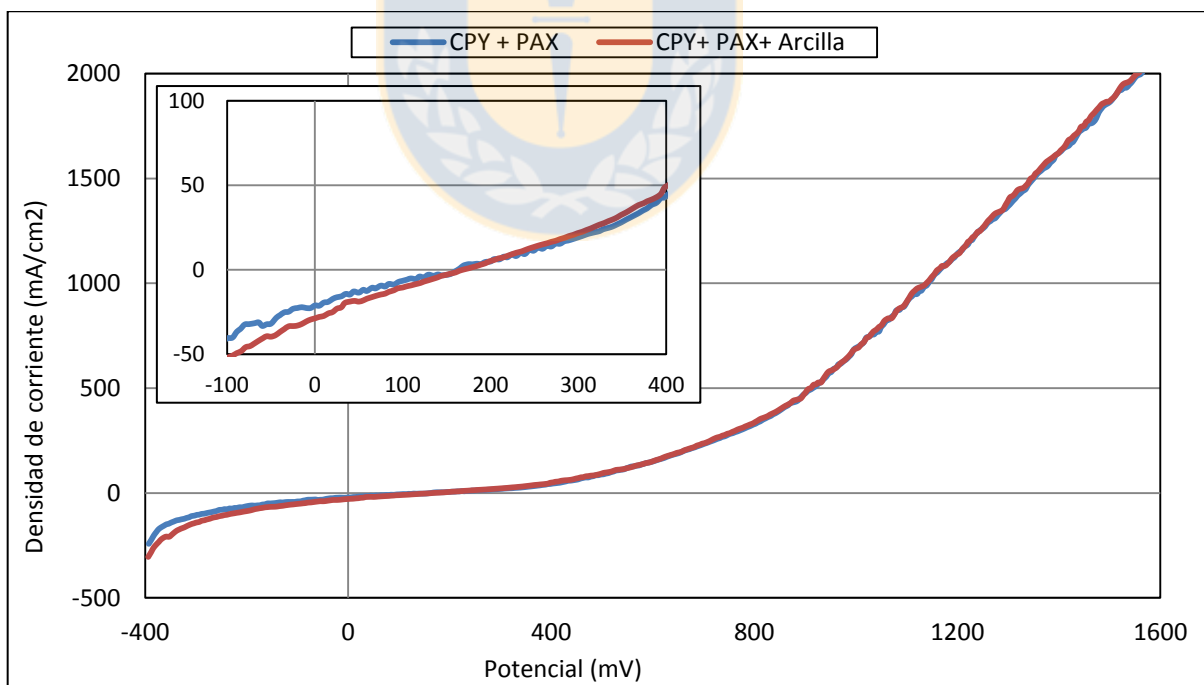


Figura 26. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=8; 7,5 ppm PAX.

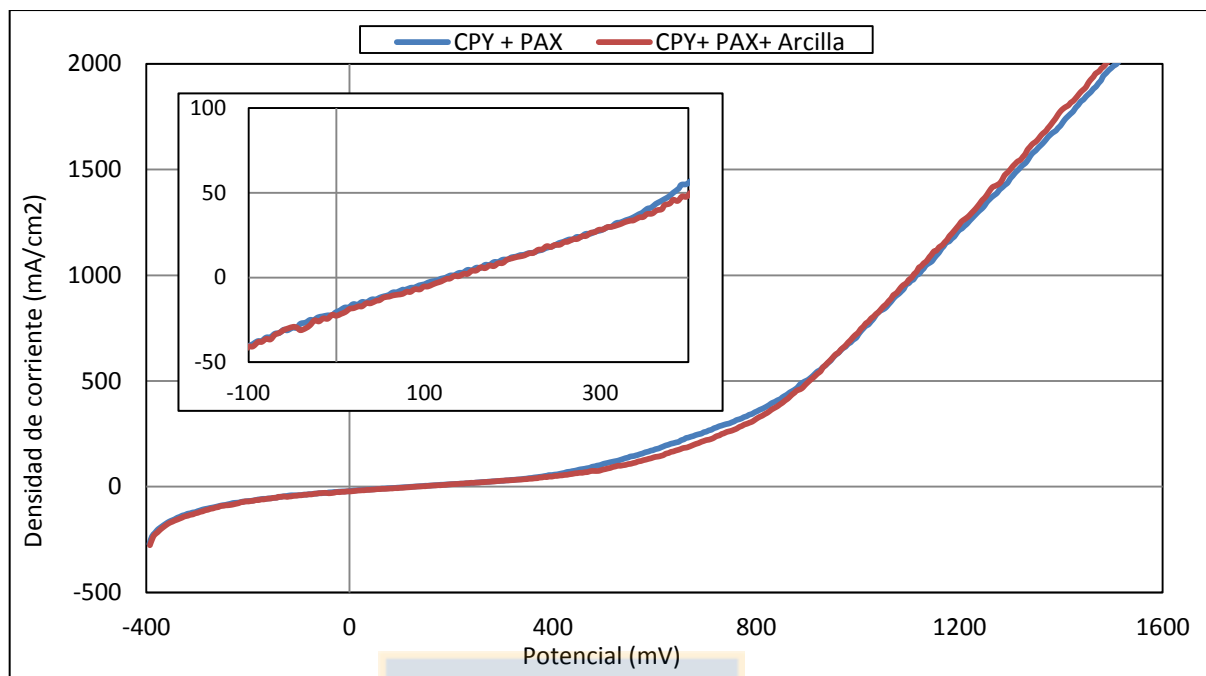


Figura 27. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=9; 7,5 ppm PAX.

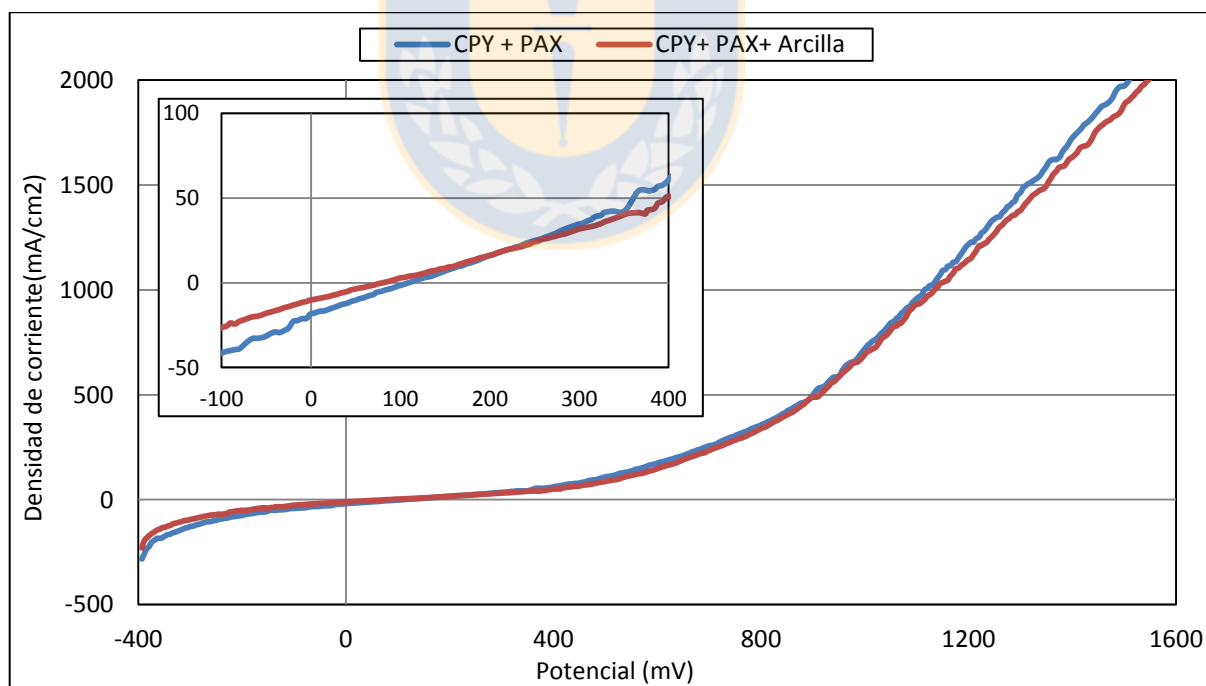


Figura 28. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=10; 7,5 ppm PAX.

4.4. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua de mar en presencia de caolinita a diferentes pH.

Del mismo modo en que se trabajó con las experiencias en agua destilada, se trabajó con las pruebas en agua de mar.

En este caso, se apreció que al pH del agua de mar (7,9) y 8, figuras 29 y 30, se produce una diferencia evidente con la adición de la arcilla. La presencia de arcilla despolariza levemente el electrodo en la zona catódica y polariza en la anódica. Es importante agregar que en la experiencia que se realizó al pH de agua de mar (7,9) se evaluó el comportamiento del electrodo sin presencia de colector ni arcilla y se evidencio que la presencia de ellos produce la polarización del electrodo en la zona catódica, mientras que en la anódica no se evidencia un cambio. Para los pH 9 y 10, figuras 31 y 32 respectivamente, se observó que a pH 9 la caolinita polarizó al electrodo en la zona de la barrera catódica, mientras que a pH 10 se produce un leve desplazamiento hacia la izquierda de la curva de polarización, despolarizando levemente al electrodo.

La flotación en agua de mar se ve afectada negativamente por la presencia de arcillas provocando disminución en la recuperación de calcopirita (Figura 6). Esta disminución en la recuperación se mantiene casi constante a medida que el pH aumenta. Analizando las curvas entregadas por las voltametrías se infiere que si bien la presencia de arcilla en agua de mar produce una polarización o despolarización del electrodo, lo cual nos indica que se está produciendo la adsorción y se podría relacionar con la disminución de la recuperación, el efecto electroquímico de la caolinita sobre el electrodo es bajo, por lo que no se podría plantear como la principal causa de la disminución de la recuperación del mineral.

También se debe tener en cuenta que dentro de la composición del agua de mar existen variedades de iones disueltos que también pueden estar afectando la interacción calcopirita-colector, donde estos podrían favorecer o perjudicar la heterocoagulación entre las partículas de caolinita y la calcopirita actuando como un puente entre ambas.

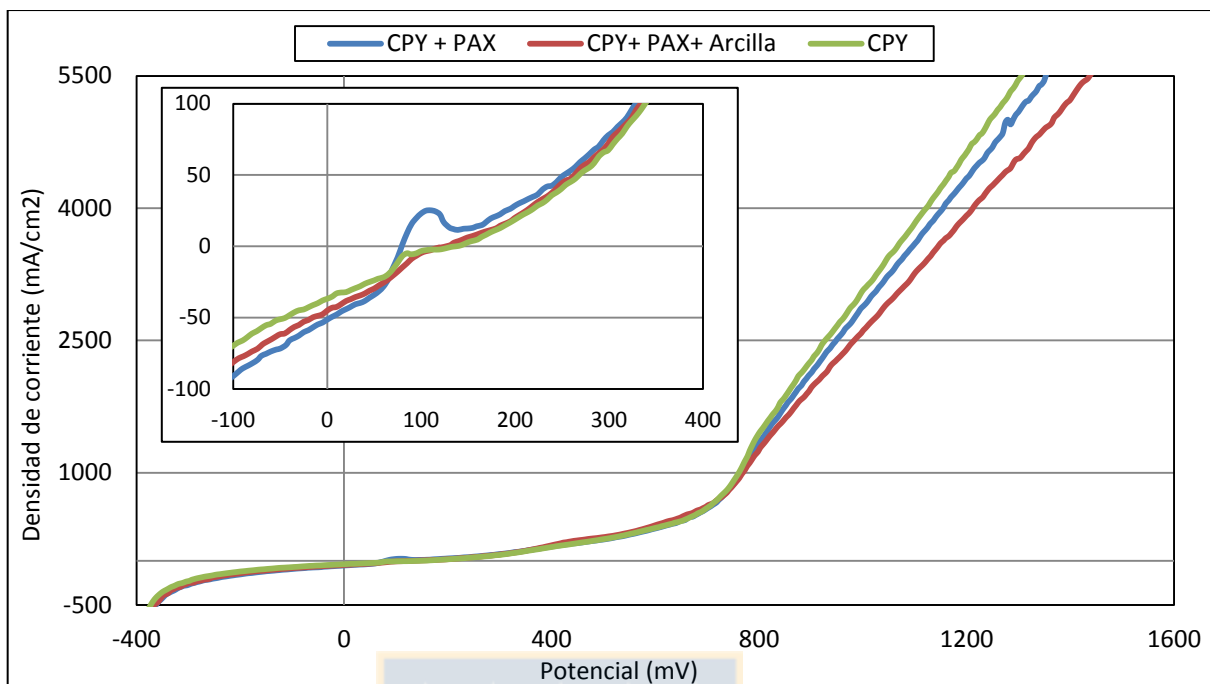


Figura 29. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH=7,9 (agua de mar); 7,5 ppm PAX.

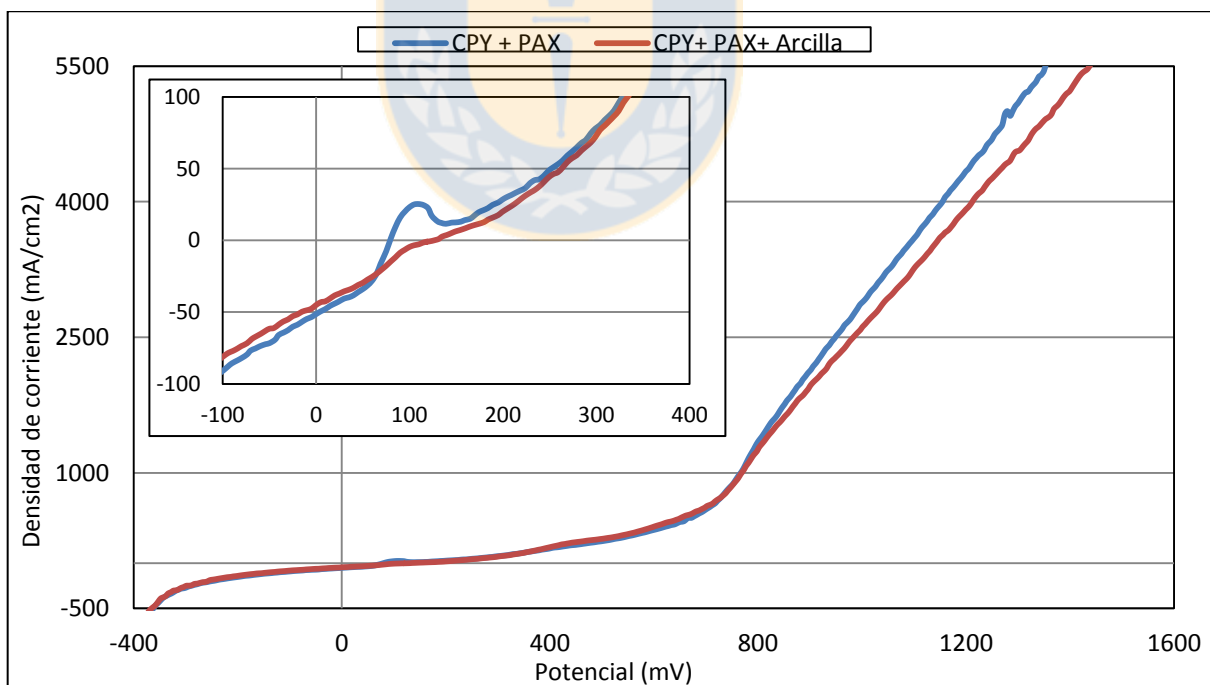


Figura 30. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH= 8; 7,5 ppm PAX.

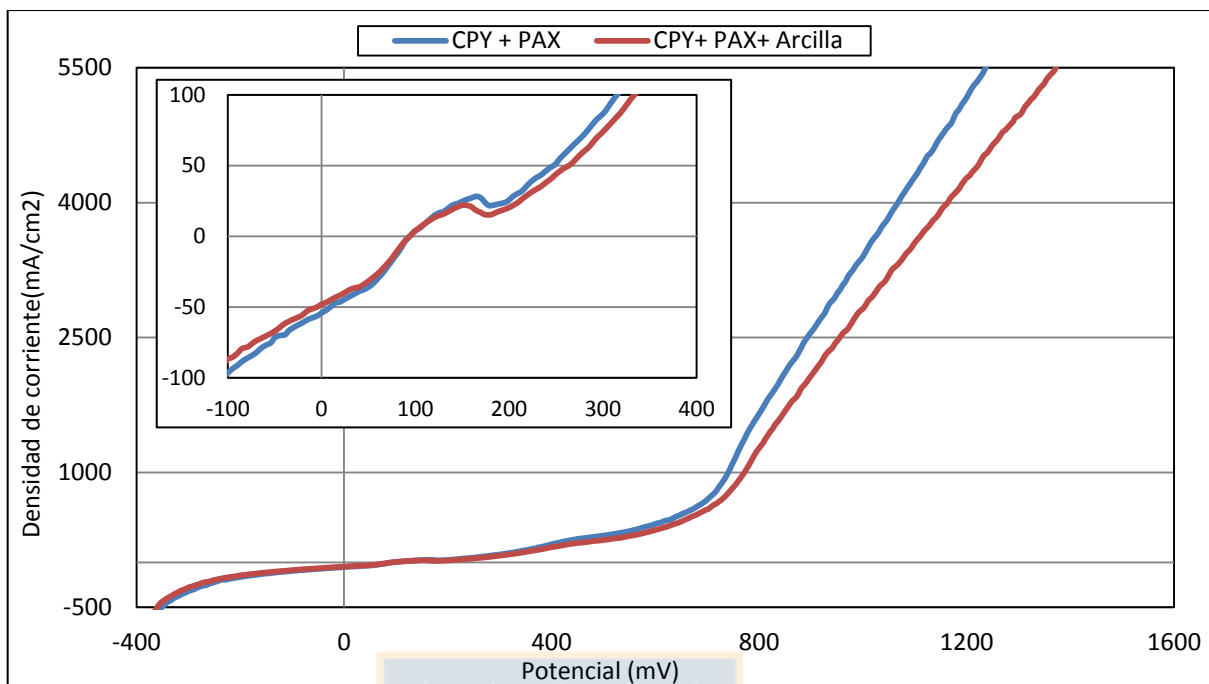


Figura 31. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH=9; 7,5 ppm PAX.

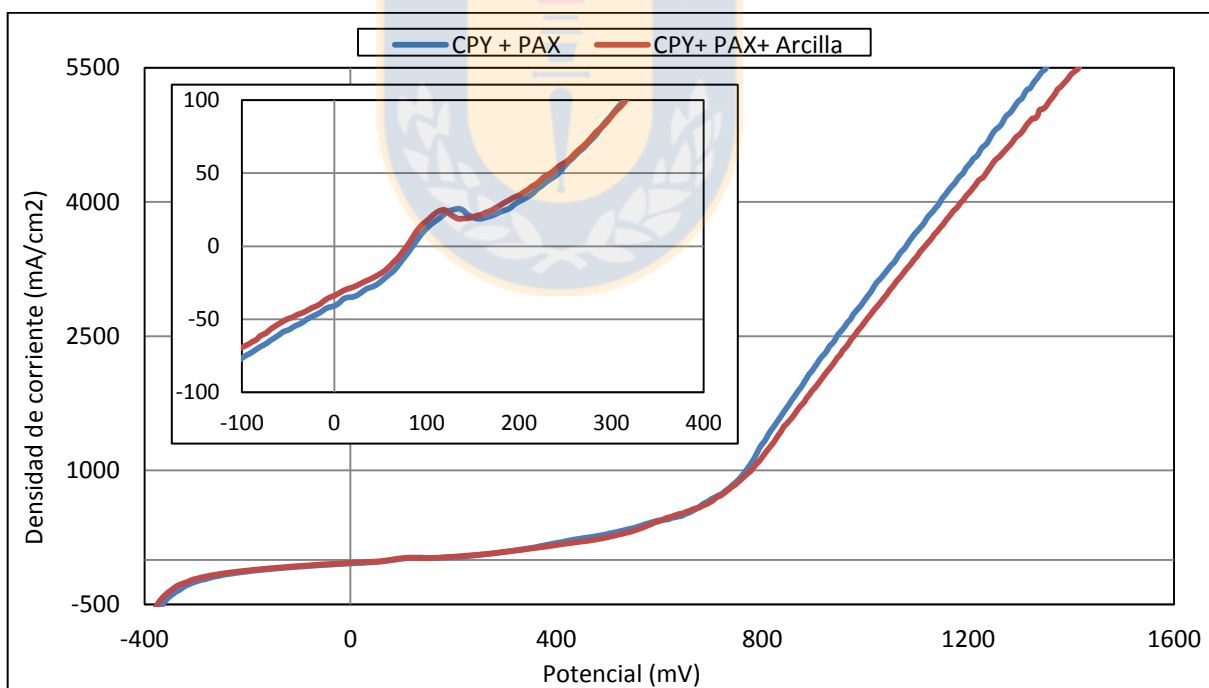


Figura 32. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH=10; 7,5 ppm PAX.

En la Figura 33 durante el barrido anódico se pueden apreciar un peak que nos indica que está ocurriendo una reacción electroquímica. Por la forma que posee la

curva, se puede inferir que hay una especie que se comienza a oxidar y luego al aumentar el potencial se oxida completamente, volviendo a tomar la cinética anterior. El peak se puede apreciar alrededor de los 70 mV/Ag/AgCl los que equivalen a unos -130 mV/ENH. La determinación de la especie que se oxida esta fuera de los alcances de este estudio, por lo que se dejará para estudios futuros.

