



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

**DESARROLLO DE ESPECIES MINERALES MAGNÉTICAS  
SOBRE LA SUPERFICIE DE MINERALES SULFURADOS A  
TRAVES DE PROCESOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN MINERÍA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS**

**SERGIO IVÁN GARCÍA GUTIÉRREZ**

**PROFESOR GUÍA:  
GONZALO MONTES ATENAS**

**PROFESOR CO-GUÍA:  
ALDO CASALI BACELLI**

**MIEMBROS DE COMISIÓN  
ALVARO VALENCIA MUSALEM  
FERNANDO VALENZUELA LOZANO**

**SANTIAGO DE CHILE  
2022**

## RESUMEN

### DESARROLLO DE ESPECIES MINERALES MAGNÉTICAS SOBRE LA SUPERFICIE DE MINERALES SULFURADOS A TRAVÉS DE PROCESOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

La gran minería del cobre es una industria necesaria no solo para los países que lo producen, sino para el desarrollo de nuevas tecnologías. Sin embargo, esta industria se enfrenta a nuevos desafíos, algunos de los cuales involucran la negativa de las comunidades por recibir proyectos mineros. El potencial impacto ambiental asociado a los tranques de relaves, así como la competencia por recursos hídricos son algunos de los motivos esgrimidos por las comunidades. Estos problemas encuentran solución mediante el desarrollo de tecnologías de separación de minerales, que sean capaces de remover la pirita de los tranques de relave, reduciendo su reactividad; así como una tecnología capaz de separar los minerales de interés sin el consumo de agua que implica la flotación de minerales.

El presente trabajo estudió la generación de especies minerales con una alta susceptibilidad magnética sobre las superficies de muestras de pirita y calcopirita, desarrollando un protocolo para poder generar dichas especies superficiales de manera consistente. Mediciones de fuerza y susceptibilidad magnética fueron llevadas a cabo para dimensionar el impacto de los procesos de corrosión atmosférica a altas temperaturas sobre las propiedades magnéticas de las muestras. Por último, se realizaron pruebas de separación magnética sobre las muestras posterior a un proceso de conminución y tratamiento térmico, los resultados de esas pruebas fueron sometidos a análisis QEMSCAN y XPS con el fin de caracterizar tanto los minerales constituyentes originales de las partículas estudiadas, así como las especies químicas formadas en su superficie.

Las muestras minerales fueron sometidas a temperaturas de 360°C durante 45 minutos, posteriormente se calcularon sus susceptibilidades magnéticas medias en base a las mediciones de fuerzas magnéticas llevadas a cabo con imanes permanentes de neodimio, los cuales generaban campos magnéticos de 3.000 Gauss, estas mediciones en conjuntos con análisis SEM-EDX indican una pobre respuesta de minerales de calcopirita al tratamiento térmico, mientras que las muestras ricas en pirita presentaron un aumento en sus susceptibilidades. Pruebas de separación magnética se llevaron a cabo con mineral de tamaño inferior a 63µm, logrando separar especies oxidadas correlacionadas con pirita, análisis XPS indican la presencia de maghemita metaestable en la superficie de los minerales, la cual alcanza susceptibilidades magnéticas del mismo orden de magnitud que la magnetita y el hierro, dichos resultados indican que es posible llevar a cabo procesos de separación magnética en los minerales estudiados.

## ABSTRACT

The copper mining industry plays a significant role in the economy of the producer countries and in the development of new technologies around the world. However, there are so many new challenges involved in the placement of new mining projects, many of them related to the negative response of the local people. Two reasons for the negative position are the environmental risk associated to the placement of mining tails, as well as the lack of water in the zone, a condition that could get worse with the arrival of a mining project. One solution for the problems presented is the development of a new mineral sorting technology, a technology capable of remove the pyrite from the tailings produced in the facility plant, reducing the chance of mine drainage acid generation; also, a mineral sorting method with a less water consume than the conventional mineral flotation is desirable.

In the current work, the high magnetic susceptibility minerals generation on the pyrite and chalcopyrite surface was studied, that was possible by the development of a protocol which can generate magnetic minerals on the surface of the sulfide minerals in a consistent way. Magnetic force and susceptibility were measured to dimension the impact of high temperature atmospheric corrosion process on the magnetic properties of the samples. Finally, magnetic separation tests were conducted after a grinding process and the thermic treatment, the product obtained from those tests were analyzed by QEMSCAN and XPS to characterize the initial mineral composition in the particles and the chemical products generated on the minerals surface.

The mineral samples were exposed to a temperature of 360°C for 45 minutes, afterwards, the magnetic susceptibilities of the samples were calculated using the data from the measurement of the magnetic force of the minerals in presence of a 3,000 Gauss magnetic field produced by a permanent neodymium magnet, considering that info and the results from SEM-EDX analysis, there is a weak response from the chalcopyrite to the heat treatment, on the other hand, samples with a high pyrite percentage shows an increase in the magnetic susceptibility. Magnetic sorting test were performed on particles under 63µm, pulling apart pyrite associated iron oxides, an XPS analysis of the products shows the presence of metastable maghemite on the mineral surfaces, which can achieve magnetic susceptibilities of the same magnitude of magnetite of iron, those results suggest the availability of the development of new magnetic mineral sorting process for the minerals studied.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, por apoyarme en todas las decisiones que he tomado por más difíciles, ambiciosas e incomprensibles que sean. Quiero agradecer a mis padres por enseñarme cómo funciona el mundo y la vida hasta el día de hoy, y por no soltar mi mano en cada nueva etapa. Quiero agradecer a mi hermana por enseñarme lo importante que es disfrutar cada momento de la vida aquí y ahora. Quiero dar las gracias a mi abuela Gume, a mi mamá Elsa, a mi papito Queco y a todos mis familiares que me dieron su apoyo a lo largo de todos estos años, que creyeron en mi en los momentos en que perdí la confianza y me sentí perdido. Quiero dar las gracias a aquellas personas que se han vuelto parte de mi familia en el camino, en especial a mi profesora Jacqueline por su amor incondicional.

Quiero dar las gracias al profesor Gonzalo, por darme oportunidades que pensé que no podría conseguir, así como por el apoyo para poder alcanzar mis metas y apuntar aún más alto. Quiero agradecer a Gloria, por guiarme en el laboratorio en lo simple, en lo complejo y en lo humano.

Quiero dar las gracias a todos los amigos con los que tuve la oportunidad de crecer y reír, que hicieron de esta primera etapa una aventura.

Y por último quiero agradecer a aquellos que ya partieron, aquellos que no pudieron estar presentes en este momento de júbilo. Este logro es para ti.

## Tabla de Contenido

Capítulo I: Introducción .....	1
1.1    Objetivo General .....	1
1.2    Objetivos Específicos.....	1
1.3    Hipótesis.....	2
1.4    Alcances.....	2
1.5    Estructura del Informe .....	2
Capitulo II: Revisión Bibliográfica .....	3
2.1    Procesamiento de Minerales de cobre .....	3
2.2    Flotación de Minerales .....	4
2.3    Química de Superficies de minerales sulfurados .....	6
2.3.1    Inestabilidad de minerales: Calcopirita .....	7
2.3.2    Inestabilidad de minerales: Pirita.....	9
2.4    Magnetismo.....	9
2.5    Separación magnética de Minerales .....	11
2.6    Corrosión atmosférica .....	16
2.6.1    Etapas de corrosión atmosférica.....	16
2.6.2    Regímenes presentes en corrosión atmosféricas. ....	18
2.6.3    Técnicas experimentales en corrosión atmosférica.....	19
Capitulo III: Metodología Experimental .....	20
3.1    Muestras minerales.....	20
3.2    Modificación de susceptibilidad magnética .....	23
3.3    Separación magnética. ....	25
3.4    Técnicas de Análisis .....	26
3.4.1    QEMSCAN .....	26
3.4.2    XPS.....	26
Capitulo IV: Resultados y Discusión.....	28
4.1    Análisis conceptual.....	28
4.2    Susceptibilidad Magnética .....	32
4.3    Separación magnética .....	37
4.3.1    Análisis QEMSCAN .....	37
4.3.2    Análisis XPS.....	41
Capitulo V: Conclusiones .....	46

Trabajo Futuro.....	46
Capítulo VI: Bibliografía.....	47
Anexos.....	51
A) Modelo de consumo de agua.....	51
B) Medición de superficie de muestras.....	52
C) Calculo y error de densidades.....	53
D) Fuerzas magnéticas.....	54
E) Susceptibilidades magnéticas.....	55
F) Análisis SEM-EDX.....	56
G) Análisis QEMSCAN.....	59
H) Análisis XPS.....	62
I) Porcentaje de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en superficie.....	67

## Tablas

Tabla 1: Consumo de agua en una planta concentradora de cobre. Los valores del modelo utilizado se presentan en el Anexo A.....	5
Tabla 2: Potencial de reposo de minerales sulfurados a pH=4. Subrahmanyam and Forssberg, 1993. ....	8
Tabla 3: Propiedades magnéticas de minerales. Hunt et al., 1995. ....	11
Tabla 4: Composición mineralógica de las muestras obtenida mediante microscopía óptica. Luz reflejada, nícoles paralelos y aumento 200x.....	21
Tabla 5: Comparación de densidades en muestras minerales. El cálculo de dichas densidades se encuentra en el Anexo C. ....	21
Tabla 6: Protocolo de pulido de muestras minerales.....	21
Tabla 7: Protocolo de aumentos de temperatura de minerales. ....	24
Tabla 8: Oxidos e hidróxidos cristalinos presentes en superficies de hierro sometidas a corrosión atmosférica. Leygraf et al., 2000. ....	32
Tabla 9: Resultados análisis SEM-EDX. El voltaje de aceleración utilizado por el equipo fue de 20kV.....	36
Tabla 10: Composición mineralógica propuesta para las muestras sometidas a análisis SEM-EDX. Anexo F.....	37
Tabla 11: Masa resultante del proceso de separación magnética. ....	37
Tabla 12: Mineralogía modal obtenida mediante análisis QEMSCAN. El formato MX± indica la muestra obtenida de la prueba X en el extremo del campo magnético con polaridad de signo positivo (+) o negativo (-). ....	38
Tabla 13: Parámetros de concentración en experimentos 1 y 2.....	39
Tabla 14:Resumen XPS carbono 1s. ....	41
Tabla 15: Resumen XPS cobre 2p. ....	42
Tabla 16: Resumen XPS azufre 2p. ....	42
Tabla 17:Resumen XPS hierro 2p3/2.....	43
Tabla 18: Resumen XPS oxígeno 1s. ....	43
Tabla 19: Parámetros utilizados en el cálculo de la composición superficial de la muestra M1+. ...	45

## Ilustraciones

Ilustración 1: Rutas de extracción de cobre para óxidos y sulfuros. Diagrama ajustado (Cayumil et al., 2021).....	3
Ilustración 2: Diagrama del proceso de flotación de minerales de cobre. Fuente: Optimizing the Rougher Flotation Process of Copper Ore, Derpich & Monardes, 2019. ....	4
Ilustración 3: Unión de amil xantato a la superficie de covelina. Schlesinger et al., 2011. ....	6
Ilustración 4: Efecto de la concentración de colector y el pH sobre la flotabilidad de pirita, galena y calcopirita. Schlesinger et al., 2011.....	7
Ilustración 5: Diagrama de una celda galvánica de pirita/calcopirita. Li et al., 2013.....	8
Ilustración 6: Campos magnéticos (B) generados por una corriente eléctrica y por un material con una magnetización M. Purcell & Morin, 2013. ....	10
Ilustración 7: Representación del comportamiento de los momentos magnéticos diferentes materiales. Sinatra, 2010. ....	11
Ilustración 8: Diagrama LGMS orientado con la corriente (izquierda) y contracorriente (derecha). Dworzanowski, 2010. ....	12
Ilustración 9: Diagrama equipo HGMS. Stuart, 2013. ....	13
Ilustración 10: Gráfico de susceptibilidad magnética versus temperatura alcanzada. Sahyoun et al., 2003.....	14
Ilustración 11: Recuperación magnética de las muestras sometidas a tratamiento térmico. Waters et al., 2008.....	15
Ilustración 12: Gráfico de recuperación magnética a diferentes intensidades de campo. Uslu et al., 2003.....	15
Ilustración 13: Minerales generados y su grado de magnetización por tratamiento de calor de pirita por 1 h a diferentes temperaturas. Waters et al., 2008. ....	16
Ilustración 14: Número de monocapas de agua adsorbida en la superficie en función de la humedad relativa del aire. (Leygraf et al., 2000). ....	17
Ilustración 15: Esquema de la disolución de metales inducida por ligandos ( $HSO_3^-$ ) o inducida por protones. Leygraf et al., 2000.....	17
Ilustración 16: Muestras minerales laminadas.....	20
Ilustración 17: Microfotografías representativas de la superficie de las muestras. Luz reflejada, nícoles paralelos y aumento 50x.....	20
Ilustración 18: Muestra 16 antes (izquierda) y después (derecha) del protocolo de pulido. ....	22
Ilustración 19: Canasta de polipropileno (izquierda) y gancho inferior en la balanza analítica (derecha). ....	22
Ilustración 20: Sistema de medición de fuerza magnética.....	23
Ilustración 21: Fotografía de la muestra 16 después del tratamiento de calor. ....	24
Ilustración 22: Esquema del sistema utilizado para la separación magnética de partículas. ....	25
Ilustración 23: Producto de las pruebas de separación magnética. ....	25
Ilustración 24: Flujo de trabajo de un análisis QEMSCAN. Amao et al., 2016.....	26
Ilustración 25: Esquema del funcionamiento de un <b>vii</b> po XPS (izquierda) y de los gráficos resultantes de los análisis (derecha). Drera et al., 2020. ....	27
Ilustración 26: Diagrama de Pourbaix indicando los regímenes aproximados para condiciones de niebla, lluvia y rocío respectivamente. El diagrama estima las condiciones sobre una superficie de níquel a 25°C. Leygraf et al., 2000.....	28



Ilustración 27: Diagramas de Pourbaix del sistema H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O-Fe mostrando el impacto de cambios de temperatura hasta 250°C ([H <sub>2</sub> S] <sub>aq</sub> =9.4x10 <sup>-3</sup> M, [Fe <sup>2+</sup> ]=10 ppm, [Fe <sup>3+</sup> ]=10 <sup>-6</sup> M): a) mackinawita, b) mackinawita/greigita/pirrotina y c) mackinawita/greigita/pirita/pirrotina. Ning et al., 2015. ....	29
Ilustración 28: Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-S-CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C. [Fe]= 0.017 M; [S]=0.033 M; [CO <sub>3</sub> ]=0.4 M. Caldeira et al., 2003. ....	30
Ilustración 29: Diagramas de Pourbaix del sistema Fe-S-CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C (arriba) y 100°C (abajo). [Fe]= 0.017 M; [S]=0.033 M; [CO <sub>3</sub> ]=0.4 M. Caldeira et al., 2003. ....	30
Ilustración 30: Diagrama Eh-pH estimado para el sistema Fe-S-H <sub>2</sub> O a 300°C. [Fe]= 0.017 M; [S]=0.033 M. ....	31
Ilustración 31: Fuerza magnética por densidad de muestra. En color azul se presentan las fuerzas magnéticas iniciales de cada muestra mineral, mientras que en color anaranjado se presentan la fuerza magnética presente en las muestras tratadas. Anexo D .....	33
Ilustración 32: Composiciones mineralógicas estimadas de las muestras en función de las densidades presentes y de las especies minerales registradas en análisis de microscopía óptica. .	33
Ilustración 33: Variación en la fuerza magnética de las muestras según su densidad asociada.....	34
Ilustración 34: Suceptibilidad magnética de las muestras previa al tratamiento (azul) y posterior al tratamiento (naranja). Anexo E. ....	34
Ilustración 35: Variación en la susceptibilidad magnética de las muestras según su densidad asociada.....	35
Ilustración 36: Asociaciones mineralógicas QEMSCAN. Anexo G.....	40
Ilustración 37: Espectro XPS de carbono 1s.....	41
Ilustración 38: Espectro XPS de cobre 2p.....	42
Ilustración 39: Espectro XPS de azufre 2p.....	43
Ilustración 40: Espectro XPS de hierro 2p.....	44
Ilustración 41: Espectro XPS de oxígeno 1s.....	44

## Capítulo I: Introducción

La gran minería del cobre tiene un rol fundamental no solo en las economías que dependen de ella (como es el caso de la chilena) sino también en el desarrollo tecnológico de la sociedad moderna; resulta difícil concebir un nuevo avance tecnológico que no requiera componentes de cobre en su composición. Sin embargo, la baja en las leyes de los grandes yacimientos conocidos, así como mayores requerimientos para obtener la licencia social para operar dificultan el trabajo de las faenas en la actualidad; problemas como estos se traducen en un aumento en el uso de insumos como el agua, la energía y en última instancia, un aumento en los costos que termina con la rentabilidad de los proyectos.

Las comunidades aledañas a las faenas mineras son reacias a su operación porque las asocian con un impacto negativo en el medio ambiente y en su calidad de vida. Uno de los principales residuos de la industria minera que molesta a las comunidades son los tranques de relaves, los cuales, si bien en su gran mayoría no generan mayores inconvenientes, tienen la capacidad de acidificar el entorno si hubiese alguna filtración debido a su alto contenido de minerales sulfurados como la pirita.

Por otro lado, la gran minería del cobre en Chile (así como en otros lugares del mundo) se emplaza en zonas áridas, lo cual trae como consecuencia que las comunidades y algunas autoridades vean en la industria una competencia por el agua.

Problemas como los mencionados han sido parcialmente solucionados por la industria en general, con relaves más seguros y llevando la reutilización de agua en las faenas a niveles impensados en el pasado. Sin embargo, nuevas tecnologías pueden solucionar este y otros problemas de raíz.

Tecnologías basadas en el uso de campos magnéticos para la separación de minerales no son nuevas en la industria minera, de hecho, este es el fundamento para los procesos de separación de minerales en la minería del hierro, sin embargo, un nuevo enfoque en el desarrollo de estos procesos podría ser capaz de solucionar estos y otros problemas presentes en la gran minería. Es por esta razón, que se plantea la posibilidad de modificar la superficie de los minerales sulfurados, generando especies magnéticas metaestables que permitan su posterior separación.

### 1.1 Objetivo General

Desarrollar y caracterizar especies minerales de alta susceptibilidad magnética en la superficie de minerales de pirita y calcopirita, generadas mediante procesos de corrosión atmosférica a altas temperaturas.

### 1.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar un protocolo para el tratamiento de calor de muestras minerales de pirita y calcopirita con el fin de generar estructuras minerales de alta susceptibilidad magnética en su superficie.
- Caracterizar las especies superficiales generadas en las partículas mediante técnicas de análisis tales como SEM-EDX, QEMSCAN y XPS.

- Identificar las reacciones químicas involucradas en la formación de las nuevas especies generadas en la superficie de las partículas.
- Analizar la factibilidad de procesos de separación de los minerales tratados por sobre otros minerales presentes en la muestra.

### 1.3 Hipótesis

Es posible llevar a cabo tratamientos que les confieran propiedades magnéticas transitorias y/o permanentes a las superficies de minerales sulfurados no magnéticos en condiciones atmosféricas. Lo anterior se debe a la disponibilidad de estructuras metaestables, producto de la presencia de iones de hierro en las partículas, que aumentan las probabilidades de acoplamiento spin-orbita de interfaces.

### 1.4 Alcances

El presente estudio abarca pruebas sobre muestras minerales naturales compuestas en su mayoría de pirita y calcopirita. Los campos magnéticos fueron generados por imanes permanentes de neodimio (NdFeB).

El efecto de carga en los análisis XPS fue de 4.6 eV con una referencia de 284.6 eV, correspondiente al carbono 1s. Además, para facilitar el análisis visual de los gráficos de XPS, el error de las mediciones fue aumentado en la cantidad de cuentas por segundo asociadas a la medición de fondo para cada elemento.

### 1.5 Estructura del Informe

- Capítulo I Introducción: En el primer capítulo se presentan las principales motivaciones para llevar a cabo los estudios realizados, así como los objetivos del estudio, la hipótesis base que fundamenta el estudio en sí y los alcances de este.
- Capítulo II Revisión Crítica de la Bibliografía: En el segundo capítulo se indican puntos clave del estado del arte en la industria minera y los fundamentos que explican los fenómenos fisicoquímicos detrás de los procesos de corrosión atmosférica en los minerales sulfurados, así como los principios detrás del magnetismo en minerales.
- Capítulo III Metodología Experimental: Este capítulo explica tanto los materiales utilizados durante el estudio, así como las actividades realizadas con ellos, destacando tanto los protocolos experimentales desarrollados, las pruebas para el estudio de propiedades magnéticas y los análisis de laboratorio realizados sobre las muestras para caracterizarlas mineralógica y químicamente.
- Capítulo IV Resultados y Discusión: En esta sección se presentan los resultados de las pruebas realizadas, además de un análisis sobre el cambio en la susceptibilidad media de las partículas tratadas. Posteriormente se muestran los análisis superficiales llevados a cabo según diferentes métodos, los cuales buscan la formación de especies magnéticas en la superficie de minerales sulfurados.
- Capítulo V Conclusiones: En la última sección se señalan las principales conclusiones de estudio, las que incluyen las especies desarrolladas en la superficie de los minerales y las condiciones bajo las cuales ocurren las reacciones químicas que las forman. Además de sugerencias para futuros proyectos, los cuales podrían profundizar en el fenómeno en cuestión y su aplicabilidad en la industria.

## Capítulo II: Recopilación de Antecedentes

### 2.1 Procesamiento de Minerales de cobre

La industria minera consta de varias etapas diferentes antes de obtener el metal de interés a partir de los minerales extraídos de la tierra, estas suelen comenzar con un proceso de separación de minerales, seguido de la obtención del metal de interés y una última etapa de refinado de dicho metal en caso de ser necesario.

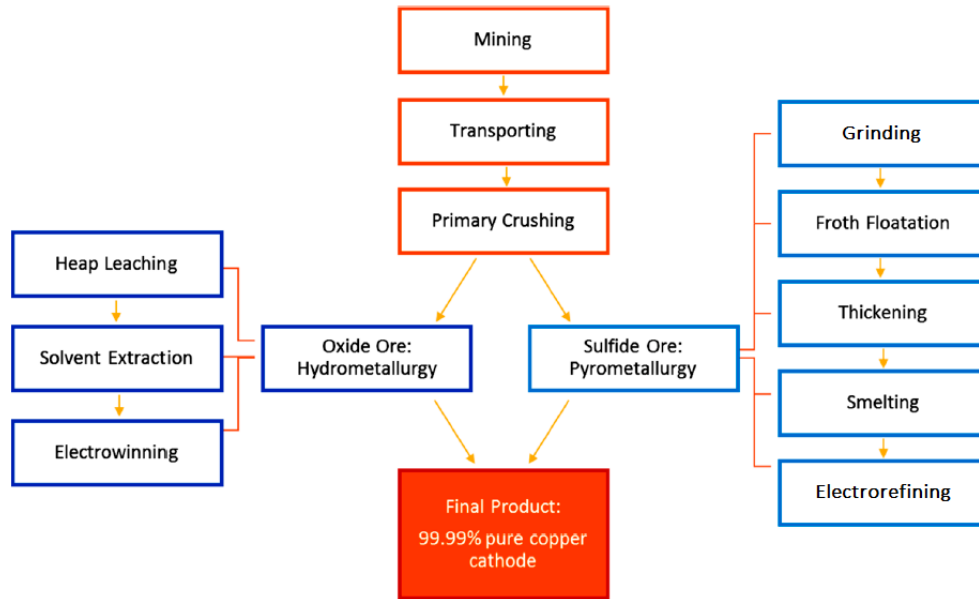


Ilustración 1: Rutas de extracción de cobre para óxidos y sulfuros. Diagrama ajustado (Cayumil et al., 2021).

Los procesos a los cuales son sometidos los minerales extraídos en la mina dependerán de la naturaleza de estos. En la minería del cobre, por ejemplo, las principales menas son sulfuros y óxidos de cobre, destacando que en el primer caso la separación se lleva a cabo por procesos de flotación de minerales, mientras que en el segundo no hay un proceso de separación del mineral de interés por sobre la ganga.

Posteriormente, los minerales son sometidos a procesos fisicoquímicos en los cuales se obtiene el metal de interés a partir de los minerales que los contienen, estos corresponden a procesos de fundición en el caso de minerales sulfurados de cobre, mientras que los óxidos de cobre son tratados vía lixiviación.

En la gran minería del cobre, alrededor del 80% del cobre contenido en minerales proviene de sulfuros de cobre y hierro (Schlesinger et al., 2011). La principal mena de cobre de esa categoría es la calcopirita, la cual ha demostrado tener bajas tasas de recuperación al ser sometida a procesos de lixiviación (Córdoba et al., 2008), por lo que su cobre contenido se obtiene en procesos de fundición, y la calcopirita que lo contiene se separa previamente del resto de los minerales mediante una etapa de flotación de minerales.

Para poder llevar a cabo la separación de minerales de interés, se utilizan tecnologías que aprovechan las diferentes propiedades de los minerales a separar, estas pueden ser la



Tabla 1: Consumo de agua en una planta concentradora de cobre. Los valores del modelo utilizado se presentan en el Anexo A.

Proceso	Agua consumida (m <sup>3</sup> /día)
Flotación de minerales	115,646
Refrigeración molino SAG	4,100
Refrigeración molino de bolas	4,100
Refrigeración del compresor	4,100
Supresión de polvo en caminos	3,520
Agua de lavado de espuma	2,880
Bomba GSW	1,440
Agua de dilución de agentes	720
Suspensión de polvo en chancador primario	358
Suspensión de polvo en stockpile	121
Agua potable	58

En los procesos de flotación de minerales se suelen agregar diferentes reactivos, estos se clasifican según la función que cumplen en el proceso, siendo tres las principales categorías: colectores, espumantes y modificadores (Bulatovic, 2007).

Los colectores son compuestos que se adsorben a la superficie de las partículas del mineral que se desea flotar, generando una capa con propiedades hidrófobas que permiten la adhesión de dichas partículas con las burbujas presentes en el medio, recuperándolas en la fase de espuma.

