



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

REACCIONES SUPERFICIALES EN MOLIBDENITA AL INTERACTUAR CON
UNA SOLUCIÓN DE Ca^{2+} A ESCALA DE LABORATORIO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

Daniel Andrés Cabello Moreno

PROFESOR GUÍA:

Gonzalo Montes Atenas

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Rodrigo Ladrón de Guevara Martínez
César Arredondo Peña

Santiago de Chile, 2024

REACCIONES SUPERFICIALES EN MOLIBDENITA AL INTERACTUAR CON UNA SOLUCIÓN DE Ca^{2+} A ESCALA DE LABORATORIO

La sostenibilidad se ha vuelto parte central del negocio minero, una gran cantidad de esfuerzos se han puesto en aplicar nuevos estándares para el uso de agua en la minería, por lo tanto, se ha comenzado a utilizar aguas de calidad más baja, con mayor contenido de impurezas, para los procesos mineros.

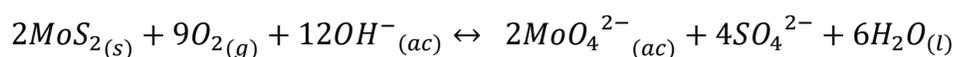
Las menas de Cu-Mo se benefician mediante el proceso de flotación. En primera instancia se realiza una flotación colectiva en que se obtiene un concentrado de Cu-Mo el que luego se somete a un proceso de flotación selectiva en donde se depresan los minerales de cobre y se flota la molibdenita. Como la molibdenita no es el producto principal de este proceso, muchos parámetros se fijan con el fin de optimizar la recuperación de cobre, siendo el ajuste del pH de la pulpa utilizando cal uno de los que genera pérdidas de molibdenita.

A través de este estudio se busca generar una propuesta para las reacciones que ocurren a escala de laboratorio en la superficie del disulfuro de molibdeno (MoS_2) al estar en contacto con una solución aireada que contiene iones de calcio (Ca^{2+}).

Para ello se realizan análisis electroquímicos y de análisis químico. Los primeros indican que existe una reacción de oxidación al exponer la superficie de la molibdenita a la solución, esta se llevaría a cabo preferentemente dentro de los primeros 140 segundos a partir de la exposición de la superficie del mineral, además sugieren que se trataría de la oxidación de Mo^{4+} a Mo^{6+} , el que se encuentra presente en los bordes de la estructura cristalina de la molibdenita.

Los análisis químicos mediante XPS confirman la presencia de Mo^{6+} en la superficie del mineral expuesto y se añaden otras estructuras como molibdenita (MoS_2), molibdato (MO_4^{2+}), Ca como óxido e hidróxido, S asociado a molibdenita y también como ion sulfato (SO_4^{2-}).

Finalmente, y de acuerdo a los antecedentes entregados por los resultados experimentales se propone la siguiente ecuación para describir la oxidación de molibdenita:



Agradecimientos

A mis padres, Alicia y Carlos por su apoyo desde siempre, a mis hermanas Viviana y Ximena por estar siempre a mi lado.

A Marina por su querer.

Al personal del departamento de ingeniería de minas, gracias por su paciencia y dedicación para finalmente lograr este objetivo.

A la Cucha, la Peque y Lilén por su impagable compañía.

Tabla de contenido

1.	Introducción.....	1
1.1.	Motivación.....	1
1.2.	Objetivos	2
1.2.1.	Objetivo General	2
1.2.2.	Objetivos específicos	2
1.3.	Alcances	3
1.4.	Estructura de la memoria.....	3
2.	Revisión Bibliográfica	4
2.1.	Molibdenita MoS ₂	4
2.2.	Flotación	6
2.2.1.	Flotación de menas de Cu-Mo.....	7
2.3.	Flotación de MoS ₂ en presencia de iones Ca ²⁺	9
2.4.	Técnicas de análisis	13
2.4.1.	Análisis electroquímico	13
2.4.2.	Potencial del circuito abierto (OCP)	14
2.4.3.	Voltametría Cíclica (CV)	14
2.4.4.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	17
3.	Metodología	19
3.1	Etapas previas	19
3.1.1	Obtención de muestras y preparación de electrodos de MoS ₂	19
3.1.2	Preparación de solución de iones Ca ²⁺	19
3.2	Interacción MoS ₂ - Ca ²⁺ en solución.....	20
3.2.1	Medición del potencial de circuito abierto (OCP)	20
3.2.2	Voltametría Cíclica (CV)	20
3.2.3	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	21
4.	Resultados.....	23
4.1	Potencial de Circuito Abierto.....	23
4.2	Voltametría Cíclica.....	25
4.3	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	28
4.3.1	XPS Muestra original	28
4.3.2	XPS Muestra post interacción con solución	30
5.	Conclusiones	40

6.	Bibliografía	41
7.	Anexo	44

Índice de Tablas

Tabla 1 Producción mundial y reservas de molibdeno. (USGS, 2023)	4
Tabla 2 Factores de sensibilidad atómica para la corrección de áreas de picos de emisión (Chastain, King, 1992)	28
Tabla 3 Parámetros de ajuste de picos de emisión para submuestras de molibdenita sin interactuar con la solución	29
Tabla 4 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 1	30
Tabla 5 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 2	31
Tabla 6 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 3	32
Tabla 7 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 4	33
Tabla 8 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 5	34
Tabla 9 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 6	35
Tabla 10 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 7.....	36
Tabla 11 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 8.....	37
Tabla 12 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 9.....	38

Índice de Gráficos

Gráfico 1 Ancho de la capa de espuma en función de la concentración de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ y So ₄ ²⁻ a pH 10,5. Laskowski, 2013	10
Gráfico 2 Potencial de circuito abierto, datos estandarizados a SHE, duración del experimento: 30 min.	24
Gráfico 3 Variación del potencial de circuito abierto para un rango de 2 minutos... ..	25
Gráfico 4 Voltametría cíclica CV1 10[mV/s]; pH 11,5.....	26
Gráfico 5 Voltametría cíclica CV2 20[mV/s]; pH 11,5.....	27
Gráfico 6 Comparación de voltametrías cíclicas CV1 10[mv/s] – CV2 20[mV/s]; pH 11,5.....	27
Gráfico 7 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 1	30
Gráfico 8 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 2	31
Gráfico 9 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 3	32
Gráfico 10 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 4	33
Gráfico 11 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 5	34
Gráfico 12 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 6	35
Gráfico 13 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 7	36
Gráfico 14 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 8	37
Gráfico 15 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 9	38
Gráfico 16 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 1	44
Gráfico 17 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 2	44
Gráfico 18 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 3	45
Gráfico 19 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 4	45
Gráfico 20 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 5	46
Gráfico 21 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 6	46
Gráfico 22 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 7	47
Gráfico 23 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 8	47

Gráfico 24 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 9 48

1. Introducción

1.1. Motivación

En términos de producción de minerales de cobre, Chile es uno de los principales productores a nivel mundial, de esta producción chilena cerca de dos tercios son obtenidos a partir de minerales sulfurados mediante el proceso de flotación, en donde aprovechando las diferencias de afinidad al aire de ciertas partículas (hidrofóbicas) y de otras que poseen afinidad por el agua (hidrofílicas) se procede a su separación y se obtiene un concentrado proveniente de la colección de la fase de espuma, donde generalmente se encuentra el mineral valioso, y una cola o relave que contiene usualmente los minerales sin valor comercial.

Un subproducto de alta importancia en el procesamiento de estos minerales sulfurados de cobre es el concentrado de molibdeno, que se obtiene principalmente a partir de la concentración de un mineral sulfurado llamado molibdenita (MoS_2). Este mineral tiene dentro de sus características un ordenamiento estructural en forma de capas, cada una de estas capas consiste de una lámina de átomos de molibdeno ubicada entre dos láminas de azufre, esta estructura le confiere una de sus propiedades más interesante para el procesamiento de minerales, pues se trata de un mineral naturalmente hidrofóbico, por esto es posible su flotación sin la adición de colectores.

La estrategia de beneficio de minerales sulfurados de Cu-Mo consiste típicamente en varias etapas de reducción de tamaño seguidas de una primera etapa de flotación colectiva en la que se obtiene un concentrado que contiene especies valiosas de cobre como también de molibdeno. Posteriormente se realiza la etapa de flotación selectiva, en ella se adicionan ciertos compuestos que permiten depresar los minerales de cobre y de donde luego se obtiene un concentrado de cobre en la cola del proceso y un concentrado de molibdeno a partir de la fase de espuma.

La sustentabilidad de los procesos industriales y específicamente en la minería se ha vuelto parte central para el desarrollo de nuevos proyectos y para la continuidad de aquellos que ya han iniciado su producción. Una reducción en el consumo de agua fresca se ha vuelto uno de los pilares de la sostenibilidad de la minería, dada su escasez y la constante disyuntiva respecto a su utilización para fines agrícolas o de consumo humano han motivado el uso de fuentes alternativas como agua de mar sin tratar, agua de mar desalada, otro tipo de aguas duras o un aumento en la recirculación de agua de los procesos mineros. Todas estas alternativas conllevan el uso de agua que presenta un alto contenido de iones o reactivos que se acumulan tras su reutilización.

El uso de este tipo de aguas tiene ciertos efectos en la fisicoquímica de los procesos que ocurren en flotación, por un lado se ha reportado que la utilización de agua con alto contenido de iones tiene un efecto beneficioso disminuyendo la coalescencia de las burbujas durante el proceso, por otro lado existen estudios que dan cuenta de múltiples efectos adversos que reducen la recuperación de mineral valioso como:

variación del potencial zeta, adsorción de iones en la superficie del mineral, precipitación/adsorción de especies hidrofílicas, etc.

Uno de los iones que se encuentra en las aguas duras y que también se acumula en las aguas de proceso que se recirculan es el ion Ca^{2+} , esto debido a que se utiliza cal como regulador de pH con el fin de promover la depresión de la pirita durante el procesamiento de minerales de Cu-Mo.

De esta forma es que existen pérdidas de molibdenita en ambos procesos, flotación colectiva y selectiva, por lo que se hace necesario estudiar si la hidrofobicidad natural que presenta el mineral se mantiene al encontrarse en solución con un alto contenido de iones o si mediante la formación de ciertas estructuras en la superficie del mineral se modifica esta propiedad.

En base a lo anteriormente señalado a través de este estudio y mediante el uso de técnicas experimentales de electroquímica y de análisis químico se genera una propuesta para las reacciones que ocurren superficialmente en la molibdenita al estar en contacto con una solución que contiene iones de calcio.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Generar una propuesta para las reacciones que ocurren a escala de laboratorio en la superficie del disulfuro de molibdeno (MoS_2) al estar en contacto con una solución aireada que contiene iones de calcio (Ca^{2+}).

1.2.2. Objetivos específicos

- 1.2.2.1. Determinar reacciones o semirreacciones más probables a partir de estudios electroquímicos de potencial de circuito abierto (OCP) y de voltametrías cíclicas (CV).
- 1.2.2.2. Analizar resultados de XPS para MoS_2 en forma previa, como también posterior al contacto con la solución.
- 1.2.2.3. Proponer reacciones y estructuras que se ajusten a los resultados del estudio electroquímico y que sean concordantes con el análisis químico superficial.

1.3. Alcances

En esta investigación se considerará las reacciones que ocurren a escala de laboratorio en la superficie de molibdenita al interactuar con una solución que contiene iones de calcio (Ca^{2+}) en presencia de oxígeno y en condiciones de pH cercanas a las encontradas en los procesos de flotación de minerales de molibdeno.

Se realiza una evaluación experimental de las reacciones utilizando métodos electroquímicos como mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), voltametrías cíclicas (CV). Además, se realiza análisis químico de las muestras utilizando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Se excluye de este estudio cualquier forma de interacción que pudiese ocurrir entre molibdenita y otro tipo de iones presentes en el agua utilizada en los procesos industriales.

1.4. Estructura de la memoria

En el Capítulo 1 se expondrá el contexto de la investigación, además se presentan las motivaciones y objetivos generales tanto como específicos de este trabajo, así como también los alcances del estudio.

En el Capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica en donde se analizan las propiedades del disulfuro de molibdeno (MoS_2), su proceso de beneficio a partir de menas de Cu-Mo, conceptos de flotación y los efectos de la presencia de iones en aguas de proceso. Además, se incluye un análisis de las herramientas experimentales que se utilizarán a lo largo del estudio.

En el Capítulo 3 se presentan los materiales necesarios para la investigación, así como también el proceso de preparación de muestras, además se exponen las condiciones experimentales bajo las que se realizarán los estudios electroquímicos y de análisis químico.

En el Capítulo 4 se entregan los resultados experimentales y se realiza el análisis bajo el cual se propone el mecanismo de reacción, la velocidad con que esta ocurre como también la identificación de las especies presentes en la superficie del mineral.

En el Capítulo 5 se concluye en base a los resultados presentados anteriormente.

En última instancia se presenta en el Capítulo 6 las referencias bibliográficas utilizadas en el estudio.

2. Revisión Bibliográfica

En la revisión bibliográfica se abordarán conceptos sobre la molibdenita, su importancia para Chile, flotación de minerales y el efecto que tiene la presencia de iones sobre el proceso, además se expondrá las técnicas de análisis a ser utilizadas en este estudio.

2.1. Molibdenita MoS₂

La molibdenita, un mineral de molibdeno compuesto principalmente por molibdeno y azufre, desempeña un papel crucial en el sector minero tanto a nivel nacional como global. En Chile, este mineral ha sido objeto de una significativa explotación debido a su abundancia en ciertas regiones del país, como Antofagasta, Atacama y el centro del país. La extracción y procesamiento de la molibdenita se ha convertido en una actividad de importancia estratégica para la economía chilena, contribuyendo de manera significativa a la producción nacional de metales no ferrosos y al posicionamiento de Chile en el mercado internacional (Ministerio de Minería de Chile, 2021).

Producción y Reservas de Molibdeno			
	2022 (ton)	2023 (ton)	Reservas (x1000 ton)
China	106.000	110.000	5.800
Estados Unidos	34.600	34.000	3.500
Chile	45.600	46.000	1.400
Perú	31.600	37.000	1.500
México	15.500	15.000	130
Resto del Mundo	19.700	18.000	2.670
TOTAL	253.000	260.000	15.000

Tabla 1 Producción mundial y reservas de molibdeno. (USGS, 2023)

La relevancia de la molibdenita en el sector minero radica en su versatilidad y sus múltiples aplicaciones industriales. Este mineral se utiliza principalmente como aditivo en aleaciones de acero, donde mejora sus propiedades de resistencia y durabilidad, siendo fundamental en la fabricación de componentes para la industria automotriz, aeroespacial y de infraestructura. Además, la molibdenita juega un papel clave en la tecnología de refinación de metales, especialmente en la producción de aceros especiales y aceros inoxidable, consolidando su posición como un recurso estratégico en el panorama minero mundial (USGS, 2023).

La molibdenita contiene 59,9% de Mo y corresponde a la principal mena utilizada para la obtención de Molibdeno a partir de minerales, aparece como

el principal sulfuro metálico en depósitos masivos de molibdeno de baja ley y además como sulfuro metálico asociado a pórfidos cupríferos masivos (USGS, 2023). El principal proceso utilizado para el beneficio de menas que contienen molibdeno como sulfuro es la flotación de minerales, la aplicabilidad de este tipo de proceso para la recuperación de molibdenita viene dada por la característica hidrofobicidad que le confiere su estructura molecular y que permite su beneficio sin necesidad de usar reactivos (Castro, 2016).

La estructura molecular de la molibdenita es de tipo hexagonal, con átomos que se distribuyen formando capas o láminas en las que cada átomo de molibdeno se encuentra rodeado por un prisma trigonal de azufre (Hu, 2009). Esta estructura se forma mediante la presencia de dos tipos de enlaces: de tipo covalente entre átomos de azufre-molibdeno y de Van der Waals entre capas de azufre, Figura 1.

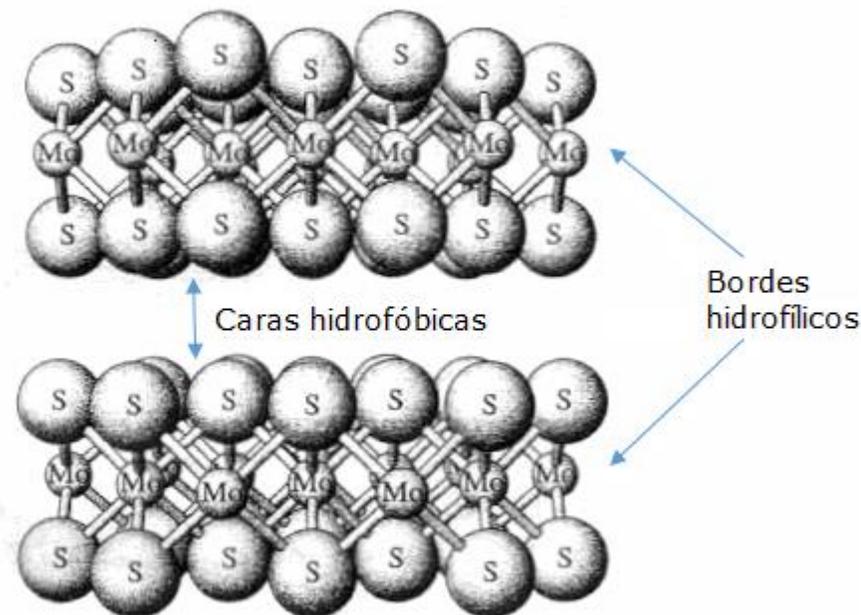


Figura 1 Estructura cristalina de la molibdenita, se señala la presencia de superficies con comportamiento hidrofóbico e hidrofílico. (Modificado de Tabares et al., 2006)

Estas características estructurales de la molibdenita hacen que al fracturarse durante los procesos de reducción de tamaño las partículas presenten dos tipos de superficie: al romperse los enlaces de Van der Waals entre átomos de azufre que se denomina como *cara* y presenta características hidrofóbicas, y al generarse una ruptura de los enlaces covalentes entre molibdeno y azufre se obtiene una superficie hidrofílica polar que es químicamente activa al encontrarse en agua (Hu, 2009) que se denomina *borde*.

