



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

# **ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVACIÓN DE PIRITA EN FLOTACIÓN DE MINERALES A NIVEL INDUSTRIAL Y DE LABORATORIO USANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

BAYRON CAYUNAO COLLÍO

PROFESOR GUÍA:  
GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
JUAN YIANATOS BERNARDINO

SANTIAGO DE CHILE  
JUNIO 2014

## **RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO**

**DE:** Ingeniero Civil Químico

**POR:** Bayron Cayunao Collío

**FECHA:** 6 de Junio de 2014

**PROFESOR GUÍA:** Gonzalo Montes Atenas

### **ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVACIÓN DE PIRITA EN FLOTACIÓN DE MINERALES A NIVEL INDUSTRIAL Y DE LABORATORIO USANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)**

La flotación es uno de los procesos comúnmente utilizados en la separación selectiva de minerales sulfurados de cobre de origen. Al respecto, la activación de pirita por iones  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$  y  $\text{Pb(II)}$ , es uno de los fenómenos superficiales que interviene en la disminución del porcentaje de cobre en el concentrado. En consecuencia, caracterizar el fenómeno y conocer las variables que intervienen en él resulta contingente.

El presente trabajo tiene por objetivo determinar el efecto de la especiación del agua sobre la activación de pirita en condiciones relacionadas con operaciones de flotación a escala industrial. Específicamente, se busca estudiar a nivel de laboratorio el mecanismo de activación y las condiciones que la desfavorecen, para luego aplicar lo aprendido a la evaluación de la activación de pirita en una planta de flotación industrial chilena.

La metodología utilizada para caracterizar el fenómeno de activación, requirió el uso de la técnica de espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) y de un correcto protocolo de preparación de muestra que evita sobreoxidaciones de la misma. Junto con lo anterior, se llevó a cabo un estudio de potencial de circuito abierto de un electrodo de pirita en conjunto con estudios acerca de su hidrofobización.

Los resultados del estudio arrojaron que la activación se produce debido a la reducción de los iones  $\text{Cu(II)}$  presentes en la solución a  $\text{Cu(I)}$ , donde las condiciones que desfavorecen la activación están dadas por valores de pH ácido y la sobresaturación de  $\text{Cu(OH)}_2$ . En efecto, la presencia de especies insolubles de  $\text{Cu(OH)}_2$  genera una disminución en la activación. La especiación del agua interviene en la precipitación de especies de otros iones como el  $\text{Ca(II)}$  que modifican la superficie de la pirita, desactivándola.

Se constató una posible activación de pirita en el circuito de una planta de flotación chilena en etapas posteriores a la flotación *Rougher*, donde corrientes de origen ácido y básico al ser mezcladas, generan las condiciones promotoras para la activación de la pirita.

*Porque de Él, por Él y para Él son todas las cosas. A Él sea la gloria para siempre.*

## Agradecimientos

Quiero comenzar esta sección dando gracias a Dios, por el permitirme estudiar ésta carrera, porque solamente él me ha traído hasta aquí, no han sido mis fuerzas, ni mi sabiduría, solo ha sido su gracia que me permitió iniciar este camino en 2008 y terminarlo en 2014. Él es quien gobierna todo nuestra vida, y la decisión de conocerlo ha sido la mejor elección en mi vida.

Doy gracias a mis papas por toda su formación a lo largo de este tiempo, por enseñarme valores que llevo impregnados y por su constante apoyo no importando la circunstancia, ellos siempre han estado conmigo y gran parte de este logro es fruto de su trabajo durante 24 años, la perseverancia, dedicación y pasión por el trabajo son parte de esas lecciones. Gracias por todo Papá y Mamá Ube.

También quiero expresar mi gratitud hacia mi compañera de vida, mi Priscila. Gracias por toda tu paciencia y cariño en todo el proceso de titulación, por aguantarme cuando estaba enojado, o solamente el decirme un ánimo, sin tu apoyo y contención este trabajo no tendría forma. Eres la mejor.

Gracias a los profesores de mi comisión por su disposición a contestar mis constantes preguntas, en especial al profesor Gonzalo Montes, por todo el tiempo invertido para que el presente trabajo haya tenido forma, aun cuando su condición de salud no lo acompañara, su compromiso estuvo siempre presente.

Quiero expresar mi gratitud hacia la señora Ema Fonseca, al señor Nicolás Luis y los integrantes del Laboratorio de Biohidrometalurgia quienes me enseñaron a trabajar en un laboratorio, con la paciencia y cuidado que esto requiere.

Agradecer a mis compañeros de plan común, “Los Ierus”, por todas esas tardes inolvidables de Mario Kart, Completadas, Taca-taca, etc. que permitieron que mi estadía en la Universidad haya sido una grandiosa experiencia. Como también a mis compañeros de generación 2010 IQBT y nuestro profesor jefe Felipe Díaz, en quienes pude encontrar un espacio de real compañerismo y amistad.

Finalmente quiero dar las gracias al Grupo Bíblico Universitario (GBU) y todos sus integrantes, en especial a los del núcleo de Beauchef, porque a través de ellos, Dios me enseñó que la Universidad no solamente es un área de aprendizaje profesional, sino que también un área para aprender y servir.

# Tabla de Contenido

<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>3 ALCANCES</b> .....	<b>3</b>
<b>4 ANTECEDENTES GENERALES</b> .....	<b>4</b>
4.1 GENERALIDADES DEL PROCESO.....	4
4.1.1 <i>Reactivos</i> .....	5
4.1.2 <i>Operaciones unitarias asociadas al proceso</i> .....	5
4.2 MECANISMOS DE FLOTACIÓN .....	7
4.2.1 <i>Flotación verdadera</i> .....	7
4.2.2 <i>Flotación por arrastre</i> .....	9
4.3 FLOTACIÓN VERDADERA DE GANGA: ACTIVACIÓN ACCIDENTAL.....	10
4.3.1 <i>Contexto</i> .....	10
4.3.2 <i>Caso: activación de pirita</i> .....	12
a) Estudios de laboratorio .....	12
b) Estudios a escala de planta piloto y planta .....	18
4.4 CONDICIONES PARA LA ACTIVACIÓN DE PIRITA .....	18
4.4.1 <i>Termodinámica</i> .....	18
a) Generalidades de procesos termodinámicos no estáticos .....	18
b) Activación de pirita.....	19
4.4.2 <i>Cinética</i> .....	24
4.5 TÉCNICAS DE ANÁLISIS SUPERFICIAL.....	26
4.5.1 <i>Técnicas de espectrometría</i> .....	26
a) Espectrometría de masas de iones secundarios mediante tiempo de vuelo (ToF-SIMS) .....	27
b) Espectrometría estática y dinámica de masas de iones secundarios (SIMS/DSIMS Analysis) .....	28
c) Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS/EDX/EDXS) .....	28
d) Difracción de rayos X (XRD) .....	29
e) Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	30
f) Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	31
g) Espectrometría de electrones Auger (AES).....	32
h) Microscopio electrónico de barrido (SEM) con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) .....	33
4.6 APLICACIÓN DE XPS A LA ACTIVACIÓN DE PIRITA.....	34
4.7 CONCLUSIÓN.....	35
<b>5 MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
5.1 MATERIALES A ESCALA DE LABORATORIO.....	37
5.2 METODOLOGÍA A ESCALA DE LABORATORIO .....	39
5.2.1 <i>Preparación de soluciones</i> .....	39
a) Primer grupo de soluciones: Saturación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .....	39
b) Segundo grupo de soluciones: Concentración de cobre disuelto similar a Planta .....	41
c) Tercer grupo de soluciones: Solución sintética que simula agua de Planta .....	41
5.2.2 <i>Estudios de Potencial de circuito abierto</i> .....	43
5.2.3 <i>Estudios de hidrofobicidad de la muestra de pirita preliminar</i> .....	43
5.2.4 <i>Preparación de electrodo para análisis por XPS</i> .....	44
5.3 MATERIALES A ESCALA DE PLANTA .....	45
5.4 METODOLOGÍA A ESCALA DE PLANTA.....	45

<b>6 RESULTADOS Y ANÁLISIS .....</b>	<b>49</b>
6.1 FUNDAMENTOS DE LA ACTIVACIÓN DE PIRITA .....	49
6.1.1 <i>Espectro de referencia</i> .....	49
6.1.2 <i>Efecto del pH</i> .....	50
a) Primera comparación: Resultados de XPS de pirita en solución de agua destilada a la concentración de saturación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .....	50
b) Segunda comparación: Resultados de XPS de pirita en solución de agua destilada a concentración fija de Cu .....	58
c) Potencial de circuito abierto de pirita en soluciones a distinto pH. ....	59
6.1.3 <i>Efecto saturación de <math>\text{Cu}(\text{OH})_2</math></i> .....	61
a) Primera comparación: pH fijo en 7. ....	61
b) Segunda comparación: pH fijo en 9. ....	66
c) Potencial de circuito abierto de pirita en soluciones saturadas y sobresaturadas de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .....	67
6.1.4 <i>Efecto tipo de agua</i> .....	68
a) pH ácido.....	68
b) pH básico.....	74
c) Potencial de circuito abierto a pH ácido y básico.....	80
6.2 ACTIVACIÓN DE PIRITA EN FLOTACIÓN A ESCALA INDUSTRIAL .....	82
6.2.1 <i>Resultados referidos a hidrofobización</i> .....	82
6.2.1 <i>Resultados de planta</i> .....	88
a) Comparación de puntos en planta .....	89
b) Evaluación de activación de pirita.....	100
<b>7 CONCLUSIONES .....</b>	<b>104</b>
<b>8 RECOMENDACIONES .....</b>	<b>106</b>
<b>9 BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>107</b>
<b>10 ANEXOS .....</b>	<b>114</b>
10.1 ANEXO 1: CÁLCULOS DE CONCENTRACIONES DE SATURACIÓN .....	114
10.2 ANEXO 2: CÁLCULO DE ERRORES DE DILUCIÓN .....	115
10.3 ANEXO 3: ANÁLISIS QUÍMICO DE AGUA DE PLANTA .....	123
10.4 ANEXO 4: MEDICIONES DE OXÍGENO DISUELTO EN CIRCUITO DE FLOTACIÓN .....	124
10.5 ANEXO 5: RESULTADOS AJUSTE ESPECTROS REFERIDOS A FUNDAMENTOS DE LA ACTIVACIÓN DE PIRITA.....	125
10.6 ANEXO 6: ANÁLISIS MINERALÓGICO DE LA PLANTA.....	131

# Índice de Tablas

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DEL PRIMER GRUPO DE SOLUCIONES.....	40
TABLA 2: CARACTERÍSTICAS DEL SEGUNDO GRUPO DE SOLUCIONES.....	41
TABLA 3: COMPOSICIÓN DE AGUA SINTÉTICA SOLUCIÓN 7 A PH 4 .....	41
TABLA 4: COMPOSICIÓN DE AGUA SINTÉTICA SOLUCIÓN 8 A PH 9 .....	42
TABLA 5: RAZONES ATÓMICAS DE DISTINTOS ESPECTROS Y PEAKS PARA LOS DOS BARRIDOS GENERADOS EN LA MUESTRA DE REFERENCIA. ...	50
TABLA 6: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (PH 4), S2 (PH 7) Y S3 (PH 9).....	52
TABLA 7: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA SOLUCIONES EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (PH 4), S2 (PH 7) Y S3 (PH 9). .....	54
TABLA 8: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS EN ESPECTRO $\text{S}2\text{P}_{3/2}$ DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (PH 4), S2 (PH 7) Y S3 (PH 9).....	57
TABLA 9: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADA A LA PIRITA PURA Y $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADO A POLISULFURO OXIDADO DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (PH 4), S2 (PH 7) Y S3 (PH 9). ....	58
TABLA 10: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SOBRESATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S4 (PH 4), S5 (PH 7) Y S6 (PH 9). .....	58
TABLA 11: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SOBRESATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S4 (PH 4), S5 (PH 7) Y S6 (PH 9).....	59
TABLA 12: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADA A LA PIRITA PURA Y $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADO A POLISULFURO OXIDADO DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SOBRESATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S4 (PH 4), S5 (PH 7) Y S6 (PH 9). .....	59
TABLA 13: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS EN 286,5 eV Y 288,1 eV CON PEAK DE CONTAMINACIÓN DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PH 7. ....	62
TABLA 14: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PH 7.....	63
TABLA 15: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PH 7. ....	64
TABLA 16: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS EN ESPECTRO $\text{S}2\text{P}_{3/2}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PH 7.....	65
TABLA 17: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADA A LA PIRITA PURA Y $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADO A POLISULFURO OXIDADO DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PH 7. ....	66
TABLA 18: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S3) Y SOBRESATURACIÓN (S6) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PH 9.....	66
TABLA 19: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S3) Y SOBRESATURACIÓN (S6) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A PH 9. ....	67
TABLA 20: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS EN 286,5 eV Y 288,1 eV CON PEAK DE CONTAMINACIÓN DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu(II)}$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A PH ÁCIDO. ....	69
TABLA 21: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu(II)}$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A PH ÁCIDO.....	71
TABLA 22: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS $\text{Cu(I)/Cu(II)}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu(II)}$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A PH ÁCIDO.....	72
TABLA 23: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADA A LA PIRITA PURA Y $\text{S}_2^{2-}$ ASOCIADO A POLISULFURO OXIDADO DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu(II)}$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A PH ÁCIDO. ....	74

TABLA 24: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS EN 286,5 eV Y 288,1 eV CON PEAK DE CONTAMINACIÓN, DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S6 (AGUA DEST. CON IONES Cu(II)), S8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S10 (AGUA DE PROCESO) A PH BÁSICO .....	75
TABLA 25: RAZÓN ATÓMICA DE HIDRÓXIDOS/ÓXIDOS DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S6 (AGUA DEST. CON IONES Cu(II)), S8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S10 (AGUA DE PROCESO) A PH BÁSICO .....	77
TABLA 26: RAZÓN ATÓMICA PEAKS Cu(I)/Cu(II) DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S6 (AGUA DEST. CON IONES Cu(II)), S8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S10 (AGUA DE PROCESO) A PH BÁSICO .....	77
TABLA 27: RAZÓN ATÓMICA DE PEAKS DE S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ASOCIADA A LA PIRITA PURA Y S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> ASOCIADO A POLISULFURO OXIDADO DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES 6 (AGUA DEST. CON IONES Cu(II)), 8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y 10 (AGUA DE PROCESO) A PH BÁSICO .....	79
TABLA 28: RESULTADOS DE HIDROFOBIZACIÓN DE ELECTRODO DE PIRITA A PH 4.....	83
TABLA 29: RESULTADOS DE HIDROFOBIZACIÓN DE ELECTRODO DE PIRITA A PH 7.....	83
TABLA 30: RESULTADOS DE HIDROFOBIZACIÓN DE ELECTRODO DE PIRITA A PH 9.....	83
TABLA 31: RESULTADOS DE AJUSTE ALIMENTACIÓN FLOTACIÓN ROUGHER EN AMBIENTE ÁCIDO.....	89
TABLA 32: RESULTADOS DE AJUSTE CONCENTRADO FLOTACIÓN ROUGHER EN AMBIENTE ÁCIDO.....	90
TABLA 33: RESULTADOS DE AJUSTE ALIMENTACIÓN MINERAL A FLOTACIÓN ROUGHER EN AMBIENTE BÁSICO.....	92
TABLA 34: RESULTADOS DE AJUSTE ALIMENTACIÓN MINERAL MÁS DESCARTE A FLOTACIÓN ROUGHER EN AMBIENTE BÁSICO.....	92
TABLA 35: RAZONES O/M EN ALIMENTACIONES A FLOTACIÓN ROUGHER.....	93
TABLA 36: RESULTADOS DE AJUSTE OVERFLOW HIDROCICLÓN.....	95
TABLA 37: RESULTADOS DE AJUSTE UNDERFLOW HIDROCICLÓN PARTE 1.....	96
TABLA 38: RESULTADOS DE AJUSTE UNDERFLOW HIDROCICLÓN PARTE 2.....	96
TABLA 39: RESULTADOS DE AJUSTE DESCARGA MOLINO .....	99
TABLA 40: ERRORES ASOCIADOS A IMPLEMENTOS UTILIZADOS.....	115
TABLA 41: VALORES UTILIZADOS EN SOLUCIÓN 1.....	116
TABLA 42: VALORES UTILIZADOS EN SOLUCIÓN 2.....	117
TABLA 43: VALORES UTILIZADOS EN SOLUCIÓN 3.....	118
TABLA 44: VALORES UTILIZADOS EN SOLUCIÓN 4.....	120
TABLA 45: VALORES UTILIZADOS EN SOLUCIÓN 8.....	121
TABLA 46: ESPECIACIÓN DE ELEMENTOS PRESENTES EN AGUAS DE PLANTA.....	123
TABLA 47: CONCENTRACIONES DE OXÍGENO DISUELTO EN DISTINTOS PUNTOS DE PLANTA DE FLOTACIÓN CHILENA .....	124
TABLA 48: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) PRIMER BARRIDO .....	125
TABLA 49: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) SEGUNDO BARRIDO .....	125
TABLA 50: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 1.....	126
TABLA 51: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 2.....	126
TABLA 52: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 3.....	127
TABLA 53: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 4.....	127
TABLA 54: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 5.....	128
TABLA 55: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 6.....	128
TABLA 56: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 7.....	129
TABLA 57: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 8.....	129
TABLA 58: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 9.....	130
TABLA 59: RESULTADO DE AJUSTE DE CURVAS DE PIRITA TRATADA DURANTE 20 MINUTOS EN SOLUCIÓN 10.....	130

