



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

IMPACTO DEL PROTOCOLO DE PREPARACIÓN DE MUESTRA EN RESULTADOS
DE ESPECIACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE
FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN MINERÍA

RODRIGO ALEXIS LADRÓN DE GUEVARA MARTÍNEZ

PROFESOR GUÍA:
GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FERNANDO VALENZUELA LOZANO
ÁLVARO VIDELA LEIVA
MARCOS FLORES CARRASCO
TOMÁS VARGAS VALERO

SANTIAGO DE CHILE

2024

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO

DE: Magíster en Minería

POR: Rodrigo Alexis Ladrón de Guevara Martínez

FECHA: 2024

PROFESOR GUÍA: Gonzalo Montes Atenas

La comprensión integral de un proceso que se basa en la modificación de las propiedades superficiales de los minerales, como la flotación de minerales, depende de una correcta caracterización de la superficie de los minerales involucrados. Actualmente, las técnicas utilizadas para este fin tienen una penetración en la partícula de aproximadamente 1 μm . Esto destaca la oportunidad de emplear técnicas más sensibles a la superficie externa de las partículas, entre las que sobresale la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) por su versatilidad y facilidad de implementación. Sin embargo, debido a la novedad de esta técnica, no existe un protocolo estándar de preparación de muestras que garantice que la superficie más externa de los minerales no sea alterada posterior a la toma de muestras.

El objetivo de este trabajo es evaluar cuantitativamente el impacto del protocolo de preparación de muestra sobre los resultados de especiación química vía XPS. Para ello, se realizaron experimentos a escala de laboratorio utilizando dos muestras minerales de calcopirita y pirita, exponiéndolas al protocolo habitual de preparación de muestras (caso 1) y a un protocolo de preparación de muestras bajo ambiente nitrogenado (caso 2).

Luego de los procedimientos en calcopirita, se encontró una razón especies minerales/oxidadas de cobre elemental de 1:0.33 y 1:0.16 para los casos 1 y 2, respectivamente. Asimismo, se encontró un comportamiento consistente para la razón de minerales/óxidos de hierro elemental (1:3.60 y 1:3.50 para los casos 1 y 2, respectivamente) y de azufre elemental (1:0.25 y 1:0.12 para los casos 1 y 2, respectivamente). Esto indica un mayor grado de oxidación utilizando un secado de muestra convencional mediante hornos de secado de muestra.

El comportamiento de la pirita muestra una tendencia distinta. Se obtiene una razón de minerales/óxidos de hierro de 1:1.27 y 1:1.38 para los casos 1 y 2, respectivamente. Esto se condice con la razón de minerales/óxidos de azufre de 1:0.11 y 1:0.15 para los casos 1 y 2, respectivamente.

La alta sensibilidad de esta técnica hace necesaria una planificación minuciosa del protocolo de preparación de muestra, que tome en consideración los minerales involucrados y sus comportamientos particulares, con el fin de evitar la alteración de sus superficies luego de la toma de muestra.

Μηκέθ' ὅλως περὶ τοῦ οἷόν τινα εἶναι τὸν ἀγαθὸν ἄνδρα διαλέγεσθαι, ἀλλὰ εἶναι τοιοῦτον [No discutas más de cómo debería ser un buen hombre. Se uno.]

Marcus Aurelius, Τὰ εἰς ἑαυτὸν [Meditaciones], 10, 16.

Agradecimientos

A mis padres, por su apoyo incondicional durante mi formación y la ejecución de este trabajo. Por estar siempre presentes para ayudarme cuando lo necesito. En particular a mi madre, por haberme inculcado los valores fundamentales que me hacen ser como soy hoy en día.

A Álvaro Huerta, agradezco cada segundo que he podido compartir contigo, tu forma de ser me inspira a ser la mejor versión de mí mismo. Admiro tu visión y aspiraciones, tanto personales como profesionales, tu forma de ser y por sobre todo la bella forma en que se expresa esa naturaleza amable que te caracteriza. Te amo profundamente.

Al profesor Gonzalo Montes Atenas, por ayudarme en el momento en que más lo necesitaba. Mantengo mi visión de que es una de las personas más importantes de mi vida y no estaría donde estoy sin su ayuda a lo largo de los años. Su visión sobre la ciencia es sin duda fuente de inspiración para mis planes futuros.

A Álvaro Videla y su equipo de investigación por apoyarme en la ejecución de los experimentos de este trabajo.

A Margarita Cancino, por haberme apoyado durante mi formación al compartirme su curiosidad por la vida. Recuerdo con mucho cariño nuestras conversaciones de sobremesa sobre ciencia y filosofía.

A mis grandes amistades, valoro mucho el aporte que han hecho en mi vida, definitivamente he aprendido mucho de todas y todos. En particular, agradezco a Mauricio Masías, Ignacio Cereceda e Ignacio Bertolotto, por haberse hecho presentes en los tiempos más difíciles, ya sea con las conversaciones más profundas o las más inverosímiles, todas me han ayudado de alguna u otra forma.

A Nancy Palma y René Huerta, por acogerme con amabilidad y cariño. Su apoyo emocional ha sido fundamental en este camino.

A todos los que alguna vez fueron parte de mi vida y ya no lo son. Mis disculpas si muchas veces no tuve la inteligencia suficiente para hacer las cosas de la forma más madura posible. Agradezco haber tenido todas esas experiencias, tanto las buenas como las malas, ya que de todas he podido aprender o reforzar valores fundamentales que me guían hacia una vida más plena y feliz.

Tabla de Contenido

1.	Introducción	1
1.1.	Hipótesis	4
1.2.	Objetivo general	4
1.3.	Objetivos específicos	4
1.4.	Alcances	4
2.	Revisión de la literatura	5
2.1.	Procesamiento de minerales.....	5
2.1.1.	Fundamentos.....	5
2.2.	Superficies de minerales.....	7
2.3.	Técnicas de análisis	8
2.3.1.	Microscopía de barrido electrónica automatizada	8
2.3.2.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	9
2.3.3.	Técnicas superficiales alternativas	15
3.	Materiales y métodos.....	16
3.1.	Estudio del estado del arte de especies superficiales en la literatura 16	
3.2.	Etapa experimental.....	16
3.2.1.	Materiales	16
3.2.2.	Pruebas de laboratorio	17
4.	Resultados y discusión	20
4.1.	Estudio del estado del arte de especies superficiales en la literatura 20	
4.2.	Pruebas de laboratorio	23
4.2.1.	Caracterización de muestras minerales	23
4.2.2.	Resultados de XPS	25
5.	Conclusiones	53
6.	Bibliografía	55
	Anexos.....	63
	Anexo A: Condiciones especiales de experimentos	63
	Anexo B: Gráficos de ajustes de <i>peak</i> para casos 1 y 2 de pirita	65

Anexo C: Gráficos de ajustes de <i>peak</i> para casos 1 y 2 de calcopirita	70
Anexo D: Cálculos de análisis de especiación química	76

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de modelo de especies generadas por procesos oxidativos sobre la superficie de calcopirita [9].....	7
Figura 2: Resultados de QEMSCAN. (a) Mapa de campo de partículas. (b) asociación de minerales [11].....	8
Figura 3: Espectro resultante de técnica XPS [16].	10
Figura 4: Modelamiento por asignación de peaks sintéticos de señal C 1s [15].	11
Figura 5: División de multipletes de Mn 3s [19].....	13
Figura 6: Espectro Fe 2p de α -Fe ₂ O ₃ (a), γ -Fe ₂ O ₃ (b), α -FeOOH (c) y γ -FeOOH (d) con presencia de división de multipletes [20].....	14
Figura 7: Esquema comparativo entre XPS, ToF-SIMS y AES en función de profundidad de análisis y área de análisis (adaptado y traducido de [14])...15	15
Figura 8: Muestras minerales. (A) Calcopirita, (B) Pirita.	16
Figura 9: Resultados de microscopía óptica de muestra de pirita (zoom x50).	23
Figura 10: Resultados de microscopía óptica de muestra de calcopirita (zoom x50).	24
Figura 11: Espectro amplio de pirita (sin tratamientos).	25
Figura 12: Espectro de alta resolución S 2p de muestra Pirita (sin tratamiento).	26
Figura 13: Espectro de alta resolución Fe 2p _{3/2} de muestra Pirita (sin tratamiento).	27
Figura 14: Espectro de alta resolución de O 1s de muestra pirita (sin tratamiento).	28
Figura 15: Espectro amplio de pirita. (A) Caso 1, (B) Caso 2.....	30
Figura 16: Espectro de alta resolución de señal S 2p comparativa entre todos los casos (pirita).....	32
Figura 17: Espectro de alta resolución de señal Fe 2p _{3/2} comparativa entre todos los casos (pirita).	33
Figura 18: Espectro de alta resolución de señal O 1s comparativa entre todos los casos (pirita).....	34
Figura 19: Espectro amplio de muestra calcopirita.	39
Figura 20: Espectro amplio de calcopirita. (A) Caso 1, (B) Caso 2.....	40

Figura 21: Espectro de alta resolución de señal Fe 2p _{3/2} comparativa entre todos los casos (calcopirita).....	41
Figura 22: Espectro de alta resolución de señal Cu 2p _{3/2} comparativa entre todos los casos (calcopirita).....	42
Figura 23: Espectro de alta resolución de señal S 2p comparativa entre todos los casos (calcopirita).....	43
Figura 24: Espectro de alta resolución de señal O 1s comparativa entre todos los casos (calcopirita).....	44
Figura 25: Espectro de alta resolución de O 1s de muestra calcopirita (sin tratamiento).	45
Figura 26: Espectro de alta resolución de Cu 2p _{3/2} de muestra calcopirita (sin tratamiento).	46
Figura 27: Espectro de alta resolución de Fe 2p _{3/2} de muestra calcopirita (sin tratamiento).	47
Figura 28: Espectro de alta resolución de S 2p de muestra calcopirita (sin tratamiento).	48
Figura 29: Espectro de alta resolución de O 1s muestra pirita - Caso 1.....	65
Figura 30: Espectro de alta resolución de O 1s muestra pirita - Caso 2.....	65
Figura 31: Espectro de alta resolución de Fe 2p _{3/2} muestra pirita - Caso 1.	66
Figura 32: Espectro de alta resolución de Fe 2p _{3/2} muestra pirita - Caso 2.	66
Figura 33: Espectro de alta resolución de S 2p muestra pirita - Caso 1.....	67
Figura 34: Espectro de alta resolución de S 2p muestra pirita - Caso 2.....	67
Figura 35: Espectro de alta resolución de C 1s muestra pirita - Base.....	68
Figura 36: Espectro de alta resolución de C 1s muestra pirita - Caso 1.....	68
Figura 37: Espectro de alta resolución de C 1s muestra pirita - Caso 2.....	69
Figura 38: Espectro de alta resolución de O 1s muestra calcopirita - Caso 1.	70
Figura 39: Espectro de alta resolución de O 1s muestra calcopirita - Caso 2.	70
Figura 40: Espectro de alta resolución de Fe 2p _{3/2} muestra calcopirita - Caso 1.	71
Figura 41: Espectro de alta resolución de Fe 2p _{3/2} muestra calcopirita - Caso 2.	71
Figura 42: Espectro de alta resolución de Cu 2p _{3/2} muestra calcopirita - Caso 1.	72
Figura 43: Espectro de alta resolución de Cu 2p _{3/2} muestra calcopirita - Caso 2.	72
Figura 44: Espectro de alta resolución de S 2p muestra calcopirita - Caso 1.	73

Figura 45: Espectro de alta resolución de S 2p muestra calcopirita - Caso 2.	73
Figura 46: Espectro de alta resolución de C 1s muestra calcopirita - Base...	74
Figura 47: Espectro de alta resolución de C 1s muestra calcopirita - Caso 1.	74
Figura 48: Espectro de alta resolución de C 1s muestra calcopirita - Caso 2.	75

Índice de Tablas

Tabla 1: Ejemplo de resultados de estudio de especies superficiales en la literatura.	16
Tabla 2: Composición química de agua de proceso sintética (adaptado de [32]).	18
Tabla 3: Detalle de tiempo de análisis para espectros de alta resolución.	19
Tabla 4: Resultados del estudio de especies formadas en la superficie de pirita. (n.r.: no reportado, TA: temperatura ambiente)	20
Tabla 5: Resultados del estudio de especies formadas en la superficie de calcopirita. (n.r.: no reportado, TA: temperatura ambiente)	21
Tabla 6: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de pirita (sin tratamiento).	29
Tabla 7: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de pirita (Caso 1 – Secado en horno).	35
Tabla 8: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de pirita (Caso 2 - Secado en ambiente nitrogenado).	36
Tabla 9: Resumen de resultados comparativos entre base, caso 1 y caso 2 (pirita).	37
Tabla 10: Resultados de razón óxido/mineral por elemento (pirita).	38
Tabla 11: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de calcopirita (sin tratamiento).	49
Tabla 12: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de calcopirita (Caso 1 - Secado en horno).	50
Tabla 13: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de calcopirita (Caso 2 - Secado en ambiente con N ₂).	51
Tabla 14: Resumen de resultados comparativos entre base, caso 1 y caso 2 (calcopirita).	52
Tabla 15: Resultados de razón óxido/mineral por elemento (calcopirita).	52
Tabla 16: Condiciones específicas por experimento - pirita.	63
Tabla 17: Condiciones específicas por experimento - calcopirita.	64
Tabla 18: Resultado ejemplo de análisis de especiación.	76

1. Introducción

La separación selectiva de minerales es una etapa crucial en la cadena de valor minero, ya que permite aislar especies de alto valor económico de aquellas con menor valor relativo. Independientemente del método empleado, todos los procesos de separación selectiva comparten un principio fundamental: aprovechar las diferencias en las propiedades físicas y/o químicas de los minerales involucrados para segregarlos.

Algunas de estas diferencias pueden ser "volumétricas", como las diferencias de densidad entre especies, aprovechada por el proceso de separación gravitacional. Otras diferencias pueden ser "superficiales", como la variación en la hidrofobicidad entre especies, fundamental para la flotación de minerales. Estas diferencias superficiales son especialmente relevantes en la minería, ya que la flotación de minerales es el método de concentración más comúnmente utilizado en la industria. Por lo tanto, caracterizar la superficie de los minerales involucrados es fundamental para una comprensión integral de este proceso.

Históricamente, se han definido dos grandes enfoques para identificar la superficie de los sólidos. Por un lado, la rama derivada de los estudios de Helmholtz en la década de 1850 modela la superficie de un sólido como la interfaz inmediata con el medio, lo que llevó a importantes avances en electroquímica y sigue siendo utilizado por algunas técnicas de análisis, como la voltametría cíclica. Por otro lado, la significativa contribución de Van der Waals y Bakker en 1928 revolucionó la teoría de superficies al tratarlas como una capa finita de espesor uniforme, enfoque que fue desarrollado posteriormente por Guggenheim en 1939. En el contexto minero, considerar una superficie como una capa finita con un cierto espesor se alinea bien con las capacidades de las técnicas de análisis empleadas para caracterizar las diferencias físicas y/o químicas de las superficies de minerales, ya que estas técnicas inevitablemente miden un *volumen* dentro de la partícula.

Técnicas de análisis superficiales ampliamente utilizadas en minería, como el Análisis de Liberación Mineral (MLA, por sus siglas en inglés) o Evaluación Cuantitativa de Minerales mediante Microscopía Electrónica de Barrido (QEMSCAN, por sus siglas en inglés), se basan en el uso de Microscopía Electrónica de Barrido automatizada acoplada con Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de energía. Estas técnicas, dependiendo de la densidad del material bajo investigación, tienen un nivel de penetración de aproximadamente 1 μm . En consecuencia, no permiten la observación de óxidos superficiales, especies hidroxilos, oxi-hidróxidos, adsorción de

colectores, adsorción de iones, activación mineral y otras reacciones superficiales que ocurren en los procesos a los que son sometidos, ya que estos procesos ocurren dentro de las capas atómicas iniciales del sólido (decenas de nm).

Muchos de los fenómenos de oxidación y modificación superficial mencionados también ocurren durante el procesamiento de los minerales. Las técnicas mencionadas anteriormente pueden proveer información de la composición general de las partículas y otras características físicas y/o químicas, pero pueden entregar poca o nula información sobre cómo son alteradas por los procesos en las capas iniciales del sólido.

Numerosas técnicas están disponibles para abordar las limitaciones mencionadas. Estas incluyen Espectroscopía de Electrones Auger (AES¹), Microscopía de Barrido Auger (SAM¹), Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED¹), Difracción de Electrones de Alta Energía por Reflexión (RHEED¹), Espectroscopía de Electrones Polarizados en Espín (SPE¹), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS/ESCA¹), Espectroscopía de Fotoelectrones Ultravioleta (UPS¹), Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS¹), Espectrometría de Dispersión de Iones de Baja Energía (LEIS¹), Estructura Fina de Absorción de Rayos X Extendida de Emisión Auger (AEXAFS¹), Microscopía de Túnel de Escaneo (STM¹), y Espectroscopía de Emisión Óptica de Descarga Lumínica (GDOES¹).

En este contexto, la técnica de XPS emerge como candidata prometedora, debido a que ofrece una mayor sensibilidad superficial (penetración en la muestra menor a 10 nm), con una gran versatilidad y facilidad de implementación y ejecución. Muy notablemente, esta técnica puede proveer información sobre el estado de oxidación de las especies en la muestra, lo que permite inferir y conectar los resultados de análisis con el comportamiento de los procesos que han alterado las muestras.

Aunque el análisis de XPS es prometedor, no puede considerarse perfecto ni el único método para proporcionar toda la información necesaria para caracterizar partículas y entender cómo son alteradas por los procesos a los que están sometidas. Existen limitaciones, restricciones y condiciones que deben estudiarse por separado y rigurosamente.

¹ Por sus siglas en inglés.

Algunos de los problemas principales que requieren un análisis exhaustivo incluyen:

1. Representatividad estadística de la muestra: La técnica de XPS emplea pequeñas cantidades de muestra (unos pocos gramos) en un área de medición muy estrecha, lo que puede introducir sesgos basados en la representatividad de la muestra.
2. Búsqueda de buenas referencias: Como en cualquier otro análisis espectroscópico, la cantidad de una especie determinada en la muestra se correlaciona con el número de cuentas durante un cierto período de tiempo de análisis. Por lo tanto, la clave radica en identificar referencias buenas y bien definidas a partir de las cuales se pueda extraer información concluyente.
3. Modificación de la superficie de las muestras expuestas a condiciones de vacío ultra alto (UHV por sus siglas en inglés): Esta preocupación se aplica a cualquier técnica que utilice UHV (presiones por debajo de 10^{-8} Torr), pero es particularmente pertinente para técnicas como el XPS que son altamente sensibles a la superficie. La exposición prolongada de las muestras al UHV puede alterar la interpretación de los resultados debido a la contaminación por hidrocarburos y otras especies.
4. Efecto de la temperatura: Aunque no es especialmente relevante para las mediciones de la superficie de minerales, la temperatura puede afectar la interpretación de los espectros de XPS resultantes, especialmente cuando se combina con la exposición a largo plazo al UHV para minerales susceptibles a la descomposición térmica a temperaturas relativamente bajas.
5. Preparación de muestras: El análisis de XPS mide una superficie sólida que es altamente sensible a las estrategias de preparación de muestras. Este aspecto será abordado en este trabajo.

Dado que la técnica de XPS realiza un análisis elemental de las primeras capas atómicas en una superficie, el análisis es sensible a cualquier transformación o modificación que la muestra pueda experimentar entre la toma de la muestra y el análisis experimental. Si bien, este comportamiento parece evidente, no todos los estudios que utilizan esta técnica lo tienen en consideración en sus metodologías. Por lo que es necesario discutir esta posible fuente de sesgo en los datos obtenidos por esta técnica.

1.1. Hipótesis

El protocolo de preparación de muestra de minerales altera la especiación química de su superficie más externa, esto es detectable a través de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

El protocolo de preparación de muestra de minerales provenientes de sistemas sólido-líquido es un estándar que involucra la toma de muestra, su filtración, secado y eventual almacenamiento. Dicho protocolo afecta la química superficial de minerales, especialmente aquellos sulfurados, debido a su inestabilidad termodinámica, lo cual impacta en su reactividad, incluso generando especies no estequiométricas. Esta reactividad puede ser evaluada utilizando técnicas sensibles que permiten caracterizar la capa superficial extrema de materiales sólidos, como lo es la técnica XPS.

1.2. Objetivo general

Evaluar cuantitativamente el impacto del protocolo de preparación de muestra sobre los resultados de especiación química vía espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Se consideraron pirita y calcopirita dada su relevancia para la industria minera de Chile.

1.3. Objetivos específicos

1. Analizar el estado del arte de la especiación química superficial de pirita y calcopirita en diferentes condiciones experimentales (benchmarking).
2. Diseñar experimentos a escala de laboratorio que consideren el exponer a especies minerales (pirita y calcopirita) a diferentes condiciones experimentales para luego ser sometidas a análisis XPS.
3. Analizar los resultados de XPS comparando y cuantificando las diferencias obtenidas para líneas espectrales relevantes entre distintas condiciones experimentales.

1.4. Alcances

El estudio se centra en el contexto de minerales metálicos, en particular, en la pirita y calcopirita debido a su relevancia para la minería chilena de cobre. Se utilizaron muestras masivas y no reducidas en tamaño.

Se analizaron los espectros XPS de alta resolución de cobre, hierro, azufre, oxígeno y carbono de las muestras con ajuste de *peaks* sintéticos usando referencias de otros estudios con los mismos minerales.

No se incorpora ningún análisis formal electroquímico (voltametrías cíclicas y lineales, cronoamperometría, entre otras) con asignación clásica de *peaks*. Tampoco se incorporan estudios de impedancia espectroscópica.

2. Revisión de la literatura

2.1. Procesamiento de minerales

2.1.1. Fundamentos

Los minerales provenientes directamente de la mina o “*run-of-mine*” en general consisten en una mezcla de especies de alto valor económico y ganga, de bajo valor económico. El procesamiento de minerales tiene los objetivos tanto de preparar mecánicamente los minerales como separarlos de forma selectiva. Esto genera una porción enriquecida con mineral de interés, denominada *concentrado*, y una porción de descarte, denominada *relave*, que contiene predominantemente la ganga [1].

El procesamiento de minerales consta de dos operaciones fundamentales: la *liberación* de minerales valiosos de la ganga que lo acompaña, y la separación de esas especies valiosas de la ganga mediante una operación conocida como *concentración*.

La liberación de minerales de la ganga que lo acompaña se logra a través de la *conminución*, esto involucra procesos de chancado y, de ser necesario, molienda. Durante la conminución, existe una tendencia natural hacia la liberación, ya que partículas de menor tamaño pueden llegar a contener un solo mineral [2]. Una forma de cuantificar la liberación es a través del grado de liberación, que representa numéricamente la proporción entre partículas liberadas y no liberadas para una cierta especie. Este índice se puede calcular a partir de resultados de estudios de microscopía óptica en muestras minerales, sin embargo, el uso de técnicas de análisis mineralógicas automatizadas han mostrado un incremento sostenido en popularidad. Entre ellas, *Mineral Liberation Assessment* (MLA) y QEMSCAN son ampliamente utilizadas en la actualidad [3].

Por otro lado, la separación selectiva se logra a través de procesos que se aprovechan de las diferencias físicas y/o químicas que tienen las especies minerales presentes en la alimentación. Estas diferencias pueden variar desde el color, emisión de radiación, conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, gravedad específica, hidrofobicidad, entre otras.

Los métodos físicos más importantes para esta separación selectiva recopilados por Wills y Napier-Munn [3]:

1. Separación basada en propiedades ópticas u otras: Se utiliza un proceso llamado *sorting*, que históricamente se había realizado a mano hasta el desarrollo de herramientas automatizadas.
2. Separación basada en diferencias de densidad entre los minerales: Concentración Gravitacional. Esta tecnología se aprovecha de las diferencias de movimiento de partículas minerales en agua debido a sus diferencias en propiedades hidráulicas. En algunos casos, se puede utilizar separación en medios densos, en donde se sitúan partículas en un fluido de alta densidad de tal forma que las partículas más densas que el fluido se hundan y las menos densas floten.
3. Separación basada en las propiedades magnéticas: Separadores magnéticos de baja y alta intensidad se pueden utilizar para separar minerales ferromagnéticos y paramagnéticos de su ganga, respectivamente.
4. Separación basada en propiedades de conductividad eléctrica: Separación de alta tensión. Este proceso se utiliza para separar materiales conductores de no conductores. Si bien en teoría podría utilizarse para separar cualquier par de minerales, para una correcta aplicación de esta técnica se debe controlar la humedad del ambiente y del mineral. Sus desafíos técnicos hacen que este método de separación posea una baja capacidad de procesamiento.
5. Separación basada en diferencias en propiedades superficiales de los minerales: Flotación de minerales. Uno de los métodos de concentración más importantes, se ve afectado por la capacidad de adherencia entre las partículas de minerales a burbujas de aire en una pulpa agitada. Este proceso posee una gran versatilidad debido a la relativa facilidad con la que la pulpa puede ser "aclimatada" mediante varios reactivos, algunos de estos pueden hasta modificar la capacidad de ciertos minerales para adherirse o no a burbujas.

A pesar del carácter fundamental que tiene la liberación para los procesos de separación, esta variable no ha podido ser implementada en el modelamiento de ciertos procesos sin introducir una gran fuente de sesgo o error. De forma notable, al utilizar esta variable en modelos de predicción para Flotación de minerales, estudios han encontrado que esta variable puede proveer hasta un 600% de error [4].

2.2. Superficies de minerales

El término "superficie", ya sea de minerales, u otras especies sólidas o líquidas ha sido históricamente difícil de definir, ya que estas pueden ser entendidas y tratadas como la interfaz directa entre dos especies, de acuerdo con los estudios de Gibbs [5], o pueden tratarse como una capa de pequeño espesor finito y uniforme [6, 7]. Ambas formas de modelar las superficies dependen ampliamente de la técnica utilizada para medir la interfaz.

Por ejemplo, técnicas como voltametría cíclica u otras asociadas a la electroquímica pueden ser interpretadas a través del entendimiento de la capa doble eléctrica propuesta por Helmholtz [8]. Sin embargo, cuando se utilizan técnicas de análisis que poseen un nivel de penetración en la muestra, los resultados se pueden interpretar de mejor forma al entender la superficie como una capa.

Adicionalmente, considerar las superficies de minerales como una capa con un cierto espesor también tiene una ventaja particular, ya que distintos minerales generan productos químicos adherentes en la superficie cuando interactúan con los medios que los rodean, modificando a su vez lo que podría ser considerado como "superficie". Este comportamiento depende tanto de la composición química del mineral como la del medio en el cual está expuesto, tal como se puede observar de forma esquemática en la Figura 1.

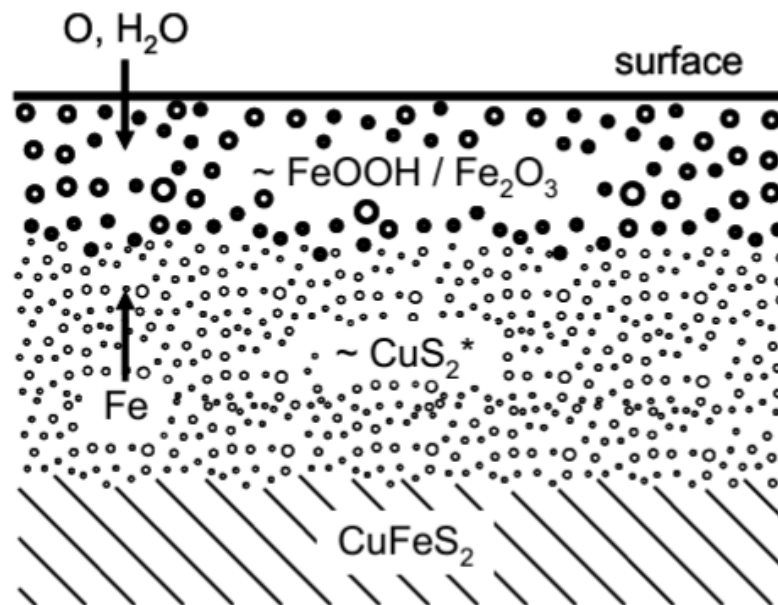


Figura 1: Esquema de modelo de especies generadas por procesos oxidativos sobre la superficie de calcopirita [9].

2.3. Técnicas de análisis

2.3.1. Microscopía de barrido electrónica automatizada

La microscopía de barrido electrónica automatizada, en conjunto con el uso de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, es la base de técnicas utilizadas en la industria minera para medir el grado de liberación de muestras minerales. Estas técnicas son ampliamente utilizadas en el sector minero, y han ganado cada vez más reconocimiento en otras áreas debido a que son técnicas analíticas no destructivas y altamente optimizadas [10].

Las mediciones se realizan bombardeando electrones de alta energía a una muestra sólida, para luego medir la energía remanente de los electrones. Al utilizar electrones, se pueden lograr mejores resoluciones que en la microscopía óptica, junto con un nivel de aumento de x1.000.000.

Estos principios se aplican tanto para MLA como QEMSCAN, que tal como se mencionó anteriormente, poseen una amplia popularidad en la industria minera. Por ejemplo, los resultados típicos de QEMSCAN permiten estudiar la composición mineralógica general de la muestra (Figura 2a), junto con la asociación de minerales (Figura 2b), entre otras variables como la liberación y distribución de tamaños de partículas.

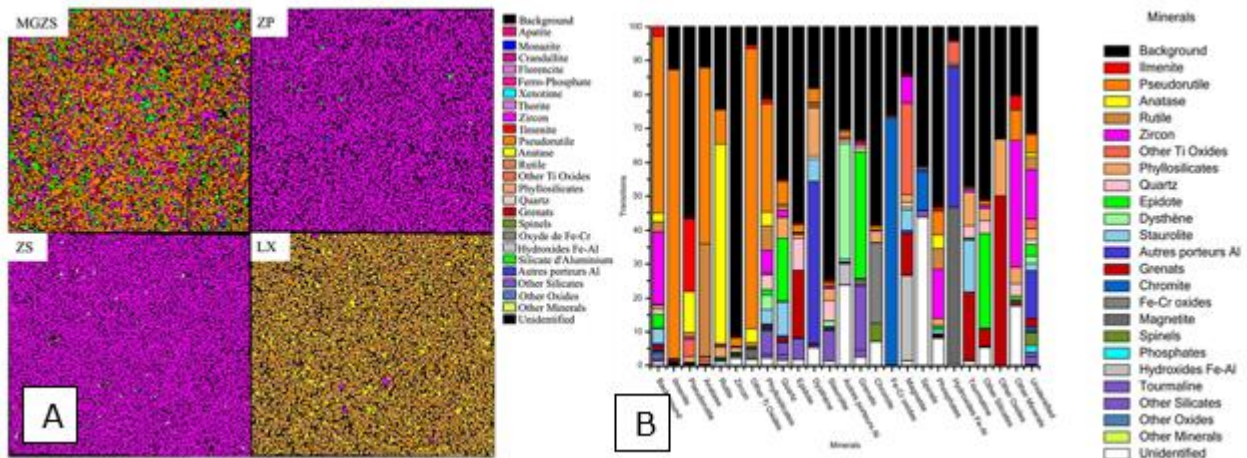


Figura 2: Resultados de QEMSCAN. (a) Mapa de campo de partículas. (b) asociación de minerales [11].

Como su base es la microscopía electrónica de barrido, comparte sus limitantes. En específico, a través de esta técnica se puede obtener información de la estructura cristalina, topografía superficial, comportamiento eléctrico y composición química con un nivel de penetración de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ [12, 13]. Esto corresponde a $10,000 \text{ \AA}$, por lo que las mediciones obtenidas a través de esta técnica corresponden a promedios de grandes cantidades de capas atómicas.