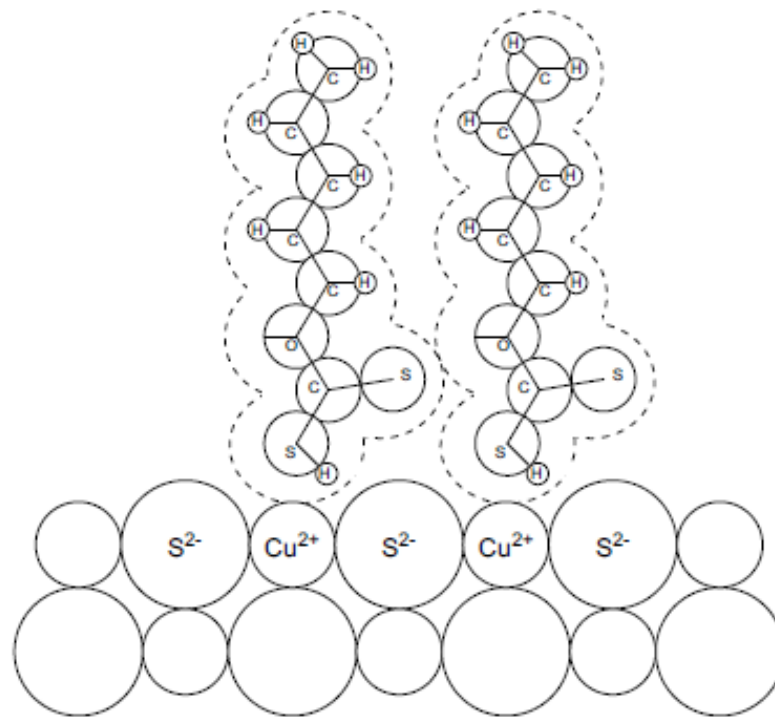
Los espumantes corresponden a sustancias tensoactivas que disminuyen la tensión superficial del agua en pulpa, además de fortalecer las burbujas y mantener un control en el tamaño de estas.

Los modificadores son principalmente aquellos agentes que cambian el comportamiento de los colectores en el proceso, permitiendo una mayor selectividad en la recuperación de especies minerales. Entre los modificadores más comunes están los activadores, depresantes y reguladores de pH.

### 2.3 Química de Superficies de minerales sulfurados

La separación de minerales en la etapa de flotación es posible debido a cambios generados en la superficie de las partículas de mineral, estos le confieren propiedades hidrófobas a su superficie de manera selectiva, puesto que estas superficies tienen un comportamiento diferente dependiendo del mineral asociado.

Uno de los colectores más comunes en la industria son los xantatos, los cuales son moléculas heteropolaras, esto significa que poseen un extremo polar (donde se ubica el azufre) y uno no polar (hidrocarburo). Dichos compuestos les entregan propiedades hidrófobas a los minerales sulfurados producto de la adsorción del extremo polar de las moléculas de xantato, que se encuentran cargados, sobre la superficie de los minerales sulfurados, los cuales también poseen una carga eléctrica.



*Ilustración 3: Unión de amil xantato a la superficie de covelina. Schlesinger et al., 2011.*

Para que la etapa de flotación separe los minerales de manera efectiva, debe ser un proceso selectivo, es por esta razón que se modifican las propiedades del medio, aumentando su alcalinidad, con el objetivo de flotar los minerales de interés (en este caso la calcopirita). Esto es posible ya que la superficie de los minerales se comporta de manera diferente frente a los iones  $\text{OH}^-$ , estos iones compiten con el ion azufre del xantato, previniendo la adsorción del colector en las superficies en algunos minerales dependiendo de las condiciones del medio.

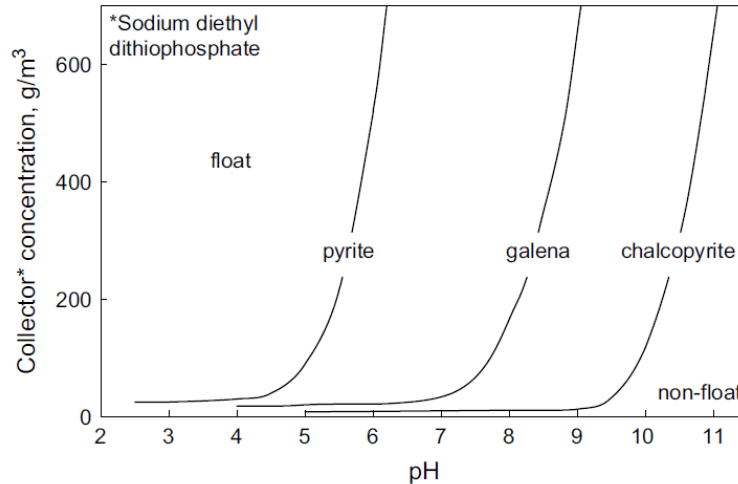
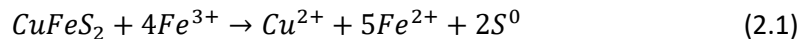


Ilustración 4: Efecto de la concentración de colector y el pH sobre la flotabilidad de pirita, galena y calcopirita. Schlesinger et al., 2011.

### 2.3.1 Inestabilidad de minerales: Calcopirita

La calcopirita es un mineral muy difícil de disolver en condiciones ambientales, por lo que comúnmente se le considera un mineral refractario, esto debido a la inhibición del proceso de lixiviación producto de la formación de una capa pasiva compuesta de azufre elemental en su superficie, como resultado de la oxidación inicial de la calcopirita (Debernardi and Carlesi, 2013).



Estudios se han llevado a cabo con el fin de lograr mecanismos capaces de lixiviar minerales de calcopirita, además de entender sus etapas y las condiciones que las controlan. Pruebas como las llevadas a cabo por Harmer et al. (2006) muestran un mecanismo capaz de llevar a cabo la extracción del cobre y hierro contenido en el mineral de calcopirita, este proceso se describe según 3 etapas: una etapa de oxidación en la cual los iones de hierro y cobre son liberados a la solución, además de la formación de polisulfuros; una etapa de reducción en la cual la formación de una capa de monosulfuros cubre las partículas de mineral y una etapa final de oxidación en la cual el azufre se convierte en cristales de azufre elemental, los cuales forman una capa superficial, sin embargo, existen estudios anteriores que señalan que la porosidad de la capa de azufre elemental es suficiente como para no impactar negativamente la velocidad a la cual se llevan a cabo los procesos de lixiviación (Parker et al., 1981, Havlík et al., 1995). Aun cuando los experimentos mostraron la capacidad de recuperar la mayor parte del cobre en el tiempo, las condiciones en las que fueron llevados a cabo son difíciles de conseguir y controlar (solución de ácido perclórico, pH=1 y 85°C).

Otros fenómenos estudiados al intentar lixiviar calcopirita son las interacciones galvánicas que esta presenta al estar en contacto con otros minerales. Estos procesos ocurren producto de interacciones electroquímicas entre minerales con diferentes potenciales de reposo durante la lixiviación, lo que produce una transferencia de electrones desde el mineral con un menor potencial (ánodo) hacia el mineral con un potencial de reposo mayor (cátodo), actuando como una celda galvánica, esto tiene como resultado un aumento en la velocidad



de oxidación del mineral con un menor potencial de reposo (Sui et al., 1995). Un ejemplo de estas interacciones es la que se da al intentar lixiviar calcopirita en presencia de pirita (las cuales suelen aparecer juntas en la naturaleza), en este caso las reacciones catódicas de reducción ocurren en la superficie de la pirita, mientras que las reacciones anódicas de oxidación se llevan a cabo en la calcopirita, puesto que este último mineral posee un potencial de reposo menor (Tabla 2).

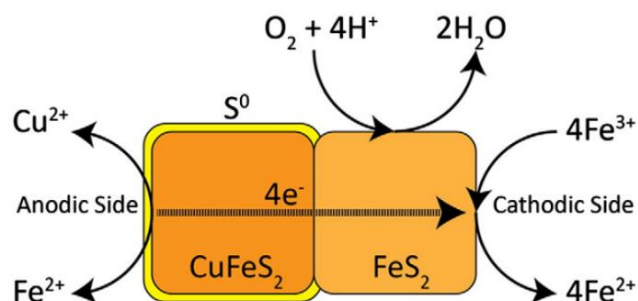
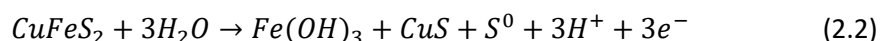


Ilustración 5: Diagrama de una celda galvánica de pirita/calcopirita. Li et al., 2013.

Tabla 2: Potencial de reposo de minerales sulfurados a pH=4. Subrahmanyam and Forsberg, 1993.

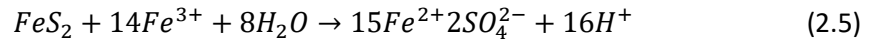
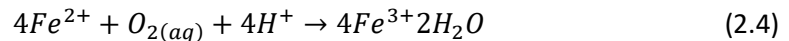
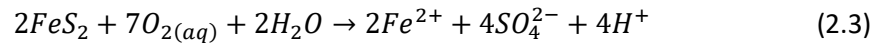
Mineral	Formula	Potencial de reposo (V, SHE)
Pirita	FeS <sub>2</sub>	0.66
Marcasita	FeS <sub>2</sub>	0.63
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	0.56
Esfalerita	(Zn,Fe)S	0.46
Covelina	CuS	0.45
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	0.42
Galena	PbS	0.40
Argentita	Ag <sub>2</sub> S	0.28
Estibina	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	0.12

Por último, análisis previos señalan la importancia de la oxidación atmosférica de la calcopirita en presencia de oxígeno atmosférico y de la humedad del aire, puesto que los productos generados en la superficie influyen negativamente en los procesos de lixiviación posteriores (Córdoba et al., 2009, Hiroyoshi et al., 2004). Aun cuando se han propuesto diferentes especies para explicar los cambios en la superficie de la calcopirita como producto de su proceso de corrosión atmosférica, varios estudios señalan la formación de especies como óxidos o hidróxidos de hierro (Yin et al., 1995, Goh et al., 2006, Buckley & Woods, 1984). Uno de los mecanismos propuestos para la oxidación atmosférica de la calcopirita es el propuesto en la ecuación 2.2 (Gardner and Woods, 1979).



### 2.3.2 Inestabilidad de minerales: Pirita

La oxidación de la pirita es un proceso que ocurre en condiciones atmosféricas y en presencia de agua, este fenómeno está presente en problemas como el drenaje ácido de mina, el cual acidifica las aguas y de no prevenirse puede tener graves consecuencias medioambientales y altos costos de remediación (Evangelou and Zhang, 1995). Uno de los mecanismos de oxidación de pirita propuestos está representado en las ecuaciones 2.3 a 2.5, en dichas ecuaciones se puede apreciar la oxidación del mineral de pirita en medio acuoso a gracias a la disponibilidad de oxígeno y iones férricos como agentes oxidantes (Chandra and Gerson, 2010). Uno de los principales productos de dichas reacciones son los protones, los cuales acidifican el medio en el que se encuentran.



Por otro lado, procesos de oxidación atmosférica de pirita ocurren en cuanto el mineral es expuesto a condiciones atmosféricas normales. Para entender estos fenómenos y sus productos es necesario conocer las propiedades tanto del mineral, su superficie y el ambiente en que se desarrolla y encuentra. Por ejemplo, se ha reportado una clara formación de sulfatos producto de la natural oxidación de la pirita con el oxígeno del aire (Schaufuß et al., 1998), lo cual es fuertemente influenciado por la composición química de la superficie del mineral, la cual tiende a ser diferente al seno de las partículas, esto producto de los enlaces químicos presentes en la red cristalina del mineral, estudios previos señalan que los enlaces Fe-S son más fuertes que los S-S, por lo que las fracturas se hacen en zonas de unión de átomos de azufre, dando como resultado una sobre representación de azufre en la superficie de la pirita (Nesbitt et al., 1998).

Estudios de oxidación atmosférica se han llevado a cabo en condiciones de alta humedad, lo cual da como resultado una baja sostenida en la cinética de la reacción, esto producto de la formación de una capa de sulfato ferroso y ácido sulfúrico en la superficie de las partículas, lo que retarda la difusión del oxígeno en el aire hasta el mineral, por lo que ya no hay un control químico de la reacción, más bien la velocidad de esta depende de la velocidad de difusión del oxígeno a través de la capa generada sobre la partícula, es decir un régimen de control por transporte (Jerz and Rimstidt, 2004).

## 2.4 Magnetismo

El magnetismo hace referencia a todos aquellos fenómenos en los cuales participan campos magnéticos, estos campos pueden generarse tanto por corrientes eléctricas o por los momentos magnéticos de las partículas que forman los materiales en cuestión (ilustración 6). Un campo magnético es un campo vectorial el cual representa la influencia de dicho campo sobre las cargas eléctricas o los materiales magnéticos que se encuentren en él, lo que generará una fuerza sobre los últimos.

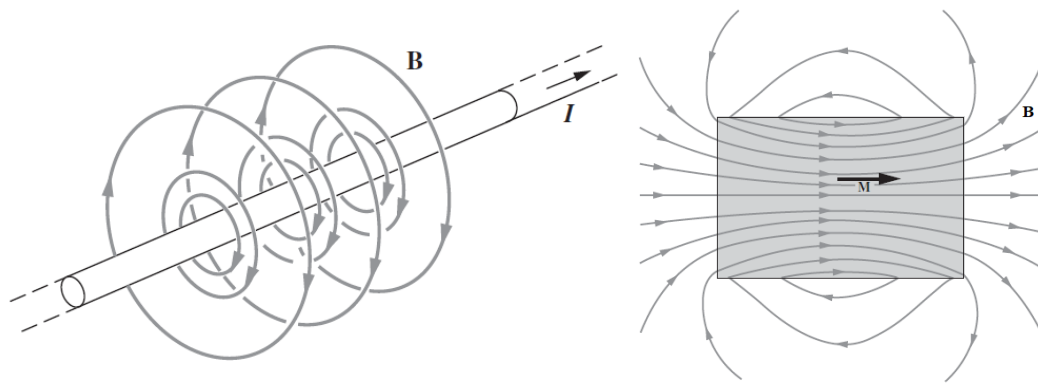


Ilustración 6: Campos magnéticos ( $B$ ) generados por una corriente eléctrica y por un material con una magnetización  $M$ . Purcell & Morin, 2013.

En la naturaleza, los materiales magnéticos se presentan como dipolos (norte y sur magnético), estos al ser muy pequeños no presentan propiedades magnéticas macroscópicas fáciles de percibir, sin embargo, si un material es capaz de alinear los momentos magnéticos de los dipolos que lo constituyen, es capaz de generar un campo magnético con la intensidad suficiente para interactuar con otros campos magnéticos a su alrededor, al vector que representa la densidad de los momentos magnéticos en un material se le llama magnetización.

Los campos magnéticos interactúan mediante fuerzas sobre las cargas y los materiales a su alrededor, la forma e intensidad en que dicha fuerza actuará sobre los cuerpos viene dada por la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), la cual es una medida de la capacidad de un material de ser magnetizado frente a la presencia de un campo magnético. Dependiendo del tipo de reacción los materiales pueden ser diamagnéticos si sus momentos magnéticos se alinean en contra del campo al que son expuestos ( $\chi < 0$ ) o paramagnéticos si sus momentos se alinean con el campo magnético presente ( $\chi > 0$ ), este fenómeno se presenta en la ilustración 7. Un caso particular son los materiales ferromagnéticos, los cuales son capaces de mantener su magnetización una vez que es removido el campo magnético externo.

Los momentos magnéticos de los materiales vienen dados, en última instancia, por los electrones en los átomos que lo constituyen, específicamente de los spines de dichos electrones. La mayoría de los materiales están constituidos de elementos cuyas configuraciones electrónicas tienen (o intentan tener) sus electrones apareados en los orbitales correspondientes, por lo que los momentos magnéticos se cancelan entre sí, sin embargo, elementos como el hierro, níquel o cobalto poseen configuraciones electrónicas con electrones desapareados, los cuales son capaces de orientarse según los campos magnéticos a los que son expuestos.

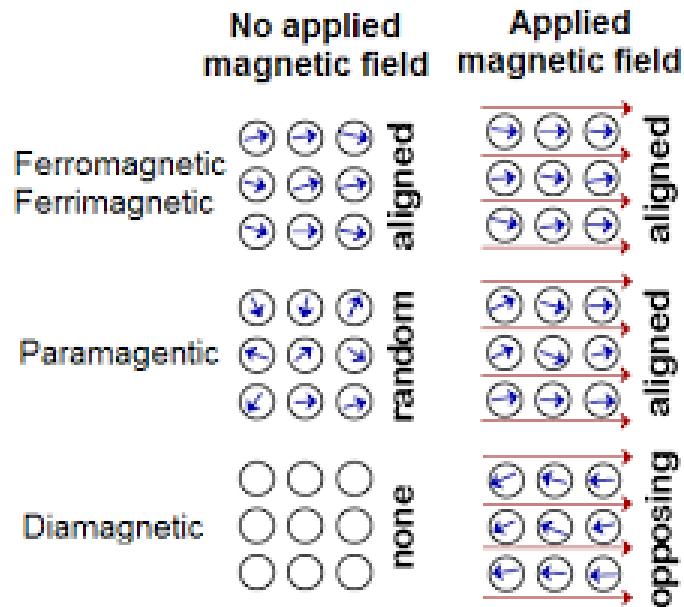


Ilustración 7: Representación del comportamiento de los momentos magnéticos diferentes materiales. Sinatra, 2010.

## 2.5 Separación magnética de Minerales

La industria minera es el sector que mayor uso hace de técnicas de separación magnética (Iranmanesh and Hulliger, 2017). Estos procesos se utilizan para concentrar minerales de hierro, puesto que varios presentan una alta susceptibilidad magnética de forma natural, lo que permite su separación a escala industrial.

Tabla 3: Propiedades magnéticas de minerales. Hunt et al., 1995.

Mineral	S. magnética volumétrica K [ $10^{-6}$ SI]	S. magnética másica $\chi$ [ $10^{-8}$ m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ]
Carbón	25	1.9
Cuarzo	-17 a -13	-0.6 a -0.5
Calcopirita	23 a 400	0.55 a 10
Pirrotina	460 a 1,400,000	10 a 30,000
Pirita	35 a 5,000	1 a 100
Hematita	500 a 40,000	10 a 760
Maghemita	2,000,000 a 2,500,000	40,000 a 50,000
Magnetita	1,000,000 a 5,700,000	20,000 a 110,000
Hierro	3,900,000	50,000

Los separadores magnéticos son equipos que poseen un campo magnético con la intensidad y gradiente suficiente como para separar partículas poseedoras de una susceptibilidad magnética considerable, por sobre las demás partículas provenientes del flujo. Las partículas en el sistema son sometidas a varias fuerzas de manera simultánea, por lo general, la fuerza magnética compite con fuerzas como la hidrodinámica, inercial, gravitacional o fricción; el destino de los minerales depende de cuál es la fuerza predominante en el proceso, siendo el concentrado para las partículas con altas susceptibilidades y el relave para aquellas de susceptibilidades magnéticas de bajo valor. Aun cuando el fundamento es el mismo, diferentes equipos de separación magnética de minerales son utilizados en la industria (Oberteuffer, 1974).

Uno de los primeros equipos utilizados para separar minerales magnéticos en la industria minera son los separadores magnéticos de rollo o tambor, los cuales son considerados separadores magnéticos de bajo gradiente o LGMS (low gradient magnetic separator). Estos equipos utilizan campos de inducción magnética de entre 1,200 y 3,000 Gauss, y poseen gradientes magnéticos menores a 80 T/m (Wang et al., 2015), el funcionamiento de estos equipos se realiza mediante el paso de un flujo mineral de alimentación por sobre una superficie cilíndrica magnetizada, las partículas con altas susceptibilidades magnéticas quedan adheridas a esta superficie, desviándose de la trayectoria natural del flujo, una vez separadas de la superficie del tambor, tanto por la disminución en el campo magnético así como por la aplicación de elementos mecánicos para su remoción, estas partículas forman el concentrado de material magnético, mientras que el resto del flujo se convierte en el relave del equipo.

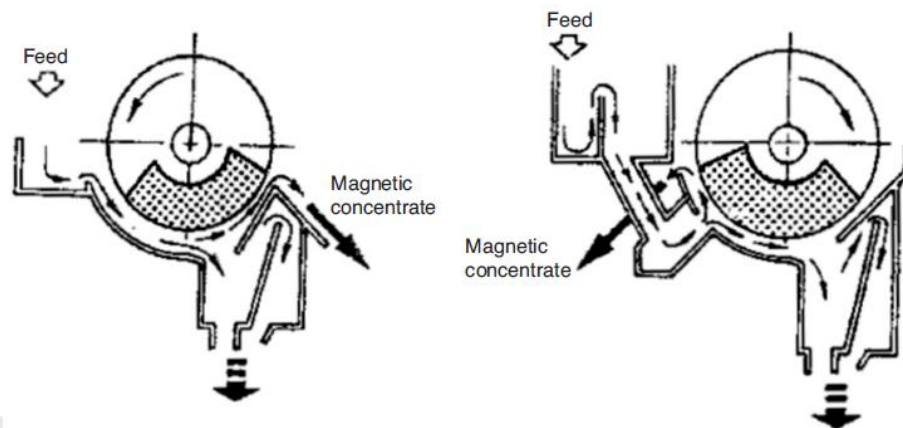


Ilustración 8: Diagrama LGMS orientado con la corriente (izquierda) y contracorriente (derecha). Dworzanowski, 2010.

Dependiendo de la dirección del flujo con respecto a la rotación del cilindro, el proceso de separación se puede hacer con la corriente (mismo sentido) o contracorriente (sentidos opuestos). En el primer caso el tiempo de residencia de las partículas en el proceso es mayor, lo que aumenta la ley del producto, razón por la cual equipos con dicha disposición se utilizan en etapas cleaner de concentrado. En la disposición contracorriente por otro lado, se disminuye el tiempo de residencia de las partículas en el equipo, lo que aumenta las recuperaciones de material magnético, es por esta razón que esta disposición se utiliza en etapas rougher y scavenger.

Otros equipos utilizados en la industria son los separadores magnéticos de alto gradiente o HGMS (high gradient magnetic separator) además de los WHIMS (wet high intensity magnetic separator). Estos equipos utilizan campos magnéticos de entre 5,000 y 15,000 Gauss y poseen un gradiente magnético superior a los 10,000 T/m (Wang et al., 2015).

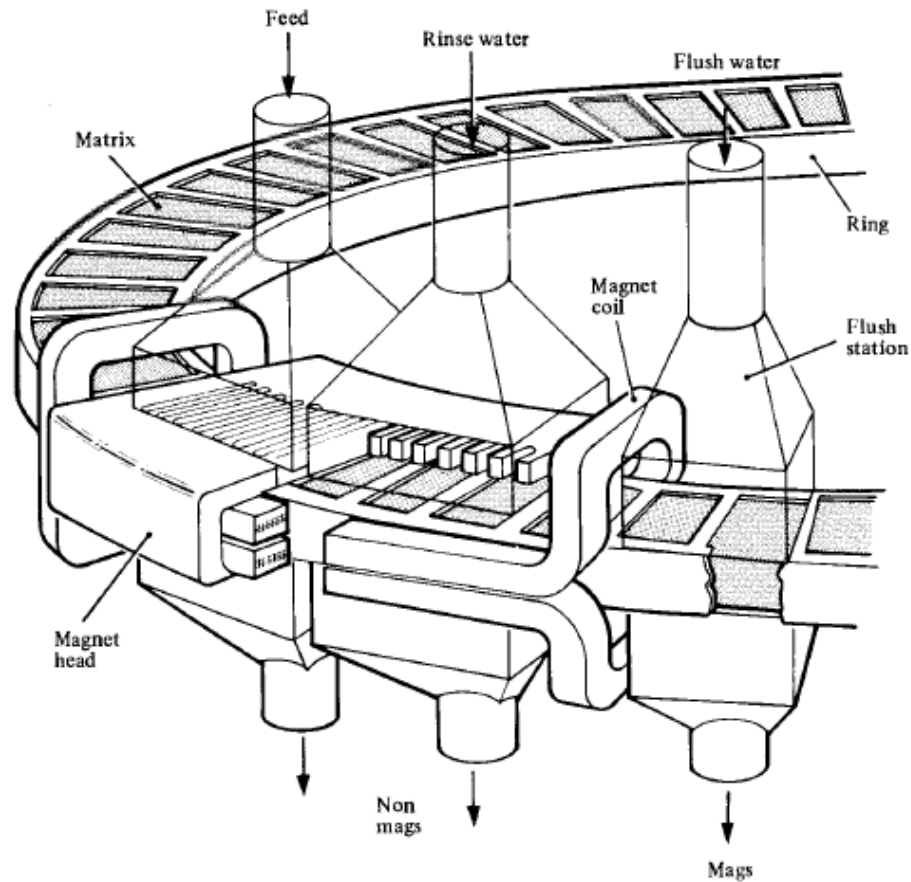


Ilustración 9: Diagrama equipo HGMS. Stuart, 2013.

El funcionamiento de estos equipos se basa en un aro giratorio, el cual posee una matriz de barras o enrejado de acero fuertemente magnetizado, el mineral, al ingresar al equipo, pasa a través de dicha matriz, teniendo la oportunidad de adherirse a ella, los minerales no magnéticos no son retenidos por la matriz y son recuperados en la parte inferior del equipo como relave. Los minerales magnéticos, por otro lado, son removidos del aro con un flujo de aire y agua, recuperándose como concentrado. En la actualidad, los separadores magnéticos tipo HGMS tienen eficiencias cercanas al 100% (Yavuz et al., 2009).

Por otra parte, estudios previos se han llevado a cabo para lograr separar minerales diamagnéticos y paramagnéticos con tecnologías alternativas a equipos utilizados en la industria, obteniendo resultados positivos en condiciones de microgravedad (Hisayoshi et al., 2016), estas condiciones se dan en lugares donde la gravedad tiende a ser muy baja (como una estación espacial o la luna), sin embargo, por el principio de equivalencia, las partículas perciben condiciones de microgravedad al encontrarse el sistema en caída libre, la cual es una condición mucho más fácil de conseguir.

Otra forma de realizar procesos de separación magnética en minerales con magnetismo débil es sometiéndolos a un tratamiento previo a su exposición a campos magnéticos. Minerales como la pirita son removidos en la industria del carbón mediante separadores magnéticos. Se ha estudiado la mejora de la respuesta de minerales sulfurados después de ser sometidos a aumentos de temperatura, pruebas en las que muestras de pirita fueron sometidas a temperaturas entre los 500 y 900°C en presencia de aire señalan la formación de capas superficiales de óxidos que aumentan considerablemente la susceptibilidad magnética de partículas de hasta 400µm de diámetro, resultados similares fueron obtenidos luego de aumentar la temperatura de muestras de calcopirita en un rango comprendido entre los 500 y 750°C (Can & Bayraktar, 2007).