2.2. Flotación

La flotación de minerales es un proceso fundamental en la industria minera que se utiliza para separar selectivamente los minerales valiosos de los minerales no deseados o ganga. Este método de concentración se basa en las diferencias en las propiedades físico-químicas de las partículas minerales, como la hidrofobicidad y la composición superficial (Wills, 2005). Durante el proceso de flotación, las partículas de mineral se hacen hidrofóbicas mediante la adición de reactivos químicos llamados colectores, que se adsorben selectivamente en la superficie de los minerales de interés. Luego, se introduce aire u otro gas en la pulpa mineral, lo que genera burbujas que se adhieren a las partículas hidrofóbicas, haciéndolas flotar hacia la superficie y formando una espuma concentrada (Fuerstenau, Jameson, Yoon, 2007). Mientras tanto, los minerales de ganga, que son hidrofílicos, permanecen en la pulpa y se descargan como relaves. Este proceso de flotación permite una separación eficiente y selectiva de los minerales valiosos de los minerales no deseados, lo que facilita la posterior recuperación y procesamiento de los materiales valiosos en la industria minera.

La operación se realiza en un entorno compuesto por las fases sólida, líquida y gaseosa, como se muestra en la Figura 2. En esencia, implica la unión selectiva de burbujas de aire a partículas minerales con el propósito de separarlas de la ganga.

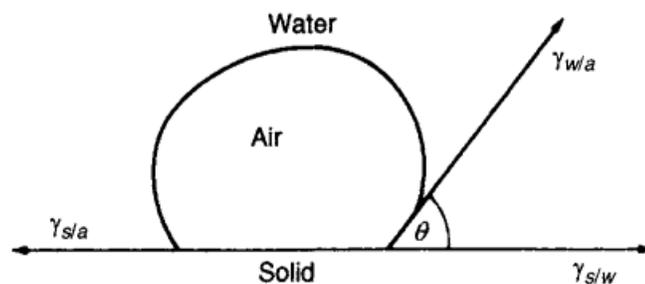


Figura 2 Fases presentes en el proceso de flotación. (Wills, 2005)

El proceso de flotación se lleva a cabo típicamente en equipos especializados conocidos como celdas o columnas de flotación, Figura 3. Estas celdas constan de varias partes principales, incluyendo un recipiente donde se coloca la pulpa mineral, un mecanismo de agitación para dispersar el aire y las partículas, un sistema de inyección de aire o gas, y un sistema de control de la espuma formada. El proceso comienza con la alimentación de la pulpa mineral a la celda, donde se agita vigorosamente para dispersar las partículas minerales y

asegurar una distribución uniforme. Luego, se introduce aire o gas en la pulpa a través del sistema de inyección, creando burbujas que se adhieren selectivamente a las partículas hidrofóbicas de los minerales valiosos. Estas partículas recubiertas de burbujas, conocidas como espuma, flotan hacia la superficie de la pulpa, donde se recolectan y se retiran como concentrado. Mientras tanto, los minerales de ganga, que son hidrofílicos, permanecen en la pulpa y se descargan como relaves. Este proceso de flotación se repite en varias etapas para lograr la separación deseada de los minerales valiosos de los minerales no deseados, lo que resulta en la producción de un concentrado de alta ley y relaves de menor calidad.

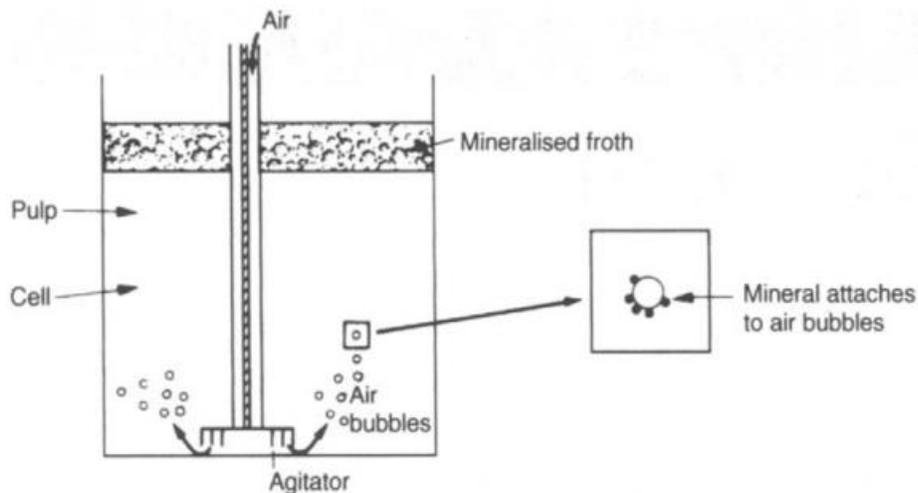


Figura 3 Esquema de una celda de flotación. (Wills,2005)

2.2.1. Flotación de menas de Cu-Mo

En cuanto a la flotación de menas de Cu-Mo involucra varias etapas diseñadas para separar los minerales de cobre y molibdeno de la ganga, Figura 4. En la etapa inicial, conocida como flotación colectiva, se agrega un colector al circuito de flotación para hacer que las partículas de sulfuro de cobre y molibdeno sean hidrofóbicas y se adhieran a las burbujas de aire. Esto permite la formación de un concentrado inicial que contiene tanto cobre como molibdeno. Posteriormente, en la etapa de flotación selectiva, se ajustan las condiciones de pH y se agregan reactivos selectivos adicionales para separar los minerales de cobre y molibdeno en dos concentrados diferentes. Por lo general, el cobre se recupera primero mediante la adición de un colector específico para el cobre, mientras que el molibdeno se recupera en la etapa posterior mediante la adición de un colector selectivo de molibdeno. Este proceso de flotación secuencial permite una recuperación eficiente de los minerales de interés y la producción de concentrados de alta calidad tanto de cobre como de molibdeno, así como la generación de relaves de menor ley que contienen la ganga restante.

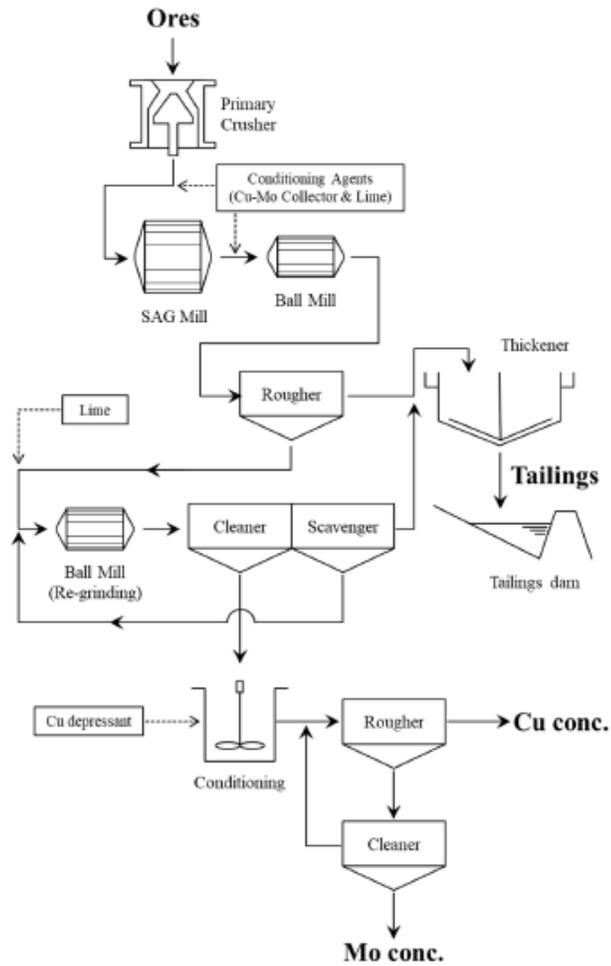


Figura 4 Esquema del proceso de flotación de menas de Cu-Mo, se observa el proceso inicial de flotación colectiva y el proceso secundario de flotación selectiva. Se muestran dos etapas de adición de cal. (Amelunxen, 2019)

En el proceso de flotación de menas de Cu-Mo, la cal se utiliza comúnmente como regulador de pH para controlar las condiciones de la pulpa mineral. La adición de cal aumenta el pH de la pulpa, lo que crea un entorno alcalino que favorece la flotación de minerales de cobre y molibdeno mientras deprime los minerales de pirita. A medida que el pH alcanza alrededor de 9,5, la pirita comienza a ser deprimida, lo que significa que su capacidad para flotar se reduce significativamente (Zanin, 2019). Esto es beneficioso en el proceso de flotación, ya que la pirita, al ser un mineral de sulfuro de hierro, puede ser un problema debido a su potencial para competir con los minerales de interés, como el cobre y el molibdeno, durante la flotación. Al deprimir la pirita, se mejora la selectividad del proceso de flotación, lo que permite una mayor recuperación de los minerales de cobre y molibdeno sin la interferencia de la pirita.

2.3. Flotación de MoS_2 en presencia de iones Ca^{2+}

La adición de cal como regulador de pH en la flotación de menas de Cu-Mo o la presencia de iones Ca^{2+} en salmueras o aguas de proceso recirculadas puede tener efectos perjudiciales en la recuperación de molibdenita debido a varios factores. En primer lugar, el exceso de cal aumenta el pH a niveles superiores a 9,5, lo que puede resultar en una sobre-depresión de la molibdenita, reduciendo su capacidad para flotar. Además, la formación de complejos de calcio con colectores de molibdenita puede inhibir la adsorción de estos colectores en la superficie de la molibdenita (Dzingai, 2020), disminuyendo aún más su recuperación. Por otro lado, la presencia de iones Ca^{2+} en las salmueras o aguas recirculadas puede causar la formación de depósitos de calcio en la superficie de la molibdenita, Figura 5 , lo que dificulta aún más su flotación y reduce la eficiencia del proceso.

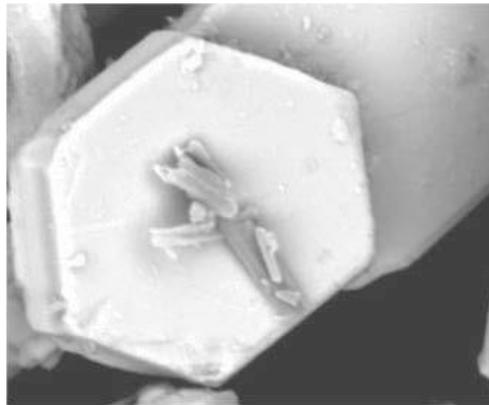


Figura 5 Imagen SEM de yeso (CaSO_4) depositado en la cara de una partícula de molibdenita (Lucay, 2015)

La presencia de iones en la pulpa mineral puede tener efectos contrastantes en el proceso de flotación. Por un lado, la presencia de iones puede tener un efecto positivo en la coalescencia de las burbujas de la fase gaseosa (Castro, 2018; Craig, 1993), lo que puede aumentar la eficiencia de la flotación al facilitar la unión de las partículas minerales a las burbujas. Sin embargo, por otro lado, la presencia de iones también puede ser perjudicial en términos de la estabilidad de la espuma según se aprecia en el Gráfico 1. Los iones presentes en la pulpa mineral pueden adsorberse en la interfaz entre las burbujas y la pulpa, lo que puede disminuir la estabilidad de la espuma al reducir la capacidad de las burbujas para retener las partículas minerales en la superficie.

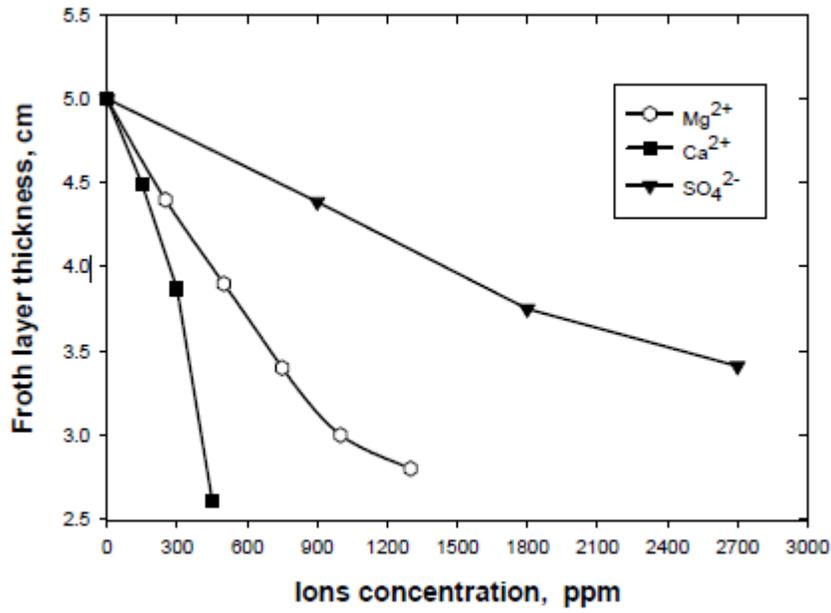


Gráfico 1 Ancho de la capa de espuma en función de la concentración de Ca²⁺, Mg²⁺ y So₄²⁻ a pH 10,5. Laskowski, 2013

La presencia de iones en el agua puede tener un impacto significativo en la formación y la estabilidad de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas de molibdenita en el proceso de flotación. Los iones en la solución pueden interactuar con la superficie de la molibdenita, modificando la distribución de cargas en la interfaz sólido-líquido y, por lo tanto, alterando el potencial zeta de la molibdenita como se muestra en la Figura 6. Este potencial zeta, que es una medida del potencial eléctrico en la cercanía de la superficie de la partícula, es crucial en el proceso de flotación, ya que afecta la repulsión o atracción entre las partículas y las burbujas de aire. La modificación del potencial zeta de la molibdenita debido a la presencia de iones en el agua puede influir en la adsorción de reactivos de flotación en la superficie de la molibdenita y, por lo tanto, afectar la eficacia del proceso de flotación en términos de selectividad y recuperación de minerales.

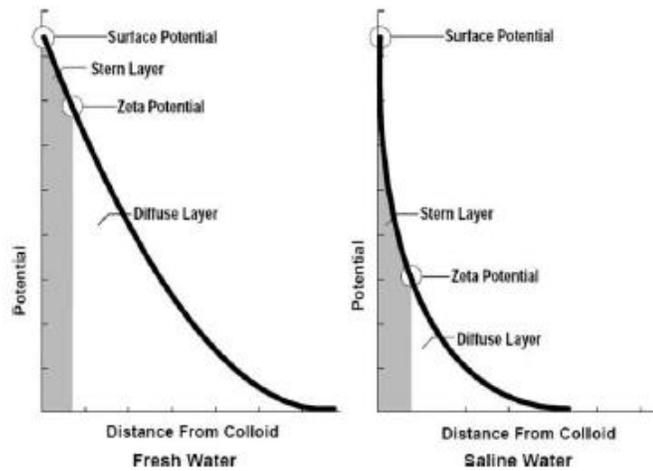


Figura 6 Efecto de la presencia de sales en la solución sobre el ancho de la doble capa eléctrica y el potencial zeta. (Jeldres, 2016)

En su estudio, Li (2018) lleva a cabo experimentos de flotación de molibdenita a diferentes valores de pH utilizando agua purificada como solvente inicial. Posteriormente, en un enfoque más detallado, introduce sales de calcio (0.01M CaCl₂) y magnesio (0.05M MgCl₂) en la solución, con el fin de evaluar el efecto de la presencia de estos iones en la flotación de molibdenita. Este enfoque experimental permite investigar cómo la variación del pH y la introducción de sales afectan las propiedades superficiales de la molibdenita y, por lo tanto, su respuesta al proceso de flotación. La adición de sales de calcio y magnesio genera una merma apreciable en la recuperación de molibdenita a partir de pH 6, Figura 7.