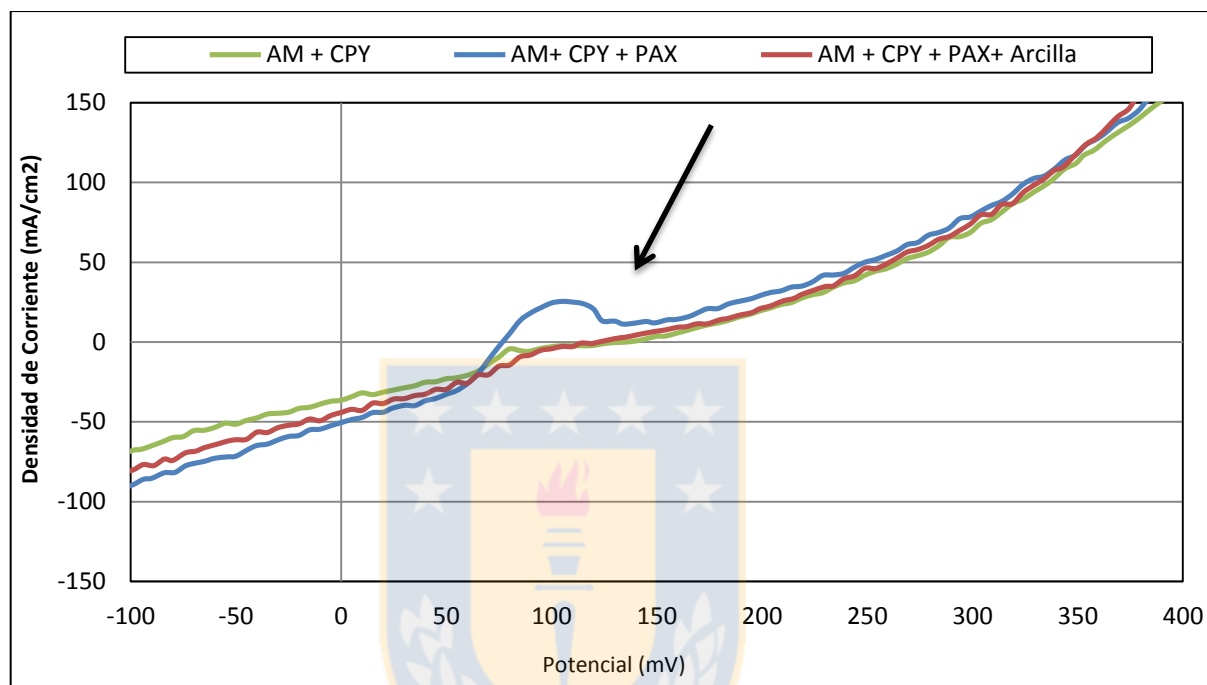


Figura 33. Curva de polarización calcopirita agua de mar; pH= 7,9 (agua de mar); 7,5 ppm PAX.

4.5. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua destilada en presencia de caolinita y diferentes iones.

Como se detalló anteriormente, se realizaron pruebas de voltametría con los principales iones presentes en el agua de mar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), con el fin de poder evaluar si en presencia del catión la arcilla produce un efecto sobre el electrodo de calcopirita.

Los resultados obtenidos a partir de las voltametrías realizadas en soluciones que contienen 10,700 ppm Na^+ ; 400 ppm K^+ ; 400 ppm Ca^{2+} ; 1,300 ppm Mg^{2+} (concentración promedio cationes agua de mar, Tabla 2), se muestran en las figuras 34, 35, 36 y 37 para los iones K^+ , Mg^{2+} , Na^+ y Ca^{2+} respectivamente.

Se observó que la diferencia más notoria se da en presencia del catión Ca^{+2} , donde se observa clara polarización del electrodo en los dos pH estudiados (7 y 10), siendo mayor la diferencia al aumentar el pH. Del mismo modo se destaca que en ambos pH la adición de la arcilla tiene un efecto sobre la cinética de la reacción, disminuyéndola en ambos casos.

Para el catión Na^+ se distingue que a pH 7 la presencia de la caolinita produce la polarización de la calcopirita, siendo evidente en la zona anódica. Al aumentar a pH 10 la arcilla genera la despolarización de la curva, observándose incluso un desplazamiento de la curva en toda la región de estudio.

Al analizar los cationes Mg^{+2} y K^+ se contempló un efecto menos evidente que el producido por los cationes descritos anteriormente, no obstante igual de relevante. Se notó que el Mg^{+2} produce un efecto mayor a pH 7 que a pH 10. A pH 7 se advierte que el ion Mg^{+2} produce un efecto despolarizante, mientras que a pH 10 no se advierte cambios en la curva. Por otro lado, para el catión K^+ se ve que se produce para ambos pH la despolarización del electrodo. A pH 7 se notó que la polarización de la curva es más evidente en la zona catódica mientras que a pH 10 se evidencia en ambas zonas. También se destaca que para el ion K^+ se aprecia que el aumento de pH produce un desplazamiento de las curvas hacia la izquierda.

Al comparar este análisis con los resultados obtenidos en flotación que ilustran una disminución en la recuperación del mineral estando estos conjuntos presentes, se observa que el efecto de polarización y despolarización visto, al igual que los análisis anteriores, sería un factor importante para la interacción mineral/colector bajo estas condiciones (Figura 7).

En el caso del calcio se produce la mayor disminución de recuperación, situación que coincide con las pruebas de voltametría donde se produce la mayor diferencia en las curvas, polarizando el electrodo.

Para el potasio se ve que al aumentar el pH la recuperación deja de verse tan afectada y la disminución de la recuperación es baja. Esto se podría correlacionar con la experiencia realizada a pH 7, pero no con la realizada a pH 10, debido a

que si bien existe polarización del electrodo, es muy baja, por lo que se asume que la causante de la disminución de recuperación no sería la presencia de la caolinita. Mismo caso para el sodio, donde electroquímicamente se ve una gran diferencia en las curvas a ambos pH, no se podría correlacionar con las diferencias en la recuperación.

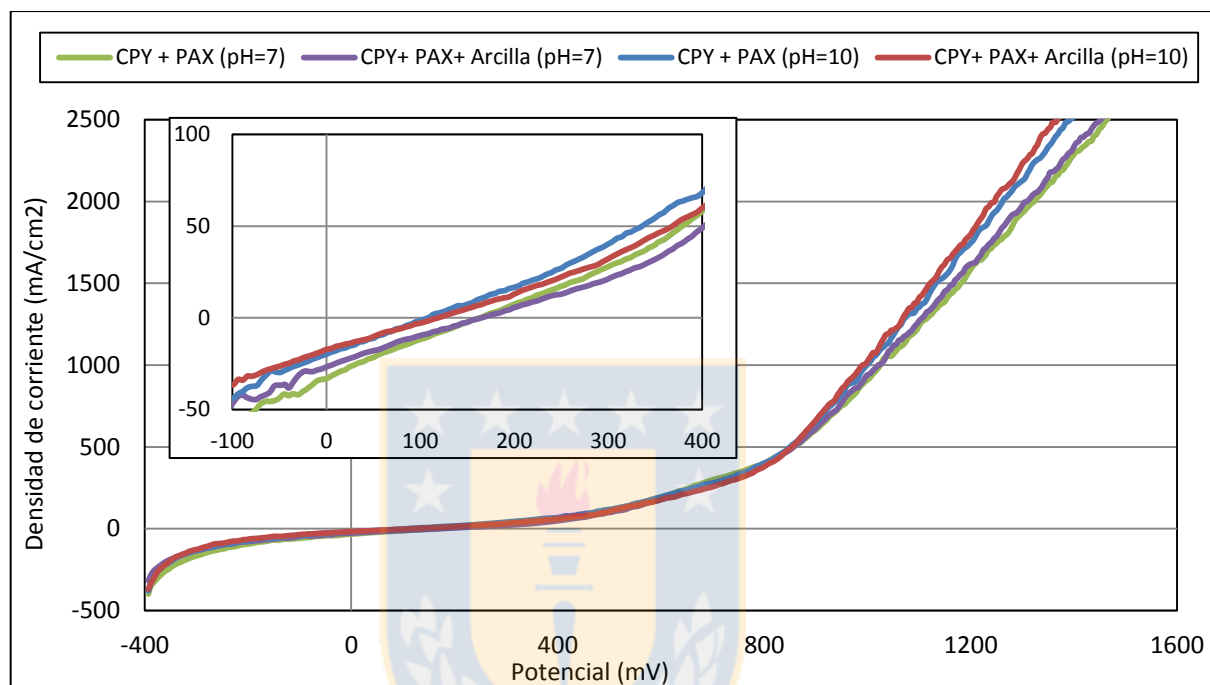


Figura 34. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 400 ppm K^+ ; 7,5 ppm PAX; pH 7 y 10.

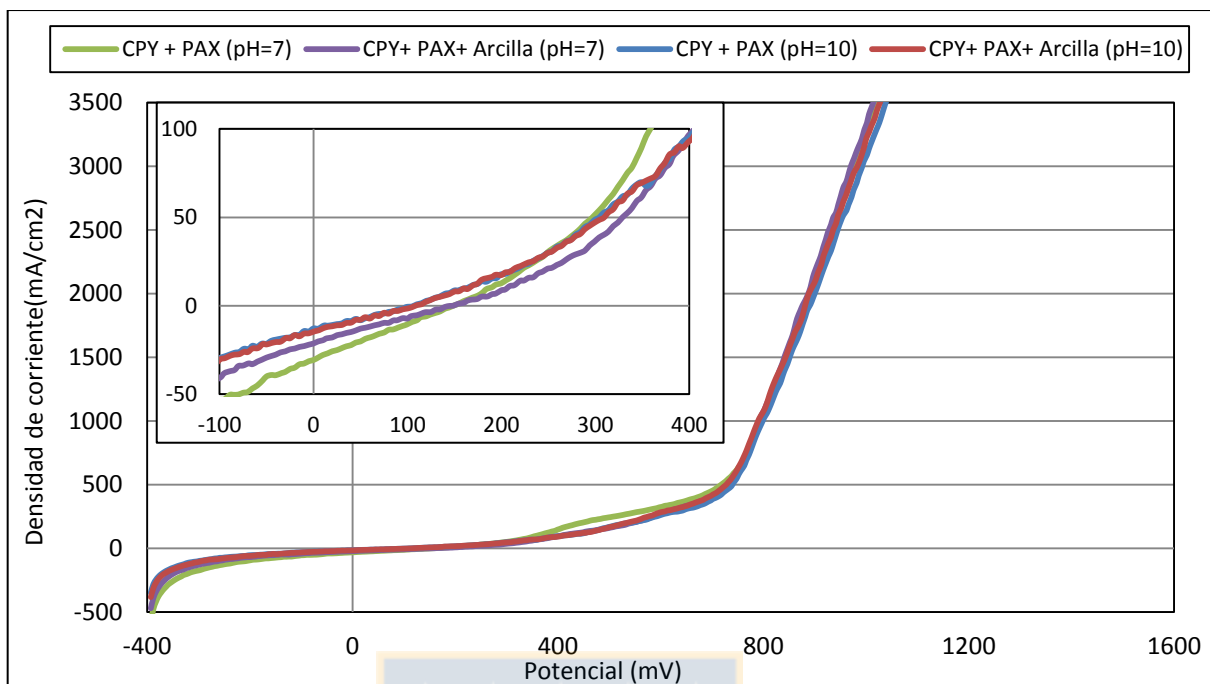


Figura 35. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 1300 ppm Mg^{2+} ; 7,5 ppm PAX; pH 7 y 10.

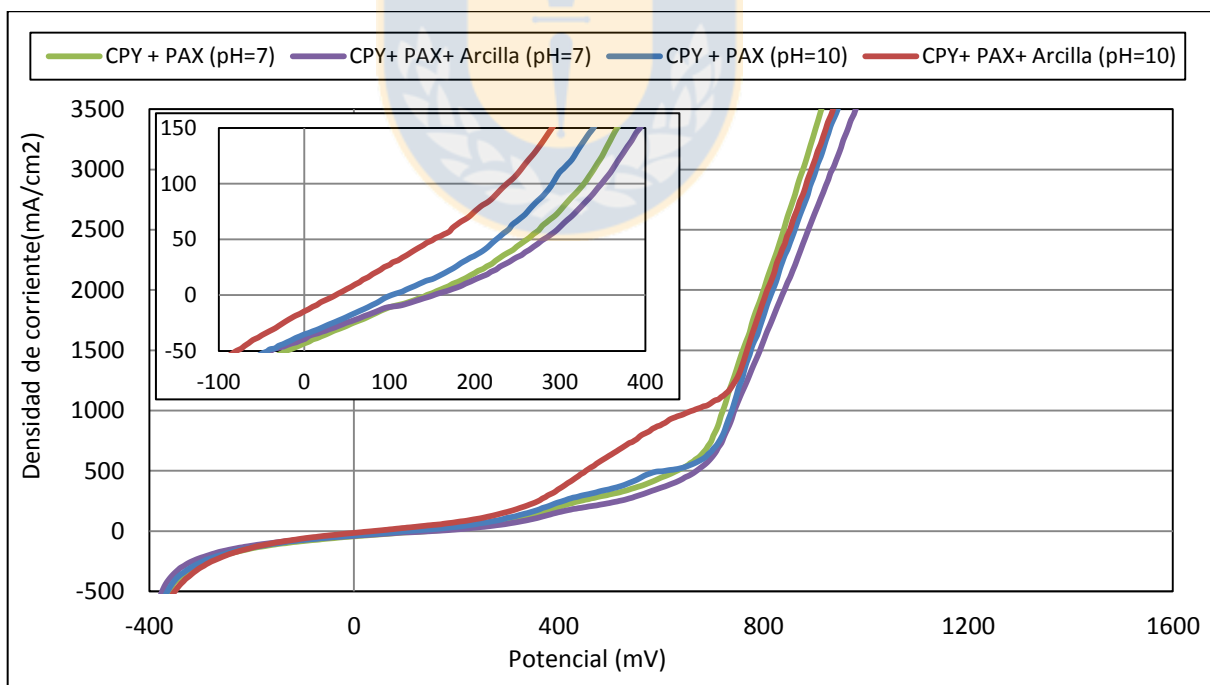


Figura 36. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 10700 ppm Na^{+} ; 7,5 ppm PAX; pH 7 y 10.

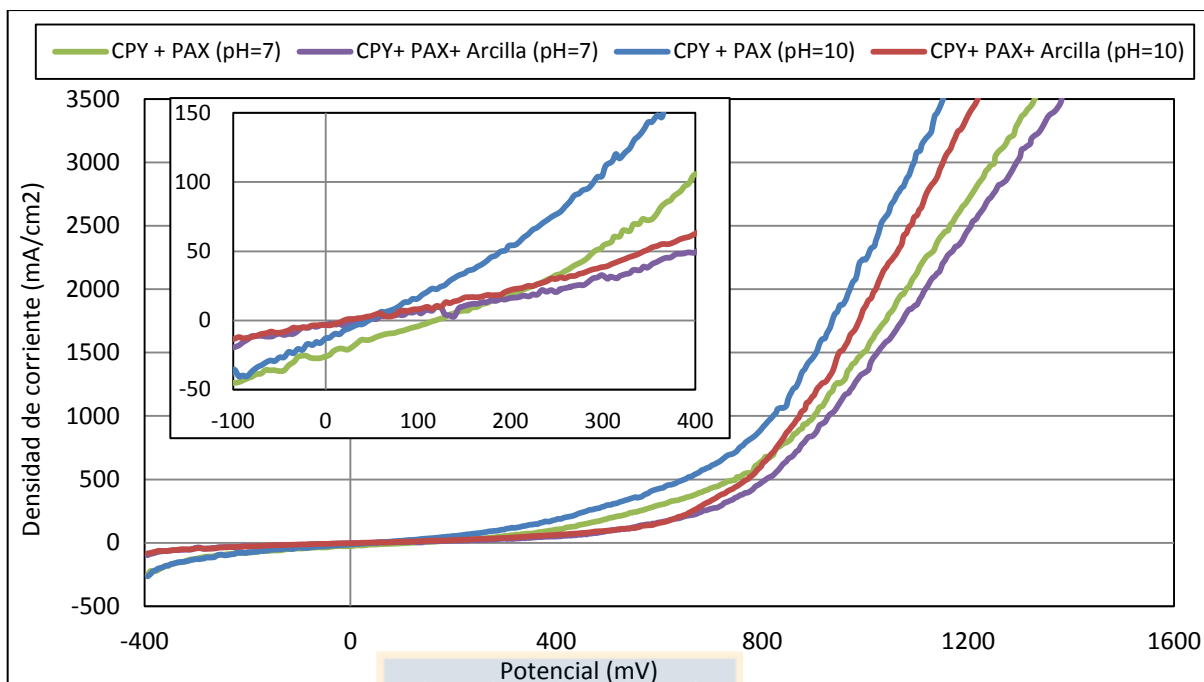


Figura 37. Curva de polarización calcopirita agua destilada; 400 ppm Ca^{2+} ; 7,5 ppm PAX; pH=7 y 10.

4.6. Comportamiento electroquímico de la calcopirita en agua destilada con y sin presencia de colector.

Luego de los análisis descritos se hace imprescindible el estudio del efecto del colector sobre el electrodo de calcopirita.

De las figuras 38 y 40 podemos advertir que el colector a los pH 7 y 9 produce un efecto despolarizante sobre la superficie del electrodo. En contraste a lo anterior, a pH 8 se distingue la polarización del electrodo, provocando un aumento del potencial de equilibrio. Por otro lado, cuando aumentamos el pH a 10 no se observa mucha diferencia en las curvas, por lo que no se podría concluir el efecto que produce el colector a ese pH.

Si bien el efecto no responde a una tendencia clara, la diferencia de las curvas nos confirmaría que sobre la superficie del electrodo se produjo la adsorción del colector.

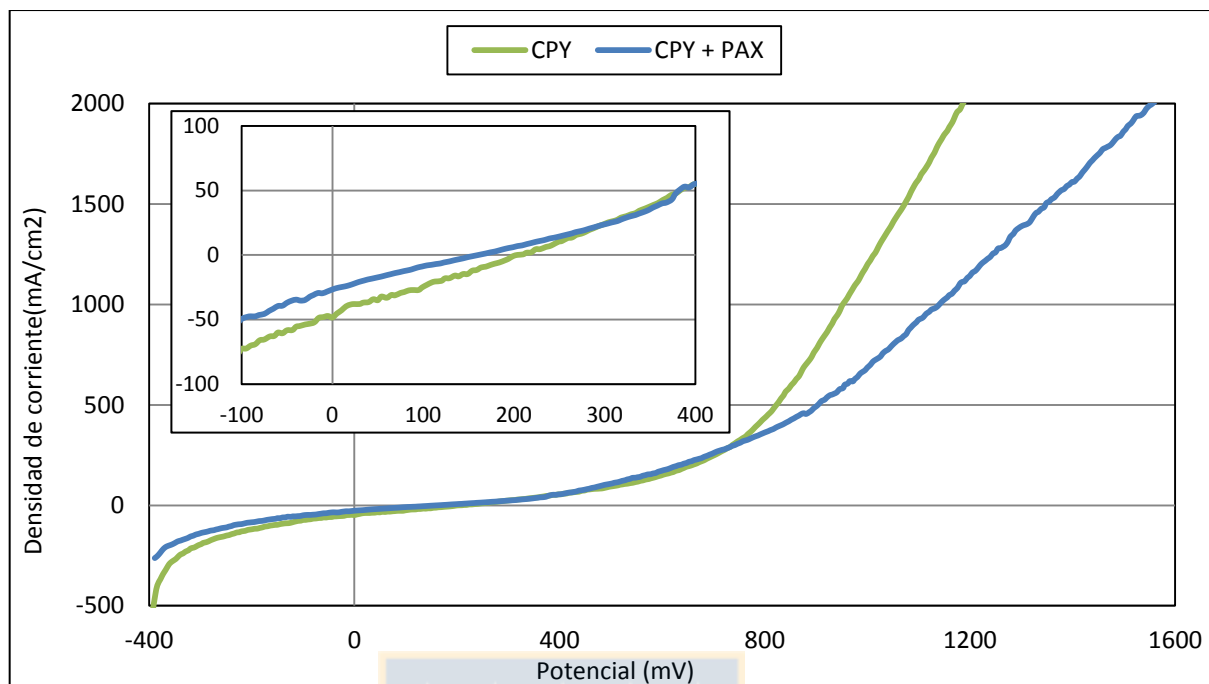


Figura 38. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=7.

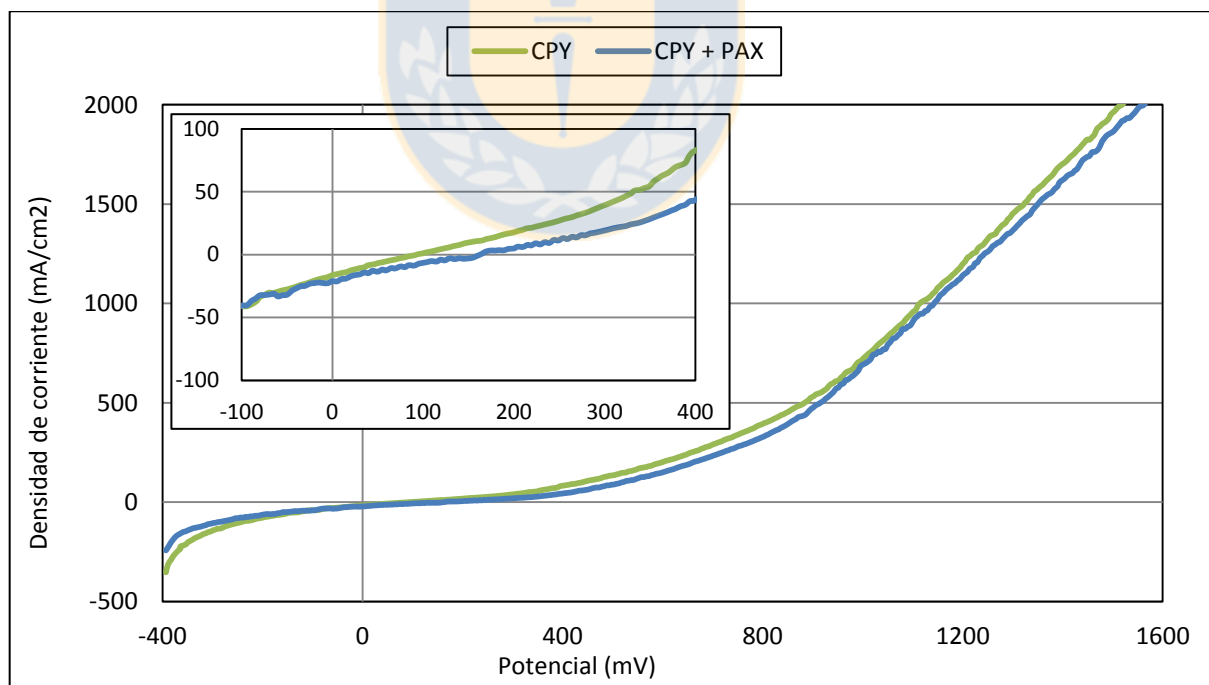


Figura 39. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=8.