# Índice de Figuras

FIGURA 1: MODELO DE DOS FASES DE PROCESO DE FLOTACIÓN, DONDE LOS SUB ÍNDICES P HACEN REFERENCIA A LA PULPA Y F A LA ESPUMA	4
FIGURA 2: LIBERACIÓN DE UN MINERAL SULFURADO DE COBRE VERSUS TAMAÑO DE PARTÍCULA .....	6
FIGURA 3: FLOTACIÓN VERDADERA DE MINERALES .....	8
FIGURA 4: MECANISMOS DE ARRASTRE (A) POR MEDIO DE BORDES DE PLATEAU (B) ATRAPAMIENTO (C) SOPORTE (D) <i>SLIME COATINGS</i> (E) <i>WAKE</i> (F) FLOTACIÓN SIN CONTACTO DEBIDO A FUERZAS DISPERSIVAS (I) Y FUERZAS DISPERSIVAS + POLARES (II).....	10
FIGURA 5: DEPENDENCIA DE LA RECUPERACIÓN E INTENSIDAD DE SEÑAL DE FTIR EN FUNCIÓN DEL PH, PARA UNA MUESTRA DE PIRITA ACONDICIONADA CON $\text{CuSO}_4$ $5 \times 10^{-5}$ M Y COLECTOR KEK $5 \times 10^{-5}$ M.....	13
FIGURA 6: PROTONACIÓN DE PIRITA NO OXIDADA .....	14
FIGURA 7: REEMPLAZO DE PROTONES POR IONES CU (II) EN SUPERFICIE DE PIRITA.....	14
FIGURA 8: RAZÓN ATÓMICA CU(I)/S Y CU(II)/S EN FUNCIÓN DEL PH, DESPUÉS DE 30 MINUTOS DE ACTIVACIÓN .....	15
FIGURA 9: XPS DE AZUFRE 2P DE UNA MUESTRA DE PIRITA LUEGO DE LA ACTIVACIÓN DURANTE 15 MINUTOS EN SOLUCIÓN DE PH 5, A POTENCIALES (A) -100 mV (B)+100 mV (C) 300 mV .....	19
FIGURA 10: RAZÓN CU/FE OBSERVADA EN LA PIRITA COMO FUNCIÓN DEL POTENCIAL ELECTROQUÍMICO, LUEGO DE SOMETER LA MUESTRA A SOLUCIÓN DE IONES $\text{Cu}^{2+}$ POR 15 MINUTOS .....	20
FIGURA 11: RECUPERACIÓN DE PIRITA LUEGO DE 0,5 MINUTOS DE FLOTACIÓN COMO FUNCIÓN DEL POTENCIAL DE PULPA (HE ET AL., 2005) .....	21
FIGURA 12: VOLTAMOGRAMA DE PIRITA NO ACTIVADA Y ACTIVADA POR COBRE EN PRESENCIA DE ISOPROPIL XANTATO. SOLUCIÓN A PH 9 CONTENIENDO $10^{-4}$ M DE ISOPROPIL XANTATO ( $X^-$ EN LA FIGURA), 20 mV/s.....	23
FIGURA 13: EFECTO DEL COBRE EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE LA PIRITA EN PRESENCIA DE ISOPROPIL XANTATO (IPX) A PH 9, 20 mV/s. PIRITA NO ACTIVADA: PIRITA NO ACTIVADA EN PRESENCIA DE IPX, CU-ACT PIRITA: PIRITA ACTIVADA POR COBRE, Y PIRITA NO ACTIVADA EN SOLUCIÓN $\text{Cu}^{2+}/X^-$ : ELECTRODO DE PIRITA NO ACTIVADA EN SOLUCIÓN DE $10^{-4}$ M $\text{Cu}^{2+}$ Y $10^{-4}$ M IPX.....	23
FIGURA 14: DATOS CINÉTICOS DE FLOTACIÓN PARA UNA MUESTRA DE PIRITA DE GRANULOMETRÍA 37/74 $\mu\text{m}$ CON Y SIN COBRE.....	25
FIGURA 15: CONSTANTE CINÉTICA DE FLOTACIÓN COMO FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE COBRE.....	25
FIGURA 16: ESQUEMA GENERAL DE UN ESPECTRÓMETRO.....	26
FIGURA 17:ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA TOF-SIMS.....	27
FIGURA 18: ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA SIMS .....	28
FIGURA 19: ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA EDS .....	29
FIGURA 20: ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA XRD.....	30
FIGURA 21: ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA FTIR.....	30
FIGURA 22: ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA XPS.....	32
FIGURA 23: ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA AES .....	33
FIGURA 24: ESQUEMA DE FENÓMENO QUE UTILIZA LA TÉCNICA SEM .....	34
FIGURA 25: PROFUNDIDAD DE ESTUDIO PARA DIVERSAS TÉCNICAS .....	35
FIGURA 26: ALAMBRE DE COBRE ACOPLADO A RESINA PARA FABRICACIÓN DE ELECTRODO DE PIRITA .....	37
FIGURA 27: ELECTRODO DE PIRITA SIN TEFLÓN .....	38
FIGURA 28: CONEXIÓN DEL ELECTRODO DE PIRITA Y CALOMELANO AL POTENCIOESTATO .....	43
FIGURA 29: CÁMARA DE LAVADO Y SECADO DE ELECTRODO DE PIRITA.....	44
FIGURA 30: DIAGRAMA DE BLOQUES DE PLANTA DE FLOTACIÓN CHILENA, EN ROJO SE SEÑALA PUNTOS DE MUESTREO.....	46
FIGURA 31: CÁMARA CONTENEDORA DE AGUA DE LAVADO PARA MUESTRAS DE PLANTA.....	47
FIGURA 32: CÁMARA DE LAVADO Y FILTRADO.....	47
FIGURA 33: CÁMARA DE SECADO Y DIVISIÓN DE MUESTRAS PARA XPS. ....	48
FIGURA 34: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO C1S DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (PH 4), S2 (PH 7) Y S3 (PH 9). ....	51
FIGURA 35: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO O1S DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (PH 4), S2 (PH 7) Y S3 (PH 9). ....	52

FIGURA 36: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO $\text{Cu}2\text{P}_{3/2}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) Y S3 (pH 9).	53
FIGURA 37: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) Y S3 (pH 9).	55
FIGURA 38: POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO DE PIRITA BAJO TRATAMIENTO EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) Y S3 (pH 9) DURANTE 20 MINUTOS.	60
FIGURA 39: ESPECTRO COMPARATIVO C1s DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A pH 7.	62
FIGURA 40: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO O1s DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A pH 7.	63
FIGURA 41: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO $\text{Cu}2\text{P}_{3/2}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A pH 7.	64
FIGURA 42: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ A pH 7.	65
FIGURA 43: POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO DE PIRITA EN TRATAMIENTO BAJO SOLUCIONES DE SATURACIÓN (S2) Y SOBRESATURACIÓN (S5) DE $\text{Cu}(\text{OH})_2$ DURANTE 20 MINUTOS.	67
FIGURA 44: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO C1s DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A pH ÁCIDO.	69
FIGURA 45: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO O1s DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A pH ÁCIDO.	70
FIGURA 46: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO $\text{Cu}2\text{P}_{3/2}$ DE TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A pH ÁCIDO.	71
FIGURA 47: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A pH ÁCIDO.	73
FIGURA 48: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO C1s DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S6 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S10 (AGUA DE PROCESO) A pH BÁSICO.	75
FIGURA 49: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO O1s DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S6 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S10 (AGUA DE PROCESO) A pH BÁSICO.	76
FIGURA 50: AJUSTE DE CURVAS DE ESPECTRO $\text{Fe}2\text{P}_{3/2}$ DE REFERENCIA (PIRITA SIN TRATAMIENTO) Y TRATAMIENTO DE PIRITA EN SOLUCIONES S6 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S10 (AGUA DE PROCESO) A pH BÁSICO.	78
FIGURA 51: POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO DE PIRITA BAJO TRATAMIENTO EN SOLUCIONES S4 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ), S7 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A pH ÁCIDO DURANTE 20 MINUTOS.	80
FIGURA 52: POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO DE PIRITA BAJO TRATAMIENTO EN SOLUCIONES 3 (AGUA DEST. CON IONES $\text{Cu}(\text{II})$ ) SATURADA $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , S8 (AGUA DE PROCESO SINTÉTICA) Y S9 (AGUA DE PROCESO) A pH BÁSICO DURANTE 20 MINUTOS.	81
FIGURA 53: HIDROFOBICIDAD DE UN ELECTRODO DE PIRITA EN SOLUCIONES A pH 4 (A) SOLUCIÓN 1: SATURACIÓN DE $[\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$ (B) SOLUCIÓN 4: SOBRESATURACIÓN DE $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ (C) SOLUCIÓN 7: AGUA DE PROCESO SINTÉTICA A pH ÁCIDO (D) SOLUCIÓN 9: AGUA DE PROCESO A pH ÁCIDO.	84
FIGURA 54: HIDROFOBICIDAD DE UN ELECTRODO DE PIRITA EN SOLUCIONES A pH 7 (A) SOLUCIÓN 2: SATURACIÓN DE $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ (B) SOLUCIÓN 5: SOBRESATURACIÓN DE $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ .	85
FIGURA 55: HIDROFOBICIDAD DE UN ELECTRODO DE PIRITA EN SOLUCIONES A pH 9 (A) SOLUCIÓN 3: SATURACIÓN DE $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ (B) SOLUCIÓN 8: AGUA DE PROCESO SINTÉTICA A pH BÁSICO (C) SOLUCIÓN 10: AGUA DE PROCESO A pH BÁSICO.	85
FIGURA 56: DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN PC VS pH DE SISTEMA $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ , LÍNEAS ROJAS CORRESPONDEN A CONDICIONES DEL EXPERIMENTO Y CUADRADO ZONA ENCONTRADA.	87
FIGURA 57: DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DE $\text{Cu}^{2+}$ EN SOLUCIÓN.	87
FIGURA 58: COMPARACIÓN DE POTENCIAL ZETA DE PIRITA EN SOLUCIONES DE $10^{-5}$ M DE $\text{Ca}(\text{II})$ (IZQUIERDA) Y $10^{-5}$ M DE $\text{Cu}(\text{II})$ (DERECHA), EN LÍNEAS ROJAS SE OBSERVA EL POTENCIAL RESPECTIVO A pH 9.	88
FIGURA 59: ESPECTRO C1s COMPARATIVO DE ALIMENTACIÓN Y CONCENTRADO <i>ROUGHER</i> EN AMBIENTE ÁCIDO.	89
FIGURA 60: AJUSTE DE CURVAS DE O1s COMPARATIVO DE ALIMENTACIÓN Y CONCENTRADO <i>ROUGHER</i> EN AMBIENTE ÁCIDO.	90

FIGURA 61: AJUSTE DE CURVAS DE C1S COMPARATIVO DE <i>OVERFLOW</i> Y <i>UNDERFLOW</i> HIDROCICLÓN. ....	94
FIGURA 62: AJUSTE DE CURVAS DE O1S COMPARATIVO DE <i>OVERFLOW</i> Y <i>UNDERFLOW</i> HIDROCICLÓN. ....	95
FIGURA 63: AJUSTE DE CURVAS DE CU <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> COMPARATIVO DE <i>OVERFLOW</i> Y <i>UNDERFLOW</i> HIDROCICLÓN.....	96
FIGURA 64: AJUSTE DE CURVAS DE C1S COMPARATIVO DE ANTES Y DESPUÉS DE REMOLIENDA .....	98
FIGURA 65: AJUSTE DE CURVAS DE O1S COMPARATIVO DE ANTES Y DESPUÉS DE REMOLIENDA.....	99
FIGURA 66: AJUSTE DE CURVAS DE CU <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> COMPARATIVO DE ANTES Y DESPUÉS DE REMOLIENDA .....	100
FIGURA 67: AJUSTE DE CURVAS DE FE <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> CONCENTRADO <i>ROUGHER</i> EN AMBIENTE ÁCIDO .....	101
FIGURA 68: AJUSTE DE CURVAS DE S <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> CONCENTRADO <i>ROUGHER</i> EN AMBIENTE ÁCIDO.....	101
FIGURA 69: AJUSTE DE CURVAS DE FE <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> <i>OVERFLOW</i> HIDROCICLÓN .....	102
FIGURA 70: AJUSTE DE CURVAS DE S <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> <i>OVERFLOW</i> HIDROCICLÓN.....	103
FIGURA 71: ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA SOLUCIÓN 1 .....	116
FIGURA 72: ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA SOLUCIÓN 2 .....	116
FIGURA 73: ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA SOLUCIÓN 3 .....	118
FIGURA 74: ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA SOLUCIÓN 4 .....	120
FIGURA 75: ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA SOLUCIÓN 8 .....	121
FIGURA 76: ANÁLISIS MINERALÓGICO DE ALIMENTACIÓN A FLOTACIÓN Y PORCENTAJE MÁSSICO DE CADA FRACCIÓN.....	131
FIGURA 77: ANÁLISIS MINERALÓGICO CONCENTRADO FLOTACIÓN Y PORCENTAJE MÁSSICO DE CADA FRACCIÓN.....	132
FIGURA 78: ANÁLISIS MINERALÓGICO DE CIRCUITO DE RETRATAMIENTO PREVIO A COLUMNA Y PORCENTAJE MÁSSICO DE CADA FRACCIÓN.....	133

# 1 INTRODUCCIÓN

El proceso de flotación es una de las alternativas más utilizadas para separar selectivamente minerales que contienen especies económicamente valiosas de los que no las tienen (ganga). Para llevar a cabo la separación, el proceso toma ventaja de diferencias de hidrofobicidad superficial entre las especies mineralógicas que componen el mineral. El proceso de flotación clásico ocurre en un proceso multifásico. Se hace pasar aire en forma de burbujas a través de una suspensión de partículas. Las partículas de material hidrofobizado se adherirán a las burbujas y generarán una fase espuma mineralizada en la parte superior de la suspensión. De esta forma, la flotación ocurre en presencia de dos fases, a saber: la pulpa y espuma.

Se han propuesto dos mecanismos dentro de la separación de minerales por flotación que se basan en la adhesión o no adhesión de partículas a las burbujas en la fase pulpa. Por una parte, la flotación verdadera se describe como el mecanismo por el cual las partículas de carácter mayormente hidrófobas, son reportadas a la fase espuma selectivamente adheridas a las burbujas de aire. Por otra parte, la flotación por arrastre hace referencia al mecanismo por el cual las partículas suspendidas en la pulpa, son reportadas a la fase espuma por la acción mecánica de las burbujas de gas ascendentes, independiente de la hidrofobicidad existente en la superficie del mineral. Este último mecanismo no selectivo es el que se asocia a la recuperación de material no valioso, o valioso con tamaños finos de partícula.