Pruebas de calor sobre minerales de calcopirita han sido realizadas, observando procesos de oxidación en su superficie que comienzan a los 300°C, además, la tasa de reacción asociada a dicho proceso aumenta abruptamente a partir de los 340°C.

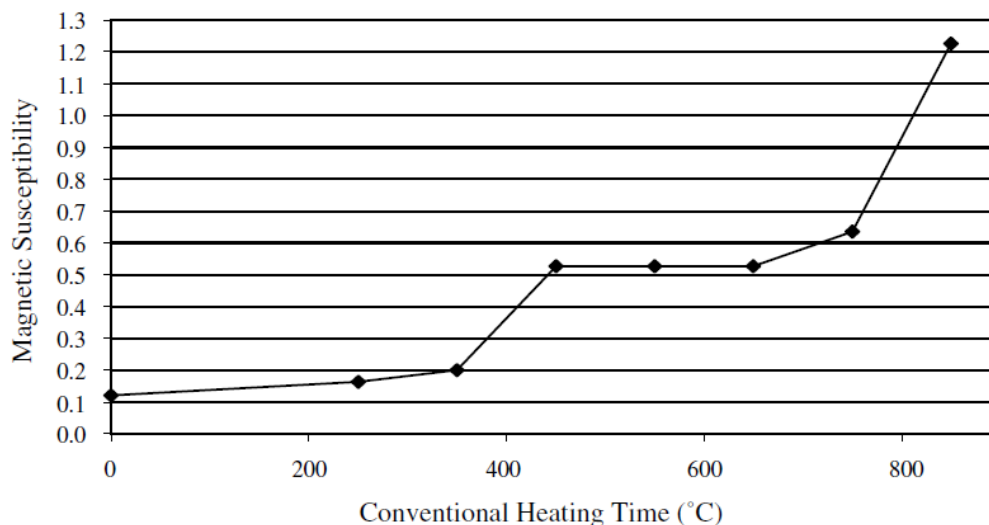


Ilustración 10: Gráfico de susceptibilidad magnética versus temperatura alcanzada. Sahyoun et al., 2003.

De la misma manera, estudios llevados a cabo sobre minerales de pirita indican que esta aumenta considerablemente sus propiedades magnéticas, este fenómeno se ve reflejado en su recuperación por medio de un separador magnético en húmedo (ilustración 11). Resultados similares se obtuvieron al tratar las muestras de pirita mediante el uso de microondas, observando la formación de especies con mayores susceptibilidades magnéticas en su superficie tales como pirrotina y  $\gamma$ -hematita (maghemita), estos resultados fueron observados luego de calentar las muestras de pirita, notándose un abrupto aumento de la recuperación luego de alcanzar temperaturas entre los 325 y 475°C, este efecto se aprecia en la ilustración 12. La formación de especies minerales en la superficie de minerales de pirita sometidos a tratamiento térmico ha sido documentada, su interpretación queda graficada en la ilustración 13.

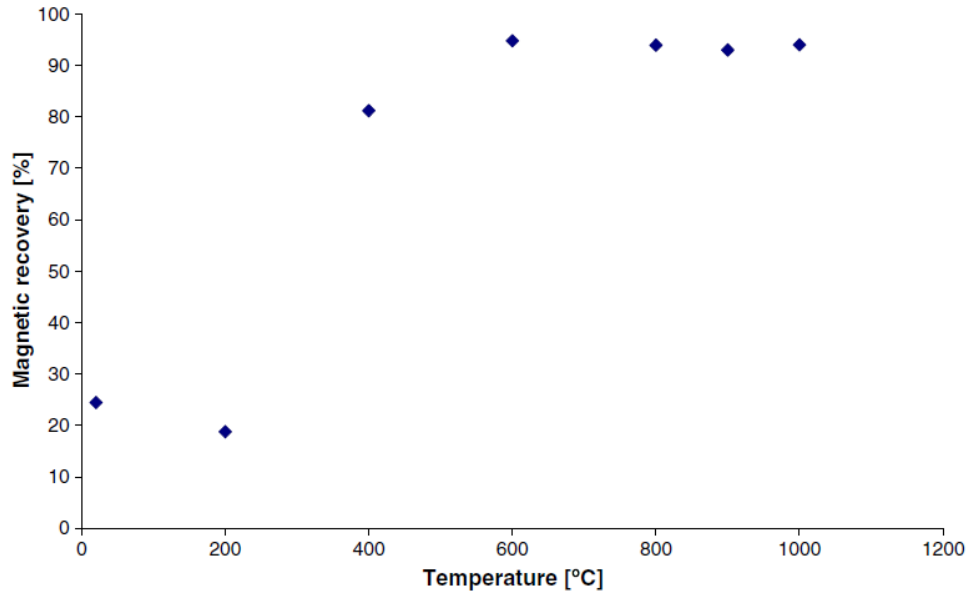


Ilustración 11: Recuperación magnética de las muestras sometidas a tratamiento térmico. Waters et al., 2008.

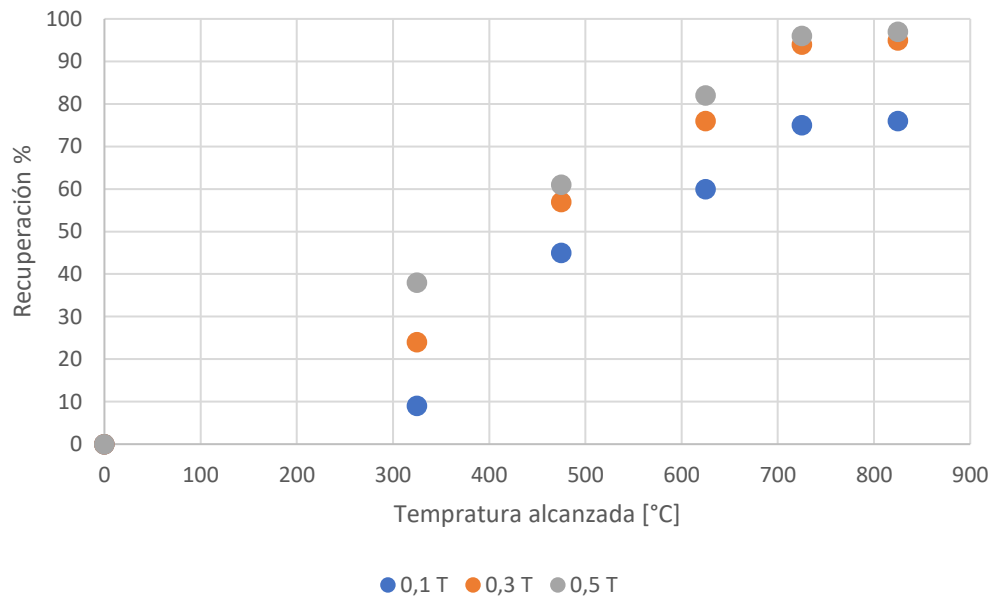


Ilustración 12: Gráfico de recuperación magnética a diferentes intensidades de campo. Uslu et al., 2003.



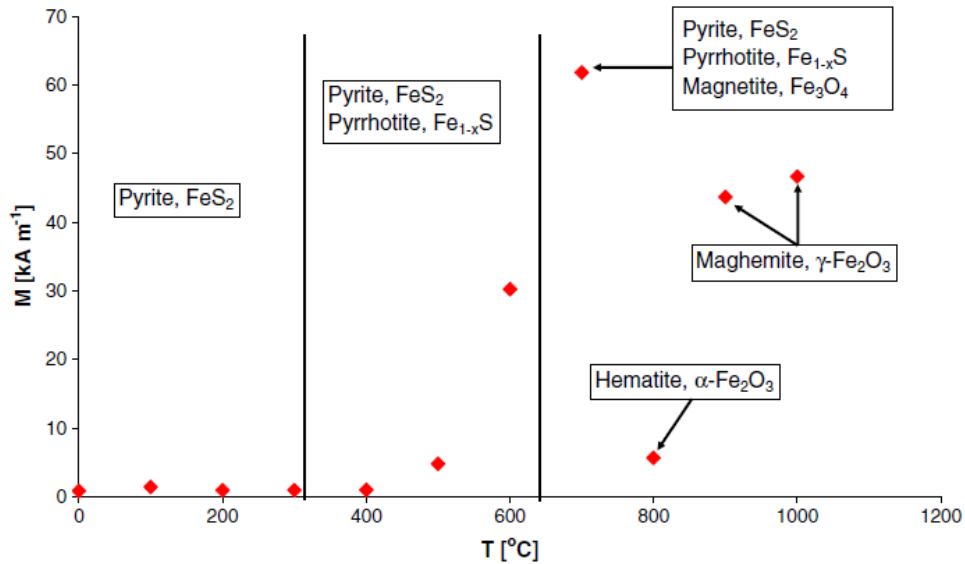


Ilustración 13: Minerales generados y su grado de magnetización por tratamiento de calor de pirita por 1 h a diferentes temperaturas. Waters et al., 2008.

## 2.6 Corrosión atmosférica

A diferencia de la gran mayoría de reacciones químicas y procesos de corrosión estudiados en varias industrias, los procesos aquí estudiados corresponden a procesos de corrosión que ocurren en fases sólidas, líquida y gaseosa, además de sus respectivas interfases, siendo esta última el medio predominante. Los mecanismos que controlan estas reacciones son muy diferentes a las que comúnmente se estudian en solución, sin considerar que aquí se involucran procesos químicos, electroquímicos y físicos.

### 2.6.1 Etapas de corrosión atmosférica

A pesar de la gran variedad de procesos involucrados, en general los procesos de corrosión atmosférica comienzan con una etapa inicial de hidroxilación en la cual, la superficie sólida expuesta a condiciones atmosférica capta las moléculas de agua en el aire, las cuales son atraídas por las cargas positivas de los iones metálicos. Una vez depositadas las moléculas de agua estas se disocian, generando enlaces metal-oxígeno y/o metal-hidróxido. Lo que trae como consecuencia la formación de una capa de hidróxidos en la superficie expuesta a la atmósfera. Como consecuencia de la formación de dicha capa, moléculas de agua se adsorben en la superficie hidroxilada manteniendo su forma molecular, aun cuando la primera capa de moléculas de agua tiene un ordenamiento bastante rígido, las siguientes capas de moléculas de agua tienen una orientación más aleatoria y más grados de movilidad, al superar la tercera capa de agua, el comportamiento es muy similar al de una masa de agua corriente, un factor a considerar en esta etapa es la humedad relativa del aire alrededor del sólido, puesto que esta define en gran parte el grosor de la capa de agua superficial (Ilustración 14). Tanto los procesos de hidroxilación como la adsorción de agua ocurren en una fracción de segundo (Leygraf et al., 2000).

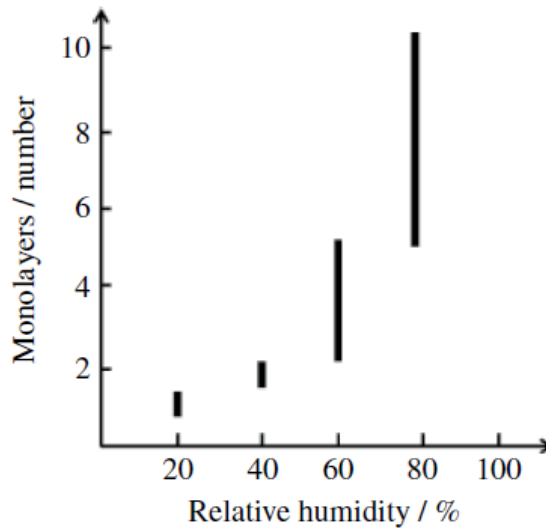


Ilustración 14: Número de monocapas de agua adsorbida en la superficie en función de la humedad relativa del aire. (Leygraf et al., 2000).

La segunda etapa inicia con la deposición de diferentes sustancias en la capa de agua recién formada, la cual sirve como solvente para gases presentes en la atmosfera como dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ), cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}$ ), entre otros. Partículas sólidas en suspensión también se depositan y disuelven en la capa de agua, entre los que destacan el cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ), sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), etc.

Una vez depositadas las sustancias estas cambian las condiciones químicas de la capa líquida, lo que provoca una serie de reacciones químicas y electroquímicas. Es en esta etapa en la que la superficie de los materiales reacciona con las sustancias en solución, un ejemplo de ello es la disolución de metales (Ilustración 15), los cuales son reemplazados por iones presentes en la capa líquida.

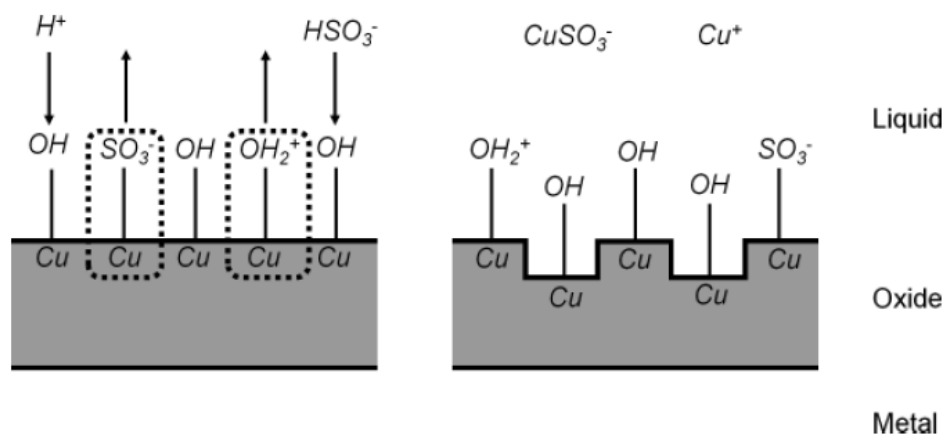


Ilustración 15: Esquema de la disolución de metales inducida por ligandos ( $\text{HSO}_3^-$ ) o inducida por protones. Leygraf et al., 2000.

Una vez en solución, los productos de los procesos de corrosión se coordinan con iones de las especies presentes en la fase acuosa hasta que alcanzan la saturación, momento en el cual comienzan a precipitar sobre la superficie sólida en un proceso de nucleación, el cual indica que los precipitados se forman en cúmulos prefiriendo lugares con irregularidades en las superficies. Dado que la velocidad de nucleación es mucho más rápida que la velocidad de crecimiento es común que los precipitados se depositen en varios puntos simultáneamente en lugar de un gran cúmulo en crecimiento.

La última etapa comienza con la coalescencia de los productos precipitados de los procesos de corrosión, la cual ocurre al verse toda la superficie sólida cubierta por dichos productos, la continuidad de las reacciones dependerá de las propiedades del precipitado formado (porosidad, conductividad, etc.). Finalmente, al pasar el tiempo y luego de muchos ciclos de corrosión y deposición, se ha observado que la capa de productos de corrosión no solo crece en grosor, sino que también cambia su composición química y su estructura cristalina, hasta llegar definitivamente a un estado estacionario con una composición y grosor invariante en el tiempo.

#### 2.6.2 Regímenes presentes en corrosión atmosféricas.

Los procesos de corrosión atmosférica ocurren en presencia tanto en las fases sólidas, líquidas y gaseosas, así como en sus interfases. Tomando en consideración que estas fases interactúan entre si constantemente, afectando y siendo afectadas por los procesos químicos propios de las etapas de corrosión atmosférica, es necesario analizar los múltiples regímenes que controlan. Los principales mecanismos que controlan las velocidades de los procesos de corrosión atmosférica son:

- Régimen gaseoso: Determinado por las especies gaseosas involucradas, toma en consideración los efectos de gases que entran y salen del volumen estudiado, lo que trae consecuencias en las presiones parciales de dichos gases en la atmósfera estudiada, estos cambios junto con las reacciones de corrosión provocan un constante cambio en las tasas de liberación de gases desde la fase líquida, así como el ingreso de estos a dicha fase.
- Régimen de interfaz: Determinada por el ingreso de gases a la fase líquida, la concentración de estos y la velocidad a la que ingresan dependerá de la presión parcial de gas en la atmósfera, temperatura, concentración del gas en la solución, entre otras.
- Régimen líquido: Este régimen considera los efectos del ingreso de gases como de la volatilización de estos; además del ingreso de especies desde la fase sólida y la deposición de compuestos en su superficie. Por último, este régimen viene determinado por las velocidades de las reacciones que ocurren en la fase líquida, donde variables como el pH, la temperatura, la composición atmosférica e incluso la cantidad de luz recibida influyen en la velocidad de los procesos.
- Régimen de deposición: Caracterizado por procesos físicos, el régimen de deposición está controlado en una primera etapa por la deposición de la capa de productos de corrosión sobre la superficie, una vez que esta capa adquiere un grosor determinado suele atrapar parte de la solución en su interior, lo conlleva a un cambio en el mecanismo controlador del régimen, el cual pasa de depender de la

formación y crecimiento de la capa depositada a estar definida por el transporte de iones a través de la capa de productos de corrosión, dicha velocidad de transporte depende de varios factores, entre los que destacan la composición de los productos de corrosión y los iones transportados.

- Régimen electródico: En presencia de superficies conductoras o semiconductoras, las cargas presentes en la superficie del sólido pueden interactuar con las cargas de la solución, actuando como una celda electrolítica. Procesos de corrosión en celda se estudian a través de la ecuación de Butler-Volmer. En la ecuación 2.6 se presenta una de las formas de la ecuación, en ella  $i_0$  corresponde a la densidad de corriente de intercambio en  $A/m^2$ , los términos  $\alpha$  son los coeficientes de transferencia de carga anódicos y catódicos,  $F$  es la constante de Faraday,  $\eta$  es el sobrepotencial (V),  $R$  es la constante de los gases y  $T$  denota la temperatura del sistema en grados Kelvin (Cifuentes, 1987)

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.6)$$

- Régimen sólido: Este régimen viene determinado por la cinética de disolución del sólido en la fase líquida, esta depende de las reacciones involucradas, así como de las características físicas de la superficie sólida.

### 2.6.3 Técnicas experimentales en corrosión atmosférica

Varias técnicas de análisis son utilizadas para estudiar los procesos de corrosión atmosférica, como ya se ha establecido, estos procesos realizan cambios en las superficies de los materiales, por lo que estas técnicas corresponden a técnicas de análisis de superficies las cuales mediante diferentes fundamentos y condiciones son capaces de entregar información necesaria para entender estos procesos. Dos de las principales técnicas de análisis en esta área son:

- Microscopio electrónico de barrido: Esta técnica utiliza un haz de electrones para analizar la superficie de los materiales estudiados, obteniendo información topográfica de interés como estructuras presentes, tamaño de grano, ubicación de los productos de corrosión, entre otros. Además, es posible obtener la composición elemental de la superficie a través de un análisis EDS.
- XPS: La sigla significa espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, esta técnica utiliza rayos X sobre la superficie de los materiales para analizar los fotoelectrones que esta emite en respuesta, lo que permite saber la composición elemental de la superficie estudiada, así como sus estados de oxidación y eventualmente elementos enlazados.

## Capítulo III: Metodología Experimental

### 3.1 Muestras minerales

Muestras naturales de minerales sulfurados fueron seleccionadas para el desarrollo de los estudios. Estas muestras fueron cortadas en láminas de 2mm de grosor y luego divididas en placas planas de superficie basal en torno a los  $25 \pm 1 \text{ mm}^2$ , considerando un error basado en la sensibilidad del instrumento de medición. Tres muestras fueron enviadas a análisis de microscopía óptica con el fin de obtener la composición mineralógica estimada de dichas muestras. El detalle de la medición de superficies se encuentra en el Anexo B.



Ilustración 16: Muestras minerales laminadas.

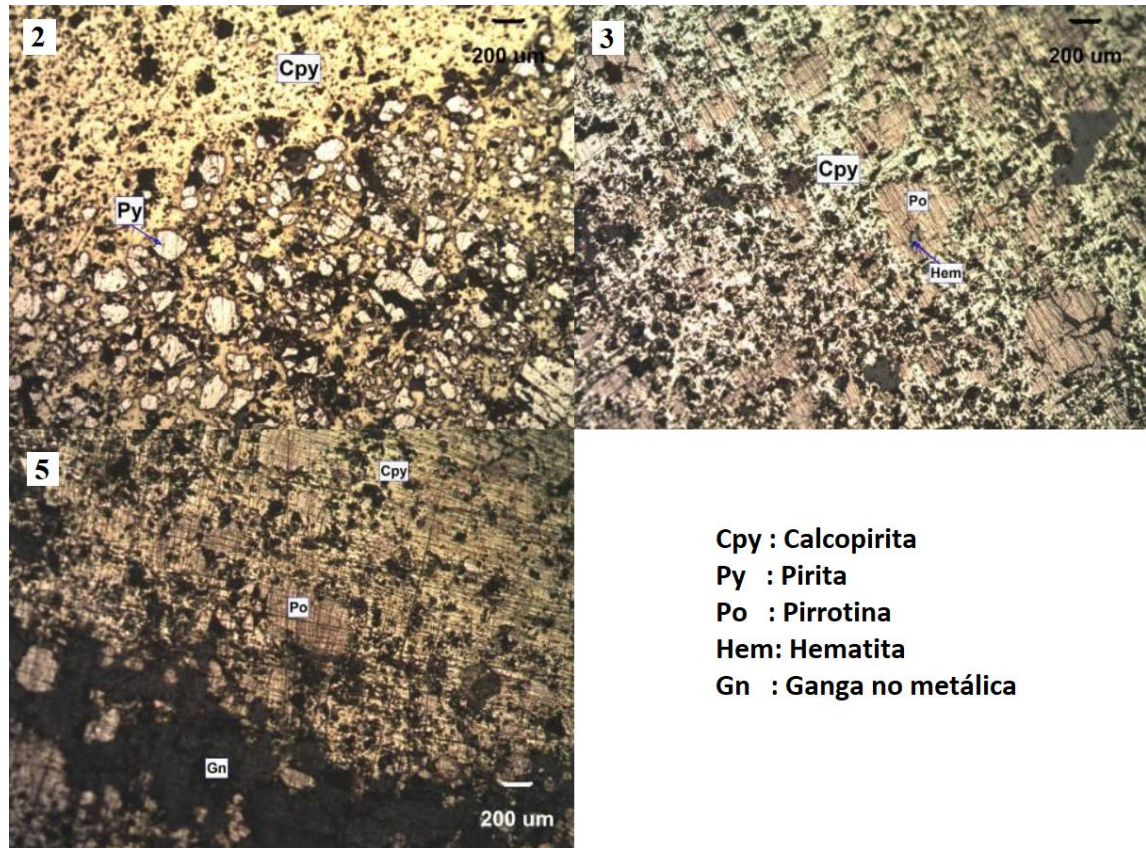


Ilustración 17: Microfotografías representativas de la superficie de las muestras. Luz reflejada, nicoles paralelos y aumento 50x.

Tabla 4: Composición mineralógica de las muestras obtenida mediante microscopía óptica. Luz reflejada, nícoles paralelos y aumento 200x.

Muestra	Composición porcentual de la muestra [%]					
	Pirita	Calcopirita	Pirrotina	Bornita	Hematita	Digenita
2	40	60	0	0	0	0
3	0	50	40	5	5	0
5	20	40	30	2	0	8

Una vez obtenida dicha composición mineralógica, se calculó la densidad de las muestras según los minerales obtenidos del análisis de microscopía óptica. Por otro lado, se estimó la densidad de las muestras mediante su masa (medida en una balanza analítica) y su volumen (midiendo su superficie basal con papel milimetrado y su grosor mediante el uso del pie de metro). El contraste en los resultados obtenidos por ambos métodos corresponde al error estimado en la densidad de las muestras.

Tabla 5: Comparación de densidades en muestras minerales. El cálculo de dichas densidades se encuentra en el Anexo C.

Muestra	Densidad Calculada [gr/cc]	Densidad Microscopia [gr/cc]	Error [%]
2	4.518	4.520	0.05
3	4.841	4.455	8.66
5	4.762	4.610	3.30

Para el correcto desarrollo de las pruebas fue necesario preparar las muestras mediante un protocolo de pulido que permitiera trabajar sobre superficies uniformes y con un pulido especular, el cual presenta caras con minerales frescos óptimos para el estudio del cambio en sus superficies. Un total de 21 muestras fueron preparadas mediante un riguroso protocolo de pulido.

Tabla 6: Protocolo de pulido de muestras minerales.

Paso	Material	Descripción
1	Lija grano óxido de aluminio tamaño P800	Pulido en seco 20 veces en una dirección y 20 veces en la dirección perpendicular, en ambas caras.
2	Lija grano óxido de aluminio tamaño P1200	
3	Lija grano óxido de aluminio tamaño P2000	

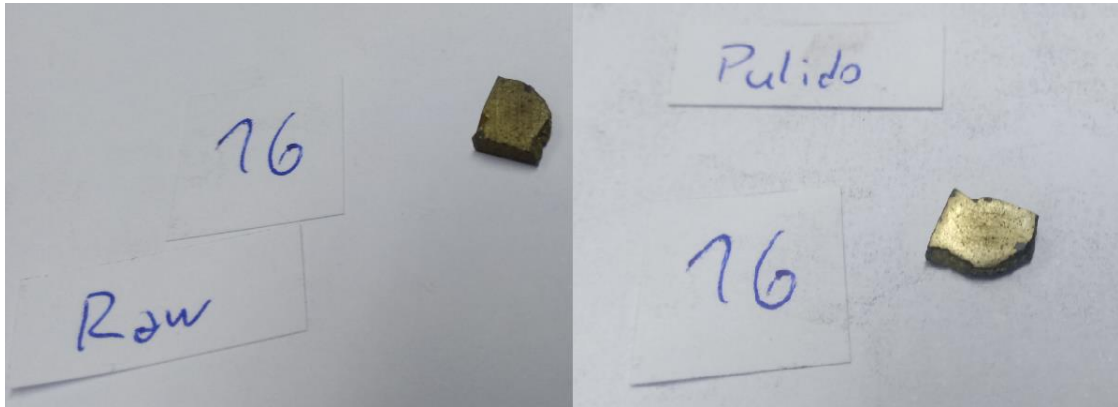


Ilustración 18: Muestra 16 antes (izquierda) y después (derecha) del protocolo de pulido.

Posterior al pulido, la masa de las muestras fue medida mediante el uso de una canasta de polipropileno enganchada en la parte inferior de la balanza, utilizando la función de pesaje sumergido de la balanza analítica, se midió la masa de las muestras suspendidas dentro de la canasta.