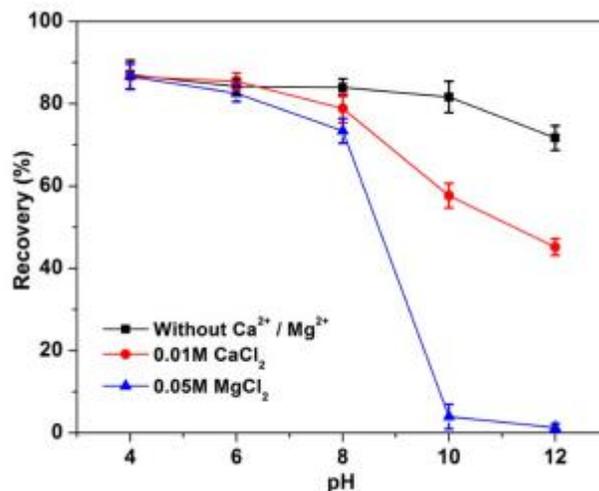


Figura 7 Recuperación de molibdenita en función del pH para agua purificada y para adición de sales de calcio y magnesio. (Li, 2018)

Recuperación de molibdenita se ve afectada por el aumento en el pH, en el caso del procesamiento de minerales de Cu-Mo este cambio en el pH se realiza para garantizar la depresión de la pirita, que comienza aproximadamente al alcanzar pH 9,5, el efecto en la disminución de la recuperación de la molibdenita se ve acentuado al incluir cationes metálicos en el proceso de flotación. Además, cuando el mineral se encuentra en una solución que contiene iones de calcio (Ca^{2+}), existe la posibilidad de que los iones Ca^{2+} reaccionen con los molibdatos presentes en la superficie de la molibdenita para formar el compuesto CaMoO_4 (Lu,2019; Li, 2018a) . Tal reacción ocurriría preferentemente en los bordes de la molibdenita, puede estos exponen los átomos de molibdeno hacia la solución, generando zonas hidrofílicas en el mineral, Figura 8.

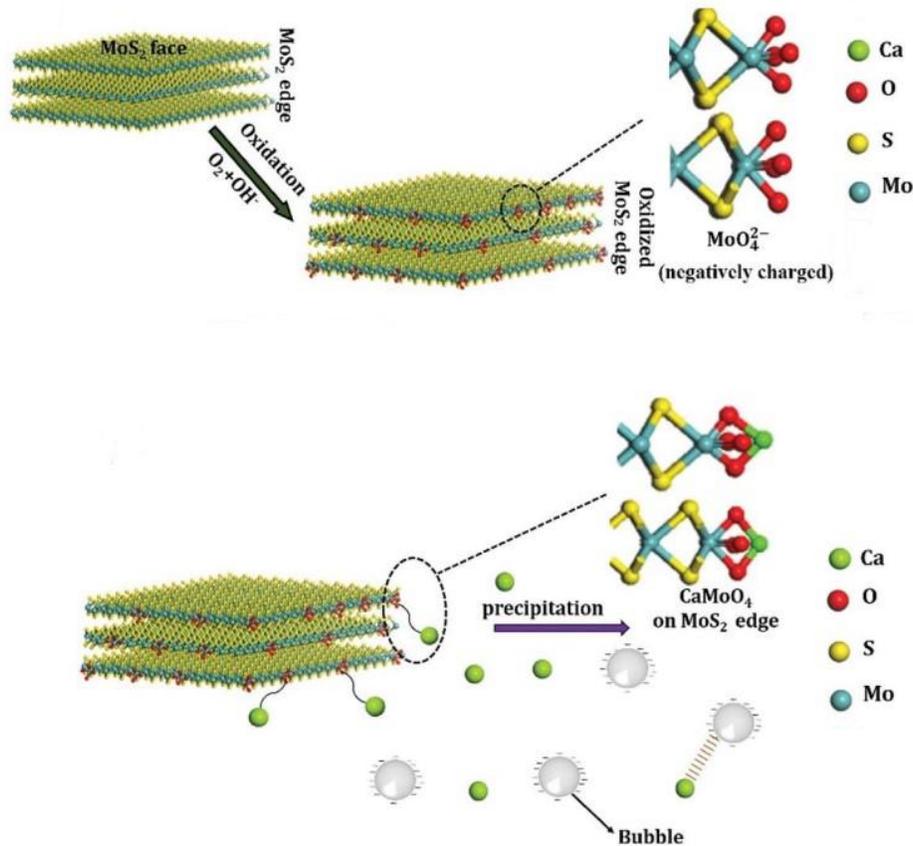


Figura 8 Esquema de molibdenita oxidada y flotación en presencia de cationes Ca^{2+} , en la zona superior se observa el borde oxidado del mineral y en la zona inferior se observa la precipitación de CaMoO_4 en el borde del mineral y como este no se asocia a las burbujas. (Li, 2019a)

Esta reacción puede influir aún más en las propiedades de la superficie de la molibdenita y, por lo tanto, en su comportamiento durante el proceso de

flotación. Es importante investigar y comprender en detalle estos procesos de adsorción y formación de compuestos en la superficie de la molibdenita para optimizar el rendimiento del proceso de flotación y la recuperación del mineral.

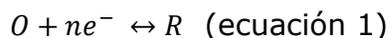
2.4. Técnicas de análisis

Dentro de este estudio se utilizarán ciertas técnicas de análisis, dos de ellas corresponden a técnicas de análisis electroquímico, mediante estas se buscará describir como ocurren los procesos de oxidación de la molibdenita y también tener una aproximación a la forma en que se dan estos procesos, ya sea en una etapa o en varias además de un acercamiento en términos de la reversibilidad de las reacciones.

Por otro lado, se utilizará una técnica de análisis químico que permite identificar cualitativamente como también cuantitativamente la presencia de elementos y de su especiación química.

2.4.1. Análisis electroquímico

La electroquímica es la rama de la química que trata el estudio de las reacciones químicas que involucran transferencia de electrones entre especies químicas. Los estudios electroquímicos se ocupan de la conversión de energía química en energía eléctrica o viceversa y se hacen cargo de describir la ocurrencia de reacciones de oxidación/reducción como la descrita en la ecuación X1:



En ella la especie O se reduce al recibir electrones y la especie R se oxida al cederlos

Uno de los conceptos fundamentales en electroquímica es la ecuación de Nernst (X2), la que relaciona la concentración de reactantes y productos en una celda electroquímica con el voltaje de la celda, esta ecuación tiene validez para la zona cercana a la superficie del electrodo donde ocurre el intercambio de electrones (Bard et al., 2007).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{ecuación 2})$$

En ella E^0 representa el potencial estándar de oxidación, $R=8.314$ J/mol K es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, n corresponde al número de electrones involucrados en la reacción de oxidación/reducción, $F= 96485$ C/mol es la constante de Faraday y finalmente Q corresponde al coeficiente de reacción (ecuación 1), en la práctica el valor de Q es reemplazado por la razón de las concentraciones C_R y C_O , valores que representan las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas

involucradas en la reacción. De esta forma se obtiene la ecuación de Nernst en función de las concentraciones, ecuación 3

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_R}{C_O} \right) \quad (\text{ecuación 3})$$

2.4.2. Potencial del circuito abierto (OCP)

La medición del Potencial de Circuito Abierto (OCP por sus siglas en inglés) corresponde a un tipo de análisis electroquímico y se trata de un experimento pasivo, entendiendo por pasivo que se realiza un bypass a través del contraelectrodo, necesario para que fluya corriente por la celda (es decir $i=0$), por lo tanto solo se mide el potencial entre el electrodo de trabajo (E_{TRA}) y el electrodo de referencia (E_{REF}) utilizando el potencióstato tal como si se tratara de un voltímetro (Bard et al., 2007).

De esta forma el potencial del circuito abierto queda definido por la ecuación X3, donde E_{OCP} corresponde al potencial del circuito abierto

$$E_{OCP} = E_{TRA} - E_{REF} \quad (\text{ecuación 4})$$

En base a esto, existen sistemas que no se encuentran en equilibrio y la diferencia de potencial medida por el instrumento cambia hasta que el sistema alcanza un equilibrio electroquímico, esto en función de las reacciones de oxidación y de reducción que ocurren en la zona cercana al electrodo de trabajo.

De esta forma cuando se mide el potencial del circuito abierto es posible calcular la razón entre las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas mediante el uso de la ecuación de Nernst para la zona cercana al electrodo de trabajo.

En general puede considerarse que el sistema ha alcanzado un estado estable cuando el potencial medido es un valor constante (variación de 5mV o menos) en un período largo (2-3 minutos) (Zoski, 2006).

La medición del potencial de circuito abierto es un experimento simple, pero es un insumo para la realización de experimentos más complejos como la voltametría cíclica, de la que se revisarán sus principios a continuación.

2.4.3. Voltametría Cíclica (CV)

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica poderosa y versátil utilizada para investigar la respuesta electroquímica de especies químicas en solución. En esta técnica, se aplica un potencial eléctrico linealmente al

electrodo de trabajo, mientras se registra la corriente resultante. Posteriormente, se invierte la polaridad del potencial para devolver el electrodo a su estado inicial. Este ciclo se repite continuamente a una velocidad constante, lo que genera un gráfico de corriente versus potencial conocido como voltametría cíclica (Bard et al., 2007).

Un elemento indispensable en la experimentación realizada mediante voltametría cíclica es la celda electroquímica, representada en la Figura 9, en ella ocurrirán las reacciones que serán estudiadas y consiste típicamente en tres electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. Estos electrodos están inmersos en una solución que contiene el analito de interés y los reactivos necesarios para la reacción electroquímica. Durante la medición, se aplica un potencial eléctrico entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, mientras que el electrodo auxiliar proporciona la corriente necesaria para mantener el circuito completo (Elgrishi, 2017).

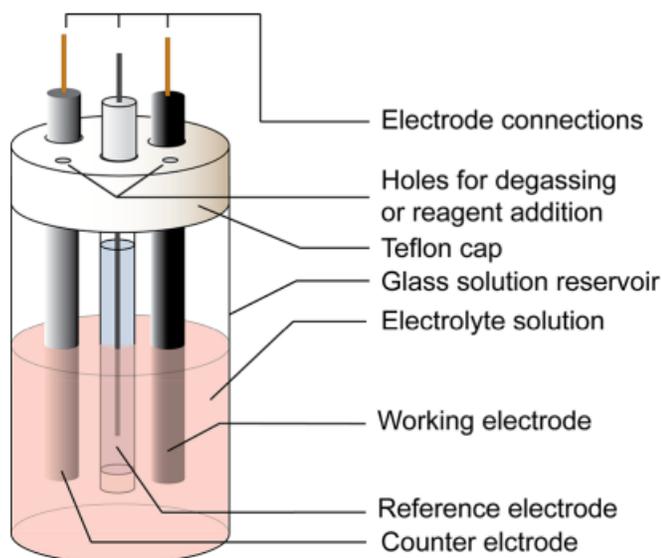


Figura 9 Representación esquemática de una celda electroquímica para voltametría cíclica (Elgrishi, 2017)

La forma característica de "pato" en un voltamograma cíclico se obtiene debido a la interacción compleja entre la cinética de la reacción electroquímica y la difusión de las especies químicas en la solución. Durante la primera parte del ciclo, se aplica un potencial creciente al electrodo de trabajo, lo que provoca la oxidación o reducción de las especies presentes en la solución, resultando en un aumento gradual de la corriente registrada. Cuando se alcanza un potencial crítico, se inicia la formación de productos de reacción que pueden adsorberse en la superficie del electrodo, disminuyendo la corriente medida. Esta disminución de corriente se refleja en la parte descendente del

voltamograma, creando la forma de "pico", punto D en Figura 10, característica.

Posteriormente, durante la inversión del potencial en la segunda parte del ciclo, se produce la desorción de los productos adsorbidos y la reoxidación o reducción de las especies presentes, lo que resulta en un aumento en la corriente medida. Sin embargo, debido a la cinética limitada de la reacción de desorción y difusión de los productos, la corriente medida puede no regresar completamente a su valor inicial antes de que se alcance el potencial de inversión final, creando así la "cola" del voltamograma que se asemeja a la forma de la cola de un pato. En resumen, la forma de "pato" en un voltamograma cíclico es el resultado de la combinación de procesos de reacción, adsorción y difusión que ocurren durante el ciclo de voltametría, proporcionando información valiosa sobre la cinética y la termodinámica de la reacción electroquímica en estudio.

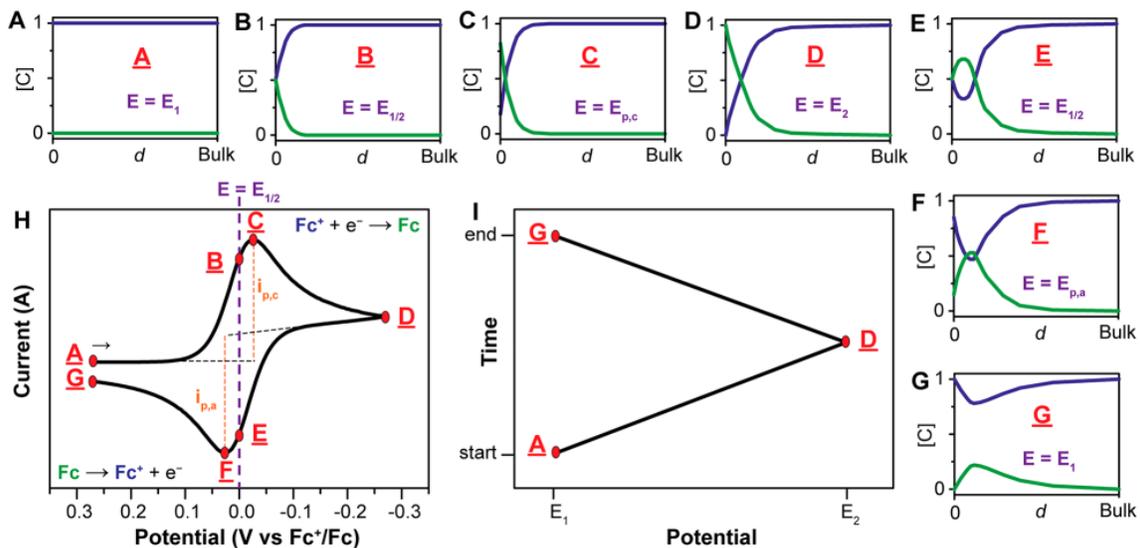


Figura 10 A-G muestran los perfiles de concentración de las especies a lo largo de la voltametría cíclica, I corresponde al perfil de potencial aplicado a lo largo del tiempo y se muestra en H el voltamograma obtenido para la reacción $Fc \rightarrow Fc^+ + e^-$ con su forma característica (Modificado de Compton, 2011).

La experimentación utilizando voltametría cíclica proporciona una amplia gama de información sobre la respuesta electroquímica de una muestra en solución. Esta técnica permite investigar la cinética y termodinámica de reacciones redox, determinar constantes de equilibrio, estudiar la adsorción de especies en la superficie de los electrodos y caracterizar la actividad catalítica de materiales. Además, la voltametría cíclica puede utilizarse para analizar la

estabilidad y la reversibilidad de las reacciones electroquímicas, incluyendo tipos de reacciones como reacciones irreversibles, reacciones químicas posteriores o procesos multielectrón.

La voltametría cíclica se utiliza ampliamente en la investigación electroquímica para estudiar la cinética y termodinámica de reacciones redox, la adsorción de especies en la superficie del electrodo, la determinación de constantes de equilibrio y la caracterización de la estabilidad y la actividad catalítica de materiales. Su versatilidad y capacidad para proporcionar información detallada sobre los procesos electroquímicos la convierten en una herramienta indispensable para la investigación y el desarrollo en estas áreas.

2.4.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada para determinar la composición química y la estructura superficial de materiales sólidos. En XPS, un haz de rayos X de alta energía es dirigido hacia la superficie de la muestra, lo que provoca la emisión de fotoelectrones. La energía cinética y el número de fotoelectrones emitidos son medidos y utilizados para identificar los elementos presentes en la muestra, así como su estado de oxidación y entorno químico (Watts, 2020).

Se basa en el principio de la emisión de fotoelectrones por parte de un material cuando es irradiado con rayos X de alta energía. Este fenómeno está fundamentado en la teoría cuántica y la mecánica cuántica de los electrones en un átomo.

Cuando los rayos X impactan la muestra, pueden liberar electrones de los átomos superficiales del material. La energía cinética de los electrones emitidos depende de la diferencia entre la energía de los rayos X incidentes y la energía de enlace de los electrones en la muestra. Según la ley de conservación de la energía, esta diferencia de energía se manifiesta como la energía cinética de los electrones emitidos. Esto se resume en la ecuación XX a continuación:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (\text{ecuación 5})$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente en la muestra, E_K es la energía cinética de electrón y ϕ corresponde a la función de trabajo característica del espectrómetro. Como todos los elementos al lado derecho de la ecuación son conocidos o pueden medirse, es un cálculo simple el necesario para obtener el valor de la energía de ligadura de los electrones emitidos desde la muestra, E_B . En la práctica el valor de la energía de ligadura del electrón (*binding energy*) es la que permite identificar desde que elemento proviene y su nivel de energía atómica.

De esta forma se realiza un barrido y se genera el espectro de emisión de la muestra tal como se observa en la Figura 11.

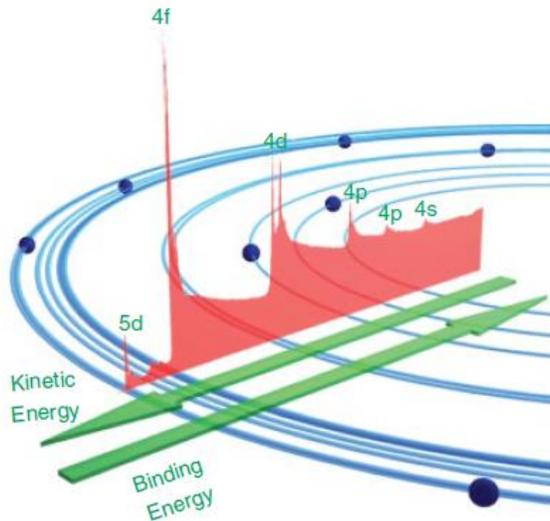


Figura 11 Espectro fotoelectrónico de Pb en donde se observa como los electrones que escapan del sólido contribuyen a los peaks. Se superpone el espectro a un esquema de la estructura electrónica de Pb para ilustrar como cada orbital contribuye a las líneas de emisión. (Watts, 2020)

La capacidad de análisis, respecto a la profundidad que es posible estudiar, es dependiente de la cantidad de electrones que pueden escapar del sólido sin perder energía, los electrones al pasar a través del material pueden sufrir colisiones con los átomos del sólido perdiendo parte de su energía cinética y, de esta forma, dejan de contribuir a los *peaks* característicos del espectro. En general el rango de análisis en profundidad abarca hasta 2 a 10 nm (Watts, 2020), por lo tanto, se trata de un análisis de las primeras capas atómicas de la superficie de la muestra.