Debido al alto nivel de penetración que tiene esta técnica, es muy posible que no sea capaz de tener la sensibilidad suficiente para identificar correctamente las especies de la superficie más extrema que ocurren en las primeras filas atómicas del sólido estudiado. Esto en sí no debe ser visto como una limitante de la técnica, ya que en procesos en donde es esperable llegar al seno del sólido (notablemente en lixiviación), la información que esta técnica entrega tiene la sensibilidad suficiente para ese tipo de procesos en particular. La limitante en sí proviene del contexto del proceso en conjunto con la sensibilidad de la técnica.

2.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Definición general

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una técnica analítica no destructiva en la cual una muestra sólida es bombardeada por fotones de rayos X de alta energía. Los fotones de alta energía pueden interactuar con los electrones que orbitan los átomos de la muestra, sacándolos de sus órbitas cuando la energía del fotón es suficiente. Producto de la colisión de estas partículas, los electrones son eyectados con una energía cinética remanente.

Esta técnica cuenta la cantidad de electrones y mide sus energías cinéticas remanentes para calcular la energía de enlace (BE por sus siglas en inglés) que mantenía al electrón en su órbita original. La relación matemática entre estos componentes se puede ver en la Ecuación 1.

$$E_{kin} = hv - BE - \phi_{SA} \quad (1)$$

donde, E_{kin} es la energía cinética remanente (eV), hv es la energía de fotones ionizantes (eV), BE es la energía de enlace (eV) y ϕ_{SA} es la llamada "función de trabajo", una corrección que depende de las condiciones experimentales, que toma en cuenta la barrera de potencial que deben superar los electrones en la superficie de los sólidos.

El resultado final es un espectro en donde se observan *peaks* ubicados en distintas energías de enlace (Figura 3). A través de la interpretación de estos *peaks* es posible analizar químicamente la muestra con una sensibilidad de 0.1-1% en un área de análisis de 10 a 1000 μm [14].

La mayor cantidad de estos *peaks* se deben a los electrones que se originan desde niveles de energía y orbitales específicos y se denotan usando la

notación espectroscópica de la forma " $X n l_j$ ", donde X es el elemento, n es el nivel cuántico ($n = 1, 2, 3, \dots$), l se refiere al orbital (s, p, d, f) correspondiente a $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Por otro lado, j se refiere al momento angular cuántico total, que se calcula como la suma del momento angular orbital y la proyección del spin del electrón ($s = \pm 1/2$), $j = l + s$ [15].

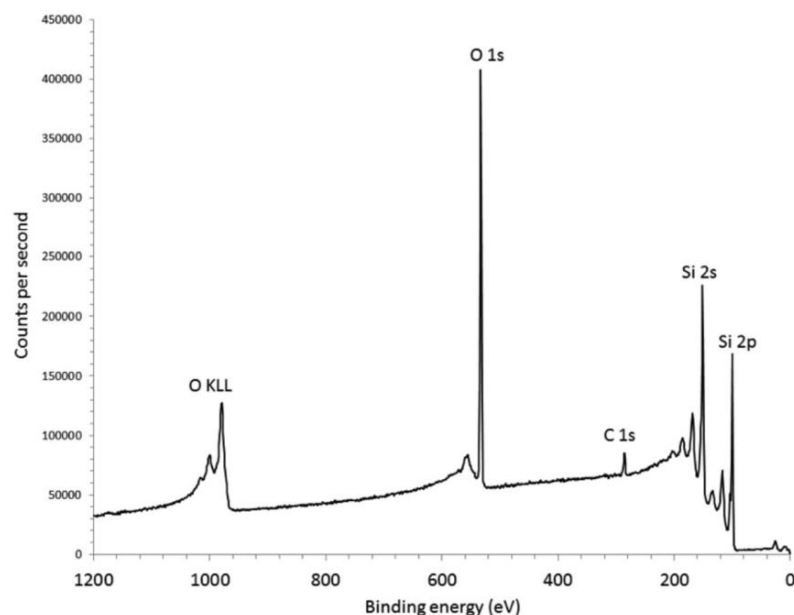


Figura 3: Espectro resultante de técnica XPS [16].

Esta técnica destaca por su alta sensibilidad superficial, ya que aproximadamente el 40% de los electrones eyectados corresponden a las primeras capas de átomos de la muestra [17], esto permite que esta técnica logre mediciones más cercanas a las capas más externas de la superficie de la muestra, con una penetración menor a 10 nm [18]. Esto corresponde a menos de 100 Å, lo cual es 100 veces menos que la profundidad alcanzada por la microscopía electrónica de barrido y todas las variantes que emergen de ella. Adicionalmente, la técnica también provee información sobre el estado de oxidación de las especies encontradas en la muestra.

Modelamiento de *peaks* sintéticos

Como la energía de enlace que mantiene unidos electrones a su átomo sufren alteraciones dependiendo del compuesto en el que está asociado, la práctica de modelamiento de *peaks* sintéticos tiene por objetivo identificar no solo la presencia de ciertos átomos en una muestra, sino también sus asociaciones respectivas. Para esto se recurre a un modelamiento a partir de *peaks* sintéticos, que tiene por objetivo describir una envolvente (señal experimental) a partir de *peaks* sintéticos originarios de una mezcla de

funciones Gaussianas y Lorentzianas, tal como se puede ver en los *peaks* sintéticos de color amarillo, lila y azul en la Figura 4.

Los *peaks* sintéticos se describen a través de la energía de enlace en la que está ubicado su punto máximo, el ancho de peak a la mitad de su máximo (FWHM por sus siglas en inglés, en eV), su grado de asimetría y su razón Gaussiana-Lorentziana (G:L).

Es importante mencionar que el FWHM depende de gran medida del elemento. Por ejemplo, el FWHM de los *peaks* N 1s son relativamente estrechos (aprox. 0.9 eV), mientras que los *peaks* de Mo 3p son considerablemente anchos (aprox. 2.7 eV) [15]. El ancho varía tanto de las especies en la muestra como del equipo de medición.

En las etapas iniciales del modelamiento, es habitual restringir el valor de todos los FWHM de los *peaks* sintéticos en una misma señal, sin embargo, esta restricción se levanta una vez que se han identificado las energías de enlace de los componentes principales de la señal, ya que el FWHM se utiliza como un indicador de la asociación específica de cada especie.

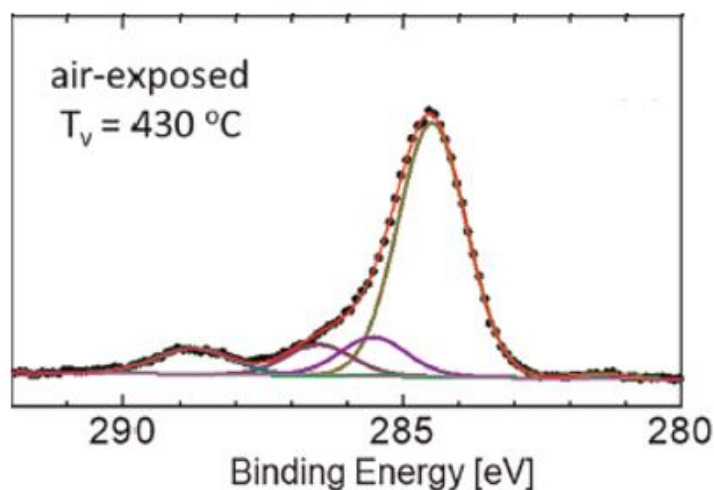


Figura 4: Modelamiento por asignación de *peaks* sintéticos de señal C 1s [15].

Este modelamiento puede realizarse comparando señales similares encontradas en la literatura, o comparando distintas técnicas de análisis superficial con sensibilidades similares para confirmar el estado de oxidación o la asociación a ciertas especies de cada *peak* sintético.

Es importante destacar que el contexto de la muestra es de gran relevancia para la interpretación de resultados, por lo que es importante considerar que se podrían introducir sesgos de interpretación, en especial si no se cuenta con otra técnica superficial para confirmar los resultados.

Corrección de carga con C 1s

Debido a que las muestras son bombardeadas con fotoelectrones, cuando las muestras no son completamente conductoras de la electricidad pueden generar un efecto de carga que desplaza todos los espectros en una cantidad constante de eV. Para calibrar cada muestra se utiliza la señal del llamado carbono adventicio (AC por sus siglas en inglés) como referencia, ya que se considera que su origen proviene de la contaminación inherente al protocolo de preparación de muestras, y la presencia de carbono en la atmósfera.

Por esto, es habitual partir el ajuste de *peaks* con la señal de C 1s. En dicha señal, el *peak* sintético más predominante se ajusta de tal forma que quede centrado en 285.0, 284.8 o 284.6 eV. El punto de calibración depende de la muestra a tratar y del contexto del estudio, por lo que es habitual utilizar una energía de enlace de referencia usado en estudios similares.

En el caso de muestras conductoras no es necesario hacer este ajuste [15], y para muestras orgánicas no se debe utilizar el C 1s para calibrar debido a la aparición de múltiples componentes en la señal C 1s provenientes del carbono en los compuestos orgánicos.

División orbital (orbital splitting)

A lo largo de los años se han reportado distintos fenómenos que ocurren con las señales resultantes de esta técnica. Entre ellas, la más destacable es el efecto de división orbital (*orbital splitting*), que ocurre para todas las señales con $l \geq 1$. Todas las señales ocurren en duplicados provenientes de división orbital: $p_{3/2} - p_{1/2}$, $d_{5/2} - d_{3/2}$ y $f_{7/2} - f_{5/2}$. Este fenómeno ocurre debido a una división spin-orbital, en donde la energía cinética detectada de un electrón depende de si el electrón tenía un vector de spin paralelo ($j = l + 1/2$) o antiparalelo ($j = l - 1/2$) al vector del momento angular orbital [15].

La energía de enlace entre los componentes de la división orbital varía entre decenas de eV o más, además mantiene relaciones aproximadas de área: 2:1 para niveles $p_{3/2}$ y $p_{1/2}$, 3:2 para niveles $d_{5/2}$ y $d_{3/2}$ y 4:3 para niveles $f_{7/2}$ y $f_{5/2}$ [15]. Si bien, los valores no necesariamente son constantes por especie y muestran cierto grado de variabilidad, estos comportamientos pueden ser utilizados como restricciones en modelos de ajuste de *peaks* en etapas iniciales, lo que provee en general mejores resultados e interpretaciones de las especies presentes en la muestra.

División de multipletes (multiplet splitting)

Otro fenómeno importante ocurre cuando electrones de valencia no apareados son extraídos del átomo por los fotoelectrones, generando distintos iones con configuraciones energéticas finales diferentes. Esto hace que una señal se divida de forma asimétrica en diversos componentes (Figura 5).

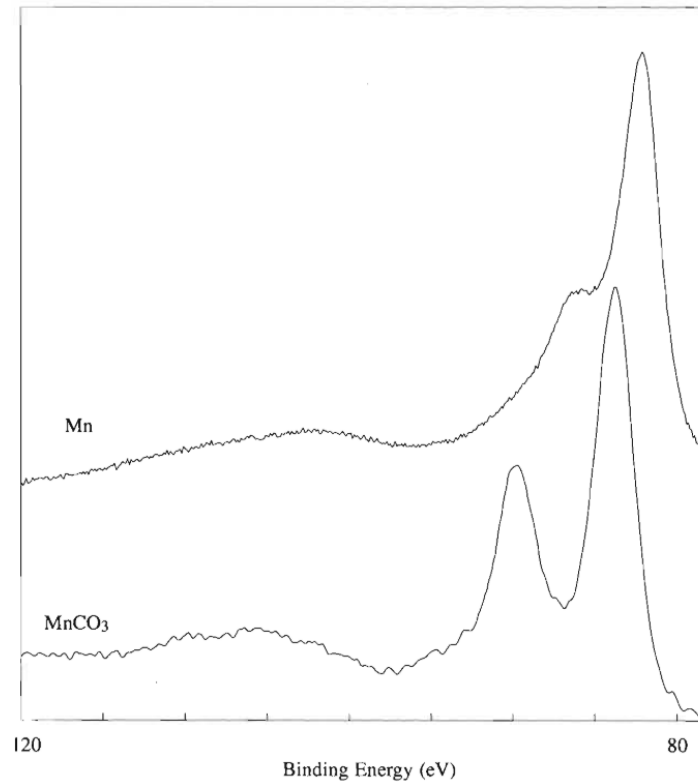


Figura 5: División de multipletes de Mn 3s [19].

De forma notable para este estudio, distintas fuentes de la literatura han reportado el comportamiento de la división de multipletes en la señal de Fe 2p en distintos minerales [20, 21, 22]. En términos prácticos, una misma especie o asociación de especies se muestra en varios *peaks* sintéticos, tal como se ve en los *peaks* sintéticos en la Figura 6. Usualmente, el conjunto de multipletes se denota como un solo componente.

La identificación de los multipletes se realiza de mejor forma si se combinan al menos tres técnicas: XPS, otra técnica superficial para contrastar resultados y modelamiento cuántico. Cuando en un estudio no están disponibles, es posible encontrar de todas formas una aproximación de las especies presentes en la superficie de una muestra, pero es importante considerar el posible sesgo que se introduce a la interpretación.

Si el objetivo es encontrar diferencias entre especies oxidadas y no oxidadas, estos componentes se pueden agrupar, mitigando los efectos de los sesgos introducidos.

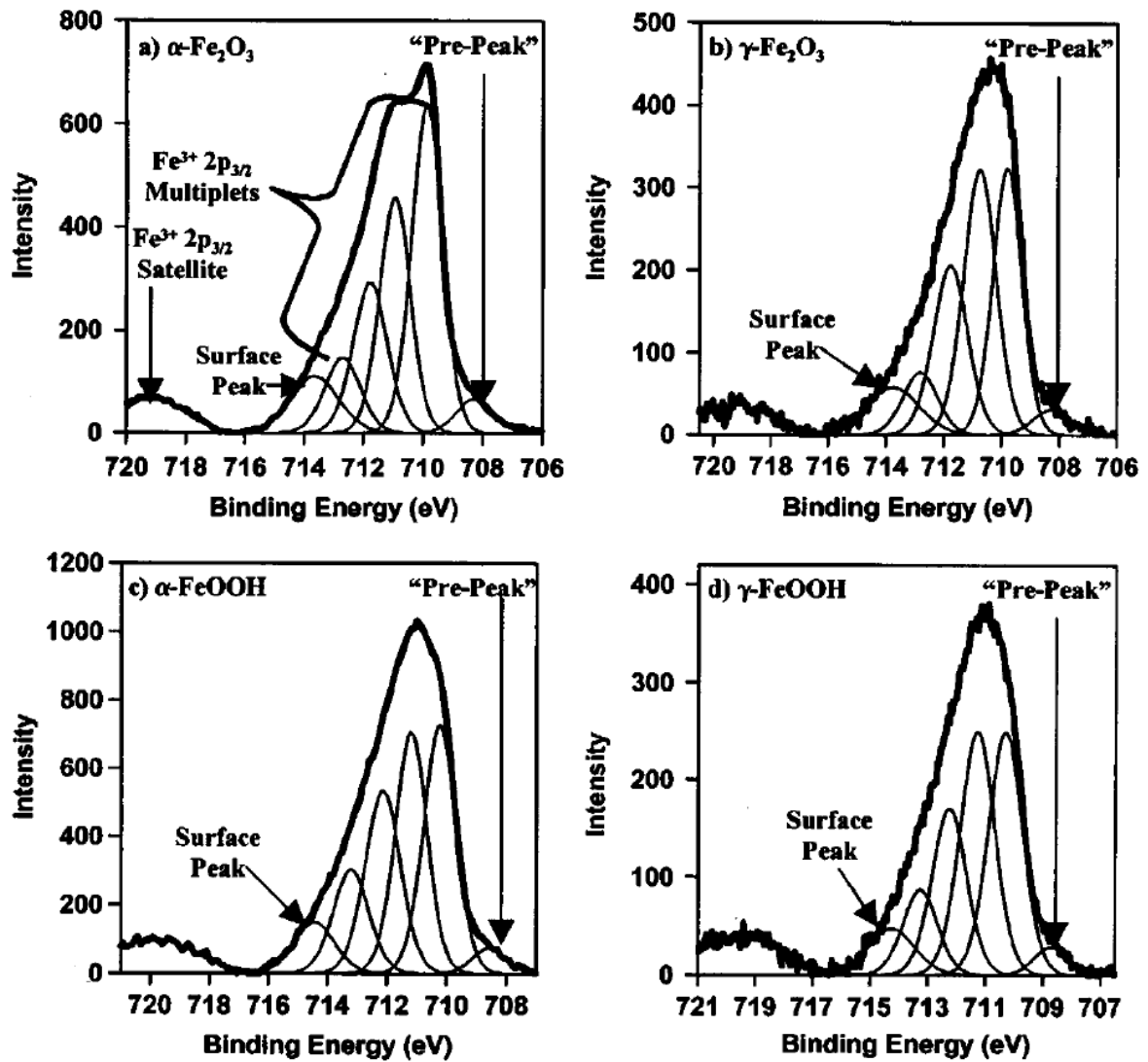


Figura 6: Espectro Fe 2p de α -Fe₂O₃ (a), γ -Fe₂O₃ (b), α -FeOOH (c) y γ -FeOOH (d) con presencia de división de multipletes [20].

Uso de XPS en estudios superficiales

Esta técnica ya ha sido empleada en múltiples estudios desde su invención en la década de 1960, y es la técnica más popular para estudios en los que se necesite un nivel de penetración en la muestra menor a los 10 nm.

En la actualidad, muchos estudios no indican consideraciones especiales para medir la superficie de minerales [23, 24, 25, 26, 27, 28], y aquellos estudios que si las consideran, utilizan distintas estrategias, desde el uso de gases inertes como argón o nitrógeno, hasta la criogenización de las muestras para evitar la oxidación y alteraciones que podrían ocurrir posterior a la toma de muestras [29, 30, 31].

2.3.3. Técnicas superficiales alternativas

De todas las otras posibles técnicas alternativas para medir la superficie de minerales, destacan de forma adicional la mencionada Espectroscopía de Electrones Auger (AES) y la Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS).

La técnica AES, por una parte, posee un nivel de penetración en la muestra menor a 10 nm al igual que XPS, aunque con un área de análisis considerablemente menor al de XPS, de entre 10 a 100 nm. Por otro lado, la técnica ToF-SIMS posee una profundidad de análisis menor a 1 nm, con un área de análisis de entre 0.1 y 1 μm [14]. La representación esquemática de la Figura 7 muestra un resumen comparativo entre estas técnicas y XPS.

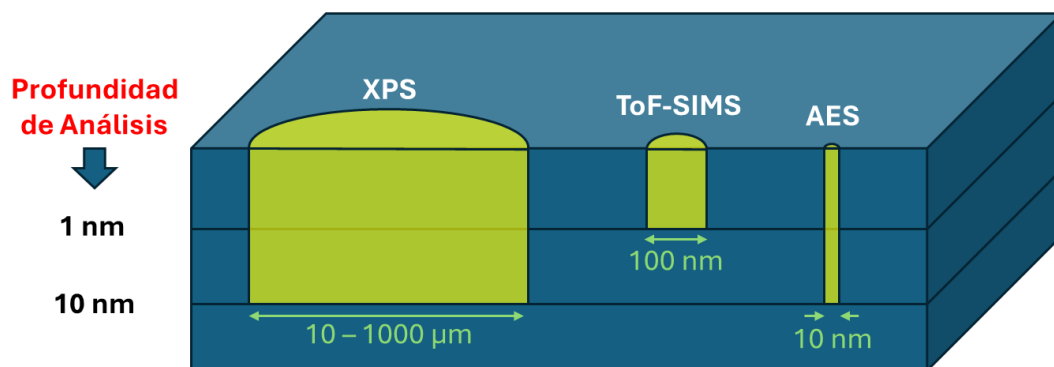


Figura 7: Esquema comparativo entre XPS, ToF-SIMS y AES en función de profundidad de análisis y área de análisis (adaptado y traducido de [14]).

Las diferencias de sensibilidad de estas técnicas hacen que AES sea preferentemente utilizada cuando se requiera mayor resolución espacial de superficies, mientras que ToF-SIMS se utilice más en el análisis de trazas superficiales.

3. Materiales y métodos

3.1. Estudio del estado del arte de especies superficiales en la literatura

Se realizó un estudio extensivo de las especies superficiales generadas a distintos pH y condiciones oxidativas en pirita y calcopirita, esto es de especial relevancia para la interpretación de resultados de XPS.

De este estudio, se registran los siguientes parámetros:

- Especie generada (fórmula química).
- pH.
- Temperatura (si está disponible).
- Potencial de oxidación (si está disponible).
- Técnica utilizada para medirla (se presentan en sus siglas en inglés).

La Tabla 1 muestra la forma en la que se presentarán los resultados.

Tabla 1: Ejemplo de resultados de estudio de especies superficiales en la literatura.

Especie(s)	pH	T (°C)	ORP (mV)	Técnica	Referencia(s)
FeOOH, Fe _x O _y	1	50, 80	100, 200	XPS, Raman, XRD	[00, 000]

3.2. Etapa experimental

3.2.1. Materiales

La etapa experimental de este estudio fue ejecutada utilizando dos muestras minerales de pirita y calcopirita (Figura 8). La muestra de calcopirita fue utilizada como fue recibida, mientras que la muestra de pirita, inicialmente en forma de octaedro, fue sometida a un proceso de corte para darle forma rectangular. Ambas muestras fueron sometidas a un pulido inicial con una lija de grano #2500, se realizó de forma suave y estandarizada para evitar cambios de temperatura locales altos que pudieran inducir reacciones químicas no deseadas en la superficie.

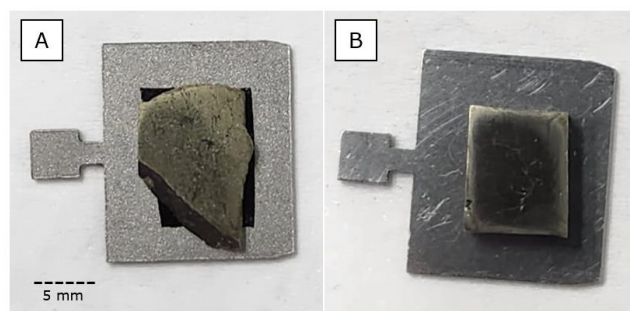


Figura 8: Muestras minerales. (A) Calcopirita, (B) Pirita.

3.2.2. Pruebas de laboratorio

Protocolo de preparación de muestra de referencia (caso base)

Ambas muestras fueron sometidas a un pulido inicial suave con una lija de grano #2500. Sus superficies fueron limpiadas con acetona para remover sólidos remanentes, y luego las muestras fueron ingresadas inmediatamente al equipo de medición XPS y a microscopía óptica para su caracterización.

Protocolo de preparación de muestra con secado en horno a 35°C (caso 1)

Ambas muestras fueron sometidas a un pulido inicial suave con una lija de grano #2500 siguiendo el mismo patrón y tiempo de pulido utilizado en la muestra de referencia. Asimismo, las muestras fueron limpiadas con acetona para remover sólidos remanentes. Posteriormente, las muestras fueron expuestas a agua de procesos sintética durante 30 min, simulando condiciones encontradas en flotación rougher de minerales sulfurados de cobre.

Una vez terminada la exposición al agua de procesos sintética, las muestras fueron lavadas con agua al mismo pH que el agua de procesos sintética, y luego transportadas a un horno de secado de muestras preparado a 35°C durante 12 h. Durante el secado, la muestra estuvo en contacto con aire de la atmósfera.

Al finalizar el secado, las muestras fueron transportadas a la cámara de ultra vacío para la obtención de su espectro XPS.

Protocolo de preparación de muestra con secado en ambiente con N₂ (caso 2)

Ambas muestras fueron sometidas a un pulido inicial suave con una lija de grano #2500 siguiendo el mismo patrón y tiempo de pulido utilizado en la muestra de referencia. Asimismo, las muestras fueron limpiadas con acetona para remover sólidos remanentes. Posteriormente, las muestras fueron expuestas a agua de procesos sintética durante 30 min siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el caso 1.

Una vez terminada la exposición de agua de procesos sintética, las muestras fueron introducidas a una caja de guantes (*glovebox*) con una alta concentración de N_{2(g)}. Bajo esa atmósfera controlada, las muestras fueron lavadas con agua al mismo pH del agua de procesos sintética, y fueron posteriormente secadas durante 12 h con una fuente de calor local y posteriormente fueron introducidas a contenedores plásticos para su transporte al equipo de medición XPS.

Preparación de agua de procesos sintética

La solución se preparó utilizando agua destilada y una composición de iones conocida, simulando procesos de flotación de cobre encontrados en la literatura [32]. El pH de la solución fue ajustado mediante hidróxido de sodio (NaOH) hasta llegar a 10.5. Antes de la aplicación, la solución fue filtrada para evitar que sólidos en suspensión pudieran interferir con las superficies de las muestras.

La información detallada sobre la composición y condiciones generales del agua de procesos sintética se puede encontrar en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición química de agua de proceso sintética (adaptado de [32]).

CARACTERÍSTICA	UNIDAD	VALOR
Concentración de Ca⁺²	[mg/L]	797.1
Concentración de Mg⁺²	[mg/L]	128.2
Concentración de Cl⁻	[mg/L]	1939.5
Concentración de SO₄⁻²	[mg/L]	2584.2
pH	pH	10.5
Temperatura	°C	Temperatura ambiente

Análisis XPS

Los análisis de XPS se llevaron a cabo utilizando un Espectrómetro de Fotoelectrones de Rayos X de marca SPECS, modelo FlexPS. La fuente de radiación incidente XR50M está equipada con doble ánodo (Ag – $L\alpha$ 2984.30 eV y Al – $K\alpha$ 1486.71 eV) y un monocromador FOCUS 500. Se utilizó una emisión de Al $K\alpha$. El equipo se operó a 400 W (15 kV, 26 mA). El tamaño del análisis de la muestra es de sección circular con un diámetro de 500 μm . Los sólidos se colocaron en el porta muestras y se transfirieron inmediatamente a la cámara de vacío del espectrómetro. Las muestras se analizaron a una presión ultra-vacío de 3×10^{-10} torr. Se realizaron mediciones de espectro amplio desde 0 hasta 1200 eV a una energía de paso de 30 eV en pasos de 1.0 eV. Se recopilaron espectros de alta resolución de las especies Cu 2p, Fe 2p, S 2p, O 1s y C 1s a una energía de paso de 30 eV en pasos de 0.2 eV. Los tiempos de análisis por especie (Tabla 3) se mantuvieron iguales en todas las mediciones. Todos los espectros se corrigieron por carga utilizando el espectro de C 1s a 284.8 eV [13] y se analizaron utilizando el software *Spectral Data Processor* v 8.0 (SDP).

Para el ajuste de envolvente a través de *peaks* sintéticos se utilizó un fondo de Shirley [33] y un modelo Gaussiano-Lorentziano (con una razón G:L de 85:15). El error de medición cuantitativo de esta técnica se estima en un 1% [14].

Tabla 3: Detalle de tiempo de análisis para espectros de alta resolución.

Especie	Tiempo de análisis
Cu 2p	2 h
Fe 2p	1 h 9 min
S 2p	1 h 20 min
O 1s	19 min
C 1s	19 min

4. Resultados y discusión

4.1. Estudio del estado del arte de especies superficiales en la literatura

Las Tablas 4 y 5 muestran las especies y las condiciones de su obtención en distintos estudios encontrados en la literatura para pirita y calcopirita, respectivamente. Algunos experimentos contaban con condiciones especiales, aquellos comentarios se encuentran en el Anexo A.

Tabla 4: Resultados del estudio de especies formadas en la superficie de pirita. (n.r.: no reportado, TA: temperatura ambiente)

Especie(s)	pH	T (°C)	ORP (mV)	Técnica	Referencia(s)
Compuestos Fe (III)-S y Fe (III)-O, S ₀	2	n.r.	n.r.	XPS	[34]
S ₀	2	25	n.r.	XPS	[35]
S ₀	2	TA	n.r.	XPS, Raman	[36]
Fe(OH)SO ₄	2 – 4	n.r.	n.r.	XAS	[37]
S ₀	2	TA	500	XPS, Raman	[38]
Sulfuro elemental amorfo (S ₈)	2	TA	600	XPS, Raman	[38]
S ₈ , S _n ⁻² , Fe(OH) ₃ , FeO, Fe ₂ O ₃	2	TA	700 – 800	XPS, Raman	[38]
(Hidroxi)sulfatos y oxihidróxidos de Fe(III)	2.87	n.r.	n.r.	XAS	[37]
S ₀	3	25	n.r.	XPS	[35]
Fe _{1-x} S ₂	4 a 5	n.r.	n.r.	XPS	[39]
Óxidos e hidróxidos de Fe(III); Fe(OH) ₂ EX	4 a 10	n.r.	n.r.	XPS	[40]
FeOOH	4 a 10	n.r.	n.r.	XAS	[37]
Oxihidróxidos de Fe(III)	4 a 10	n.r.	n.r.	XAS	[37]
FeOOH	5 a 10	n.r.	n.r.	XPS	[39]
S ₀ , polisulfuros	pH Neutro	n.r.	600 – 700	RAMAN	[41]
FeOOH	8.5	n.r.	n.r.	AR-XPS	[42]
Fe(OH) ₃ , CaSO ₄ , Fe(OH) ₃	8.7	25	n.r.	XPS	[43]
Fe(II) and Fe (III) oxy-hydroxy species	9	n.r.	n.r.	XPS	[44]
FeOOH hidratado	9.1	n.r.	n.r.	XPS	[45]
Fe(CN) ₆ ³⁻	10	TA	-200, 200	CV/EIS	[46]
Hematita, Ferrihidrita, Oxihidróxidos de Fe	10 – 11.4	80	n.r.	XRD	[47]
Fe(OH) ₂ , Fe ₃ O ₄ , γ-FeOOH	10.2	20±2	n.r.	EIS, RAMAN	[48]
Óxidos y oxihidróxidos de hierro	11	n.r.	n.r.	XPS	[49]

Tabla 5: Resultados del estudio de especies formadas en la superficie de calcopirita. (n.r.: no reportado, TA: temperatura ambiente)

Especie(s)	pH	T (°C)	ORP (mV)	Técnica	Referencia(s)
Cu _{1-x} Fe _{1-y} S _{2-z}	0.3	25	n.r.	XPS	[50, 51]
FeOOH	0.3	25	n.r.	XPS	[50]
FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃	1.0	n.r.	n.r.	SXPS	[52]
Mono-, di- y polisulfuros	1.0	n.r.	n.r.	SXPS	[52]
Di- y polisulfuros	1.0	n.r.	n.r.	SXPS, NEXAFS, ToF-SIMS	[53]
FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃	1.0	n.r.	n.r.	SXPS, NEXAFS, ToF-SIMS	[53]
Fe-O/OH; S ⁻² , S ⁻² ₂ , S ⁻² _n	1.0	75	650	SPEM, XPS	[54]
Di-, polisulfuros y S	1.3 - 1.9	50	n.r.	XPS, XRD	[55]
FeOOH, S ₀	1.5	45	n.r.	XPS	[56]
Jarosita	1.6	35	n.r.	XRD, Raman	[57]
S ₀ , CuS, FeOOH	1.8	35	400, 600	XRD, SEM-EDS	[58]
S ₀ , CuS, FeOOH	1.8	68	400, 600	XRD, SEM-EDS	[58]
Fe(III) (hidroxi)sulfato	1.85 - 3.85	20	n.r.	XAS, XES	[59]
Jarosita, S ₀	2.0	75	650	XRD, SEM, XPS	[60]
Oxi-, hidróxidos de Fe	4.0	n.r.	500, 600, 750	CV, XPS, AFM, PC	[61]
α-Fe ₂ O ₃ , α-FeOOH	5.25 - 10.67	20	n.r.	XAS, XES	[59]
Goetita, FeOOH	9	n.r.	1000, 1200, 1400	XRD, XPS	[62]
FeOOH, Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃	9.0	n.r.	n.r.	SXPS	[52]
Mono-, di- y polisulfuros	9.0	n.r.	n.r.	SXPS	[52]
FeOOH, Fe ₂ (SO ₄) ₃ , CuO, Cu(OH) ₂	9.0	n.r.	320	XPS	[63]
CuS ₂ *, Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃	9.2, 12.7	25	-150, 150, 400	CV, XPS	[64]
CuO, S, Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃	9.2, 12.7	25	> 400	CV, XPS	[64]
Fe(III)-O/OH/OOH, Cu(II)-O/OH	9.5	n.r.	n.r.	XPS	[65]
Cu _{1-x} Fe _{1-y} S ₂	0.2 M H ₂ SO ₄	25	OCP - 500	CV, EIS	[66]
Cu _{1-x-z} S ₂	0.2 M H ₂ SO ₄	25	500 - 700	CV, EIS	[66]
CuS, Cu ₂ S	0.2 M H ₂ SO ₄	25	>800	CV, EIS	[66]
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	0.2 M H ₂ SO ₄	25	>900	CV, EIS	[66]
Fe(III)- con S, O y OH	0.5 M H ₂ SO ₄	50	n.r.	XPS	[67]
Cu _{1-x} Fe _{1-y} S ₂ ; CuS ₂ *	0.5 M H ₂ SO ₄	25	OCP - 100	EIS	[68]
Cu _{1-x-z} S ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	25	100 - 300	EIS	[68]
CuS	0.5 M H ₂ SO ₄	25	300 - 420	EIS	[68]
Polisulfuros	1 M H ₂ SO ₄	25	n.r.	XPS	[51]

Las especies generadas en la superficie tanto de la pirita como de la calcopirita difieren según las condiciones particulares de los experimentos y dependen fuertemente del pH y el potencial de oxidación de la solución.