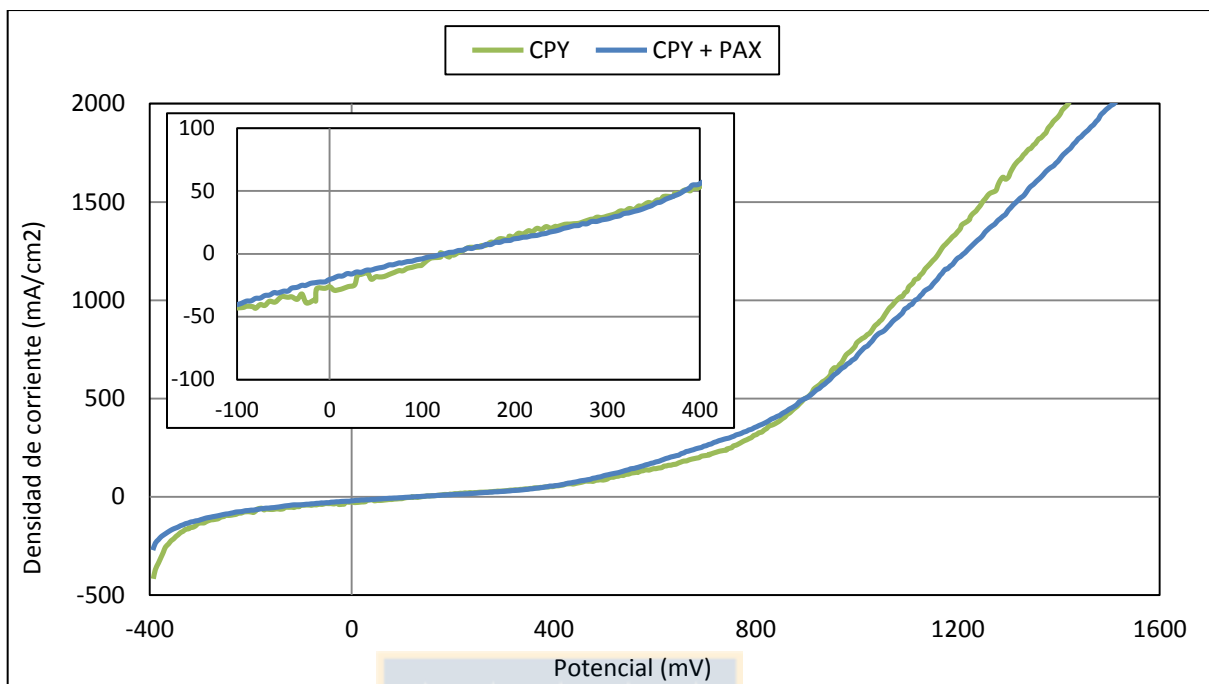


Figura 40. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=9.

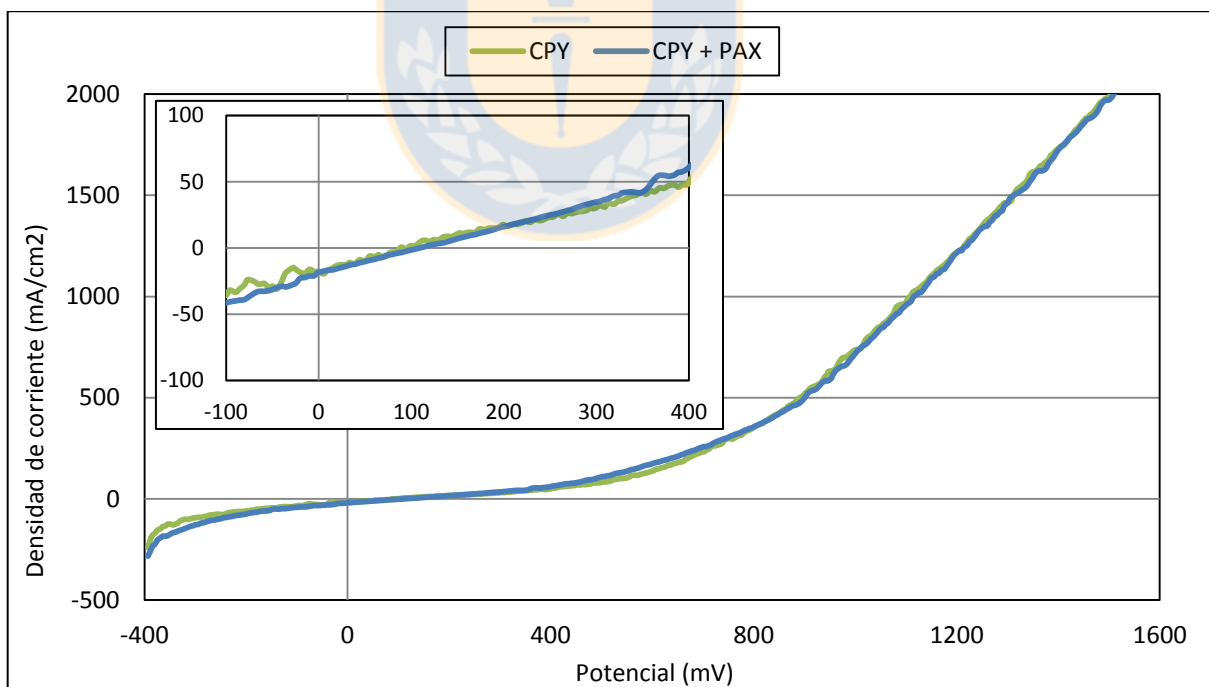


Figura 41. Curva de polarización calcopirita agua destilada con y sin presencia de PAX a pH=10.

4.7. Análisis a un potencial fijo.

De modo particular se analizó el comportamiento electroquímico de la calcopirita para un potencial fijo. El potencial se fijó de acuerdo a lo que se da comúnmente en la flotación de sulfuros de cobre, el cual tiene un valor de 0 mV/Ag/AgCl.

La Figura 42 nos muestra el comportamiento de la calcopirita en agua destilada con y sin presencia de arcilla.

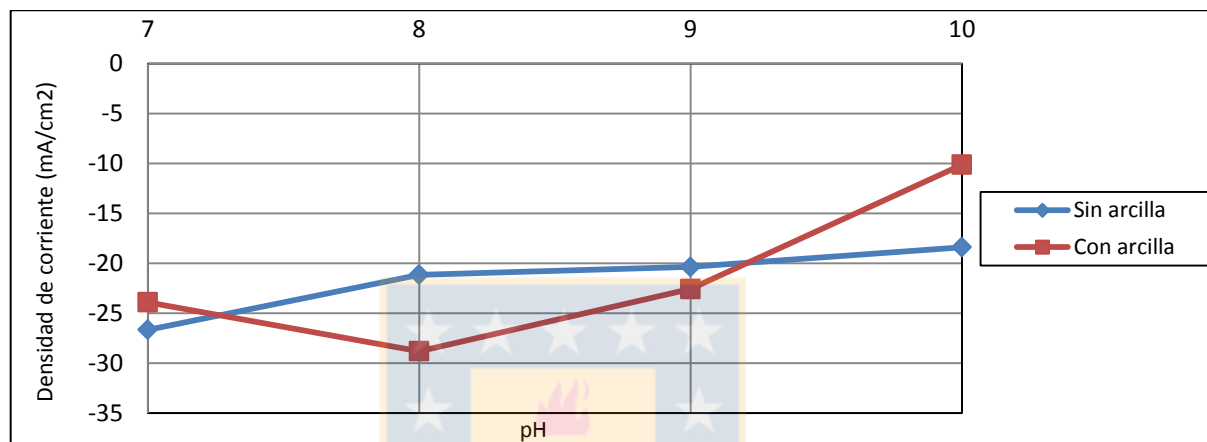


Figura 42. Comportamiento del electrodo con y sin arcilla a potencial fijo en agua destilada 0.01 M NaCl.

Se puede apreciar que no existe una tendencia clara del efecto de la caolinita sobre la calcopirita. Si bien, para los pH 7 y 10 se observó la polarización del electrodo, a pH 8 y 9 ocurrió lo contrario, se despolariza la calcopirita.

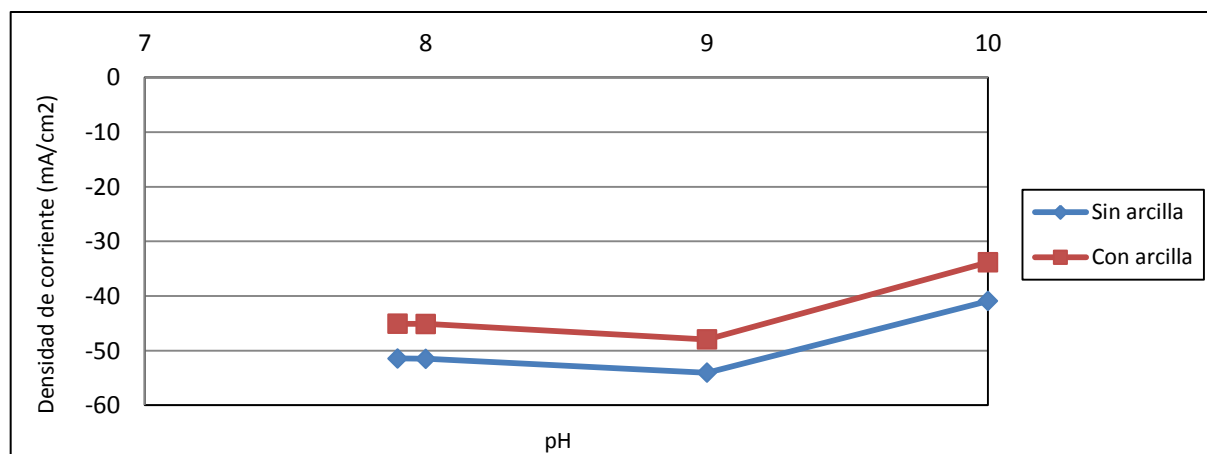


Figura 43. Comportamiento del electrodo con y sin caolinita a potencial fijo en agua de mar.

La situación cambió cuando analizamos en el agua de mar (Figura 43), en este caso se contempló que la adición de caolinita provocó la polarización del electrodo para todos los pH estudiados.

Por otro lado, para evaluar el efecto que tiene la presencia de los distintos iones presentes en el agua de mar, se comparó la diferencia que se produce al adicionarlos en soluciones de pH 7 y 10, con y sin presencia de arcilla (Figura 44).

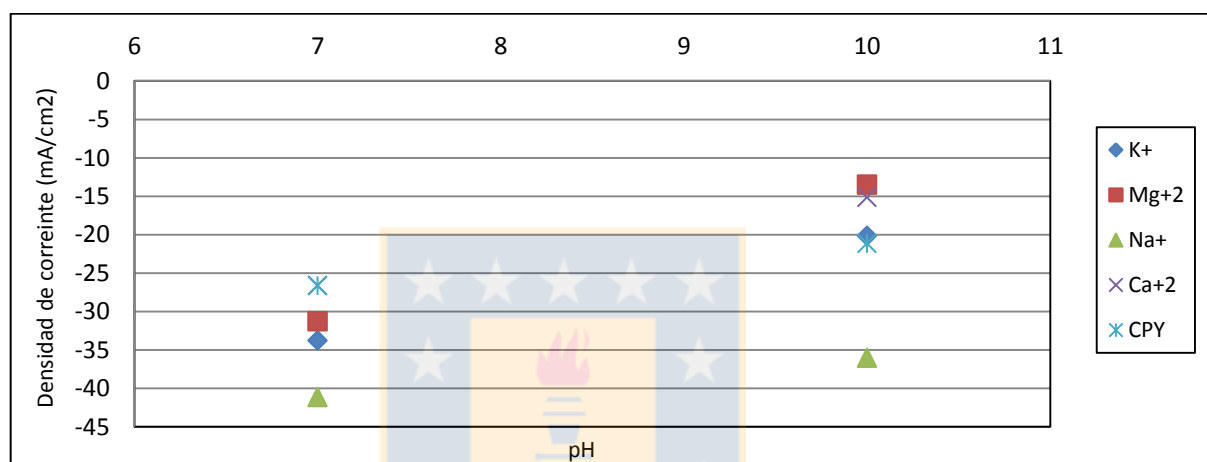


Figura 44. Comportamiento del electrodo en presencia de los principales iones presentes en agua de mar sin presencia de caolinita.

Se aprecia que a pH 7 el ion Ca^{+2} no produjo cambios mientras que los iones Mg^{+2} , Na^{+} y K^{+} produjeron la despolarización del electrodo. La situación a pH 10 cambia y los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} provocaron polarización, mientras que, K^{+} y Na^{+} despolarización.

Por otro lado, la Figura 45 nos muestra que cuando estamos en un sistema con presencia de caolinita el efecto de los iones cambia observando que a pH 7 para los iones Ca^{+2} , Mg^{+2} y Na^{+} provocaron la polarización del electrodo y solo el ion K^{+} lo despolarizó. No obstante, a pH 10 notamos que solo el ion Ca^{+2} produjo un efecto polarizante y los iones K^{+} , Na^{+} y Mg^{+2} despolarizante.

También se evaluó el efecto que tiene la adición de caolinita al sistema para cada ion por separado. Las figuras 46, 47, 48 y 49 ilustran lo anterior para los iones K^{+} , Mg^{+2} , Na^{+} y Ca^{+2} respectivamente.

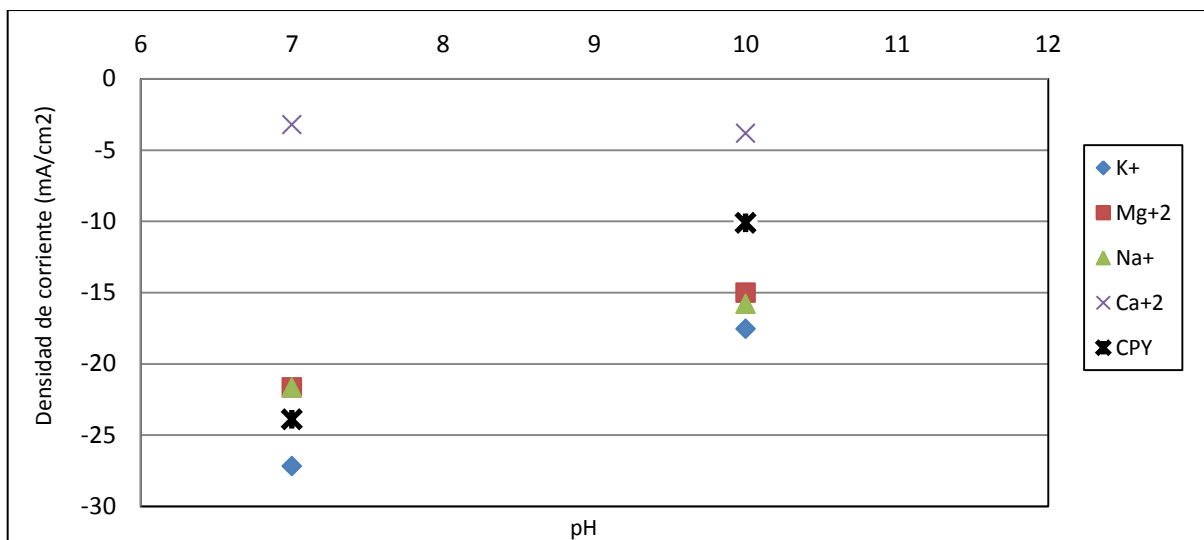


Figura 45. Comportamiento del electrodo en presencia de los principales iones presentes en agua de mar con presencia de caolinita.

Para el caso de los iones K^+ , Na^+ y Ca^{+2} la presencia de la arcilla produjo la polarización del electrodo para los dos pH estudiados, 7 y 10, por contraparte, para el caso del Mg^{+2} se observó que a pH 7 el electrodo es polarizado, mientras que para pH 10 es levemente despolarizado.

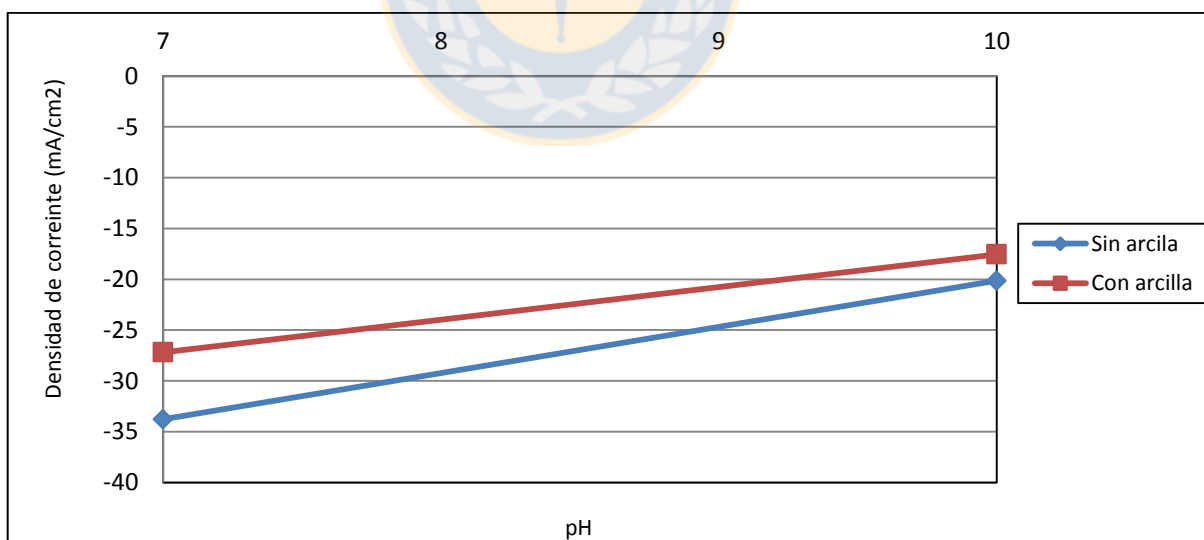


Figura 46. Comportamiento del electrodo en presencia del ion potasio con y sin caolinita.

Asimismo se evaluó el efecto que tiene el colector sobre el electrodo de calcopirita. La Figura 50 nos muestra que a los pH 7 y 9 el electrodo se polariza,

mientras que a los pH 8 y 10 se despolariza. Es importante destacar que a pH 7 es donde se vio mayor efecto del colector, provocando la mayor diferencia entre los puntos. Además se puede apreciar que la presencia de colector tiende a estabilizar el comportamiento del electrodo a medida que aumento el pH, provocando un aumento en la corriente que pasa por electrodo a medida que aumenta el pH.

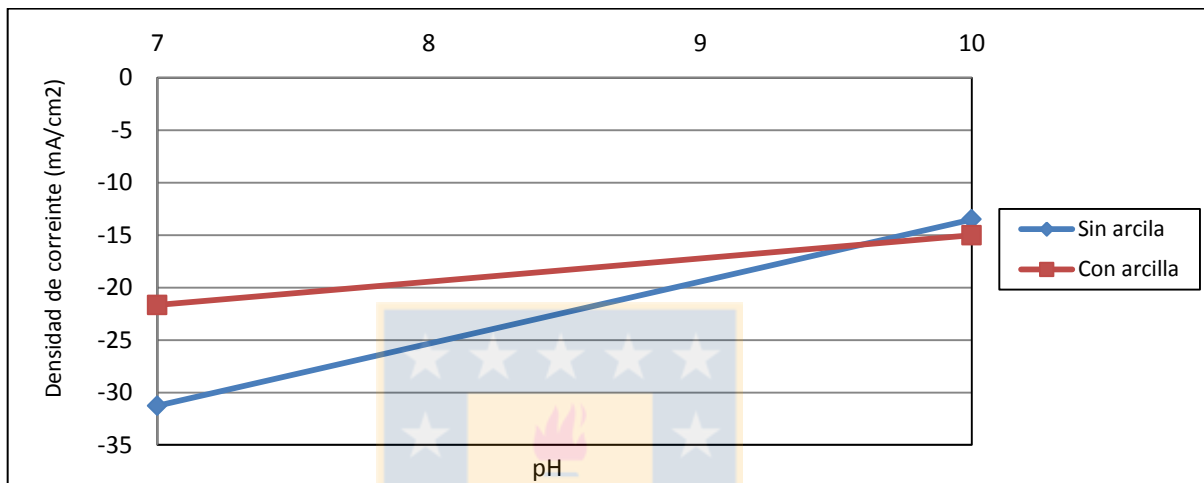


Figura 47. Comportamiento del electrodo en presencia del ion magnesio con y sin caolinita.