Esta capacidad de análisis de la técnica XPS es suficiente para estudiar los efectos en el proceso de flotación, pues este proceso se rige principalmente por fenómenos que ocurren en la superficie de los minerales involucrados.

3. Metodología

La metodología experimental del estudio consiste en una serie de etapas previas en donde se preparan los electrodos y la solución que contiene iones Ca^{2+} , los cuales son los elementos necesarios para realizar los posteriores análisis químicos y electroquímicos.

3.1 Etapas previas

3.1.1 Obtención de muestras y preparación de electrodos de MoS_2

Las muestras de molibdenita fueron proporcionadas por el Museo de Muestras Minerales de la University of Cape Town (Sudáfrica).

Para la preparación del electrodo de molibdenita se utilizó alambre de cobre adherido a la muestra de molibdenita mediante una suspensión de plata, posteriormente se pule la superficie de molibdenita que se expondrá a la solución utilizando polvo de carburo de silicio (SiC) siguiendo la metodología propuesta por Elgrishi (2017), obteniendo finalmente una superficie limpia para la experimentación.

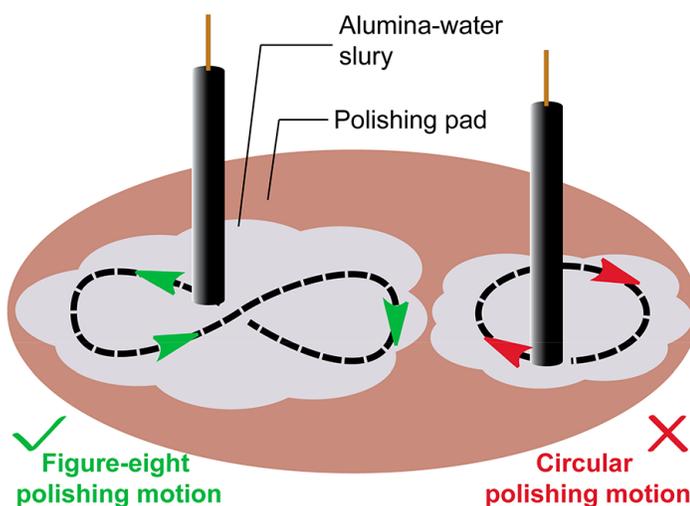


Figura 12 Metodología de pulido de la superficie del electrodo para experimentación electroquímica (Elgrishi, 2017).

3.1.2 Preparación de solución de iones Ca^{2+}

Para la preparación de la solución que contiene iones de calcio se utilizará agua desionizada, y se agregará hidróxido de calcio de grado analítico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hasta obtener una solución con un pH 11.5 y que alcanza una concentración de 63 ppm de Ca^{2+}

3.2 Interacción MoS_2 - Ca^{2+} en solución

Esta etapa consta de la realización de estudios de electroquímica y de análisis químico, los que se realizarán al hacer interactuar la solución que contiene iones Ca^{2+} con los electrodos de molibdenita descritos anteriormente.

3.2.1 Medición del potencial de circuito abierto (OCP)

La medición del potencial de circuito abierto se realizará utilizando el equipo Solartron Potentiostat/Galvanostat 1287 (Figura 13) en el modo *Open Circuit Potential* y el registro se obtendrá utilizando el software CorrWare 2.2.



Figura 13 Equipo para medición de potencial de circuito abierto y voltametrías cíclicas. SI1287 Electrochemical Interface , (Solartron Analytical, 1999)

Equipo para medición de potencial de circuito abierto y voltametrías cíclicas. SI1287 Electrochemical Interface , (Solartron Analytical, 1999)

El electrodo de referencia que se utilizará para la medición del potencial del circuito abierto corresponde a un electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés), este tipo de electrodo posee un potencial redox de +0.241 V frente al electrodo estándar de hidrógeno, como electrodo de trabajo usará el electrodo de molibdenita preparado anteriormente.

Se medirá la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia durante 30 minutos y se registrarán 3600 mediciones dentro de la duración del experimento.

3.2.2 Voltametría Cíclica (CV)

Los experimentos de voltametría cíclica serán realizados utilizando el mismo equipo con el que se realizarán las mediciones de potencial de circuito abierto, el Solartron Potentiostat/Galvanostat 1287 (Figura 13), los datos se registrarán utilizando el software CorrWare 2.2. A diferencia de los experimentos previos ahora el equipo se conectará de forma que se cierre el circuito y se obtenga una corriente a través de los electrodos, se empleará el modo *Cyclic Voltammetry* del equipo.

Se utilizará nuevamente como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (SCE) con una diferencia de potencial de +0.241 V en relación al electrodo estándar de hidrógeno. Como contraelectrodo se utilizará alambre de platino y como electrodo de trabajo se usará el electrodo de molibdenita preparado anteriormente.

Se realizarán dos voltametrías cíclicas, en cada una de ellas el valor del potencial comenzará en el potencial del circuito abierto y su valor oscilará en una banda de 2 V hacia valores superiores e inferiores a este hasta completar 3 ciclos.

El primer experimento, CV1, utilizará una velocidad de barrido del potencial de 10 mV/s, en el segundo experimento, CV2, la velocidad de barrido de potencial será de 20 mV/s.

3.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Se realizarán estudios de análisis químico en la superficie de la molibdenita, con ellos se determinará la composición elemental presente en las primeras capas de la superficie, no solo en términos cualitativos, sino que las capacidades del equipo permiten realizar una estimación porcentual de las especies encontradas dado que también se registra información sobre el estado de oxidación de cada elemento.

En primera instancia se realizará el análisis de una muestra antes de interactuar con la solución que contiene iones de calcio Ca^{2+} como base para posterior comparación. El resto de los análisis se realizarán sobre muestras que hayan interactuado con la solución.

Los estudios de análisis químico para las muestras se realizarán utilizando un Kratos AXIS Ultra DLD X-ray Photoelectron Spectrometer presentado en la Figura 14.



Figura 14 Equipo de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X utilizado para los análisis químicos. (Kratos Analytical Ltd., 2009)

La muestra se posicionará en el portamuestras utilizando cinta de doble contacto. La cámara de análisis se encontrará a una presión de ultra vacío por debajo de 10^{-8} mbar durante el período de análisis.

Se utilizará un detector tipo MCT (Mercury Cadmium Telluride) el que será enfriado por nitrógeno líquido a una temperatura de 77 K (-196°C).

El espectro será recopilado mediante el instrumento Kratos Axis Ultra con una fuente monocromática de emisión de rayos X de tipo Al K α . El sistema posee un analizador semiesférico con un sistema de lente híbrido (electrostático y magnético), neutralización de carga y además un *delay line detector* (DLD)

La fuente de rayos X operará con una potencia de 180 W (voltaje de aceleración 15 kV y una corriente de emisión de 12 mA). Para el caso del escaneo de alta resolución de la fotoemisión desde los niveles individuales del núcleo el instrumento operará en modo CAE (constant analysis energy), con una energía de paso de 20 eV. Por otro lado, para el barrido de todo el espectro de fotoemisión se realizará un escaneo de baja resolución con una energía de paso de 80 eV.

4. Resultados

4.1 Potencial de Circuito Abierto

Los datos de potencial de circuito abierto se obtienen utilizando un electrodo de calomel saturado (SCE), por lo tanto como medida de estandarización se transforman los potenciales correspondientes a electrodo estándar de hidrógeno (SHE) utilizando la ecuación 6:

$$E_{SHE} = E_{SCE} + 0,241 [V] \text{ (ecuación 6)}$$

Posteriormente los datos estandarizados se presentan en el Gráfico 2, en él se observa una tendencia del valor del potencial hacia valores más positivos, esto se corresponde con la ocurrencia de una reacción de oxidación en la interfaz electrodo-solución. De acuerdo a la ecuación de Nernst, que describe la relación entre el potencial de un electrodo y la concentración de especies químicas redox presentes en la solución.

En el caso de una reacción de oxidación, donde una especie química es oxidada y pierde electrones, la concentración de la especie oxidada aumenta mientras que la concentración de la especie reducida disminuye. Por lo tanto, un aumento en la concentración de la especie oxidada ([Ox]) en la solución resultará en una disminución en el valor del término $\ln([Red]/[Ox])$ en la ecuación de Nernst, lo que conducirá a un aumento en el potencial del electrodo (E).

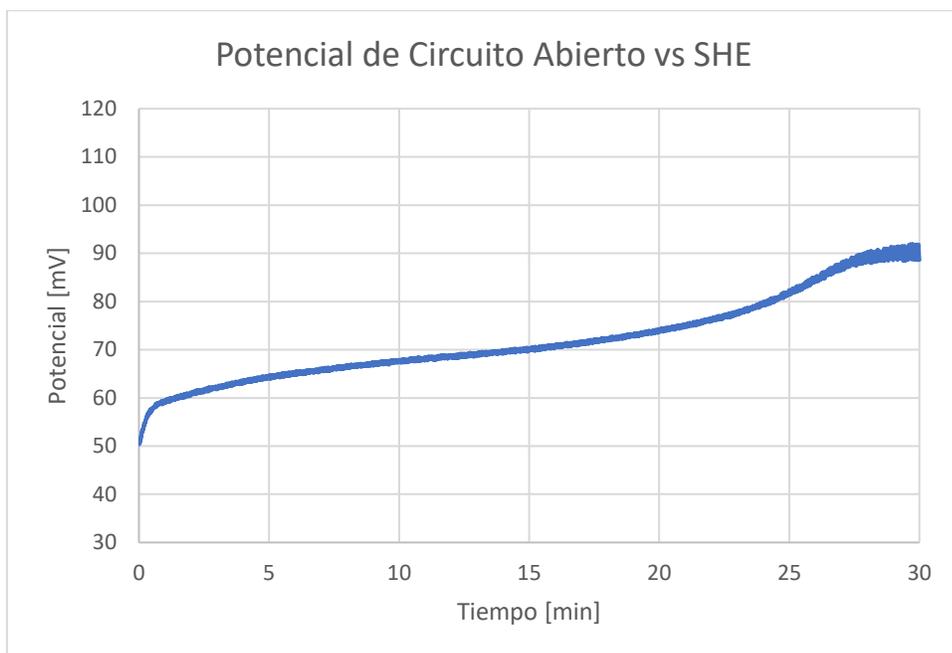


Gráfico 2 Potencial de circuito abierto, datos estandarizados a SHE, duración del experimento: 30 min.

Como otro parámetro de análisis es posible graficar la variación del potencial del circuito abierto para un intervalo de 2 minutos, Gráfico 3, en este gráfico y a partir de los datos se puede establecer que alrededor de los 140 segundos (2,33 min) de experimento la variación del potencial de circuito abierto en un rango de 2 minutos es menor a 5mV, lo que de acuerdo a la literatura (Bard et al., 2007; Zoski, 2006) es un indicador de estabilidad del sistema, aun así se observa que la variación del potencial aumenta a partir del minuto 15 del experimento y vuelve a sobrepasar el umbral de 5mV cerca del minuto 25 para luego disminuir.

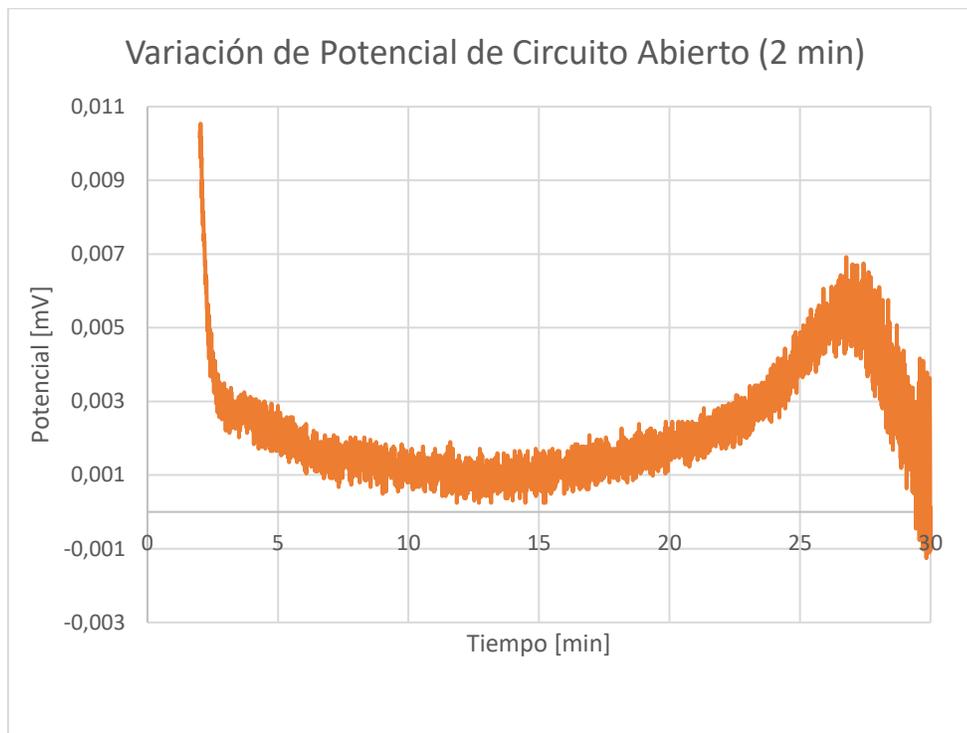


Gráfico 3 Variación del potencial de circuito abierto para un rango de 2 minutos.

EL aumento en la variación del potencial de circuito abierto (minuto 25), es un indicador de inestabilidad del sistema a pesar de que este luego vuelve a un estado más estable. Este comportamiento es concordante con trabajo de Wang (2020), específicamente para la medición del potencial de circuito abierto para el borde de una estructura de molibdenita en una solución con iones de calcio y magnesio.

Finalmente el potencial del circuito abierto se estabiliza en torno a los 90[mV].

4.2 Voltametría Cíclica

Los datos de voltametría cíclica se obtienen utilizando un electrodo de calomel saturado (SCE), por lo que como medida de estandarización se transforman los potenciales a electrodo estándar de hidrógeno utilizando la ecuación 6 del apartado anterior.

De forma posterior los datos estandarizados se presentan gráficamente, Gráficos 4 y 5.

En CV1 se observa la presencia de un pico anódico de corriente, asociado a una reacción de oxidación, pero no es evidente la formación de un pico asociado a la reacción de reducción, esto indicaría que existe una menor disponibilidad de la especie oxidada para que se reduzca, este comportamiento podría explicarse por varias razones entre ellas: la especie oxidada forma una

capa de pasivación lo que reduce la conducción de corriente en la superficie del electrodo, la especie oxidada difunde hacia el seno de la solución y no se encuentra disponible para la reacción de reducción, en última instancia la especie oxidada se asocia con alguna especie que se encuentra en solución y deja de estar disponible.

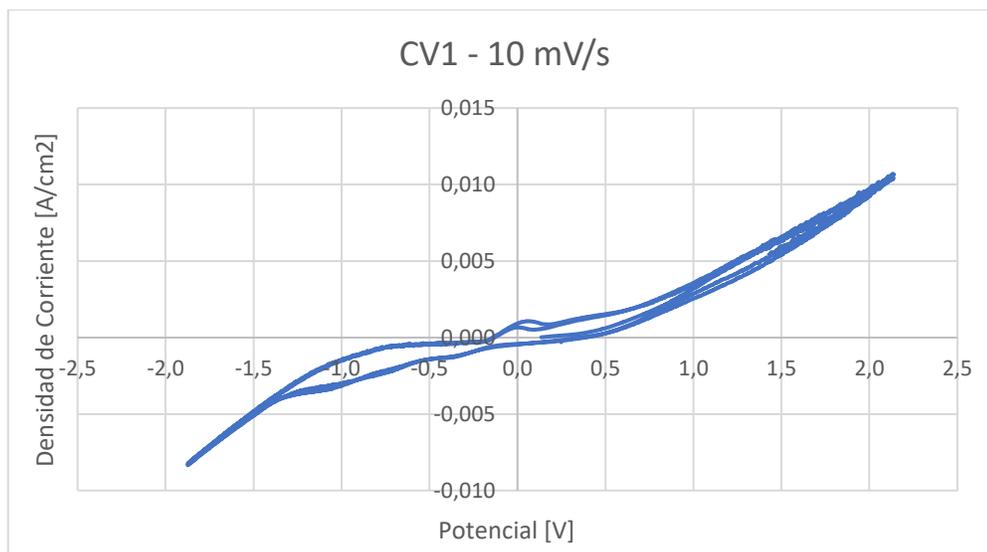


Gráfico 4 Voltametría cíclica CV1 10[mV/s]; pH 11,5.