En particular, las especies más comunes encontradas en la superficie de la pirita son:

- Azufre elemental y sulfuros de hierro: Principalmente en pH ácido y hasta pH neutro.
- Oxi-hidróxidos de hierro: desde pH tan ácido como 2.87 hasta pH tan alcalinos como 13.
- Hidróxidos de hierro: en prácticamente todo el rango de pH.

Se destaca la presencia de hematita estequiométrica tanto en pH ácido como en pH básico, y la presencia de magnetita estequiométrica a pH alcalino.

Por otro lado, las especies más comunes encontradas en la superficie de la calcopirita son:

- Azufre elemental: principalmente en pH ácido, posiblemente remanente de la disolución de los átomos de cobre y hierro en la calcopirita.
- Oxi-hidróxidos de hierro e hidróxidos de hierro: a pH ácido y básico.
- Hematita estequiométrica: a pH tan ácidos como 1 y tan alcalinos como 13.
- Mono-, di- y polisulfuros: a pH ácido y alcalino.

Se destaca la presencia de calcopirita no estequiométrica ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), villamaninita no estequiométrica ($\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$) y covelina estequiométrica en ambientes ácidos. Estas especies también aparecen a medida que los átomos de cobre y hierro se disuelven en la solución.

4.2. Pruebas de laboratorio

4.2.1. Caracterización de muestras minerales

Los resultados de microscopía óptica en la pirita indican un 98% aproximado de pirita con una presencia de un 2% aproximado de esfalerita ocluida (Figura 9). La medición fue realizada en la zona de interés utilizada en las mediciones con XPS. Debido a que la esfalerita habitualmente está contaminada con hierro, se espera que la señal de cinc en XPS sea lo suficientemente pequeña como para no ser considerada.

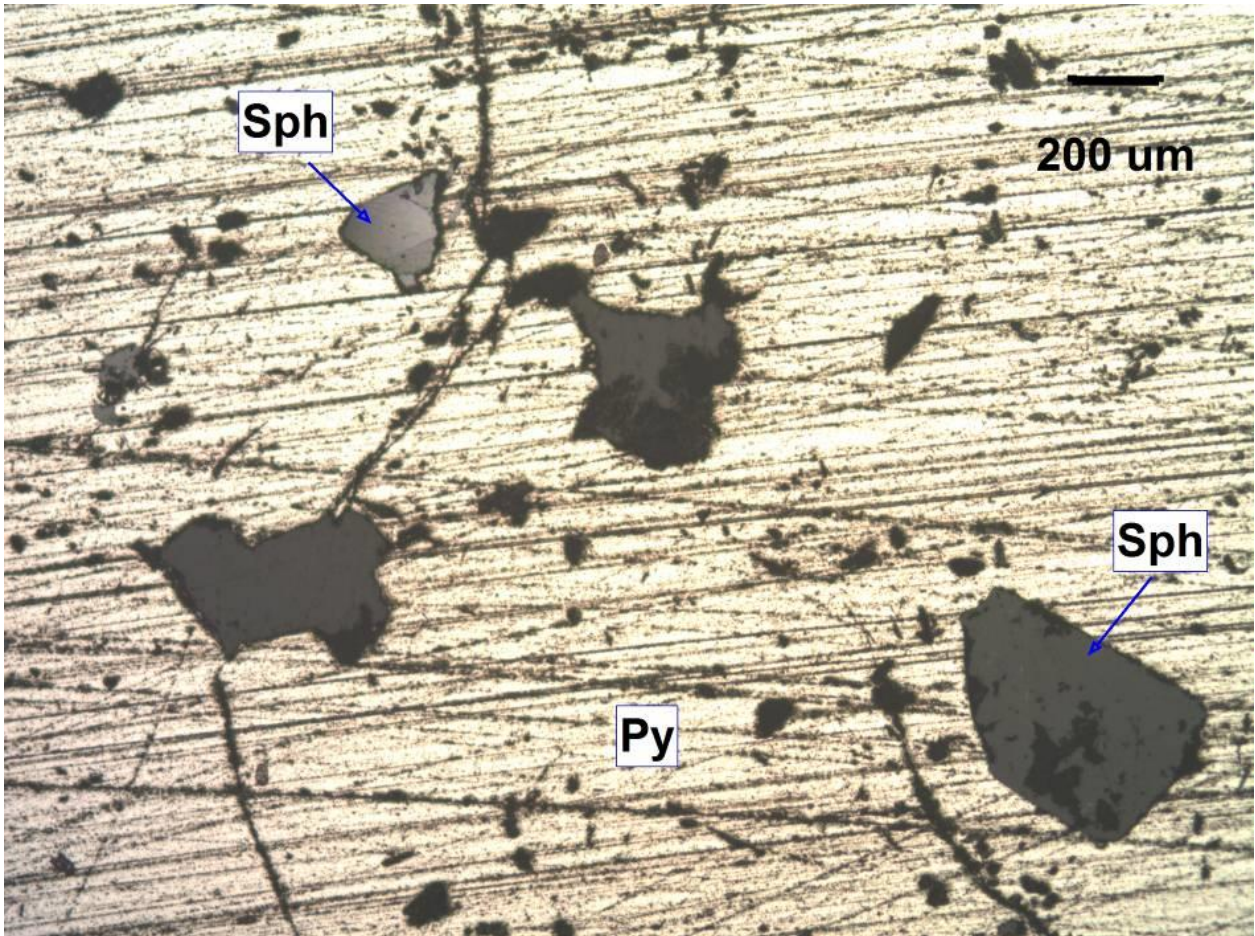


Figura 9: Resultados de microscopía óptica de muestra de pirita (zoom x50).

La muestra de calcopirita, por otro lado, tiene una concentración de aproximadamente 70% de calcopirita con ocurrencia masiva y en algunos casos ocluida en pirita, un 28% aproximado de pirita con ocurrencia diseminada ocluida en la calcopirita y un 2% aproximado de esfalerita ocluida tanto en calcopirita como en pirita (Figura 10).

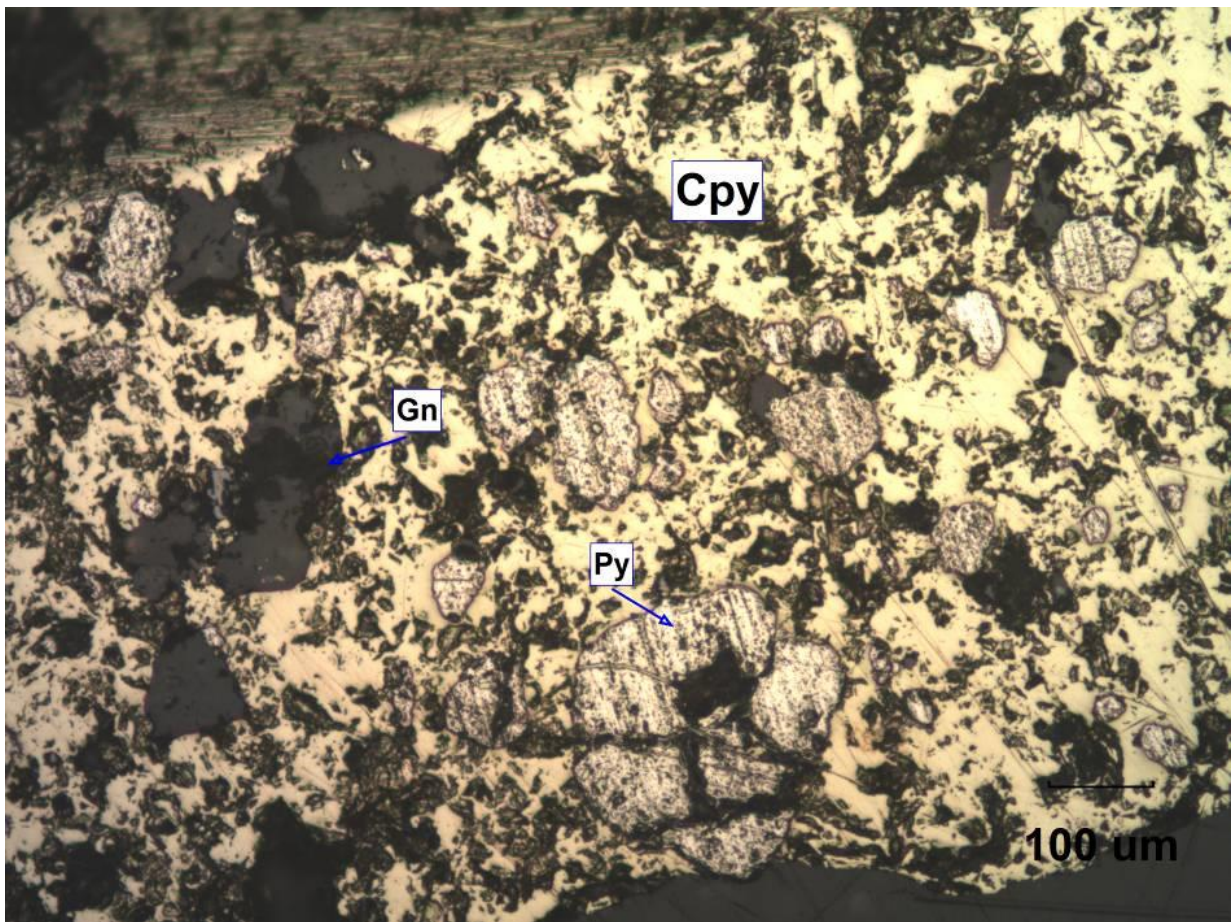


Figura 10: Resultados de microscopía óptica de muestra de calcopirita (zoom x50).

Ambos resultados permiten entender la composición superficial de las muestras, y proveerán contexto para la interpretación de los resultados de XPS.

4.2.2. Resultados de XPS

Pirita

Como se puede observar en la Figura 11 la muestra de pirita muestra *peaks* en las señales de hierro, azufre, oxígeno y carbono como es esperable. No se puede diferenciar una señal importante de cinc, lo que podría indicar que la esfalerita ocluida en la pirita está ampliamente contaminada con hierro, o su proporción es tan pequeña que la señal no logra superar el umbral de error del XPS.

Asimismo, no hay señales relevantes de otros elementos, por lo que en conjunto con los resultados de microscopía óptica se puede ver que la pirita es de alta pureza. Sin embargo, la correcta evaluación de la pirita a través de la técnica XPS no está absenta de dificultades. En particular, se puede ver una señal importante de oxígeno, lo que implica la presencia de especies oxidadas.

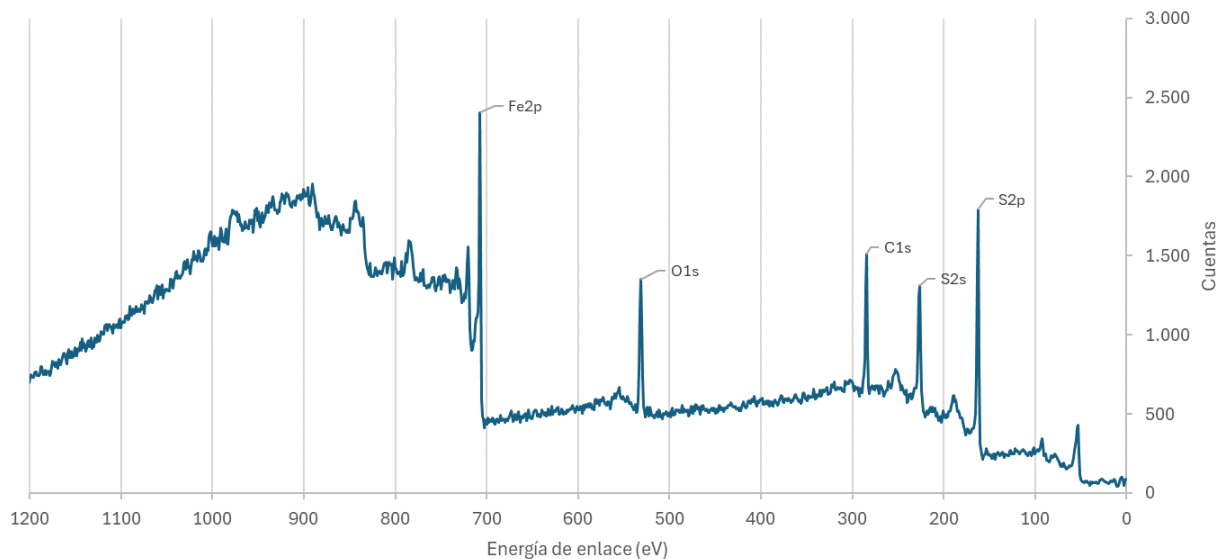


Figura 11: Espectro amplio de pirita (sin tratamientos).

Tanto la señal de Fe 2p y S 2p aparecen junto a sus dobletes de acuerdo con lo ampliamente observado en la literatura [15]. Tal como se ha observado en la literatura, los dobletes de la señal S 2p ($S\ 2p_{3/2}$ y $S\ 2p_{1/2}$) se encuentran dentro de la misma envolvente con diferencias de 1.18 eV [69], por lo que se utiliza dicha restricción para apoyar el modelo de *peaks* sintéticos. Por otro lado, el doblete de la señal Fe 2p aparece separado por aprox. 13 eV, por lo que se utiliza sólo la señal de $Fe\ 2p_{3/2}$ para el ajuste de *peaks*.

La Figura 12 muestra el espectro de alta resolución de la señal S 2p de la muestra de pirita (sin tratamiento). Las duplas provenientes de la división orbital se ajustaron a una diferencia de 1.18 eV y se asumió una razón de área

de 2:1 para el ajuste [38, 44, 69, 70, 71, 72]. Los *peak* sintéticos muestran estructuras similares a otros estudios de XPS en pirita. Dentro de los cuales destaca el *peak* principal en 162.5 eV (y su dupla en 163.7 eV), el cual se asocia a pirita debido a su alta intensidad, la interpretación de resultados de la microscopía óptica y su cercanía con otros estudios [38, 69, 71, 73].

Adicionalmente, se identifica la presencia de posibles polisulfuros en los *peak* con energía de enlace 164.8 y 166.0 eV [38, 71], y la presencia de lo que en general se reporta como pirita superficial en la dupla de *peaks* de 161.6 y 162.8 eV [43, 71]. Es importante destacar que la presencia de azufre superficial ha sido explicada en la literatura como las capas más superficiales de la pirita en la que átomos de hierro han sido removidos, generando menores energías de enlace [60].

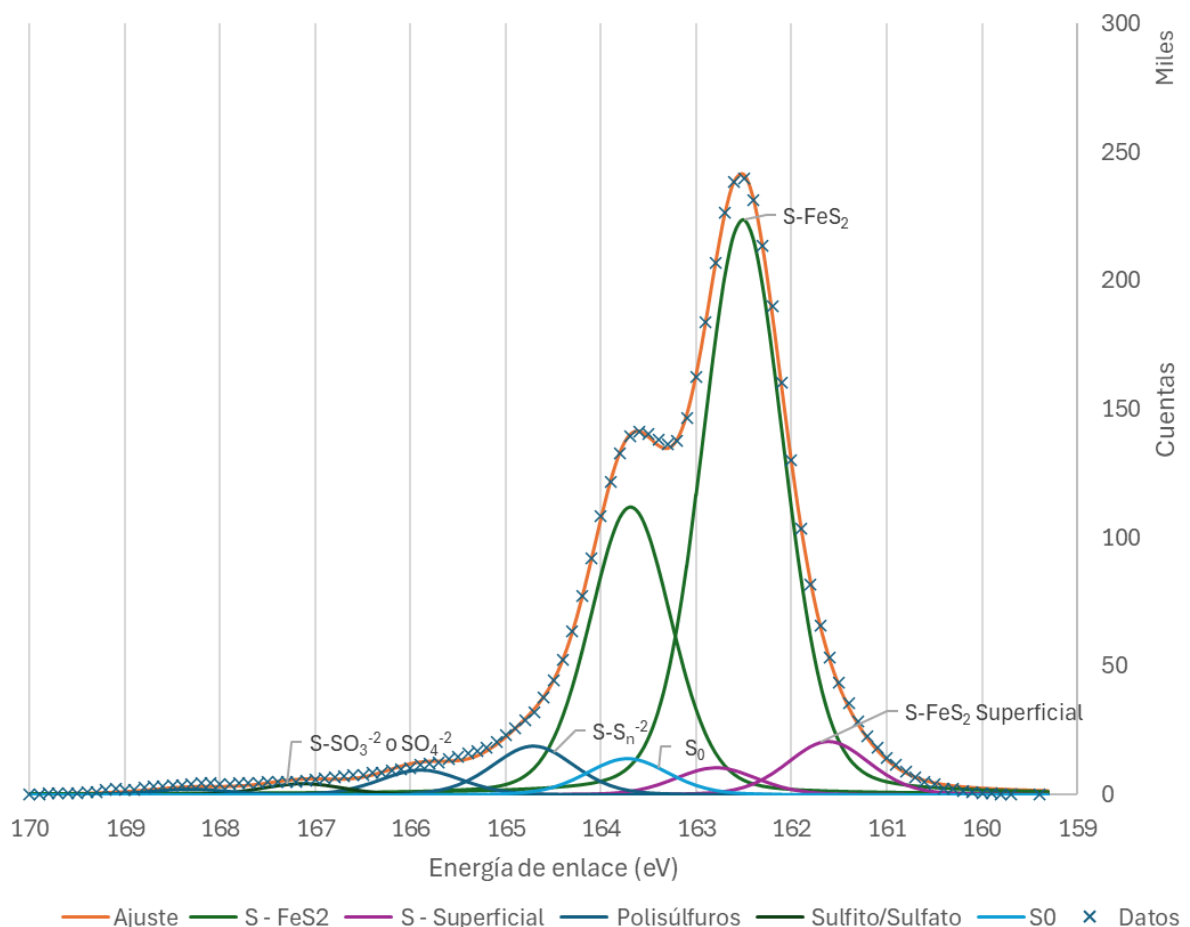


Figura 12: Espectro de alta resolución S 2p de muestra Pirita (sin tratamiento).

De acuerdo con el ajuste de *peaks* sintéticos parece haber una pequeña presencia de sulfitos o sulfatos en los *peak* 167.2 y 168.4 eV, estos han sido reportados cerca de 166 o 166.8 eV [69, 72]. Además, los *peaks* encontrados

están 1 eV por debajo del valor habitual que se le da a los sulfatos cerca de 168.4 o hasta 169.2 eV [69, 72]. Por lo que la presencia de sulfitos o sulfatos no puede ser confirmada del todo, aunque la señal de la envolvente si muestra pequeñas cantidades de S (VI), por sobre los 166 eV de energía de enlace.

Por último, el *peak* de energía de enlace de 163.8 eV es identificado posiblemente como azufre elemental [69, 74].

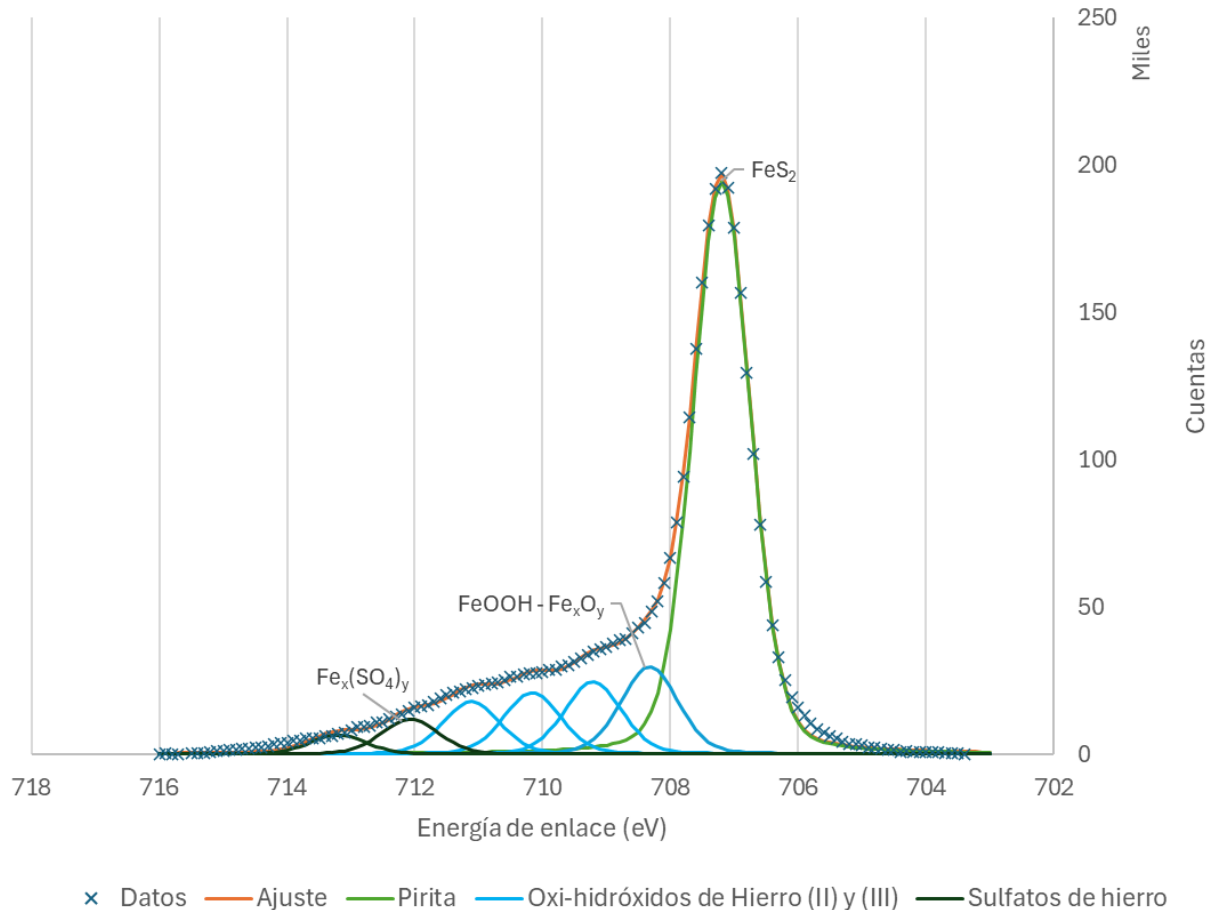


Figura 13: Espectro de alta resolución Fe 2p_{3/2} de muestra Pirita (sin tratamiento).

Por otro lado, el espectro de alta resolución de la señal Fe 2p_{3/2} de la muestra de pirita (sin tratamiento) presenta mayor complejidad para su ajuste (Figura 13). Los multiplex orbitales del hierro dificultan la tarea de asignación de *peaks* sintéticos, sin embargo, el espectro si muestra estructuras similares a estudios de XPS en pirita. De acuerdo con los resultados de microscopía óptica que confirman la alta pureza de la pirita y su coherencia con otros estudios, es posible asignar el *peak* más relevante a la pirita en una energía de enlace de 707.2 eV [69]. Asimismo, los *peaks* sintéticos en 708.3, 709.2, 710.2 y 711.1 eV son asignados a posibles especies oxidadas de Fe (II) y (III) o especies sulfuradas de Fe (III) [38, 69, 72]. Los *peaks* en 712.1 y 713.4 eV se asocian

posiblemente a sulfatos de hierro [69], esto concuerda parcialmente con la evidencia encontrada en la señal de S 2p, ya que se ve una pequeña presencia de S (VI), sin embargo, los ajustes consideran un error de ajuste.

De acuerdo con el ajuste, falta un *peak* pequeño en la energía de enlace de 705.9 eV. Esto podría ser tanto un efecto de carga como la presencia de hierro en las capas más superficiales de la pirita, por lo que para efectos prácticos se identificará como pirita superficial [72].

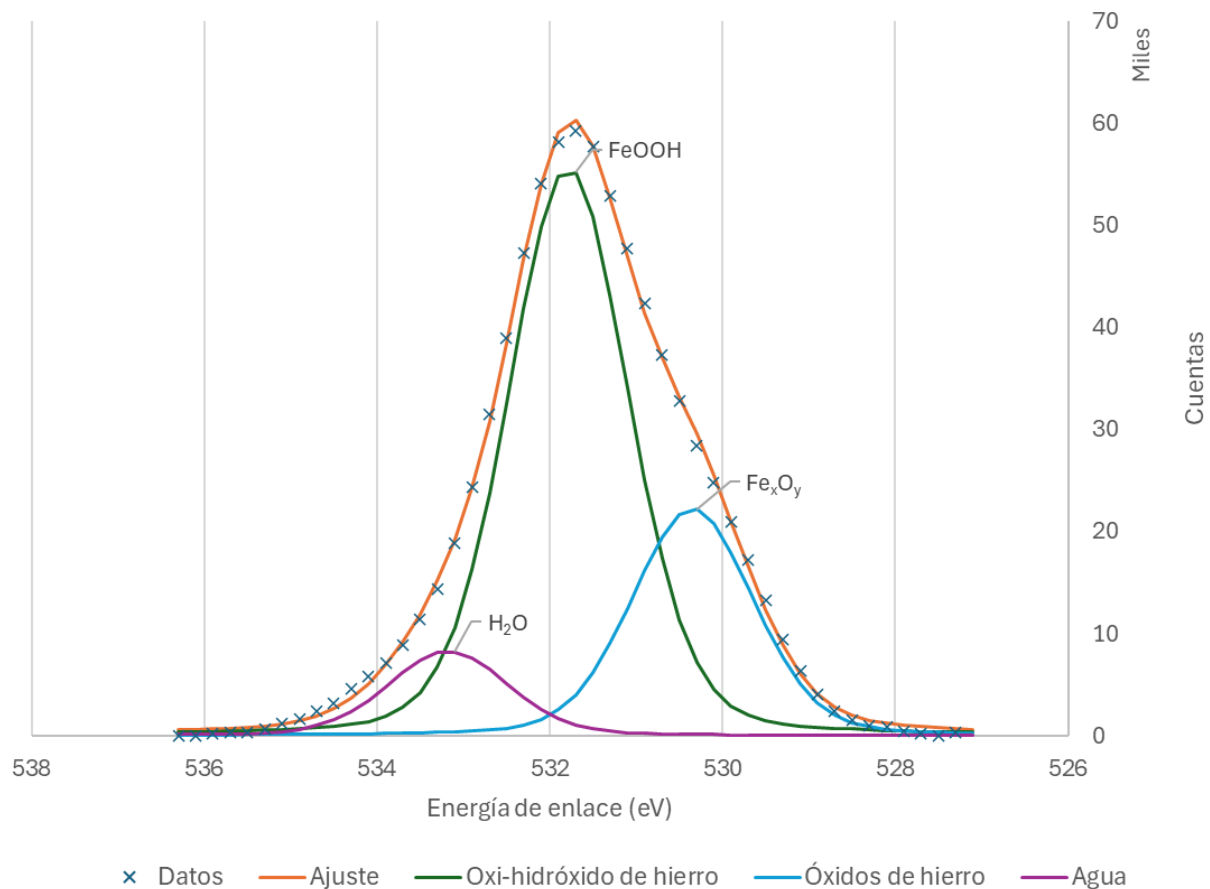


Figura 14: Espectro de alta resolución de O 1s de muestra pirita (sin tratamiento).

Finalmente, el espectro de alta resolución de oxígeno consta de tres *peaks* sintéticos (Figura 14). Su principal *peak* se ubica en 531.7 eV, se asocia a oxi-hidróxidos de hierro [69, 74], esto concuerda con la revisión bibliográfica de especies superficiales en pirita. El *peak* ubicado en 530.2 eV se asocia a óxidos de hierro [69, 74]. El *peak* ubicado en 532.5 eV es asociado a agua adsorbida en la superficie de la muestra [69].

Tabla 6: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de pirita (sin tratamiento).

Elemento	Energía de enlace (eV)	%Atóm. Teórico	RSF	Área	% Atóm. Medido	Especies	Razón atómica
Fe 2p _{3/2}	705.9		2	223.1	0.2%	FeS ₂ - Superficial	
Fe 2p _{3/2}	707.2	33.33%	2	14,908.9	10.8%	FeS ₂	1
Fe 2p _{3/2}	708.3		2	2,233.4	1.6%	FeOOH - Fe _x O _y	
Fe 2p _{3/2}	709.2		2	1,904.6	1.4%	FeOOH - Fe _x O _y	
Fe 2p _{3/2}	710.2		2	1,627.7	1.2%	FeOOH - Fe _x O _y	
Fe 2p _{3/2}	711.1		2	1,375.9	1.0%	FeOOH - Fe _x O _y	
Fe 2p _{3/2}	712.1		2	914.0	0.7%	Fe _x (SO ₄) _y	
Fe 2p _{3/2}	713.2		2	583.5	0.4%	Fe _x (SO ₄) _y	
S 2p _{3/2}	161.7		0.54	6,836.9	5.0%	S - Superficial	
S 2p _{1/2}	162.9						
S 2p _{3/2}	162.5	66.66%	0.54	60,145.6	43.6%	FeS ₂	4
S 2p _{1/2}	163.7						
S 2p _{3/2}	165.1		0.54	3,592.6	2.6%	S _n ⁻²	
S 2p _{1/2}	166.3						
S 2p _{3/2}	167.5		0.54	1,219.2	0.9%	SO ₃ ⁻² o SO ₄ ⁻²	
S 2p _{1/2}	168.6						
S 2p	164.0		0.54	4,540.0	3.3%	S ₀	
O1s	530.2		0.66	10,845.7	7.9%	Fe _x O _y	
O1s	521.7		0.66	26,870.6	19.5%	FeOOH	
O1s	532.5		0.66	3,998.6		H ₂ O	

Para calcular la proporción de elementos es recomendado obtener los factores de sensibilidad de los elementos para el equipo particular que se utiliza [15]. Sin embargo, utilizando los factores de sensibilidad relativos de [75] se puede determinar una razón atómica de 1:4 entre hierro y azufre para las señales identificadas como pirita (Tabla 6). Es importante considerar que hay varias posibles fuentes de error en el cálculo de esta razón, dentro de las que destacan:

- Uso de factores de sensibilidad estándar en vez de calculados para el equipo XPS utilizado: como el uso del equipo era limitado a un servicio de medición externo, no fue posible obtener los factores de sensibilidad específicos para el equipo.
- Presencia de esfalerita y otros minerales no considerados: los resultados de microscopía óptica muestran una ligera presencia de esfalerita. Esto, junto con otros posibles minerales sulfurados no contemplados, pueden alterar el *peak* sintético de azufre que fue identificado como el azufre vinculado a la pirita, incrementando su área.