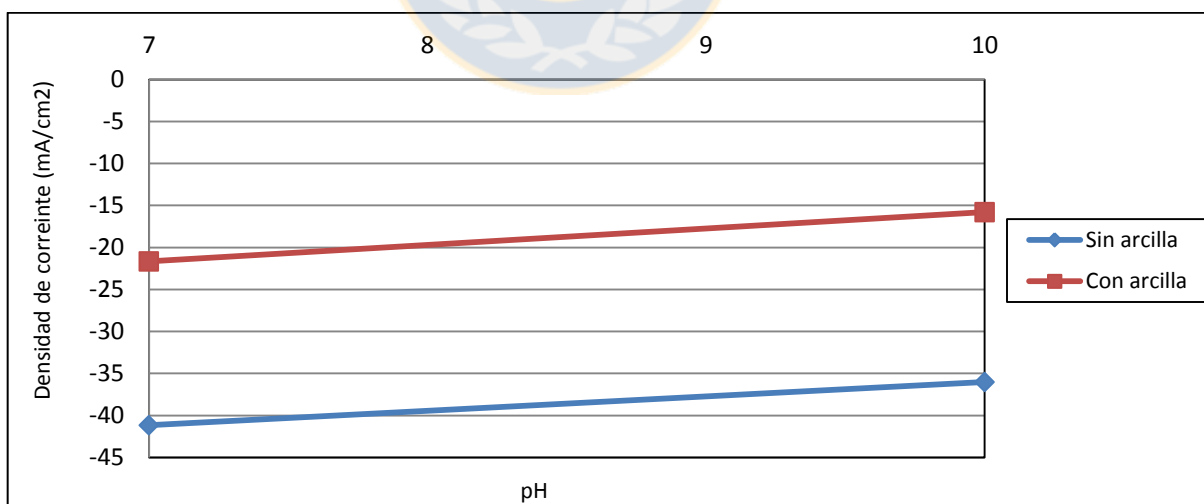


Figura 48. Comportamiento del electrodo en presencia del ion sodio con y sin caolinita.

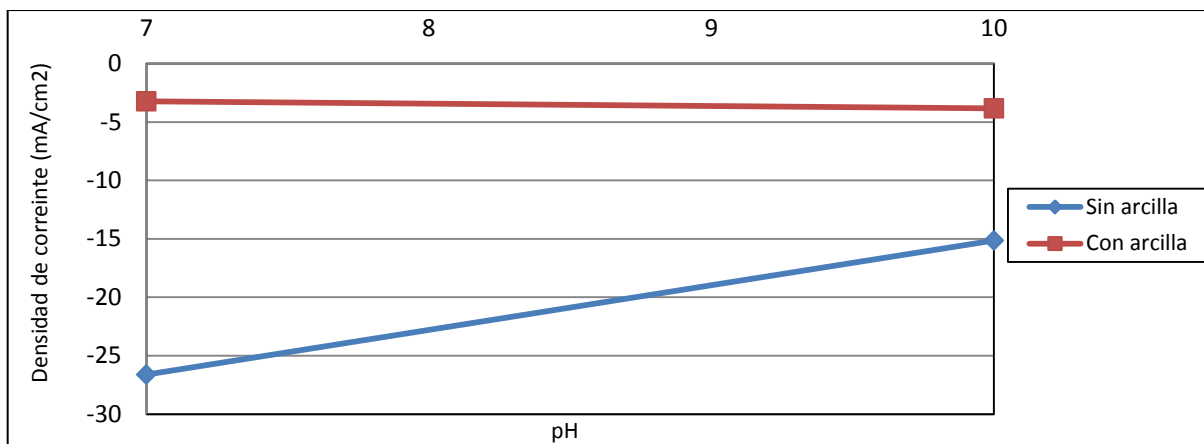


Figura 49. Comportamiento del electrodo en presencia del ion calcio con y sin caolinita.

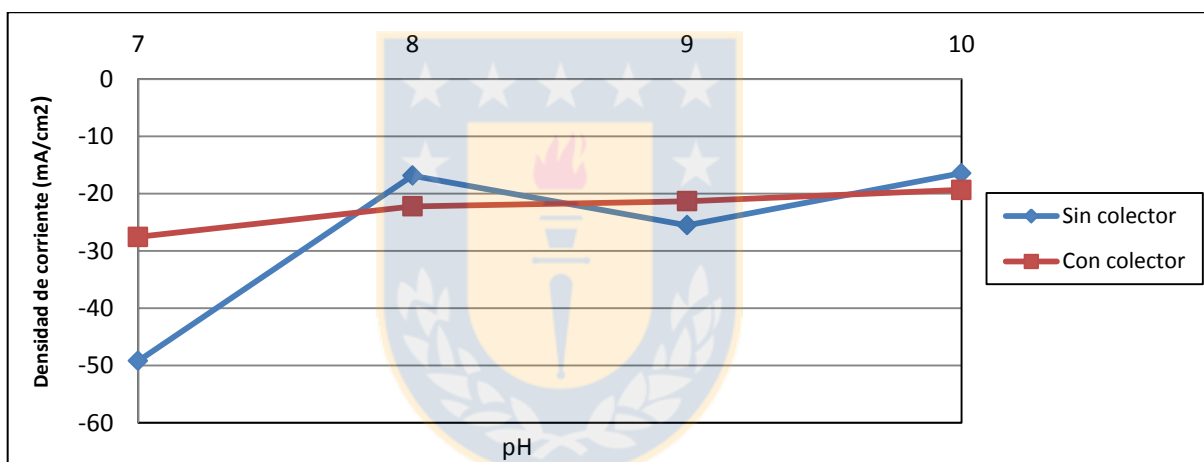


Figura 50. Comportamiento del electrodo con y sin presencia de PAX.

4.8. Comportamiento del potencial de equilibrio.

El potencial de equilibrio es una medida que se relaciona con la espontaneidad de la reacción. Mientras más positivo es el potencial, más espontánea es la reacción. Desde ese punto de vista, es interesante analizar que ocurre con los sistemas estudiados.

La Figura 51 ilustra el comportamiento del potencial de equilibrio en agua destilada con y sin presencia de arcilla. Se observó que a los pH 8 y 9 la caolinita produjo un leve aumento en el potencial, mientras que a pH 7 y 10 disminuyó, siendo más evidente a pH 10. También se destaca el hecho que en ambos casos

la tendencia es la misma, un leve aumento a pH 8 y luego disminución hasta pH 10.

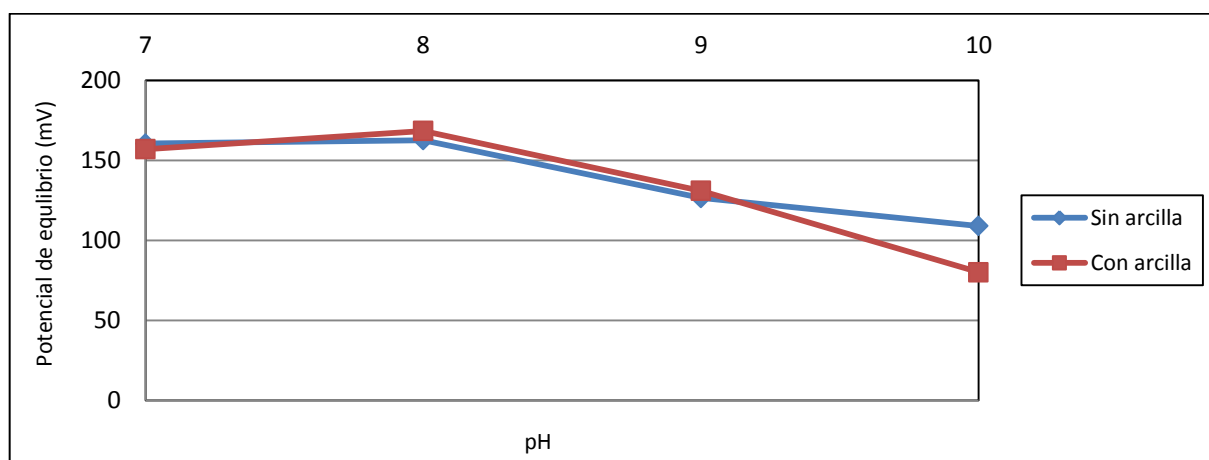


Figura 51. Comportamiento del potencial de equilibrio en agua destilada 0.01 M NaCl.

El análisis en agua de mar expuso que la caolinita indujo a que el potencial aumentara en las experiencias a los pH de agua de mar (7,9) y 8, llegando a igualarse a pH 9 y provocando incluso que disminuyera a pH 10. En la Figura 52 se puede apreciar el comportamiento detallado anteriormente.

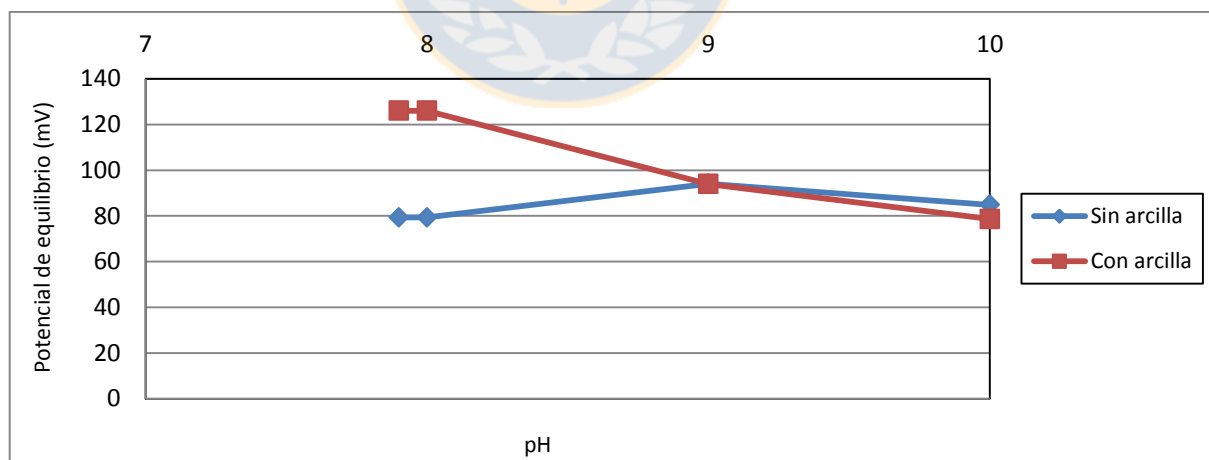


Figura 52. Comportamiento del potencial de equilibrio en agua de mar.

De igual manera como se evaluó anteriormente para los iones, se analizó el efecto que produjo su presencia en sistemas sin y con arcilla, figuras 53 y 54 respectivamente. En el sistema sin arcilla se apreció que a pH 7 los iones Mg^{+2} ,

Na^+ y Ca^{+2} disminuyeron el potencial de equilibrio, mientras que K^+ no tuvo mayor relevancia. A pH 10 se observó que los iones K^+ , Na^+ y Mg^{+2} prácticamente no afectan el potencial de equilibrio y solo se ve disminuido por el ion Ca^{+2} .

Al mismo tiempo, en el sistema donde se tuvo caolinita presente, se observó que a pH 7, al igual que en el sistema sin la arcilla, los iones Mg^{+2} , Na^+ y Ca^{+2} disminuyeron el potencial, mientras que el ion K^+ produjo el aumento del mismo. Al aumentar el pH a 10 se dio que los iones K^+ y Mg^{+2} aumentaron el potencial y por contraparte los iones Na^+ y Ca^{+2} lo disminuyeron.

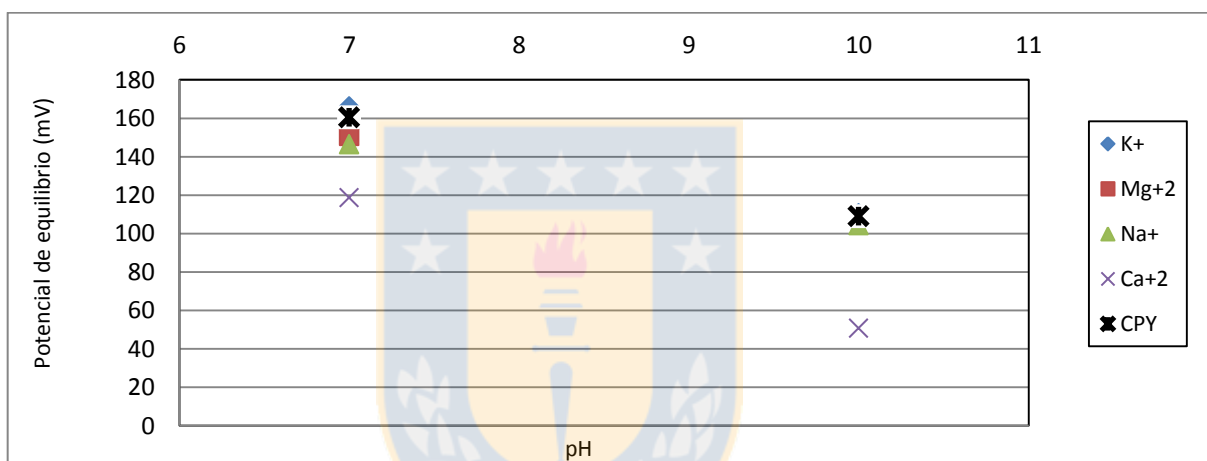


Figura 53. Efecto de los principales iones presentes en agua de mar sobre el potencial de equilibrio.

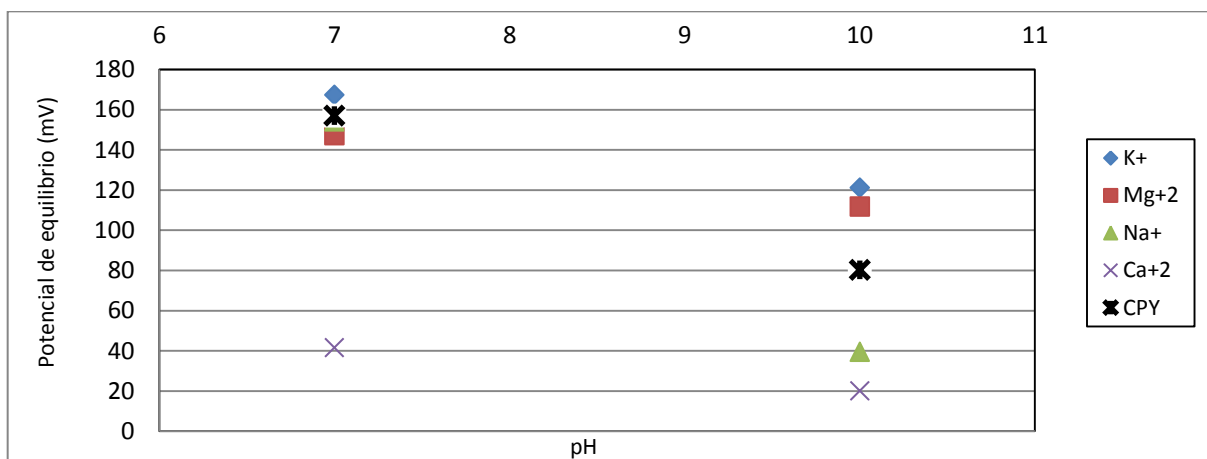


Figura 54. Efecto de los principales iones presentes en agua de mar sobre el potencial de equilibrio en presencia de caolinita.

Conjuntamente se estudió la incidencia que tiene la caolinita en los distintos sistemas que conforma cada ion. Las Figuras 55, 56, 57 y 58 detallan lo ocurrido para los iones K^+ , Mg^{+2} , Na^+ y Ca^{+2} respectivamente.

Se apreció que para el ion que más afectó la presencia de caolinita fue para el Ca^{+2} provocando gran disminución en el potencial de equilibrio. Para el ion Na^+ se notó un leve incremento en el potencial a pH 7, en cambio a pH 10 lo disminuyó en gran magnitud. En el caso de los iones K^+ y Mg^{+2} , la caolinita no tuvo gran incidencia en el sistema, en el primero aumento levemente el potencial a pH 10 mientras que el segundo prácticamente no afectó.

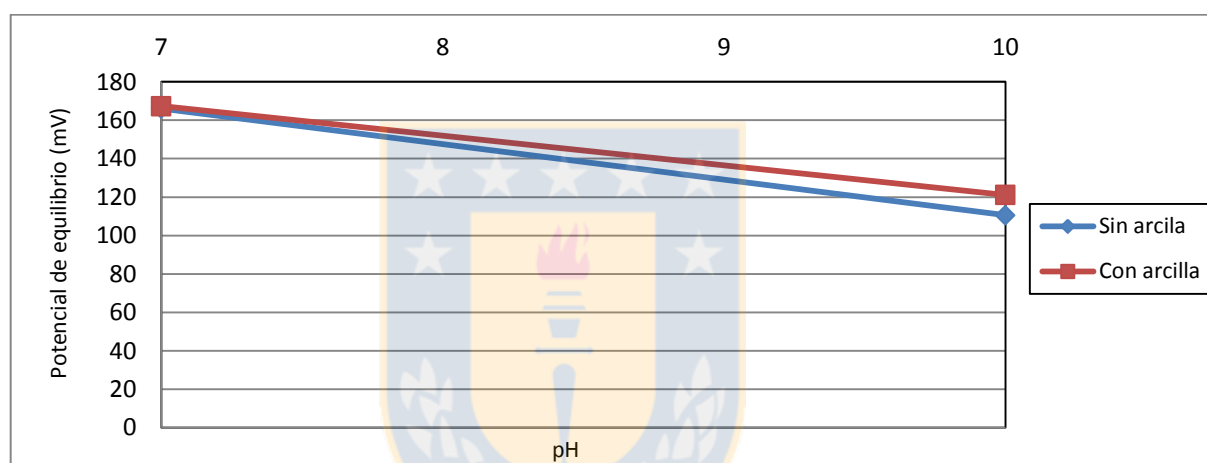


Figura 55. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion potasio, con y sin presencia de caolinita.

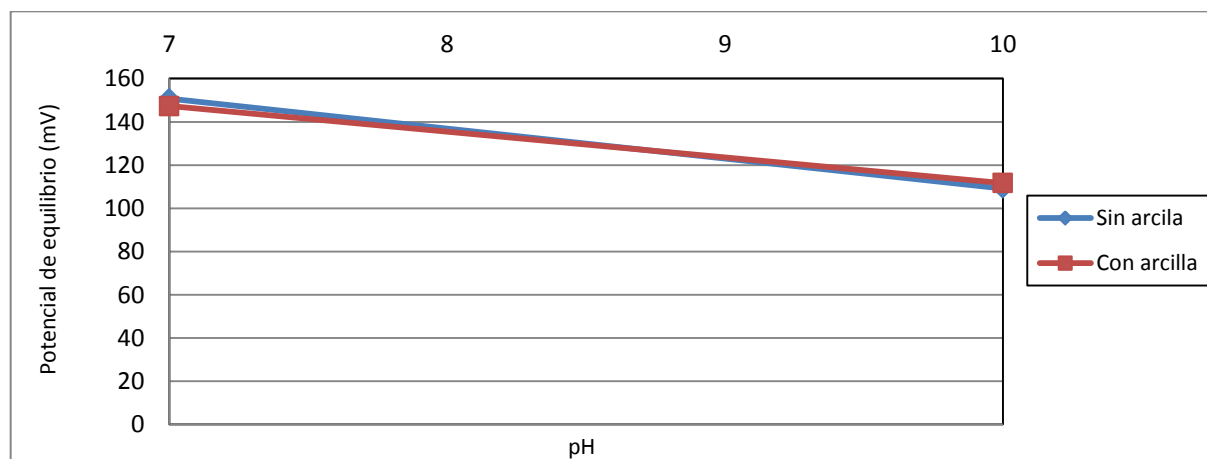


Figura 56. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion magnesio, con y sin presencia de caolinita.

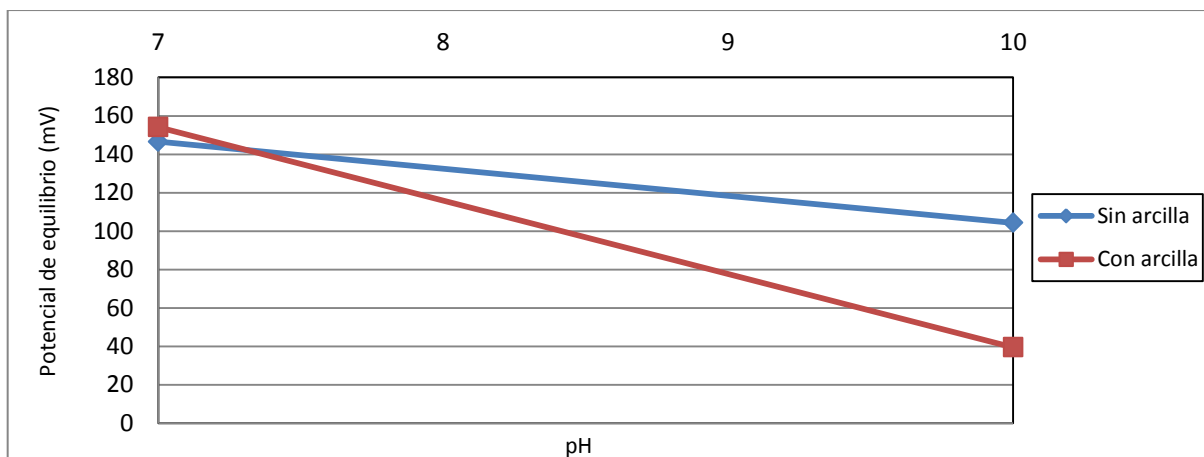


Figura 57. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion sodio, con y sin presencia de caolinita.

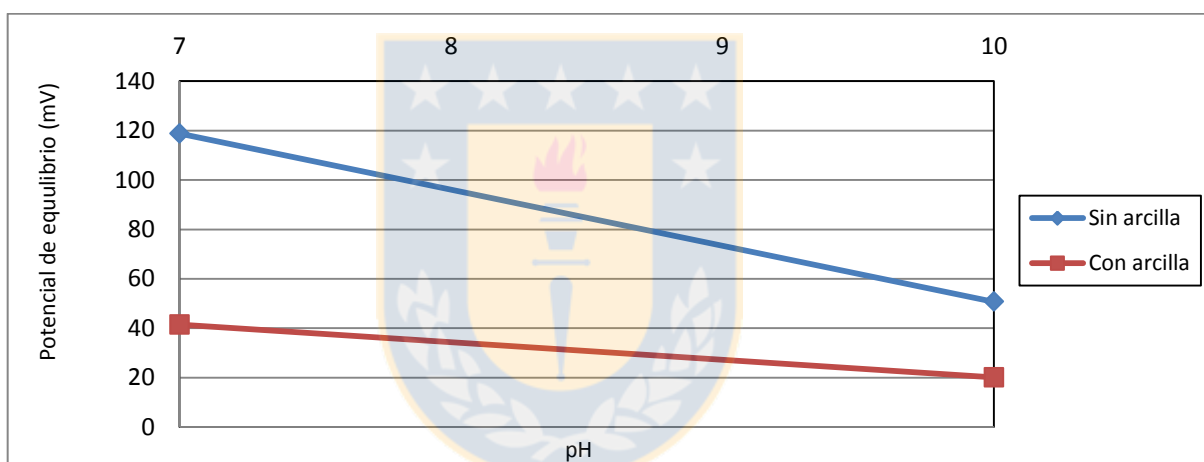


Figura 58. Comportamiento del potencial de equilibrio en sistema con ion calcio, con y sin presencia de caolinita.