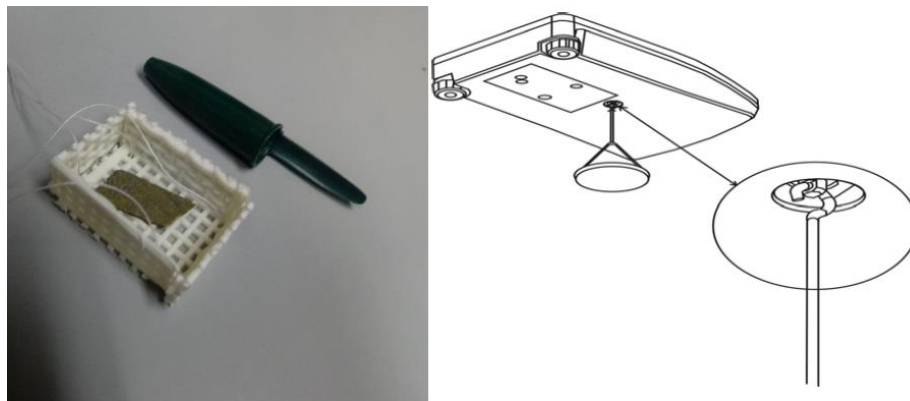


Ilustración 19: Canasta de polipropileno (izquierda) y gancho inferior en la balanza analítica (derecha).

Una vez medida la masa de las muestras suspendidas bajo la balanza, se ubicó un imán permanente de neodimio (NdFeB) con un campo de 3,000 Gauss a 2cm bajo de la canasta y 55cm bajo la balanza. Puesto que inicialmente la única fuerza involucrada era la fuerza de gravedad (ecuación 3.1), la fuerza magnética a la que está siendo sometida la muestra mineral se relaciona con el cambio en la masa medida por la balanza mediante la ecuación 3.2, donde el valor de  $\Delta m$  corresponde a la diferencia entre la masa inicial (masa registrada en ausencia de campo magnético) y la masa aparente (masa registrada en presencia de campos magnéticos).

$$F. Grav = m * g \quad (3.1)$$

$$F. Magn[\mu N] = 9.8 \left[ \frac{m}{s^2} \right] * \Delta m[mg] \quad (3.2)$$

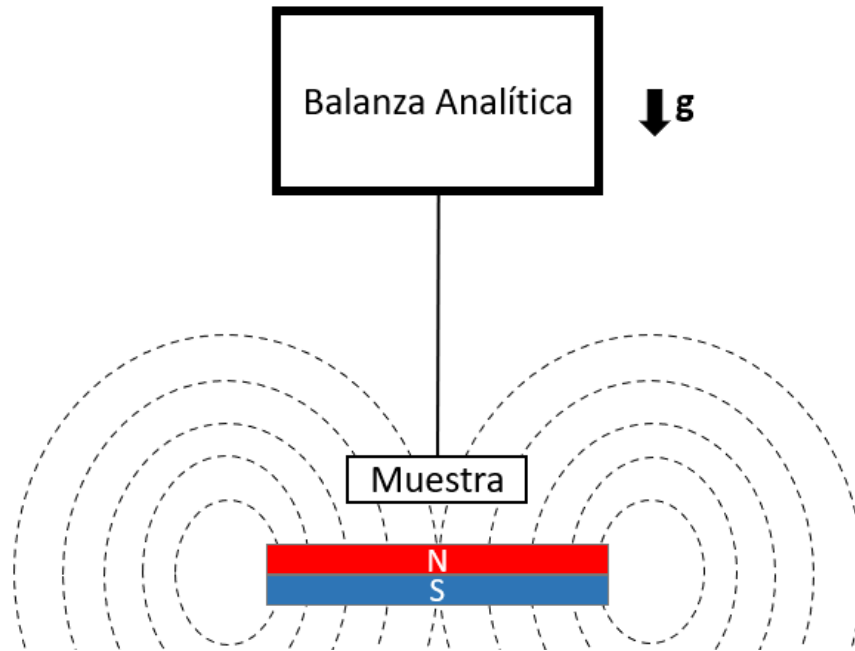


Ilustración 20: Sistema de medición de fuerza magnética.

El error asociado a la medición de la masa de las muestras fue considerado igual a la sensibilidad del equipo, en este caso 0.01mg para la balanza analítica utilizada (Balanza Semi-Micro Precisa Serie 360 ES 125SM). Dado el tratamiento de los datos presentados en la ecuación 6, el error asociado a fuerza magnética calculada corresponde a 0.196  $\mu$ N.

### 3.2 Modificación de susceptibilidad magnética

La principal propiedad que define la capacidad de un mineral de ser separado de otros minerales por medios magnéticos es su susceptibilidad magnética, la cual puede calcularse a partir de las mediciones de fuerza magnética obtenidas de los experimentos mediante la ecuación descrita en el método de Gouy (Selwood, 2013).

$$f = \frac{1}{2}(k_1 - k_2)(H_1^2 - H_2^2)A \quad (3.3)$$

Esta ecuación señala que la fuerza magnética a la cual está sometido un material depende de su susceptibilidad magnética volumétrica ( $k_1$ ) y a la susceptibilidad magnética volumétrica del medio en el que se encuentra ( $k_2$ ), así como del área transversal del objeto con respecto al campo magnético aplicado ( $A$ ) y los campos magnéticos máximo ( $H_1^2$ ) y mínimo ( $H_2^2$ ) a los cuales esta siendo sometida la muestra.

Tomando en consideración que la susceptibilidad de las muestras viene dada por la ecuación 3.4, y considerando los errores propagados por las mediciones de superficie y fuerza magnética, el error asociado al cálculo de susceptibilidad magnética corresponde a un valor promedio de  $0.26 \times 10^{-6}$  de susceptibilidad magnética volumétrica en el sistema internacional (valor adimensional).

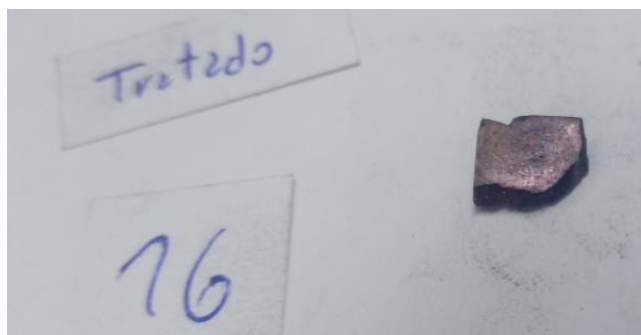
$$k_{muestra} = k_{aire} + \frac{2*FM}{A*H} \quad (3.4)$$



Una vez obtenidas las susceptibilidades magnéticas de las muestras preparadas estas fueron sometidas a un tratamiento de calor directo al ser puestas en contacto con una placa calefactora cerámica, con el fin de modificar la composición química en sus superficies y de esa manera aumentar la respuesta magnética de las muestras minerales, este proceso fue llevado a cabo mediante un protocolo de aumentos progresivos de temperatura en condiciones atmosféricas estándar (22°C, 1 atmosfera y una humedad relativa de 40%).

*Tabla 7: Protocolo de aumentos de temperatura de minerales.*

Paso	Tiempo	Descripción
1	5 minutos cada paso	Aumento de la temperatura de 22 a 50°C
2		Aumento de la temperatura de 50 a 80°C
3		Aumento de la temperatura de 80 a 105°C
4		Aumento de la temperatura de 105 a 140°C
5		Aumento de la temperatura de 140 a 170°C
6		Aumento de la temperatura de 170 a 210°C
7		Aumento de la temperatura de 210 a 250°C
8		Aumento de la temperatura de 250 a 310°C
9		Aumento de la temperatura de 310 a 360°C
Total	45 minutos	Aumento de la temperatura de 22 a 360°C



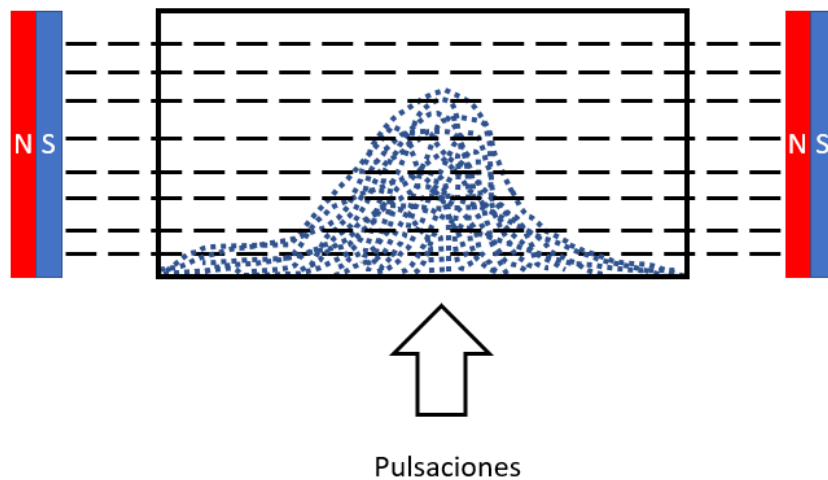
*Ilustración 21: Fotografía de la muestra 16 después del tratamiento de calor.*

La masa de las muestras tratadas fue medida nuevamente en la balanza analítica, posteriormente su fuerza magnética fue medida mediante el sistema presentado en la ilustración 20 con el fin de calcular la nueva susceptibilidad magnética de las muestras y de esta manera analizar si hubo cambios en su respuesta.

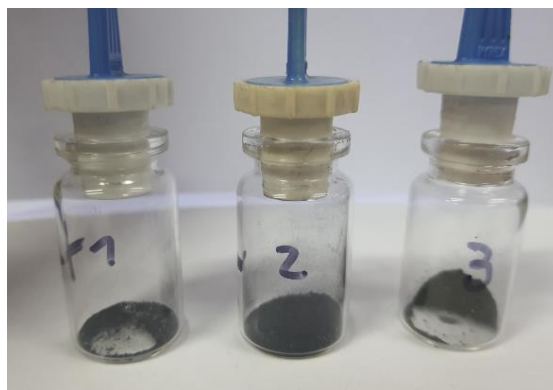
### 3.3 Separación magnética.

Muestras minerales naturales compuestas mayormente de calcopirita y pirita fueron reducidas de tamaño, mediante el uso de medios de molienda cerámicos con el objetivo de evitar la formación de especies superficiales de hierro que pudiesen interferir con el estudio (Zhang et al., 2021). Finalizada la reducción de tamaño, el mineral resultante fue tamizado hasta obtener un producto de tamaño menor a los  $63\mu\text{m}$ . Las partículas de mineral fueron dispuestas sobre la placa calefactora y fueron sometidas al protocolo de aumento de temperatura descrito en la tabla 7.

Las partículas tratadas fueron introducidas en una caja de PVC transparente la cual estaba situada en medio de un campo magnético uniforme generado por dos imanes permanentes de neodimio con forma de disco. Una vez situadas al centro, la caja fue sometida a pulsaciones de 2.87Hz de frecuencia, con lo que el lecho de partículas, al estar en suspensión en varias ocasiones, vieron desplazadas y separadas sus partículas, algunas moviéndose en el sentido del campo magnético, y otras desplazándose contra este. Los productos de estas pruebas fueron enviados a análisis QEMSCAN y XPS.



*Ilustración 22: Esquema del sistema utilizado para la separación magnética de partículas.*



*Ilustración 23: Producto de las pruebas de separación magnética.*

### 3.4 Técnicas de Análisis

#### 3.4.1 QEMSCAN

El análisis QEMSCAN corresponde a un sistema automatizado que permite un análisis químico automatizado de las superficies estudiadas, entregando información sobre los minerales que componen las muestras. El término QEMSCAN corresponde a Evaluación Cuantitativa de Minerales mediante Microscopio Electrónico de Barrido por sus siglas en inglés (Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy). El sistema utiliza un microscopio electrónico de barrido (SEM) con una fuente que genera un haz de electrones, la cual combinada con cuatro espectrómetros de rayos X por energía dispersiva (EDS o EDX por sus siglas en inglés) son capaces de analizar tanto los electrones como los rayos X emitidos por la muestra, lo cual entrega información cuantitativa entre las que se encuentran la distribución y composición de minerales y su matriz, además de textura y porosidad (Ayling et al., 2012). Cabe destacar que debido al uso de las tecnologías SEM-EDS en el análisis y dependiendo de las propiedades de las muestras minerales a analizar (como su conductividad), el haz de electrones puede penetrar a una profundidad de alrededor de un micrómetro en la superficie de la muestra.

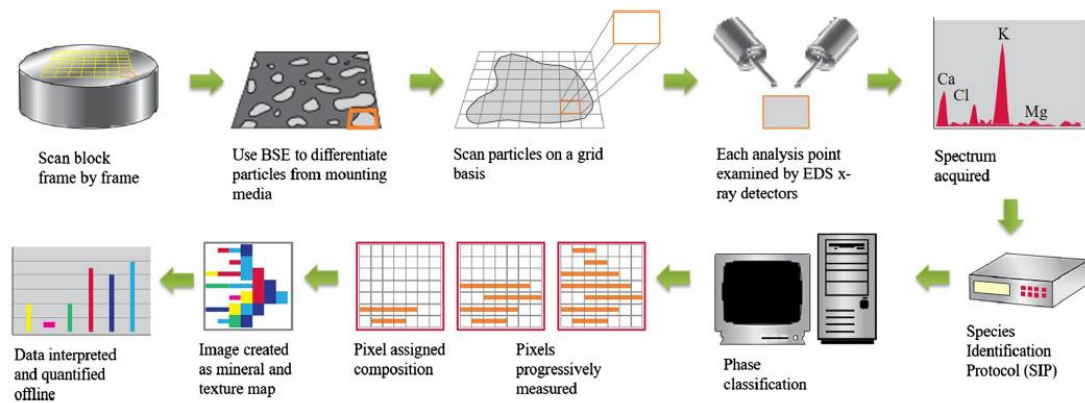


Ilustración 24: Flujo de trabajo de un análisis QEMSCAN. Amao et al., 2016.

#### 3.4.2 XPS

La espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X o XPS por sus siglas en inglés (X-Ray photoelectron spectrometry) es una técnica de análisis que permite estudiar la superficie de las muestras sólidas mediante la emisión de fotones de rayos X. Al llegar dichos fotones a la muestra, los átomos de los elementos constituyentes de la muestra liberan fotoelectrones, los cuales son captados por un detector instalado en el sistema, el cual registra su energía cinética asociada. Con el espectro de energía cinética es posible obtener el espectro de energías de ligazón de los electrones, los cuales son característicos de cada elemento y a su vez dependen de los compuestos que forman.

En este estudio se utilizó un equipo con un ánodo de aluminio en el cañón de rayos X (14kV,  $\lambda=0.834\text{nm}$ ). La cámara de medición estuvo a un vacío de alrededor de  $10^{-7}\text{Pa}$ . Para el estudio se analizaron los espectros de intensidad versus energía de ligazón de los

fotodectrones emitidos en las zonas espectrales de Cu2p, Fe2p, O1s y S2p; además de C1s con el objetivo de utilizarlo como referencia para corregir las energías de unión de los demás espectros.

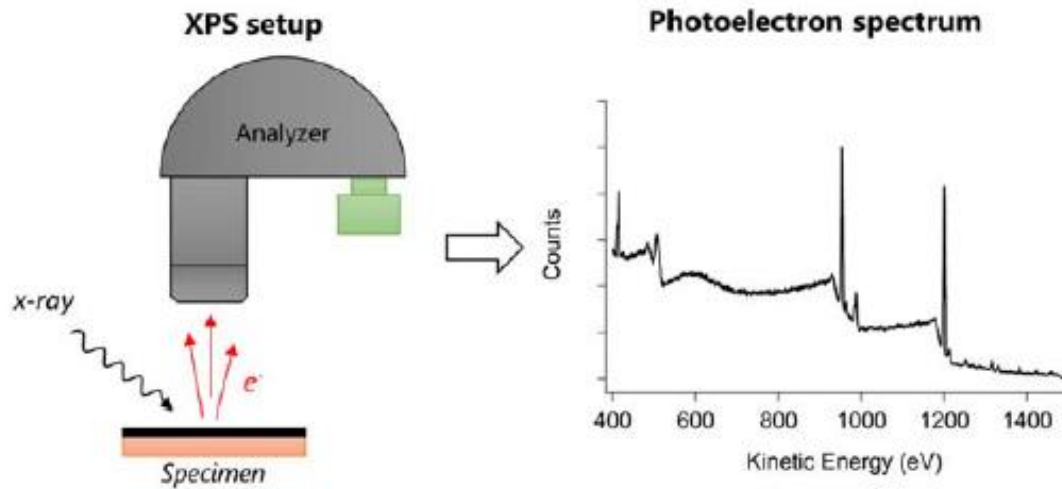


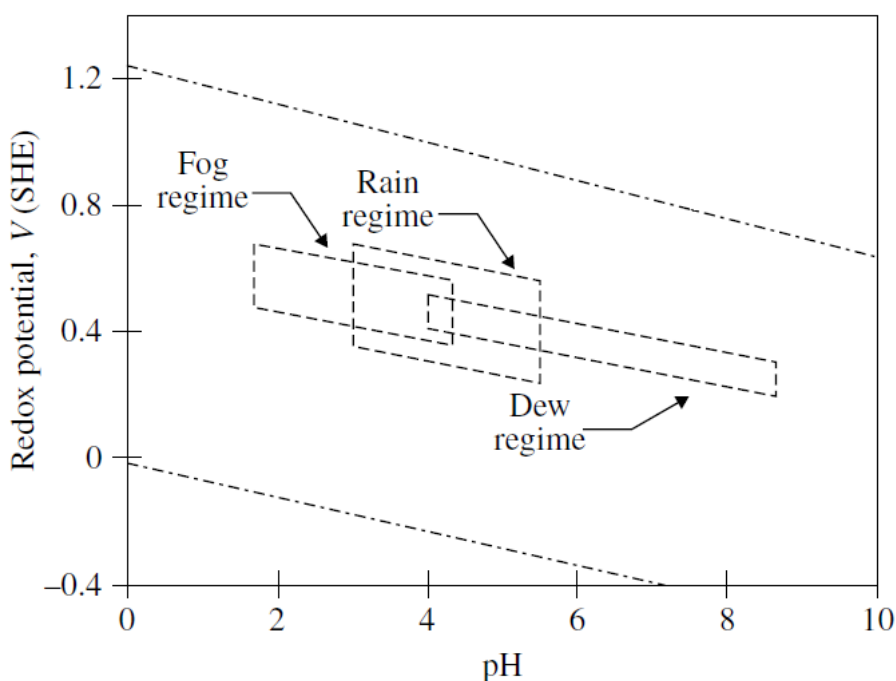
Ilustración 25: Esquema del funcionamiento de un equipo XPS (izquierda) y de los gráficos resultantes de los análisis (derecha). Drera et al., 2020.

## Capítulo IV: Resultados y Discusión

### 4.1 Análisis conceptual

Una primera aproximación al estudio de las especies minerales superficiales formadas viene del análisis de estabilidad de dichas especies en el medio en el cual se encuentran. Dicho análisis se lleva a cabo por medio del estudio de diagramas de Pourbaix, los cuales entregan información acerca de la estabilidad termodinámica de las especies según las condiciones del medio, esta información está contenida tanto en el pH como en el potencial de reducción presente, la cual indica las fases estables en dichas condiciones (Pourbaix, 1974).

Estudios previos han analizado las condiciones en las cuales los procesos de corrosión atmosférica se desarrollan, llegando a la conclusión de que, en la superficie de estos, la película de agua formada hace que los procesos químicos se desarrollen de manera similar a como se llevarían a cabo en una solución acuosa, tomando en consideración las condiciones de pH y el potencial RedOx presente, se ha estimado que la región en la cual los procesos químicos ocurren se encuentra entre valores de pH de 2 y 4 para condiciones de neblina, pH 3 a 5 para minerales expuestos a la lluvia y para superficies humedecidas por el rocío la acidez de la capa superficial se encuentra en torno a un pH neutro.



*Ilustración 26: Diagrama de Pourbaix indicando los regímenes aproximados para condiciones de niebla, lluvia y rocío respectivamente. El diagrama estima las condiciones sobre una superficie de níquel a 25°C. Leygraf et al., 2000.*

Para el caso de los sulfuros de hierro, estudios previos señalan que las zonas de estabilidad de dichos compuestos cambian en función de la temperatura de la solución de manera sistemática, desplazando sus zonas de estabilidad hacia condiciones de pH más ácidas y potenciales menores, la ilustración 27 señala la evolución de las zonas de estabilidad de diferentes sulfuros de hierro.

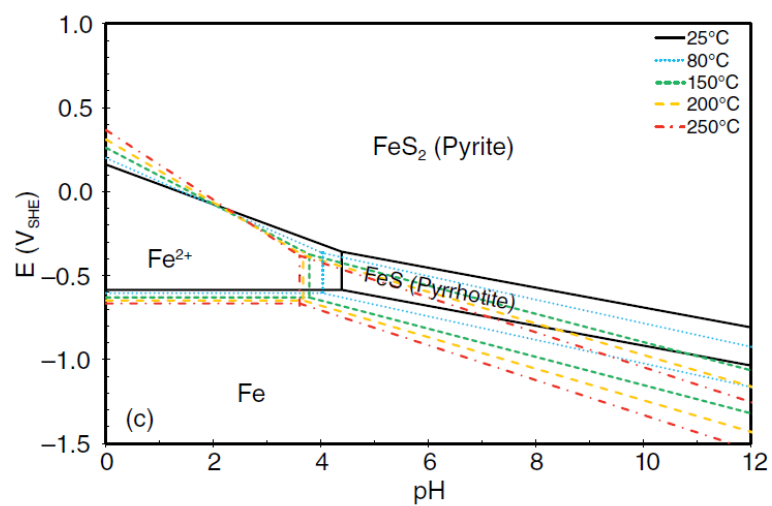
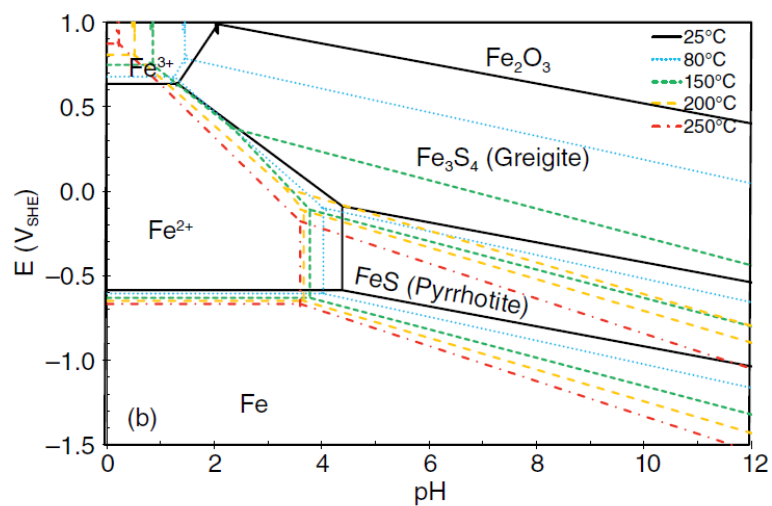
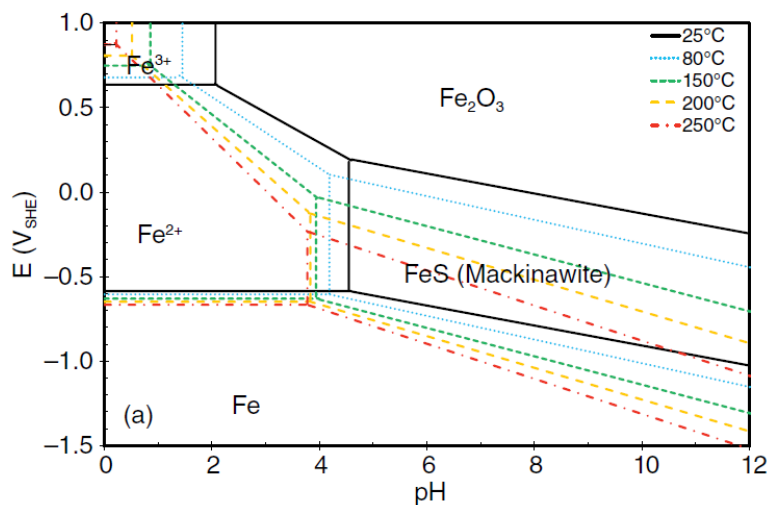


Ilustración 27: Diagramas de Pourbaix del sistema H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O-Fe mostrando el impacto de cambios de temperatura hasta 250°C ( $[H_2S]_{aq} = 9.4 \times 10^{-3} M$ ,  $[Fe^{2+}] = 10 \text{ ppm}$ ,  $[Fe^{3+}] = 10^{-6} M$ ): a) mackinawita, b) mackinawita/greigita/pirrotina y c) mackinawita/greigita/pirita/pirrotina. Ning et al., 2015.

En la ilustración 27, los gráficos a y b muestran que el desplazamiento de las zonas de estabilidad de los sulfuros de hierro da paso a la generación de hematita en las zonas del diagrama en las que se encuentran la capa superficial de líquido señalada en la figura 26. Tomando en consideración que una de las especies minerales más estable para el ion férrico es la hematita (Beverkog & Puigdomenech, 1996), se puede esperar que un aumento de temperatura se traduzca en la oxidación superficial de sulfuros de hierro y la formación de una capa superficial mineral oxidada como la hematita.

De la misma manera, otros estudios muestran la evolución de las zonas de estabilidad de los óxidos de hierro, los cuales a temperatura ambiente poseen zonas de estabilidad asociada a condiciones oxidantes y en el caso de la magnetita a medios alcalinos, sin embargo, al aumentar la temperatura del medio, las zonas de estabilidad de los óxidos de hierro crecen hacia el centro de los diagramas Eh-pH, por lo que un aumento en la temperatura propicia la formación de óxidos como la magnetita en condiciones de pH neutro (Caldeira., 2003).