Los espectros amplios de los casos 1 y 2 muestran un incremento esperable en la señal de O 1s (Figura 15). Llama la atención la aparición de una señal de Cu 2p con su doblete respectivo, sin embargo, también aumentan sostenidamente las señales de Na 1s y Ca 2p, por lo que es muy probable que las sales utilizadas para sintetizar el agua de procesos hayan precipitado en el proceso de secado. Dichos precipitados pueden estar en forma de hidróxido o sulfato, por lo que es esperable perturbaciones en las señales de oxígeno y azufre.

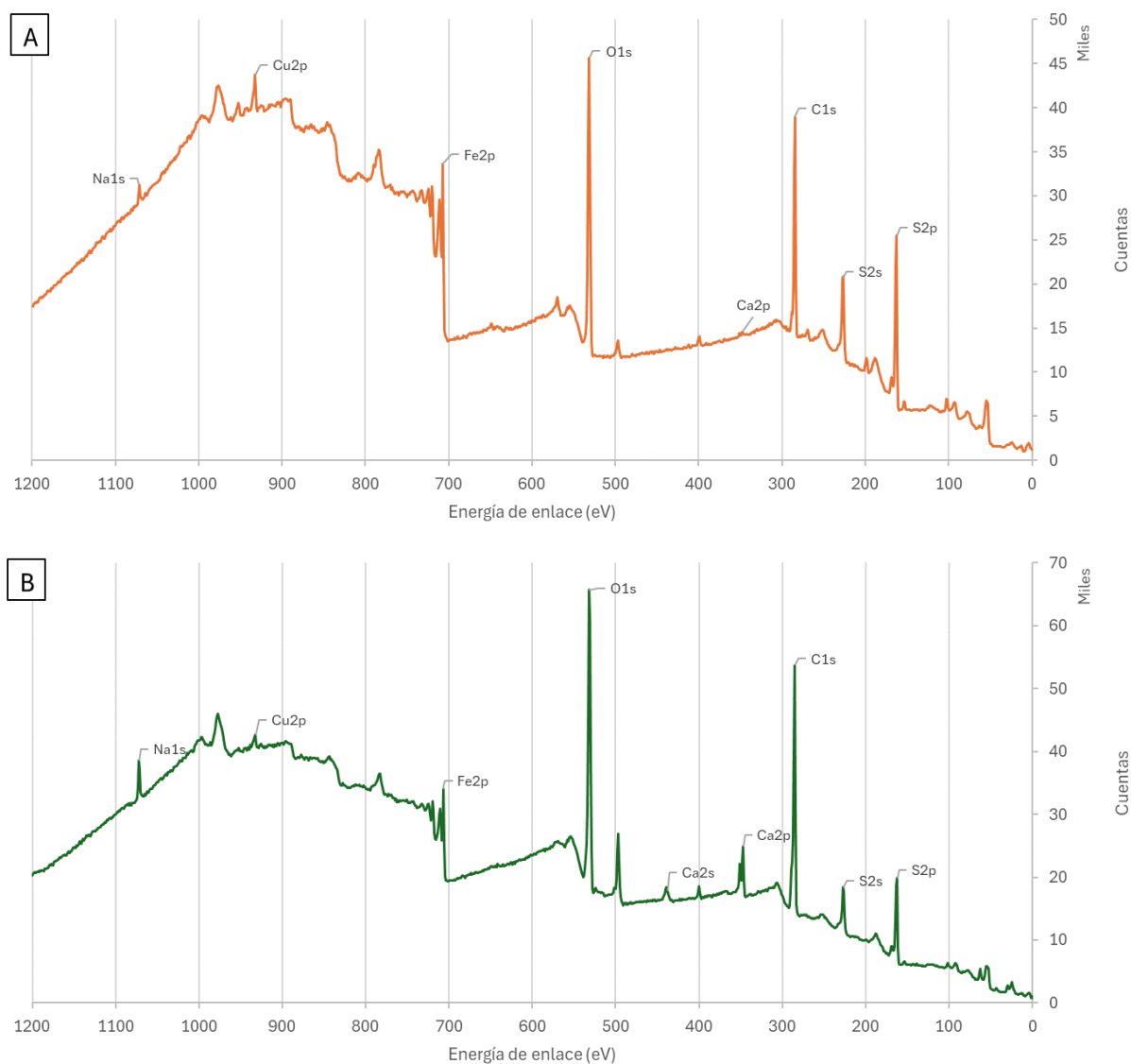


Figura 15: Espectro amplio de pirita. (A) Caso 1, (B) Caso 2.

Es importante destacar que el procedimiento experimental consideró una limpieza con agua a pH 10.5 posterior a la exposición al agua de procesos sintética, sin embargo, la aplicación de esa agua de limpieza no se realizó a presión para evitar generar cambios en la superficie de la muestra. Esto puede explicar la presencia de sales utilizadas en la preparación del agua de procesos sintética.

La Figura 16 muestra las señales de S 2p de la pirita sin oxidación (caso base), la pirita oxidada y posteriormente secada en horno a 35°C durante toda la noche (caso 1) y la pirita oxidada y posteriormente secada en ambiente nitrogenado (caso 2). A simple vista se puede ver un aumento de cuentas en energías de enlace mayores a 168 eV, esto es evidencia de posible presencia de sulfatos, lo que implica oxidación en la muestra. Esto conversa con la oxidación esperada de la muestra al pasar 30 min en contacto con una solución de oxidación.

Sólo a partir de la señal de S 2p no es posible identificar una diferencia sustancial en sulfatos desde el punto de vista de cuentas absolutas, aunque si se puede ver una atenuación en la señal de S 2p en el caso 2. Este comportamiento de atenuación posiblemente ocurre debido a la presencia de las señales de Na 1s, Ca 2p y Cu 2p que aparecen debido a las sales precipitadas durante el proceso de secado.

Además, como algunas de las especies precipitadas podrían ser sulfatos de calcio o cobre, es esperable que la señal de sulfato también tenga perturbaciones, y no todo el sulfato estará asociado al hierro.

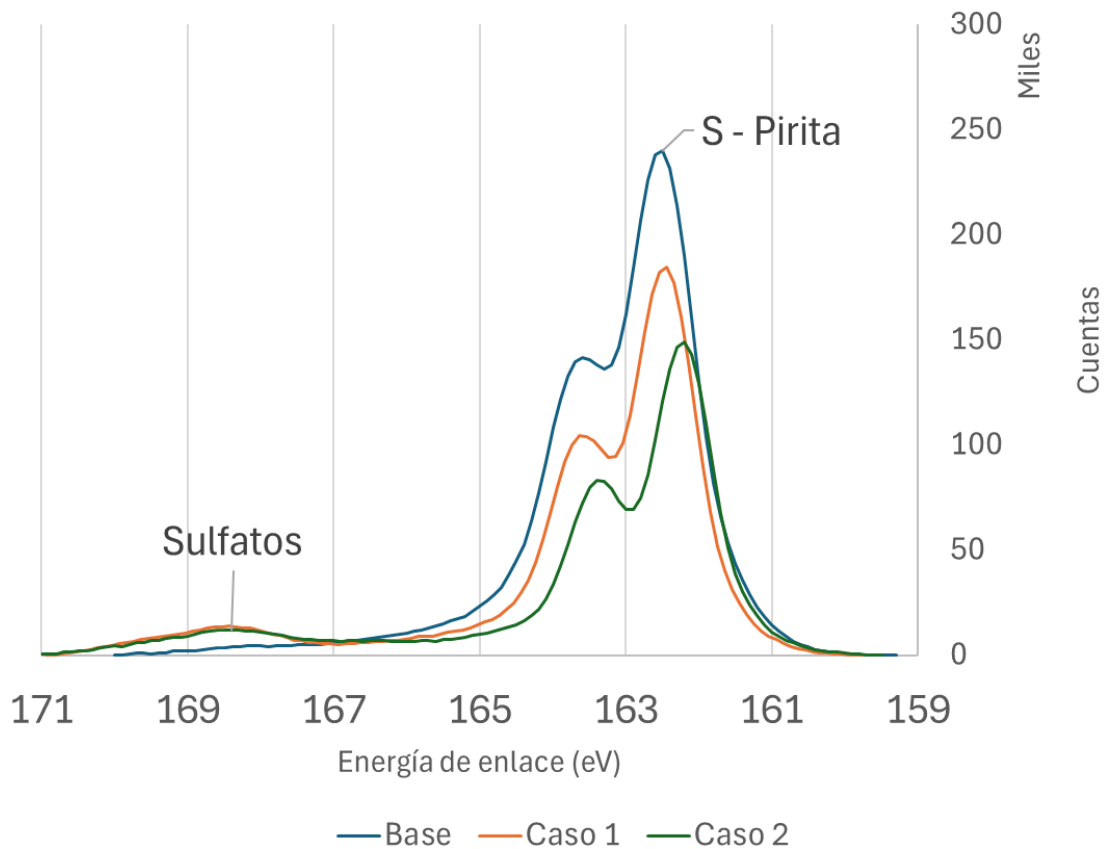


Figura 16: Espectro de alta resolución de señal S 2p comparativa entre todos los casos (pirita).

Para complementar la información obtenida de la señal de S 2p se analiza la señal de Fe 2p_{3/2} (Figura 17). Se encuentra evidencia de un aumento en la presencia de sulfatos de hierro y posiblemente especies de Fe (III), esto concuerda con la exposición a una solución oxidante. Por otro lado, el *peak* principal de la señal de Fe 2p_{3/2} cercano a 707 eV se ve atenuado por el incremento de especies oxidadas junto con la aparición de las posibles sales precipitadas en la superficie.

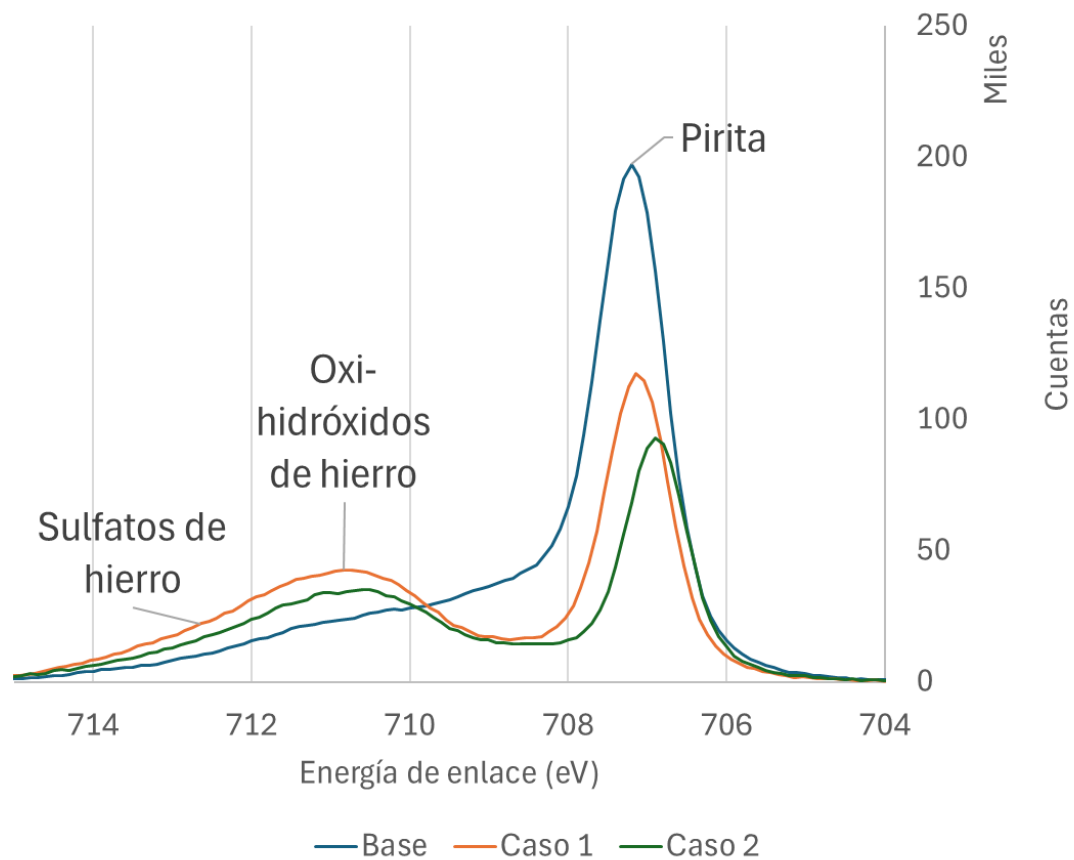


Figura 17: Espectro de alta resolución de señal Fe $2p_{3/2}$ comparativa entre todos los casos (pirita).

El espectro de alta resolución de O 1s muestra un aumento sostenido en la cantidad comparativa de oxígeno en la muestra (Figura 18). Los posibles *peaks* sintéticos que modelarían la señal parecen estar ubicados en las mismas energías de enlace, pero parecen haber aumentado en cantidad para los casos 1 y 2, lo cual se condice con el proceso de oxidación al que fueron sometidas las muestras. De forma relevante, parece haber un aumento en proporción de la señal que anteriormente había sido asociada a hidróxidos de hierro.

Adicionalmente, se registra la aparición de una señal extra en 535.3 eV para el caso 2. Ese tipo de *peaks* han sido reportados como evidencia de la oxidación de hierro [76], sin embargo, Winter & Faubel (2006) reportaron un *peak* similar, que pudieron identificar como agua en estado gaseoso [77]. Dicho *peak* se encontraba desplazado en 1.9 eV hacia mayores energías de enlace, con respecto al *peak* asociado al agua adsorbida en estado líquido. Para efectos prácticos este *peak* sintético no se considerará como parte de las especies superficiales inherentes a la oxidación de la muestra.

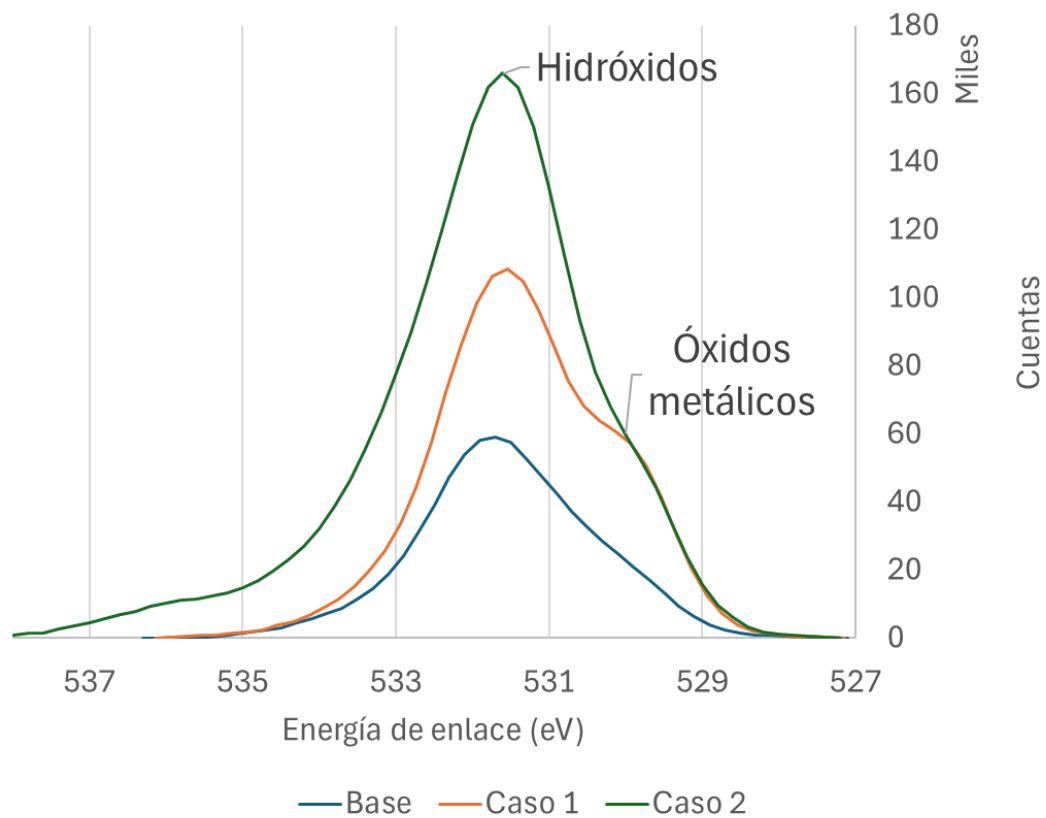


Figura 18: Espectro de alta resolución de señal O 1s comparativa entre todos los casos (pirita).

La Tabla 7 resume los resultados del análisis de ajuste de *peaks* para el Caso 1. Se utilizó el ajuste de *peaks* del caso base para el posicionamiento de *peaks* en esta iteración. Llama la atención de la obtención de una razón atómica de Fe:S de 1:5.6. En muestras minerales con impurezas esto es habitual, ya que la presencia de muchas señales atenúa la presencia de otras. En este caso, el hierro podría verse atenuado por la aparición de las señales ya mencionadas de Na, Cu y Ca. El aumento comparativo de la razón Fe:S entre la muestra base y el Caso 1 es de 1.35 veces su valor original. Los gráficos correspondientes al ajuste de *peaks* se pueden ver en el Anexo A.

Tabla 7: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de pirita (Caso 1 - Secado en horno).

Elemento	Energía de enlace (eV)	%Atóm. Teórico	RSF	Área	% Atóm. Medido	Especies	Razón atómica	Referencias
Fe 2p _{3/2}	706.1		2	267.6	0.2%	FeS ₂ - Superficial		[72]
Fe 2p _{3/2}	707.1	33.33	2	8,108.3	5.6%	FeS ₂	1	[69]
Fe 2p _{3/2}	708.2		2	823.2	0.6%	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	709.1		2	802.0	0.6%	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	709.9		2	1,304.6	0.9%	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	710.4		2	1,403.5	1.0%	FeOOH - Fe _x O _y		38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	711.0		2	1,793.9	1.2%	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	711.7		2	1,694.4	1.2%	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	712.5		2	1,305.1	0.9%	Fe _x (SO ₄) _y		[69]
Fe 2p _{3/2}	713.4		2	760.6	0.5%	Fe _x (SO ₄) _y		[69]
Fe 2p _{3/2}	714.3		2	324.9	0.2%	Fe _x (SO ₄) _y		[69]
S 2p _{3/2}	161.5		0.54	2,423.0	1.7%	S - Superficial		[43, 71]
S 2p _{1/2}	162.7	[43, 71]						
S 2p _{3/2}	162.5	66.66	0.54	45,173.6	31.4%	FeS ₂	5.6	[38, 69, 71, 73]
S 2p _{1/2}	163.6							[38, 69, 71, 73]
S 2p _{3/2}	164.9		0.54	3,371.8	2.3%	S _n ⁻²		[38, 71]
S 2p _{1/2}	166.1	[38, 71]						
S 2p _{3/2}	167.8		0.54	2,320.1	1.6%	SO ₃ ⁻² o SO ₄ ⁻²		[69, 72]
S 2p _{1/2}	168.9	[69, 72]						
S 2p _{3/2}	168.6		0.54	2,421.7	1.7%	SO ₄ ⁻²		[69, 72]
S 2p _{1/2}	169.8	[69, 72]						
S 2p	163.9		0.54	2,216.6	1.5%	S ₀		[69, 74]
O1s	530.0		0.66	19,277.7	13.4%	Fe _x O _y		[69, 74]
O1s	531.6		0.66	47,956.7	33.4%	FeOOH		[69, 74]
O1s	532.8		0.66	10,005.9		H ₂ O		[69]

Como se puede ver en la Tabla 8, el caso 2 obtuvo un valor de razón atómica Fe:S de 1:5.5, lo cual se condice con el caso 1. Esto es evidencia de que ambos casos son efectivamente comparables desde un punto de vista cuantitativo, y el incremento de la razón Fe:S es un efecto propio de la oxidación de las muestras. Tal como se mencionó anteriormente, se utilizaron factores de sensibilidad estándar, ya que lo ideal es contar con factores de sensibilidad específicos para el equipo XPS utilizado.

Tabla 8: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de peaks XPS en muestra de pirita (Caso 2 - Secado en ambiente nitrogenado).

Elemento	Energía de enlace (eV)	%Atóm. Teórico	RSF	Área	% Atóm. Medido	Especies	Razón atómica	Referencias
Fe 2p _{3/2}	705.7		2	198.6	0.1	FeS ₂ - Superficial		[72]
Fe 2p _{3/2}	706.9	33.33	2	6,245.5	3.9	FeS ₂	1	[69]
Fe 2p _{3/2}	708.0		2	659.5	0.4	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	708.8		2	656.2	0.4	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	709.6		2	941.6	0.6	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	710.3		2	1,582.4	1.0	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	711.0		2	1,650.7	1.0	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	711.7		2	1,399.5	0.9	FeOOH - Fe _x O _y		[38, 69, 72]
Fe 2p _{3/2}	712.5		2	913.4	0.6	Fe _x (SO ₄) _y		[69]
Fe 2p _{3/2}	713.4		2	526.3	0.3	Fe _x (SO ₄) _y		[69]
Fe 2p _{3/2}	714.4		2	250.0	0.2	Fe _x (SO ₄) _y		[69]
S 2p _{3/2}	161.3		0.54	2,195.4	1.4	S - Superficial		[43, 71]
S 2p _{1/2}	162.5	[43, 71]						
S 2p _{3/2}	162.2	66.66	0.54	34,624.8	21.8	FeS ₂	5.5	[38, 69, 71, 73]
S 2p _{1/2}	163.4							[38, 69, 71, 73]
S 2p _{3/2}	164.6		0.54	2,714.8	1.7	S _n ⁻²		[38, 71]
S 2p _{1/2}	165.8	[38, 71]						
S 2p _{3/2}	166.9		0.54	1,677.2	1.1	SO ₃ ⁻² o SO ₄ ⁻ ₂		[69, 72]
S 2p _{1/2}	168.0	[69, 72]						
S 2p _{3/2}	168.4		0.54	3,484.3	2.2	SO ₄ ⁻²		[69, 72]
S 2p _{1/2}	169.6	[69, 72]						
S 2p	163.7		0.54	1,685.6	1.1	S ₀		[69, 74]
O 1s	530.0		0.66	16,101.1	10.1	Fe _x O _y		[69, 74]
O 1s	531.6		0.66	81,540.8	51.3	FeOOH		[69, 74]
O 1s	535.3		0.66	6,910.8		Satélite o H ₂ O _(g)		[76, 77]
O 1s	533.1		0.66	25,916.4		H ₂ O		[69]

Como se ha mencionado anteriormente que el ajuste de *peaks* es una actividad que puede estar sujeta a la introducción de sesgos. Por lo que se agruparán las áreas de los *peaks* asociados a especies oxidadas en vez de estudiar cada especie por separado. Con esto se espera tener una idea general, considerando la incertidumbre inherente a esta práctica. Los gráficos de los ajustes de peaks

de ambos casos se encuentran en el Anexo B. Se destaca la mayor presencia de agua en el caso 2, tanto en estado líquido como la señal posiblemente proveniente del agua en estado gaseoso.

Tabla 9: Resumen de resultados comparativos entre base, caso 1 y caso 2 (pirita).

Elementos	Especie(s)	Base (%)	Caso 1 (%)	Caso 2 (%)
Fe	FeS ₂	10.8	5.6	3.9
	Oxi-hidróxidos y sulfatos de Fe	6.3	7.1	5.4
	Otros	0.2	0.2	0.1
S	FeS ₂	43.6	31.4	21.8
	S _n ⁻²	2.6	2.3	1.7
	Sulfitos y sulfatos	0.9	3.3	3.2
	S ₀	3.3	1.5	1.1
	Otros	5.0	1.7	1.4
O	Oxi-hidróxidos de Fe	27.4	46.8	61.4
		100.0	100.0	100.0

El resumen comparativo se presenta en la Tabla 9. En primer lugar, se confirma una oxidación importante entre el caso base y los casos 1 y 2, lo que es esperable después de un proceso de oxidación. Por otro lado, en términos generales tanto el caso 1 como el caso 2 son comparables entre sí en cuanto a presencia de hierro y azufre asociado a pirita. Asimismo, son comparables en cuanto a la presencia de hierro proveniente de especies de la denominada "pirita superficial", en presencia de polisulfuros (S_n⁻²) y presencia de azufre asociada a las especies denominadas "pirita superficial" u otras.

Para comparar los resultados de oxidación se utiliza una razón óxidos/mineral para hierro y azufre, resumidos en la Tabla 10. El cálculo considera especies oxidadas en general, tanto asociadas a oxígeno como asociadas a sulfatos. En dichos resultados se puede ver un consistente mayor grado de oxidación en el Caso 2 (secado con ambiente nitrogenado) en comparación con el Caso 1 (secado en horno). Es importante recalcar que el Caso 2 también posee un mayor porcentaje atómico de Oxígeno en comparación con el caso 1 y el caso base. Lamentablemente no es posible separar los componentes específicos del oxígeno que sean consistentes con la contaminación introducida en el agua de procesos sintética.

Tabla 10: Resultados de razón óxido/mineral por elemento (pirita).

Elemento	Razón óxidos/mineral		
	Base	Caso 1	Caso 2
Fe	0.58	1.27	1.38
S	0.02	0.11	0.15

Es importante destacar que ambas muestras fueron sometidas al mismo tipo de oxidación con agua de procesos sintética, por lo que es esperable que tanto el caso 1 como el 2 tengan perturbaciones en sus señales de Na, Ca, Cu y O, asociadas a la precipitación de sales durante el proceso de secado, o debido a la presencia de estos iones en la capa de agua adsorbida. En ese sentido, la eficiencia del secado debería tener efectos también sobre las señales de alta resolución.

De forma adicional, se realiza un análisis estequiométrico utilizando las especies más comunes reportadas en la literatura. A cada especie se le asignó un coeficiente que representa el porcentaje en peso de la especie presente en la superficie. A partir de ello, se calculó el porcentaje en peso de los elementos que constituyen las especies consideradas, y se calculó una diferencia cuadrática con respecto a los resultados finales de XPS. Los detalles de estos cálculos se encuentran en el Anexo D.

Los resultados indican que, si bien es posible ajustar uno de los elementos del sistema, de tal forma que el modelo se ajuste con bajo error con respecto a los resultados experimentales, los otros elementos calculados a partir del modelo llegan a tener cerca de un 250% de error con respecto a los resultados experimentales, por lo que se puede concluir la presencia de especies no estequiométricas en la superficie. Lamentablemente, al no poder separar el porcentaje de oxígeno asociado a componentes introducidos a través del agua de procesos sintética se puede haber introducido una fuente importante de sesgo durante el proceso de oxidación.

Calcopirita

La Figura 19 muestra el espectro amplio de la muestra de calcopirita sin tratamiento. Se pueden diferenciar de forma clara los *peaks* asociados a la presencia de cobre, hierro, oxígeno y azufre. Es importante recalcar una amplia presencia relativa de oxígeno a simple vista, lo que implica que la muestra ya posee una oxidación base. La forma general del espectro es similar a la de la muestra de pirita, aunque el *peak* asociado a cobre es más relevante.

Es importante recalcar que se utilizan las mismas señales de Fe 2p_{3/2} y S 2p para el ajuste de *peaks* posterior. Asimismo, la señal de Cu 2p también aparece con su doblete característico, por lo que al igual que en el caso de la señal de Fe, se utiliza la porción de la señal Cu 2p_{3/2} para los ajustes de *peak*.

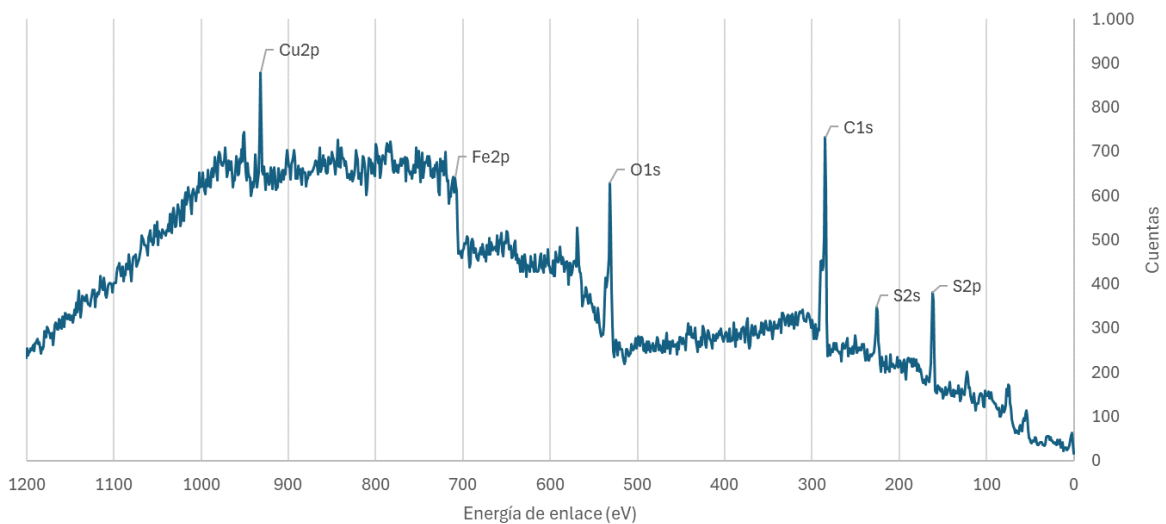


Figura 19: Espectro amplio de muestra calcopirita.

Tal como se puede ver en la Figura 20, al igual que en la muestra de pirita, la calcopirita también muestra señales de sodio y calcio. Como esos *peaks* no aparecen en el espectro amplio de la muestra sin tratamiento, y además son las especies utilizadas en el agua de procesos sintética, su presencia en los espectros amplios de los casos 1 y 2 son evidencia de la precipitación de especies durante los procesos de secado.

Como hay evidencia de precipitación de especies en la superficie de los minerales, o de iones disueltos en el agua adsorbida, es esperable que también haya precipitación de especies de cobre por la presencia de cúprico o cuproso en el agua de procesos sintética, además de su presencia en estado acuoso. Estas sales posiblemente pueden precipitar como sulfatos o hidróxidos.

La presencia de precipitados no debería considerarse parte de la estructura del mineral. Sin embargo, el posible impacto en flotación es relativo. Por un lado,

ya que el proceso ocurre en un medio acuoso, es esperable que no ocurra mayor precipitación de sales en la superficie de minerales. Por otro lado, debido a que algunos procesos (como el de separación de calcopirita por flotación) ocurren a pH alcalino, la superficie de los minerales puede actuar como semilla de crecimiento cristalino para promover ciertas reacciones. Esta interacción es interesante por si sola, sin embargo, escapa de los alcances de este análisis.