Al igual como se estudió en el capítulo 4.7 se hace necesario analizar cómo afecta la presencia del colector al sistema, pero esta vez al potencial de equilibrio. La Figura 59 nos muestra el comportamiento a medida que se aumenta el pH y se distinguió que para los pH 7 y 9 se produjo aumento del potencial, caso contrario para los pH 8 y 10. Se destaca que la presencia de colector tiende a estabilizar el comportamiento del electrodo a medida que aumento el pH, provocando que el potencial de equilibrio aumente levemente a pH 8 para luego disminuir en 9 y 10.

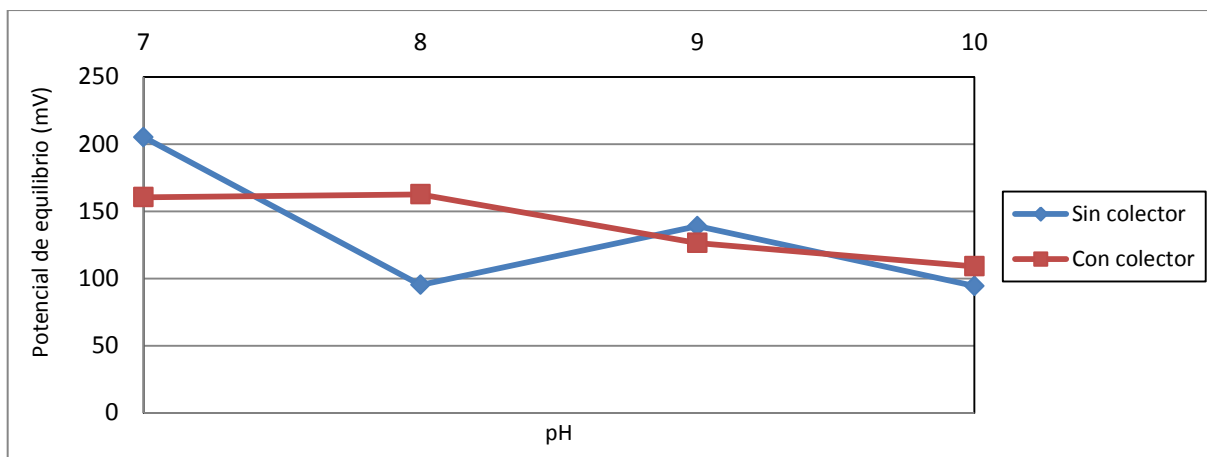


Figura 59. Comportamiento del potencial de equilibrio con y sin presencia de PAX.



5. Conclusiones y recomendaciones.

5.1 Conclusiones.

Las pruebas realizadas revelan que la presencia de caolinita produce polarización y despolarización de la calcopirita, ya sea en agua destilada, agua de mar y agua destilada en presencia de los principales iones presentes en agua de mar (K^+ , Mg^{+2} , Na^+ y Ca^{+2}).

En agua destilada, el efecto es más notorio a pH 8 y 10, polarizando y despolarizando el electrodo respectivamente. Situación diferente a lo ocurrido a pH 7 y 9 donde no existe una diferencia muy clara. En agua de mar, el efecto de caolinita es similar al efecto que se vio en agua destilada. A valores de pH 7,9 (pH agua de mar) y 8 se ve un efecto polarizante, mientras que a los pH 9 y 10 se polariza y despolariza el mineral, respectivamente. En el caso del agua destilada en presencia de los principales iones presentes en agua de mar, los iones que produjeron mayor incidencia fueron el calcio (Ca^{+2}) y el sodio (Na^+), ya sea por sí solo o en asociación con la caolinita. Su efecto fue de despolarización en los dos pH estudiados (7 y 10). Para el ión magnesio (Mg^{+2}) si bien visualmente se observa un efecto menor que los dos iones anteriores, la diferencia es clara, produciendo despolarización del electrodo por sí solo o en asociación con la caolinita. Finalmente, el ión potasio (K^+), es el que menos varía electroquímicamente el electrodo. Su presencia en solitario produce leve polarización en los dos pH de estudio, mientras que cuando se asocia a la caolinita produce una leve polarización a pH 10.

El fenómeno "slime coating" hace alusión a un recubrimiento sobre las partículas valiosas por parte de las arcillas, esto indicaría que a nivel superficial se produciría una probable adhesión sobre dicha partícula. Asumiendo esto y teniendo en cuenta que la adhesión sobre un mineral inevitablemente conduce en un cambio en la carga superficial, podemos decir que se estaría verificando este fenómeno electroquímicamente.

Considerando que en el proceso de flotación los fenómenos superficiales suceden a un potencial determinado, se hace necesario acotar el rango de potencial en el que se evaluó el comportamiento de electrodo.

5.2 Recomendaciones.

Se recomienda seguir estudiando mediante métodos electroquímicos las interacciones entre las arcillas más incidentes en el en el proceso de flotación y los minerales valiosos. En particular, el estudio del efecto de la muscovita y mortmorillonita sobre la calcopirita.

También se sugiere acotar el barrido de potencial en el que se trabajó enfocado al rango de estudio definido.

Es importante modificar las variables de la investigación, ya sea, concentración de colector, concentración de espumante, agitación del sistema y velocidad de barrido, para así obtener datos más robustos y obtener un desarrollo del efecto de cada variable.

Desarrollar pruebas de flotación en las mismas condiciones, para así poder correlacionar los datos.



6. Bibliografía

Castro, S. (2012) Flotación - fundamentos y aplicaciones, Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Metalúrgica. pp. 81-82.

Córdoba, E.M. et al., (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93, 81–87

Cortés, C. (2016). Efecto de la presencia de caolinita y montmorillonita en la flotabilidad de calcopirita de alta pureza en agua destilada, agua de mar e iones. Memoria de título Ingeniería Civil metalúrgica, Concepción, Chile. Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería Metalúrgica.

Farrokhpay, Saeed and Ndlovu, Bulelwa (2013). Effect of phyllosilicate minerals on the rheology, colloidal and flotation behaviour of chalcopyrite mineral. *Chemeca 2013: Challenging Tomorrow*. Barton, ACT: Engineers Australia, 2013: 733-739.

Forbes, E., Davey, K., Smith, L., (2014). Decoupling rheology and slime coatings effect on the natural flotability of chalcopyrite in a clay-rich flotation pulp. *Minerals Engineering*, 56:136–144.

Gupta, V., Miller, J., (2010). Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344: 362–371.

Gutiérrez, L., (2015). Presentaciones curso de flotación. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

Klein, C., Hurlbut, C.S., (1993). *Manual of Mineralogy* (after J.D. Dana), 21 st edition. John Wiley & Sons, New York.

Kosmulski, M., (2001). *Chemical Properties of Material Surfaces*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York.

Lagaly, G. And, Zeisner, S., (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 100–102, 105–128.

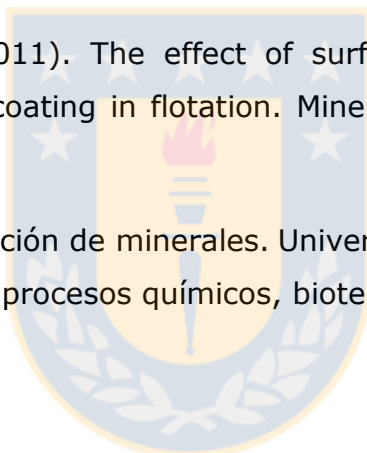
Larsen, J., (2009). Investigation of Shear Yield Stress, Zeta Potential and Particle Size in Kaolinite and Bentonite Suspension. Department of Chemistry and Biomolecular Engineering, University of Melbourne, Australia and at Section of Chemistry, Department of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Aalborg University, Denmark.

Mitchell, T., Nguyen, A., Evans, G., (2005). Heterocoagulation of chalcopyrite and pyrite minerals in flotation separation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114–115; 227–237.

Ndlovu, B., Farrokhpay, S., Bradshaw, D., (2013). The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing* 125: 149–156.

Peng, Y., Zhao, S., (2011). The effect of surface oxidation of copper sulfide minerals on clay slime coating in flotation. *Minerals Engineering* 24 (15), 1687–1693.

Yianatos J. (2005). Flotación de minerales. Universidad técnica Federico Santa María, departamento de procesos químicos, biotecnológicos y ambientales.



7. Anexos

7.1. Reproducibilidad estimada.

Se realizaron pruebas en duplicado para estimar la reproducibilidad de sus resultados y tener un margen de cuanto podrían variar entre ellas para su posterior análisis. Las figuras A-1, A-2 y A-3 corresponden a las condiciones de pH 7 en agua fresca, pH 7 en agua fresca en presencia de colector y pH 9 en agua fresca en presencia de colector respectivamente.

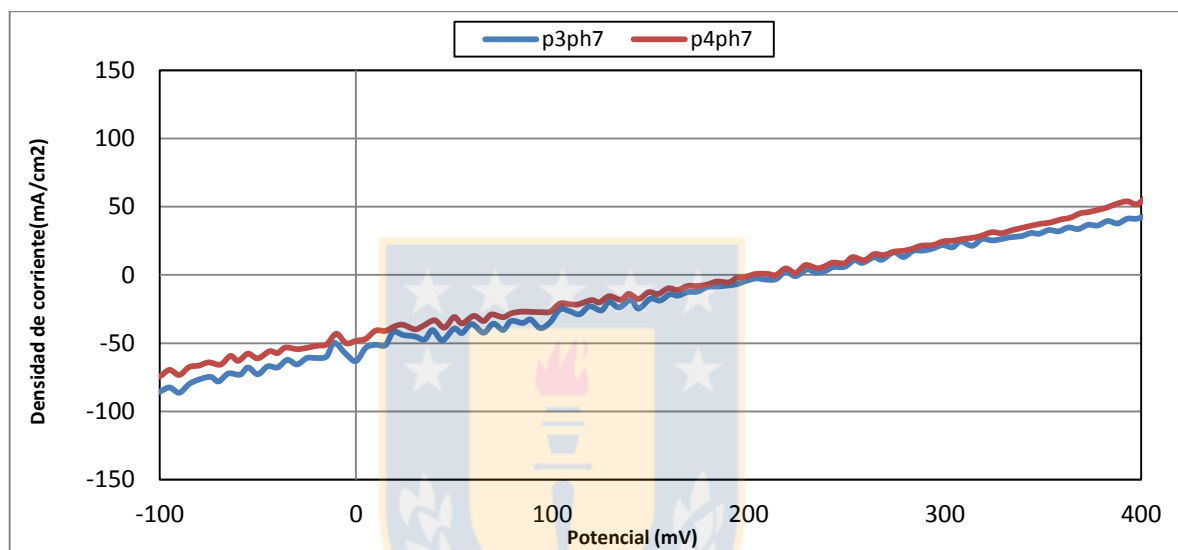


Figura A-1. Reproducibilidad de prueba a pH 7 en agua fresca.

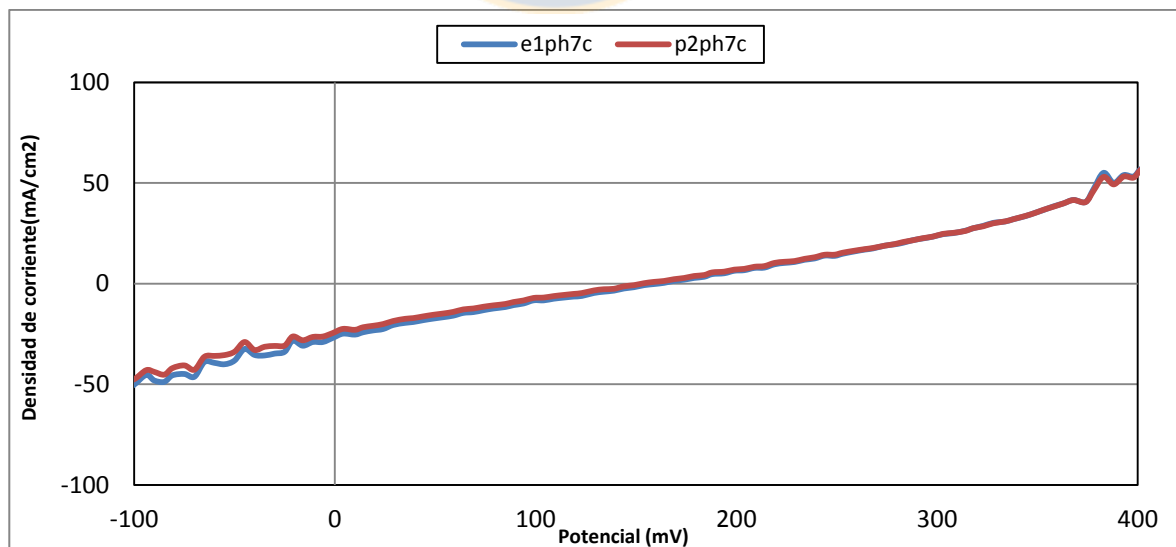


Figura A-2. Reproducibilidad de prueba a pH 7 en agua fresca y presencia de PAX.

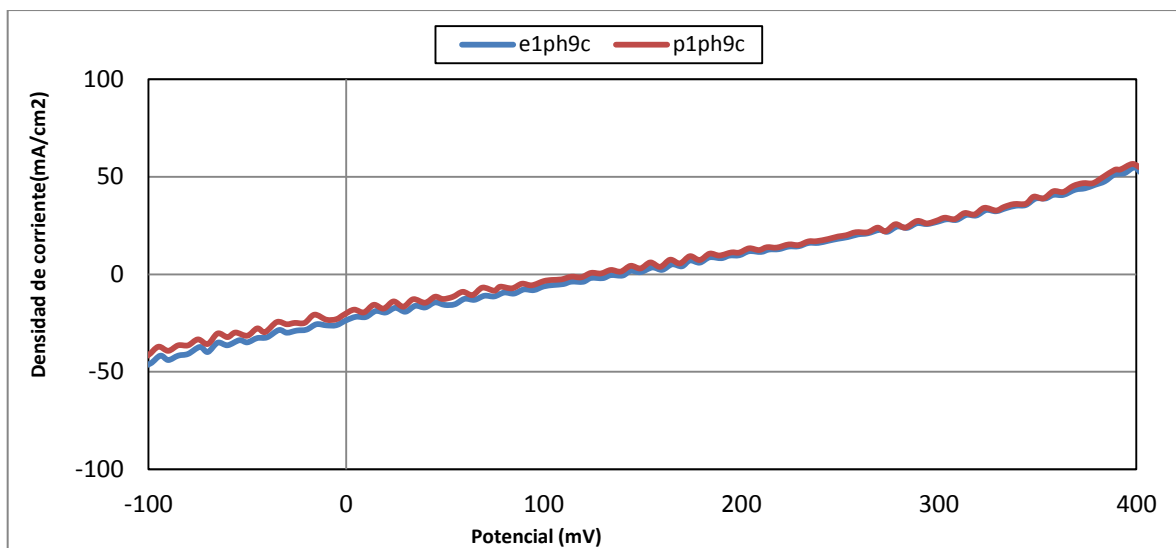


Figura A-3. Reproducibilidad de prueba a pH 9 en agua fresca y presencia de PAX.

7.2. Experiencias con espumante.

Se realizó pruebas con presencia de espumante Metil Isobutil Carbonil (MIBC) a pH 7 y 10.

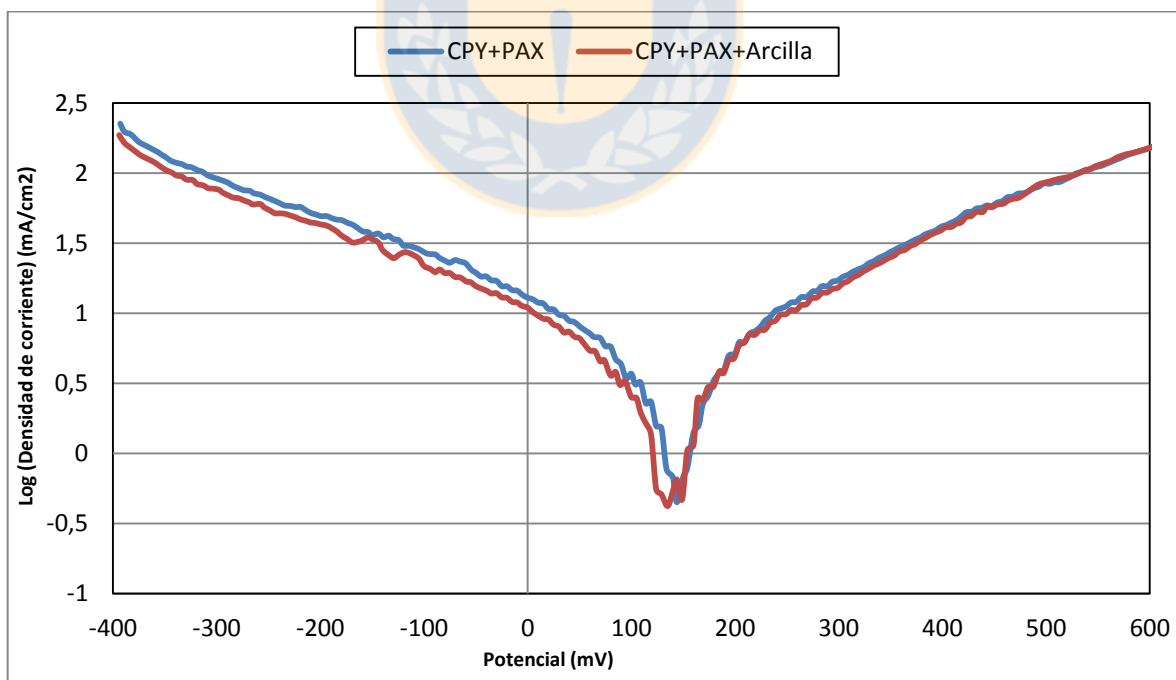


Figura A-4. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=7; 2,4 ppm MIBC.

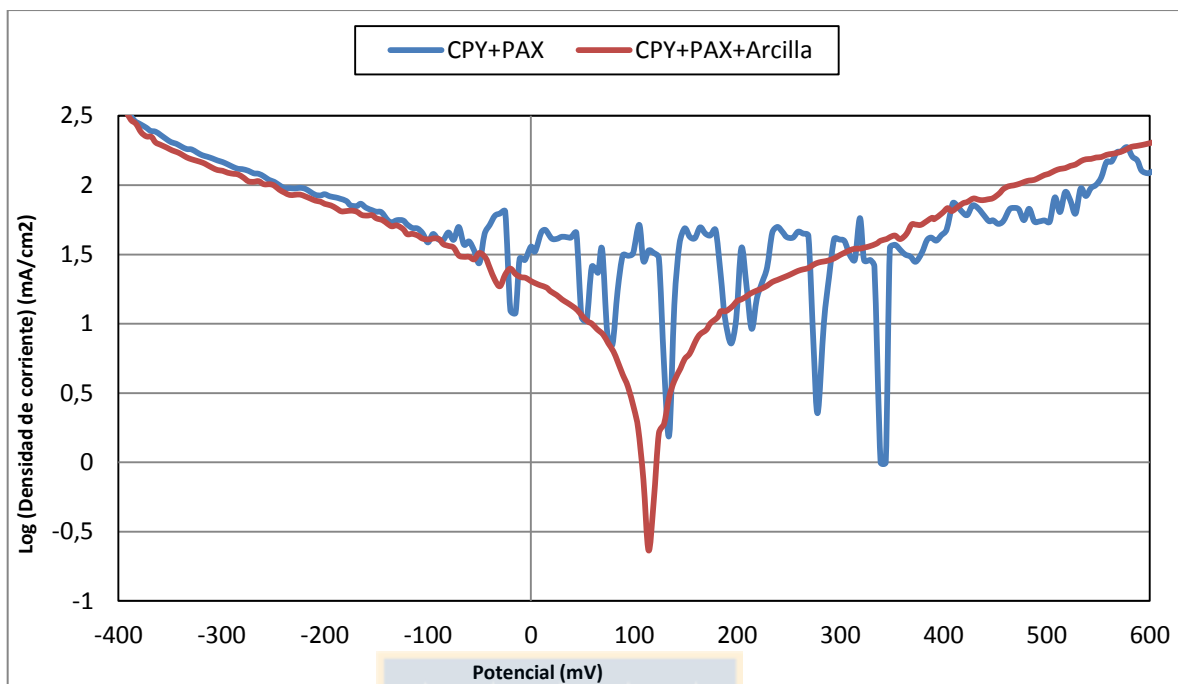


Figura A-5. Curva de polarización en agua destilada 0.01 M NaCl; pH=10; 2,4 ppm MIBC.