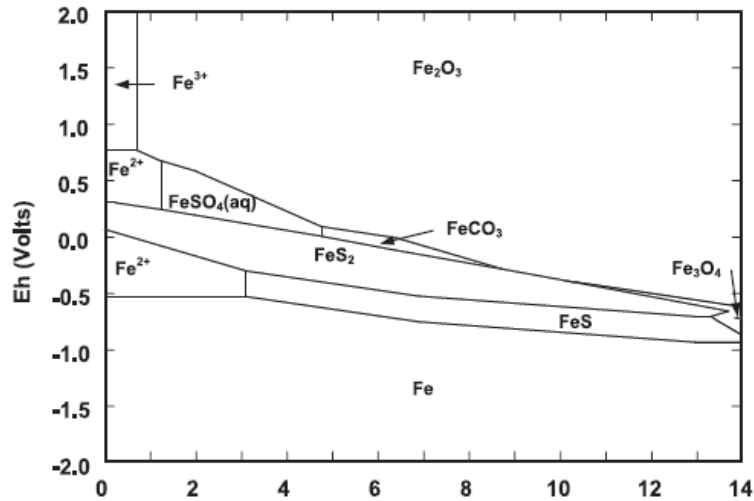


Ilustración 28: Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-S-CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C. [Fe]= 0.017 M; [S]=0.033 M; [CO<sub>3</sub>]=0.4 M. Caldeira et al., 2003.

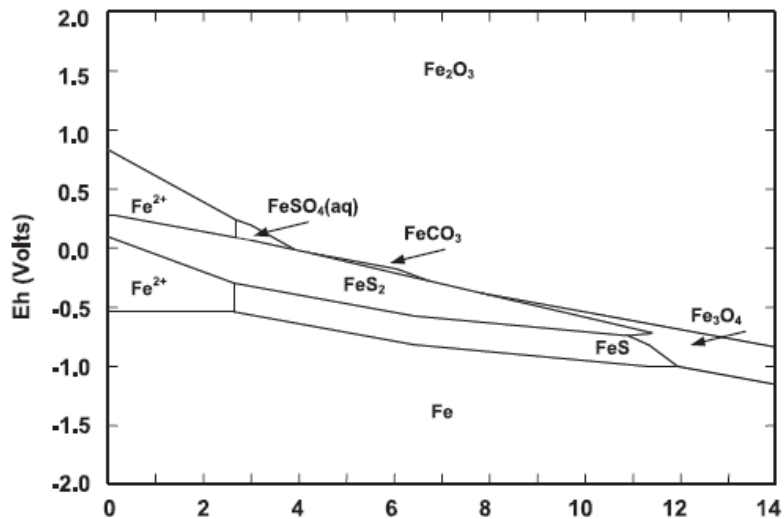


Ilustración 29: Diagramas de Pourbaix del sistema Fe-S-CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C (arriba) y 100°C (abajo). [Fe]= 0.017 M; [S]=0.033 M; [CO<sub>3</sub>]=0.4 M. Caldeira et al., 2003.

De esta manera, es posible desde un punto de vista termodinámico el desarrollo de óxidos de hierro sobre la superficie de minerales de pirita producto de un aumento en la temperatura del sistema mineral-aire, puesto que la zona de estabilidad en la cual ocurren los procesos de corrosión atmosférica favorece la formación de óxidos de hierro como hematita y magnetita, debido al desplazamiento de las zonas de estabilidad de dichos minerales oxidados hacia la zona en la que ocurren los procesos de corrosión atmosférica.

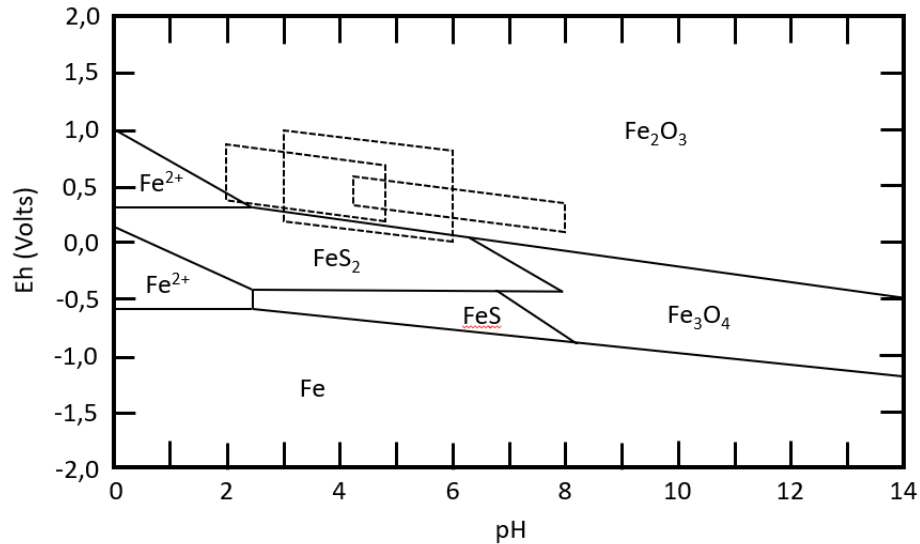


Ilustración 30: Diagrama Eh-pH estimado para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 300°C. [Fe]= 0.017 M; [S]=0.033 M.

Un primer análisis de corrosión atmosférica indica que la superficie de los minerales como pirita y calcopirita se podría comportar como una superficie de hierro, debido a que uno de los mecanismos iniciales de corrosión en ambos casos son la oxidación de hierro para liberar iones ferrosos, además de que ambas superficies tienen un carácter conductor. En general, estos procesos de corrosión atmosférica se llevan a cabo en etapas, en el caso del hierro hay etapas claramente definidas: la formación de una película de óxidos e hidróxidos de alrededor de 1-4nm de grosor, la generación de una capa de productos de corrosión verdes estables y la formación de una capa de productos de corrosión marrones inestables. Los tiempos que le toma al sistema desarrollar cada una de estas capas varía de los milisegundos en la primera etapa, hasta un par de horas y semanas para la formación de los productos verde y marrón respectivamente, sin embargo, estos tiempos se ven fuertemente influenciados por la humedad relativa y la temperatura del sistema, así como las impurezas presentes en el aire como en la superficie estudiada, un claro ejemplo es la presencia de azufre en el sistema, el cual puede acelerar los procesos de corrosión en el caso del hierro.

Las especies formadas en la superficie varían dependiendo de la composición inicial de dicha superficie, así como de las especies en la atmósfera circundante. Estas especies poseen propiedades muy diversas que afectan a la capa más externa del sistema, minerales como la goethita y magnetita presentan una baja adherencia a la superficie inicial, una de las principales causas de la inestabilidad mecánica del producto de corrosión marrón, y por consiguiente su desprendimiento y formación de una nueva capa inestable, lo que conlleva a la eventual destrucción completa del sólido.



Tabla 8: Oxidos e hidróxidos cristalinos presentes en superficies de hierro sometidas a corrosión atmosférica. Leygraf et al., 2000.

Producto	Sistema Cristalino	Formula
Hidróxido Ferroso	Hexagonal	Fe(OH) <sub>2</sub>
Magnetita	Cúbico	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Producto de corrosión verde	Trigonal, hexagonal y romboédrico	Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> O <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>
Producto de corrosión marrón	Hexagonal	Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> O <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>
Hematita	Trigonal	α- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Maghemita	Isométrico	γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxido férrico	Hexagonal	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
Hidróxido férrico	Cúbico	Fe(OH) <sub>3</sub>
Goethita	Ortorrómbico	α-FeOOH
Akaganeita	Monocíclico	β-FeOOH
Lepidocrocita	Ortorrómbico	γ-FeOOH
Feroxihiita	Hexagonal	δ-FeOOH

#### 4.2 Susceptibilidad Magnética

La ilustración 31 muestra la fuerza magnética presente naturalmente en las muestras estudiadas (color azul), esta fuerza puede llegar a los 50 μN, sin embargo, no muestra ningún tipo de correlación con la densidad de las muestras. De la misma manera, la fuerza magnética post tratamiento fue estudiada (color naranja), obteniéndose valores similares a los anteriores, con una diferencia de hasta 5 μN por muestra tratada.

Al graficar la variación de fuerza magnética de cada una de las muestras se puede apreciar como los cambios fueron de mayor magnitud en aquellas muestras que naturalmente presentaban una fuerza magnética mayor a 15 μN. Además, al correlacionar estos resultados con las densidades de las muestras es claro notar que las muestras con densidades menores (asociados a una mayor cantidad de silicatos en su composición) obtienen un aumento sistemático en su respuesta magnética, mientras que las muestras con densidades mayores, asociadas a composiciones con una presencia mayoritaria de sulfuros, presentan una mayor variabilidad en sus resultados, obteniendo cambios de mayor y menor magnitud tanto en su fuerza magnética asociada como en su susceptibilidad magnética.

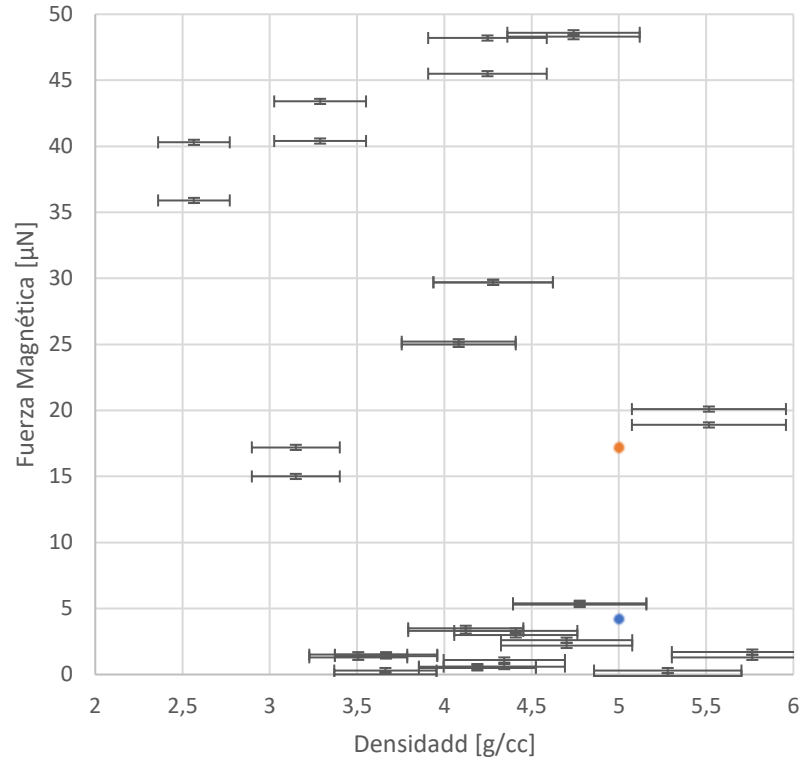


Ilustración 31: Fuerza magnética por densidad de muestra. En color azul se presentan las fuerzas magnéticas iniciales de cada muestra mineral, mientras que en color anaranjado se presentan la fuerza magnética presente en las muestras tratadas. Anexo D

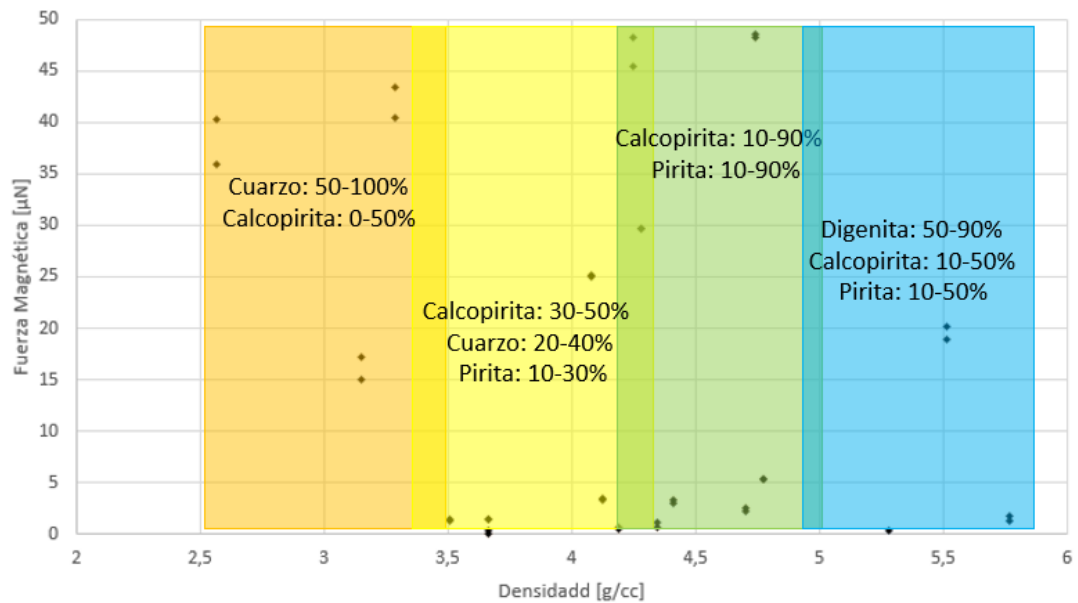


Ilustración 32: Composiciones mineralógicas estimadas de las muestras en función de las densidades presentes y de las especies minerales registradas en análisis de microscopía óptica.

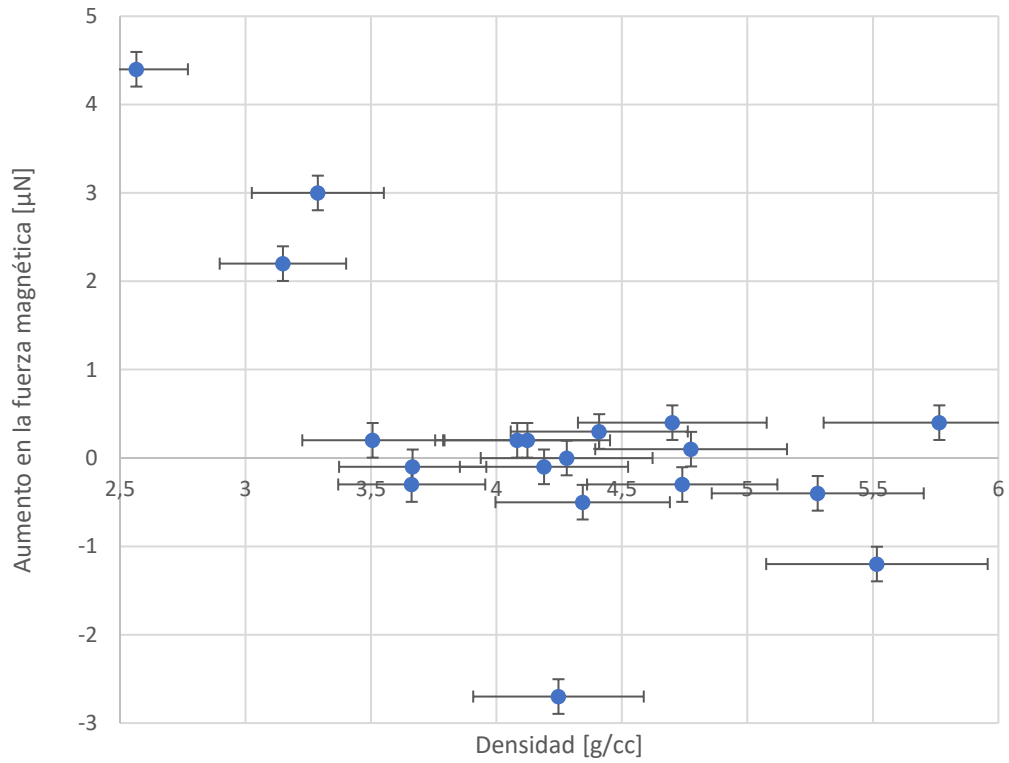


Ilustración 33: Variación en la fuerza magnética de las muestras según su densidad asociada.

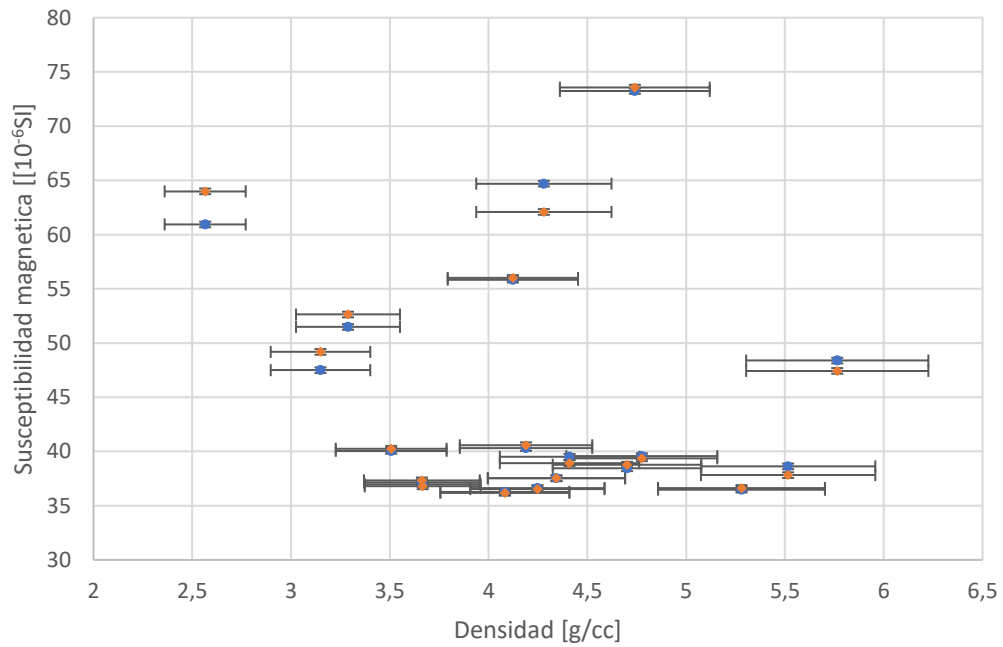


Ilustración 34: Susceptibilidad magnética de las muestras previa al tratamiento (azul) y posterior al tratamiento (naranja). Anexo E.

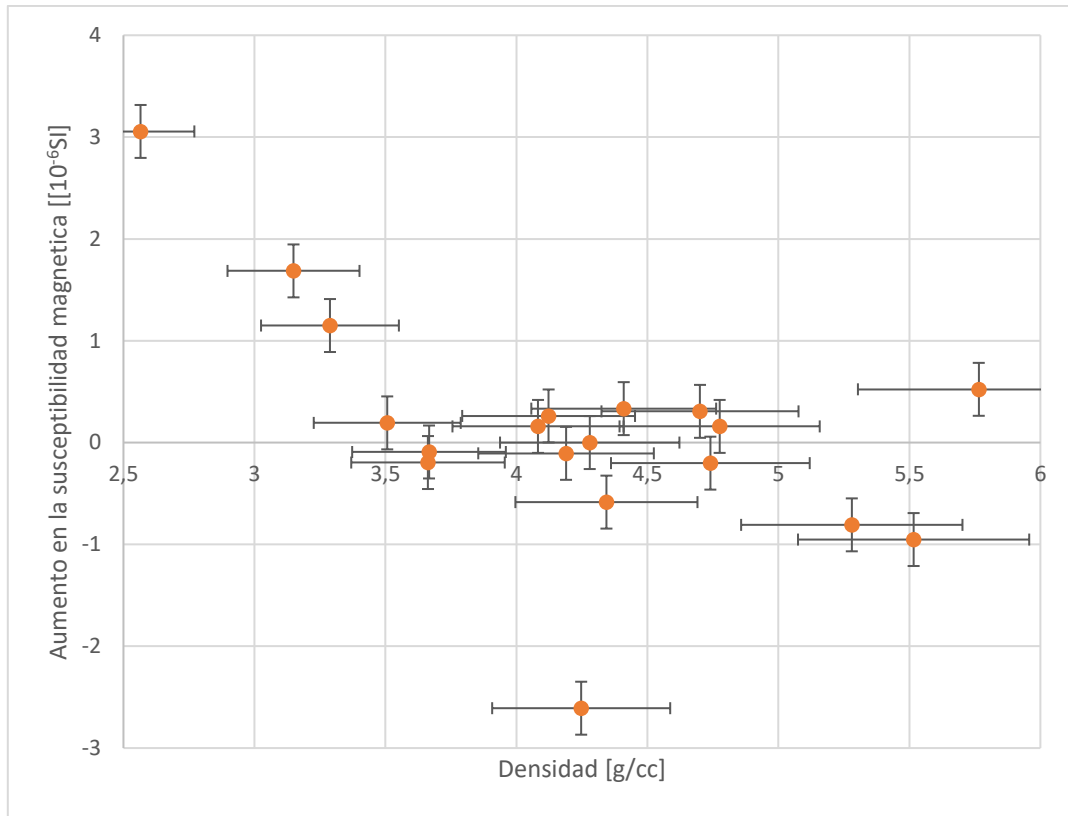


Ilustración 35: Variación en la susceptibilidad magnética de las muestras según su densidad asociada.

La ilustración 35 muestra como la variación en la susceptibilidad magnética sigue el mismo comportamiento que las variaciones presentes en la fuerza magnética de las muestras post tratamiento, destacándose nuevamente 3 grupos: las muestras ricas en silicatos con un mayor aumento en sus susceptibilidades magnéticas, las muestras compuestas principalmente de pirita y calcopirita, las cuales presentan menores aumentos en sus susceptibilidades producto del tratamiento térmico; y por último, las muestras con presencias de sulfuros como digenita, las cuales entregan una gran amplitud en sus resultados.

La tabla 9 presenta los resultados obtenidos luego de enviar 3 muestras tratadas a análisis SEM-EDX, Estas muestras corresponden a las M1, M2 y M3, las que poseen densidades de 4.28, 5.28 y 5.76 g/cc respectivamente. La información del análisis SEM-EDX muestra una composición muy similar a la de la calcopirita para la muestra 1, lo cual se condice con la densidad estimada de la muestra, tomando en consideración que el análisis SEM-EDX proporciona información con una penetración de entre 1 y 2 micrones para el voltaje de aceleración utilizado de 20kV (Lee et al., 2006), se considera que la información elemental proporcionada por el análisis de laboratorio representa la composición interna y por lo tanto inicial de la muestra, la cual por sus porcentajes elementales correspondería a una muestra formada mayoritariamente por calcopirita. Este resultado indica que la calcopirita en principio no aumentaría su susceptibilidad magnética con el tratamiento de calor.

En el caso de la muestra 2, una menor proporción de azufre en la muestra resultante nos señala una composición diferente a la muestra 1, además, la alta presencia de oxígeno medido (mayor a la atribuible por contaminación) sugiere la presencia de óxidos. Una composición formada mayoritariamente por hematita, seguida de calcopirita y digenita explicaría con un error del 10% en peso la composición de la muestra, obteniéndose una densidad de 5.1 g/cc, la cual no solo se encuentra en el rango de error de la densidad calculada ilustrado en las figuras 31-35 que abarca desde 4.8 hasta 5.6g/cc, sino que se encuentra cerca del valor calculado. Esta muestra en particular disminuyó su susceptibilidad magnética post tratamiento.

Por último, la muestra 3, a diferencia de las anteriores, no puede explicar su mineralogía en base a las especies minerales presentes en el análisis de microscopía óptica debido a la alta cantidad de oxígeno registrada, dado que la única especie con oxígeno registrada en la tabla 4 corresponde a hematita y esta muestra no posee el hierro suficiente para sugerir que la única especie de la cual proviene el oxígeno sería dicho óxido. Se propone una composición de pirita, hematita y algún óxido de cobre como cuprita o tenorita, al contemplar este último óxido de cobre se obtiene una densidad de 5.5 g/cc, la cual se encuentra dentro del rango de error de la muestra estudiada, además de obtenerse un error total de 11.2% en su composición con respecto al análisis elemental obtenido del SEM-EDX. Esta muestra presenta un aumento en su susceptibilidad magnética, indicando una respuesta positiva por parte de sus minerales constituyentes.

*Tabla 9: Resultados análisis SEM-EDX. El voltaje de aceleración utilizado por el equipo fue de 20kV.*

Elemento	M1		M2		M3	
	Peso %	Error %	Peso %	Error %	Peso %	Error %
<b>C</b>	3.49	0.19	3.39	0.19	3.70	0.20
<b>O</b>	-	-	10.83	0.24	18.95	0.37
<b>Al</b>	0.18	0.05	0.30	0.03	0.31	0.04
<b>Si</b>	-	-	0.91	0.03	0.97	0.04
<b>S</b>	31.71	0.21	21.37	0.14	26.47	0.17
<b>K</b>	-	-	-	-	0.19	0.04
<b>Ca</b>	-	-	0.19	0.03	0.40	0.04
<b>Fe</b>	31.02	0.41	31.82	0.33	29.08	0.37
<b>Cu</b>	33.59	0.67	31.19	0.52	19.94	0.51
Total	100.00		100.00		100.00	

Tabla 10: Composición mineralógica propuesta para las muestras sometidas a análisis SEM-EDX. Anexo F.

Mineral	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
Calcopirita	100	26.6	0
Pirita	0	0	59.2
Digenita	0	33.2	0
Hematita	0	40.2	10.9
Tenorita	0	0	29.9
Error	9.1	10.2	15.9
Densidad [g/cc]	4.2	5.1	5.5

### 4.3 Separación magnética

Las pruebas de separación magnética fueron realizadas sobre muestras de densidad 4.4 g/cc, puesto que dichas muestras sugieren una composición mineralógica de interés económico (mayoritariamente calcopirita y pirita). A primera vista, la tabla 11 no muestra una distribución másica en particular sobre los flujos de mineral obtenidos.

Tabla 11: Masa resultante del proceso de separación magnética.

Prueba	Polo positivo [g]	Polo Negativo [g]
1	0.46	1.92
2	0.86	0.68

#### 4.3.1 Análisis QEMSCAN

Los flujos minerales asociados a dos repeticiones de las pruebas de separación magnética fueron enviadas a un análisis QEMSCAN en el Laboratorio Químico y Metalúrgico MTQ, con el fin de obtener información acerca de los minerales constituyentes de dichos flujos y su distribución después de las pruebas, además de sus asociaciones minerales.

La tabla 12 muestra la mineralogía modal obtenida como resultado del análisis QEMSCAN realizado a cada uno de los productos obtenidos, estos resultados confirman que la composición inicial del mineral estudiado era mayormente calcopirita, con una presencia menor de pirita y otros minerales. Un primer análisis señala que la calcopirita no distribuye de manera preferencial a ninguno de los polos magnéticos del sistema. Por otra parte, la pirita de las muestras presenta una ligera concentración en el mineral depositado junto al polo negativo del campo magnético.

Tabla 12: Mineralogía modal obtenida mediante análisis QEMSCAN. El formato MX± indica la muestra obtenida de la prueba X en el extremo del campo magnético con polaridad de signo positivo (+) o negativo (-).