El gráfico de CV2 sigue la forma de CV1, se observa un pico anódico correspondiente a una reacción de oxidación, pero no es clara la presencia de un pico catódico asociado a una reacción de reducción. De acuerdo a Tan (2015) y Wang (2020) el pico anódico observado alrededor del potencial 0[V] corresponde a la reacción de oxidación de átomos activos de Mo en la superficie, los que pasan de Mo^{4+} a Mo^{6+} .

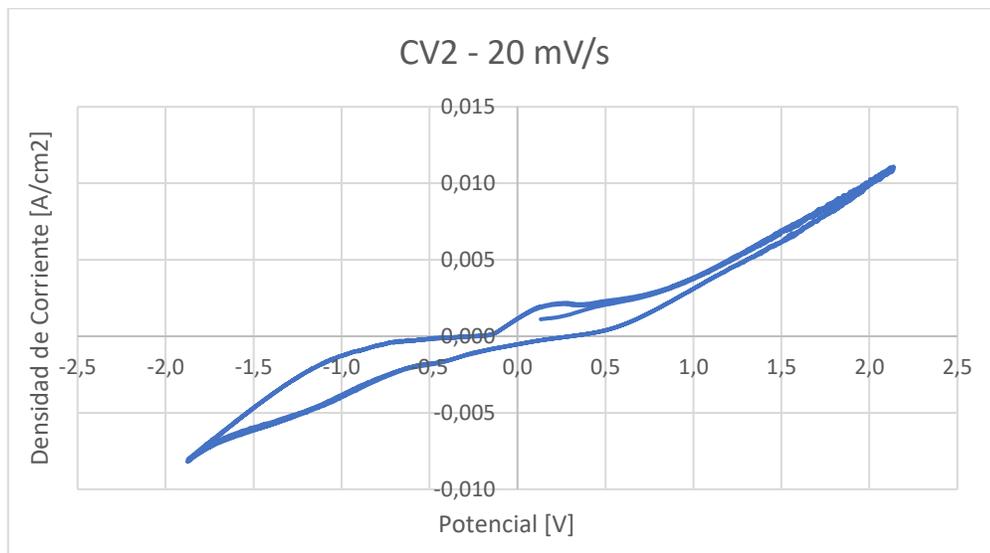


Gráfico 5 Voltametría cíclica CV2 20[mV/s]; pH 11,5.

Al superponer ambos gráficos, Gráfico 6, se observa un aumento de la densidad de corriente en el pico catódico y además comienza a observarse un aumento en la región catódica, es posible que con la realización de voltametrías cíclicas con una velocidad de barrido mayor se pueda observar mas claramente un pico catódico para la reacción de reducción.

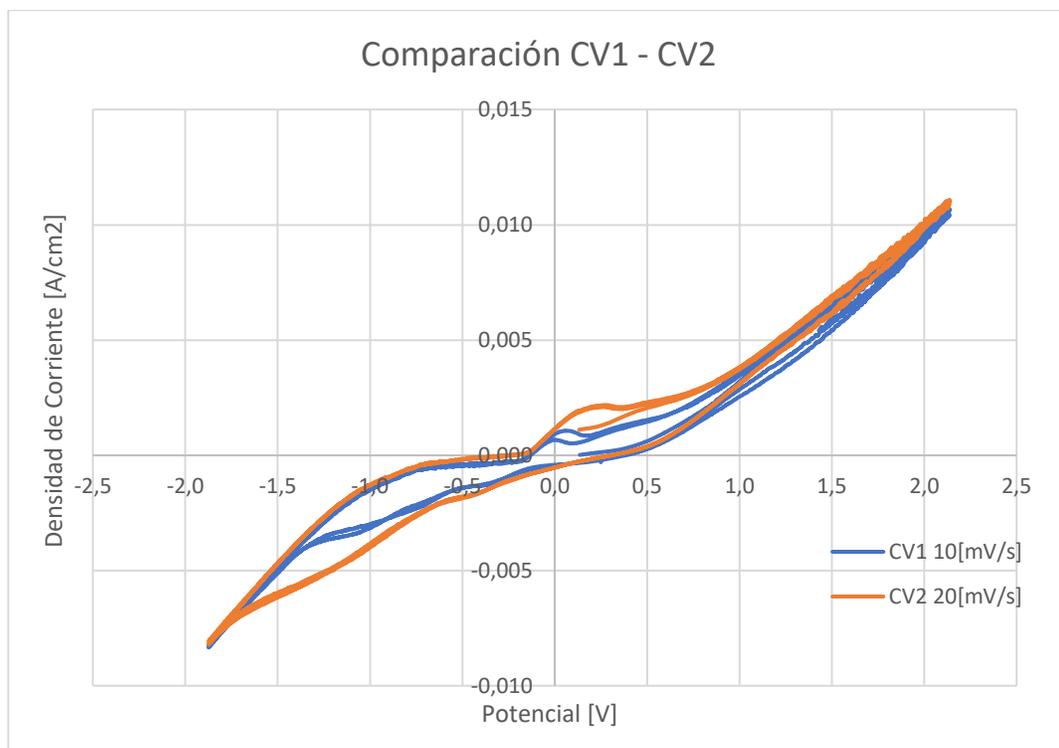


Gráfico 6 Comparación de voltametrías cíclicas CV1 10[mV/s] – CV2 20[mV/s]; pH 11,5.

4.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Se recibió de laboratorio 9 realizaciones de XPS, cada una incluye 5 líneas de emisión: C1s, que se utiliza como referencia de ajuste para corrección de las restantes líneas de emisión, O1s, S2p, Ca2p_{3/2} y Mo3d_{5/2}. Los datos se importan en el software XPS PEAK 41, y se sigue el procedimiento detallado a continuación:

- En los datos importados se selecciona la región de interés y se realiza un ajuste del fondo del espectro XPS, con esto se eliminan las contribuciones de fondo, se utiliza la función de Shirley para este proceso.
- Posteriormente se ajustan los picos de emisión utilizando una mezcla de función Gaussiana 80% y Lorentziana 20%. En esta etapa es donde se determinan la posición, forma y la intensidad de los picos de emisión buscando obtener un buen ajuste a los datos experimentales.
- Se guardan los espectros de emisión y las curvas de ajuste, con los parámetros de energía de los picos de emisión y de su área se realiza el estudio cualitativo y cuantitativo de las especies presentes en la muestra. Para ello se utilizan los siguientes valores de Factor de Sensibilidad Atómica:

Factores de Sensibilidad atómica			
Z	Elemento	Línea	FSA (Área)
6	C	1s	0,205
8	O	1s	0,63
16	S	2p	0,35
20	Ca	2p _{3/2}	0,71
42	Mo	3d _{5/2}	1,2

Tabla 2 Factores de sensibilidad atómica para la corrección de áreas de picos de emisión (Chastain, King, 1992)

4.3.1 XPS Muestra original

Se recibió de laboratorio los parámetros de ajuste de picos para XPS de la muestra original, corresponden a 5 tomas de la muestra de molibdenita

inmediatamente después de ser pulida, los datos se detallan en la tabla a continuación:

MoS2	Mo1	Mo2	Mo1cor	Mo2cor	S1	S2	S1cor	S2cor	Razón S1/Mo1
1	3051,43	4213,95	2542,86	3511,62	1711,78	831,55	4890,81	2375,85	1,92
2	3597,57	5380,74	2997,98	4483,95	2438,80	1210,09	6968,01	3457,40	2,32
3	3843,15	5265,37	3202,62	4387,81	2295,37	1169,36	6558,19	3341,02	2,05
4	3633,71	4930,94	3028,09	4109,12	2232,39	1072,96	6378,27	3065,60	2,11
5	3708,32	5227,62	3090,27	4356,35	2232,39	1072,96	6378,27	3065,60	2,06

Tabla 3 Parámetros de ajuste de picos de emisión para submuestras de molibdenita sin interactuar con la solución

Los valores de Mo1, Mo2, S1 y S2 de la tabla XX corresponden a las áreas de cada pico de emisión detectado, luego los valores se corrigen utilizando los factores de sensibilidad atómica de la tabla 2, y finalmente se establece la razón S/Mo para cada submuestra, es entonces que la razón 1:2 para Mo y S se cumple y se verifica la pureza de la muestra.

4.3.2 XPS Muestra post interacción con solución

Los espectros ajustados para la muestra que interacciona con la solución corresponden a 9 submuestras, los resultados se muestran a continuación:

4.3.2.1 Muestra 1

Muestra 1									
Línea	Peak 1	FWHM - P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor	Peak 3	FWHM - P3	ÁREA - P3 cor
C1s	284,6	1,34	6678,853						
fuelle	contaminación								
O1s	530,24	0,964	3621,111	530,92	0,964	1555,778	532,05	0,964	700,301
fuelle	óxido metálico			hidróxido			agua ligada		
S2p	NO HAY								
fuelle									
Ca2p	NO HAY	0							
fuelle									
Mo3d	232,51	0,75	1802,9						
fuelle	Mo(VI)								

Tabla 4 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 1

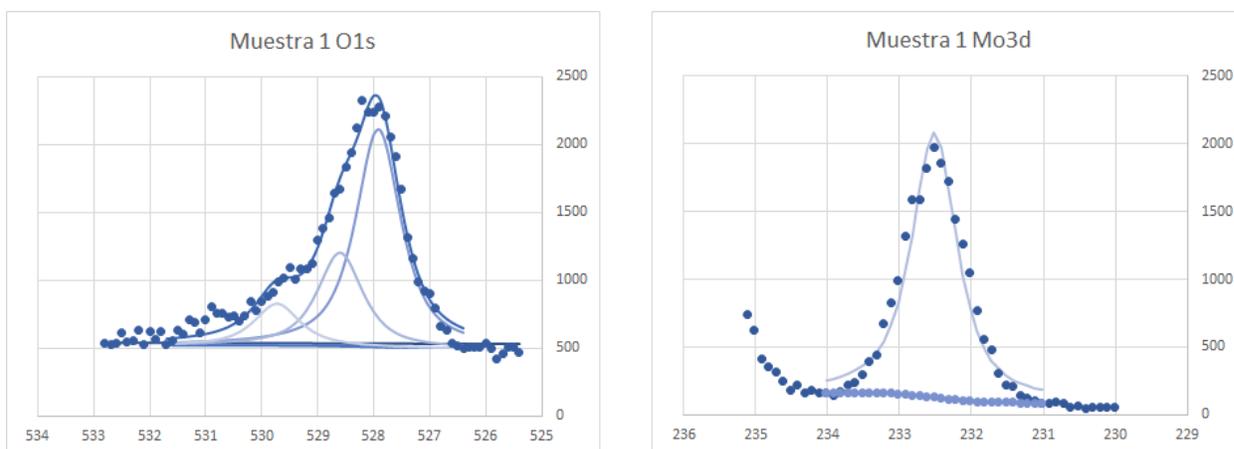


Gráfico 7 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 1

4.3.2.2 Muestra 2

Muestra 2									
Línea	Peak 1	FWH M -P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor	Peak 3	FWHM - P3	ÁREA - P3 cor
C1s	284,6	1,45	12289,249						
fuelle	contaminación								
O1s	531,15	1,4	7915,682						
fuelle	óxido metálico								
S2p	161,55	0,53	1154,771	162,73	0,582	664,514	169,05	2,8	1474,171
fuelle	Sulfuro II-			Sulfuro II-			Sulfato VI+		
Ca2p	347,29	1,42	1743,760	350,8		949,704			
fuelle	Ca II (CaO)			Ca II (Ca(OH)2)					
Mo3d	226,14	0,654	183,557	228,71	0,538	854,221			
fuelle	Mo IV			Mo IV					

Tabla 5 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 2

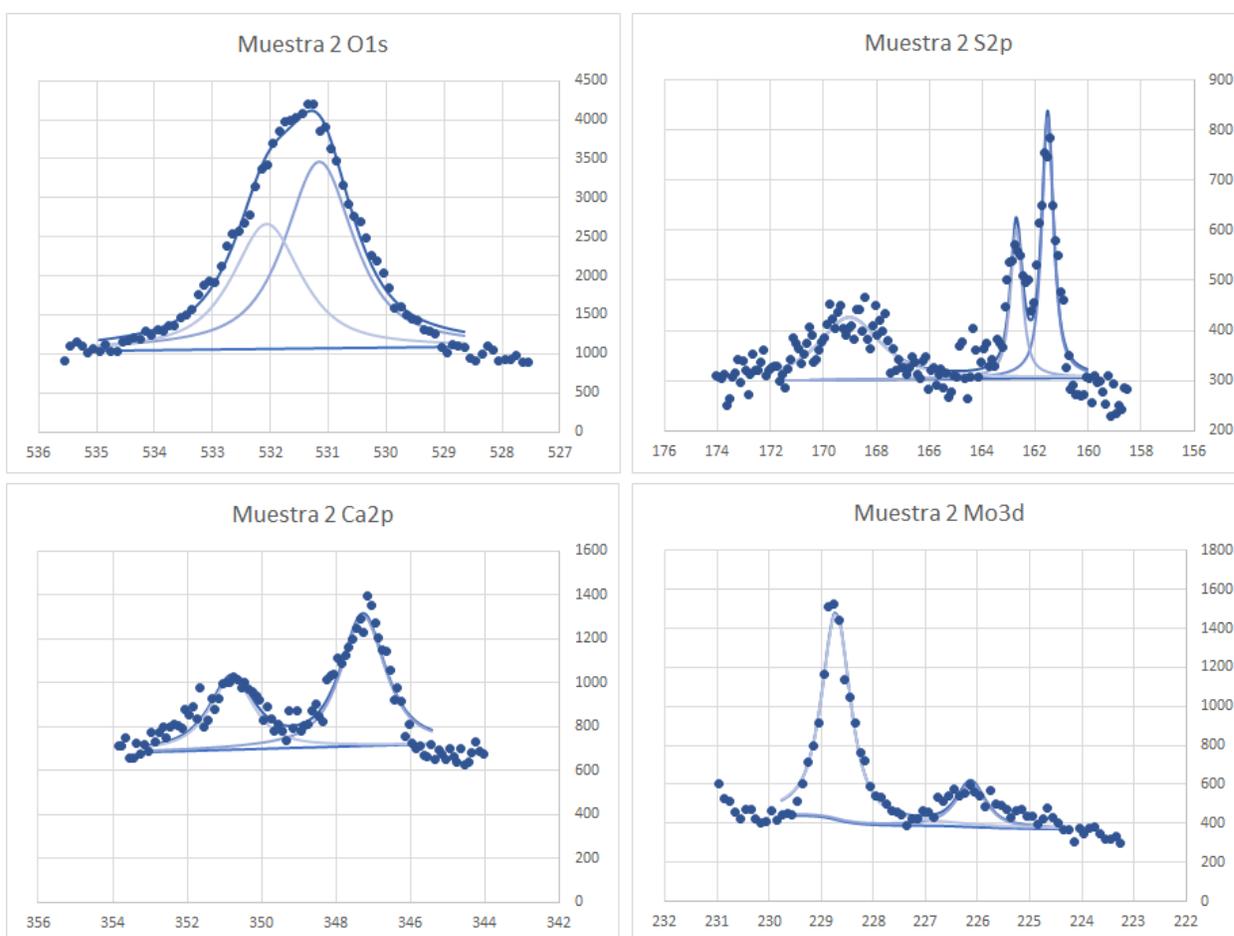


Gráfico 8 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 2

4.3.2.3 Muestra 3

Muestra 3						
Línea	Peak 1	FWHM -P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor
C1s	284,6	1,45	14299,1854			
fuelle	contaminación					
O1s	531,53	1,4	6639,52381	532,64	1,56	3576,06349
fuelle	óxido metálico			agua ligada		
S2p	161,7	0,53	2444,8	162,86	0,582	1111,42857
fuelle	Sulfuro II-			Sulfuro II-		
Ca2p	347,6	1,42	1551,90282	351,06		848,957746
fuelle	Ca II (CaO)			Ca II (Ca(OH)2)		
Mo3d	225,99	0,654	219,583333	228,87	0,538	1749,68333
fuelle	Mo (IV)			Mo (IV)		