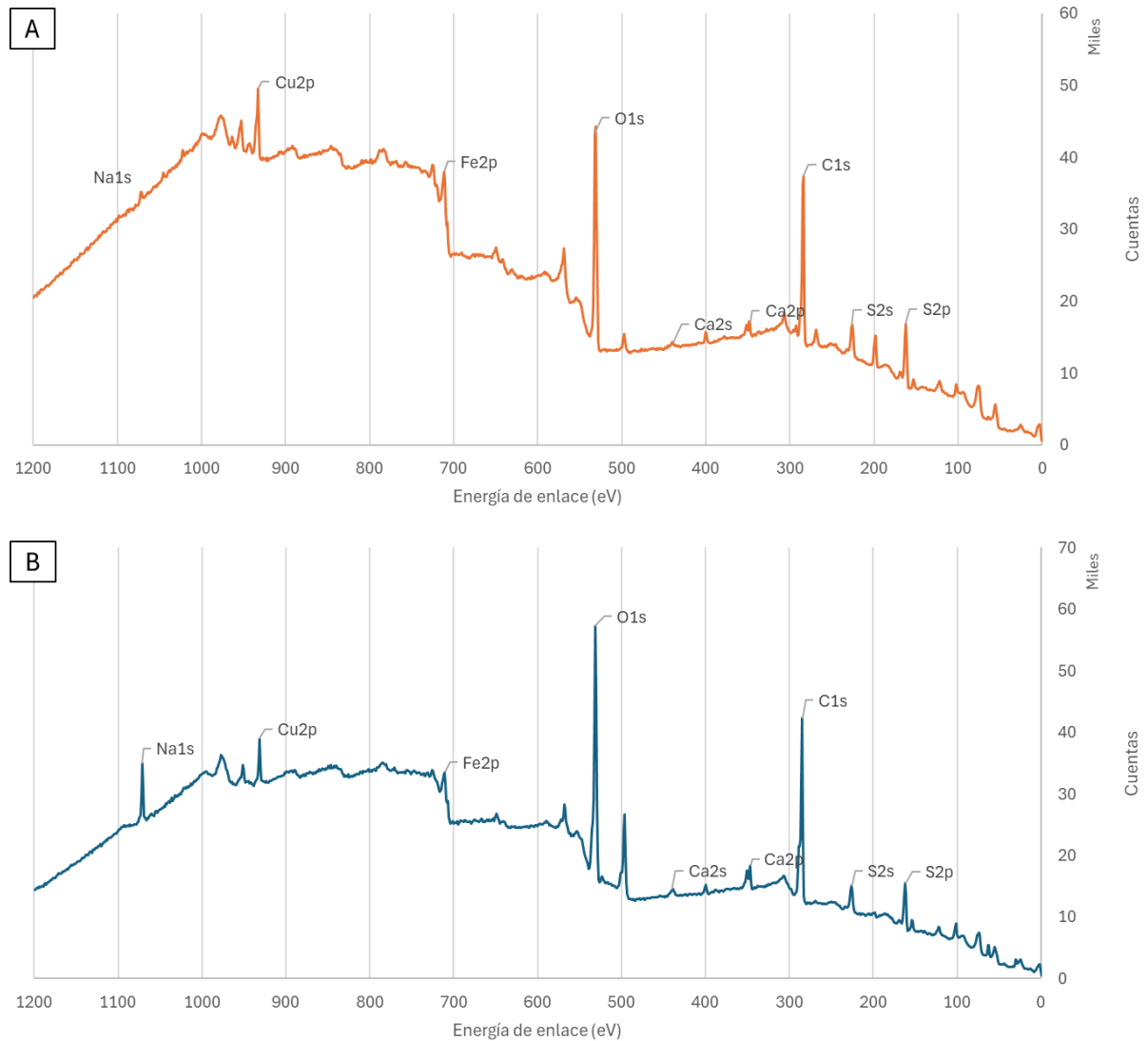


Figura 20: Espectro amplio de calcopirita. (A) Caso 1, (B) Caso 2.

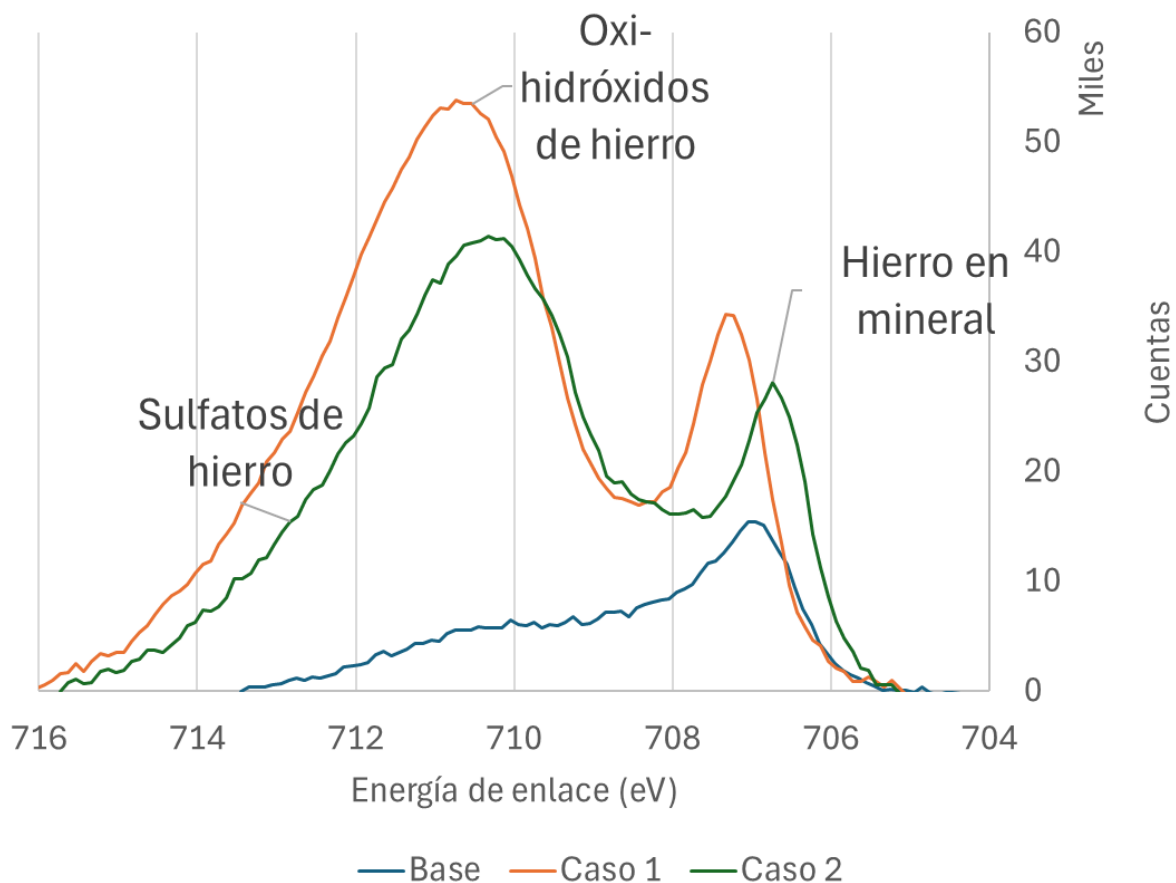


Figura 21: Espectro de alta resolución de señal Fe 2p_{3/2} comparativa entre todos los casos (calcopirita).

La Figura 21 muestra un aumento considerable de especies de hierro asociadas a mayores energías de enlace. Este aumento es esperable posterior a la oxidación de la muestra. En proporción, parece haber una mayor cantidad de especies oxidadas en el caso 1 que en el caso 2. Este comportamiento se condice con lo observado en la pirita, y debido a que la señal de Fe 2p_{3/2} no se ve perturbada por la presencia de las sales utilizadas en la preparación del agua de procesos sintética, es evidencia del impacto del tratamiento de muestra.

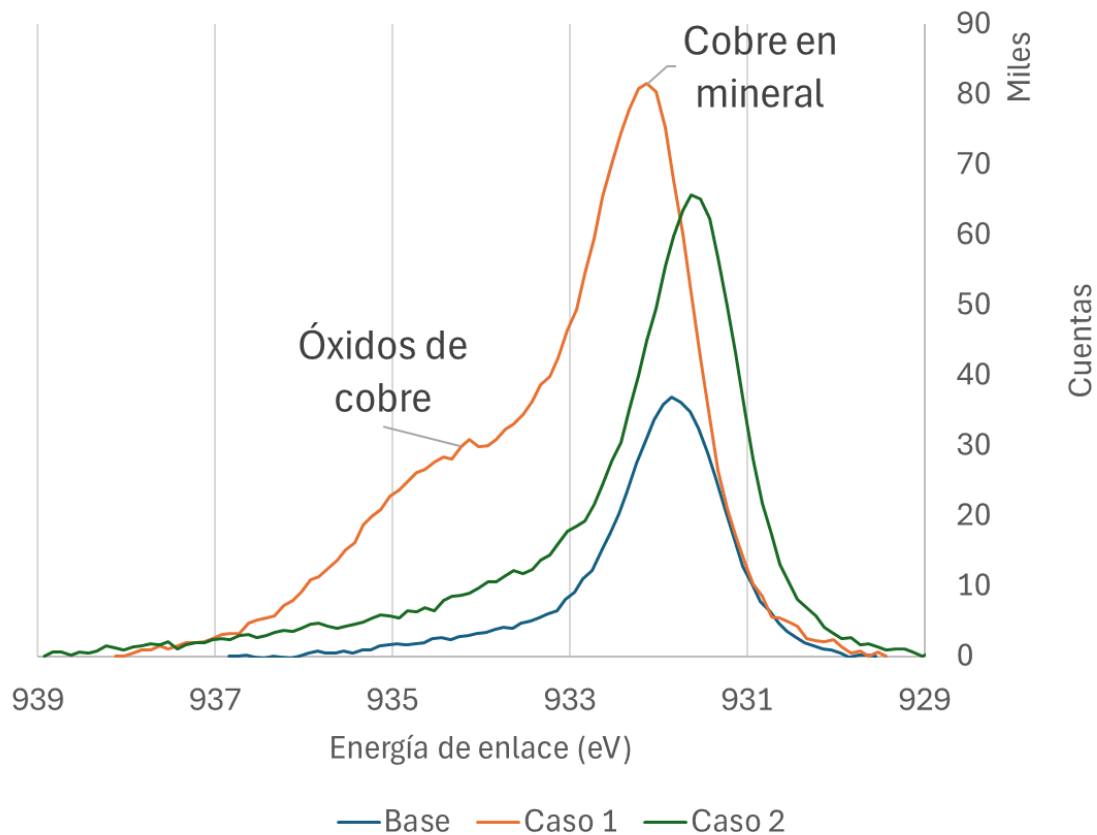


Figura 22: Espectro de alta resolución de señal Cu 2p_{3/2} comparativa entre todos los casos (calcopirita).

También se puede observar un aumento de especies oxidadas de cobre en la señal de Cu 2p_{3/2} (Figura 22). Al igual que el espectro de alta resolución de Fe 2p_{3/2}, el cobre también muestra una mayor oxidación en el caso 1 (secado en horno). Llama la atención el comportamiento diferente con respecto a la pirita, ya que como ambos casos tuvieron el mismo proceso de oxidación con agua de procesos sintética.

Como este comportamiento es distinto al observado en la pirita, es posible que la calcopirita sea especialmente más propensa a la oxidación posterior a la exposición al ambiente oxidante habitual encontrado en flotación. En otras palabras, la pirita probablemente posee una cinética de oxidación tal que cumple su tasa de oxidación durante su exposición a agua de proceso casi en su totalidad. Por otro lado, la calcopirita parece tener una tasa de oxidación tal que, incluso posterior a su exposición al ambiente oxidante del agua de proceso, es capaz de seguir oxidándose durante el tratamiento de muestra. Esto implica que el tratamiento de muestras impacta a los minerales de forma diferente de acuerdo con sus propiedades particulares.

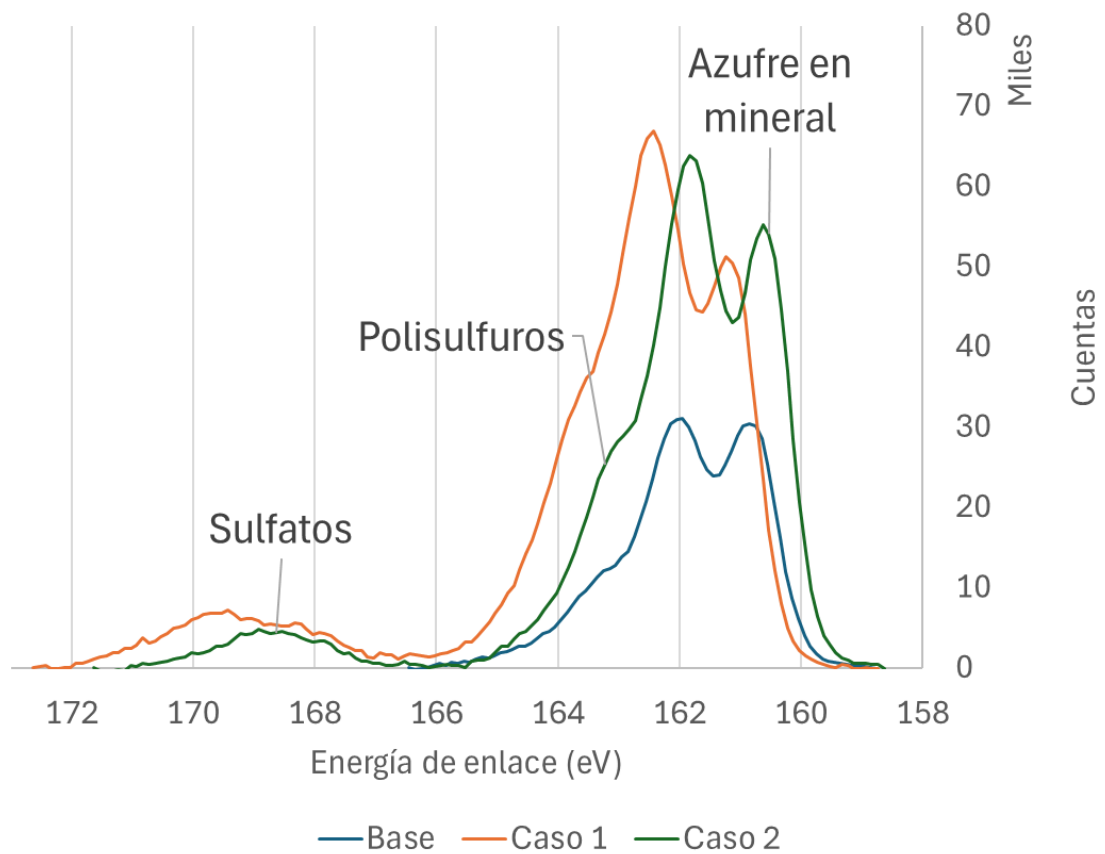


Figura 23: Espectro de alta resolución de señal S 2p comparativa entre todos los casos (calcopirita).

La Figura 23 muestra la diferencia de espectros de alta resolución para la señal S 2p en la muestra de calcopirita. De forma comparativa, parece tener niveles similares de sulfatos tanto para el caso 1 y caso 2.

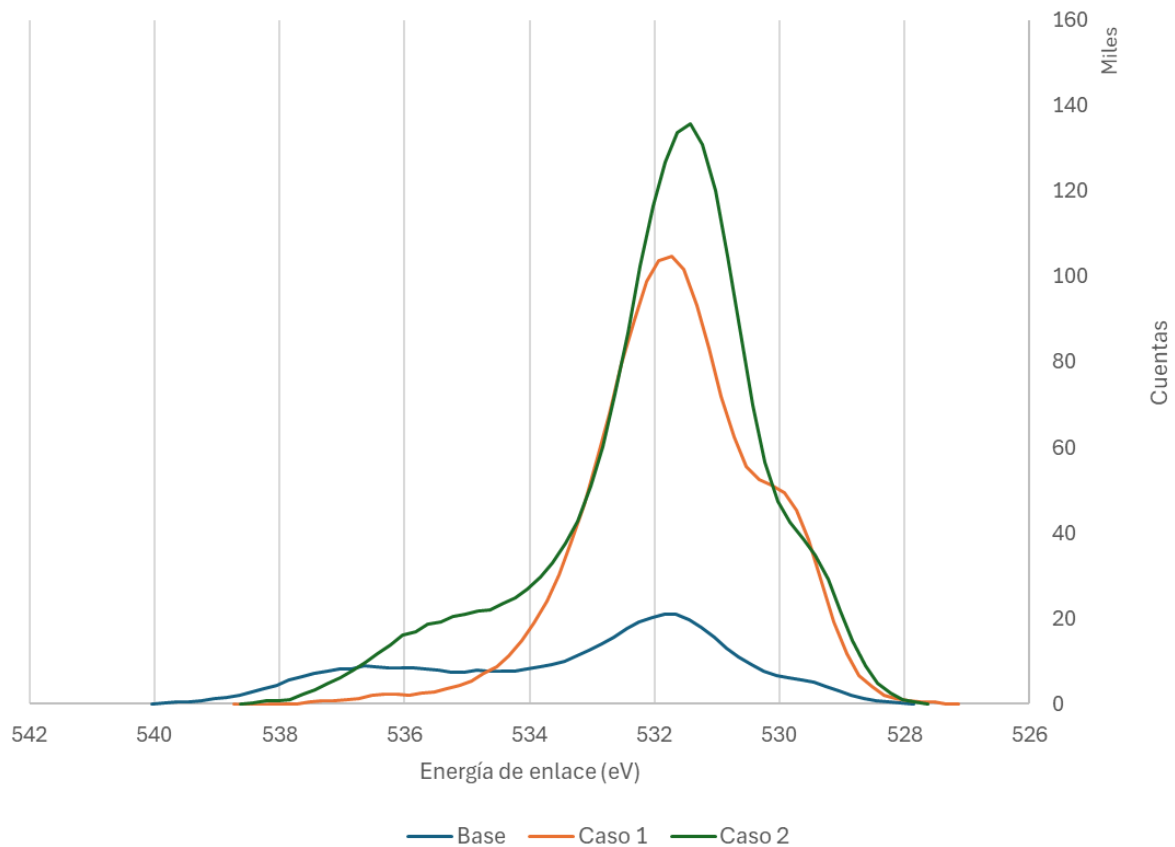


Figura 24: Espectro de alta resolución de señal O 1s comparativa entre todos los casos (calcopirita).

La presencia de un hombro prominente en la señal del caso 2 (Figura 24) parece ser un *peak* en las cercanías de 535.5 eV. Tal como fue mencionado anteriormente, se ha reportado que esa señal puede ser muestra del crecimiento de especies oxidadas, sin embargo, también se ha reportado como una modificación de la señal por el efecto de carga relacionado al agua adsorbida, por lo que no será considerado como parte de la especiación química superficial del sólido.

Para el ajuste de *peaks*, es importante considerar los resultados obtenidos en la microscopía óptica para tener el contexto de la muestra. A diferencia de la muestra de pirita, que poseía un 98% aproximado de pirita, la muestra de calcopirita sólo cuenta con un 70% de calcopirita y una importante cantidad de 28% de pirita. Debido a las similitudes que tienen estos minerales es que los espectros de alta resolución de Fe 2p_{3/2} y S 2p son especialmente difíciles de modelar. Esto implica que no parece haber una forma de separar correctamente las señales, lo que conlleva a lo visto en algunos trabajos de XPS con materiales heterogéneos [53, 78]. Por esto, en este caso particular, el ajuste de *peaks* contemplará una comparación general entre posibles especies oxidadas y el *peak* principal asociado a la mezcla calcopirita/pirita, para el caso de las señales de Fe 2p_{3/2} y S 2p. En otras palabras, no se hará una asociación de cada *peak* con el nivel de detalle realizado en la muestra de pirita. Las asociaciones se harán a través de las energías de enlace, por lo que se podrá concluir de forma comparativa.

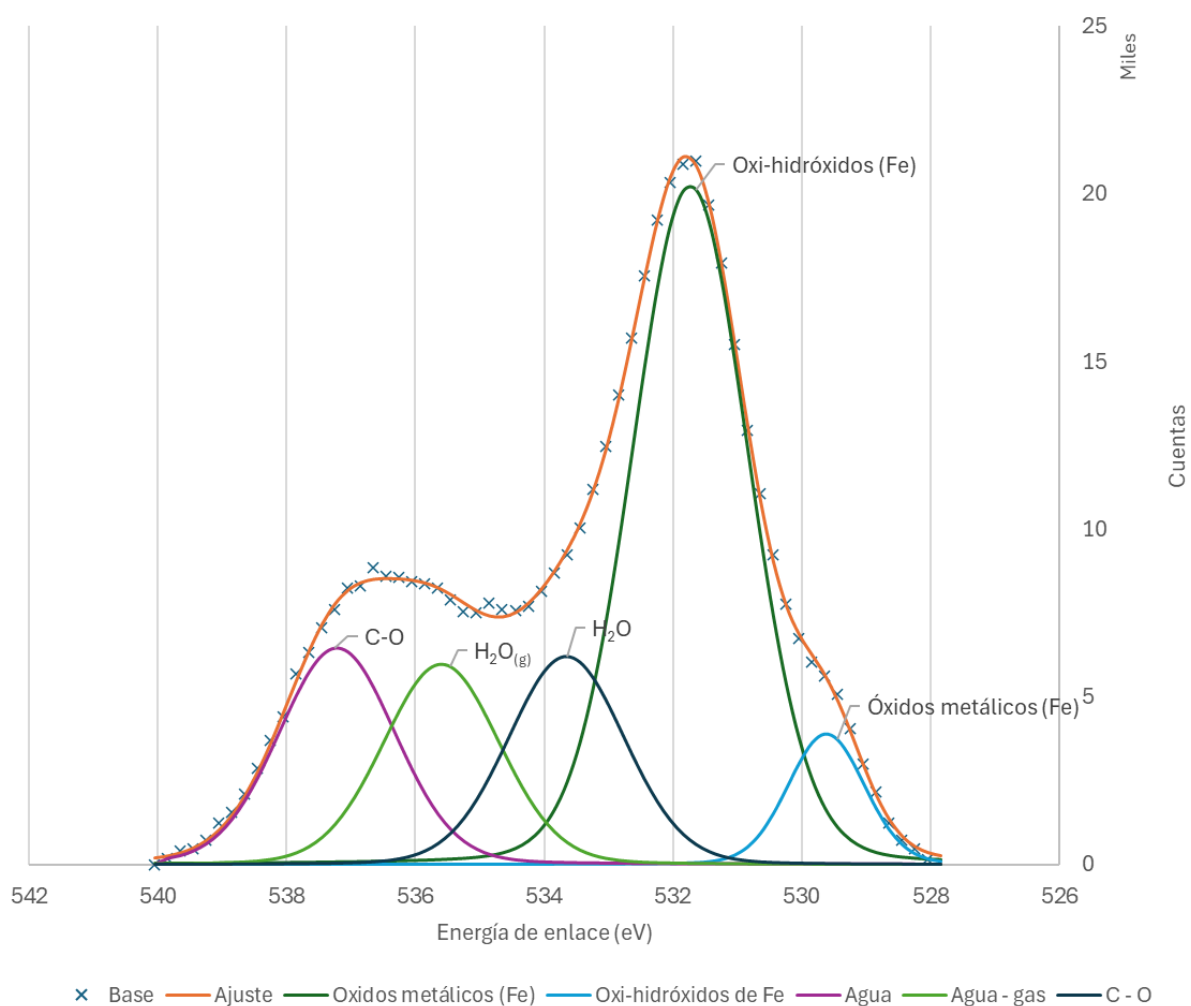


Figura 25: Espectro de alta resolución de O 1s de muestra calcopirita (sin tratamiento).

El espectro O 1s de la muestra de calcopirita se ajustó con 5 *peaks* localizados en 529.6, 531.7, 533.7, 535.6 y 537.2 eV (Figura 25). El primero corresponde a óxidos metálicos, el segundo a oxi-hidróxidos de hierro y el componente en 533.1 eV corresponde a agua adsorbida en la muestra [69]. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el cuarto componente en 535.6 eV es asignado a agua en estado gaseoso. Por último, el componente en 537.2 eV parece ser de oxígeno asociado al enlace C - O [79] o un *peak* satélite, debido a que también aparece un *peak* nuevo en la señal de C 1s que no está en las otras muestras (Anexo B), esto podría provenir de contaminación de orgánicos propios de la manipulación humana, por lo que se dejará fuera del análisis superficial.

El espectro de Cu 2p_{3/2} es el más directo, consta de tres *peaks* sintéticos en 931.8, 933.0 y 934.3 eV (Figura 26). Los dos primeros parecen ser el cobre asociado a minerales sulfurados de cobre [69]. El tercer *peak* puede ser tanto una pequeña porción de oxi-hidróxidos de cobre [76], o un satélite de la señal, provenientes del llamado evento de "shake-up" (transiciones en la región de banda de valencia que toman lugar modificando la energía cinética de los electrones provenientes del Cu 2p) [15]. Debido a la pequeña cantidad que representa en comparación con las otras especies, se asigna como satélite del *peak* principal.

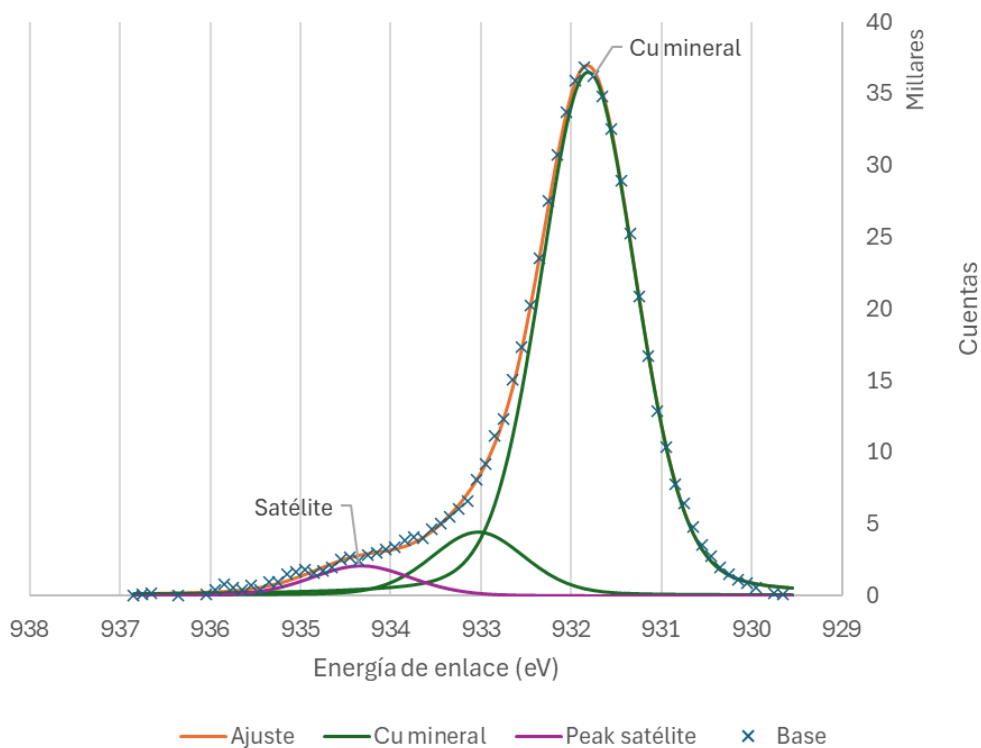


Figura 26: Espectro de alta resolución de Cu 2p_{3/2} de muestra calcopirita (sin tratamiento).

El espectro de Fe $2p_{3/2}$ consta de múltiples *peaks* sintéticos, proveniente del *multiplex* mencionado anteriormente. Sus *peaks* principales se ubican en 707.0 y 708.6 eV, y están asociados al hierro presente en minerales sulfurados [69, 78]. Por otro lado, los *peaks* posteriores a 710 eV, ubicados en 709.9, 711.0 y 712.1 eV son asociados a oxi-hidróxidos de hierro [69].

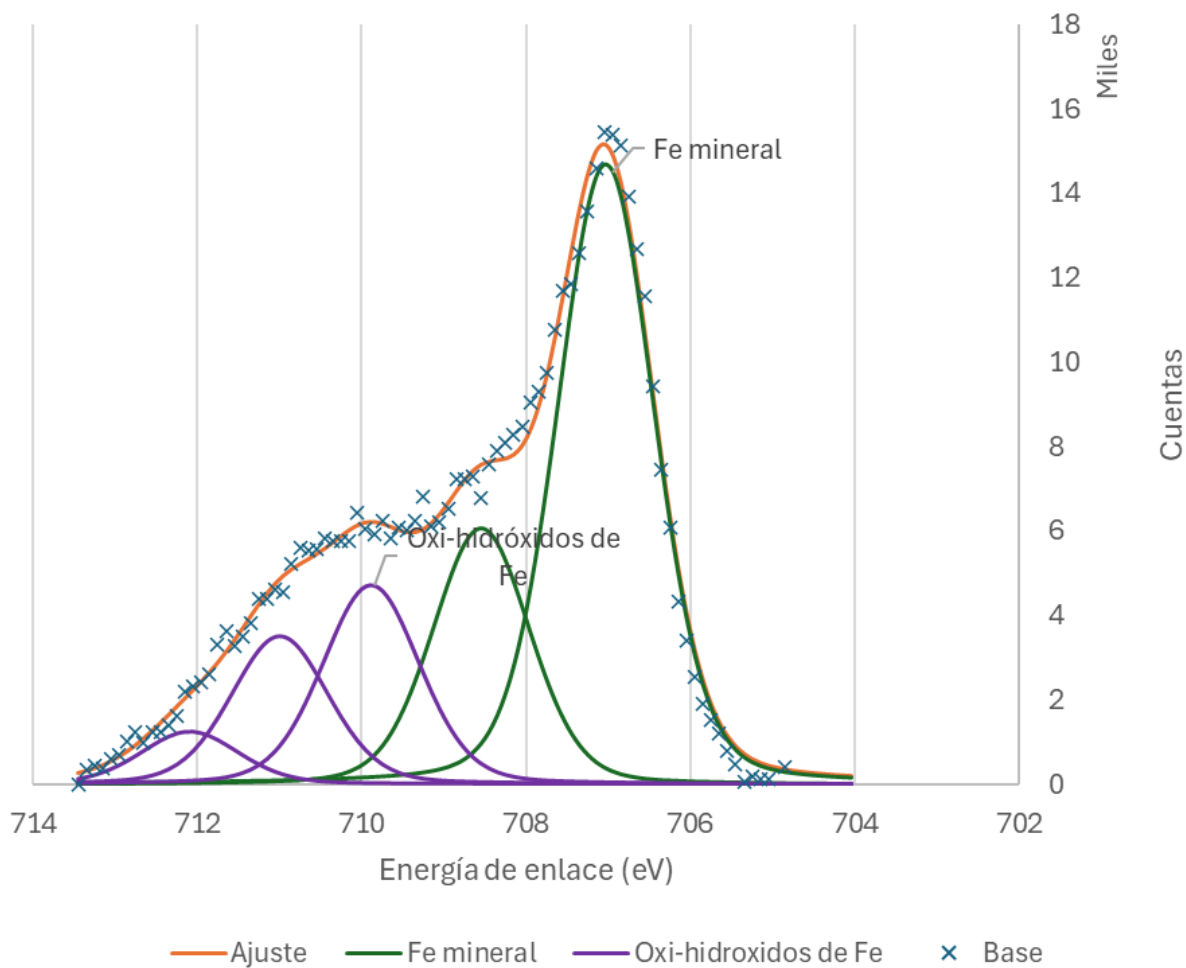


Figura 27: Espectro de alta resolución de Fe $2p_{3/2}$ de muestra calcopirita (sin tratamiento).

El espectro de S 2p es más complejo de interpretar ya que cuenta con 5 componentes principales (4 de ellos con sus dobletes). Estos se presentan en la Figura 28 (se muestran sólo los *peaks* principales de los dobletes, sus dobletes fueron modelados al igual que en la muestra de pirita, a 1.18 eV de distancia con una razón 1:0.5 de área. Se identifican dos grupos principales, un *peak* principal en 160.8 eV (y 162.0 eV), asociado a minerales sulfurados (calcopirita y pirita) [69]. Mientras que todos los otros componentes son agrupados como "Variedades de S", que incluye polisulfuros, azufre elemental y otras especies [69]. No se observa presencia relevante de sulfitos ni sulfatos.