7.3. Efecto de la velocidad de barrido.

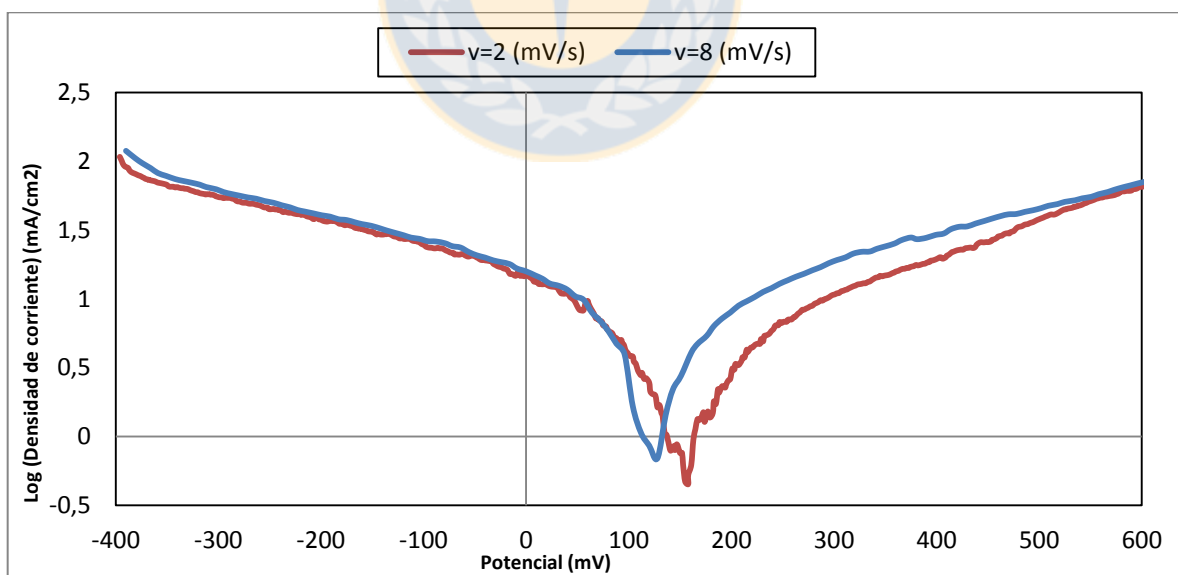


Figura A-6. Curvas de polarización del comportamiento electroquímico de la calcopirita pura a distintos barridos de potencial en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 10.

7.4. Efecto de la concentración del colector.

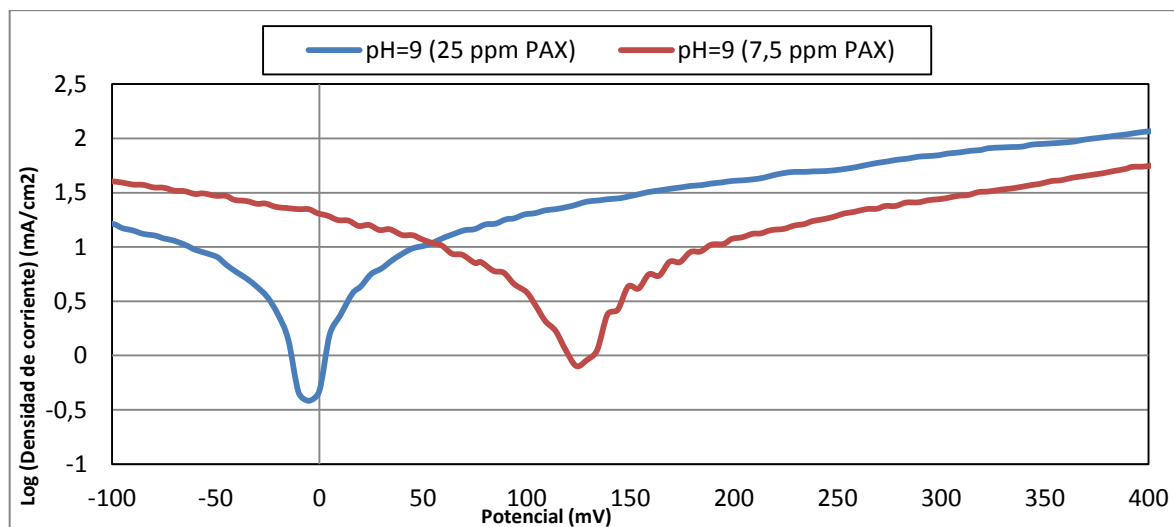


Figura A-7. Curvas de polarización del comportamiento electroquímico de la calcopirita pura a distintas concentraciones de colector en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 9.

7.5. Efecto de la velocidad de barrido del potencial sobre la adsorción de caolinita.

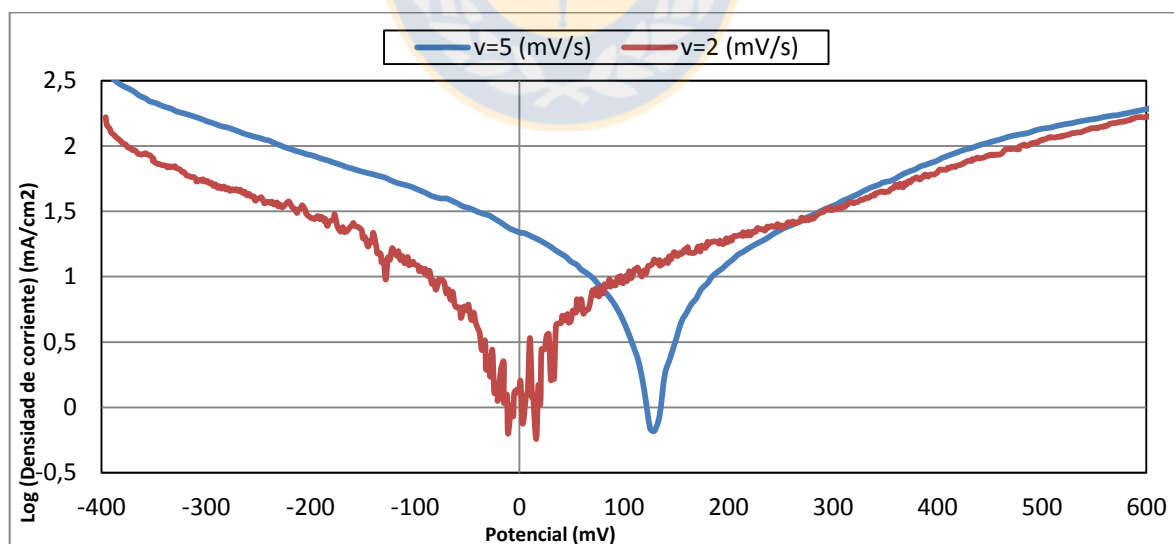


Figura A-8. Curvas de polarización del comportamiento electroquímico de la adsorción de arcilla sobre calcopirita pura a distintas velocidades de barrido en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 8.

7.6. Efecto de la agitación sobre la adsorción de la caolinita.

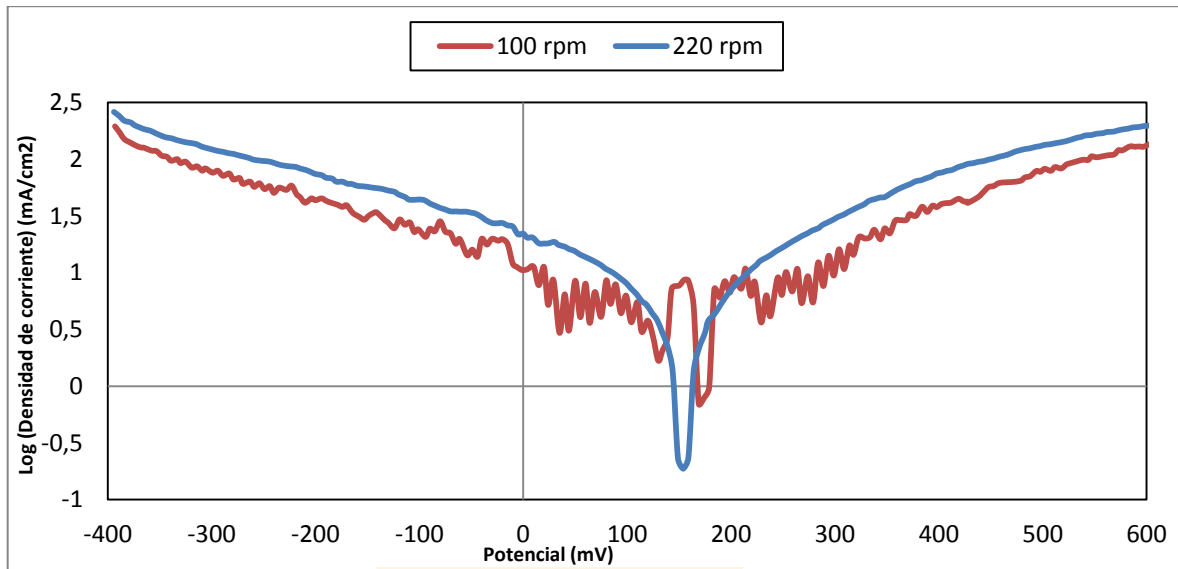


Figura A-9. Curvas de polarización del comportamiento electroquímico de la adsorción de arcilla sobre calcopirita pura a distintas velocidades de agitación en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 7.

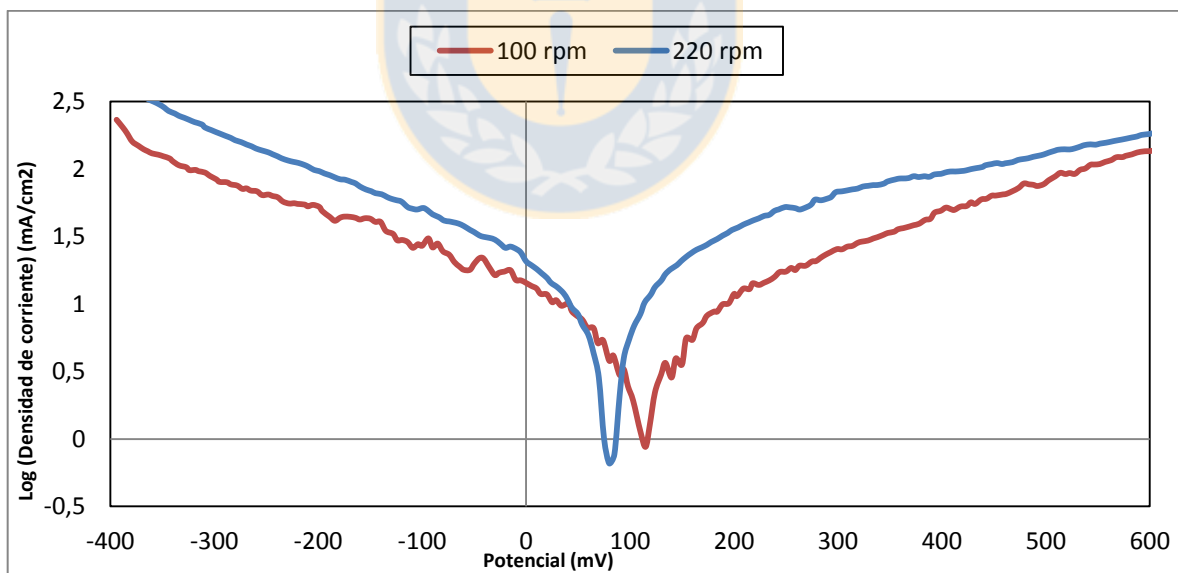
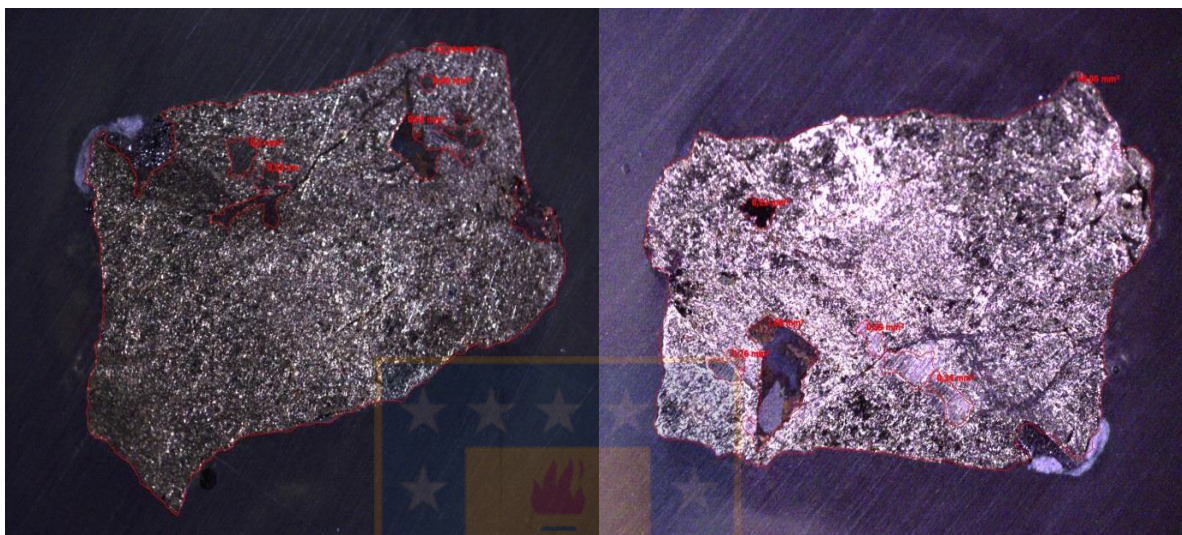


Figura A-10. Curvas de polarización del comportamiento electroquímico de la adsorción de arcilla sobre calcopirita pura a distintas velocidades de agitación en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 10.

7.7. Mediciones de área de contacto del electrodo.

A continuación se ilustra las mediciones del área de electrodo para las pruebas de voltametría realizadas en el estudio.

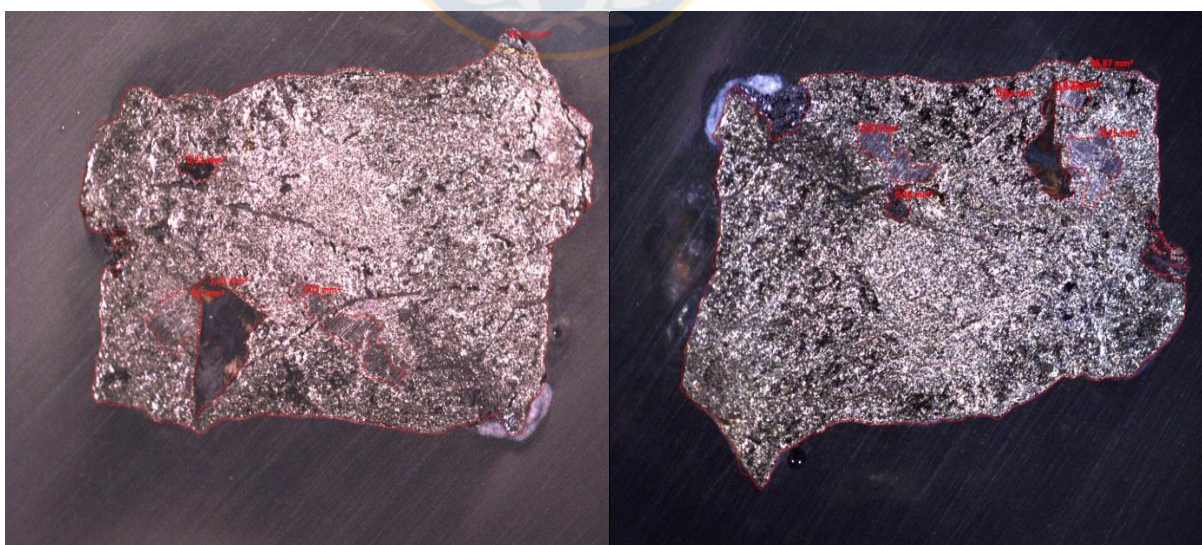
7.7.1. Pruebas en agua destilada (0,01 M NaCl).



(a)

(b)

Figura A-11. Medición áreas del electrodo pruebas en agua destilada con colector
(a) pH=7 (b) pH=8.



(a)

(b)

Figura A-12. Medición áreas del electrodo pruebas en agua destilada con colector
(a) pH=9 (b) pH=10.

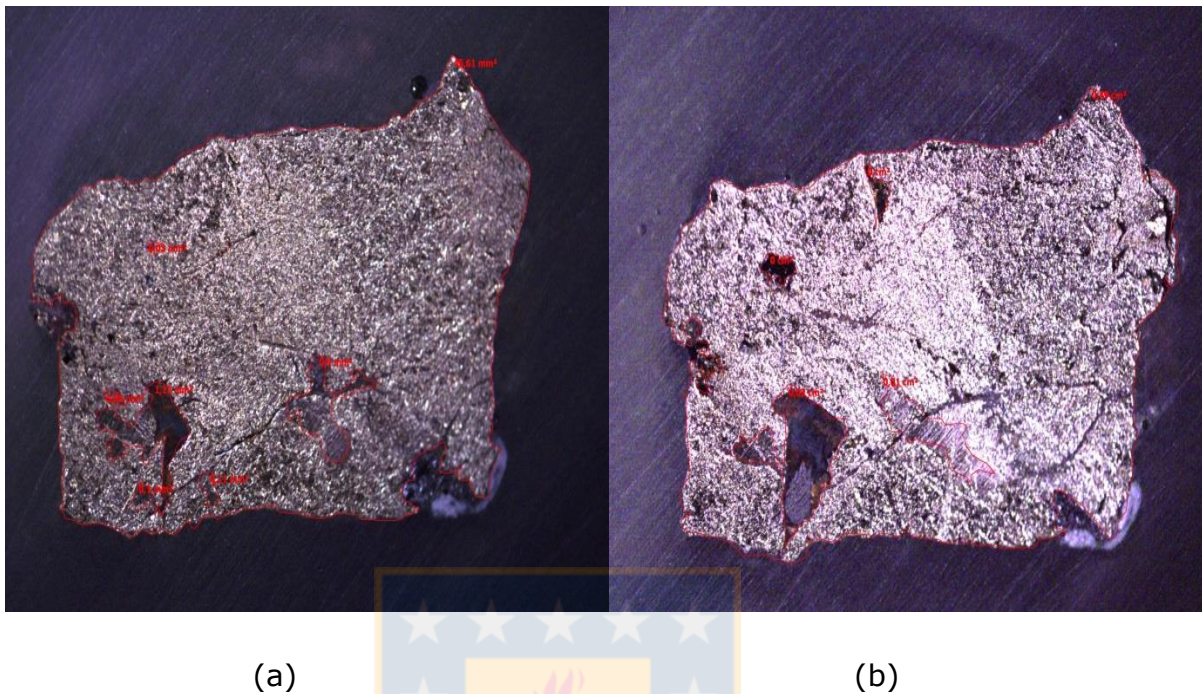


Figura A-13. Medición áreas del electrodo pruebas en agua destilada con colector y en presencia de caolinita; (a) pH=7 (b) pH=8.

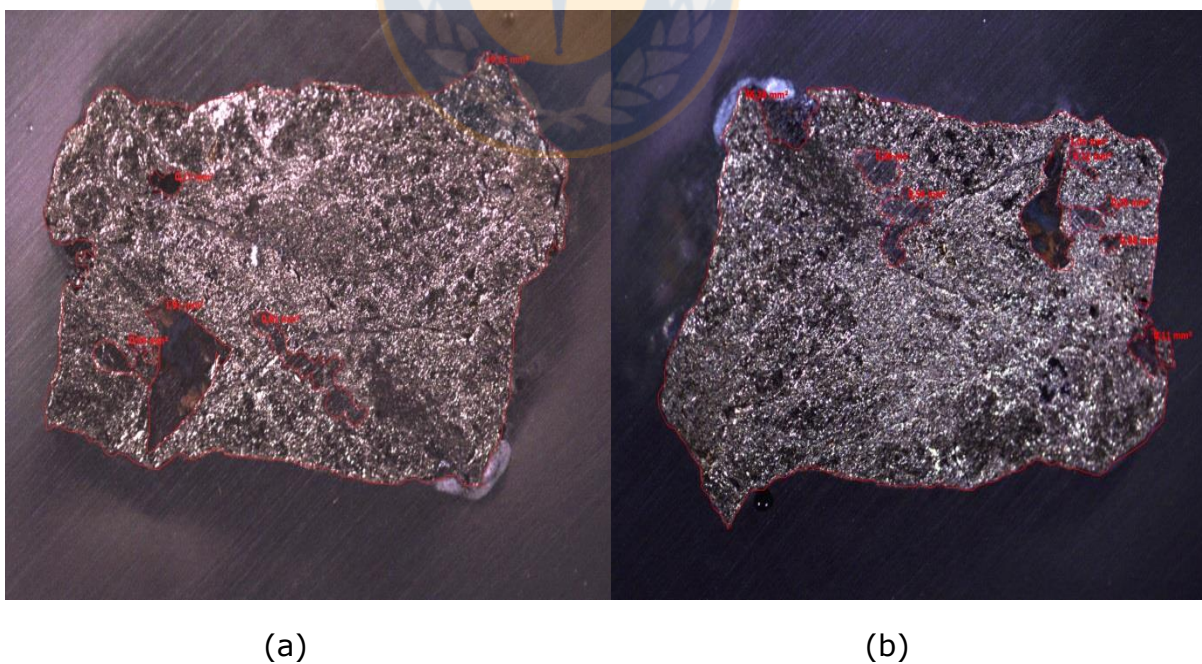
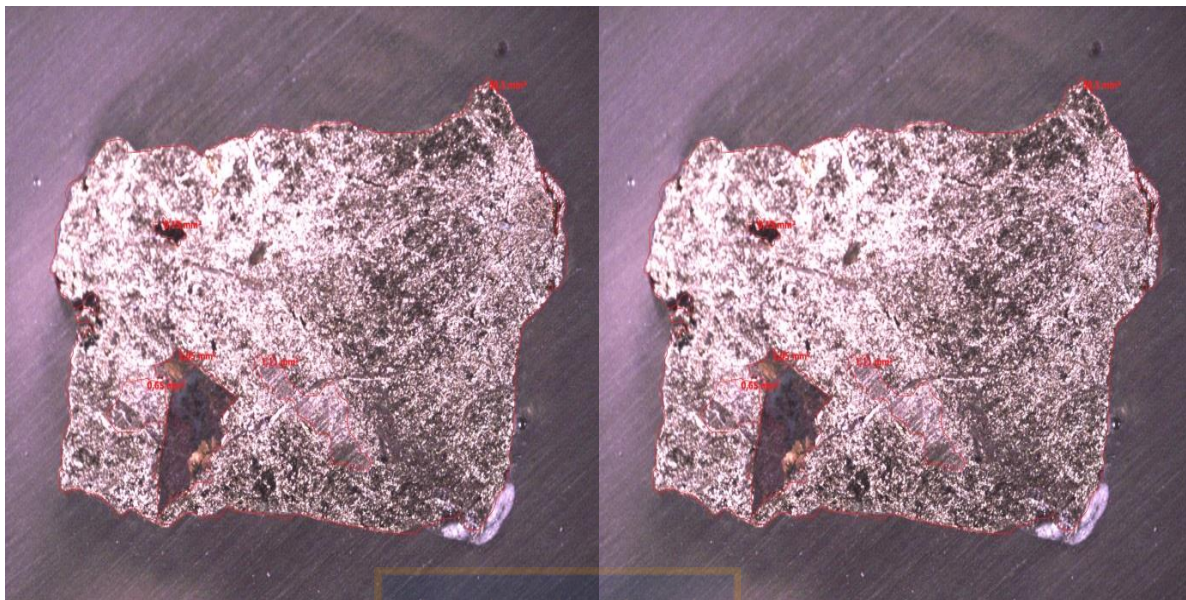


Figura A-14. Medición áreas del electrodo pruebas en agua destilada con colector y en presencia de caolinita; (a) pH=9 (b) pH=10.