Tabla 6 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 3

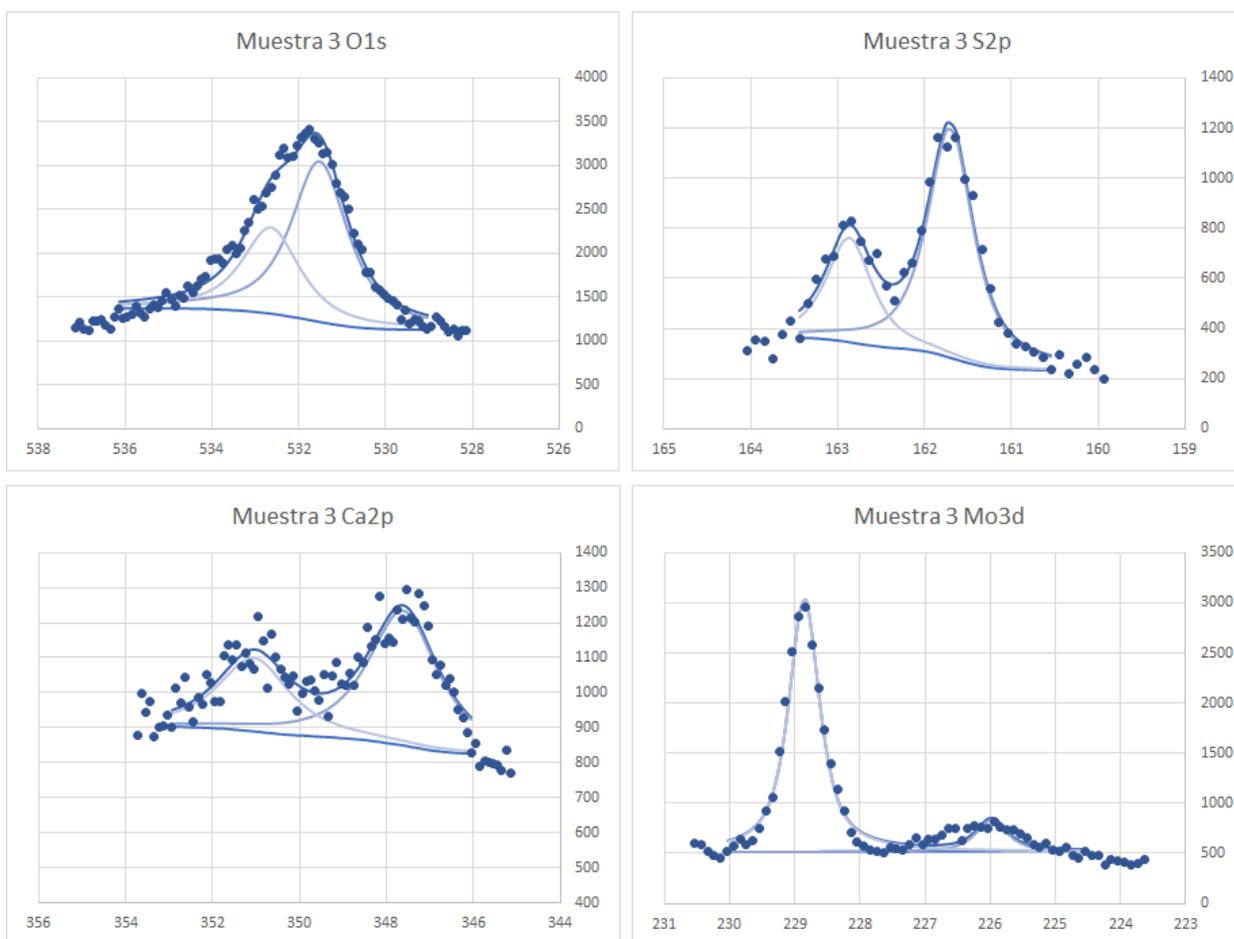


Gráfico 9 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 3

4.3.2.4 Muestra 4

Muestra 4						
Línea	Peak 1	FWHM - P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor
C1s	284,6	1,09	10083,4146	286,13	1,09	1916,29268
fuentes	contaminación					
O1s	532,19	1,437	4607,12698	533,4	1,437	2588,94444
fuentes	sulfato			agua ligada		
S2p	162,56	0,493	4711,97143	163,77	0,493	2057,37714
fuentes	sulfuro II-			Elemental		
Ca2p	NO HAY					
fuentes						
Mo3d	226,93	0,4755	373,4	229,72	0,4755	3080,93833
fuentes	Mo (IV)			Mo(VI)		

Tabla 7 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 4

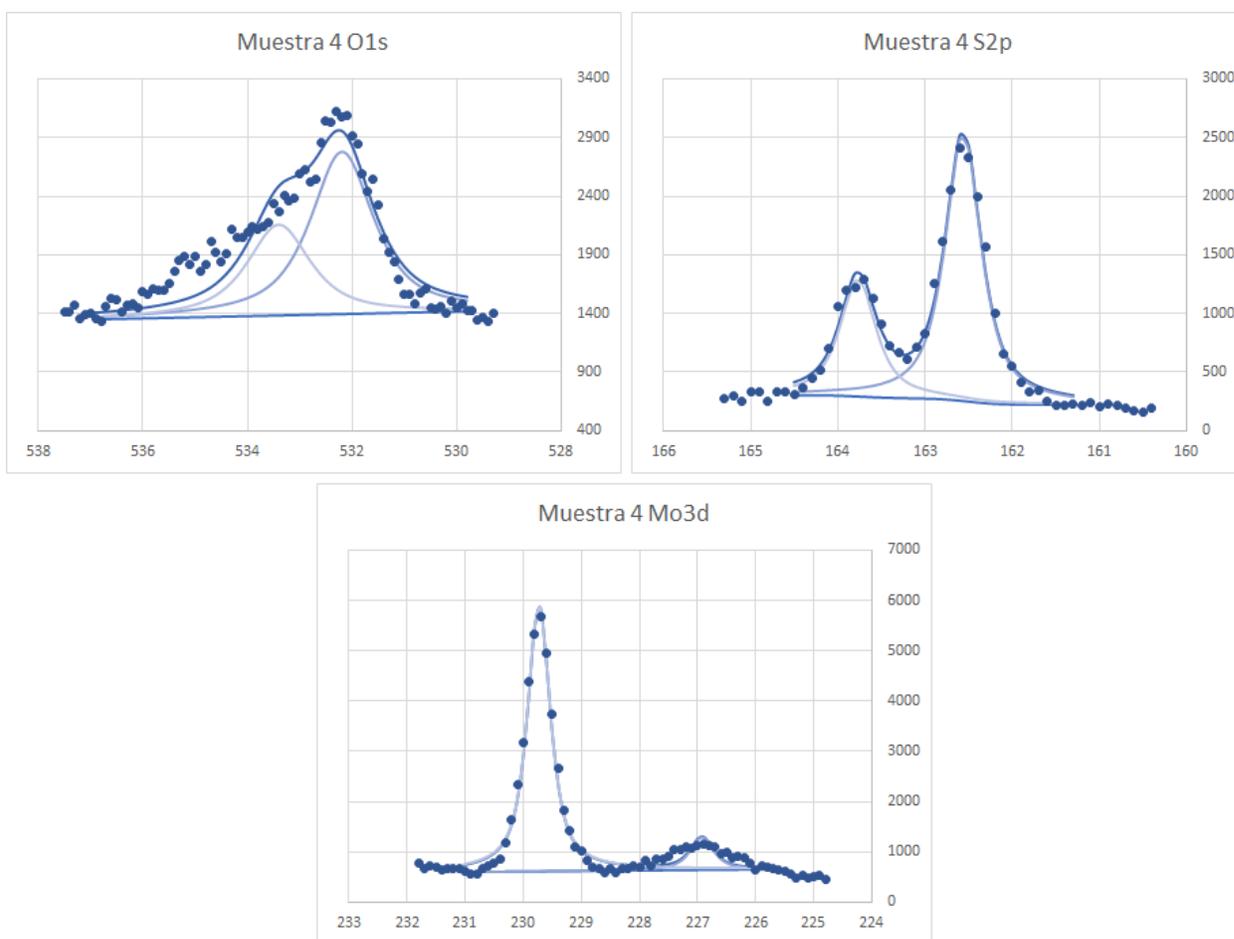


Gráfico 10 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 4

4.3.2.5 Muestra 5

Muestra 5						
Línea	Peak 1	FWHM -P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor
C1s	284,6	1,09	10825,175			
fuent e	contaminación					
O1s	532,16	1,355	5655,922	534,36	1,355	1279,822
fuent e	sulfato			carbonato (contaminación)		
S2p	162,49	0,502	5039,674	163,68	0,502	2272,174
fuent e	sulfuro II-			Elemental		
Ca2p	NO HAY					
fuent e						
Mo3d	226,82	0,499	353,627	229,65	0,499	3255,966
fuent e	Mo (IV)			Mo (IV)		

Tabla 8 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 5

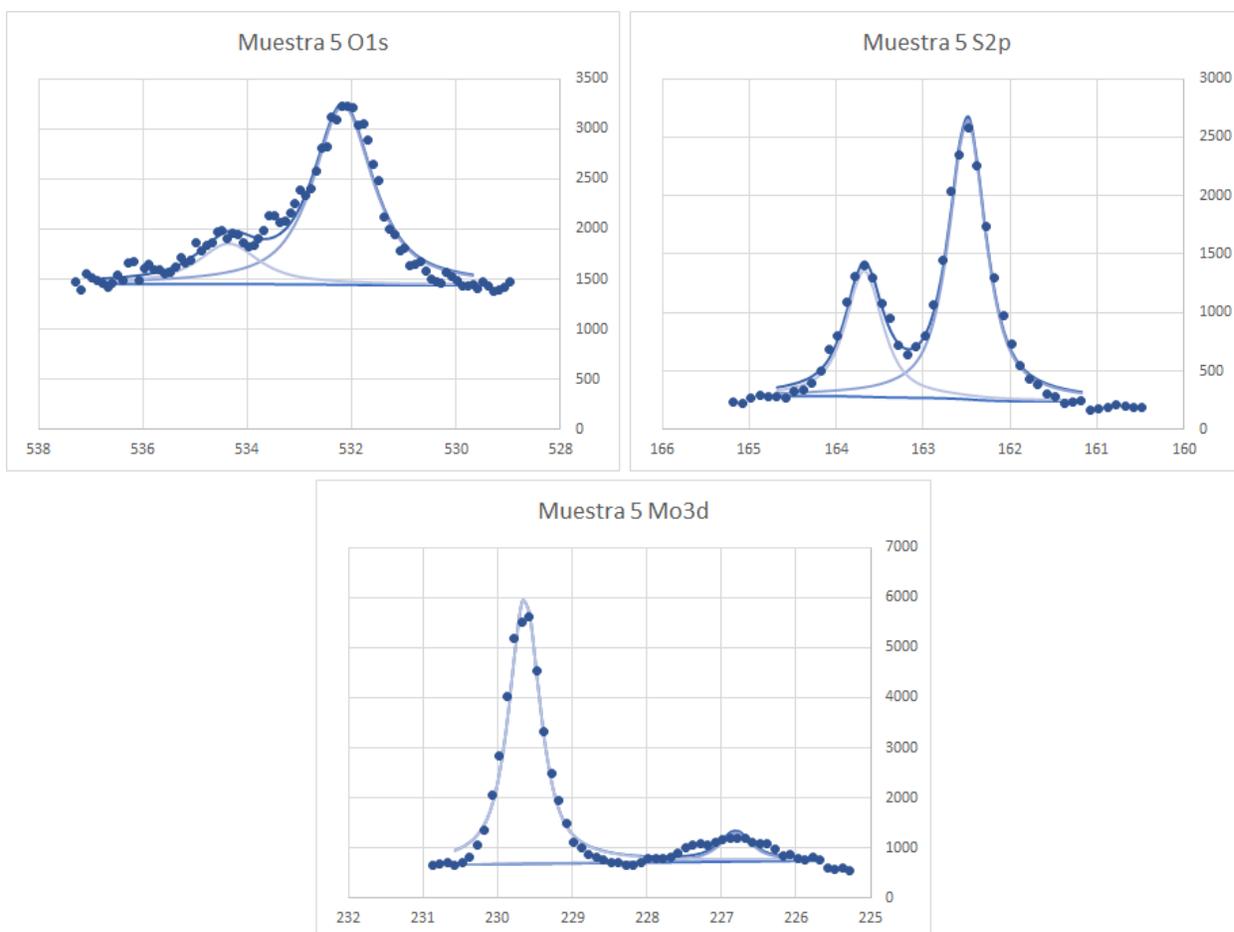


Gráfico 11 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 5

4.3.2.6 Muestra 6

Muestra 6						
Línea	Peak 1	FWHM - P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor
C1s	284,6	0,7983	5702,50732			
fuelle	contaminación					
O1s	531,9	1,19	4099,8	533	1,19	1540,22698
fuelle	sulfato			agua ligada		
S2p	162,25	0,502	4856,73143	163,43	0,502	2184,31429
fuelle	sulfuro II-			Elemental		
Ca2p	NO HAY					
fuelle						
Mo3d	226,58	0,55	419,783333	229,41	0,55	3341,1
fuelle	Mo (IV)			Mo (IV)		

Tabla 9 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 6

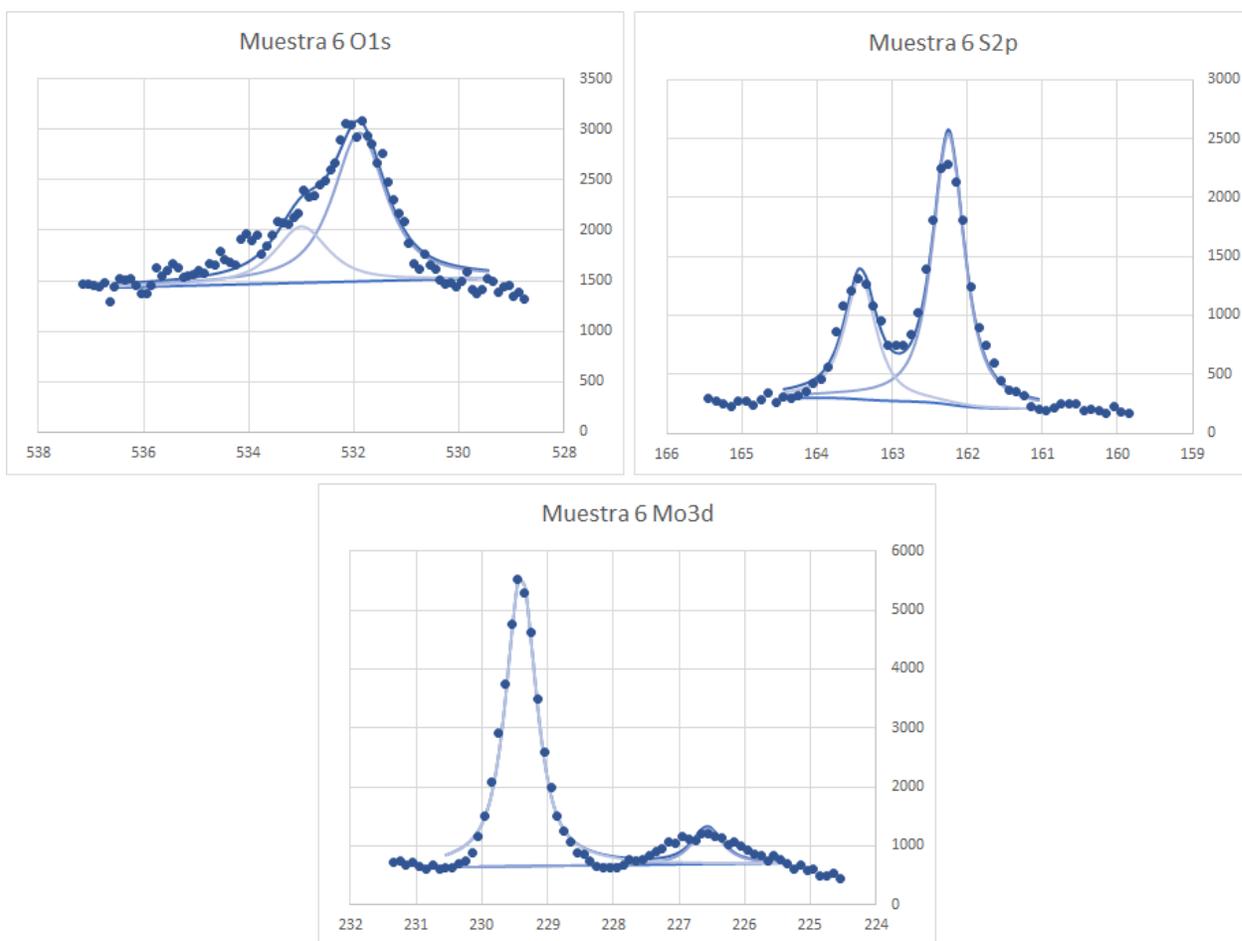


Gráfico 12 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 6

4.3.2.7 Muestra 7

Muestra 7						
Línea	Peak 1	FWHM - P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor
C1s	284,6	1,0262	11140,8732			
fuelle	contaminación					
O1s	532,21	1,315	6017,28571	533,52	1,315	1178,88571
fuelle	hidroxido			agua ligada		
S2p	162,5	0,51	5089,63143	163,699	0,51	2317,99143
fuelle	sulfuro II-			Elemental		
Ca2p	NO HAY					
fuelle						
Mo3d	226,91	0,55	462,9925	229,67	0,55	3386,0725
fuelle	Mo (IV)			Mo(VI)		