Existen, sin embargo, condiciones operacionales que hacen que partículas de ganga sean selectivamente separadas mediante flotación verdadera. Lo anterior se conoce como el nombre de “activación accidental de ganga”. Usualmente dicha “activación accidental”, está promovida por fenómenos de intercambio iónico y/o adsorción de iones metálicos en la superficie. Algunos casos de este fenómeno son: la activación accidental de blenda (ZnS) en presencia de iones Cu(II), Pb(II) y Fe(II); de pirrotita ( $Fe_{1-x}S$ ,  $x=0-0,2$ ) en presencia de iones Cu (II); o de piroxeno ((Ca, Mg, Fe, Mn, Na, Li)(Al, Mg, Fe, Mn, Cr, Sc, Ti)(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) en presencia de iones Cu(II) y Ni(II) y el caso de pirita (FeS<sub>2</sub>) en presencia de iones Cu(II), Pb(II), Fe(II) y Ca(II).

En particular, en el caso de la activación de pirita se han identificado desafíos en la determinación de si tal proceso ocurre o no. Para resolver este problema es necesario discriminar la existencia de “pirita activada” de “pirita no activada” sobre la superficie del mineral, y su dependencia de las condiciones acuosas en la que el mineral original es inmerso.

En efecto, el mineral inmerso en una solución aireada cualquiera, desarrollará una carga superficial y reacciones químicas y electroquímicas tendrán lugar. Lo anterior

es particularmente relevante en el caso de minerales sulfurados que son inestables en medios acuosos con presencia de oxígeno disuelto.

Existen varias técnicas que permiten extraer información de las primeras capas atómicas de una superficie sólida, como lo son: la espectrometría de masas de iones secundarios mediante tiempo de vuelo (ToF-SIMS), espectrometría estática y dinámica de masas de iones secundarios (SIMS/DSIMS), espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS/EDX), difracción de rayos X (XRD), espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectrometría de rayos X (XPS), espectrometría de electrones Auger (AES) y microscopio electrónico de barrido (SEM) con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Dentro de todas las técnicas mencionadas, XPS tiene una profundidad de análisis que bordea la decena de nm, y por tanto, se espera que permitirá evaluar de mejor forma fenómenos superficiales que ocurren en las primeras capas atómicas, obteniendo la composición química en estas y proveyendo información sobre el estado de oxidación de los elementos y su composición relativa en la superficie.

Ahora bien, se ha estudiado la activación de pirita utilizando XPS principalmente a nivel de laboratorio. Donde la preparación de la muestra no sigue un protocolo estricto (solo se hace mención al lavado con el fin de remover iones, al mismo pH). Es más, en algunos estudios se ingresa la muestra en forma de pulpa al espectrómetro, sin proveer de una etapa de secado previo de la muestra. Lo anterior se ve aún más exacerbado cuando se trata de analizar muestras provenientes de plantas concentradoras. Dada la alta sensibilidad de la técnica de análisis, variaciones en resultados producto de una preparación de muestra equivocada pueden hacer el análisis completamente sesgado. En consecuencia para tratar muestras reales de planta se requerirá implementar una preparación de muestra adecuada.

Otro de los aspectos menos abordados en la literatura es el efecto de la especiación acuosa sobre la adsorción de iones cobre en la superficie de la pirita y la comparación entre datos de laboratorio y planta. En consecuencia, este trabajo tiene por objetivo determinar el efecto de la especiación del agua sobre la activación de pirita en condiciones de laboratorio y de planta industrial.

## 2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Memoria es el determinar el efecto de la especiación del agua sobre la activación de pirita en condiciones relacionadas con operaciones de flotación a escala de laboratorio e industrial.

Los objetivos específicos se pueden describir como:

- i. Estudiar a nivel de laboratorio los mecanismos de activación de pirita cuando ésta es inmersa en soluciones que contienen iones cobre y en condiciones de saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , según corresponda.
- ii. Determinar el efecto del tipo de agua (agua destilada modificada, agua de proceso simulada y agua de proceso industrial) sobre la adsorción de iones cobre en la superficie de un electrodo de pirita.
- iii. Evaluar la posible activación de pirita en una planta concentradora chilena, por medio de la aplicación de la técnica XPS.

## 3 ALCANCES

En cuanto a las limitaciones del presente trabajo, este no involucra trabajo a nivel de planta piloto.

El estudio se llevará a cabo utilizando el XPS como técnica principal en conjunto con resultados electroquímicos y ópticos.

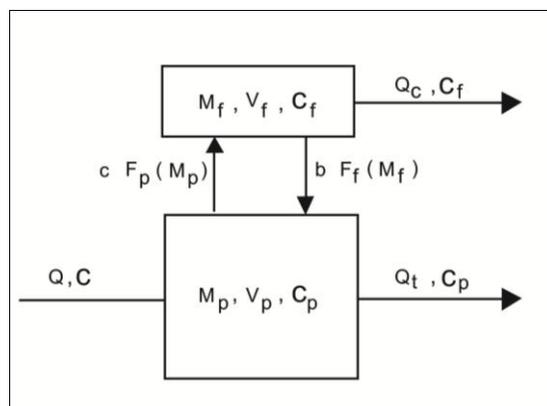
# 4 ANTECEDENTES GENERALES

La presente revisión de contenidos intenta enmarcar el tema del estudio, partiendo desde aspectos básicos como lo es el proceso de flotación y los mecanismos por los cuales se lleva a cabo, hasta temas más específicos relacionados con las condiciones termodinámicas y cinéticas para la activación de pirita. Finalmente, se describen las técnicas para análisis superficial con el énfasis en el uso de XPS.

## 4.1 Generalidades del proceso

La flotación es un proceso industrial de separación que utiliza las diferencias de propiedades superficiales entre el mineral valioso y el de poco interés económico, también conocido como ganga (Wills, 2006). Específicamente, el proceso de separación selectiva toma ventaja de las diferencias de hidrofobicidad (o mojabilidad) existentes entre los diferentes minerales que componen el mineral original (Gaudin, 1976). Desafortunadamente, pocas especies tales como talco, grafito, carbón, molibdenita, estibina y azufre poseen naturaleza hidrófoba significativa, en consecuencia, para lograr la separación selectiva de minerales que tienen un carácter más bien hidrófilo, es necesario proporcionar características hidrófobas a éstos, mediante la adición de un reactivo, conocido como colector (Leja, 2004).

El proceso se lleva a cabo en un estanque que contiene pulpa (mineral, agua y reactivos) y burbujas, en donde las especies valiosas ubicadas en la superficie de los minerales y usualmente hidrofobizadas, se adherirán preferentemente a las últimas en un volumen de pulpa conocido como “zona de colección”, ascendiendo hasta alcanzar la superficie de dicha fase, donde las burbujas se congregan para formar la “zona de espuma” donde la espuma mineralizada es removida generando el concentrado, lo anterior se aprecia en la Figura 1.



**Figura 1:** Modelo de dos fases de proceso de flotación, donde los sub índices p hacen referencia a la pulpa y f a la espuma (Harris y Rimmer, 1966)

### **4.1.1 Reactivos**

Los colectores son compuestos de origen orgánico, que reducen la afinidad de las partículas por agua a través de la adsorción de moléculas o iones en la superficie del mineral, reduciendo la estabilidad de la capa hidratada, de forma de permitir la adhesión con las burbujas (Fuerstenau, 2007; Nguyen, 2004). Estos reactivos pueden ser iónicos y no iónicos. Los primeros son compuestos heteropolares que se disocian o ionizan en agua, y están formados por un grupo apolar (hidrocarburo) que se orienta hacia la fase líquida, sin interactuar con ésta, y un grupo polar que reacciona con la superficie del mineral (en los sitios activos) por medio de una fisiorción o quimisorción. Los colectores del tipo no iónicos, no son solubles en agua, pero cumplen el mismo rol que los iónicos (Leja, 2004; Wills, 2006).

Para lograr que la separación sea lo más eficiente posible, las burbujas de aire que ingresan al sistema deben ser estables y poseer un tamaño apropiado para realizar la colección del mineral. Para esto, se adicionan los reactivos conocidos como espumantes, que poseen estructura similar a los colectores iónicos (heteropolares), pero en este caso, el grupo polar presenta gran afinidad con el agua.

Otros reactivos que son útiles en el proceso de flotación son los modificadores o reguladores usados para variar la acción de un colector, intensificando o reduciendo su efecto en la hidrofobicidad de la superficie de los minerales, confiriendo mayor selectividad para las partículas de interés. Según la clasificación de Wills (2006) pueden ser clasificados en:

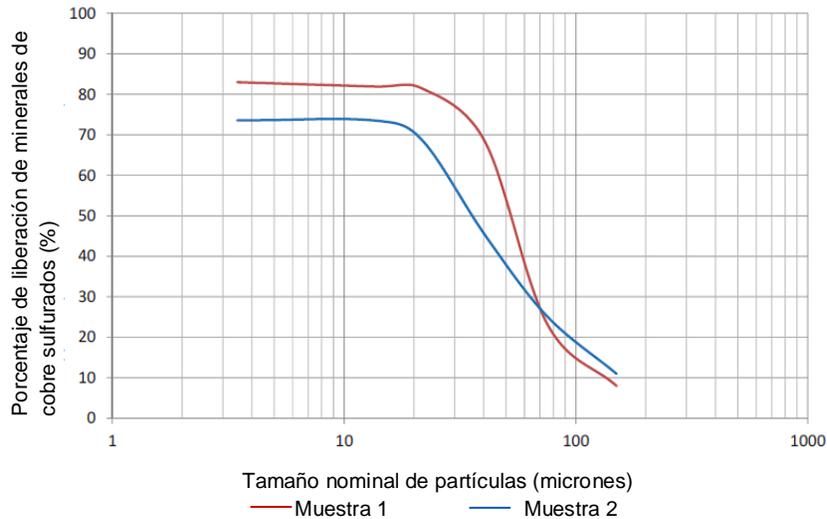
- **Activadores:** Estos reactivos alteran la naturaleza química de la superficie del mineral de forma de fortalecer el enlace entre la superficie y el colector, o aumentando la adsorción de estos últimos sobre la superficie del mineral. Los activadores son usualmente sales solubles que se ionizan en solución, luego los iones reaccionan con la superficie del mineral.
- **Depresantes:** Son usados para incrementar la selectividad de la flotación volviendo ciertos minerales hidrófilos previniendo por tanto su flotación.
- **Reguladores de pH:** Reactivos que se utilizan para controlar las condiciones de pH que son determinantes en la adsorción de los colectores, varían en función del medio a utilizar (alcalino o ácido).

### **4.1.2 Operaciones unitarias asociadas al proceso**

Existen dos operaciones unitarias que son necesarias dentro del proceso de flotación industrial.

#### **a) Molienda**

La molienda es una operación que permite disminuir el tamaño de las partículas para aumentar su liberación (en relación a la liberación<sup>1</sup> de mineral es sabido que esta decrece a medida que se disminuye el tamaño de partícula lo que se observa en la Figura 2) y de la misma forma incrementar el área superficial disponible para alguna reacción química.



**Figura 2: Liberación de un mineral sulfurado de cobre versus tamaño de partícula (Bennett y Crnkovic, 2012)**

La reducción de tamaño se realiza en tubos cilíndricos llamados molinos rotatorios. En el interior de los molinos se introducen medios de molienda (generalmente en forma de bolas de acero) que se mueven en conjunto con el cilindro facilitando la labor del molino y provocando una reacción oxido-reducción, donde los medios de molienda se oxidan a costas de la reacción de hidrolisis del agua. El consumo del oxígeno reduce el potencial generando un ambiente más reducido.

## b) Clasificación por tamaño en Hidrociclón

El hidrociclón es un equipo que clasifica partículas por densidad, donde el movimiento de cada partícula al interior del hidrociclón, viene dado por un balance de fuerzas entre la fuerza centrífuga (que induce a que la partícula se vaya hacia la pared del equipo) y la fuerza de arrastre (que las lleva hacia el centro del equipo). Para el caso de una partícula esférica, las fuerzas son:

$$F_{centrífuga} = \frac{\rho \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot v^2}{3 \cdot r} \quad (1)$$

<sup>1</sup> El estado de liberación corresponde a aquel en donde las partículas están compuestas por solo un mineral.

$$F_{arrastre} = \frac{\rho \cdot C_D \cdot \pi \cdot R^2 \cdot v^2}{2} \quad (2)$$

Donde:

- $\rho$ : Densidad partícula
- $R$ : Radio partícula
- $v$ : Velocidad partícula
- $r$ : Posición de la partícula al centro de hidrociclón
- $C_D$ : Coeficiente de arrastre

De esta forma en el hidrociclón afecta mucho más el tamaño que la densidad (exponente 3 versus exponente 1), por lo que las partículas con mayor tamaño se irán hacia la pared, siendo descargadas por el *underflow* y las de menor tamaño se irán hacia el centro, siendo expulsadas por el *overflow*.

La operación en el contexto de la flotación industrial se ve afectada por el arrastre de burbujas en el concentrado, de tal forma que partículas muy finas llegan al hidrociclón adheridas a las burbujas. Lo anterior provoca que en la operación sea contingente la fisicoquímica de superficies.

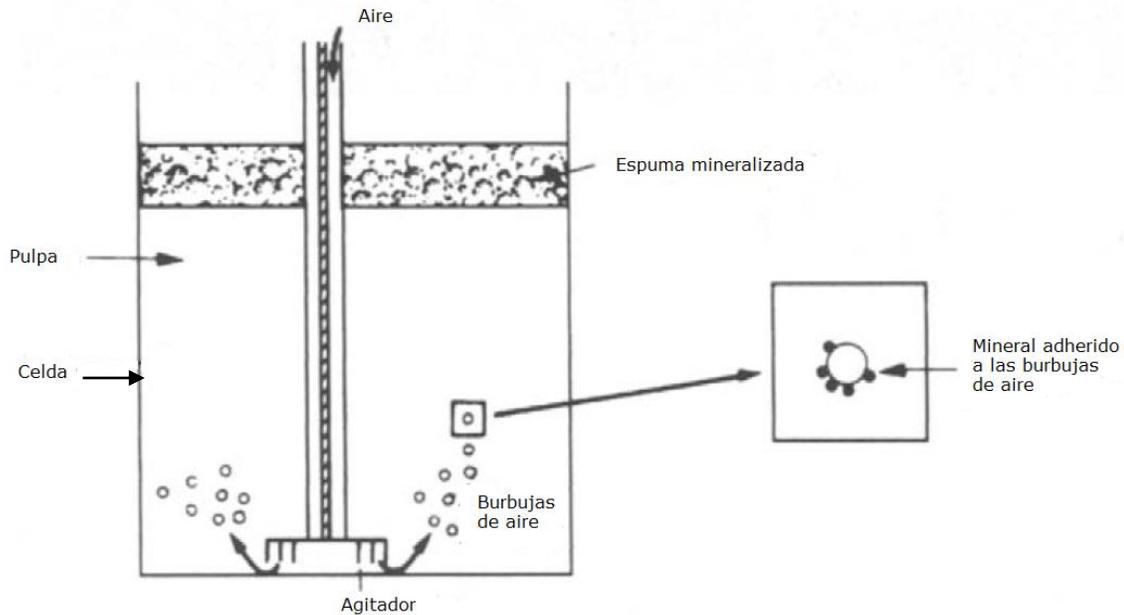
Finalmente, la inclusión del hidrociclón al circuito de flotación se debe a la necesidad de clasificar las partículas por tamaño para la operación de remolienda.

## 4.2 Mecanismos de flotación

Los principales mecanismos que describen el movimiento de las partículas dispersas en la zona de pulpa de una celda de flotación hacia el concentrado, son la flotación verdadera y la flotación por arrastre, estos se describen en las siguientes dos subsecciones.

### 4.2.1 Flotación verdadera

En términos generales, la flotación verdadera se describe como el proceso por medio del cual partículas que contienen minerales de carácter mayormente hidrófobo dispersos en la fase pulpa son transferidos al concentrado, a través de la adhesión selectiva de las partículas a las burbujas de aire. El mecanismo contempla la interacción de tres estados de la materia identificables dentro de la celda de flotación, el estado sólido compuesto por el mineral en suspensión en la pulpa, el estado líquido que contiene al solvente en el cual las partículas están dispersas y el estado gas que se refiere a las burbujas de aire que se ingresan en el sistema. La representación de la situación descrita se aprecia en la Figura 3.