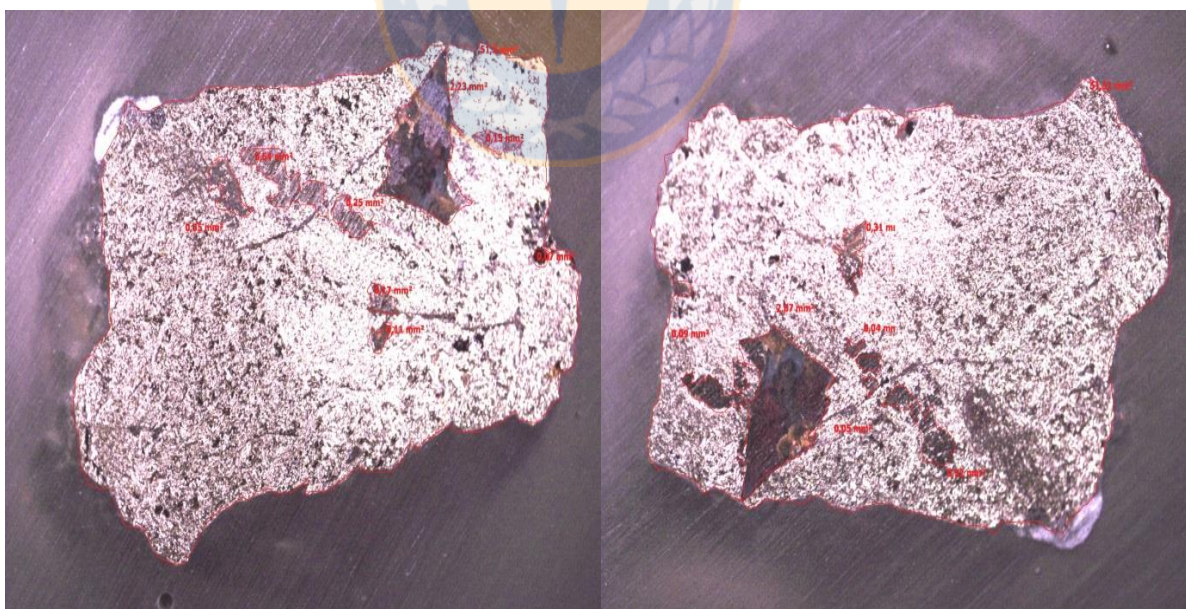


(a)

(b)

Figura A-17. Medición áreas del electrodo pruebas en agua de mar con colector;

(a) pH=7,92 (agua de mar) (b) pH=8.



(a)

(b)

Figura A-18. Medición áreas del electrodo pruebas en agua de mar con colector;

(a) pH=9 (b) pH=10.

7.7.3. Pruebas con iones.

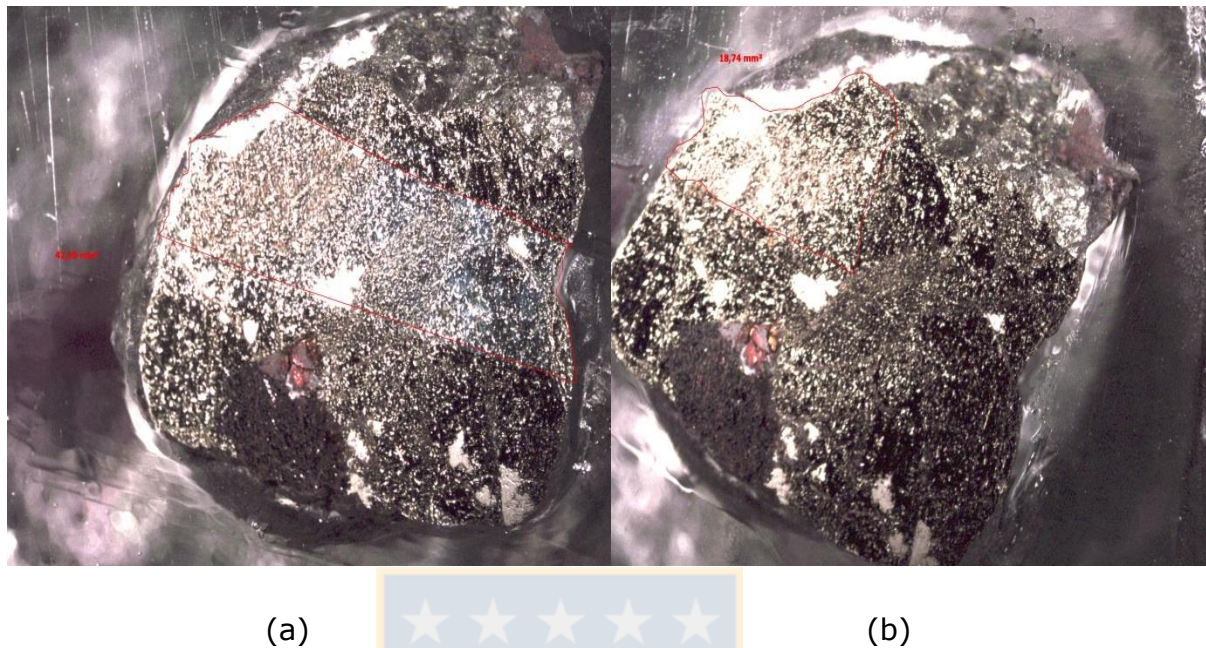


Figura A-19. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector y Ca^{+2} ; (a) pH=7 (b) pH=10.

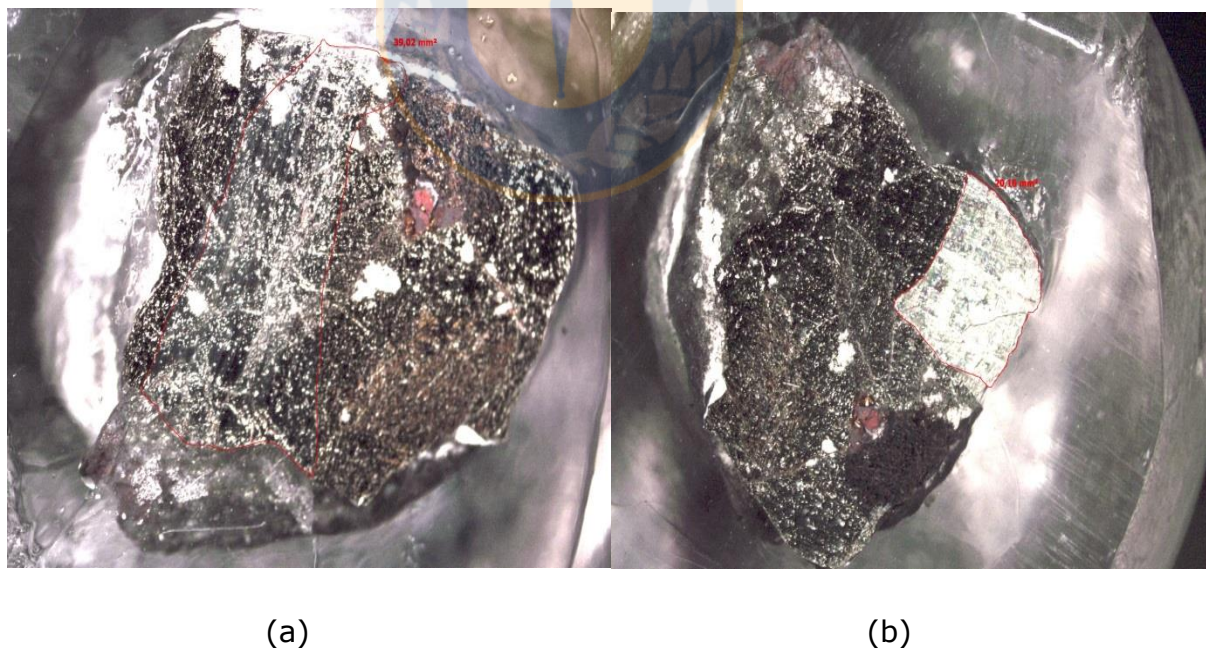
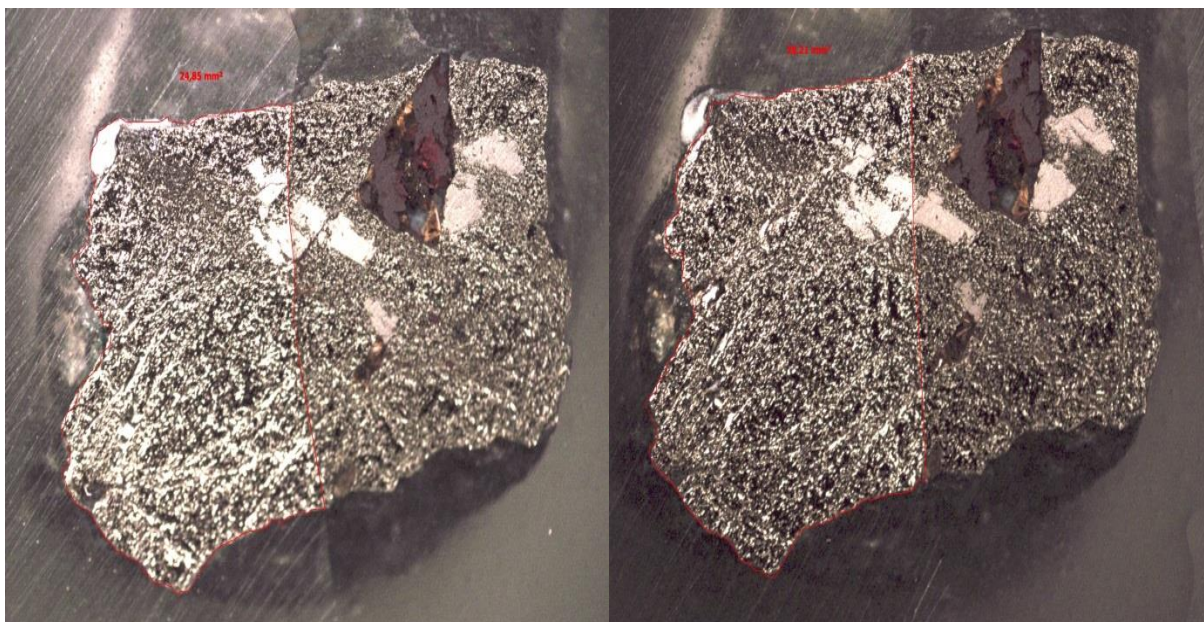


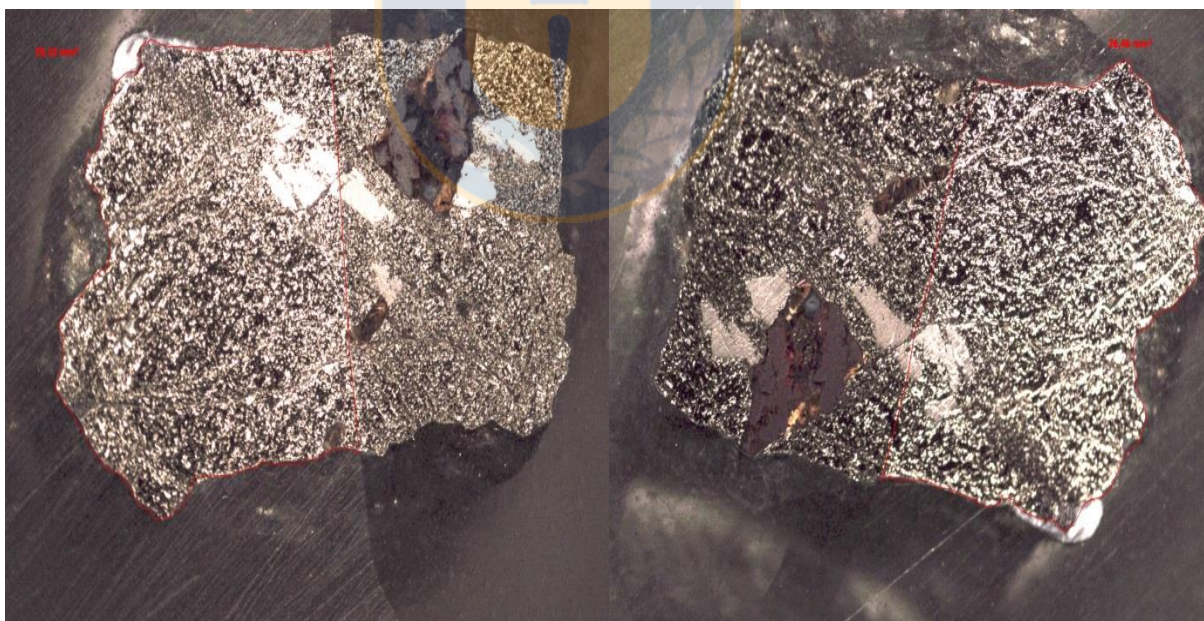
Figura A-20. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector, caolinita y Ca^{+2} ; (a) pH=7 (b) pH=10.



(a)

(b)

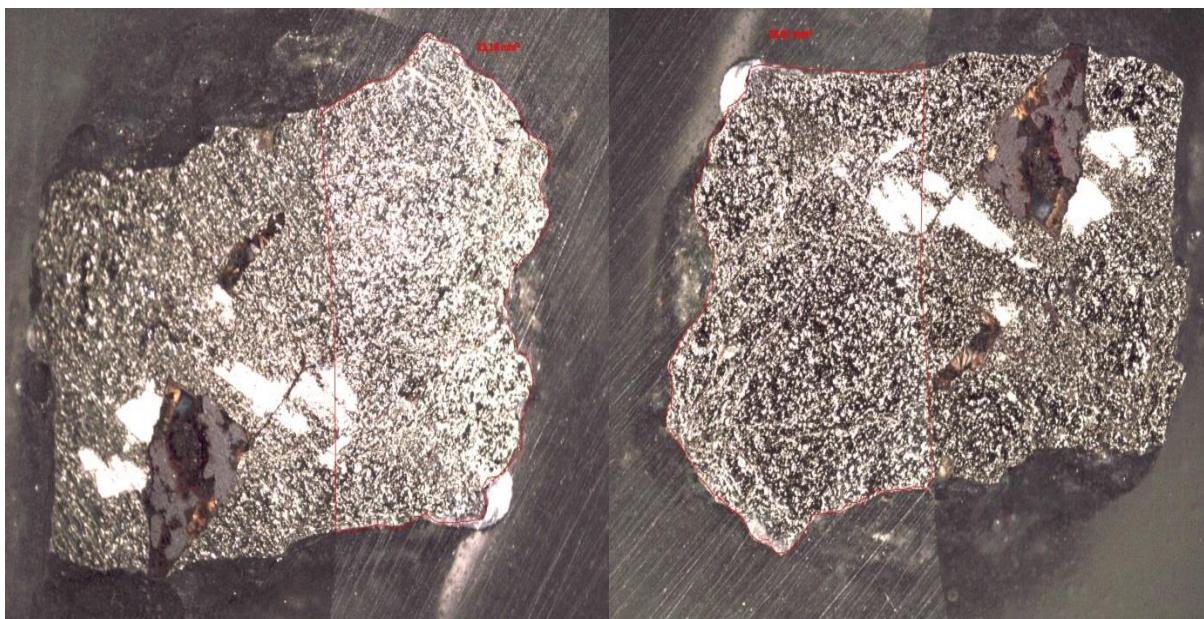
Figura A-21. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector y K^+ ; (a) pH=7 (b) pH=10.



(a)

(b)

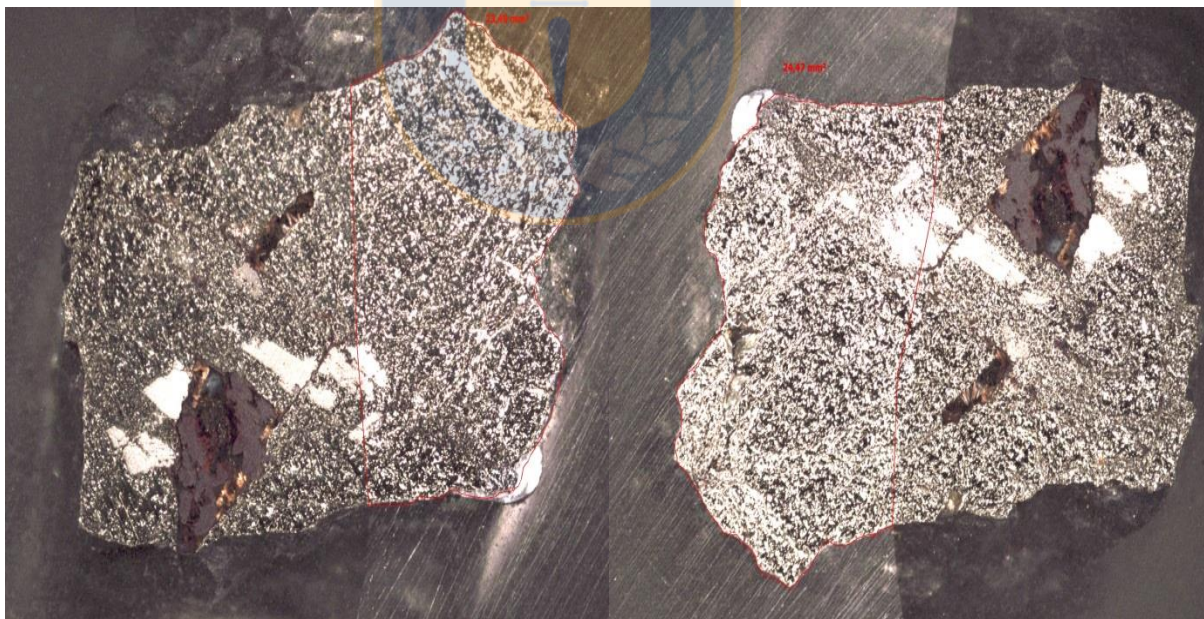
Figura A-22. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector, caolinita y K^+ ; (a) pH=7 (b) pH=10.



(a)

(b)

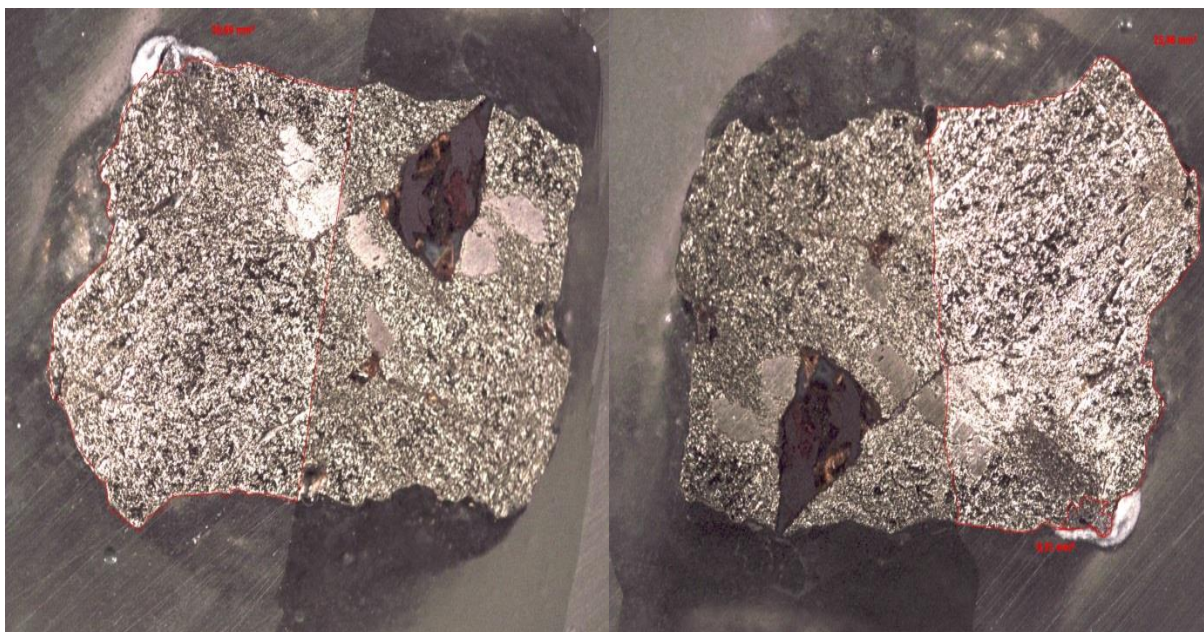
Figura A-23. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector y Mg^{+2} ; (a) pH=7 (b) pH=10.