Tabla 10 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 7

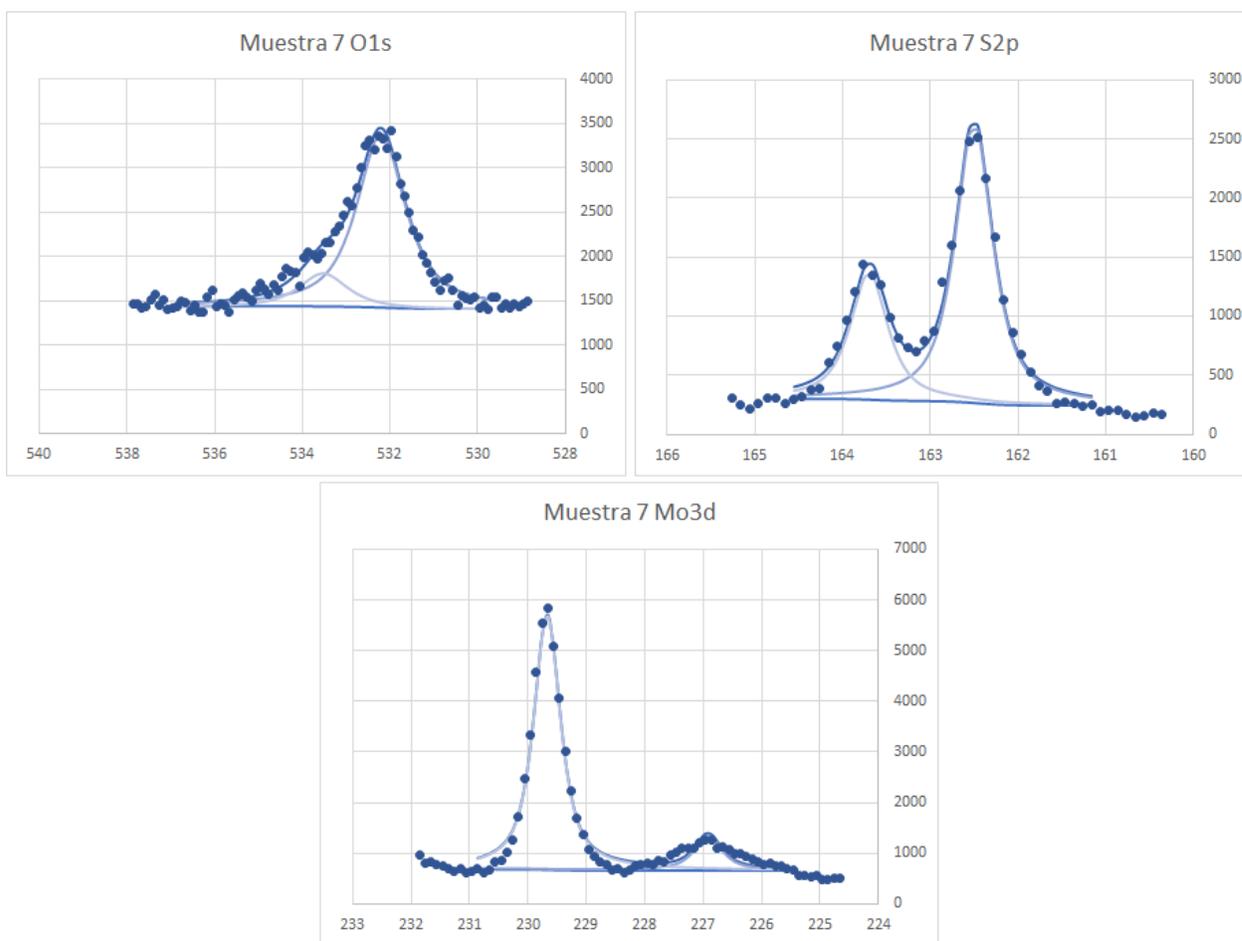


Gráfico 13 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 7

4.3.2.8 Muestra 8

Muestra 8						
Línea	Peak 1	FWHM -P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor
C1s	284,6	1,0148	15104,6488			
fuentes	contaminación					
O1s	532,241	1,04	6403,30952			
fuentes	sulfato					
S2p	162,571	0,54	3002,27714	163,761	0,54	1359,88857
fuentes	sulfuro II-			Elemental		
Ca2p	NO HAY					
fuentes						
Mo3d	226,811	0,61	260,838333	229,721	0,61	1971,83333
fuentes	Mo (IV)			Mo(VI)		

Tabla 11 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 8

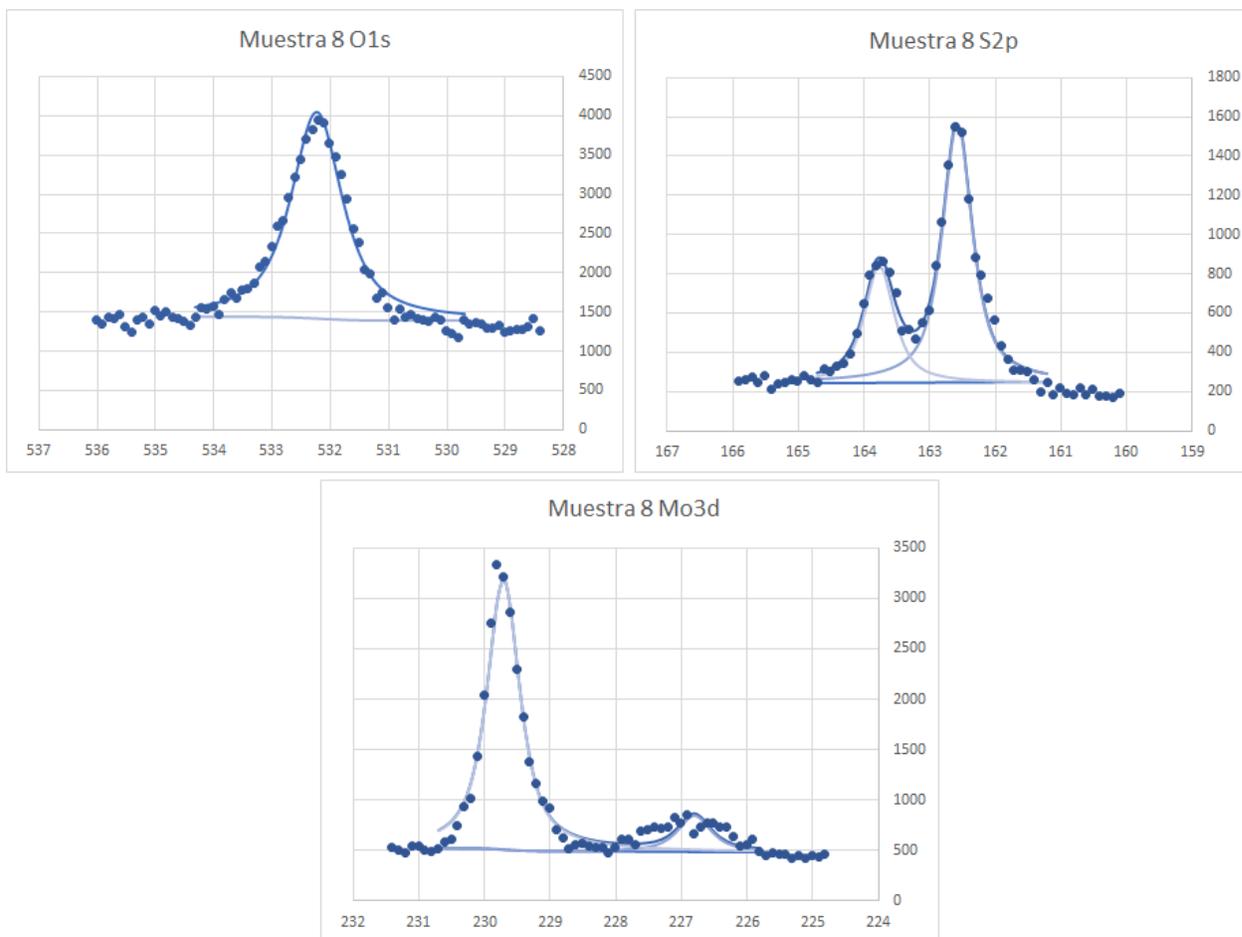


Gráfico 14 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 8

4.3.2.9 Muestra 9

Muestra 9						
Línea	Peak 1	FWHM - P1	ÁREA - P1 cor	Peak 2	FWHM - P2	ÁREA - P2 cor
C1s	284,6	0,96	15133,0927			
fuerate	contaminación					
O1s	532,28	1,1	6663,79683			
fuerate	sulfato					
S2p	162,58	0,582	2501,68571	163,79	0,582	1265,54571
fuerate	sulfuro II-			Elemental		
Ca2p	NO HAY					
fuerate						
Mo3d	226,83	0,538	193,614167	229,71	0,538	1647,89917
fuerate	Mo (IV)			Mo(VI)		

Tabla 12 Parámetros de ajuste de XPS para muestra 9

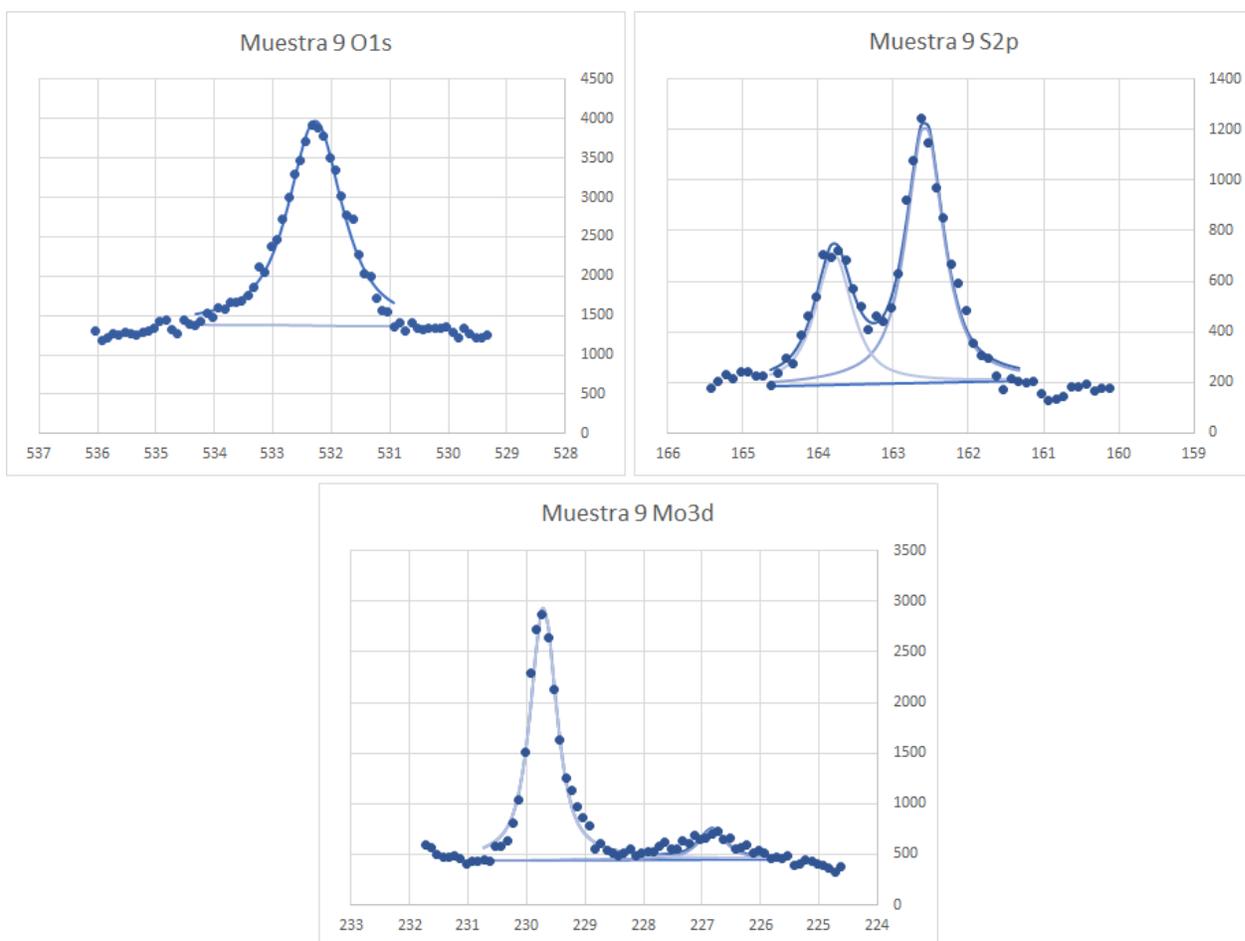
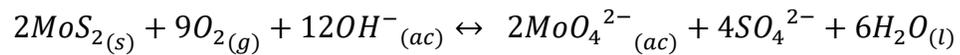


Gráfico 15 Espectro experimental y ajuste de XPS para muestra 9

La presencia de especies oxidadas en la superficie de la molibdenita se confirma mediante análisis químico utilizando la técnica XPS, se observan óxidos de molibdeno y además se observa la aparición de azufre elemental, esto es coincidente con cierta literatura que plantea una ecuación intermedia en el proceso oxidativo de molibdenita que afectaría al ion sulfuro, Wang (2020) estudia el efecto de la presencia del ion Ca^{2+} y Mg^{2+} flotar molibdenita a pH 8, es por esto que en este estudio se propone, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos la siguiente ecuación de oxidación para la molibdenita:



Esta sería concordante con las especies encontradas en el análisis químico superficial, y adecuadas a los resultados electroquímicos presentados de forma previa.

5. Conclusiones

Se concluye que al exponer la superficie de molibdenita a una solución que contiene iones Ca^{2+} , a un pH de 11,5 y en un medio aireado bajo condiciones de laboratorio, ocurren reacciones de oxidación superficiales. Estas reacciones, de acuerdo a los resultados obtenidos de la medición del potencial de circuito abierto, se desarrollan de forma preferente dentro de los 140 segundos posteriores a la exposición de la molibdenita a la solución.

En relación a los resultados de las voltametrías cíclicas se confirma la ocurrencia de reacciones de oxidación, asociándose preferentemente a la oxidación del molibdeno presente en la estructura de la molibdenita (bordes de la estructura cristalina), además los resultados indican baja disponibilidad de la especie oxidada para que ocurra la reacción inversa de reducción, por lo tanto, puede establecerse que la especie oxidada se asocia a otros elementos presentes en el entorno y deja de estar disponible.

En cuanto a los experimentos de análisis químico mediante XPS, los resultados del análisis a la muestra previa interacción con la solución confirman que se trata de un ejemplar de molibdenita de alta pureza.

Los resultados de XPS posteriores a la interacción con la solución indican la presencia de una serie de especies: molibdenita (MoS_2), molibdato (MO_4^{2+}), Ca como óxido e hidróxido, S asociado a molibdenita, en estado elemental y también como ion sulfato (SO_4^{2-}).

De esta forma, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, se propone la siguiente ecuación para describir la oxidación de molibdenita al ser expuesta a una solución que contiene iones Ca^{2+} en un medio aireado:



Como proyección de estudio a futuro se recomienda incluir paulatinamente mas variables, especies, agitación, para de recrear cada vez de forma más realista las condiciones de proceso a nivel industrial y así definir si el comportamiento de la molibdenita en solución es escalable a los resultados aquí obtenidos.

6. Bibliografía

- Amelunxen, P., Schmitz, C., Hill, L., Goodweiler, N., & Andres, J. (2019). Molybdenum. In R.C. Dunne, S. Komar Kawatra, & C.A. Young (Eds.), *SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook* (Vol. 2, pp. 1891–1916). Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME): Littleton, CO, USA.
- Bard, A. J., Stratmann, M., Macdonald, D. D., & Schmuki, P. (Eds.). (2007). *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 5: Electrochemical Engineering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Castro, S. (2018). Physico-chemical factors in flotation of Cu-Mo-Fe ores with seawater: A critical review. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54.
- Castro, S., Lopez-Valdivieso, A., Laskowski, J.S., Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability, *International Journal of Mineral Processing* (2016), doi: 10.1016/j.minpro.2016.01.003
- Chastain, J., & King Jr, R. C. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 40, 221.
- Compton, R. G.; Banks, C. E. *Understanding Voltammetry*, 2nd ed.; Imperial College Press: London, U.K., 2011.
- Craig, V. S. J., Ninham, B. W., & Pashley, R. M. (1993). Effect of electrolytes on bubble coalescence. *Nature*, 364(6435), 317-319.
- Dzingai, M., Manono, M., & Corin, K. (2020). Simulating the Effect of Water Recirculation on Flotation through Ion-Spiking: Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺. *Minerals*, 10, 1033. <https://doi.org/10.3390/min10111033>
- Elgrishi, N. (2017). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 94(7), 908-912.
- Fuerstenau, M. C., Jameson, G. J., & Yoon, R.-H. (2007). *Froth Flotation: A Century of Innovation (Part 5 Flotation Plant Practice)*. Society for Mining, Metallurgy & Exploration.
- Hu, Y., Sun, W., & Wang, D. (2009). *Electrochemical Flotation Separation of Sulphide Minerals*. Springer.

Jeldres, R. I., Forbes, L., & Cisternas, L. A. (2016). Effect of Seawater on Sulfide Ore Flotation: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(6), 369-384. DOI: 10.1080/08827508.2016.1218871

Kratos Analytical Ltd. (2009). *AXIS Ultra DLD Operating Manual*.

Laskowski, J., & Castro, S. (2015). Flotation in concentrated electrolyte solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 144, 50-55.

Li, W., Li, Y., Wei, Z., Xiao, Q., & Song, S. (2018). Fundamental studies of SHMP in reducing negative effects of divalent ions on molybdenite flotation. *Minerals*, 8(9), 404.

Li, Y., Lartey, C., Song, S., Li, Y., & Gerson, A. R. (2018a). The fundamental roles of monovalent and divalent cations with sulfates on molybdenite flotation in the absence of flotation reagents. *RSC advances*, 8(41), 23364-23371.

Lu, Z., Ralston, J., & Liu, Q. (2019). Face or Edge? Control of molybdenite surface interactions with divalent cations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(1), 372-381.

Lucay, F., Cisternas, L., Gálvez, E., & Lopez-Valdivieso, A. (2015). Study of the natural floatability of molybdenite fines in saline solutions and effect of gypsum precipitation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 32, 203-208. <https://doi.org/10.1007/bf03402476>.

Ministerio de Minería de Chile. (2021). Informe Mercado Minerales. Recuperado de <https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Informe%20Mercado%20Minerales.pdf>

Solartron Analytical. (1999). *SI1287 Electrochemical Interface User Guide*.

Tabares, J., Ortega, I., Reyes Bahena, J. L., López, A., Valdez-Pérez, D., & Lopez-Valdivieso, A. (2006). Surface properties and floatability of molybdenite.