**Figura 3:** Flotación verdadera de minerales (Wills, 2006)

El enfoque de la flotación verdadera establece la importancia de la interacción partícula-burbuja para llevar a cabo el proceso de formación del agregado, en efecto, las etapas involucradas en este son (Nguyen, 2004):

1. Encuentro entre la partícula y burbuja: Esta etapa del mecanismo está referida al encuentro que se produce entre las burbujas de aire y las partículas en la zona de pulpa, bajo la influencia de fuerzas gravitacionales, hidrodinámicas y de inercia.
  - Encuentro por gravedad: El encuentro se produce debido a la velocidad de sedimentación de las partículas, las cuales al desviarse de la trayectoria del líquido, chocan con la superficie de las burbujas produciendo el encuentro entre ambas fases.
  - Encuentro por intercepción: Las partículas siguen la trayectoria del líquido encontrándose con las burbujas. Debido a la compresión de las líneas de agua, el centro de la partícula se encuentra a una distancia menor a la esperada produciendo el encuentro con la superficie de la burbuja.
  - Encuentro por impacto inercial: Debido a efectos de la inercia, las partículas no siguen el movimiento curvilíneo del líquido y siguen una línea recta como las burbujas, produciéndose el encuentro.
  - Encuentro debido a movimientos turbulentos: La turbulencia del medio provoca que las burbujas y partículas se muevan relativamente entre

ambas produciendo el encuentro. A lo anterior, se añade el fenómeno de difusión de las pequeñas partículas hacia las burbujas generado por variaciones espaciales del flujo turbulento originando el encuentro con las burbujas.

Cabe mencionar que el encuentro entre burbujas y partículas no se produce por la acción separada de cada uno de estos tipos de encuentros, sino por la combinación de dos o más.

2. La adhesión entre la partícula y burbuja: La siguiente etapa del mecanismo se conoce como la adhesión de las partículas a las burbujas. Para que la adhesión entre la partícula y la burbuja sea efectiva, es necesario que, debido a la acción de fuerzas intermoleculares, se genere una presión de interface entre las burbujas y las partículas hidrófobas. Dicha presión tenderá a desestabilizar el *film* de líquido que rodea a las burbujas, ocasionando su drenaje y adelgazamiento, hasta llegar a la ruptura de éste. Luego de lo anterior, se promoverá el contacto entre las tres fases sólida, líquida y gaseosa produciendo el agregado partícula-burbuja. Las fuerzas que intervienen en este proceso son:

- Fuerzas de Van der Waalls
- Fuerzas debido a doble capa eléctrica
- Otras fuerzas

El tiempo necesario para que se ocasione la adhesión mediante el mecanismo descrito se conoce como tiempo de inducción, si el tiempo de contacto entre la burbuja y la partícula es mayor al tiempo de inducción, se produce la adhesión.

3. La desadhesión entre la partícula y burbuja: Muchas de las partículas que en un comienzo fueron adheridas a las burbujas, durante la elevación de estas hacia la fase espuma dejan el agregado burbuja-partícula, debido a la acción de fuerzas gravitacionales (empuje y peso), fuerzas de capilaridad (tensión superficial) y efectos de turbulencia del medio.

Para mayor información referente a estos mecanismos revisar los estudios de Nguyen (2004).

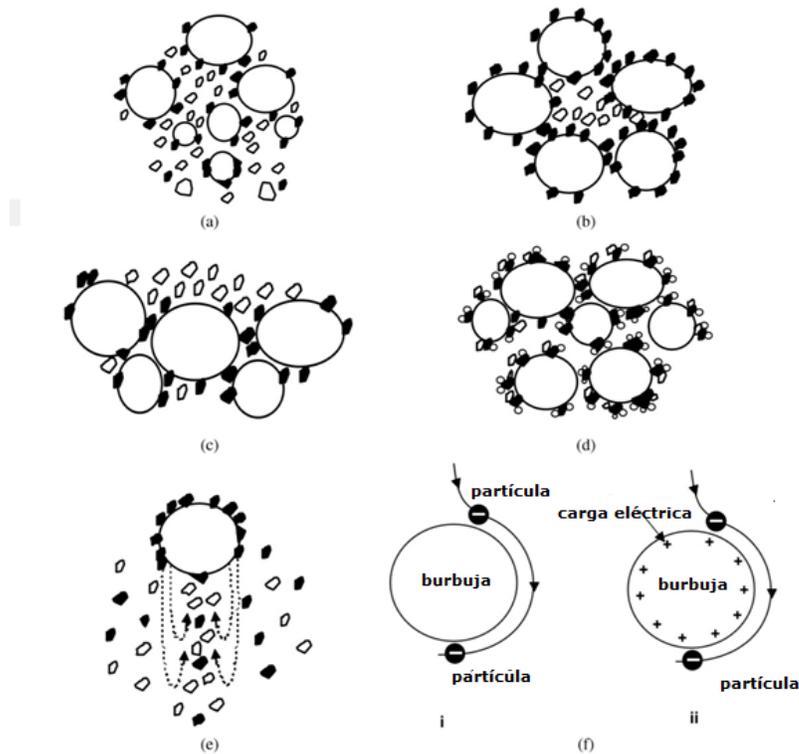
#### **4.2.2 Flotación por arrastre**

La flotación por arrastre también conocida como flotación mecánica o flotación *carryover* se refiere al proceso por medio del cual las partículas de carácter hidrófilo e hidrófobo son transferidas al concentrado, sin involucrar la adhesión de éstas a las

burbujas, sino que por otros mecanismos que están esquematizados en la Figura 4. (Konopacka y Drzymala, 2010).

La flotación por arrastre no es selectiva lo que lleva a que partículas indeseables o con poco interés comercial sean recuperadas en el concentrado, restándole valor al mismo (Kirjavainen, 1989; Kirjavainen, 1996).

Los factores que intervienen en el arrastre son la densidad de pulpa, flujo de aire, recuperación de agua, granulometría de la alimentación, altura de espuma, entre otros (Kirjavainen, 1996).



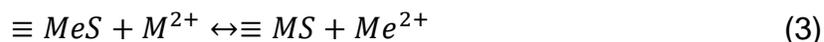
**Figura 4:** Mecanismos de arrastre (a) Por medio de Bordes de Plateau (b) Atrapamiento (c) Soporte (d) *Slime coatings* (e) *Wake* (f) Flotación sin contacto debido a fuerzas dispersivas (i) y fuerzas dispersivas + polares (ii) (Konopacka y Drzymala, 2010)

## 4.3 Flotación verdadera de ganga: activación accidental

### 4.3.1 Contexto

La activación es el proceso por medio del cual se produce la adsorción o precipitación de especies metálicas en la superficie del mineral, creando sitios de afinidad con el colector que permiten la recuperación de los minerales a través de flotación verdadera (Pecina et al., 2006). Las especies recuperadas vía activación pueden ser, valiosas o gangas, lo que determinará si la activación es un proceso deseable o no.

El proceso de activación en minerales de origen sulfurado ha sido estudiado por diversos autores (Chandra y Gerson, 2009; Laajalehto et al., 1999; Leppinen, 1990; Wong et al., 2002). El mecanismo convencional por el cual se explica el fenómeno de activación es intercambio iónico (Pecina et al., 2003), y ha sido adoptado especialmente en el caso de la activación de blenda (ZnS) por iones Cu(II) (Chandra y Gerson, 2009; Finkelstein, 1997; Peng et al., 2012; Weisener y Gerson, 2000), esto es:



Donde MeS representa el mineral sulfurado,  $M^{2+}$  el ion metálico activador, MS la nueva superficie resultante de la activación y  $Me^{2+}$  el ión libre. Donde la razón de intercambio en el caso de la blenda es 1:1 entre el Zn(II) y Cu(II) (Peng et al., 2012).

Los iones que producen la activación provienen de distintas fuentes y pueden ser introducidos en el sistema de manera deliberada o bien, de forma accidental (disolución de minerales, iones presentes en el agua, etc).

La blenda (ZnS) es uno de los minerales que requiere activación para lograr su recuperación por flotación y generar concentrados de Zinc ya que de forma natural no interactúa con colectores tipo tiolados (Chandra y Gerson, 2009). El proceso se produce por medio de iones del tipo Cu(II), Pb(II), Fe(II/III) (Fornasiero y Ralston, 2006). El mecanismo a través del cual se produce la activación es el planteado por la Ecuación 1, seguido de la reducción de Cu(II) a Cu(I) en la superficie de la blenda, con la consecuente oxidación de la superficie del sulfuro (Finkelstein, 1997). La concentración de iones cobre que produce la activación tiene un óptimo, sobre el cual disminuye la recuperación por flotación de blenda en condiciones alcalinas, debido a la precipitación de  $Cu(OH)_2$  en la superficie de la blenda (Fornasiero y Ralston, 2006).

La pirrotita ( $Fe_{1-x}S$ ,  $x=0-0,2$ ) es otro sulfuro que es susceptible a activación por iones Cu(II), donde el mecanismo por el cual se produce la activación ha sido descrito como la adsorción del Cu(II) en la superficie del mineral, seguido de su reducción a Cu(I). En condiciones alcalinas, un recubrimiento de  $Cu(OH)_2$  fue apreciada también en su superficie (Brought et al., 2010).

Estudios de la activación de malaquita ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ), por su parte, han sido realizados utilizando métodos dieléctricos que permiten seguir in situ, la activación o desactivación de superficie y han indicado que el proceso superficial está gobernado por la presencia de iones sulfuros (Bessiere et al., 1991).

La mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo han sido desarrolladas a escala de laboratorio, donde las técnicas utilizadas son preferentemente micro flotación, aplicación de técnicas electroquímicas y uso de técnicas analíticas superficiales como XPS y ToF-SIMS; sin embargo, no se detalla el protocolo de preparación de la muestra

y, en general, sólo se explicitan dos hechos; que el material fue lavado bajo el mismo pH, con el fin de remover iones provenientes de la pulpa o medio acuoso original y que en el caso de existir secado este se produce en un ambiente rico en Ar.

La activación de piroxeno por iones Cu (II) y Ni (II) en la flotación selectiva de pentlandita es una de las principales causas de reducción de valor de concentrados de níquel (O'Connor et al., 2006). Los resultados de estudios han arrojado que el uso de aminas tales como EDA (etilendiamina) (Shackleton et al., 2003), DETA (dietilentriamina) (Malysiak et al., 2004) reducen la activación en condiciones alcalinas a pH alrededor de 9. Otro producto que reduce el valor del concentrado en la flotación selectiva de pentlandita es el feldespato, que es activado por iones Cu(II) (Malysiak et al., 2002).

Para el presente estudio es de particular interés los factores y condiciones que intervienen tanto en la activación de pirita por iones Cu (II), Pb(II) y Fe( II) como la depresión por Ca(II) (Chandra y Gerson, 2009; Finkelstein, 1997; Zhang et al., 1997).

#### **4.3.2 Caso: activación de pirita**

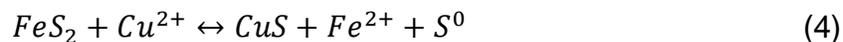
Para efectos de la revisión bibliográfica, se agruparon los estudios de activación de pirita en dos; estudios a escala de laboratorio y estudios a escala piloto y planta.

##### **a) Estudios de laboratorio**

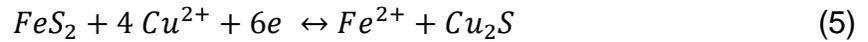
En virtud de los objetivos de la presente memoria, se analizarán los estudios existentes de activación de pirita tomando en cuenta el mecanismo de activación, el protocolo de preparación de muestra para el análisis superficial implementado y el efecto de la especiación acuosa sobre la activación.

##### **i) Mecanismo de activación**

Una de las primeras descripciones al mecanismo de activación de la pirita en presencia de iones Cu (II) fue presentada por Bushell et al. (1952) quien propuso que la activación se produce por intercambio iónico, donde el Fe (II) es reemplazado por Cu (II) a través de la siguiente reacción superficial, descrita en la Ecuación 4.

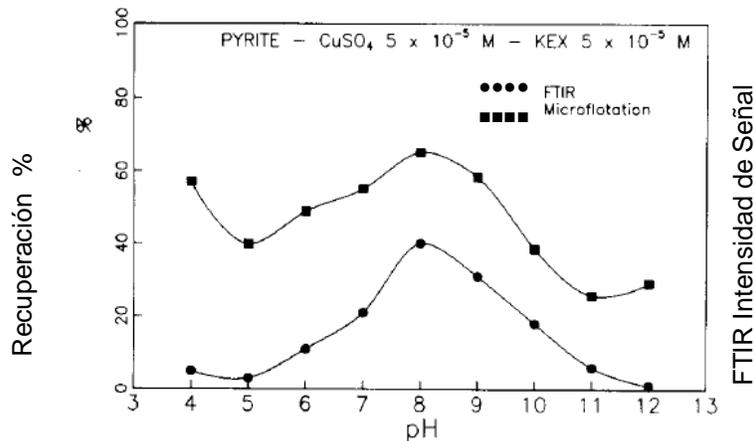


Posteriores investigaciones (Ekmekci y Demirel, 1997; Leppinen, 1990) han señalado que la superficie de la pirita estaría preferentemente cubierta por  $Cu_2S$  en vez de  $CuS$ , compartiendo la visión de que la activación se produce por intercambio iónico, en este caso la reacción superficial sobre la superficie de la pirita tendría la siguiente forma:



Específicamente Leppinen (1990) realizó estudios sobre la adsorción de etil-xantato en pirita activada y no activada.

El efecto del pH sobre la adsorción de etil-xantato fue uno de los aspectos desarrollados por el autor. Las conclusiones del estudio arrojaron que la cantidad de etil-xantato adsorbida en la superficie de la pirita no activada alcanzaba un máximo a pH 5 para decrecer continuamente hasta pH 7, por encima de pH 8 el decrecimiento se hace mayor llegando a cero al pH 10, similares resultados se encontraron para experimentos de flotación de laboratorio, donde la recuperación de pirita cayó bruscamente al aumentar el pH. Los resultados cambiaron al tratar con pirita activada, donde la cantidad de etil xantato adsorbida en la pirita activada es baja a pH 4 y 5 pero se incrementa a partir de ahí hasta pH 8 (Figura 5) para luego volver a decrecer hasta pH 12, de esta forma, la activación se hizo importante a valores de pH en donde el xantato no se adsorbe en la pirita no activada; sin embargo, la máxima flotación de ésta a pH 4 excede la recuperación alcanzada a pH 8 para la pirita activada (Finkelstein, 1997).