Mineral	M1+	M1-	M2+	M2-
Calcopirita	73,27	75,74	73,09	71,49
Bornita	0,00	0,00	0,05	0,04
Digenita	0,00	0,00	0,01	0,01
Pirita	17,27	17,89	18,50	20,12
Cuarzo	0,05	0,04	0,11	0,08
Clorita	1,28	0,86	1,60	0,97
Caolinita	0,13	0,10	0,14	0,12
Apatita	0,72	0,62	0,58	0,60
Calcita	5,74	3,94	4,75	5,89
Óxidos/hidróxidos de hierro	1,07	0,48	0,71	0,22

Cabe destacar la presencia de óxidos/hidróxidos de hierro en los minerales analizados vía QEMSCAN, estos claramente distribuyen según la orientación del campo magnético al que fueron expuestos durante las pruebas, tomando posición preferente en el polo positivo, de la misma manera; la clorita presente en las muestras distribuye de igual forma, por lo que los flujos obtenidos en el polo positivo del campo magnético pueden considerarse un concentrado tanto de clorita como de óxidos/hidróxidos de hierro, esto se corrobora en la tabla 13, en donde se pueden ver las distribuciones de estos minerales en el proceso de separación, ahí se pueden ver diferencias significativas en las recuperaciones metalúrgicas, provocadas principalmente por fuertes variaciones en la recuperación másica del proceso, por otro lado, al analizar la razón de enriquecimiento de los minerales estudiados, esta es consistente en ambos experimentos, obteniendo valores de 1.21 y 1.36 para el caso de la clorita, así como valores de 1.43 y 1.80 para los óxidos/hidróxidos de hierro.

Tomando en consideración que los resultados previos indican una mejor respuesta al tratamiento térmico por parte de las muestras con un alto porcentaje de pirita en su composición, se desprende de la tabla 12 que parte de la pirita contenida en la muestra fue transformada a especies como óxidos o hidróxidos de hierro, lo cual explicaría la inversión en la distribución de ambas especies. Siento los óxidos de hierro los minerales más concentrados en el polo positivo del campo debido a una susceptibilidad magnética superior a los demás minerales.

Tabla 13: Parámetros de concentración en experimentos 1 y 2.

	Experimento 1		Experimento 2	
Masa alimentación [gr]	2.38		1.54	
Masa concentrado [gr]	0.46		0.86	
Masa relave [gr]	1.92		0.68	
Recuperación másica [%]	19.3		55.8	
Especie	Clorita	Ox/Hidro Fe	Clorita	Ox/Hidro Fe
Recuperación metalúrgica [%]	26.3	34.8	67.6	80.3
Razón de enriquecimiento	1.36	1.80	1.21	1.44

La ilustración 36 señala que las especies concentradas en el proceso se encuentran asociadas a diferentes minerales, en el caso de la clorita esta se encuentra asociada con minerales muy diversos como la pirita, calcopirita, caolinita y apatito. Los óxidos/hidróxidos de hierro por otro lado se encuentran asociados principalmente a pirita y, en menor medida, a la calcopirita presente en la muestra. Las estrechas asociaciones minerales entre los óxidos/hidróxidos de hierro y minerales de pirita van en la línea del planteamiento de la conversión del sulfuro de hierro en especies oxidadas con una mayor susceptibilidad magnética y de esa forma una mayor capacidad para ser separada del resto de los minerales.



## Mineral Association

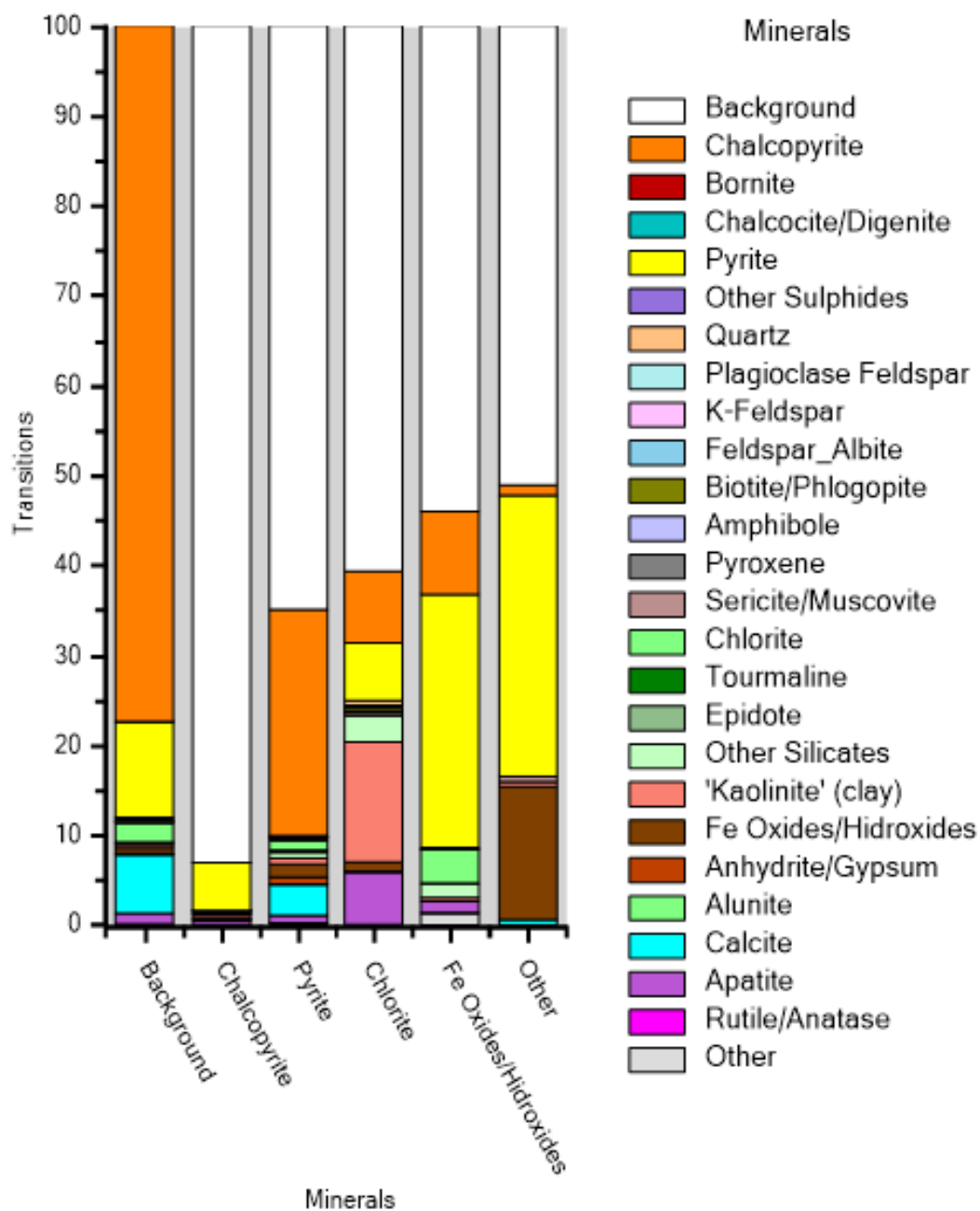


Ilustración 36: Asociaciones mineralógicas QEMSCAN. Anexo G.

### 4.3.2 Análisis XPS

El flujo mineral M1+ fue enviado a análisis XPS en el Centro de Investigación en Nanotecnología y Materiales Avanzados (CIEN) de la Pontificia Universidad Católica de Chile, con el fin de estudiar las estructuras desarrolladas en la superficie de las partículas.

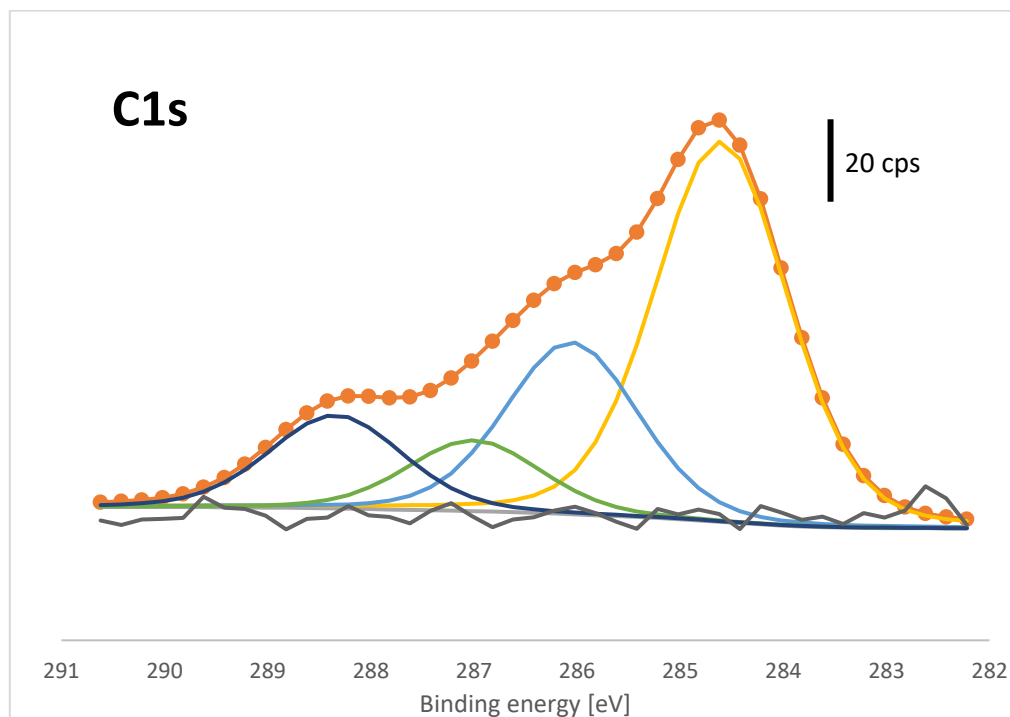


Ilustración 37: Espectro XPS de carbono 1s.

El análisis XPS realizado sobre la muestra considera un efecto de carga de 4.6 eV para una referencia de carbono 1s de 284.6 eV, lo cual señala en principio el carácter conductor en la superficie de la muestra mineral.

Tabla 14: Resumen XPS carbono 1s.

Curva	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
Posición	284.60	286.05	287.00	288.34
FWHM	1.524			
Area	169.66	76.78	31.62	41.59

En el caso del cobre 2p, el análisis XPS muestra dos curvas principales, las que están centradas en valores de binding energy de 932.74 y 934.78 eV respectivamente, ambos valores se encuentran asociados al cobre 2p<sub>3/2</sub> y se consideran constituyentes del mineral de calcopirita (Kloprogge & Wood, 2020). Por otro lado, el azufre se encuentra en valores de 168.37 y 169.57 eV, los cuales señalan la presencia de sulfatos (Chastain & King Jr, 1992). Las tablas con los espectros XPS de referencia se encuentran en el anexo H.

Tabla 15: Resumen XPS cobre 2p.

Curva	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>
Posición	932.74	934.78
FWHM	2.41	
Area	239.69	230.16

Tabla 16: Resumen XPS azufre 2p.

Curva	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>
Posición	168.37	169.57
FWHM	1.293	
Area	90.96	52.56

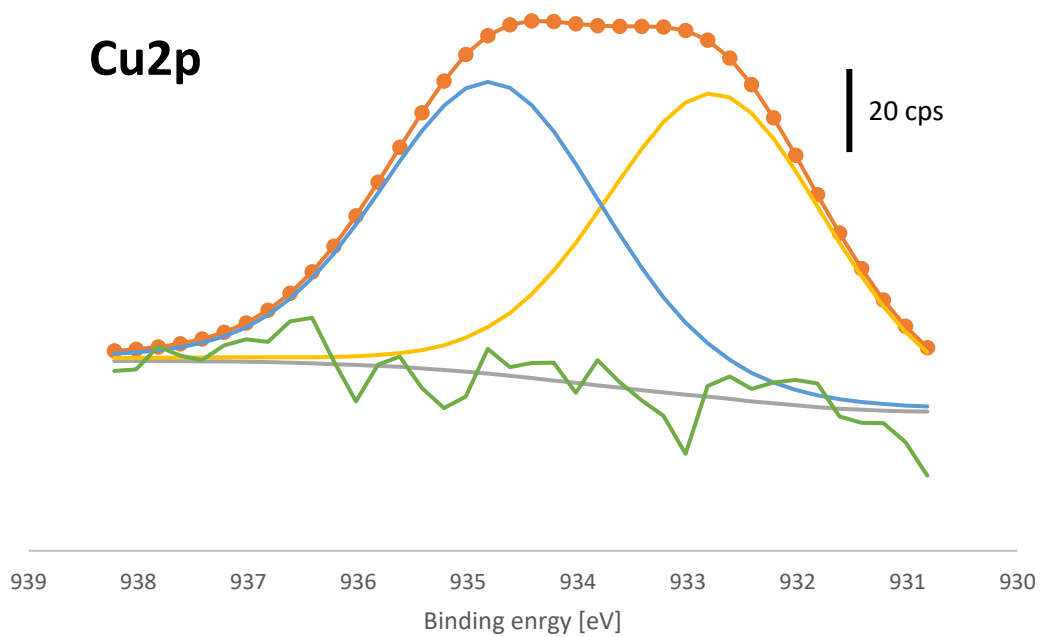


Ilustración 38: Espectro XPS de cobre 2p.

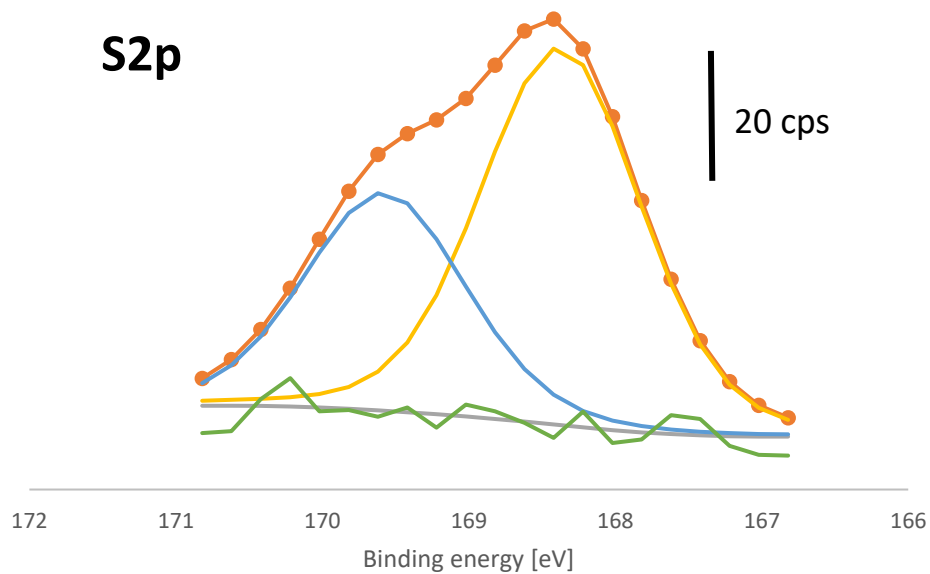


Ilustración 39: Espectro XPS de azufre 2p.

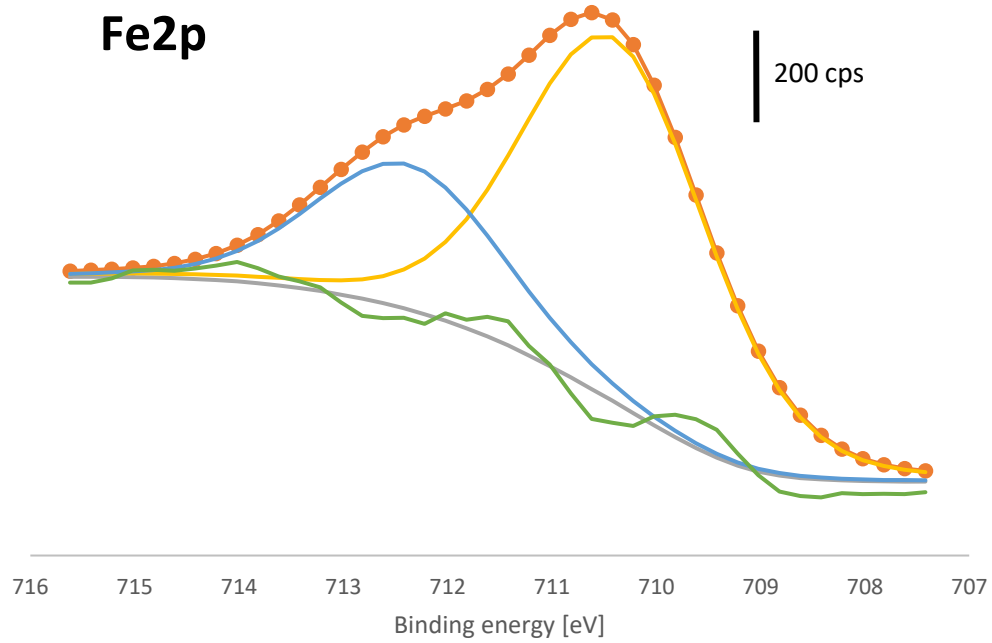
Los resultados de hierro y oxígeno en conjunto señalan la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , especie mineral la cual tiene peaks en 710.4 y 712.6 eV para el caso del hierro y 529.9 en el caso del oxígeno, lo cual coincide con los resultados de las pruebas presentados en las tablas 16 y 17 (Kloprogge & Wood, 2020). Los espectros XPS se encuentran en el Anexo H.

Tabla 17: Resumen XPS hierro 2p3/2

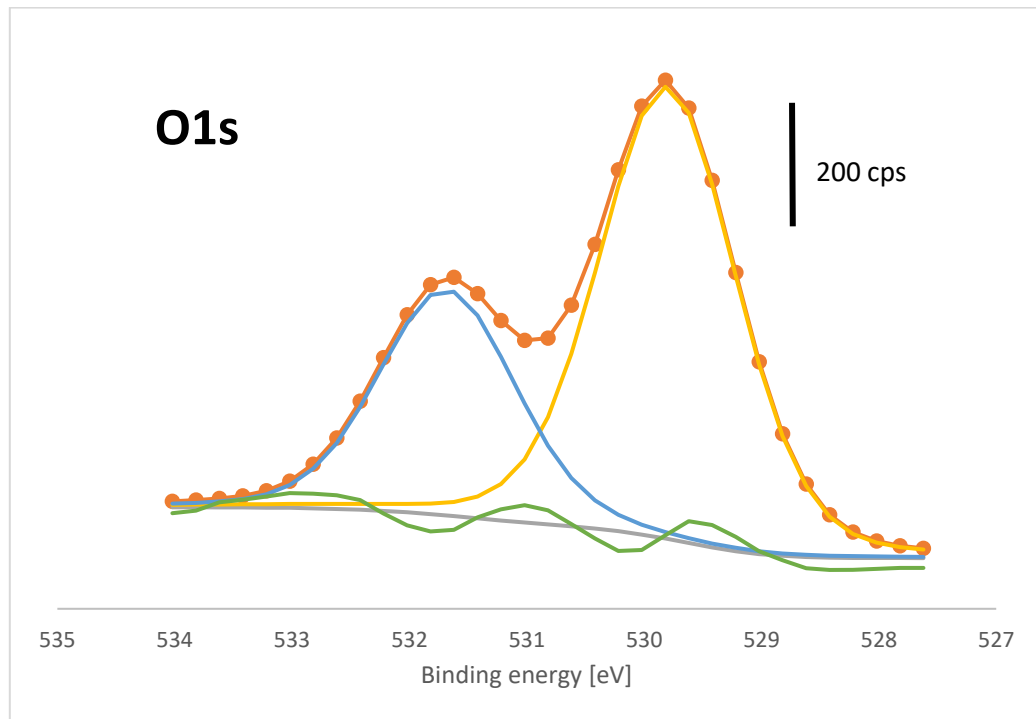
Curva	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>
Posición	710.39	712.38
FWHM	2.119	
Area	1946.01	775.71

Tabla 18: Resumen XPS oxígeno 1s.

Curva	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>
Posición	529.80	531.68
FWHM	1.38	
Area	2415.58	1206.39

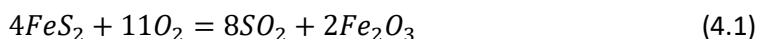


*Ilustración 40: Espectro XPS de hierro 2p.*



*Ilustración 41: Espectro XPS de oxígeno 1s.*

Estos resultados son concordantes con los obtenidos mediante el análisis QEMSCAN que señalaba la formación y posterior concentración de minerales de hierro. El óxido de hierro (III) en la naturaleza existe como diferentes minerales dependiendo de la estructura cristalina que posea (llamadas fases), siendo la fase  $\alpha$  la más común en la naturaleza (hematita), y la fase  $\gamma$  la que presenta la mayor reactividad a campos magnéticos externos (maghemita). Los resultados obtenidos de los experimentos se explican por la oxidación de la pirita, la que tiene como producto dióxido de azufre y hematita (Kayukova et al., 2019).



Sin embargo, la hematita carece de la susceptibilidad magnética necesaria para poder ser concentrada como lo fueron las partículas del experimento. Esto se explica gracias a que estudios previos cuyos experimentos señalan la formación de maghemita al calentar la hematita a temperaturas sobre 540°C (Minyuk et al., 2011); siendo esta fase metaestable la que permite la separación magnética de las partículas.

Un estudio más profundo de la composición superficial de la muestra enviada a análisis XPS se obtiene mediante una estimación molar a través de las áreas bajo la curva de cada elemento, contrastado con su respectivo factor de sensibilidad atómica (Wagner, 1979) o ASF por sus siglas en inglés (atomic sensitivity factor), el cálculo de esta estimación se encuentra en el Anexo I.

*Tabla 19: Parámetros utilizados en el cálculo de la composición superficial de la muestra M1+.*

Elemento	Peso atómico	ASF	Area XPS
Cu	63.5	4.3	469.9
S	32	0.35	143.5
Fe	55.8	3.8	2,721.7
O <sub>529.8</sub>	16	0.63	2,415.6
O <sub>531.7</sub>	16	0.63	1,206.4

El análisis de composición superficial indica un porcentaje molar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de entre 5.1 y 18.3% en las primeras capas de la muestra analizada, lo que indica un claro aumento con respecto a la composición del seno de la muestra, la cual según el análisis QEMSCAN se encuentra entre el 0.22 y el 1.1%. En caso del porcentaje en peso del óxido férrico este comprende porcentajes entre el 12.1 y 18.4%. Dados los resultados de composición superficial obtenidos, se puede señalar que la efectividad de la separación de partículas se debe a la formación de óxidos de hierro en la superficie de la muestra, específicamente especies como la maghemita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cual posee una alta susceptibilidad magnética.

## Capítulo V: Conclusiones

En el trabajo presentado se investigó la capacidad de realizar modificaciones superficiales a minerales de calcopirita y pirita, además de estudiar la reactividad de estos minerales tratados a campos magnéticos y la capacidad de separarlos mediante medios magnéticos obteniéndose los siguientes resultados:

- Es posible el desarrollo de técnicas que permitan modificar de manera selectiva las superficies de partículas con más de una especie mineral mediante procesos de corrosión atmosférica.
- Minerales sulfurados en general tienden a sufrir cambios en su susceptibilidad magnética después de ser sometidos a temperaturas mayores de 360°C. Además, estos cambios pueden variar significativamente de un mineral a otro de la misma categoría, siendo un ejemplo de ello el aumento en la susceptibilidad magnética en minerales de pirita por sobre minerales de calcopirita, los cuales permanecen invariantes tanto en sus propiedades magnéticas como en su composición química.
- El tratamiento de calor permite la formación de hematita en la superficie de minerales de pirita, lo que subsecuentemente permite la formación de una capa de maghemita metaestable, la cual es capaz de presentar susceptibilidades magnéticas suficientemente altas como para ser separada de los demás minerales presentes por medios de separación magnética. Los procesos de formación de maghemita en la superficie de minerales de pirita se presentan como la base para el desarrollo de nuevas tecnologías de separación de minerales como pirita y sus minerales asociados como calcopirita.

## Trabajo Futuro

Nueva información sobre el tratamiento y separación de minerales sulfurados fue generada en este estudio, los cuales abren la posibilidad de realizar nuevos estudios con el fin de desarrollar nuevas tecnologías que permitan la separación selectiva de minerales sulfurados mediante medios magnéticos. Se plantean a continuación las siguientes recomendaciones para el desarrollo de trabajo futuro en esta área:

- El método de análisis de fuerzas magnéticas de las muestras minerales es efectivo para muestras sobre los 50mg con un volumen superior a los 10 mm<sup>3</sup>, para el estudio de partículas de menor tamaño se sugiere el uso de técnicas de caída libre en vacío en presencia de campos magnéticos.
- Evaluar el tratamiento de minerales en muestras puras/sintéticas de calcopirita y pirita, evitando la interferencia de otros minerales asociados que se generan en la naturaleza.
- El proceso de separación magnética propuesto utiliza el principio de equivalencia para simular condiciones de microgravedad que permitan la separación magnética de las partículas en suspensión. Para aprovechar de esa equivalencia el mayor tiempo posible y de esa manera mejorar el proceso de separación de minerales, se plantea un sistema donde el campo se mueva de manera solidaria al lecho de partículas levantado por las pulsaciones.

## Capítulo VI: Bibliografía

- Amao, A. O., Al-Ramadan, K., & Koeshidayatullah, A. (2016). Automated mineralogical methodology to study carbonate grain microstructure: an example from oncoids. *Environmental earth sciences*, 75(8), 1-11.
- Ayling, B., Rose, P., Petty, S., Zemach, E., & Drakos, P. (2012, January). QEMSCAN (Quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy): capability and application to fracture characterization in geothermal systems. In *Proc, Thirty-Seventh Workshop on Geotherm Reserv Eng. Stanford, California: Stanford University*.
- Beverkog, B., & Puigdomenech, I. (1996). Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 C. *Corrosion Science*, 38(12), 2121-2135.
- Buckley, A. N., & Woods, R. (1984). An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite. *Australian Journal of Chemistry*, 37(12), 2403-2413.
- Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*. Elsevier.
- Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Dias, A., & Osseo-Asare, K. (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), 373-386.
- Can, N. M., & Bayraktar, I. (2007). Effect of microwave treatment on the flotation and magnetic separation properties of pyrite, chalcopyrite, galena and sphalerite. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 24(3), 185-192.
- Cayumil, R., Khanna, R., Konyukhov, Y., Burmistrov, I., Kargin, J. B., & Mukheerjee, P. S. (2021). An overview on solid waste generation and management: Current status in Chile. *Sustainability*, 13(21), 11644.
- Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, 65(9), 293-315.
- Chastain, J., & King Jr, R. C. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation*, 40, 221.
- Cifuentes, L. (1987). Electrochemical kinetics helps quantify corrosion phenomena. *Anti-Corrosion Methods and Materials*.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2009). Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 C. *Minerals Engineering*, 22(3), 229-235.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 81-87.
- Debernardi, G., & Carlesi, C. (2013). Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34(1), 10-41.