Tan, S. M., Ambrosi, A., Sofer, Z., Huber, Š., Sedmidubský, D., & Pumera, M. (2015). Pristine basal-and edge-plane-oriented molybdenite MoS₂ exhibiting highly anisotropic properties. *Chemistry–A European Journal*, 21(19), 7170-7178.

U.S. Geological Survey. (2023). Mineral commodity summaries 2023. U.S. Geological Survey.

Wang, J., Xie, L., Lu, Q., Wang, X., Wang, J., & Zeng, H. (2020). Electrochemical investigation of the interactions of organic and inorganic depressants on basal and edge planes of molybdenite. *Journal of colloid and interface science*, 570, 350-361.

Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2020). *An introduction to surface analysis by XPS and AES* (2nd ed.). Wiley.

Wills, B. A., & Napier-Munn, T. (2005). *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery* (Seventh Edition). Elsevier.

Zanin, M., Lambert, H., & du Plessis, C.A. (2019). Lime use and functionality in sulphide mineral flotation: A review. *Minerals Engineering*, 143, 105922. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105922>

Zoski, C.G. (2006). *Handbook of Electrochemistry*.

7. Anexo

Se presentan a continuación los espectros C1s de cada muestra, utilizados como referencia y corregidos a 284,6 eV.

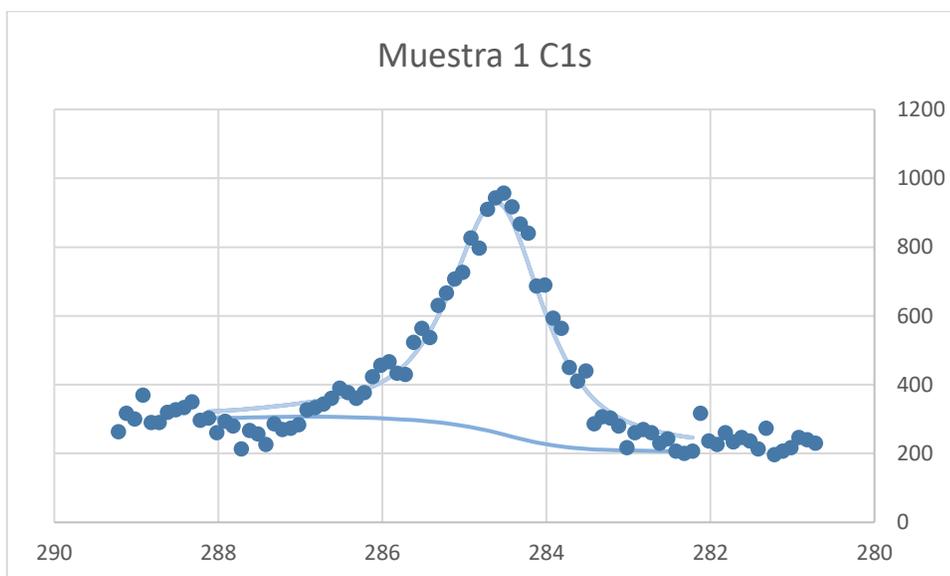


Gráfico 16 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 1

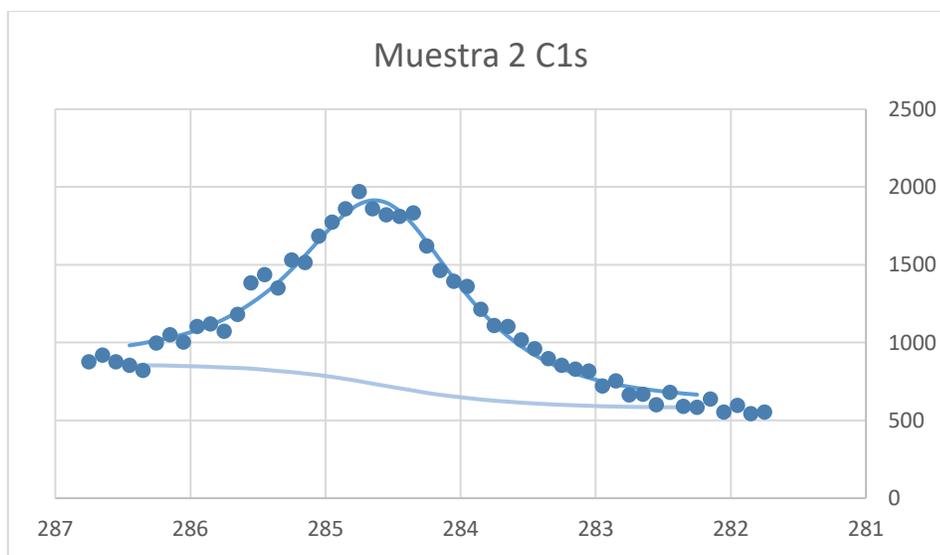


Gráfico 17 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 2

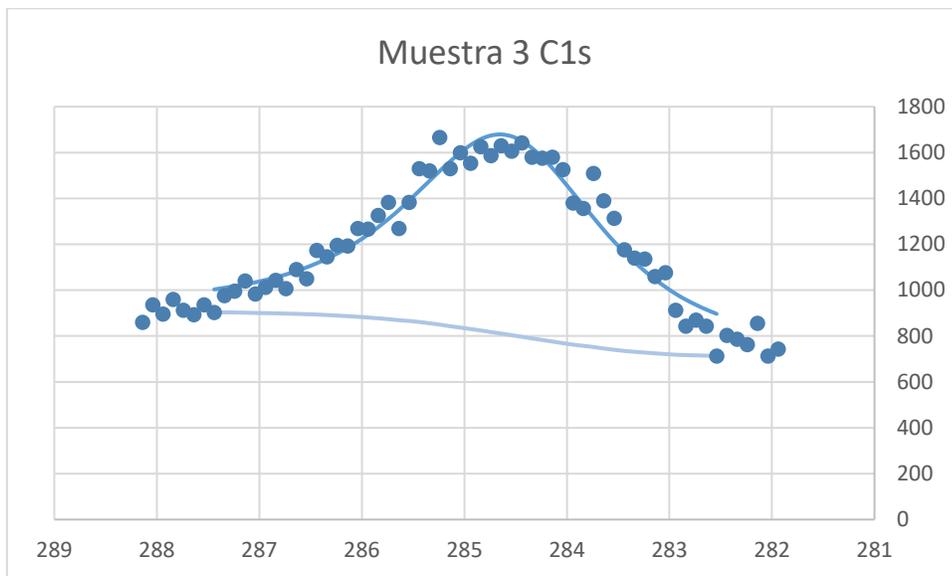


Gráfico 18 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 3

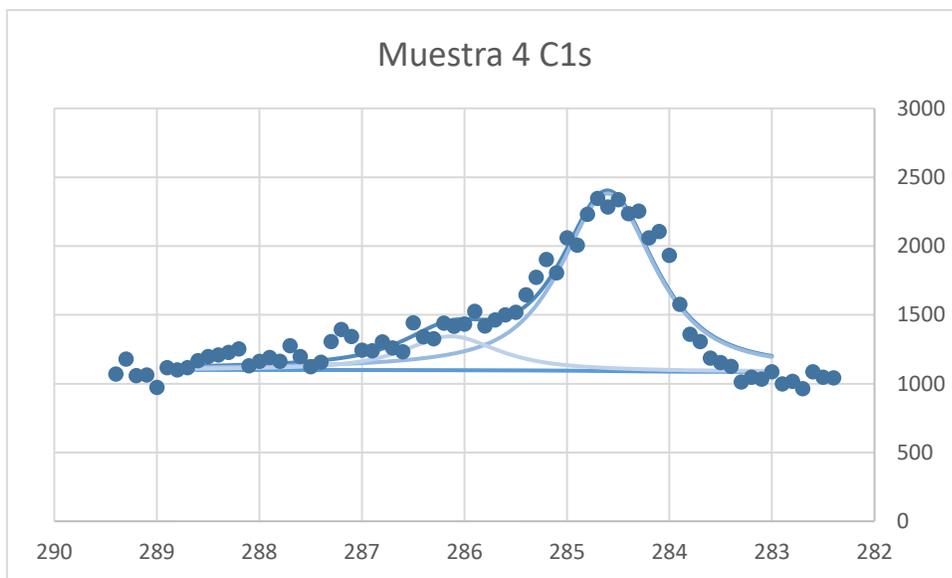


Gráfico 19 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 4

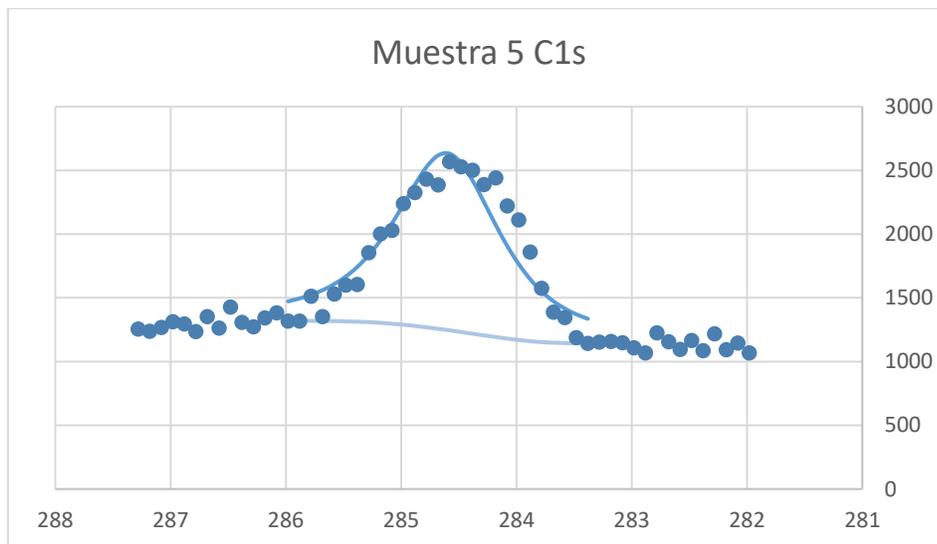


Gráfico 20 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 5

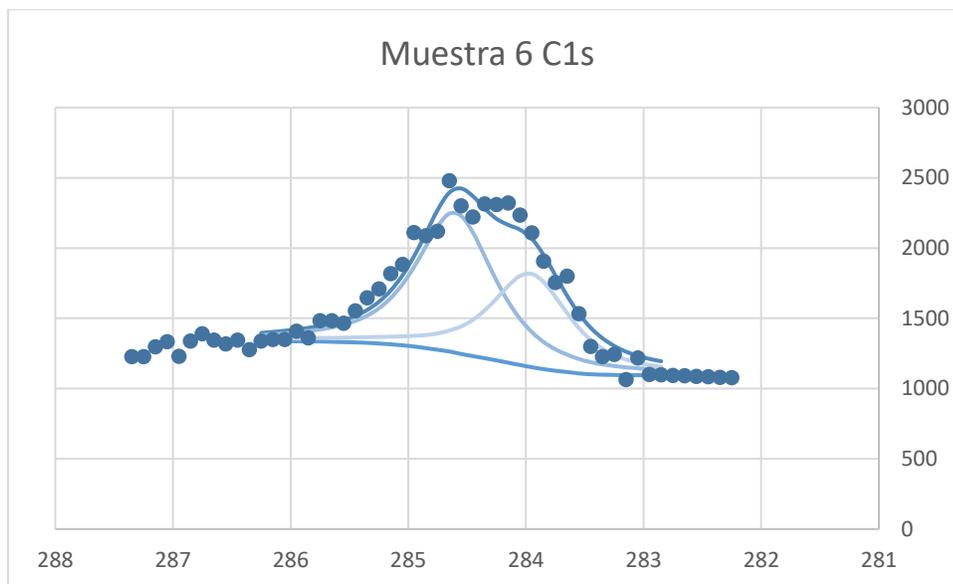


Gráfico 21 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 6

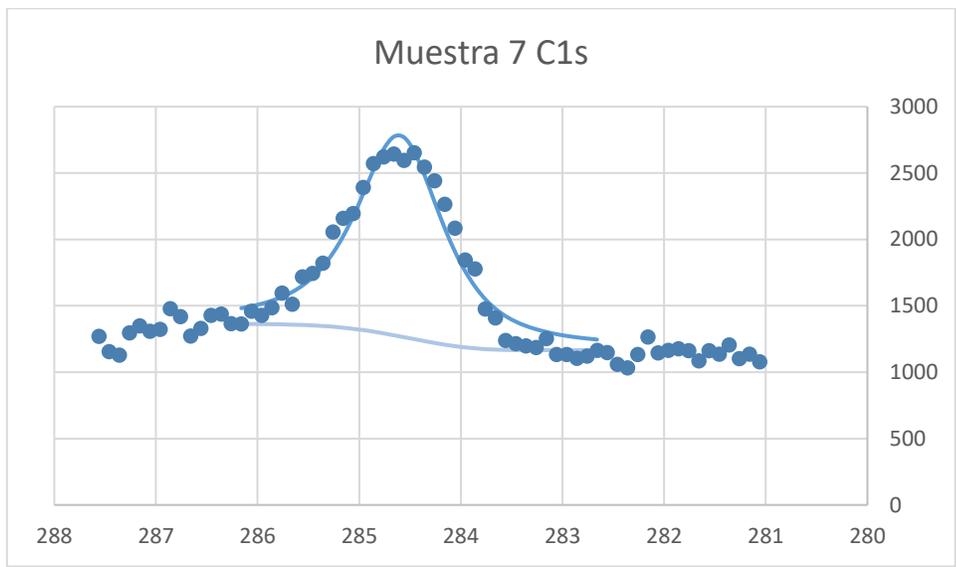


Gráfico 22 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 7

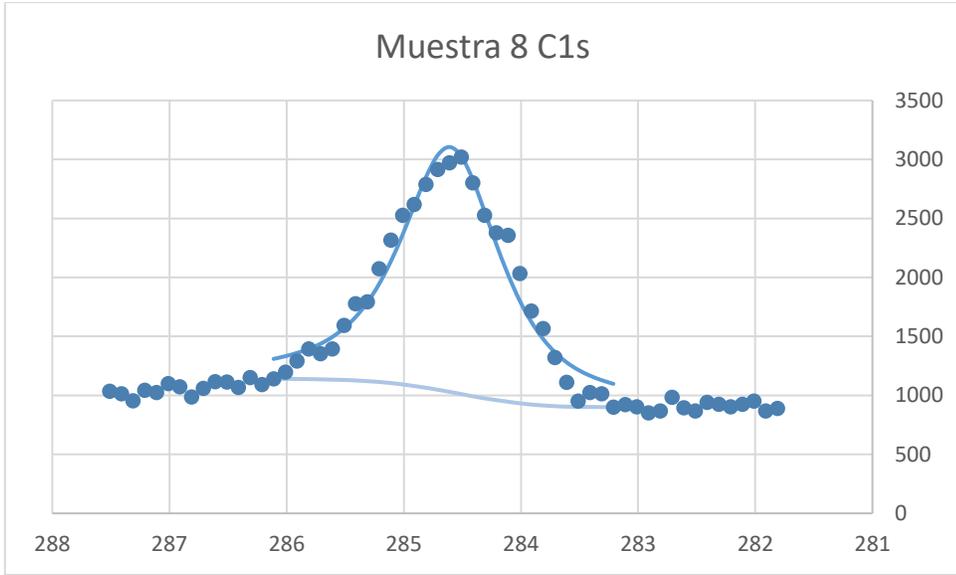


Gráfico 23 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 8

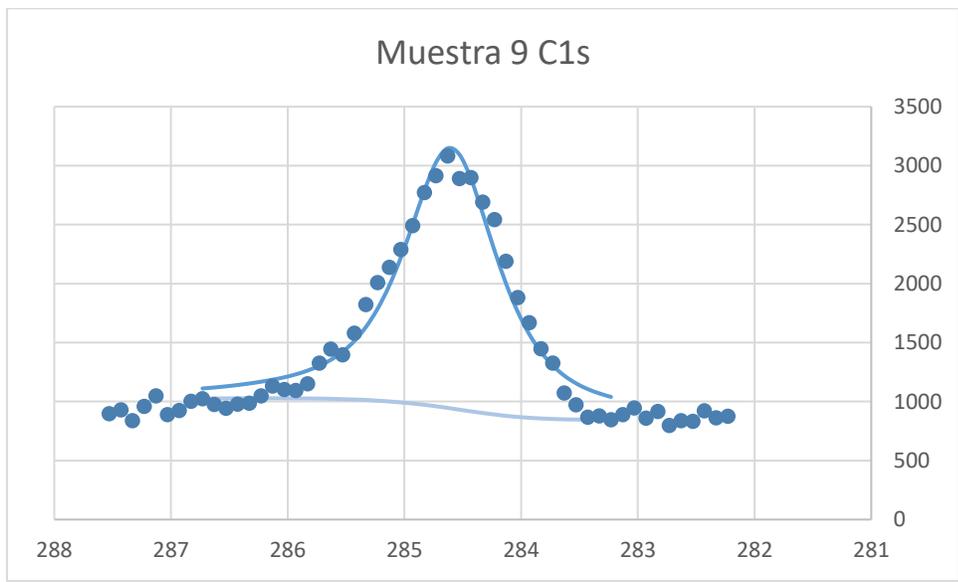


Gráfico 24 Espectro experimental y ajuste de XPS para referencia, muestra 9