**Figura 5:** Dependencia de la recuperación e intensidad de señal de FTIR en función del pH, para una muestra de pirita acondicionada con  $CuSO_4$   $5 \times 10^{-5}$  M y colector KEK  $5 \times 10^{-5}$  M (Leppinen, 1990)

Otro mecanismo propuesto a través del cual se produce la adsorción de iones  $Cu(II)$  en la superficie de la pirita fue propuesto por Voigt et al. (1994). El procedimiento consistió en el pulido de bloques de pirita y la limpieza superficial con etanol ultrasónicamente, para luego someter las muestras a una solución de activación de  $10^{-4}$  M de  $CuSO_4$  entre valores de pH 4 y 10 para distintos tiempos de acondicionamiento. Luego de la activación, las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas con un flujo de nitrógeno, para posteriormente ser incertadas en el espectrómetro, o bien, someterlas previamente a tratamiento en etil-xantato. Una de estas últimas muestras fue refrigerada a 150 K, una vez realizado el tratamiento con etil-xantato para finalmente ser llevada al espectrómetro. Los resultados, para las muestras sin

tratamiento con el colector en un tiempo de activación de 30 min arrojaron que independiente del pH el proceso que ocurre es:

1. Reacciones de protonación sobre la superficie de la pirita no oxidada, descrita en la Figura 6.

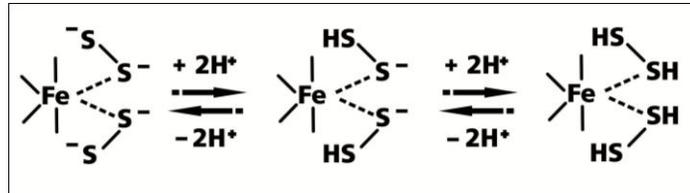


Figura 6: Protonación de pirita no oxidada (Voigt et al., 1994)

2. Reemplazo de protones superficiales por iones metálicos de Cu, como se observa en la Figura 7.

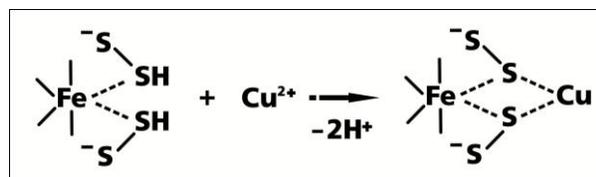
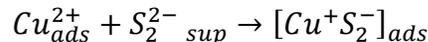


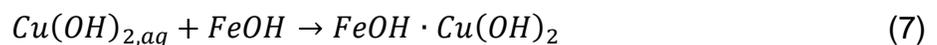
Figura 7: Reemplazo de protones por iones Cu (II) en superficie de pirita (Voigt et al., 1994)

3. Formación del complejo  $[Cu^+(S_2^-)]$  por medio de la reducción de Cu(II) a Cu (I), a través de la siguiente reacción:

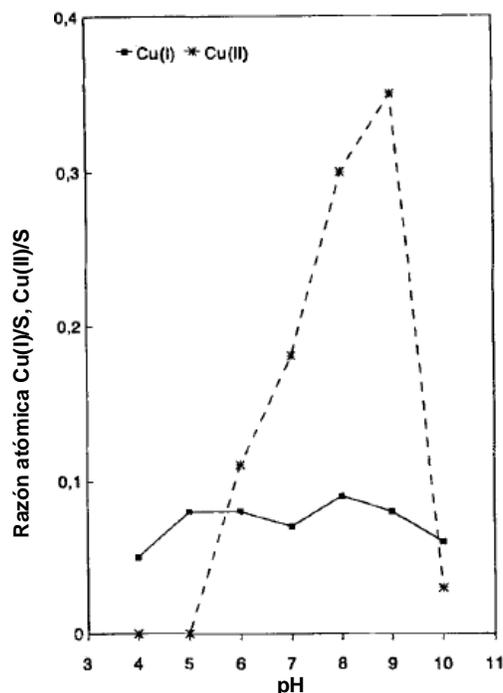


Donde el subíndice *ads* hace referencia a la adsorción y *sup* a la superficie.

Para el caso en que el  $pH \geq 6$ , adicionalmente el Cu(II) puede ser depositado en la pirita vía hidrólisis formando especies complejas hidroxiladas, esto es a través de las reacciones descritas en las ecuaciones 6 y 7.



En efecto, la deposición de Cu (II) gobierna la deposición de cobre en la pirita y depende del pH al cual se trabaja, mientras que el Cu(I) es menor en extensión y es independiente del pH, lo anterior se aprecia en la Figura 8.



**Figura 8:** Razón atómica Cu(I)/S y Cu(II)/S en función del pH, después de 30 minutos de activación (Voigt et al., 1994)

La cinética de adsorción de Cobre comprende según los resultados del estudio una rápida saturación de Cu(I) en la superficie de la pirita a pH 5, mientras que entre pH 8 y 10 se produce un mecanismo de dos etapas, la primera de ellas es la estabilización de Cu(I) mientras que la segunda es la precipitación de hidróxidos de Cu (II) en mayor medida que la concentración de Cu(I).

Sin embargo, los resultados variaron al poner en contacto las muestras post-activación con etil-xantato, luego de constatar la adsorción del colector en la superficie de la pirita por medio del análisis de los espectros de C1s y O1s, se comprobó de la señal del espectro Cu $2p_{3/2}$  la casi inexistencia de Cu(II) entre pH 6 y 9, mientras que la señal de Cu(I) aumentó. Lo anterior llevó a los autores a proponer la adsorción de etil xantato (EX) en Cu(I) superficial en la pirita, formando el complejo CuEX<sub>ads</sub>, mientras que los hidróxidos que contenían Cu(II) pueden reaccionar con etil xantato para producir Cu(I)-EX y dixantógeno. De esta forma los autores concluyeron que el principal responsable del comportamiento hidrófobo de la pirita activada luego del tratamiento con etil xantato entre pH 6 y 9, es el Cu(I) etil xantato.

Para concluir, el mecanismo propuesto por Voigt et al. (1994) sugiere que la activación de pirita no se lleva a cabo por intercambio iónico entre los iones Cu(II) y Fe(II), lo anterior ha sido confirmado por diversos autores (Boulton et al., 2003; Finkelstein, 1997; Leppinen, 1990; Leppinen et al., 1995; Peng et al., 2012; Weisener y Gerson, 2000).

Otras investigaciones mostraron los mismos resultados al mecanismo propuesto por Voigt et al. (1994) (Weisener y Gerson, 2000). Los autores mediante la aplicación de la técnica EDTA, demostraron que la activación no se producía por efectos de un intercambio iónico 1:1 entre los iones Cu (II) y Fe(II) debido a que en las extracciones por EDTA no se observó precipitación de hidróxidos de hierro en la superficie de la pirita, para las condiciones evaluadas (muestras de pirita acondicionadas por 5 minutos en soluciones de activación a pH 5,5 y 8,5).

Por otro lado, los resultados a través de las técnicas ARXPS y TOF-SIMS denotaron que el mecanismo de adsorción a pH 5,5, independientemente de la concentración de cobre, supone la adsorción rápida de los iones Cu(II) en sitios activos de azufre, durante este evento, el Cu (II) es reducido a Cu (I) mediante la oxidación de azufre  $S_2^{-2}_{ox}$ . Mientras que a pH 8,5, la adsorción de cobre sigue la misma dinámica descrita para valores de pH ácidos; sin embargo, a tiempos mayores a 5 min de activación, se observó la formación de una sobrecapa de  $Cu(OH)_2$  cubriendo la superficie del mineral.

Boulton et al. (2003) confirmaron que la adsorción de Cu(II) en la superficie de la pirita no se debe a un intercambio de iones. Mediante el empleo de la técnica ToF-SIMS sobre la muestra los resultados observados mostraron que la cantidad de cobre presente en la pirita (Cu/Fe=1) es menor que en la blenda (Cu/Zn=3,6); sin embargo, luego de triturar la muestra, la cantidad de cobre relativa al hierro decreció en mayor medida en la pirita que en la blenda (Cu/Fe=0,02 mientras que Cu/Zn=1), indicando que el cobre presente en la pirita está solo en la superficie de ella.

El mecanismo por medio del cual se realiza la activación de pirita por iones Pb(II) es otro de los aspectos interesantes a revisar. Según diversos autores (Finkelstein, 1997; Pecina et al., 2003; Peng et al., 2012) la adsorción de Pb(II) en la pirita no involucra intercambio iónico (Laajalehto et al., 1999), y el proceso de activación ocurre vía complejos superficiales de plomo tales como hidróxidos o carbonatos.

En la literatura revisada no se registran estudios sobre el mecanismo de activación de pirita por Ca(II) y Fe(II).

## ***ii) Preparación de muestra y análisis superficial***

La preparación de muestra y su posterior análisis superficial es de gran importancia para el estudio de química de superficies e interfases de minerales. Esto es debido a que para caracterizar los componentes en la superficie de los minerales, se debe tener especial cuidado en evitar sobre oxidaciones de la muestra y la precipitación de iones ajenos al proceso de activación que desvíen el estudio. Además de lo anterior, se debe tener la certeza de que la herramienta utilizada en el estudio, analice efectivamente la superficie.

Diversos autores (Boulton et al., 2003; He et al., 2005; Khmeleva et al., 2005; Peng et al., 2012) han caracterizado la activación por medio de la aplicación de una microflotación, y el análisis de la superficie a través de XPS y/o ToF-SIMS. Una vez que la muestra es obtenida desde experimentos de micro flotación, esta fue lavada con agua a similar pH e introducida como pulpa en los espectrómetros.

Otros estudios (Laajalehto et al., 1999; Leppinen et al., 1995; Miller et al., 2006; Voigt et al., 1994; Weisener y Gerson, 2000) caracterizaron la superficie de la pirita luego de la activación, mediante el uso de XPS pero siguiendo otros protocolos de preparación de muestra previo a la espectrometría. En efecto, en los estudios realizados por Laajalehto et al. (1999) luego se someter un electrodo de pirita a un proceso de activación, la muestra fue rápidamente lavada con agua pura de calidad no definida (para prevenir la precipitación del electrolito) e introducida al espectrómetro. Leppinen et al. (1995) no indican las condiciones ni el protocolo de preparación de los ejemplares de pirita previo al uso de XPS. Miller et al. (2006) por su parte, realizaron toda su experiencia en ambiente nitrogenado y utilizando agua desionizada, no indicando mayores detalles sobre el procedimiento usado. Voigt et al. (1994) señalan que los trozos de pirita posteriormente a la activación en solución son lavados con agua destilada y secados con un flujo de nitrógeno e introducidos rápidamente al espectrómetro. Por otro lado, otros protocolos (Weisener y Gerson, 2000) señalan que luego de la activación, las muestras de pirita fueron decantadas y lavadas con agua destilada de alta pureza y luego fueron puestas en un ambiente nitrogenado para evitar sobre oxidaciones que alteren el estudio por XPS.

Otras técnicas utilizadas (Ekmekci y Demirel, 1997; Leppinen, 1990; Pecina et al., 2003; Pecina et al., 2006; Sui et al., 1998; Zhang et al., 1997) para el estudio de la activación han sido EDTA, electroquímicas (voltametría cíclica, circuito abierto, potencial zeta) y FTIR.

### ***iii) Efecto especiación acuosa***

La especiación acuosa es otra de las variables importantes al estudiar la activación. La presencia de distintos iones metálicos y no metálicos provenientes del mineral, así como aquellos presentes el agua utilizada, tienen efecto sobre la fuerza iónica, favoreciendo o perjudicando el proceso de activación de pirita.

Li et al. (2012) y Chen et al. (2011), estudiaron el uso de cal (CaO) como depresante de pirita en plantas de flotación. Los principales componentes de la cal después de la disolución en agua son  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , donde a valores de pH inferiores a 12,5; el principal componente derivado de la cal es  $\text{CaOH}^+$ , especie que es adsorbida en la superficie de la pirita (Li et al., 2012). Chen et al. (2011) en sus estudios señalaron que la adición de cal permitía una disminución en la adsorción de xantatos sobre la superficie de la pirita.

Hasta la fecha de la presente memoria, el efecto conjunto de iones del tipo calcio, potasio, cobre, etc. no ha sido reportado en detalle en la literatura.

### ***b) Estudios a escala de planta piloto y planta***

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada por el autor, no existen reportes científicos publicados o disponibles en relación a la activación a escala de planta piloto y planta industrial.

## **4.4 Condiciones para la activación de pirita**

### **4.4.1 Termodinámica**

#### ***a) Generalidades de procesos termodinámicos no estáticos***

Cuando dos o más reacciones redox cobran lugar en algún sistema, se observa una polarización del electrodo con respecto al estado inicial. El potencial de circuito abierto es una técnica que representa una variable dinámica, que no permanece en un equilibrio termodinámico estático, debido a que el electrodo puede acumular cargas.

De acuerdo a Brenet (1980), al poner en contacto una solución con un electrodo que participa en reacciones electroquímicas (no meramente como aceptor y donador de electrones), se genera un sobrepotencial sobre el electrodo, el que dependiendo de su signo, conlleva el predominio de reacciones catódicas o anódicas sobre la superficie del metal. Los casos son los siguientes:

$$(1) \quad \eta = E' - E_0 > 0$$

Donde  $\eta$  representa el sobrepotencial,  $E_0$  es el potencial mixto en condiciones de equilibrio y  $E'$  el potencial observado experimentalmente.

En este caso, cuando el electrodo es sumergido en una solución, la alteración del estado de equilibrio provoca un decrecimiento en el valor de  $E'$  hacia valores más negativos al avanzar el tiempo. En consecuencia, el metal emite más iones positivos hacia la solución acumulando cargas negativas por la disolución del metal. Luego esto es en consecuencia una oxidación del metal y la corriente anódica domina el proceso.

$$(2) \quad \eta = E' - E_0 = 0$$

En este caso el electrodo está en equilibrio entre las corrientes anódicas y catódicas.

$$(3) \quad \eta = E' - E_0 > 0$$

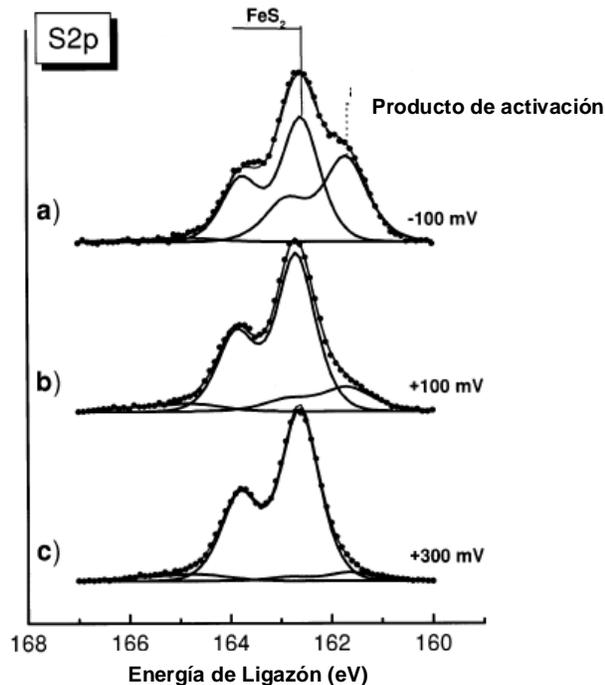
En este caso, cuando el electrodo es sumergido en una solución, la alteración del estado de equilibrio provoca un aumento en el valor de  $E'$  hacia valores más positivos al avanzar el tiempo, debido a que acumula cargas positivas. Por tanto el metal se reduce y la corriente catódica domina el proceso.

### **b) Activación de pirita**

Uno de los aspectos importantes a considerar en cuanto a las condiciones que permiten la activación de pirita es el potencial electroquímico.

Laajalehto et al. (1999) realizaron estudios sobre la activación de un electrodo pirita en contacto con una solución acuosa con iones  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Pb(II)}$  y la posterior adsorción del colector xantato a diferentes valores de pH y a distintos potenciales de activación. Se usó XPS y Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar la superficie.

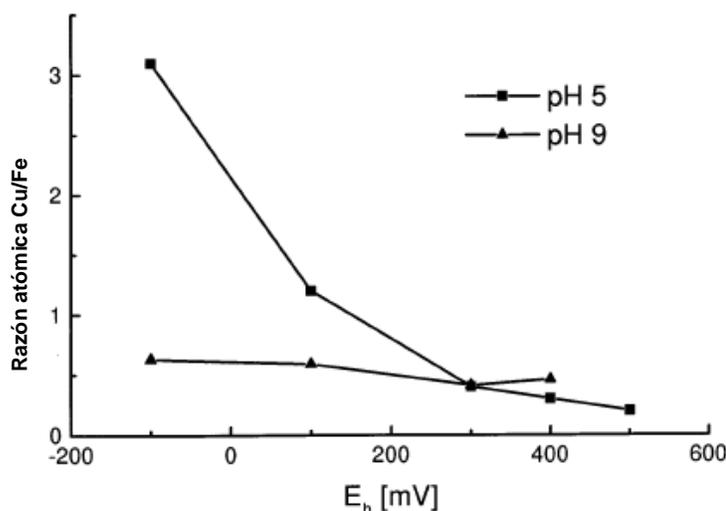
Las conclusiones del estudio arrojaron que la activación de pirita por iones  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Pb(II)}$  a pH 5, puede ser controlada por el potencial del mineral), más aún, la concentración de los iones  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Pb(II)}$  se incrementó continuamente a medida que el potencial de  $\text{FeS}_2$  decrecía. Para el caso de la activación por iones  $\text{Cu(II)}$ , en las regiones que el potencial ( $E_h$ ) se hacía menor o igual a 100 mV, se observó mediante el empleo de XPS la formación de una nueva fase sulfuro-cobre-hierro (tipo calcopirita), tal situación se aprecia en la Figura 9.