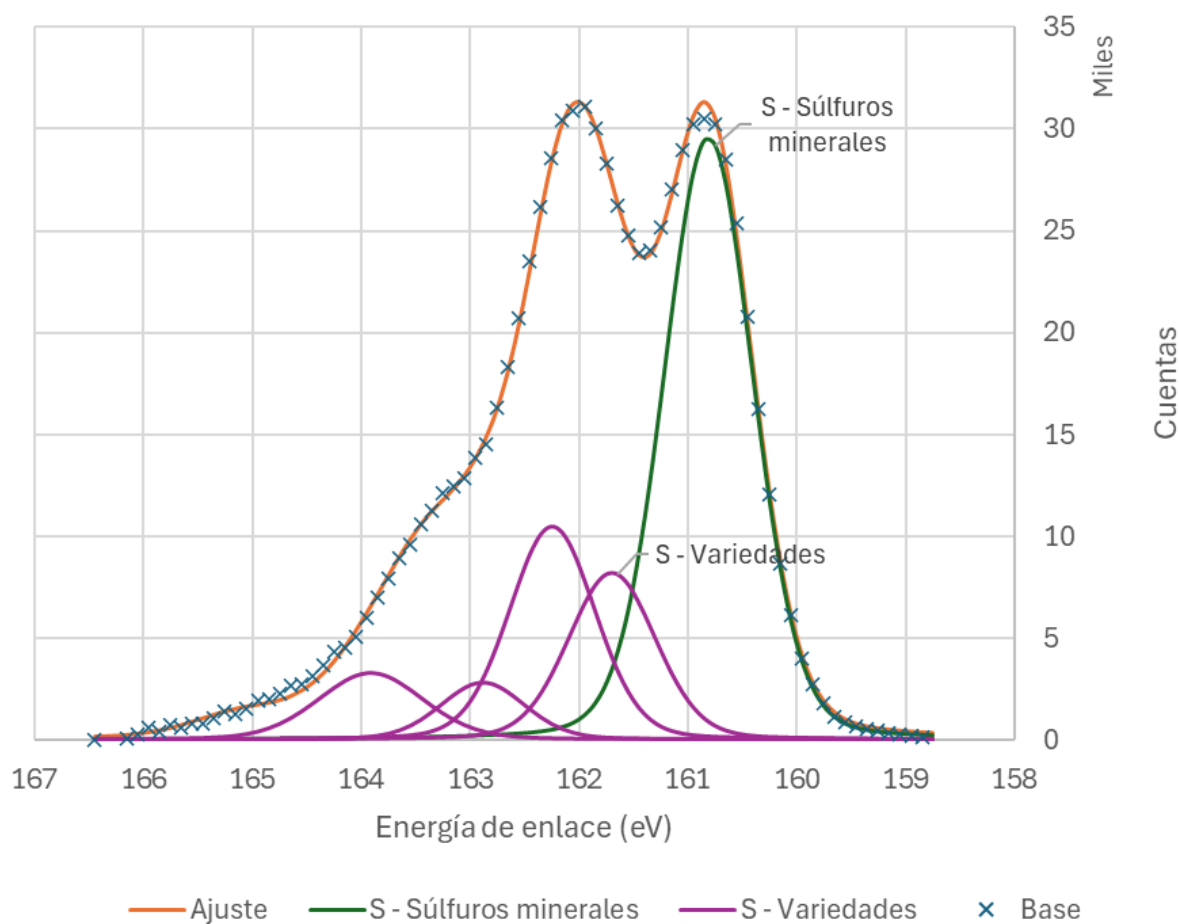


Figura 28: Espectro de alta resolución de S 2p de muestra calcopirita (sin tratamiento).

En resumen, la Tabla 11 muestra el resumen del modelamiento a partir de *peaks* sintéticos utilizado en este estudio. Cabe destacar que no se llega a un nivel de granularidad como en la muestra de pirita debido a que la muestra es una mezcla de calcopirita, pirita y esfalerita, además, todas las señales de oxígeno asociadas al agua adsorbida (ya sea en estado líquido o gaseoso) y la contaminación de orgánicos (enlace C – O) no son considerados como parte de la muestra. Se separan componentes oxidados de los no oxidados para comparar cuantitativamente los casos.

Tabla 11: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de *peaks* XPS en muestra de calcopirita (sin tratamiento).

Elemento	Energía de enlace (eV)	RSF	Área	% Atóm. Medido	Especies
Cu 2p _{3/2}	931.8	4.2	1,058.3	3.5	Sulfuros de cobre
Cu 2p _{3/2}	933.0	4.2	125.2	0.4	Sulfuros de cobre
Cu 2p _{3/2}	934.3	4.2	64.5	0.2	Peak satélite
Fe 2p _{3/2}	707.0	2	992.9	3.3	Fe en estructura mineral
Fe 2p _{3/2}	708.6	2	409.8	1.3	Fe en estructura mineral
Fe 2p _{3/2}	709.9	2	318.8	1.0	Oxi-hidróxidos de Fe
Fe 2p _{3/2}	711.0	2	238.0	0.8	Oxi-hidróxidos de Fe
Fe 2p _{3/2}	712.1	2	85.0	0.3	Oxi-hidróxidos de Fe
S 2p _{3/2}	160.8	0.54	7,544.4	24.8	S – Minerales sulfurados
S 2p _{1/2}	162.0				
S 2p _{3/2}	162.3	0.54	2,570.0	8.4	Variedades de S
S 2p _{1/2}	163.4				
S 2p _{3/2}	161.7	0.54	2,040.9	6.7	Variedades de S
S 2p _{1/2}	162.9				
S 2p _{3/2}	163.9	0.54	866.6	2.8	Variedades de S
S 2p _{1/2}	165.1				
S 2p	162.9	0.54	453.2	1.5	Variedades de S
O 1s	529.6	0.66	1,538.7	5.1	Óxidos de Fe
O 1s	531.7	0.66	12,150.7	39.9	Oxi-hidróxidos de Fe
O 1s	533.7	0.66	3,722.4		H ₂ O
O 1s	535.6	0.66	3,596.7		H ₂ O _(g)
O 1s	537.2	0.66	3,875.0		C-O

Por otra parte, los ajustes de *peaks* para los casos 1 y 2 fueron realizados siguiendo el mismo procedimiento para cada espectro de alta resolución. La Tabla 12 muestra los resultados de asignación de *peaks*.

Tabla 12: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de *peaks* XPS en muestra de calcopirita (Caso 1 - Secado en horno).

Elemento	Energía de enlace (eV)	RSF	Área	% Atóm. Medido	Especies	Referencias
Cu 2p _{3/2}	932.1	4.2	2,343.1	2.1	Sulfuros de Cu	[69]
Cu 2p _{3/2}	933.2	4.2	709.4	0.6	Sulfuros de Cu	[69]
Cu 2p _{3/2}	934.2	4.2	551.3	0.5	Oxi-hidróxidos de Cu	[65]
Cu 2p _{3/2}	935.0	4.2	455.8	0.4	Oxi-hidróxidos de Cu	[65]
Cu 2p _{3/2}	936.1	4.2	136.8	0.1	Oxi-hidróxidos de Cu	[65]
Fe 2p _{3/2}	707.2	2	1,632.8	1.5	Fe en estructura mineral	[69, 78]
Fe 2p _{3/2}	708.3	2	576.5	0.5	Fe en estructura mineral	[69, 78]
Fe 2p _{3/2}	709.2	2	756.1	0.7	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	710.1	2	1,824.0	1.6	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	710.9	2	1,984.8	1.8	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	711.7	2	1,577.2	1.4	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	712.5	2	976.6	0.9	Sulfatos y sulfitos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	713.3	2	618.6	0.6	Sulfatos y sulfitos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	714.3	2	318.5	0.3	Sulfatos y sulfitos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	715.2	2	75.2	0.1	Sulfatos y sulfitos de Fe	[69]
S 2p _{3/2}	161.2	0.54	13,586.0	12.1	Sulfuros minerales	[69]
S 2p _{1/2}	162.4					[69]
S 2p _{3/2}	162.2	0.54	5,130.4	4.6	Variedades de S	[69]
S 2p _{1/2}	163.4					[69]
S 2p _{3/2}	162.8	0.54	7,828.8	7.0	Variedades de S	[69]
S 2p _{1/2}	163.9					[69]
S 2p _{3/2}	163.7	0.54	2,532.1	2.3	Variedades de S	[69]
S 2p _{1/2}	164.9					[69]
S 2p _{3/2}	168.9	0.54	3,359.1	3.0	Sulfatos y sulfitos (agrupados)	[69, 78]
S 2p _{1/2}	170.1					[69, 78]
O 1s	529.9	0.66	15,351.4	13.7	Óxidos metálicos	[69]
O 1s	531.7	0.66	49,846.2	44.4	Oxi-hidróxidos metálicos	[69]
O 1s	533.0	0.66	14,877.6		H ₂ O	[69]
O 1s	534.6	0.66	2,095.7		H ₂ O _(g)	[77]

Asimismo, la Tabla 13 muestra los resultados de asignación de *peaks* para el caso 2 (secado en presencia de N₂). Los gráficos de los ajustes de *peaks* de ambos casos se encuentran en el Anexo C.

Tabla 13: Resumen de asignación de especies mediante ajuste de *peaks* XPS en muestra de calcopirita (Caso 2 - Secado en ambiente con N₂).

Elemento	Energía de enlace (eV)	RSF	Área	% Atóm. Medido	Especies	Referencias
Cu 2p _{3/2}	931.6	4.2	1,838.4	1.6	Sulfuros de Cu	[69]
Cu 2p _{3/2}	932.9	4.2	377.7	0.3	Sulfuros de Cu	[69]
Cu 2p _{3/2}	934.1	4.2	219.2	0.2	Oxi-hidróxidos de Cu	[65]
Cu 2p _{3/2}	935.5	4.2	123.2	0.1	Oxi-hidróxidos de Cu	[65]
Cu 2p _{3/2}	936.9	4.2	69.0	0.1	Oxi-hidróxidos de Cu	[65]
Fe 2p _{3/2}	706.7	2	1,272.9	1.1	Fe en estructura mineral	[69, 78]
Fe 2p _{3/2}	707.8	2	571.1	0.5	Fe en estructura mineral	[69, 78]
Fe 2p _{3/2}	708.6	2	639.2	0.6	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	709.6	2	1,312.0	1.1	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	710.4	2	1,550.6	1.4	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	711.2	2	1,282.4	1.1	Oxi-hidróxidos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	712.1	2	853.1	0.7	Sulfatos y sulfitos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	713.0	2	524.3	0.5	Sulfatos y sulfitos de Fe	[69]
Fe 2p _{3/2}	714.1	2	275.3	0.2	Sulfatos y sulfitos de Fe	[69]
S 2p _{3/2}	159.6	0.54	13,196.8	11.6	Sulfuros minerales	[69]
S 2p _{1/2}	160.8					[69]
S 2p _{3/2}	160.6	0.54	4,979.2	4.4	Variedades de S	[69]
S 2p _{1/2}	161.9					[69]
S 2p _{3/2}	161.1	0.54	5,522.6	4.8	Variedades de S	[69]
S 2p _{1/2}	162.3					[69]
S 2p _{3/2}	161.9	0.54	3,015.8	2.6	Variedades de S	[69]
S 2p _{1/2}	163.1					[69]
S 2p _{3/2}	167.4	0.54	1,558.4	1.4	Sulfatos y sulfitos (agrupados)	[69, 78]
S 2p _{1/2}	168.6					[69, 78]
O 1s	529.5	0.66	9,743.8	8.5	Óxidos metálicos	[69]
O 1s	531.4	0.66	65,263.0	57.2	Oxi-hidróxidos	[69]
O 1s	532.6	0.66	18,685.3		H ₂ O	[69]
O 1s	534.3	0.66	9,124.5		Satélite o H ₂ O _(g)	[76, 77]
O 1s	535.9	0.66	7,378.1		C-O	[79]

A modo de resumen, la Tabla 14 muestra la comparación entre la agrupación de especies de cada caso (base, caso 1 y caso 2). Los resultados indican un menor grado de oxidación en general para el caso 1 (secado en horno) con respecto al caso 2. Esto es consistente con los resultados en la pirita.

Tabla 14: Resumen de resultados comparativos entre base, caso 1 y caso 2 (calcopirita).

Elemento	Especie(s)	Base (%)	Caso 1 (%)	Caso 2 (%)
Cu	Sulfuros de Cu	3.9	2.7	1.9
	Óxidos de Cu	0.0	0.9	0.3
	Otros	0.2	0.1	0.1
Fe	Fe en estructura mineral	4.6	2.0	1.6
	Oxi-hidróxidos y sulfatos de Fe	2.1	7.2	5.6
S	Sulfuros minerales	24.8	12.1	11.6
	Variedades de S	19.5	13.8	11.8
	Sulfitos y sulfatos	0.0	3.0	1.4
O	Oxi-hidróxidos de Fe	44.9	58.1	65.7
		100.0	100.0	100.0

Los resultados de la razón óxidos/mineral se muestran en la Tabla 15. Es importante destacar que no fue posible separar las señales de la pirita y calcopirita, por lo que la razón óxidos/mineral puede contener un efecto combinado de las especies, con una mayor cercanía al comportamiento de la calcopirita. Como se puede ver, en el caso de la calcopirita hay una diferencia importante en la razón óxidos/mineral para el cobre del caso 1 con respecto al caso 2, lo que difiere del comportamiento encontrado en la pirita. Muy notablemente, también hay una mayor razón de óxidos de hierro con respecto al hierro asociado a minerales en el caso 1, aunque la diferencia con el caso 2 es considerablemente menor. Esto podría indicar un comportamiento distinto para la pirita y la calcopirita, posiblemente asociado a la reactividad relativa que tiene cada mineral por sí solo.

Tabla 15: Resultados de razón óxido/mineral por elemento (calcopirita).

Elemento	Razón óxidos/mineral		
	Base	Caso 1	Caso 2
Cu	0.00	0.33	0.16
Fe	0.46	3.60	3.50
S	0.00	0.25	0.12

5. Conclusiones

Las especies generadas en la superficie de la calcopirita y pirita son identificadas principalmente como oxi-hidróxidos de hierro de la forma FeOOH o Fe_xO_y . En ambientes ácidos, los productos provenientes de la oxidación de cobre se disuelven con gran velocidad, por lo que muy pocas especies de cobre oxidado quedan en estado sólido en la superficie. Por otro lado, en ambientes alcalinos, si es posible encontrar más especies oxidadas de cobre en la superficie, además de los oxi-hidróxidos de hierro ya mencionados.

En ambientes alcalinos (como los de flotación de minerales sulfurados de cobre) los oxi-hidróxidos de hierro (y en menor medida de cobre) formados en la superficie del mineral podrían disminuir la eficiencia de separación del proceso, al interponerse entre los colectores y la superficie original de los minerales. La similitud de las especies oxidadas generadas entre la pirita y la calcopirita también podrían explicar la dificultad actual de separación efectiva entre dichos minerales a través de procesos de flotación. Llama la atención de la gran presencia de oxi-hidróxidos de hierro en la superficie en comparación con la cantidad de oxi-hidróxidos de cobre. Esta diferencia podría indicar una posible naturaleza adherente de los oxi-hidróxidos de hierro, por lo que podrían ser las especies que generan un mayor impacto en la flotabilidad de una partícula.

El análisis de resultados experimentales se basó en comparar la razón entre especies oxidadas (asociadas a óxidos y sulfatos) con respecto a las especies asociadas a minerales. Usando dicha razón óxidos/mineral, fue posible encontrar una diferencia consistente entre los casos 1 y 2 (secado en horno y secado en ambiente nitrogenado, respectivamente). Los resultados dependen en gran medida del mineral utilizado. En el caso del cobre en calcopirita, se observó una razón entre especies minerales y oxidadas de 1:0.33 en el caso 1, y de 1:0.16 en el caso 2, indicando un mayor grado de oxidación al usar secado de muestra en horno de secado de muestra. Asimismo, para el hierro en calcopirita, se observó una razón de especies minerales y oxidadas de 1:3.6 en el caso 1 y de 1:3.5 en el caso 2. La razón de especies minerales y oxidadas para el azufre muestra una tendencia similar a la del cobre, obteniéndose 1:0.25 y 1:0.12 para los casos 1 y 2, respectivamente. Esto refuerza la evidencia de un mayor grado de oxidación en el caso de secado de muestra con horno.

Por otro lado, los resultados experimentales muestran un comportamiento diferente en la pirita. La razón de especies minerales y oxidadas obtenida para el hierro fue de 1:1.27 y 1:1.38, para los casos 1 y 2, respectivamente. Si bien

esta diferencia es menor, parece haber una tendencia a un mayor grado de oxidación para el caso 2. Las diferencias pueden deberse a las distintas reactividades y conductividad de las especies, ya que una mayor conductividad provee una mayor probabilidad de ocurrencia de reacciones redox usualmente asociadas a los procesos de oxidación. Sin embargo, debido a los alcances de este trabajo, no es posible concluir sobre las razones de las diferencias encontradas entre la pirita y la calcopirita.

La técnica de XPS parece ser prometedora para integrar información de especiación superficial de sólidos a procesos industriales que trabajen con pulpas. Esto puede mejorar la comprensión integral de procesos que modifiquen o se basen en la especiación química superficial de minerales. Sin embargo, su gran sensibilidad a las capas más superficiales de las muestras hace que sea necesario planificar los protocolos de preparación de muestras para evitar oxidación no deseada desde el momento de la toma de muestra. Esta planificación debe tomar en consideración las distintas tasas de oxidación que poseen los minerales.

Para finalizar, de utilizar esta técnica en evaluaciones de plantas de flotación (por si sola o como parte de un conjunto de técnicas de medición superficial), se podrían utilizar sus resultados de especiación superficial para "corregir" el valor de liberación medido por técnicas actuales (como QEMSCAN) con un factor de corrección de oxidación " f_c ", para obtener una expresión de liberación efectiva de la forma $Liberación_{efectiva} = f_c \cdot Liberación_{medida}$. Esta expresión podría proveer una nueva fuente de información podría proveer más herramientas para la búsqueda de modelos de flotación de alta confiabilidad.

6. Bibliografía

- [1] Balasubramanian, A. (2015). Overview of mineral processing methods. Centre for Advanced Studies in Earth Science. University of Mysore.
- [2] King, R. P. (1994). Mineral liberation. *Modeling and Simulation of Mineral Processing Systems*, 45-80.
- [3] Wills, B. A., & Finch, J. (2015). *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. Butterworth-heinemann.
- [4] Sandoval-Zambrano, G., & Montes-Atenas, G. (2012). Errors in the estimation of size-by-liberation flotation rate constants. *Minerals Engineering*, 27, 1-10.
- [5] Andrews, D. H. (1929). *The Collected Works of J. Willard Gibbs*. Two volumes.
- [6] Van der Waals Jr, J. D., & Bakker, G. (1928). *Handbuch der Experimentalphysik*.
- [7] Guggenheim, E. A. (1940). The thermodynamics of interfaces in systems of several components. *Transactions of the Faraday Society*, 35, 397-412.
- [8] Helmholtz, H. V. (1853). Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern, mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche (Schluss.). *Annalen der Physik*, 165(7), 353-377.
- [9] Rosso, K. M., & Vaughan, D. J. (2006). Reactivity of sulfide mineral surfaces. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 61, 557.
- [10] Rollinson, G. K., Andersen, J. C., Stickland, R. J., Boni, M., & Fairhurst, R. (2011). Characterisation of non-sulphide zinc deposits using QEMSCAN®. *Minerals Engineering*, 24(8), 778-787.
- [11] Dieye, M., Van Lichtervelde, M., Ndiaye, A. A., Gueye, M., & Blancher, S. B. (2020). Mineralogical Characterization of Heavy Mineral Concentrates from Senegalese Great Cost by Using Qemscan and SEM. *International Journal of Geosciences*, 11(12), 800-817.
- [12] Zhang, J. (2012). Prediction and influence of mineral liberation on froth flotation performance (Doctoral dissertation, Curtin University).
- [13] Kenis, P., Skurzyński, J., Jary, Z., & Kubik, R. (2020). A new methodological approach (QEMSCAN®) in the mineralogical study of Polish loess: Guidelines for further research. *Open Geosciences*, 12(1), 342-353.

- [14] Krishna, D. N. G., & Philip, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances*, 12, 100332.
- [15] Greczynski, G., & Hultman, L. (2022). A step-by-step guide to perform x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 132(1).
- [16] Cushman, C., Chatterjee, S., Major, G. H., Smith, N., Roberts, A., & Linford, M. (2016). Trends in advanced XPS instrumentation. 1. overview of the technique, automation, high sensitivity, imaging, snapshot spectroscopy, gas cluster ion beams, and multiple analytical techniques on the instrument. *Vacuum Technology & Coating*, DOI.
- [17] Sharma, J., & Beard, B. C. (1990). Fundamentals of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and its applications to explosives and propellants. In *Chemistry and Physics of Energetic Materials* (pp. 569-585). Dordrecht: Springer Netherlands.
- [18] Leidlmair, D., Duchoslav, J., Mayr, G., Arndt, M., Gsaller, H., Strauß, B., & Stifter, D. (2023). Elemental and chemical depth profiling of high-build single-component (1K) polyester-polyurethane coil coatings. *Progress in Organic Coatings*, 179, 107490.
- [19] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*; Chastain, J. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN.
- [20] Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 36(12), 1564-1574.
- [21] Bagus, P. S., Nelin, C. J., Brundle, C. R., Crist, B. V., Lahiri, N., & Rosso, K. M. (2021). Combined multiplet theory and experiment for the Fe 2p and 3p XPS of FeO and Fe₂O₃. *The Journal of Chemical Physics*, 154(9).
- [22] Fadley, C. S., & Shirley, D. A. (1970). Multiplet splitting of metal-atom electron binding energies. *Physical Review A*, 2(4), 1109.
- [23] Ilton, E. S., Post, J. E., Heaney, P. J., Ling, F. T., & Kerisit, S. N. (2016). XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr) oxides. *Applied Surface Science*, 366, 475-485.

- [24] Zhang, N., Ejtemaei, M., Nguyen, A. V., & Zhou, C. (2019). XPS analysis of the surface chemistry of sulfuric acid-treated kaolinite and diaspore minerals with flotation reagents. *Minerals Engineering*, 136, 1-7.
- [25] Omran, M., Fabritius, T., Elmahdy, A. M., Abdel-Khalek, N. A., El-Aref, M., & Elmanawi, A. E. H. (2015). XPS and FTIR spectroscopic study on microwave treated high phosphorus iron ore. *Applied surface science*, 345, 127-140.
- [26] Salama, W., El Aref, M., & Gaupp, R. (2015). Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 1816-1826.
- [27] Moreira, G. F., Peçanha, E. R., Monte, M. B., Leal Filho, L. S., & Stavale, F. (2017). XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. *Minerals Engineering*, 110, 96-103.
- [28] Chenakin, S., & Kruse, N. (2020). XPS characterization of transition metal oxalates. *Applied Surface Science*, 515, 146041.
- [29] Fantauzzi, M., Elsener, B., Atzei, D., Rigoldi, A., & Rossi, A. (2015). Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides. *RSC advances*, 5(93), 75953-75963.
- [30] Deng, M., Karpuzov, D., Liu, Q., & Xu, Z. (2013). Cryo-XPS study of xanthate adsorption on pyrite. *Surface and interface analysis*, 45(4), 805-810.
- [31] Kalegowda, Y., Chan, Y. L., Wei, D. H., & Harmer, S. L. (2015). X-PEEM, XPS and ToF-SIMS characterisation of xanthate induced chalcopyrite flotation: Effect of pulp potential. *Surface Science*, 635, 70-77.
- [32] Zanin, M., Ametov, I., Grano, S., Zhou, L., & Skinner, W. (2009). A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3-4), 256-266.
- [33] Shirley, D. A. (1974). X-ray photoemission and surface structure.
- [34] Demoisson, F., Mullet, M., & Humbert, B. (2008). Pyrite oxidation in acidic medium: overall reaction pathway. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 40(3-4), 343-348.
- [35] Descostes, M., Vitorge, P., & Beaucaire, C. (2004). Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22), 4559-4569.

- [36] Sasaki, K., Tsunekawa, M., Ohtsuka, T., & Konno, H. (1995). Confirmation of a sulfur-rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe (III) ions around pH2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(15), 3155-3158.
- [37] Todd, E. C., Sherman, D. M., & Purton, J. A. (2003). Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH= 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), 881-893.
- [38] Tu, Z., Wan, J., Guo, C., Fan, C., Zhang, T., Lu, G., ... & Dang, Z. (2017). Electrochemical oxidation of pyrite in pH 2 electrolyte. *Electrochimica acta*, 239, 25-35.
- [39] Karthe, S., Szargan, R., & Suoninen, E. (1993). Oxidation of pyrite surfaces: A photoelectron spectroscopic study. *Applied Surface Science*, 72(2), 157-170.
- [40] Szargan, R., Karthe, S., & Suoninen, E. (1992). XPS studies of xanthate adsorption on pyrite. *Applied surface science*, 55(4), 227-232.
- [41] Mycroft, J. R., Bancroft, G. M., McIntyre, N. S., Lorimer, J. W., & Hill, I. R. (1990). Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 292(1-2), 139-152.
- [42] Weisener, C., & Gerson, A. (2000). An investigation of the Cu (II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS. *Minerals Engineering*, 13(13), 1329-1340.
- [43] Bai, S., Yu, P., Li, C., Wen, S., & Ding, Z. (2019). Depression of pyrite in a low-alkaline medium with added calcium hypochlorite: Experiment, visual MINTEQ models, XPS, and ToF-SIMS studies. *Minerals Engineering*, 141, 105853.
- [44] Xian, Y., Wang, Y., Wen, S., Nie, Q., & Deng, J. (2015). Floatability and oxidation of pyrite with different spatial symmetry. *Minerals Engineering*, 72, 94-100.
- [45] Pillai, K. C., Young, V. Y., & JO'M, B. (1985). X-ray photoelectron spectroscopy studies of xanthate adsorption on pyrite mineral surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 103(1), 145-153.

- [46] Guo, B., Peng, Y., & Parker, G. (2016). Electrochemical and spectroscopic studies of pyrite–cyanide interactions in relation to the depression of pyrite flotation. *Minerals Engineering*, 92, 78-85.
- [47] 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.
- [48] Tamayo, J. A., Vásquez, F. A., Bedoya, F., & Calderón, J. A. (2023). Oxidation mechanism of pyrite in a thiosulfate solution: electrochemical impedance (EIS) and in situ Raman spectroscopy. *Heliyon*, 9(11).
- [49] Buckley, A. N., & Woods, R. (1987). The surface oxidation of pyrite. *Applied Surface Science*, 27(4), 437-452.
- [50] Ghahremaninezhad, A., Dixon, D. G., & Asselin, E. J. E. A. (2013). Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 87, 97-112.
- [51] Tehrani, M. E. H. N., Naderi, H., & Rashchi, F. (2021). Electrochemical study and XPS analysis of chalcopyrite dissolution in sulfuric acid in the presence of ethylene glycol. *Electrochimica Acta*, 369, 137663.
- [52] Acres, R. G., Harmer, S. L., & Beattie, D. A. (2010). Synchrotron XPS studies of solution exposed chalcopyrite, bornite, and heterogeneous chalcopyrite with bornite. *International Journal of Mineral Processing*, 94(1-2), 43-51.
- [53] Acres, R. G., Harmer, S. L., & Beattie, D. A. (2010). Synchrotron XPS, NEXAFS, and ToF-SIMS studies of solution exposed chalcopyrite and heterogeneous chalcopyrite with pyrite. *Minerals Engineering*, 23(11-13), 928-936.
- [54] Li, Y., Qian, G., Brown, P. L., & Gerson, A. R. (2017). Chalcopyrite dissolution: Scanning photoelectron microscopy examination of the evolution of sulfur species with and without added iron or pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212, 33-47.
- [55] Parker, A., Klauber, C., Kougiianos, A., Watling, H. R., & Van Bronswijk, W. (2003). An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 265-276.
- [56] Khoshkhoo, M., Dopson, M., Shchukarev, A., & Sandström, Å. (2014). Chalcopyrite leaching and bioleaching: an X-ray photoelectron spectroscopic

(XPS) investigation on the nature of hindered dissolution. *Hydrometallurgy*, 149, 220-227.

[57] Deng, S., Yang, J., Wang, Y., Long, T., & Yang, W. (2023). Influence of magnetite on the leaching of chalcopyrite in sulfuric acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(8), 104905.

[58] Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 88-96.

[59] Todd, E. C., Sherman, D. M., & Purton, J. A. (2003). Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(12), 2137-2146.

[60] Li, Y., Qian, G., Li, J., & Gerson, A. R. (2015). Kinetics and roles of solution and surface species of chalcopyrite dissolution at 650 mV. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 161, 188-202.

[61] Farquhar, M. L., Wincott, P. L., Wogelius, R. A., & Vaughan, D. J. (2003). Electrochemical oxidation of the chalcopyrite surface: an XPS and AFM study in solution at pH 4. *Applied Surface Science*, 218(1-4), 34-43.

[62] Miki, H., Matsuoka, H., Hirajima, T., Suyantara, G. P. W., & Sasaki, K. (2017). Electrolysis oxidation of chalcopyrite and molybdenite for selective flotation. *Materials Transactions*, 58(5), 761-767.

[63] Hirajima, T., Miki, H., Suyantara, G. P. W., Matsuoka, H., Elmahdy, A. M., Sasaki, K., ... & Kuroiwa, S. (2017). Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H₂O₂ oxidation. *Minerals Engineering*, 100, 83-92.

[64] Yin, Q., Vaughan, D. J., England, K. E. R., Kelsall, G. H., & Brandon, N. P. (2000). Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) in alkaline solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(8), 2945.

[65] Moimane, T., Plackowski, C., & Peng, Y. (2020). The critical degree of mineral surface oxidation in copper sulphide flotation. *Minerals Engineering*, 145, 106075.

[66] Liu, Q., Chen, M., & Yang, Y. (2017). The effect of chloride ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. *Electrochimica Acta*, 253, 257-267.

- [67] Mikhlin, Y., Nasluzov, V., Romanchenko, A., Tomashevich, Y., Shor, A., & Félix, R. (2017). Layered structure of the near-surface region of oxidized chalcopyrite (CuFeS₂): hard X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and DFT+ U studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(4), 2749-2759.
- [68] Ghahremaninezhad, A., Asselin, E., & Dixon, D. G. (2010). Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 55(18), 5041-5056.
- [69] Chanturiya, V. A., Bunin, I. Z., & Ryazantseva, M. (2019). XPS study of sulfide minerals surface oxidation under high-voltage nanosecond pulses. *Minerals Engineering*, 143, 105939.
- [70] Derycke, V., Kongolo, M., Benzaazoua, M., Mallet, M., Barrès, O., De Donato, P., ... & Mermillod-Blondin, R. (2013). Surface chemical characterization of different pyrite size fractions for flotation purposes. *International Journal of Mineral Processing*, 118, 1-14.
- [71] Ejtemaei, M., & Nguyen, A. V. (2017). Characterisation of sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate. *Minerals engineering*, 100, 223-232.
- [72] Xu, S., Zanin, M., Skinner, W., & e Abreu, S. B. (2021). Surface chemistry of oxidised pyrite during grinding: ToF-SIMS and XPS surface analysis. *Minerals Engineering*, 170, 106992.
- [73] Morales, C., Flores, E., Yoda, S., Niño, M. A., y Marero, D. M., Soriano, L., ... & Sánchez, C. (2019). An XPS investigation on the influence of the substrate and growth conditions on pyrite thin films surface composition. *Applied Surface Science*, 492, 651-660.
- [74] Cai, Y., Pan, Y., Xue, J., Sun, Q., Su, G., & Li, X. (2009). Comparative XPS study between experimentally and naturally weathered pyrites. *Applied Surface Science*, 255(21), 8750-8760.
- [75] Wagner, C. D., Davis, L. E., Zeller, M. V., Taylor, J. A., Raymond, R. H., & Gale, L. H. (1981). Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and interface analysis*, 3(5), 211-225.
- [76] Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J. J., & Behra, P. (1998). Surface oxidation of pyrite as a function of pH. *Environmental Science & Technology*, 32(19), 2839-2845.