(a)

(b)

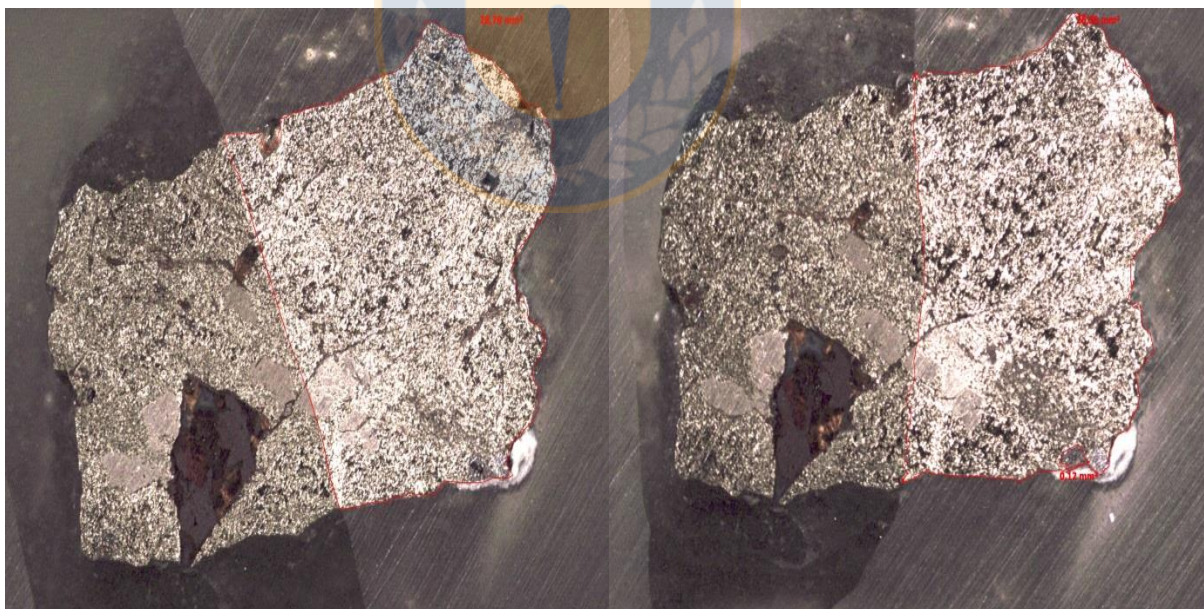
Figura A-24. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector, caolinita y Mg^{+2} ; (a) pH=7 (b) pH=10.



(a)

(b)

Figura A-25. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector y Na^+ ; (a) pH=7 (b) pH=10.



(a)

(b)

Figura A-26. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con colector, caolinita y Na^+ ; (a) pH=7 (b) pH=10.

7.7.4. Pruebas con espumante.

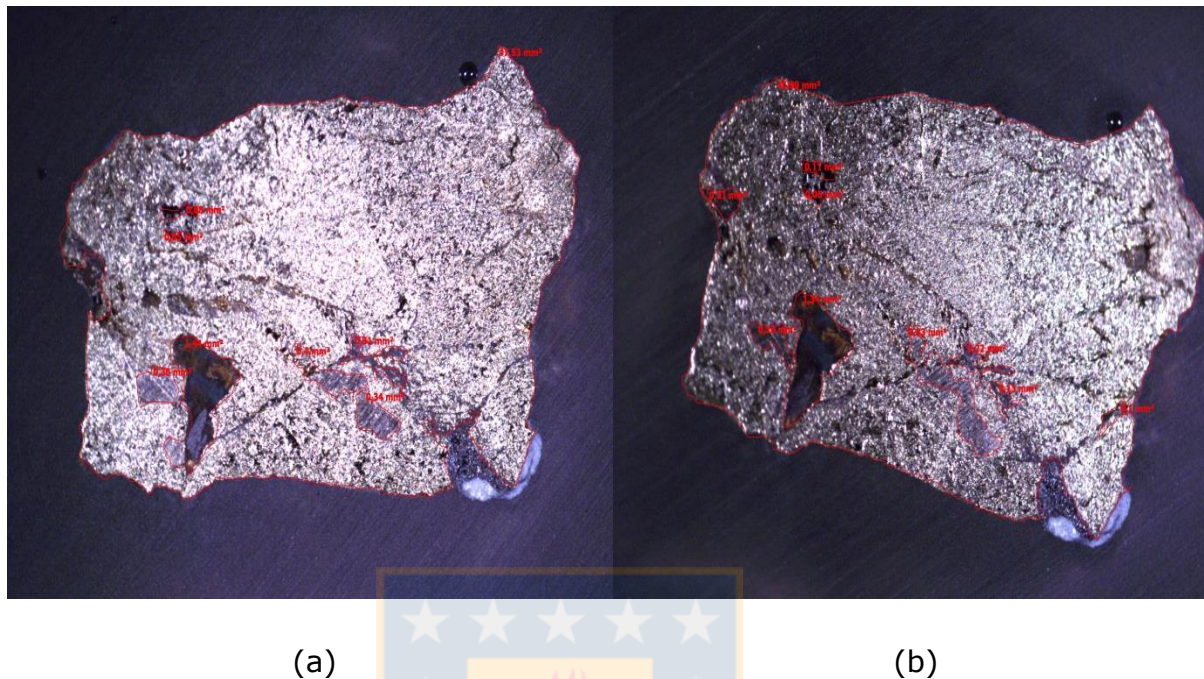


Figura A-27. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con espumante (2,4 ppm MIBC); pH 7; (a) sin caolinita (b) con caolinita.

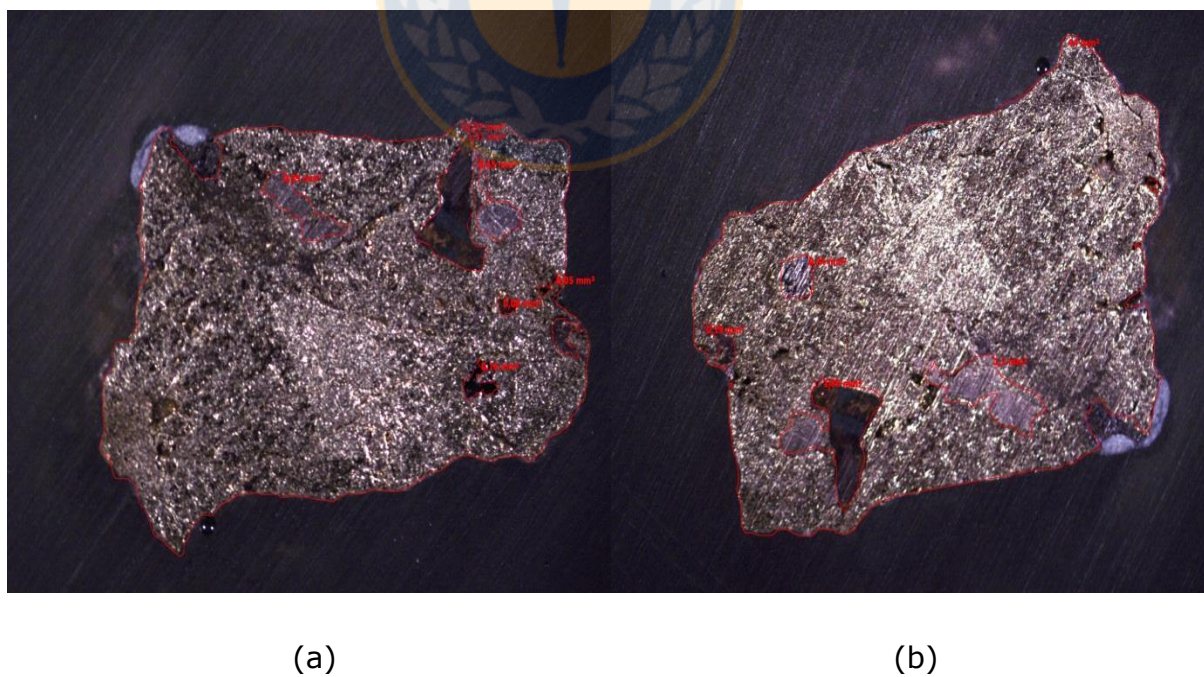
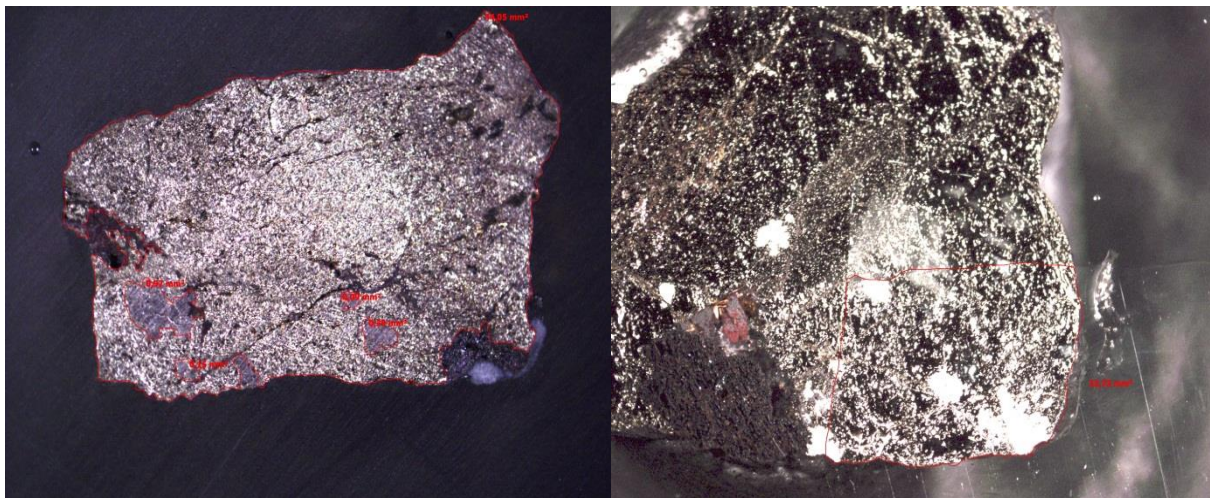


Figura A-28. Medición áreas del electrodo en pruebas en agua destilada con espumante (2,4 ppm MIBC); pH 10; (a) sin caolinita (b) con caolinita.

7.7.5. Efecto de la concentración del colector.

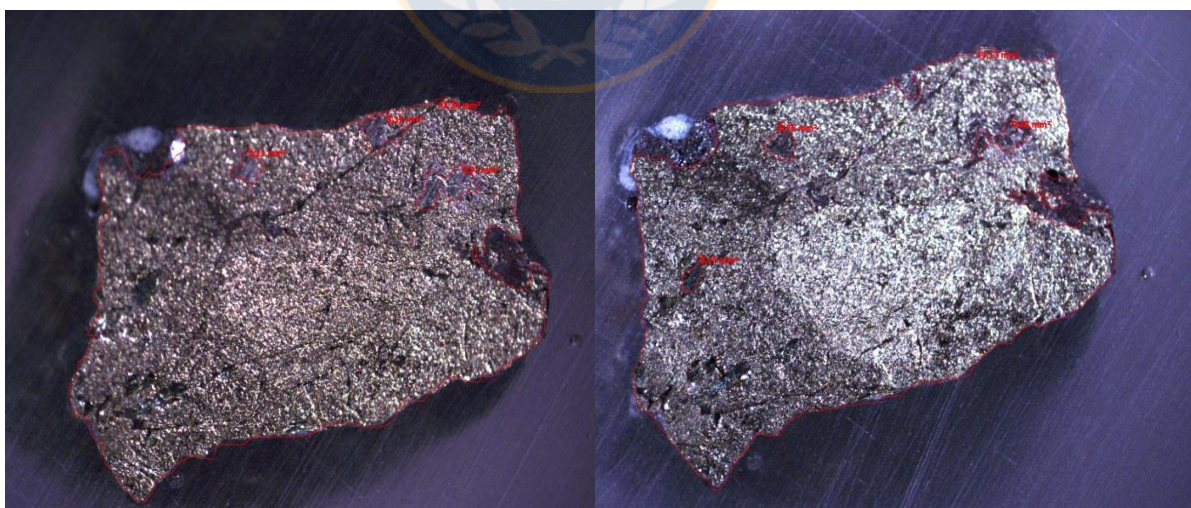


(a)

(b)

Figura A-29. Medición áreas del electrodo de las pruebas de calcopirita pura a distintas concentraciones de colector en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 9; (a) 7,5 ppm (b) 25 ppm.

7.7.6. Efecto de la velocidad de barrido del potencial sobre la adsorción de caolinita.



(a)

(b)

Figura A-30. Medición áreas del electrodo de las pruebas de adsorción de arcilla sobre calcopirita pura a distintas velocidades de barrido en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 8; (a) 5 (mV/s) (b) 2 (mV/s)

7.7.7. Efecto de la velocidad de agitación sobre la adsorción de la caolinita.

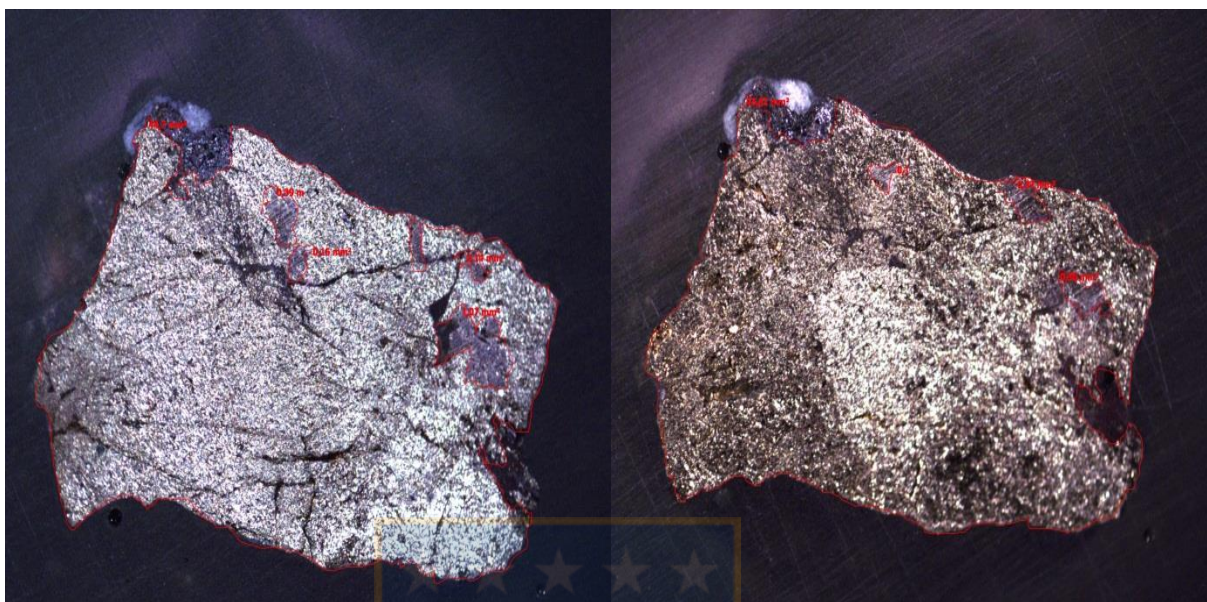


Figura A-31. Medición áreas del electrodo de las pruebas de la adsorción de arcilla sobre calcopirita pura a distintas velocidades de agitación en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 7; (a) 100 rpm (b) 220 rpm.

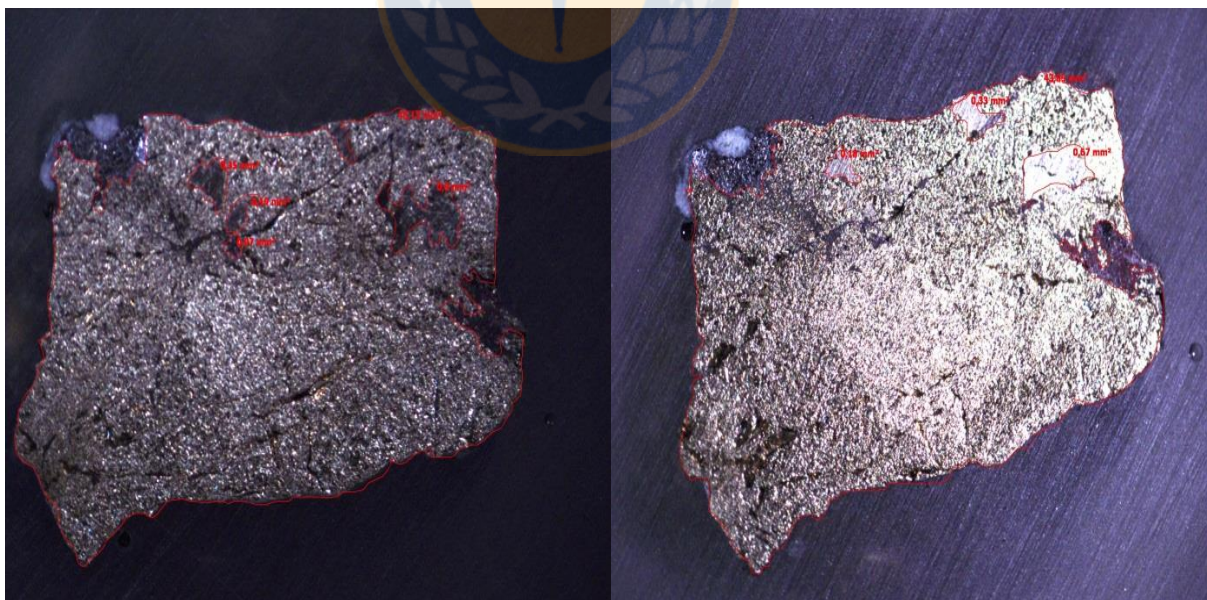


Figura A-32. Medición áreas del electrodo de las pruebas de la adsorción de arcilla sobre calcopirita pura a distintas velocidades de agitación en agua destilada (0.01 M NaCl) a pH 10; (a) 100 rpm (b) 220 rpm.

7.8. Precio del cobre.

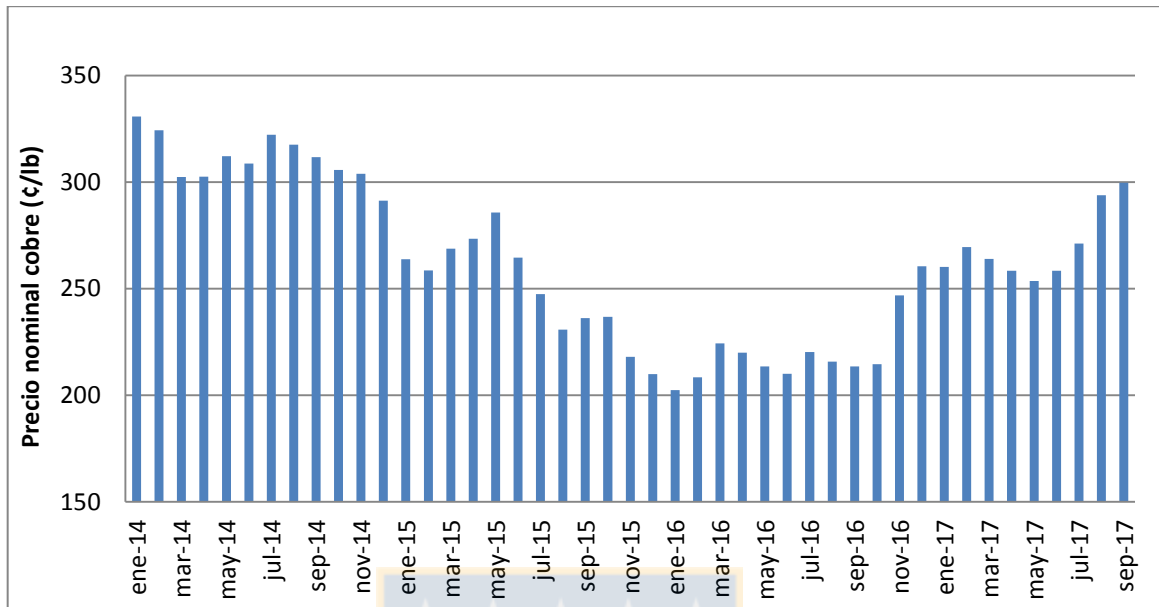


Figura A-33. Evolución del precio del cobre desde enero 2014 hasta septiembre 2017.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Hoja Resumen Memoria de Título

Título: Estudio exploratorio del efecto de la caolinita en el comportamiento electroquímico de la calcopirita en proceso de flotación.

Nombre Memorista: Daniel Ignacio Ortiz Matamala

Modalidad		Profesor(es) Patrocinante(s)	
Concepto			
Calificación			
Fecha			
		Prof. Eugenia Araneda	Prof. Leopoldo Gutiérrez
Prof. Eugenia Araneda.		Ingeniero Supervisor: Sr.	
		Institución:	

Comisión (Nombre y Firma)

Prof. Froilán Vergara	
-----------------------	--

Resumen

Existe evidencia científica de que la presencia de filosilicatos en la flotación son causantes de la disminución de recuperación del mineral de cobre hasta casi en 10%. Se estima que los filosilicatos recubren al cobre mediante fuerzas electrostáticas, provocando un fenómeno llamado "slime coating".

El objetivo general de este trabajo fue investigar el efecto de la presencia de la arcilla caolinita sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita mediante la técnica electroquímica de voltametría lineal en condiciones de flotación del mineral. Para esto se trabajó en presencia del colector PAX (Amil xantato de potasio) utilizando un electrodo compuesto de calcopirita y adicionando caolinita al sistema a diferentes valores de pH y distintos medios acuosos.

Las pruebas realizadas revelan que la presencia de caolinita produce polarización y despolarización de la calcopirita, ya sea en agua destilada, agua de mar y agua destilada en presencia de los principales iones presentes en agua de mar.

La adhesión sobre un mineral inevitablemente conduce en un cambio en la carga superficial. Asociando esto a que la polarización y despolarización de la calcopirita indican cambios en su superficie, se podría concluir que la arcilla se adhiere sobre la calcopirita, verificando el fenómeno conocido como "slime coating".