**Figura 9:** XPS de Azufre 2p de una muestra de pirita luego de la activación durante 15 minutos en solución de pH 5, a potenciales (a) -100 mV (b)+100 mV (c) 300 mV (Laajalehto et al., 1999)

La Figura 9 muestra la formación de un nuevo estado químico para el azufre cuando el potencial se hace igual o menor a 100 mV (espectros a y b) en la energía de ligación igual a 161,6 eV. A 300 mV el espectro es similar al de la pirita pura, compuesta por una energía de ligación igual a 162,6 eV atribuible a la señal del seno de la pirita.

A pH 9 los resultados del estudio indicaron que el cobre presente en la superficie de la pirita es independiente de su potencial (como se observa en la Figura 10) y no se observaron cambios en el estado químico del azufre si se compara con pirita no activada en la región de potenciales entre -100 mV hasta +400 mV.



**Figura 10:** Razón Cu/Fe observada en la pirita como función del potencial electroquímico, luego de someter la muestra a solución de iones  $\text{Cu}^{2+}$  por 15 minutos (Laajalehto et al., 1999)

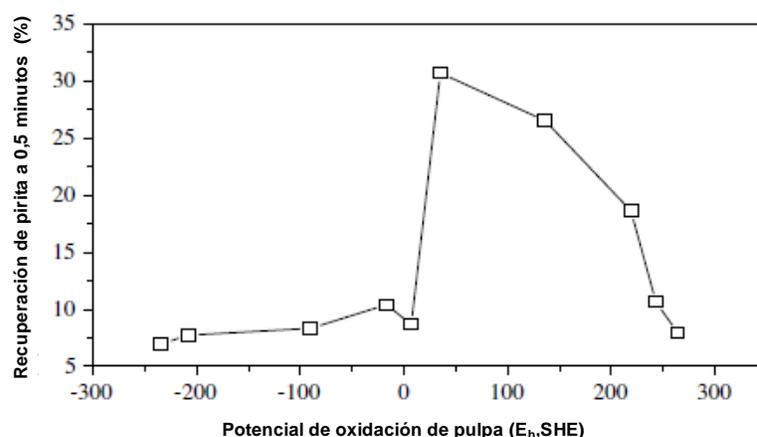
Como se observa en la Figura 10 a pH 9 la razón Cu/Fe se mantiene constante a medida que se cambia el potencial electroquímico de la pirita. Usando la técnica XPS, se encontró que más del 40% del cobre total estaba en la forma de Cu(II) y debido a la fuerte contribución de Fe(III) en el espectro de Fe2p los autores llegaron a la conclusión que la pirita en su superficie estaba cubierta por hidróxidos de cobre y hierro.

Luego de la activación por iones Cu(II) a potenciales entre -100 mV hasta +50 mV y su posterior tratamiento con una solución de xantatos a pH 5 o 6,5 en la región de potenciales entre +350 mV hasta 550 mV se observó la presencia en la superficie de la pirita de especies de dixantógeno y xantatos.

En el caso de la activación de pirita por iones Pb(II) no se observaron variaciones en espectro del azufre a los diferentes potenciales del electrodo, tanto para pH 5 como pH 9. La concentración de plomo en la superficie de la pirita se incrementó en la dirección catódica para el caso de pH 5, llegando a la conclusión que todo el plomo presente en la superficie es del tipo Pb(II)-Oxígeno, mientras que luego del tratamiento con xantato sólo se observó una leve presencia del colector absorbido en la superficie.

Otra investigación en torno al efecto del potencial de oxidación de pulpa ( $E_h$ ) en la flotación de pirita activada por iones cobre a pH 9 en presencia de xantato, fue el desarrollado por He et al. (2005). En el estudio se realizó la flotación batch de pirita en presencia de una solución alcalina a pH 9, controlando el  $E_h$  por medio de la adición nitrógeno y oxígeno. Los concentrados parciales fueron analizados por medio del uso de técnicas de absorción por UV-visible, análisis superficial por XPS y extracción de componentes oxidados de la pirita a través de EDTA.

Los resultados de la experiencia arrojaron que luego de 0,5 minutos de flotación la recuperación de pirita es muy baja a valores de  $E_h$  menores a 7 mV, pero crece rápidamente llegando hasta 31% a 35 mV; sin embargo, mayores incrementos en  $E_h$  hacen disminuir la recuperación de pirita a un mínimo de 8% a 265 mV.



**Figura 11:** Recuperación de pirita luego de 0,5 minutos de flotación como función del potencial de pulpa (He et al., 2005)

Las bajas recuperaciones obtenidas a  $E_h$  menores a 7 mV se deben a la baja absorción del colector en la pirita, mientras que a  $E_h$  mayores a 50 mV, la baja recuperación de la pirita se atribuye a la gran cantidad de especies oxidadas de hierro presentes en la superficie de la pirita que cubren las especies asociadas a Cu(I) formadas durante el proceso de activación (Figura 11). Finalmente es importante mencionar que una de las conclusiones del estudio es que presumiblemente la cantidad total de cobre absorbido en la pirita es independiente del  $E_h$ .

Pecina et al. (2006) realizaron investigaciones en torno al rol del cobre y plomo en la activación de pirita en sistemas en presencia de colectores xantatos y no xantatos.

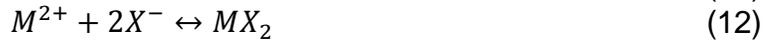
Los autores señalan que a raíz de la interacción de pirita con el colector xantato el mayor componente formado es dixantógeno ( $X_2$ ). En efecto, la reacción está representada por la Ecuación 8.



Donde el potencial de oxidación del dixantógeno es función de la concentración de xantato y viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{h_{X_2}} = E^\circ_{X^-/X_2} - 0,059 \cdot \log[X^-] \quad (9)$$

Ahora bien, los autores indican que los iones resultantes de la oxidación/disolución de la pirita no tienen afinidad por colectores thioles; sin embargo, si iones Cu(II) o Pb(II) se adsorben en la superficie del mineral (activación) se produce una serie de reacciones en los sitios entre los productos de activación y el colector:



Si se trata de un mineral sulfurado el mecanismo seguirá las Ecuaciones 10 y 12, y el potencial redox para la formación del compuesto metal colector vendrá dado por la Ecuación 13 mientras que si se trata de un electrodo metálico seguirá las Ecuaciones 11 y 12 y su potencial de formación vendrá dado por la Ecuación 14:

$$E_{h_{MX_2}} = E^\circ_{MS/M^{2+}} - 0,059 \cdot \log[X^-] \quad (13)$$

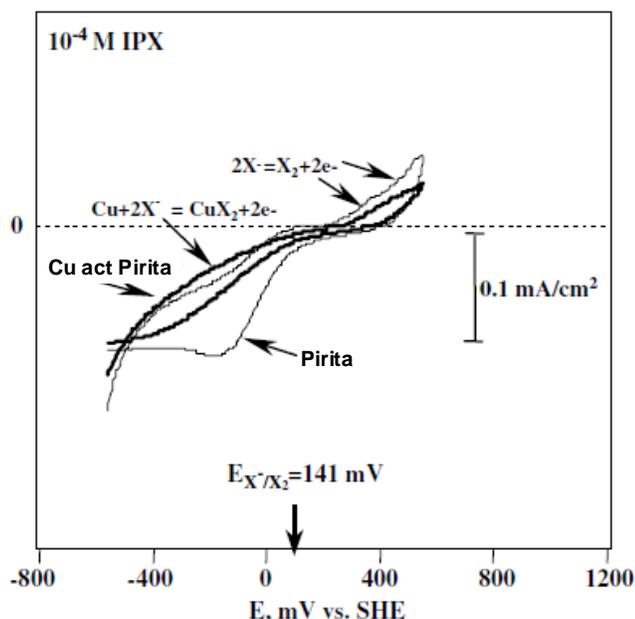
$$E_{h_{MX_2}} = E^\circ_{M/M^{2+}} - 0,059 \cdot \log[X^-] \quad (14)$$

Según los autores el xantato, además puede ser quemisorbido reemplazando un ion de carga similar, en medios preferentemente alcalinos:



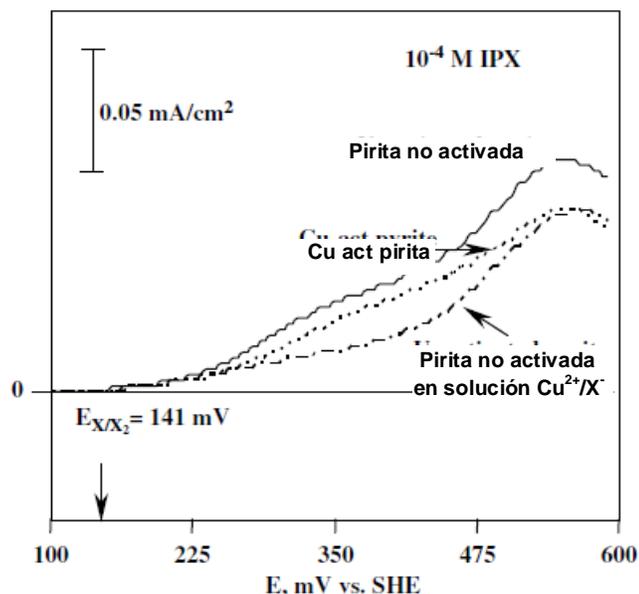
Para estudiar el comportamiento electroquímico de la pirita bajo la presencia de iones cobre y plomo en soluciones acuosas a pH 9 los autores desarrollaron experimentos de voltametría cíclica sobre un electrodo de pirita.

El voltamograma de la Figura 12 muestra que para el pH utilizado, la formación de un *peak* catódico y un *peak* anódico en la pirita no activada, lo que va en relación a lo encontrado en la literatura (Ekmekci y Demirel, 1997; Hicyilmaz et al., 2004). El voltamograma también muestra la producción de dixantogeno por sobre el potencial redox de 141 mV.



**Figura 12:** Voltamograma de pirita no activada y activada por cobre en presencia de isopropil xantato. Solución a pH 9 conteniendo  $10^{-4}$  M de isopropil xantato ( $X^-$  en la figura), 20 mV/s (Pecina et al., 2006)

En el caso de la pirita activada por iones cobre, en la región bajo 141 mV se observa en el voltamograma un aumento en la corriente para los casos en que se activó la pirita, debido a la formación de cobre-xantato (el potencial de formación en función de la Ecuación 13 es -0,43 V). En el caso de la región de potenciales por sobre 141 mV, se observa un decaimiento en el *peak* asociado al dixantógeno para la pirita activada por iones cobre, situación que se debe a la pasivación/adsorción asociada a la formación de cobre-xantato, lo anterior es más evidente en la Figura 13.



**Figura 13:** Efecto del cobre en la respuesta electroquímica de la pirita en presencia de isopropil xantato (IPX) a pH 9, 20 mV/s. Pirita no activada: Pirita no activada en presencia de IPX, Cu-act pirita: pirita activada por cobre, y Pirita no activada en solución  $Cu^{2+}/X^-$ : electrodo de pirita no activada en solución de  $10^{-4}$  M  $Cu^{2+}$  y  $10^{-4}$  M IPX (Pecina et al., 2006)

De la Figura 13 se aprecia que la presencia de cobre hace decrecer el *peak* de dixantógeno, es más, la intensidad de corriente decrece aún más cuando la concentración de cobre aumenta debido a iones cobre adicionados a la solución de xantato.

En el caso de la activación por iones plomo, los resultados del estudio arrojaron que un aumento en la intensidad del *peak* asociado a la formación de dixantógeno, lo que llevó a los autores a señalar que la activación de pirita por iones plomo aumenta la oxidación de xantato a dixantógeno debido a un aumento en la concentración del surfactante en la superficie del mineral.

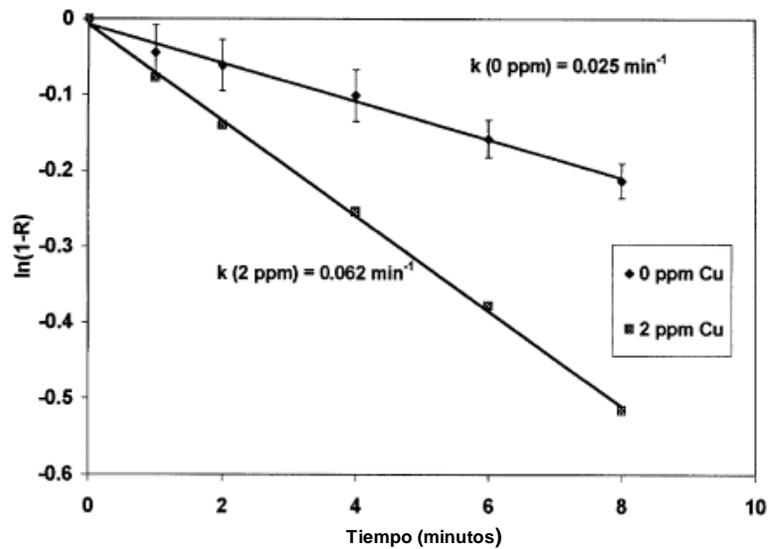
#### 4.4.2 Cinética

Otro punto importante a analizar es la cinética de reacción correspondiente a la activación de pirita. Wong et al. (2002) realizaron estudios a escala de laboratorio sobre muestras de pirita en ambiente alcalino.

El experimento consistió en muestras de pirita obtenidas desde el Establecimiento Ward's Natural Science, que fueron sometidas a procesos de reducción de tamaño para obtener dos clases: 37/74  $\mu\text{m}$  y 106/150  $\mu\text{m}$ . Luego fueron acondicionadas a pH 9,5, previo el ingreso a una celda de flotación a escala de laboratorio, por medio de la adición del colector isopropil xantato de sodio (SIPX) y sulfato de cobre pentahidratado. La flotación fue realizada por 8 minutos para la clase de tamaño 37/74  $\mu\text{m}$  y por 2 minutos para la clase 106/150  $\mu\text{m}$ , el volumen del líquido fue alrededor de 100 ml y 1 g de muestra, el aire fue controlado en 16 ml/min. Los concentrados parciales provenientes de la celda fueron secados y luego pesados, para calcular la recuperación acumulada (R) como función del tiempo (t). La constante cinética de flotación (k) fue calculada a partir de una cinética de primer orden a escala batch que sigue la siguiente ecuación:

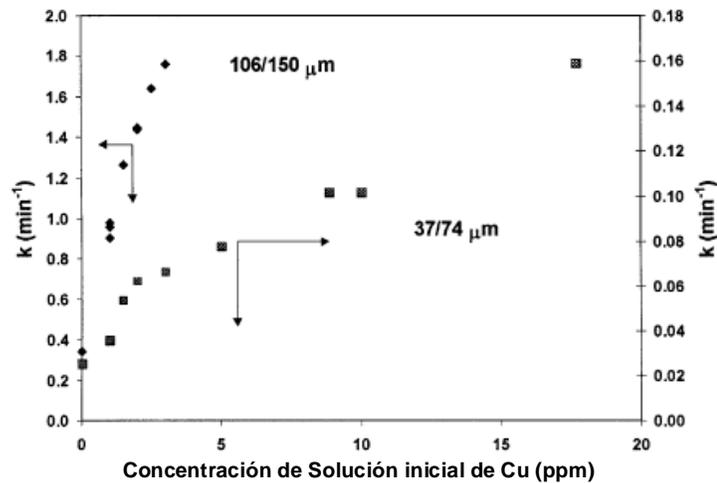
$$R = 1 - \exp(-k \cdot t) \quad (16)$$

Los resultados arrojaron que la flotación siguió una cinética de primer orden, donde la velocidad de flotación aumento producto de la adición de iones cobre, situación que se puede observar en la Figura 14. También, se puede indicar que la adición de iones Cu(II) solo genera 1 componente de flotación (Imaizumi y Inoue, 1963) y no una distribución de componentes, aumentando la flotación verdadera.