[77] Winter, B., & Faubel, M. (2006). Photoemission from liquid aqueous solutions. *Chemical reviews*, 106(4), 1176-1211.

[78] Khmeleva, T. N., Georgiev, T. V., Jasieniak, M., Skinner, W. M., & Beattie, D. A. (2005). XPS and ToF-SIMS study of a chalcopyrite–pyrite–sphalerite mixture treated with xanthate and sodium bisulphite. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 37(8), 699-709.

[79] Greczynski, G., & Hultman, L. (2020). X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science*, 107, 100591.

Anexos

Anexo A: Condiciones especiales de experimentos

Tabla 16: Condiciones específicas por experimento - pirita.

Referencia	pH	T (°C)	ORP (mV)	Técnica	Condiciones particulares
[34]	2	n.r.	n.r.	XPS	Presencia de oxígeno disuelto
[35]	2	25	n.r.	XPS	Soluciones acuosas en contacto con aire
[36]	2	TA	n.r.	XPS, Raman	
[37]	2 – 4	n.r.	n.r.	XAS	Solución acuosa saturada con aire
[38]	2	TA	500	XPS, Raman	Solución con 2 g/L Na ₂ SO ₄ y pH ajustado con H ₂ SO ₄
[38]	2	TA	600	XPS, Raman	Solución con 2 g/L Na ₂ SO ₄ y pH ajustado con H ₂ SO ₄
[38]	2	TA	700 – 800	XPS, Raman	Solución con 2 g/L Na ₂ SO ₄ y pH ajustado con H ₂ SO ₄
[37]	2.87	n.r.	n.r.	XAS	Solución saturada con aire, acondicionada con NaCl y 1.67 x 10 ⁻³ M Fe(III)
[35]	3	25	n.r.	XPS	Solución acuosa en contacto con aire
[39]	4 a 5	n.r.	n.r.	XPS	Solución acuosa saturada con aire
[40]	4 a 10	n.r.	n.r.	XPS	Inmersión en solución 10 ⁻⁴ M KEX
[37]	4 a 10	n.r.	n.r.	XAS	Solución acuosa saturada con aire
[37]	4 a 10	n.r.	n.r.	XAS	Solución saturada con aire, acondicionada con NaCl y 1.67 x 10 ⁻³ M Fe(III)
[39]	5 a 10	n.r.	n.r.	XPS	Solución acuosa saturada con aire
[41]	pH Neutro	n.r.	600 – 700	RAMAN	
[42]	8.5	n.r.	n.r.	AR-XPS	Pirita expuesta a 3.3 x 10 ⁻⁵ y 2.73 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ de Cu
[43]	8.7	25	n.r.	XPS	Se usa Ca(ClO) ₂ como depresor y butilxantato (KBX)
[44]	9	n.r.	n.r.	XPS	
[45]	9.1	n.r.	n.r.	XPS	Solución libre de oxígeno, se usa un buffer de borato con burbujeo de N ₂ y O ₂
[46]	10	TA	-200, 200	CV/EIS	Solución con 0.1 mM NaCN
[47]	10 – 11.4	80	n.r.	XRD	Solución con hidróxido de sodio (NaOH) y bicarbonato
[48]	10.2	20±2	n.r.	EIS, RAMAN	Solución lixivante de amonio-tiosulfato (BH ₄) ₂ S ₂ O ₃
[49]	11	n.r.	n.r.	XPS	

Tabla 17: Condiciones específicas por experimento - calcopirita.

Referencia	pH	T (°C)	ORP (mV)	Técnica	Condiciones particulares
[50, 51]	0.3	25	n.r.	XPS	
[50]	0.3	25	n.r.	XPS	
[52]	1.0	n.r.	n.r.	SXPS	
[52]	1.0	n.r.	n.r.	SXPS	
[53]	1.0	n.r.	n.r.	SXPS, NEXAFS, ToF-SIMS	Muestras de calcopirita se sumergen en una solución de HCl
[53]	1.0	n.r.	n.r.	SXPS, NEXAFS, ToF-SIMS	Muestras de calcopirita se sumergen en una solución de HCl
[54]	1.0	75	650	SPEM, XPS	Solución de HClO ₄ , 0 y 4 mM Fe en contacto con superficie de pirita
[55]	1.3 - 1.9	50	n.r.	XPS, XRD	Con y sin hierro disuelto. 0, 0.1 y 0.2 M de sulfato de Fe(II) o Fe(III)
[56]	1.5	45	n.r.	XPS	
[57]	1.6	35	n.r.	XRD, Raman	Disolución de calcopirita en presencia de magnetita
[58]	1.8	35	400, 600	XRD, SEM-EDS	Mezcla de mineral con 80% de calcopirita
[58]	1.8	68	400, 600	XRD, SEM-EDS	Mezcla de mineral con 80% de calcopirita
[59]	1.85 - 3.85	20	n.r.	XAS, XES	Exposición a solución saturada con aire y nitrato de sodio
[60]	2.0	75	650	XRD, SEM, XPS	Presencia de 4 mM FeSO ₄ . Ajuste de Eh con H ₂ O ₂
[61]	4.0	n.r.	500, 600, 750	CV, XPS, AFM, PC	Electrolito con 0.1M de NaNO ₃
[59]	5.25 - 10.67	20	n.r.	XAS, XES	Exposición a solución saturada con aire y nitrato de sodio
[62]	9	n.r.	1000, 1200, 1400	XRD, XPS	Presencia de 10 ⁻³ M KCl, ajuste de pH por medio de H ₂ SO ₄ o KOH
[52]	9.0	n.r.	n.r.	SXPS	
[52]	9.0	n.r.	n.r.	SXPS	
[63]	9.0	n.r.	320	XPS	Oxidación con 0.1% v/v H ₂ O ₂ , Regulación de pH con KOH y HCl, 10 ⁻³ M KCl
[64]	9.2, 12.7	25	-150, 150, 400	CV, XPS	Uso de borax (pH 9.2) y NaOH (pH 12.7)
[64]	9.2, 12.7	25	> 400	CV, XPS	Uso de borax (pH 9.2) y NaOH (pH 12.7)
[65]	9.5	n.r.	n.r.	XPS	Presencia de H ₂ O ₂
[66]	0.2 M H ₂ SO ₄	25	OCP - 500	CV, EIS	Presencia de Cl ⁻ de NaCl
[66]	0.2 M H ₂ SO ₄	25	500 - 700	CV, EIS	Presencia de Cl ⁻ de NaCl
[66]	0.2 M H ₂ SO ₄	25	>800	CV, EIS	Presencia de Cl ⁻ de NaCl
[66]	0.2 M H ₂ SO ₄	25	>900	CV, EIS	Presencia de Cl ⁻ de NaCl
[67]	0.5 M H ₂ SO ₄	50	n.r.	XPS	Exposición a una solución con 0.25 M Fe ₂ (SO ₄) ₃
[68]	0.5 M H ₂ SO ₄	25	OCP - 100	EIS	
[68]	0.5 M H ₂ SO ₄	25	100 - 300	EIS	
[68]	0.5 M H ₂ SO ₄	25	300 - 420	EIS	
[51]	1 M H ₂ SO ₄	25	n.r.	XPS	Presencia de etilenglicol

Anexo B: Gráficos de ajustes de *peak* para casos 1 y 2 de pirita

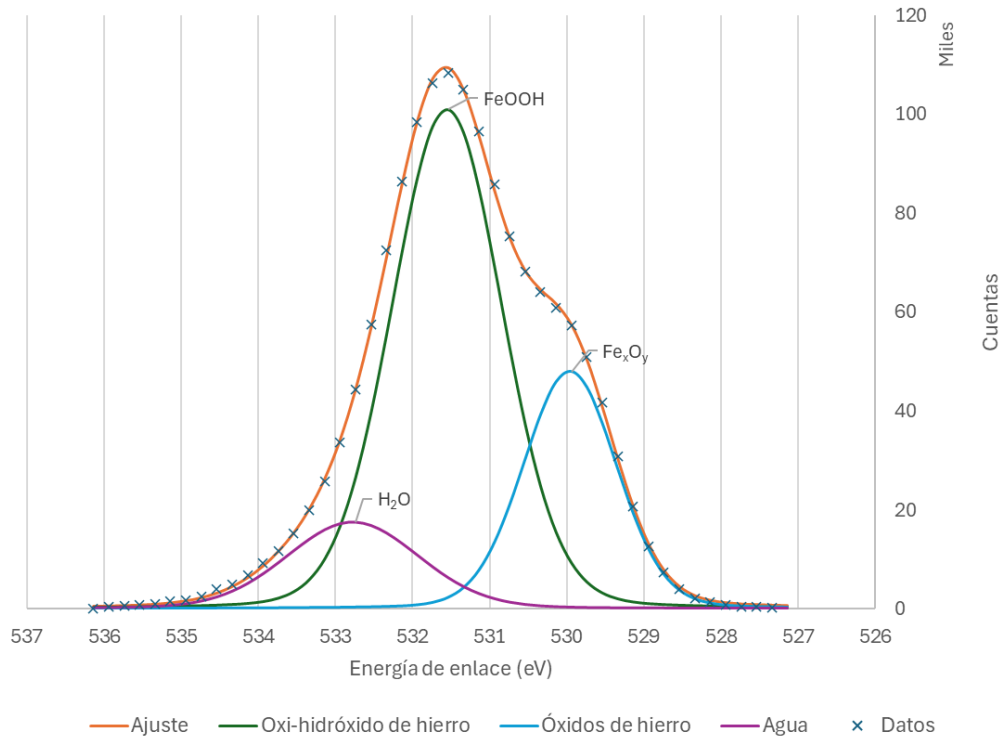


Figura 29: Espectro de alta resolución de O 1s muestra pirita - Caso 1.

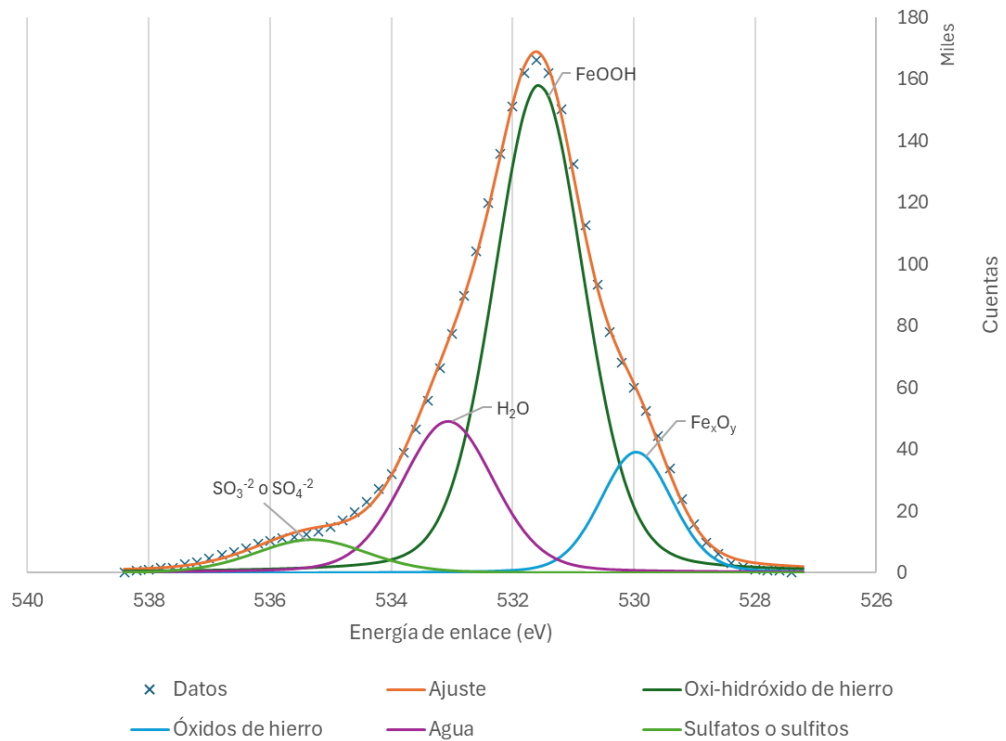


Figura 30: Espectro de alta resolución de O 1s muestra pirita - Caso 2.

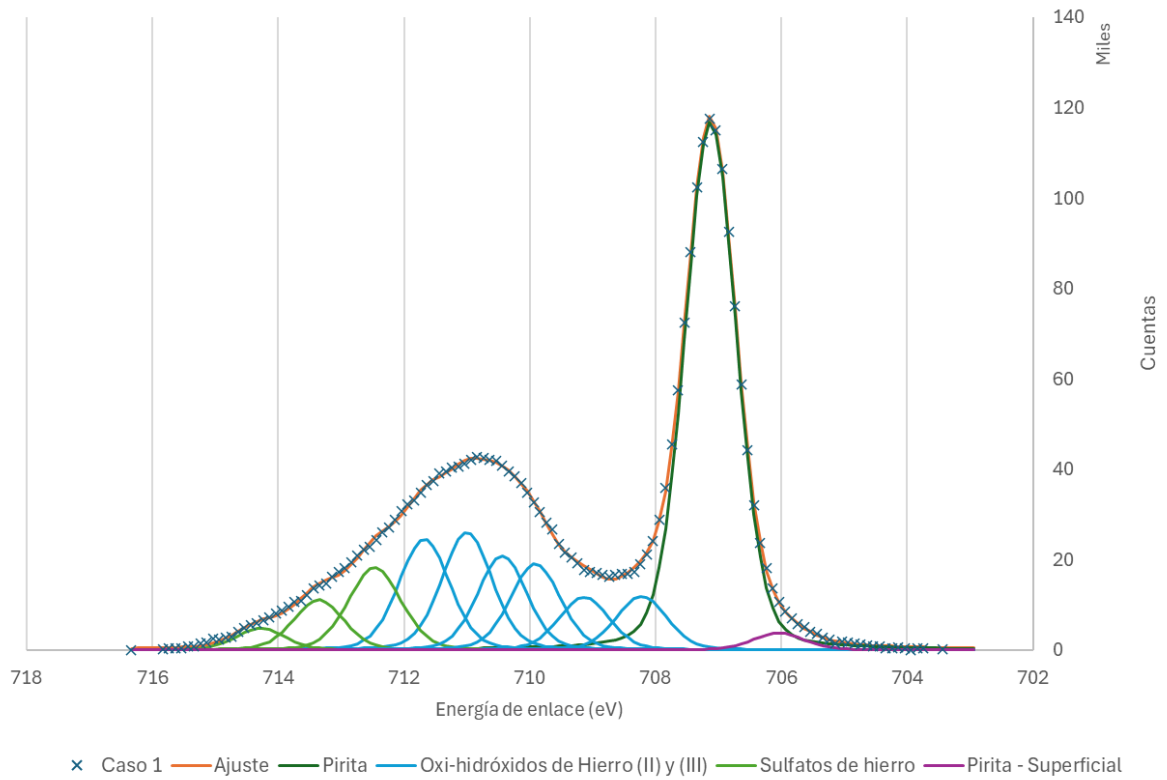


Figura 31: Espectro de alta resolución de Fe $2p_{3/2}$ muestra pirita - Caso 1.

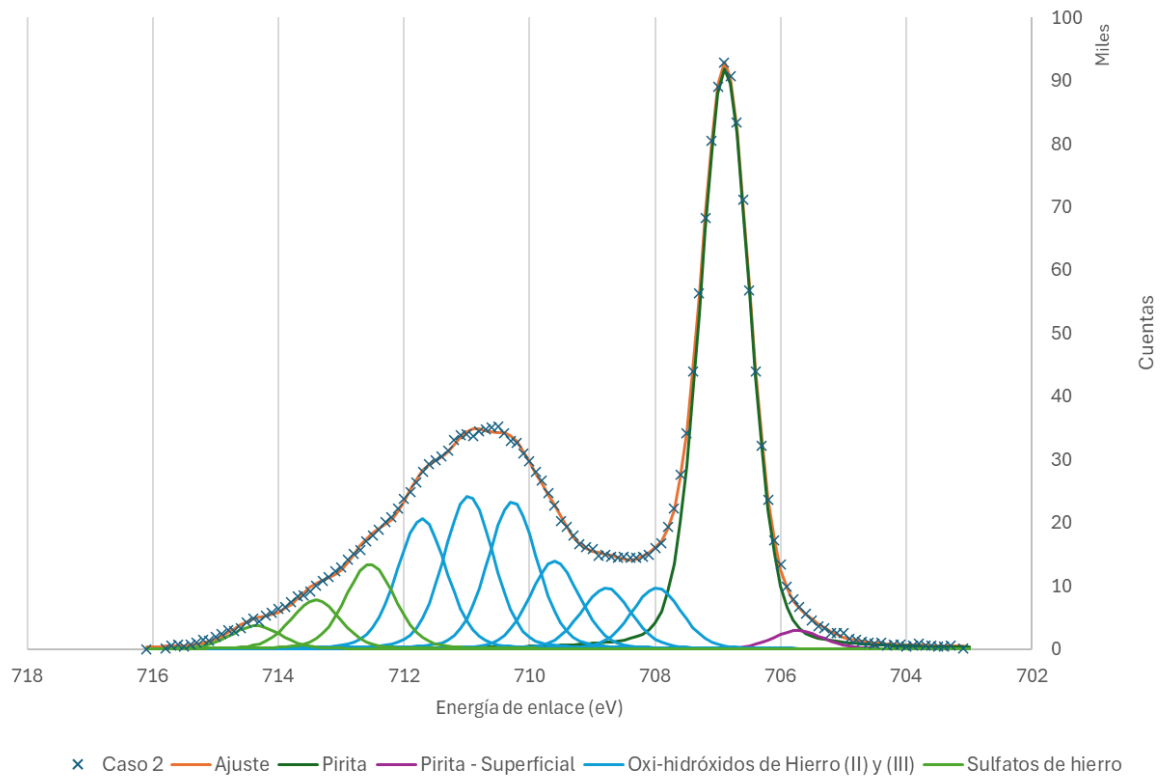


Figura 32: Espectro de alta resolución de Fe $2p_{3/2}$ muestra pirita - Caso 2.

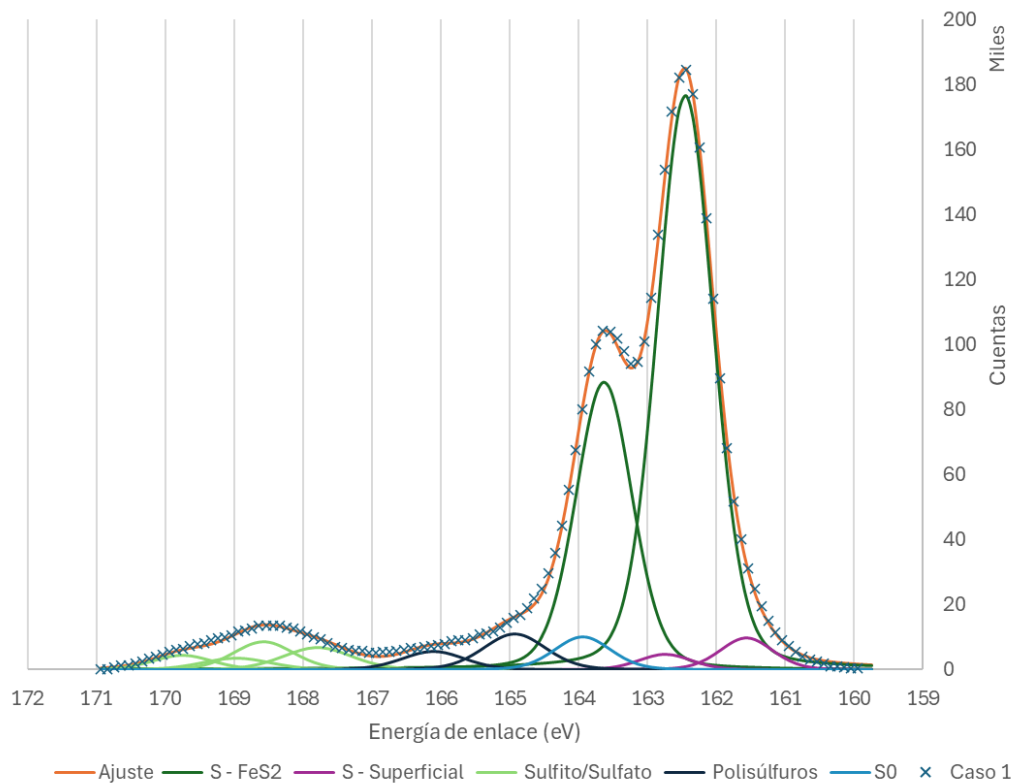


Figura 33: Espectro de alta resolución de S 2p muestra pirita - Caso 1.

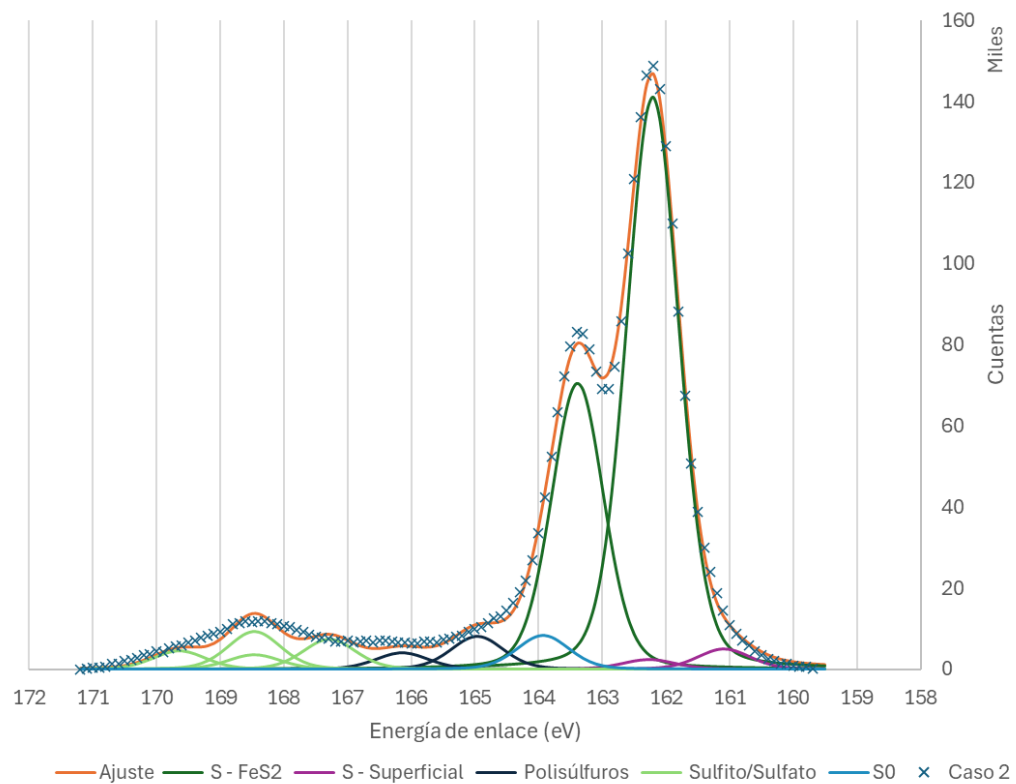


Figura 34: Espectro de alta resolución de S 2p muestra pirita - Caso 2.

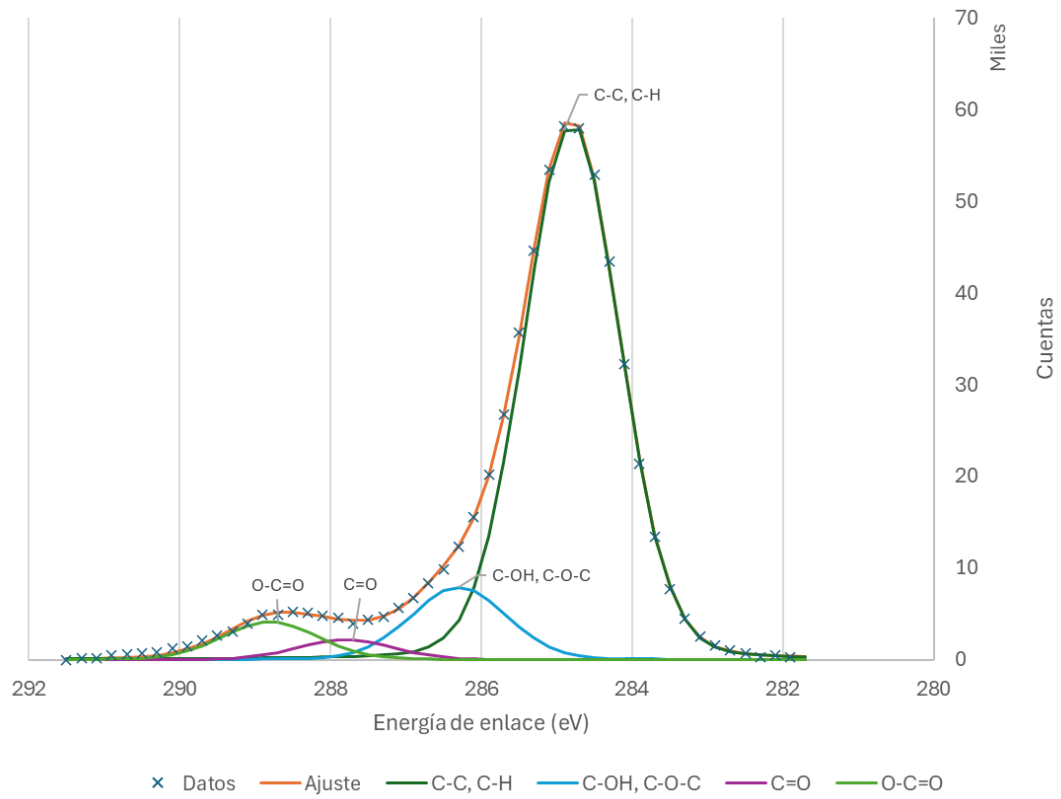


Figura 35: Espectro de alta resolución de C 1s muestra pirita - Base.

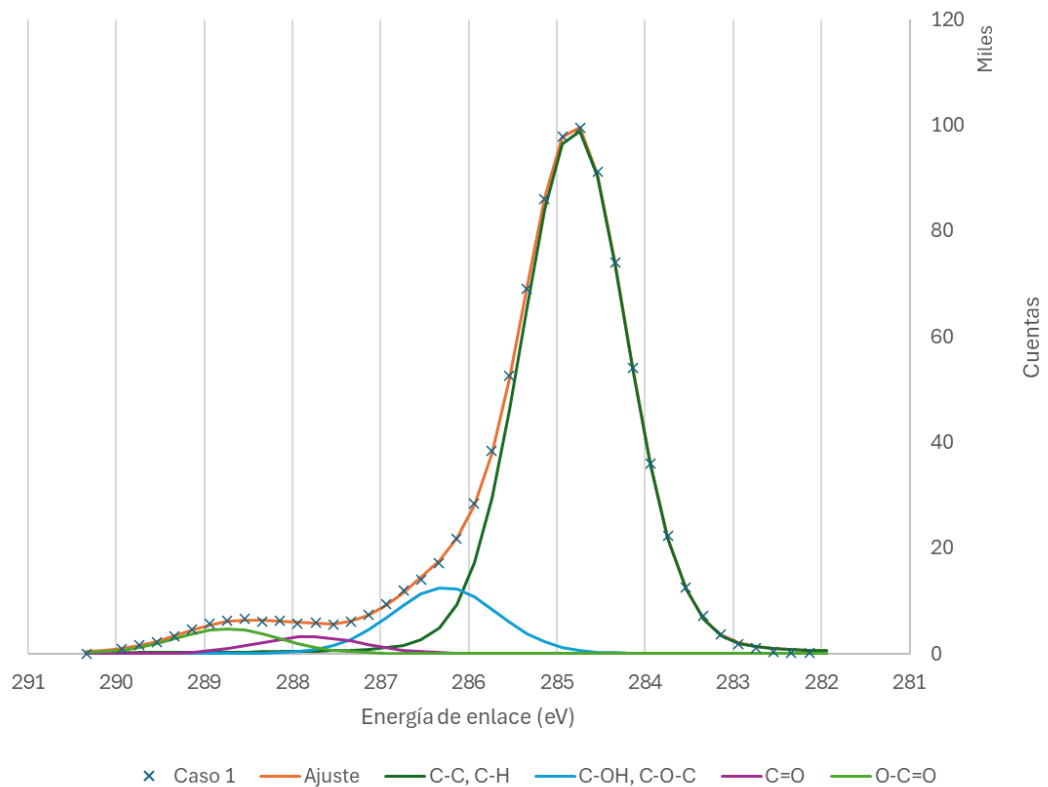


Figura 36: Espectro de alta resolución de C 1s muestra pirita - Caso 1.

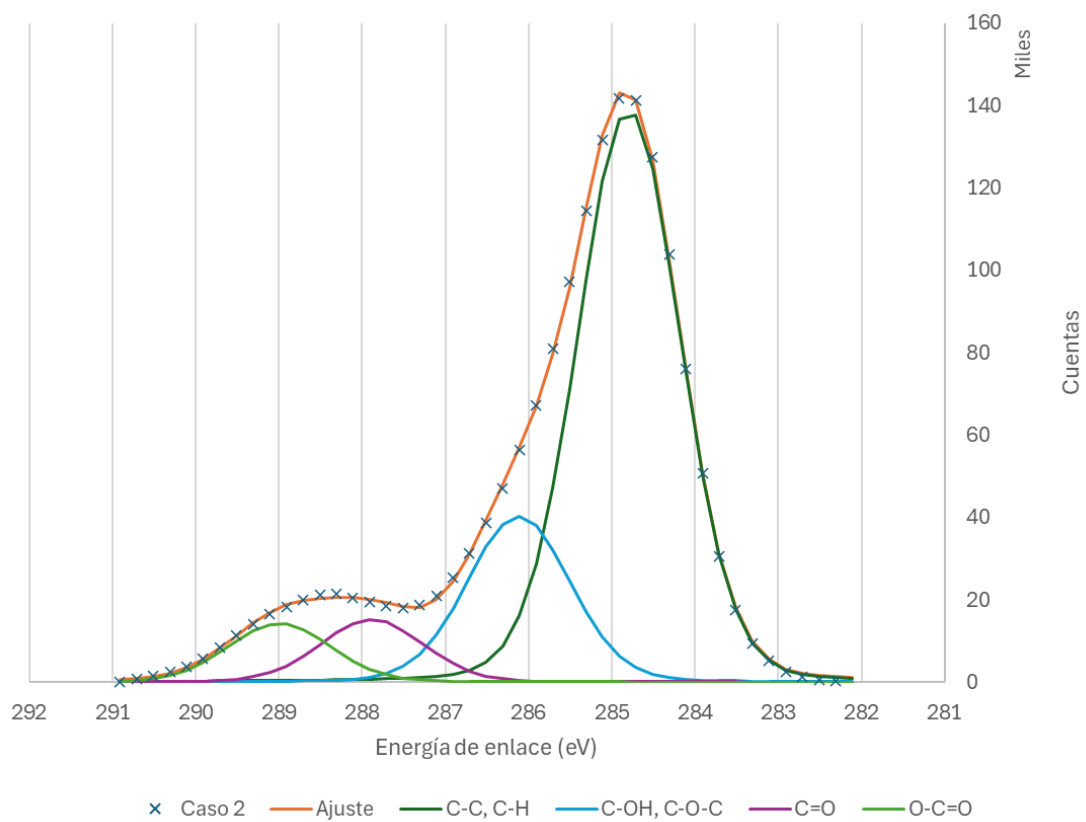


Figura 37: Espectro de alta resolución de C 1s muestra pirita - Caso 2.