- Derpich, I., & Monardes, V. (2019). Optimizing the Rougher Flotation Process of Copper Ore. In *Proceedings of the 27th International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection-MPES 2018* (pp. 553-561). Springer, Cham.
- Drera, G., Kropf, C. M., & Sangaletti, L. (2020). Deep neural network for x-ray photoelectron spectroscopy data analysis. *Machine Learning: Science and Technology*, 1(1), 015008.
- Dworzanowski, M. (2010). Optimizing the performance of wet drum magnetic separators. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 110(11), 643-653.
- Evangelou, V. P., & Zhang, Y. L. (1995). A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199.
- Gardner, J. R., & Woods, R. (1979). An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *International journal of mineral processing*, 6(1), 1-16.
- Goh, S. W., Buckley, A. N., Lamb, R. N., Rosenberg, R. A., & Moran, D. (2006). The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(9), 2210-2228.
- Gunson, A. J., Klein, B., Veiga, M., & Dunbar, S. (2012). Reducing mine water requirements. *Journal of Cleaner Production*, 21(1), 71-82.
- Gunson, A. J., Klein, B., Veiga, M., & Dunbar, S. (2010). Reducing mine water network energy requirements. *Journal of Cleaner Production*, 18(13), 1328-1338.
- Harmer, S. L., Thomas, J. E., Fornasiero, D., & Gerson, A. R. (2006). The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17), 4392-4402.
- Havlík, T., Škrobán, M., Baláž, P., & Kammel, R. (1995). Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride. *International Journal of Mineral Processing*, 43(1-2), 61-72.
- Hiroiyoshi, N., Kuroiwa, S., Miki, H., Tsunekawa, M., & Hirajima, T. (2004). Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 74(1-2), 103-116.
- Hisayoshi, K., Uyeda, C., & Terada, K. (2016). Magnetic separation of general solid particles realised by a permanent magnet. *Scientific Reports*, 6(1), 1-6.
- Hunt, C. P., Moskowitz, B. M., & Banerjee, S. K. (1995). Magnetic properties of rocks and minerals. *Rock physics and phase relations: A handbook of physical constants*, 3, 189-204.
- Iranmanesh, M., & Hulliger, J. (2017). Magnetic separation: its application in mining, waste purification, medicine, biochemistry and chemistry. *Chemical Society Reviews*, 46(19), 5925-5934.
- Jerz, J. K., & Rimstidt, J. D. (2004). Pyrite oxidation in moist air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4), 701-714.

- Kayukova, G. P., Mikhailova, A. N., Kosachev, I. P., Eskin, A. A., & Morozov, V. I. (2019). Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of Domanik rock organic matter in hydrothermal processes. *Petroleum Chemistry*, 59(1), 24-33.
- Kloprogge, J. T., & Wood, B. J. (2020). *Handbook of Mineral Spectroscopy: Volume 1: X-ray Photoelectron Spectra*. Elsevier.
- Lee, S., Younan, H., Siping, Z., & Zhiqiang, M. (2006, October). Studies on electron penetration versus beam acceleration voltage in energy-dispersive X-ray microanalysis. In *2006 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics* (pp. 610-613). IEEE.
- Leygraf, C., Graedel, T. E., Tidblad, J., & Wallinder, I. O. (2000). *Atmospheric corrosion* (Vol. 40). New York: Wiley-interscience.
- Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2013). A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in colloid and interface science*, 197, 1-32.
- Minyuk, P. S., Subbotnikova, T. V., & Plyashkevich, A. A. (2011). Measurements of thermal magnetic susceptibility of hematite and goethite. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 47(9), 762-774.
- Muilenberg, G. E. (1979). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation*, 64.
- Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., Pratt, A. R., & Scaini, M. J. (1998). Sulfur and iron surface states on fractured pyrites. *American Mineralogist*, 83(9-10), 1067-1076.
- Ning, J., Zheng, Y., Brown, B., Young, D., & Nešić, S. (2015). A thermodynamic model for the prediction of mild steel corrosion products in an aqueous hydrogen sulfide environment. *Corrosion*, 71(8), 945-960.
- Oberteuffer, J. (1974). Magnetic separation: A review of principles, devices, and applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 10(2), 223-238.
- Parker, A. J., Paul, R. L., & Power, G. P. (1981). Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 118, 305-316.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution. *NACE*, 307.
- Purcell, E. M., & Morin, D. J. (2013). *Electricity and magnetism*. Cambridge University Press.
- Sahyoun, C., Kingman, S. W. & Rowson, N. A. (2003). The Effect of Heat Treatment on Chalcopyrite. *Physical Separation in Science and Engineering*, 121.
- Schaufuß, A. G., Nesbitt, H. W., Kartio, I., Laajalehto, K., Bancroft, G. M., & Szargan, R. (1998). Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite. *Surface Science*, 411(3), 321-328.
- Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C. & Davenport, W. G. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper*. Elsevier.

- Selwood, P. W. (2013). *Magnetochemistry*. Read Books Ltd.
- Sinatra, F. L. (2010). Understanding the interaction between blood flow and an applied magnetic field.
- Stuart, S. (2013). *The Problems of Sulphur: Reviews in Coal Science*. Butterworth-Heinemann.
- Subrahmanyam, T. V., & Forssberg, K. S. E. (1993). Mineral solution-interface chemistry in minerals engineering. *Minerals Engineering*, 6(5), 439-454.
- Sui, C. C., Brienne, S. H. R., Rao, S. R., Xu, Z., & Finch, J. A. (1995). Metal ion production and transfer between sulphide minerals. *Minerals Engineering*, 8(12), 1523-1539.
- Uslu, T., Atalay, Ü., & Arol, A. I. (2003). Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 225(1-3), 161-167.
- Wagner, C. D. (1979). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer.
- Wang, S. K., Stiles, A. R., Guo, C., & Liu, C. Z. (2015). Harvesting microalgae by magnetic separation: A review. *Algal Research*, 9, 178-185.
- Waters, K. E., Rowson, N. A., Greenwood, R. W., & Williams, A. J. (2008). The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite. *Minerals Engineering*, 21(9), 679-682.
- Yavuz, C. T., Prakash, A., Mayo, J. T., & Colvin, V. L. (2009). Magnetic separations: from steel plants to biotechnology. *Chemical Engineering Science*, 64(10), 2510-2521.
- Yin, Q., Kelsall, G. H., Vaughan, D. J., & England, K. E. R. (1995). Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6), 1091-1100.
- Zhang, X., Qin, Y., Han, Y., Li, Y., Gao, P., Li, G., & Wang, S. (2021). A potential ceramic ball grinding medium for optimizing flotation separation of chalcopyrite and pyrite. *Powder Technology*, 392, 167-178.

## Anexos

### A) Modelo de consumo de agua.

El modelo que entrega los valores de consumo de agua presentados en la tabla 1 corresponde al desarrollado por Gunson (2010). El cual se basa en los siguientes supuestos:

- Alimentación a la planta: 50.000 tpd.
- Mineral: sulfuros de cobre con ley de 0.5%Cu.
- Humedad del mineral ROM: 2%
- Molienda mediante SAG y chancador giratorio con dos molinos de bolas en circuito cerrado.
- Concentración de sólidos a flotación: 30% de sólidos
- Dos líneas de 10 celdas rougher/scavenger de 160m<sup>3</sup>.
- Una línea de 10 celdas cleaner/scavenger de 80m<sup>3</sup>.
- Dos columnas cleaner de 5m de diámetro
- Recuperación del circuito: 90%
- Ley de concentrado final: 28%Cu.
- Concentración de sólidos del concentrado final: 90% de sólidos
- Relave filtrado con una concentración final de sólidos del 80%

Los balances de agua del modelo utilizado consideran agua retenida tanto en concentrados como en relaves, así como agua evaporada en el proceso. Las fuentes consideran el agua fresca ingresada requerida por la faena y la humedad del mineral colectado, el modelo no considera precipitaciones ni filtraciones en la roca.

Fuentes				
Nombre	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /día	Sólidos t/d	% de sólidos
ROM	43	1020	50.000	98
Make up	512	12.300	-	-
Precipitación	-	0	-	-
Agua de mina	-	0	-	-

Perdidas				
Nombre	m <sup>3</sup> /h	m <sup>3</sup> /día	Sólidos t/d	% de sólidos
Agua en relave	512	12.300	49.196	80
Agua en concentrado	4	89	804	90
Evaporación	39	931	-	-
Agua de descarga	-	0	-	-

## B) Medición de superficie de muestras

Las muestras estudiadas en general poseen forma de prismas, con grosores entre 0.8 y 1.5mm, así como superficies entre los 16 y los 39 mm<sup>2</sup>. La superficie de las caras basales se calculada mediante el uso de papel milimetrado a contraluz.



### C) Calculo y error de densidades

La densidad de las muestras minerales fue calculada en base a sus dimensiones y su masa, al mismo tiempo, una densidad estimada en base a la ponderación de las densidades de los minerales que constituían las muestras fue comparada

Muestra	Grosor [mm]	Area basal [mm <sup>2</sup> ]	Volumen [mm <sup>3</sup> ]	Masa [mg]	Densidad [g/cc]
2	1	28	28	126.5	4.518
3	1	27	27	130.7	4.841
5	1	29	29	138.1	4.762

Muestra	Pirita [%]	Calcopirita [%]	Pirrotina [%]	Bornita [%]	Hematita [%]	Digenita [%]	Densidad [g/cc]
2	40	60	0	0	0	0	4.520
3	0	50	40	5	5	0	4.455
5	20	40	30	2	0	8	4.610

Mineral	Densidad [g/cc]
Pirita	5.0
Calcopirita	4.2
Pirrotina	4.6
Bornita	5.1
Hematita	5.3
Digenita	5.6

#### D) Fuerzas magnéticas

La fuerza magnética asociada a cada muestra antes y después del tratamiento térmico es un cálculo en base a la variación de la masa medida por el sistema suspendido bajo la balanza analítica.

N°	Masa en campo magnético [mg]	Masa tratada en campo [mg]	F. magnética previa [ $\mu$ N]	F. magnética posterior [ $\mu$ N]	Aumento [ $\mu$ N]	Densidad [ $\text{mg}/\text{mm}^3$ ]
4	421,1	425	35,9	40,3	4,4	2,56
6	251,2	252,5	15	17,2	2,2	3,14
7	398	385,3	40,4	43,4	3	3,28
9	117	117	4,2	4,4	0,2	3,50
10	82,6	82,7	1,3	1,5	0,2	3,66
11	99,9	99,7	1,5	1,2	-0,3	3,66
12	106,9	100,5	0,3	0,2	-0,1	4,08
25	225,5	220,5	25	25,2	0,2	4,12
27	100,5	100,6	3,3	3,5	0,2	4,18
28	97,2	97,1	0,6	0,5	-0,1	4,24
29	325,5	322,7	29,7	27	-2,7	4,27
43	72	71,8	1,1	1,1	0	4,34
44	154,3	141,3	3	2,5	-0,5	4,40
45	141,2	140,9	2,2	2,5	0,3	4,70
46	386,3	386,4	48,6	49	0,4	4,74
49	237	236,7	5,3	5	-0,3	4,77
52	38,1	38,3	0,3	0,4	0,1	5,28
53	367,3	367,2	48,2	48,6	0,4	5,51
54	199,3	203,9	20,1	24,9	4,8	5,76

### E) Susceptibilidades magnéticas

La susceptibilidad magnética calculada se obtiene como una función de la fuerza magnética medida según la ecuación de Gouy, considerando la intensidad del campo en la cara cercana al campo total generado (3,000 oersted) y un campo de intensidad cero en la cara opuesta. Se consideró una susceptibilidad magnética volumétrica del aire de  $3.6 \times 10^{-7}$

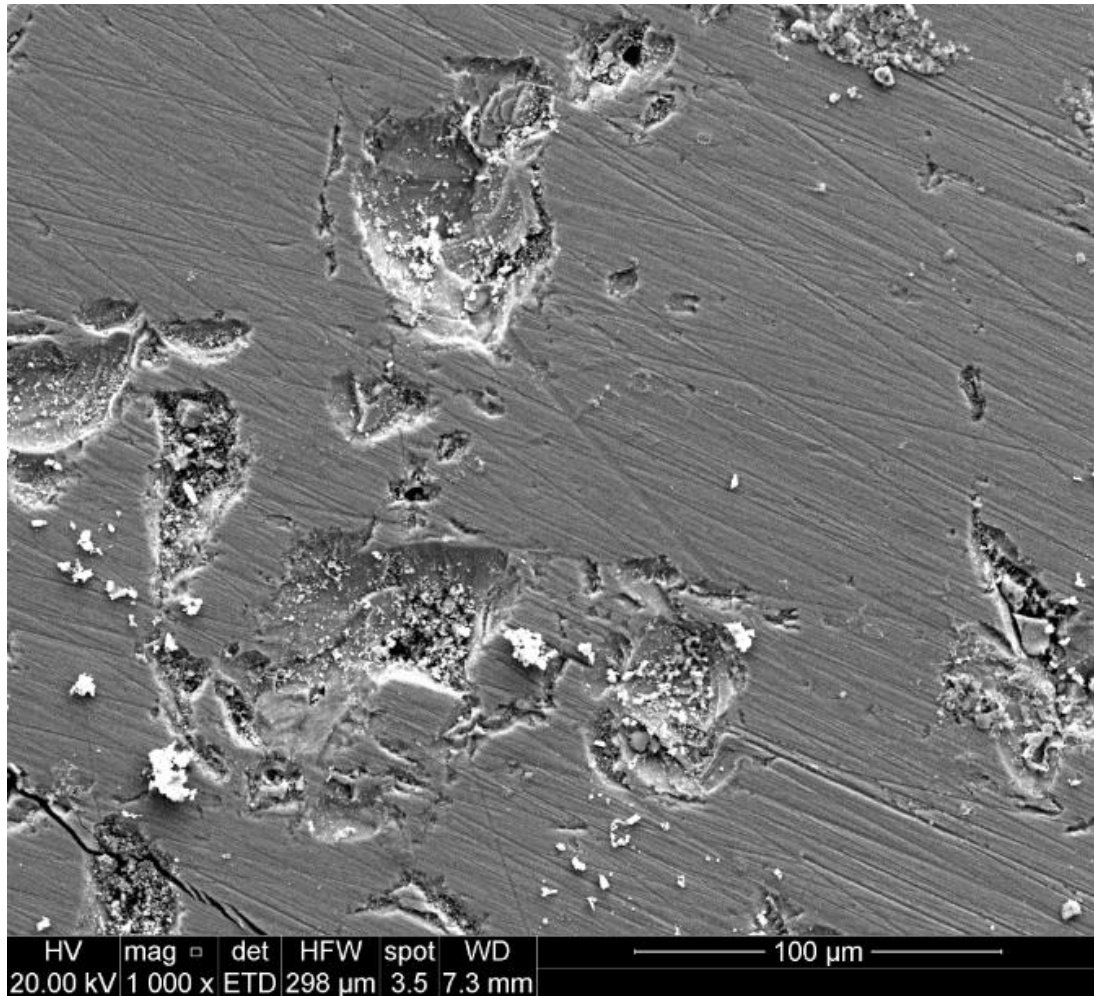
N°	Area [mm <sup>2</sup> ]	F. magnética previa [μN]	F. magnética post [μN]	$\chi_V^{SI \times 10^{-6}}$ Previo	$\chi_V^{SI \times 10^{-6}}$ Post
12	32	35,9	40,3	60,9	64,0
45	29	15	17,2	47,5	49,2
53	58	40,4	43,4	51,5	52,6
46	23	4,2	4,4	40,1	40,3
58	25	1,3	1,5	37,2	37,3
6	34	1,5	1,2	37,0	36,8
44	24	0,3	0,2	36,3	36,2
54	28	25	25,2	55,8	56,0
27	17	3,3	3,5	40,3	40,6
60	21	0,6	0,5	36,6	36,5
29	23	29,7	27	64,7	62,1
7	16	1,1	1,1	37,5	37,5
43	19	3	2,5	39,5	38,9
49	20	2,2	2,5	38,4	38,8
10	29	48,6	49	73,2	73,5
9	33	5,3	5	39,6	39,4
4	14	0,3	0,4	36,5	36,6
52	11	1,3	0,9	38,6	37,8
25	28	15,6	14,4	48,4	47,4
11	17	48,2	48,6	99,0	99,5
28	14	20,1	24,9	67,9	75,5



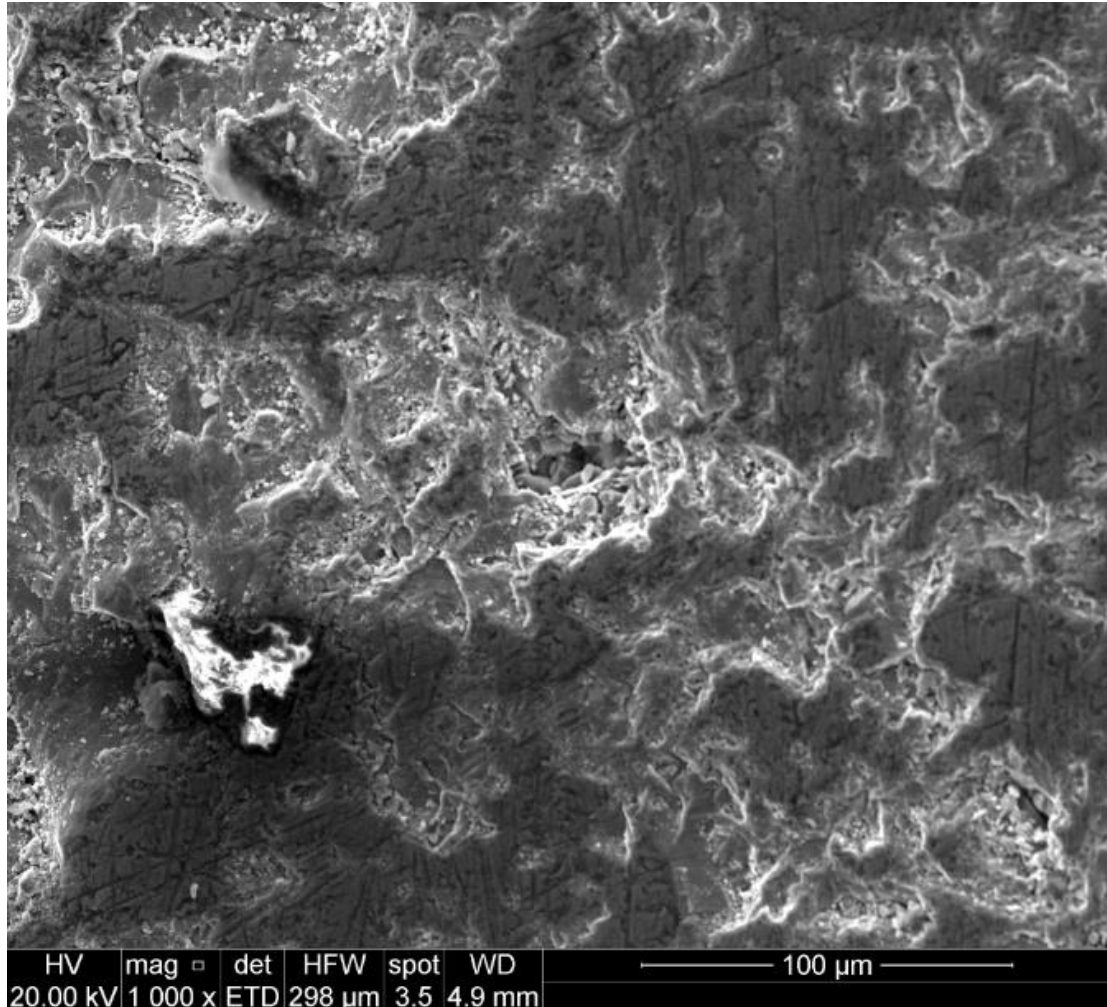
#### F) Análisis SEM-EDX

Las muestras M1, M2 y M3 fueron enviadas a un análisis SEM-EDX, con el objetivo conocer a detalle la composición inicial de las muestras minerales estudiadas, y de esa manera correlacionar los resultados obtenidos con dicha composición.

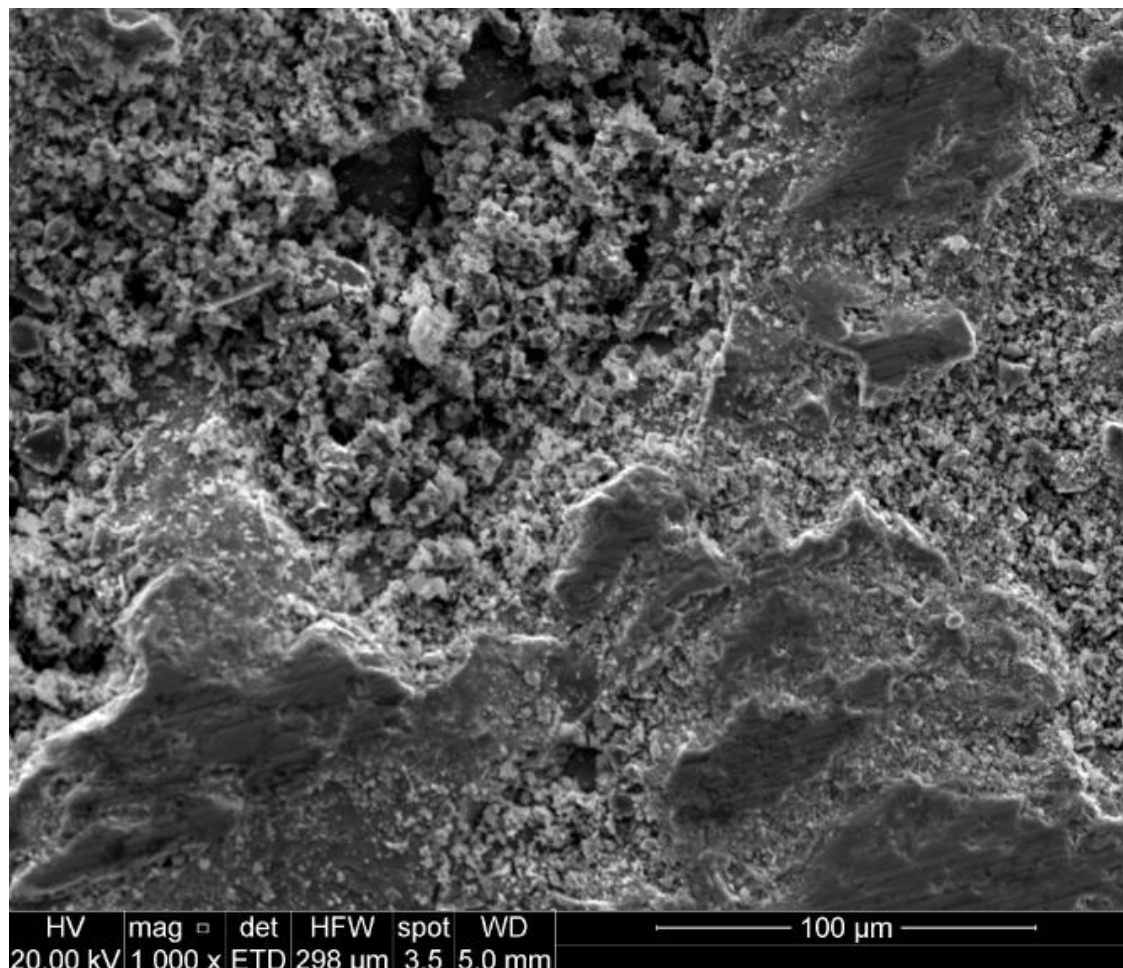
Las imágenes obtenidas presentan una superficie uniforme con pequeños núcleos formados en las irregularidades preexistentes para la muestra M1, corroborando la teoría de una baja reactividad al tratamiento por parte de esta muestra.



La muestra M2 presenta un desarrollo mayor de los productos de corrosión desarrollados en su superficie, haciéndose indistinguibles los núcleos iniciales. De la misma manera ase ven capas de productos de corrosión en relieve, lo que sugiere la deposición de varias capas en la muestra.



La muestra M3 presenta una alta deposición de productos de corrosión en su superficie al igual que la muestra M2, sin embargo, estos productos se desarrollan de una manera y geometría completamente diferente.



Para el estudio de las muestras analizadas por técnicas SEM-EDX se propuso una composición mineral para cada una que permitiera explicar su densidad y su comportamiento magnético con un error menor al 20%. Los minerales utilizados en esa optimización son los siguientes.

Mineral	Fórmula	Peso molecular [kg/mol]	Densidad [g/cc]
Pirita	$\text{FeS}_2$	119	5
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	183	4,2
Digenita	$\text{Cu}_9\text{S}_5$	736	5,6
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	503	4,9
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	158	5,3
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	144	6,14
Tenorita	$\text{CuO}$	80	6,45

### G) Análisis QEMSCAN

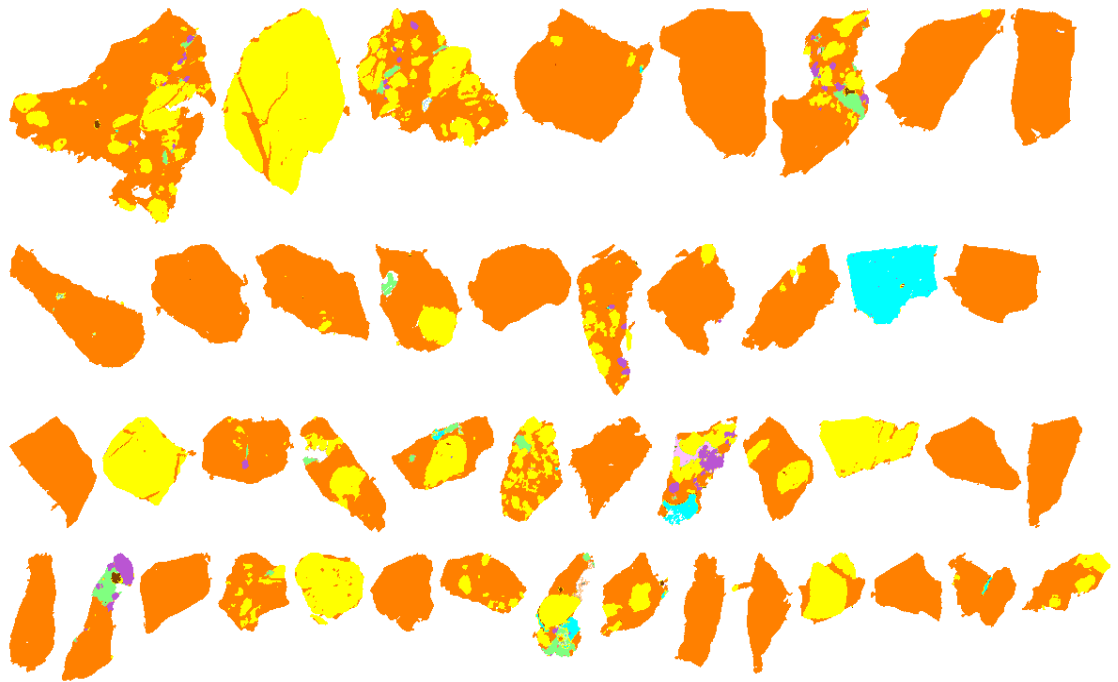
El análisis QEMSCAN entrega información muy relevante sobre la composición inicial de las muestras minerales. Sin embargo, una información tan relevante como esa viene de las asociaciones minerales, ya que estudiando las partículas es posible predecir el comportamiento de procesos fisicoquímicos que involucren una participación de las especies superficiales.