**Figura 14:** Datos cinéticos de flotación para una muestra de pirita de granulometría 37/74  $\mu\text{m}$  con y sin Cobre (Wong et al., 2002)

El efecto de la adición de iones cobre sobre la pirita es también apreciable en la Figura 15, en donde se muestra que la constante cinética de flotación aumenta a medida que se incrementa la concentración de la solución de cobre. Para la muestra con granulometría 106/150  $\mu\text{m}$  se obtuvo que la constante cinética es mayor en 10 veces comparado con la muestra de granulometría 37/74  $\mu\text{m}$ .



**Figura 15:** Constante cinética de flotación como función de la concentración inicial de cobre (Wong et al., 2002)

Voigt et al. (1994) destacaron que si el tiempo de inmersión de la pirita en solución no excede los 15 min, en una primera etapa se observa la presencia en la superficie solo de Cu(I) en el rango de valores de pH entre 5, 8 y 10; sin embargo, la presencia de Cu(II) si se hace importante al traspasar la barrera de los 20 min, en especial para los casos de pH 8 y 10, esto en consecuencia, lleva a afirmar que existe un periodo de activación limitado.

## 4.5 Técnicas de análisis superficial

Tal cual se ha comentado en secciones anteriores, la activación es un fenómeno de carácter superficial, entendiendo por superficie a los primeros 3 a 10 nm de profundidad de la muestra. En consecuencia, si desea caracterizar y analizar el fenómeno, se hace contingente el uso de alguna técnica que ponga especial atención en el análisis de la superficie. En la presente sección se revisan algunas de las técnicas superficiales mayormente usadas.

### 4.5.1 Técnicas de espectrometría

Es un grupo de técnicas que tienen por objetivo la medición de la intensidad de una señal originada de la interacción de la radiación electromagnética con la materia (muestra). En tales eventos se cuenta la fotoemisión de electrones, la absorción de fotones, la producción de rayos X, la transición de los electrones de Auger, entre otros.

En términos generales un espectrómetro se vale de una fuente excitadora que genera algún evento sobre la muestra, emitiendo una señal que es seleccionada a partir de diferencias de energía, llegando finalmente la señal seleccionada al detector. La situación se aprecia en la Figura 16.

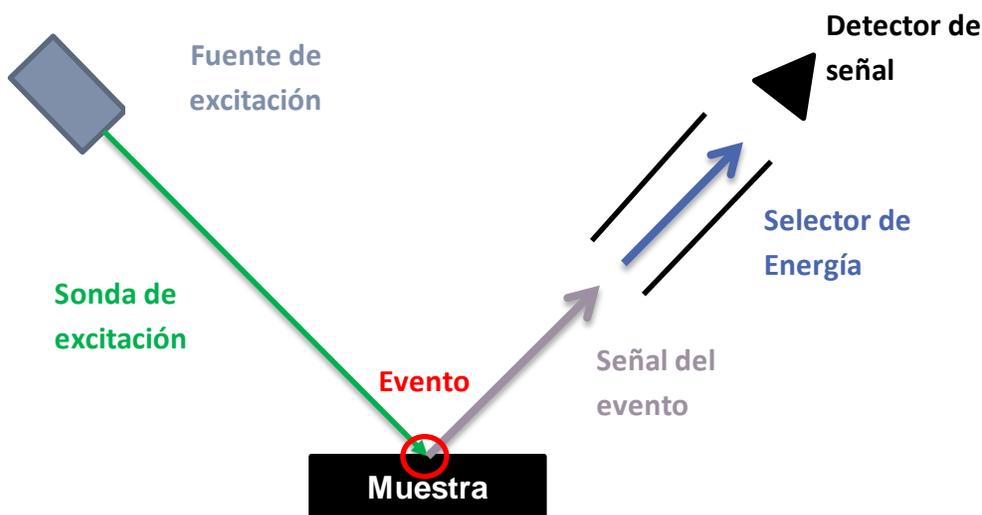


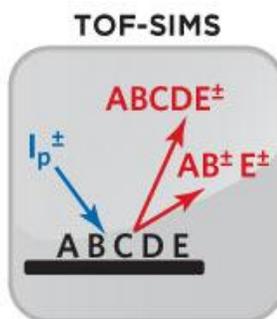
Figura 16: Esquema general de un Espectrómetro

Con el fin de mantener la superficie de la muestra libre de impurezas durante el tiempo que dura el análisis, se trabaja en un ambiente de vacío. En vista de lo anterior, la preparación de la muestra cobra importancia, esta debe ser pulida y compatible para conservar el vacío del espectrómetro.

Las principales técnicas de espectrometría se detallan en la siguientes subsecciones.

### a) **Espectrometría de masas de iones secundarios mediante tiempo de vuelo (ToF-SIMS)**

La técnica se vale del fenómeno conocido como *Sputtering*, el cual consiste en la remoción de átomos desde la superficie de una muestra (en alto vacío). Específicamente en el caso de la técnica, los átomos extraídos corresponden a iones secundarios, que salen desde la superficie por efectos de un haz de iones primarios. Los iones secundarios son acelerados dentro del espectrómetro por un dispositivo conocido como *flight tube* y su masa es determinada midiendo el tiempo que se demoran en llegar al detector desde la superficie de la muestra (*time of flight*) (Karpuzov, 2013; Mogk, 2012; Physical Electronics, 2014).



**Figura 17:** Esquema de fenómeno que utiliza la técnica ToF-SIMS (Evans Analytical Group, 2014f)

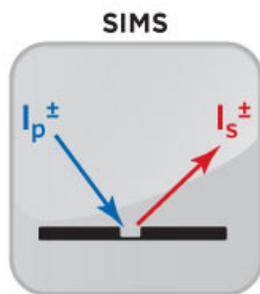
Los datos que entrega la técnica son el espectro de masas que permite determinar la composición elemental y molecular en la superficie de la muestra, imágenes químicas que dan a conocer la distribución de las especies individuales en la superficie de la muestra y perfiles de profundidad que relacionan la composición química de las distintas especies con la profundidad de la superficie.

Algunas características particulares del método se mencionan a continuación (Ceram, 2014c; Mogk, 2012):

- Información adquirida: Composición de los elementos e isótopos, grupos químicos y polímeros en superficie de la muestra.
- Límite de detección (entendido como la menor cantidad de sustancia que puede ser distinguida de la ausencia de tal sustancia): Baja, alrededor de las partes por millón.
- Profundidad de información: 1-2 nm.
- Área analizada:  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$  a  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .
- Desventajas: Generalmente no produce análisis cuantitativos, muestras deben ser compatibles a vacío.

## **b) Espectrometría estática y dinámica de masas de iones secundarios (SIMS/DSIMS Analysis)**

Las técnicas mencionadas se valen del fenómeno *Sputtering*, mencionado en la sección anterior, la diferencia radica en que los iones secundarios son dirigidos al espectrómetro de masa donde el analizador de masa corresponde a un analizador de masas cuadrupolar, con menor sensibilidad, menor resolución de masa y menor rango de masa que el utilizado en ToF-SIMS. (Mueller y Vervoort, 2012).



**Figura 18:** Esquema de fenómeno que utiliza la técnica SIMS (Evans Analytical Group, 2014e)

La diferencia entre los métodos estáticos y dinámicos radica en el flujo de iones primarios sobre la superficie de la muestra. En el caso del estático, el fin es analizar la superficie sin eliminar fracciones de la monocapa, por tanto se utiliza un *flux* de iones de alrededor  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , en cambio en el caso dinámico el fin es analizar el *bulk* de la muestra y por tanto se utiliza un flujo de iones mayor (Nix, 2013).

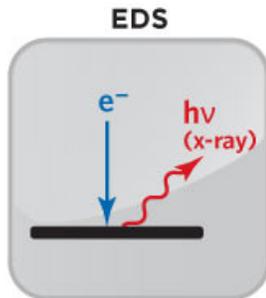
Algunas características particulares del SIMS se mencionan a continuación (Ceram, 2014a; Mueller y Vervoort, 2012):

- Información adquirida: Composición de los elementos e isotopos presentes en la muestra, cuantificables solo en algunos casos.
- Límite de detección: partes por billón en el caso dinámico, lo que la hace altamente sensible.
- Profundidad de información:  $\approx 1 \text{ nm}$  en el caso estático y menos de  $1000 \text{ nm}$  en el caso dinámico.
- Área analizada:  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  a  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ .
- Desventajas: No todos los elementos pueden ser analizados cuantitativamente, muestras deben ser compatibles con el uso de vacío.

## **c) Espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS/EDX/EDXS)**

La técnica hace uso del espectro de rayos X generado por una muestra sólida que ha sido bombardeada con un haz de electrones. El fenómeno se produce por efecto del haz de electrones de alta energía incidentes en la muestra que excitan a un electrón de los primeros niveles de energía del sólido a ser emitido, creando un hueco, que es llenado por un electrón de un nivel mayor de energía. La diferencia de energía

producida por este hecho es liberada en forma de rayos X y es característica de la estructura atómica de los elementos de donde se produce la emisión. El espectro producido permite realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de la composición elemental.(Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis, 2014; Goodge, 2013).



**Figura 19:** Esquema de fenómeno que utiliza la técnica EDS (Evans Analytical Group, 2014b)

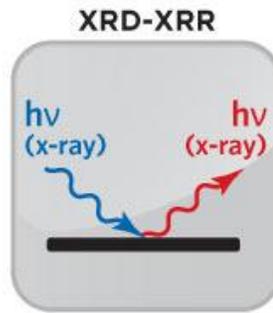
En algunos casos la técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido y a microscopios de rayos X.

Algunas características particulares del EDS se mencionan a continuación (Evans Analytical Group, 2014b; Goodge, 2013):

- Información adquirida: Composición elemental de la muestra.
- Profundidad de información: 500 nm-3000 nm.
- Límite de detección: 0,1%-1% atómico.
- Desventajas: Superposiciones de algunos *peaks* referidos a algunos elementos de alta energía (*peak* puede corresponder a más de un elemento), muestras deben ser compatibles al vacío requerido por la técnica.

#### **d) Difracción de rayos X (XRD)**

La técnica consiste en hacer incidir sobre una muestra rayos X los que se difractan en ella y generan la emisión de fotones, cuya intensidad es medida y representada a través de un espectro que da cuenta de la composición química estructural y fase de la muestra. La radiación generada tiene directa relación con las distancias interatómicas de cristales y moléculas y permite identificar fases mineralógicas, porcentaje de cristalinidad, tamaño del cristal, etc. (Birkholz, 2006).



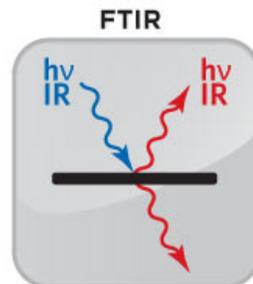
**Figura 20:** Esquema de fenómeno que utiliza la técnica XRD (Evans Analytical Group, 2014g)

Algunas características particulares del XRD se mencionan a continuación (Ceram, 2014d; Dutrow y Clark, 2013):

- Información adquirida: Composición química, fase cristalina y propiedades físicas de la muestra.
- Límite de detección: 0,5 % atómico.
- Profundidad de información: > 2000 nm.
- Área analizada: 50 mm x 50 mm a 300  $\mu\text{m}$  x 300  $\mu\text{m}$ .
- No requiere de vacío.
- Desventajas: Para materiales mixtos el límite de detección es el 2 % de la muestra, no puede identificar materiales amorfos.

### e) **Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La técnica consiste en hacer incidir sobre una muestra un pulso de radiación infrarroja. Parte de esta radiación es absorbida por la muestra y parte es transmitida, generando espectros producidos a partir de la conversión de la información registrada mediante transformadas de Fourier. El espectro es característico de la muestra irradiada permitiendo identificar materiales no conocidos, determinando la cantidad de los componentes de una mezcla y dar cuenta de información del enlace entre átomos (Thermo Nicolet, 2001).



**Figura 21:** Esquema de fenómeno que utiliza la técnica FTIR (Evans Analytical Group, 2014c)

Algunas características particulares del FTIR se mencionan a continuación: (Ceram, 2014b; Evans Analytical Group, 2014c).

- Información adquirida: Identificación de componentes presentes en la muestra.

- Límite de detección: 0,01-1,0 % másico
- Profundidad de información: 100-2500 nm
- Área analizada: Seno a 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ .
- Desventajas: Limitada sensibilidad superficial, típicamente no es cuantitativo y requiere de vacío.

### **f) Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

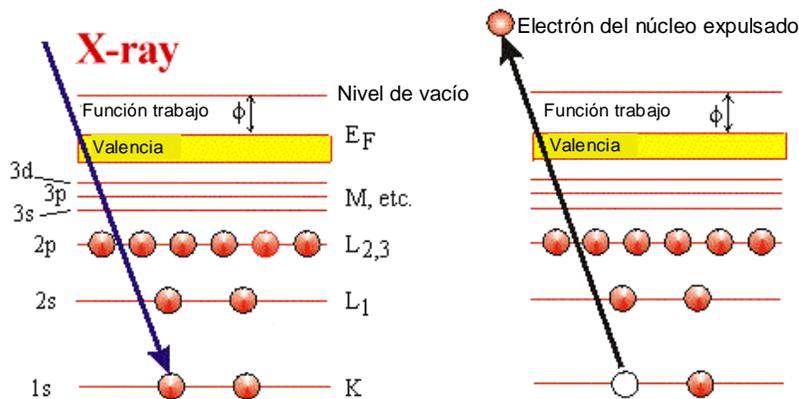
La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica que comprende la emisión de rayos X a una energía específica ( $h\nu$ ) desde una fuente generadora, ya sea de Al o Mg (o en determinados casos, aleaciones de ambos) para irradiar las superficies sólidas y provocar, de esta manera, que los electrones internos pertenecientes a las partículas superficiales, se exciten y puedan desprenderse del nivel atómico en el que se encuentran. Una vez que los electrones se desprenden del nivel atómico al cual pertenecen, son captados por un lente cargado donde se seleccionan los electrones de una energía específica, para finalmente llegar a dos semiesferas cargadas en donde se determina la presencia de los elementos y compuestos superficiales a partir de la energía de ligazón (calculada a partir de energía cinética de los electrones) e intensidad de los *peaks* de producidos por el espectro (Karpuzov, 2013; Wagner et al., 1979).

El balance de energía de un electrón excitado que permite el cálculo de la energía de ligazón, corresponde a:

$$h\nu = KE + BE + \phi \quad (17)$$

Donde  $h\nu$  hace referencia a la energía de los fotones incidentes sobre la superficie,  $KE$  es la energía cinética del electrón excitado,  $BE$  correspondes a la energía de ligazón con que el átomo retiene a su electrón (característica de cada compuesto) y  $\phi$  a la función trabajo asociada para poder desprender al electrón hacia la superficie desde un nivel basal (Wagner et al., 1979).

Un esquema del fenómeno se presenta a continuación:



**Figura 22:** Esquema de fenómeno que utiliza la técnica XPS (Karpuzov, 2013)

Esta técnica ha alcanzado un status en la detección de especies superficiales sobre distintas matrices solidas debido a sus considerables ventajas, entre otras:

1. Permite determinar la composición elemental de la superficie donde cada banda de energía de ligazón del espectro está asociado a un elemento específico (Wagner et al., 1979) cuantificando su presencia en la superficie.
2. Da información acerca del medioambiente químico, esto es, estados de oxidación y asociación de átomos.

Algunas características particulares del XPS se mencionan a continuación (Ceram, 2014e; Evans Analytical Group, 2014h):

- Información adquirida: Identificación de todos los elementos en superficie (excepto H y He), estados químicos y grupos funcionales.
- Límite de detección: 0,01-1 % atómico.
- Profundidad efectiva de información:  $\approx 1 \text{ nm}-10 \text{ nm}$ .
- Área analizada:  $700 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$  a  $55 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$ .
- Desventajas: Técnica es altamente sensitiva a cambios superficiales, por tanto la muestra necesita una correcta preparación. Las muestras analizadas son muy pequeñas lo que es un desafío a la representatividad, muestra debe ser compatible con ultra alto vacío.

### **g) Espectrometría de electrones Auger (AES)**

AES es una técnica analítica que hace incidir sobre una superficie un haz de electrones primarios, que permiten la emisión de electrones de Auger. La emisión de estos electrones se produce debido a que el electrón primario proveniente del emisor choca con un electrón interno de los primeros niveles de energía. Como producto de esta acción, el electrón interno es emitido al vacío, generando un hueco en el espacio que ocupaba el electrón emitido. Tal espacio es llenado por un electrón de más alta energía y el exceso de energía es compensado con la emisión de otro electrón, llamado electrón de Auger. De esta forma se analiza la energía cinética de este último electrón.