Anexo C: Gráficos de ajustes de *peak* para casos 1 y 2 de calcopirita

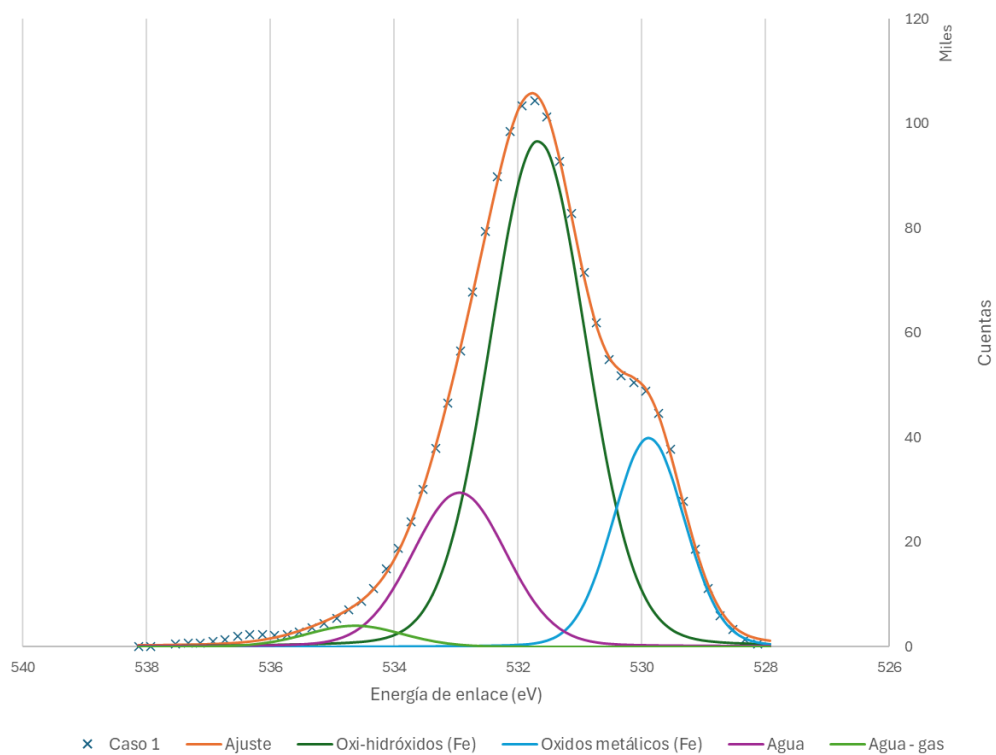


Figura 38: Espectro de alta resolución de O 1s muestra calcopirita - Caso 1.

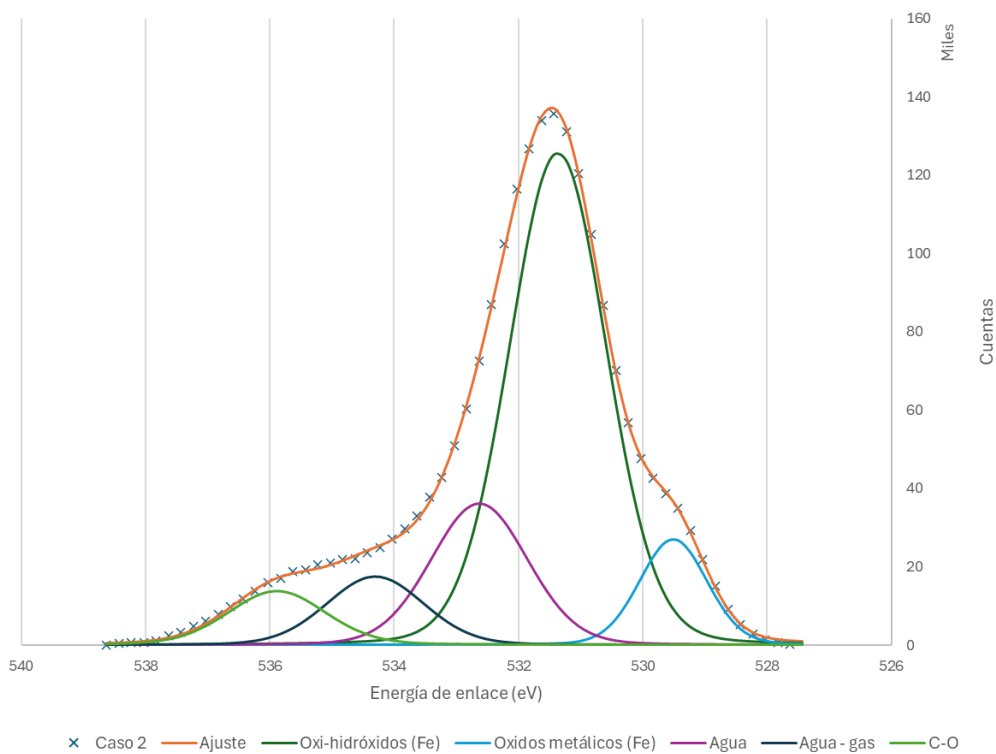


Figura 39: Espectro de alta resolución de O 1s muestra calcopirita - Caso 2.

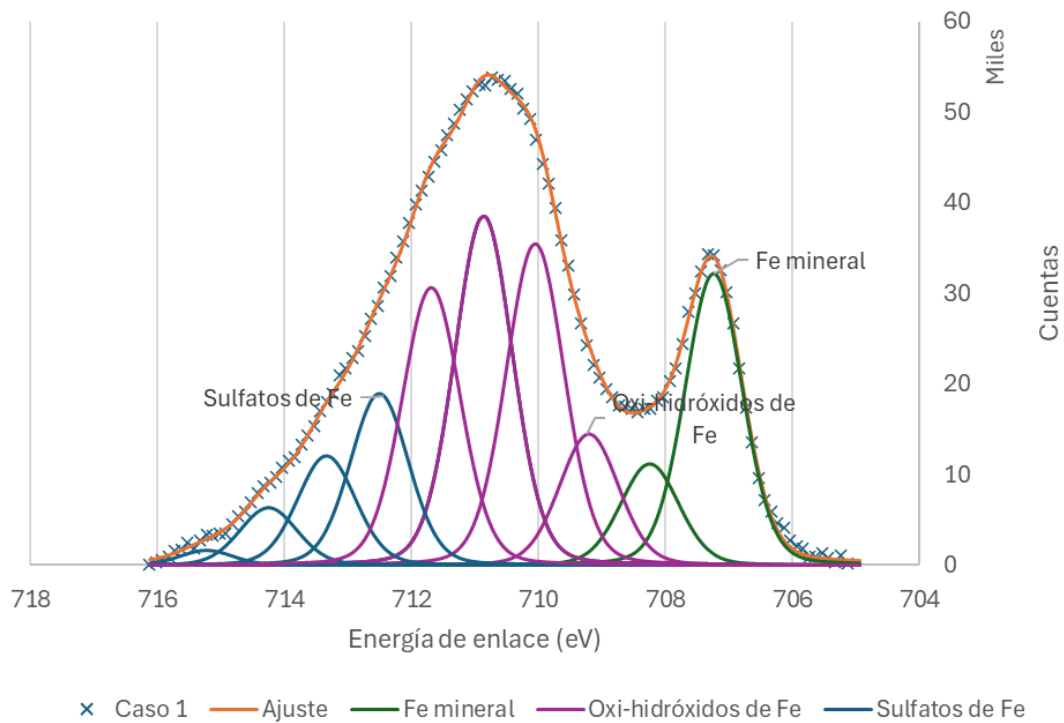


Figura 40: Espectro de alta resolución de Fe $2p_{3/2}$ muestra calcopirita - Caso 1.

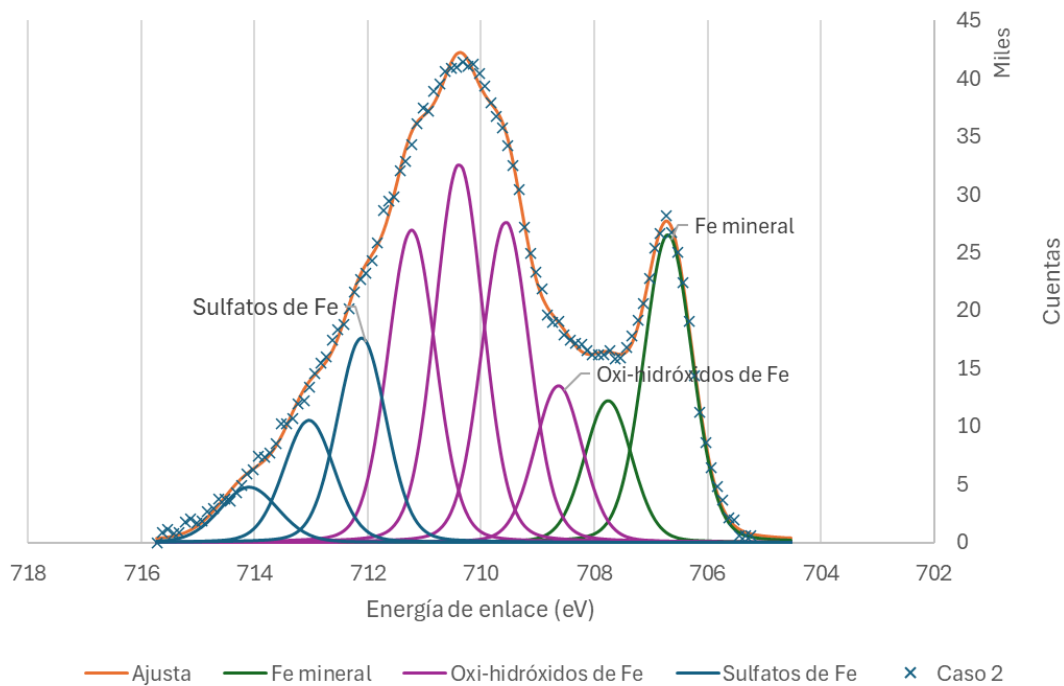


Figura 41: Espectro de alta resolución de Fe $2p_{3/2}$ muestra calcopirita - Caso 2.

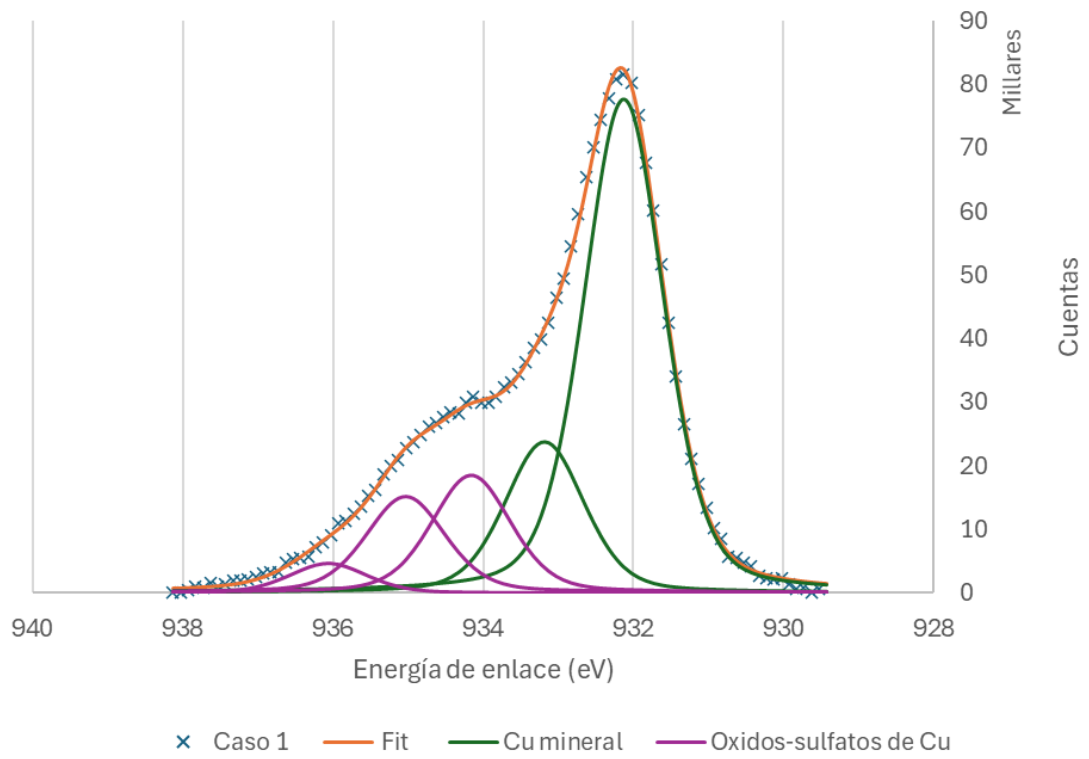


Figura 42: Espectro de alta resolución de Cu $2p_{3/2}$ muestra calcopirita - Caso 1.

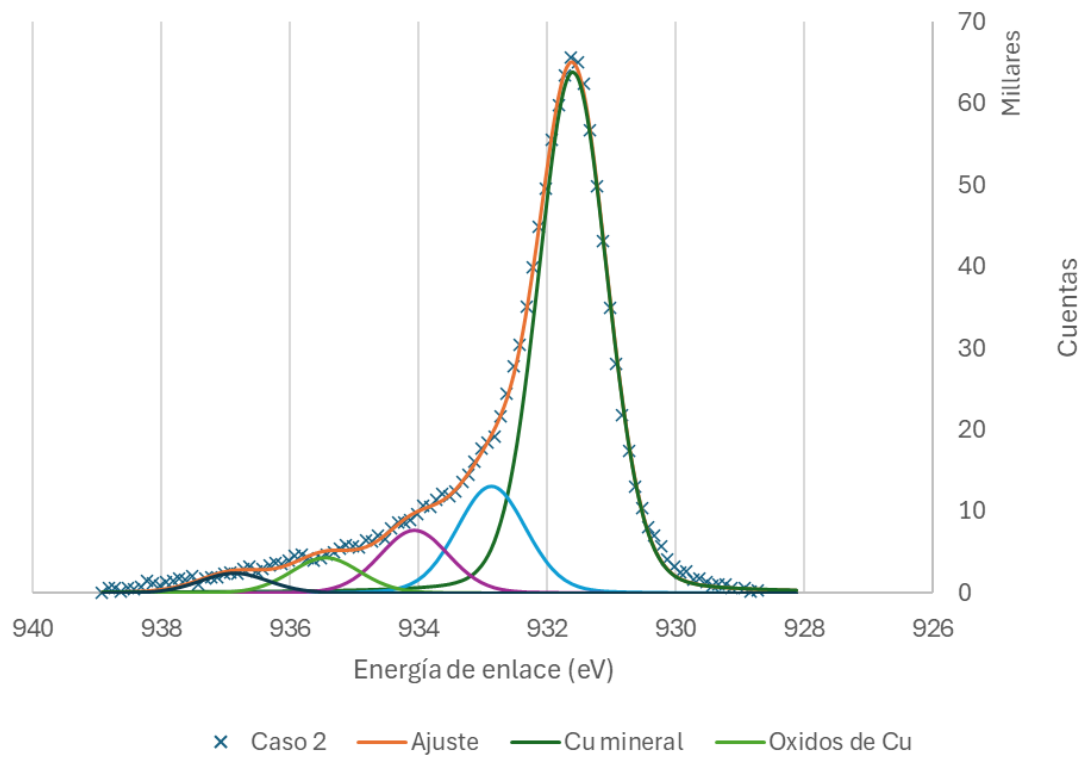


Figura 43: Espectro de alta resolución de Cu $2p_{3/2}$ muestra calcopirita - Caso 2.

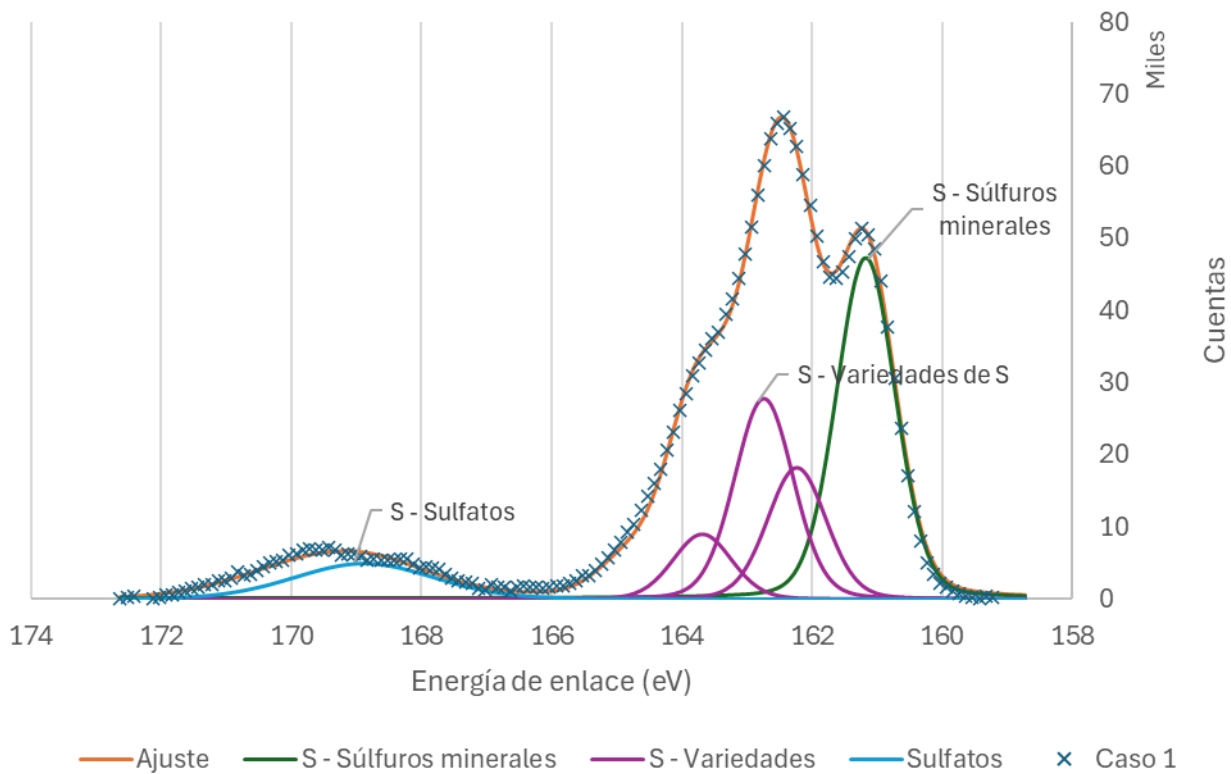


Figura 44: Espectro de alta resolución de S 2p muestra calcopirita - Caso 1.

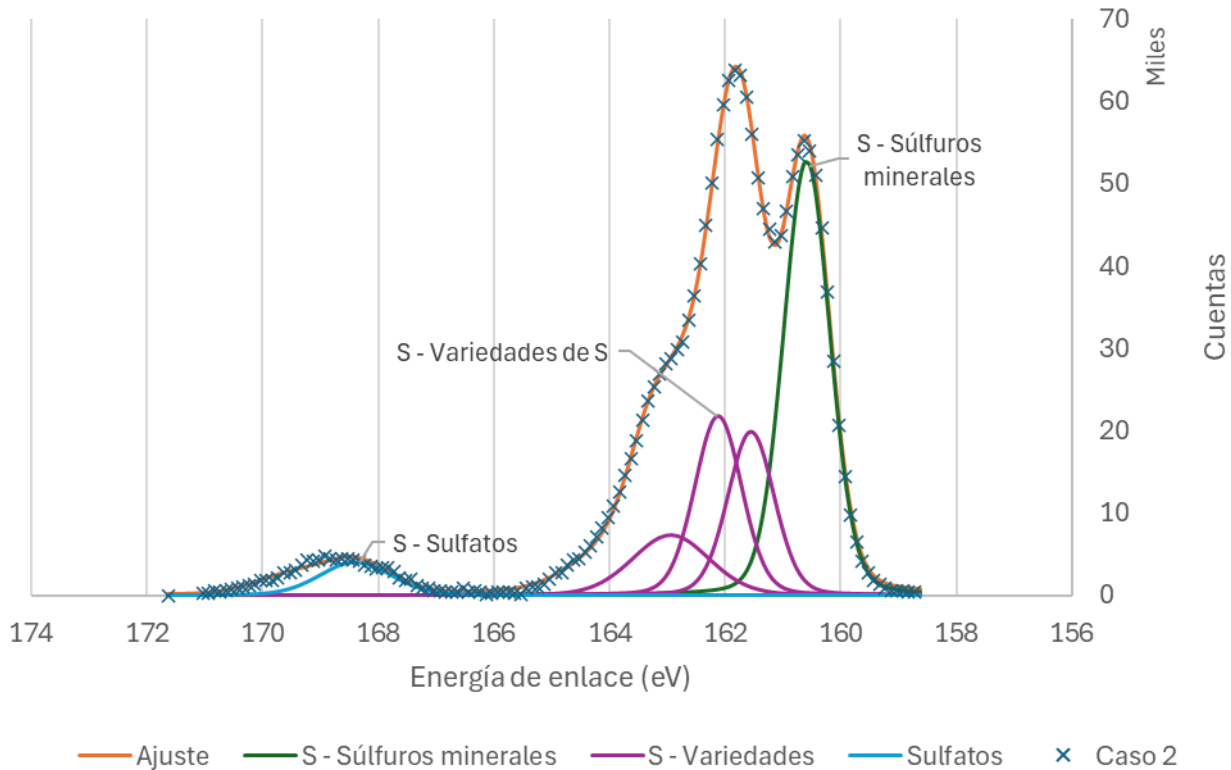


Figura 45: Espectro de alta resolución de S 2p muestra calcopirita - Caso 2.

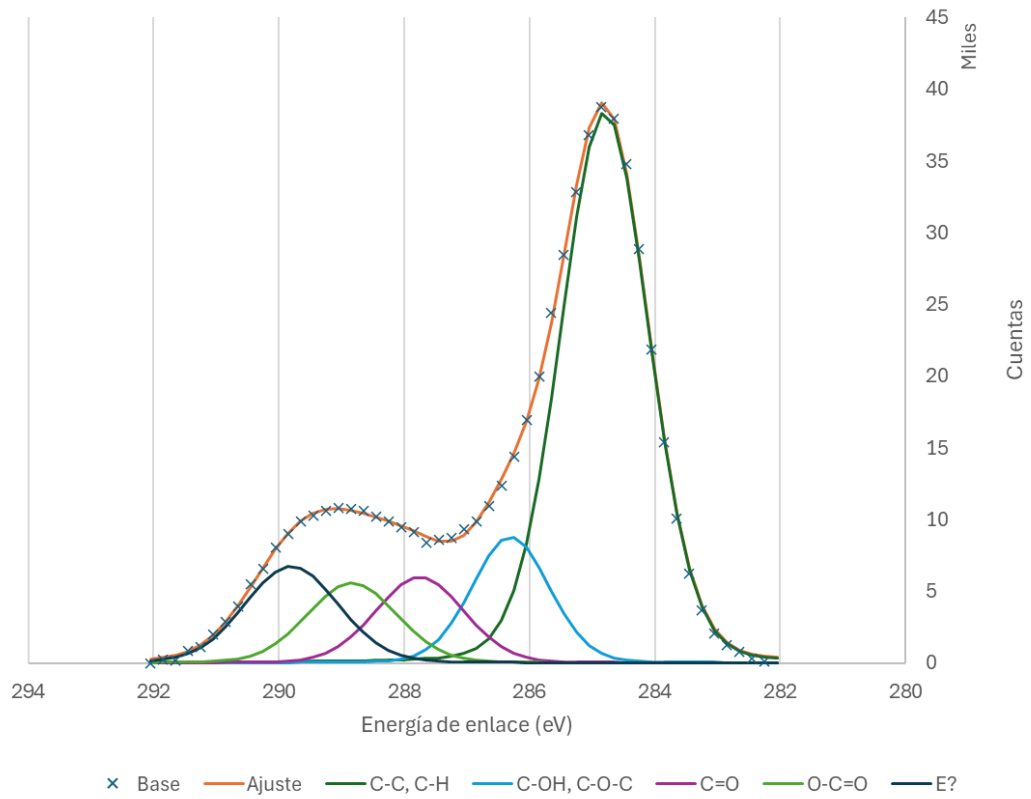


Figura 46: Espectro de alta resolución de C 1s muestra calcopirita - Base.

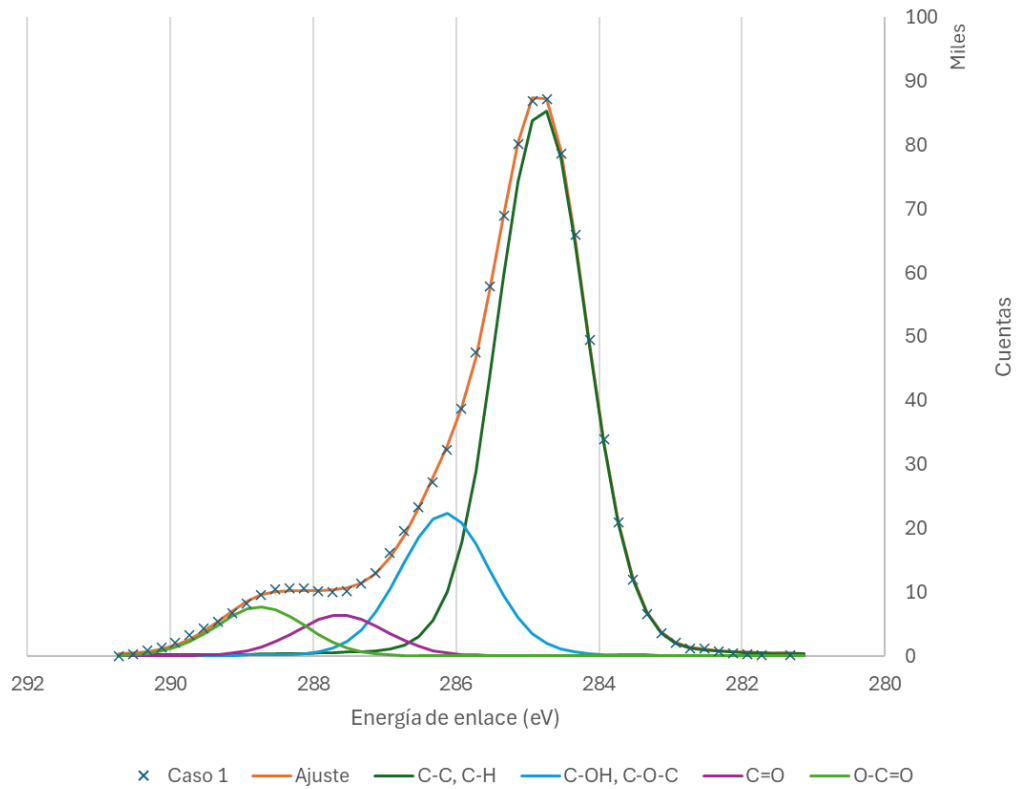


Figura 47: Espectro de alta resolución de C 1s muestra calcopirita - Caso 1.

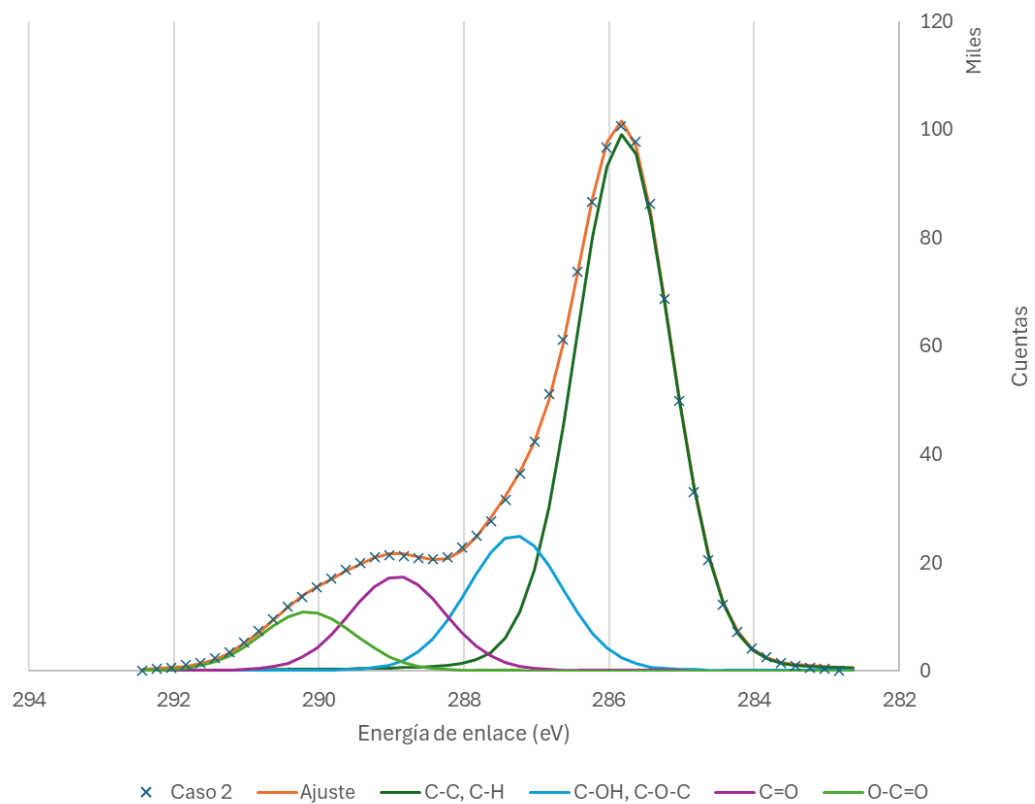


Figura 48: Espectro de alta resolución de C 1s muestra calcopirita - Caso 2.

Anexo D: Cálculos de análisis de especiación química

Tabla 18: Resultado ejemplo de análisis de especiación.

Especie	% en peso	Masa equivalente		
		Fe	S	O
FeS ₂	1%	0.61	0.70	
FeS	4%	2.07	1.19	
Fe ₂ S ₃	0%	0.00	0.00	
S	7%	2.38	2.38	
FeO	21%	11.98	0.00	3.44
Fe ₂ O ₃	0%	0.00	0.00	0.00
FeOOH	24%	13.59	0.00	7.79
Fe(OH) ₂	27%	14.96	0.00	8.58
Fe(OH) ₃	0%	0.00	0.00	0.00
FeSO ₄	0%	0.13	0.07	0.14
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1%	0.66	0.57	1.14
	Total, Masa eq.	46.38	4.91	21.09
	Total % en peso	64.1%	6.8%	29.1%
	Resultados XPS	17.2%	52.1%	27.4%
	Error absoluto	271.5%	87.0%	6.5%

Se variaron los porcentajes en peso de las especies, calculando la masa equivalente multiplicando el porcentaje en peso con el peso atómico. Finalmente, utilizando todas las masas, se calcula el porcentaje en peso total por elemento y se compara con los resultados XPS utilizando un error cuadrático. Se utiliza Solver para minimizar el error cuadrático total y se itera para ajustar con cada elemento (Fe, S u O). Al hacer este proceso iterativo, no se encuentra ninguna configuración en donde el error absoluto del porcentaje en peso por elemento sea bajo al mismo tiempo para los tres elementos utilizados en el análisis.