Background	Pyrite	Amphibole	'Kaolinite' (clay)
Chalcopyrite	Other Sulphides	Pyroxene	Fe Oxides/Hidroxides
Bornite	Quartz	Sericite/Muscovite	Anhydrite/Gypsum
Chalcocite/Digenite	Plagioclase Feldspar	Chlorite	Alunite
Covellite	K-Feldspar	Tourmaline	Calcite
Cu.As-sulphide (Enargite)	Feldspar_Albite	Epidote	Apatite
Molybdenite	Biotite/Phlogopite	Other Silicates	Rutile/Anatase
			Other

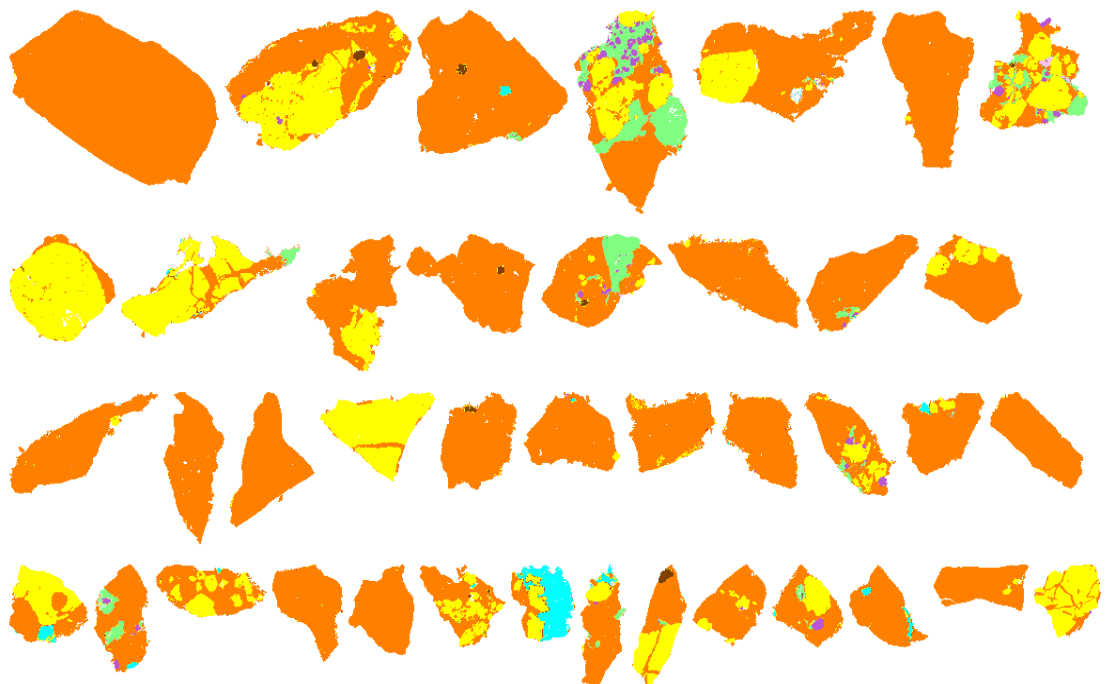
Muestra M1+



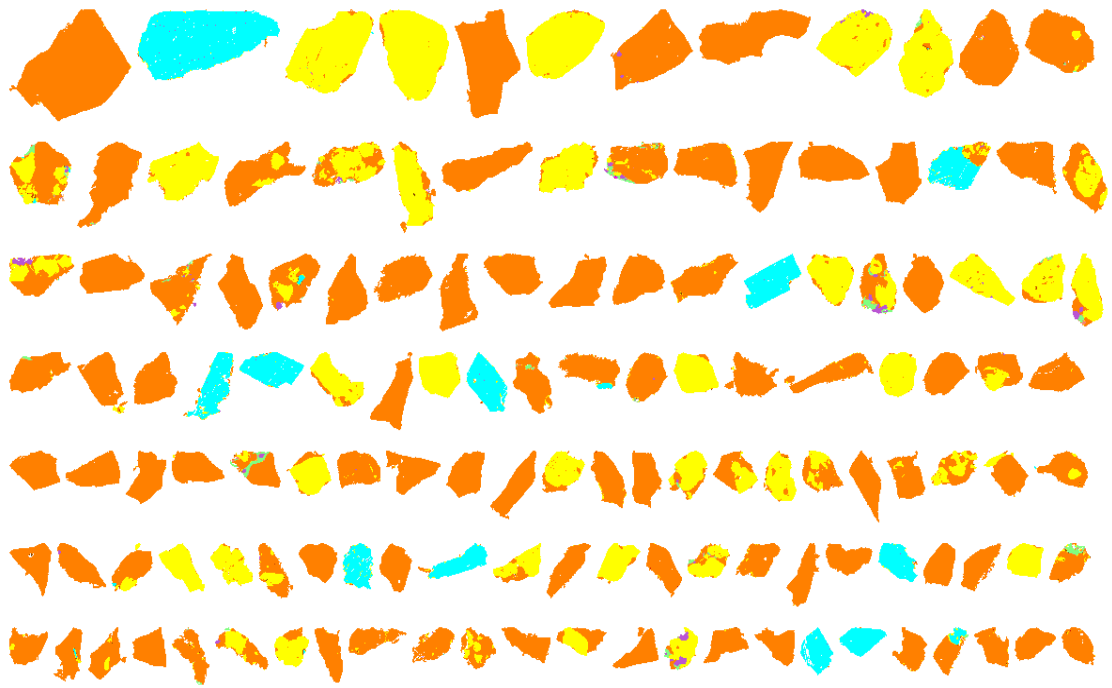
Muestra M1-



Muestra M2+

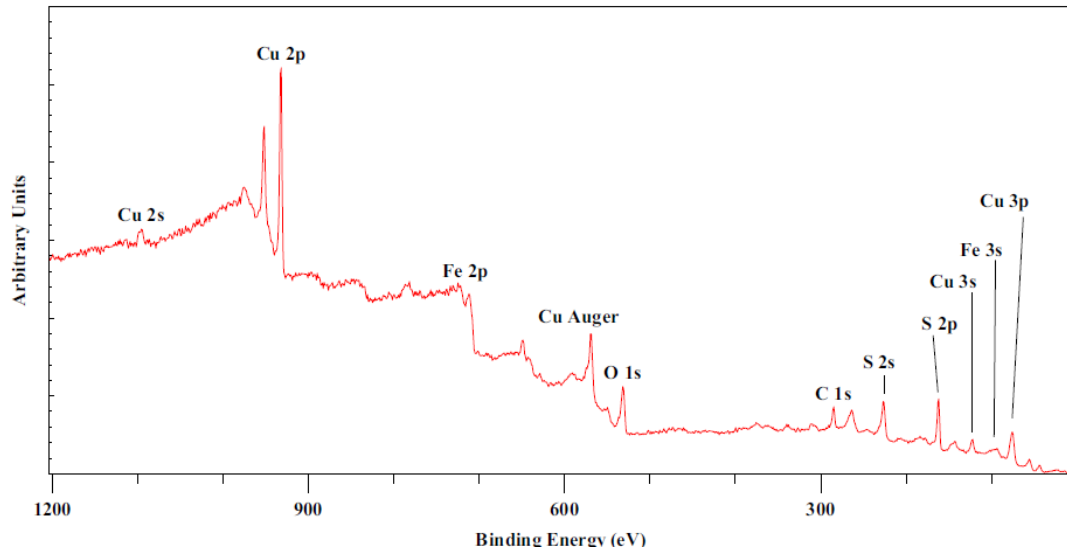


Muestra M2-

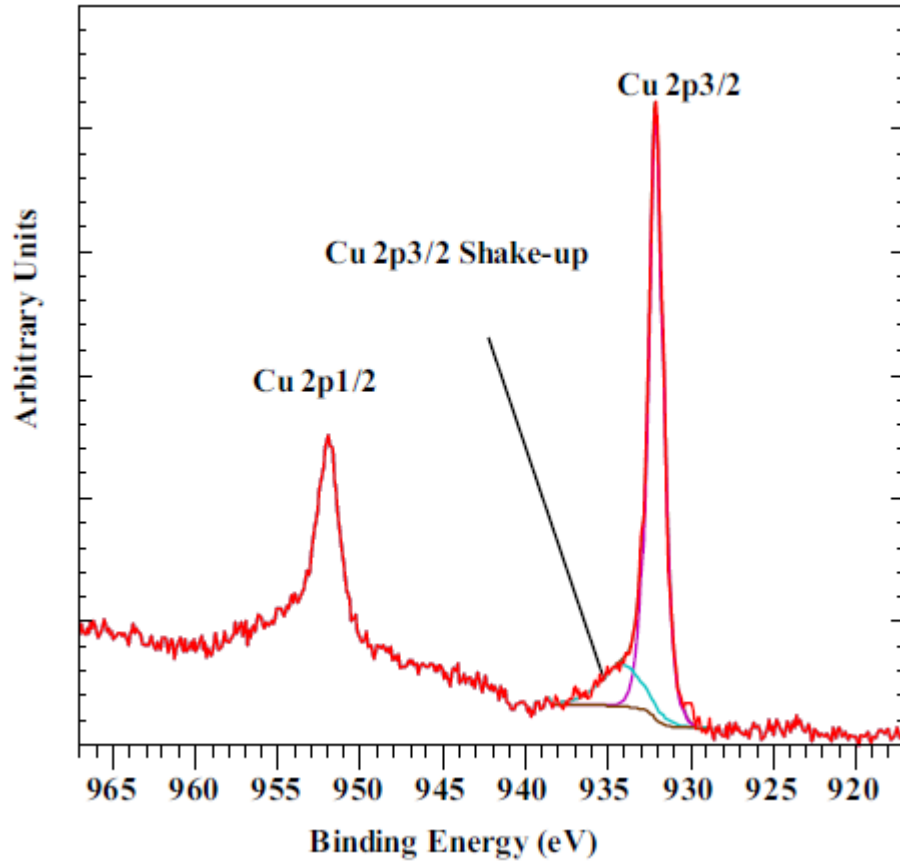


## H) Análisis XPS

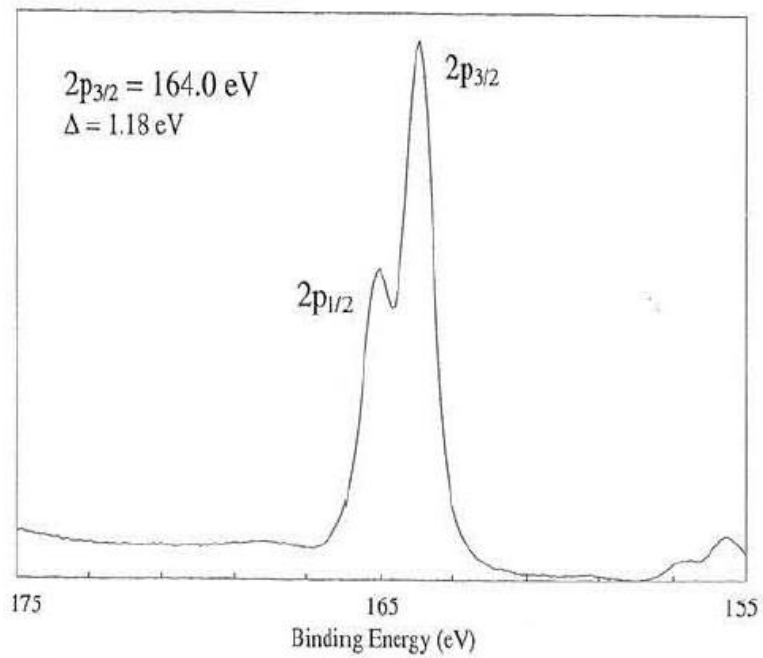
Los espectros obtenidos para el cobre 2p indican la presencia de calcopirita según los espectros de referencia.



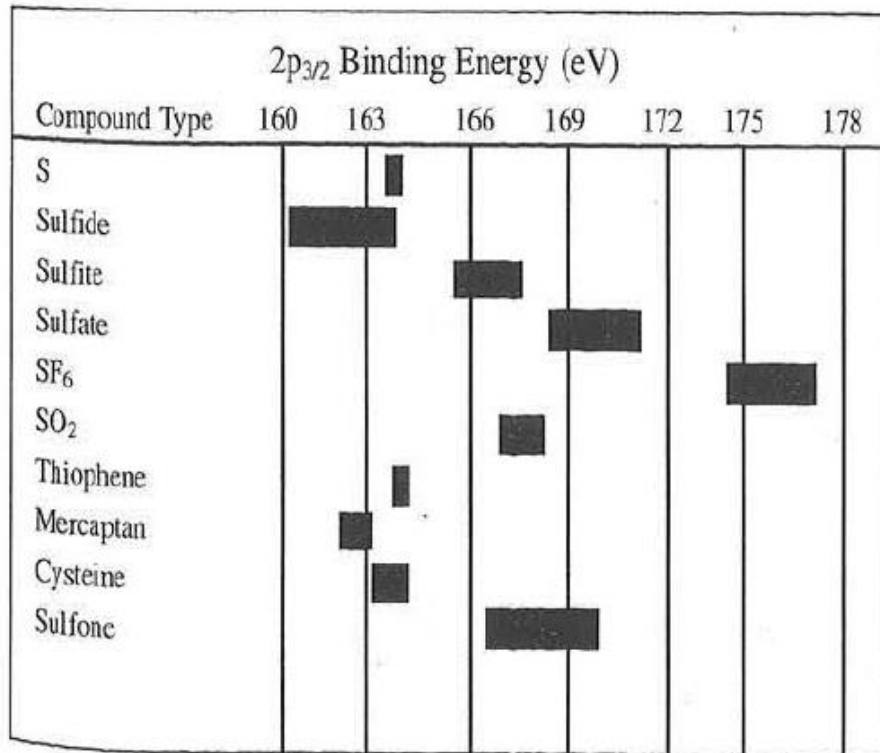
Element	Binding Energy (eV)	Atom% Theoretical	Atom% Measured	Elemental Species	Atom Ratio
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932.1	25	18.3		1.1
Fe 2p <sub>3/2</sub>	708.1			Fe-S	
Fe 2p <sub>3/2</sub>	710.6	25	17.1	Fe Oxide	1.0
Fe 2p <sub>3/2</sub>	713.2			Shake-up	
Ag 3d <sub>5/2</sub>	368.1		0.5		0.03
Ag 3d <sub>3/2</sub>	374.0				
S 2p <sub>3/1</sub>	161.3	50	32.1	Sulphide	1.9
S <sub>2</sub> p <sub>1/2</sub>	162.5				
S 2p <sub>3/2</sub>	162.5		9.5	Poly S	
S 2p <sub>1/2</sub>	163.7				
S 2p <sub>3/2</sub>	164.4		3.5	S <sup>0</sup>	
S 2p <sub>1/2</sub>	165.6				
O 1s	530.0		4.9	Oxide	
O 1s	531.6		10.3	Hydroxyl	
O 1s	533.1		3.8	C-O, H <sub>2</sub> O	



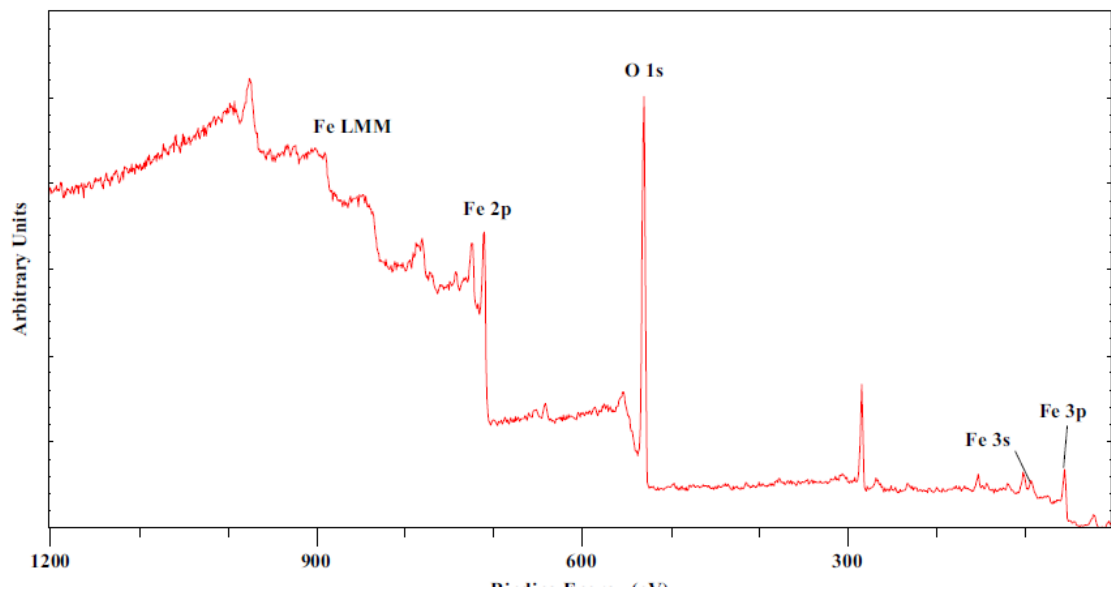
Para el caso del azufre, el espectro obtenido sugiere, entre otras cosas, la presencia de sulfatos en la superficie de las muestras.



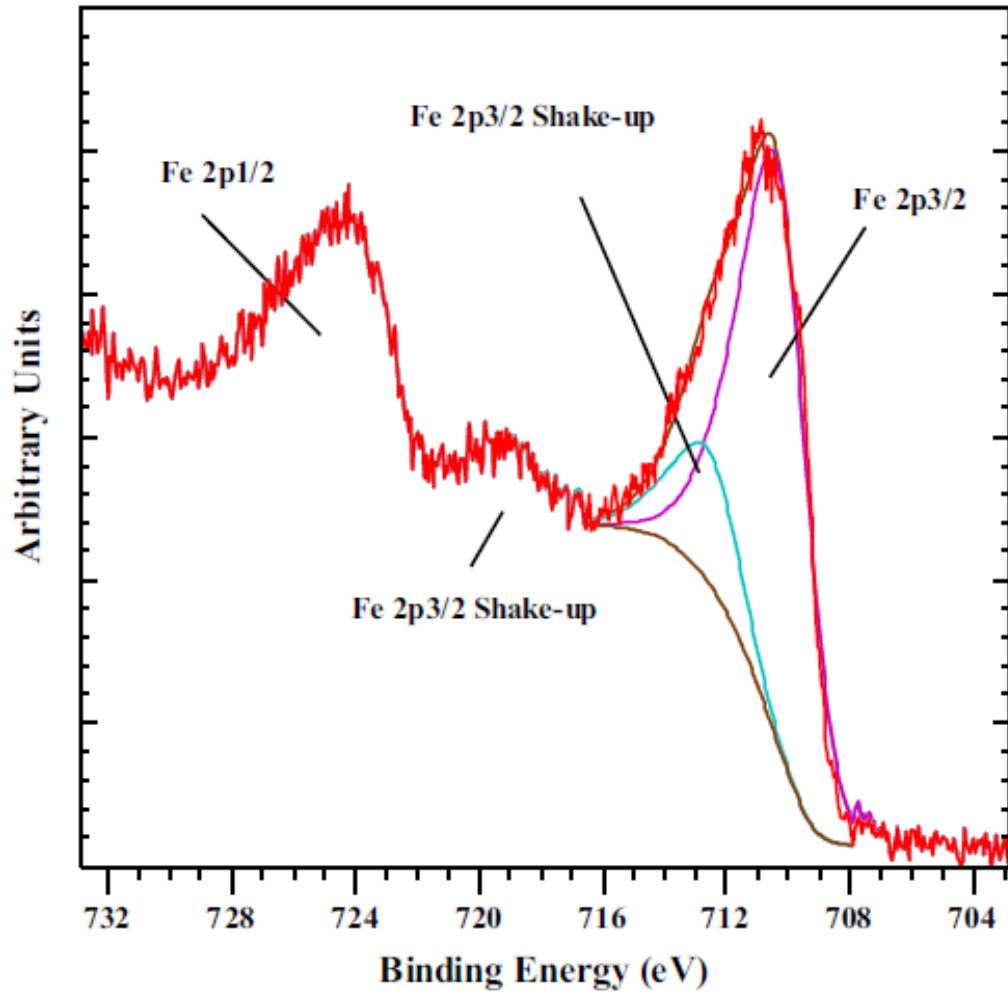


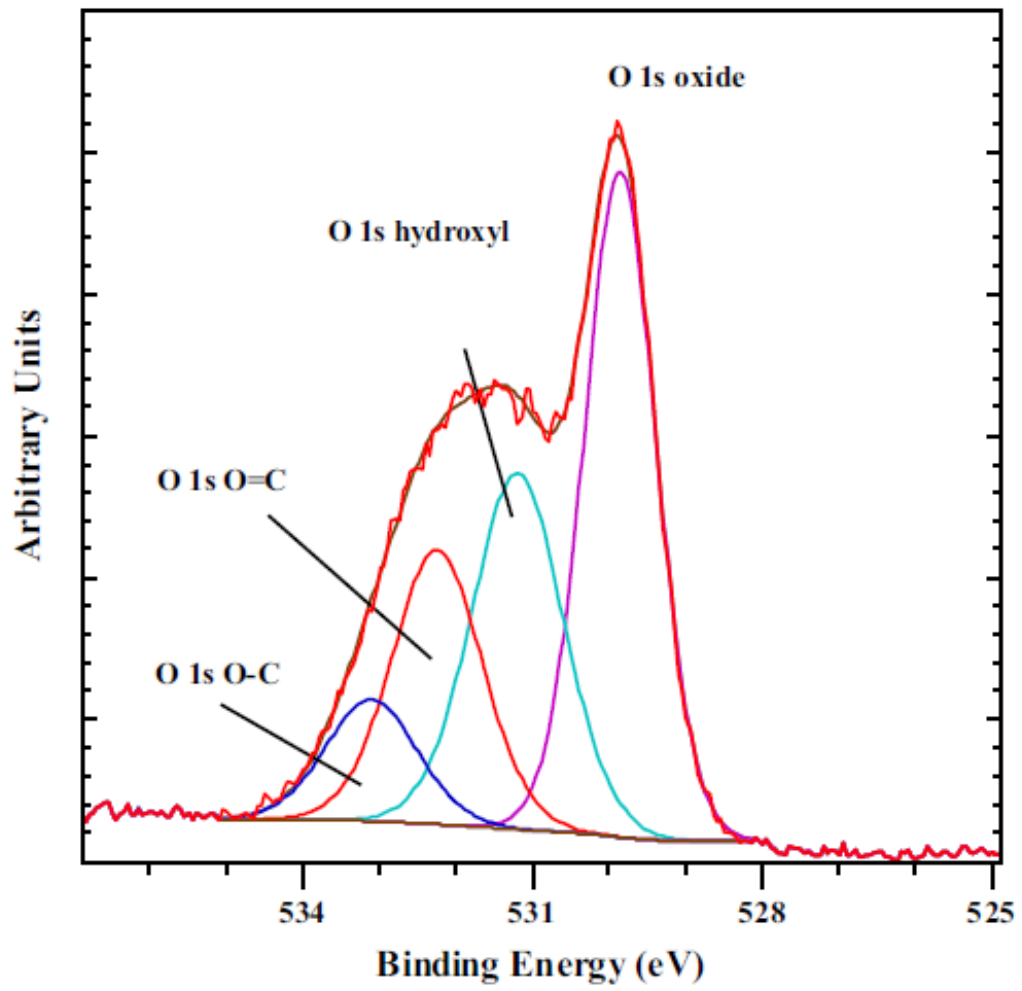


En los casos tanto de hierro como de oxígeno, los espectros coinciden en la formación de hematita en la superficie de los minerales



Element	Binding Energy (eV)	Atom % Theoretical	Atom % Measured	Elemental Species	Atom Ratio
Fe 2p <sub>3/2</sub>	710.4	40	10.7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
Fe 2p <sub>3/2</sub>	712.6		2.4	Shake-up	
O 1s	529.9	60	35.8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8
O 1s	531.2		24.3	OH	
O 1s	532.3		18.5	C=O	
O 1s	533.1		8.3	C-O	





### l) Porcentaje de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en superficie

El cociente entre el área bajo la curva asociada a un elemento en el análisis XPS y su correspondiente factor de sensibilidad atómica entrega una aproximación de los moles del elemento analizado. El cálculo toma como límites los porcentajes obtenidos en base a las curvas de Fe<sub>710.4</sub>, Fe<sub>712.4</sub> y O<sub>529.8</sub>.

Elemento	Area	ASF	Masa atómica	Peso	Moles
Cu	469.9	4.30	63.5	6,939	109.3
S	143.5	0.35	32.0	13,120	410.0
Fe	2,721.7	3.80	55.8	39,966	716.2
O 529	2,415.6	0.63	16.0	61,349	3,834.3
O 531	1,206.4	0.63	16.0	30,639	1,914.9
Total				152,013	6,984.7

	Porcentaje molar de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Porcentaje en peso de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]
Cálculo en base a Fe	5.13	18.38
Cálculo en base a O	18.29	12.12