La identidad y cantidad de los elementos presentes en la superficie de la muestra es determinada a partir de la energía cinética e intensidad de los *peaks* de Auger producidos por el espectro (Karpuzov, 2013). En la Figura 23 se representa el fenómeno.

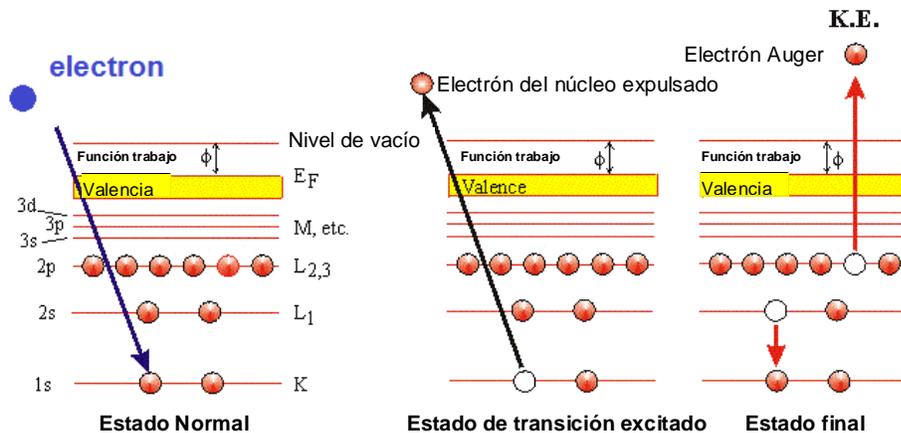


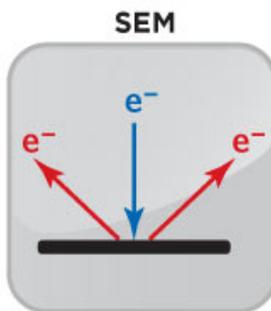
Figura 23: Esquema de fenómeno que utiliza la técnica AES (Karpuzov, 2013)

Algunas características particulares del AES se mencionan a continuación (Evans Analytical Group, 2014a):

- Información adquirida: Identificación de los elementos entre Li-U en superficie.
- Límite de detección: 0,1 %-1% atómico.
- Profundidad de información:  $\approx$  3 nm-10 nm.
- Desventajas: muestra debe ser compatible a vacío y para cuantificar se necesitan buenos estándares.

#### ***h) Microscopio electrónico de barrido (SEM) con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX)***

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio que utiliza electrones en vez de luz para generar la imagen. De esta forma, un haz de electrones primarios provoca la emisión de electrones secundarios, rayos X, electrones primarios y electrones de Auger desde la muestra. En el caso de la mayor parte de los SEM, la imagen se produce por la captación de electrones secundarios o electrones primarios (Schweitzer, 2014). En la Figura 24 se representa lo anteriormente descrito.



**Figura 24:** Esquema de fenómeno que utiliza la técnica SEM (Evans Analytical Group, 2014d)

Frecuentemente la técnica SEM es acompañada con un analizador de Energía dispersiva de rayos X, de forma de determinar la composición elemental y cuantificar la información de los compuestos.

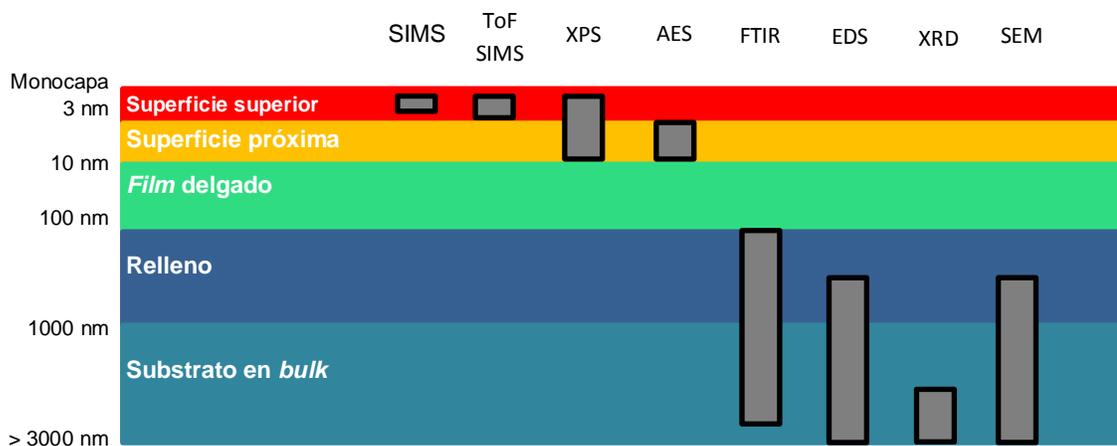
Los principales usos de la técnica corresponden a microanálisis de elementos, caracterización de partículas y generación de imágenes de alta resolución.

Algunas características particulares del método se mencionan a continuación (Evans Analytical Group, 2014d):

- Información adquirida: Composición elemental, imágenes de electrones primarios y secundarios.
- Límite de detección: 0,1-1 % atómico.
- Profundidad de información: 500 nm -3000 nm.
- Área analizada: 10 mm x 10mm a 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ .
- Desventajas: Muestras deben ser compatibles a vacío, posibilidad de que SEM estropee la muestra para análisis posteriores.

## 4.6 Aplicación de XPS a la activación de pirita

Como se ha mencionado en secciones anteriores, la activación de pirita es un fenómeno de carácter superficial, como hipótesis de este estudio, el proceso ocurre en capas externas superficiales del mineral y es posible de identificar y evaluar vía análisis de las primeras decenas de nanómetros de profundidad. Luego, se hace contingente el uso de alguna técnica que permita determinar la composición elemental en la superficie de la pirita en la escala mencionada. En la Figura 25 se aprecia la profundidad de las distintas técnicas mencionadas en la sección anterior.



**Figura 25:** Profundidad de estudio para diversas técnicas

Junto con lo anterior, es de interés que la técnica de estudio, provea información sobre el medioambiente químico, de forma de determinar el estado de oxidación de los elementos y su presencia relativa en la superficie, y en definitiva, información sobre los mecanismos involucrados en la activación del mineral.

Por los motivos mencionados, el presente trabajo utilizará la técnica XPS con el fin de caracterizar los compuestos presentes en la superficie de los minerales estudiados. Sin embargo, la técnica posee algunas limitaciones, como lo son el trabajar a presiones de ultra alto vacío (menor a  $10^{-7}$  Pa), el hecho de ser altamente sensible a cambios superficiales durante el tratamiento y las pequeña cantidad de muestra necesaria para el espectrómetro, lo que es un desafío a la representatividad de esta misma.

## 4.7 Conclusión

La presente revisión bibliográfica respecto a la activación de pirita, muestra que el mecanismo por el cual se lleva a cabo el fenómeno ha sido estudiado utilizando distintos tipos de técnicas de análisis superficial y con distintas condiciones para la activación, no obstante, la literatura revisada no menciona en detalle el protocolo de preparación de las muestras previo a su ingreso al espectrómetro, lo que puede conllevar a desviaciones del estudio, debido a la alta sensibilidad de las técnicas a cambios superficiales como consecuencia de sobre oxidaciones posteriores al tratamiento de la muestra o precipitación de iones presentes en la solución de activación. Además los trabajos estudiados utilizan soluciones de activación con concentraciones de cobre fija independiente del pH, hecho que puede desviar el estudio del mecanismo debido a la precipitación de diversas especies al aumentar el pH.

En cuanto a los estudios llevados a cabo en planta, no se encontraron hasta la fecha trabajos relacionados a la activación de pirita que utilicen muestras provenientes

de una planta de procesamiento de cobre, debido a las limitaciones que ofrecen las técnicas de análisis superficial.

El efecto de la especiación acuosa sobre la activación de pirita es otro tema que no ha sido reportado en la literatura y es de particular interés para el estudio, debido a que las plantas procesadoras de cobre trabajan con aguas duras.

Finalmente, de las técnicas analizadas la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite estudiar la activación de pirita, debido a que analiza los primeros 10 nm de la superficie de una muestra y da información acerca de su medioambiente químico.

# 5 MATERIALES Y MÉTODOS

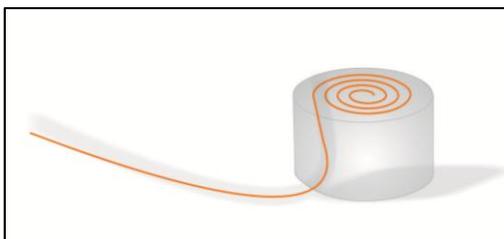
Los materiales y métodos utilizados en el trabajo de memoria correspondieron a estudios realizados a escala de Laboratorio y de Planta.

## 5.1 Materiales a Escala de Laboratorio

Para el desarrollo del trabajo a escala de laboratorio se utilizaron los siguientes materiales:

- Construcción de electrodo: Para la elaboración de este electrodo, se utilizaron muestras de pirita provenientes de la empresa Lima Beads® que fueron lijadas y pulidas, lijas de metal de grano grueso malla #80, hasta formar un bloque de dimensiones 1,2 cm x 0,9 cm x 0,5 cm.

El soporte para el bloque de pirita se construyó a partir de alambre de cobre que fue unido a resina epoxi, en donde una de las caras de la resina fue pulida con el fin de exponer el alambre de cobre en la superficie de la resina. Parte del electrodo construido se observa en la Figura 26.



**Figura 26:** Alambre de cobre acoplado a resina para fabricación de electrodo de pirita

El alambre que sobresale desde el objeto de la Figura 26 se hizo pasar por un tubo de vidrio (con el fin de aislar la conexión eléctrica) hasta que la resina tocara el tubo de vidrio, en el punto de unión de ambos objetos se aplicó Poxipol con el fin de adherir ambos cuerpos.

Previo al montaje del bloque de pirita con el soporte para cada uno de los experimentos se procedió a pulir una de las caras del bloque con lijas de Si/C aumentando en fineza, primero en sentido horizontal con la lija de malla #320, segundo en sentido vertical con la lija de malla #1000, en tercer lugar en sentido horizontal con la lija de malla #1200 para terminar en sentido vertical con la lija de malla #2000.

Para finalizar esta etapa se procedió a la unión del soporte con el bloque de pirita por la cara opuesta la superficie pulida, la adhesión se realizó a través de pintura de plata (líquido conductor de la electricidad). Para que solo la cara pulida de la pirita pudiera estar en contacto con las soluciones, una vez unidos ambos objetos se rodeó al electrodo con teflón. El electrodo formado sin incluir la aislación por teflón se observa en la Figura 27.

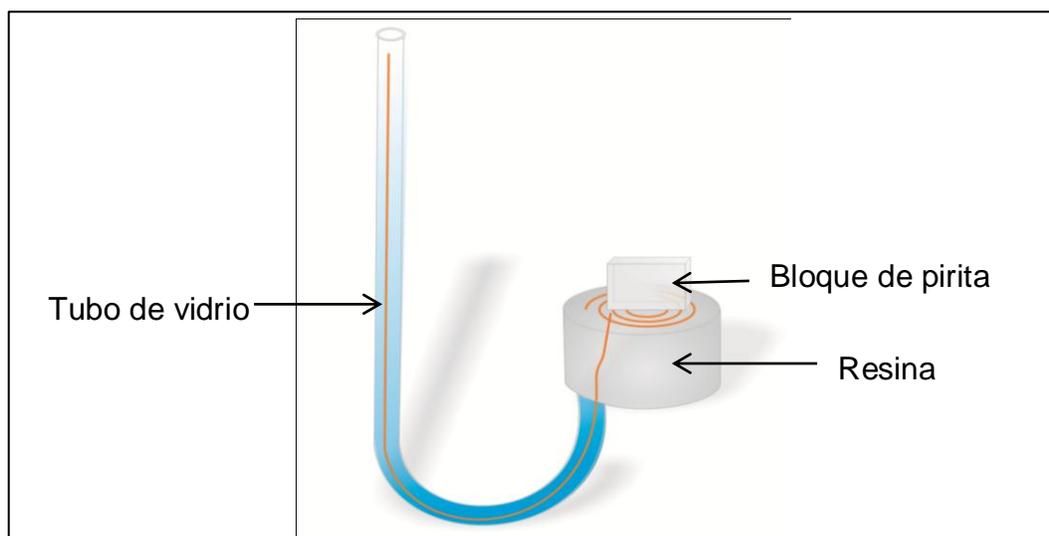


Figura 27: Electrodo de pirita sin teflón

- Reactivos utilizados en preparación de soluciones: Para la preparación de las distintas soluciones se utilizaron una serie de reactivos, que se indican a continuación.
  - ✓ Agua destilada desionizada.
  - ✓ Sulfato de Cobre pentahidratado  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .
  - ✓ Hidróxido de Potasio,  $\text{KOH}$  (5,7 %).
  - ✓ Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95 %).
  - ✓ Sulfato de Aluminio 18-hidratado,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .
  - ✓ Sulfato de Calcio,  $\text{CaSO}_4$ .
  - ✓ Sulfato de hierro(II) heptahidratado,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
  - ✓ Sulfato de Magnesio heptahidratado,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
  - ✓ Sulfato de Potasio,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .
  - ✓ Sílice.
  - ✓ Sulfato de Sodio,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Para el acondicionamiento del pH requerido se utilizó un pH metro JENCO Electronics Modelo 1671. Los reactivos sólidos fueron masados en la Balanza analítica PRECISA XB220A.

- Sistema electroquímico: Para la realización del potencial de circuito abierto, en conjunto con la construcción del electrodo se utilizó como referencia un electrodo de calomelano. Los valores de potencial en función del tiempo fueron registrados por el Potencioestato VersaSTAT 3. Para las mediciones de oxígeno disuelto se utilizó el Sensor de oxígeno disuelto Metler Toledo SevenGo Duo pro.
- Colectores utilizados: Los colectores utilizados fueron para las soluciones de pH 4 y 7, Aero 3758 Promoter (dialquil xantógeno formato), para pH 9 Isopropil xantato de sodio.
- Análisis: Para el análisis de la hidrofobicidad del electrodo de pirita en las soluciones, se utilizó para la toma de fotografías el Microscopio USB PCE-MM 200. El análisis superficial por medio de la técnica XPS se llevó a cabo en el Espectrómetro de fotoelectrones Physical electronics 1257, los espectros arrojados por este último, fueron analizados utilizando el Software Multipack y XPSPEAK.

## 5.2 Metodología a Escala de Laboratorio

De forma de cumplir con los objetivos trazados para el trabajo de memoria. Se realizaron estudios de potencial de circuito abierto y estudios de la superficie de la pirita a través de XPS. Se detalla a continuación el protocolo implementado a escala de laboratorio.

### 5.2.1 Preparación de soluciones

El experimento contempló la preparación de 10 soluciones en las que se varió condiciones tales como el pH, las especies solubles presentes en la solución y la concentración de las mismas. A continuación se presenta el detalle de la preparación de cada una de estas soluciones.

#### ***a) Primer grupo de soluciones: Saturación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$***

El primer grupo de soluciones abarcó aquellas en las cuales la concentración de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se encontraban próximas al punto de saturación<sup>2</sup>. La preparación de las muestras contempló el acondicionamiento de agua destilada desionizada al pH requerido por la solución para luego agregar la cantidad necesaria de  $\text{Cu}^{2+}$  proveniente de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  pesado en una balanza analítica.

El detalle de las condiciones utilizadas se presenta en la Tabla 1.

<sup>2</sup> Se trabajó con un Kps de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  igual a  $4,8 \times 10^{-20}$  Generali. Solubility product constants [en línea]. <<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html>>. [consulta: 6 de Agosto 2013] cálculos se encuentran en 10.1 Anexo 1: Cálculos de concentraciones de saturación.

**Tabla 1:** Características del primer grupo de soluciones

Solución	pH	Concentración de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ teórica [g/L]	Concentración de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ utilizada [g/L]
S1	4	1198,5	306
S2	7	$1,1985 \times 10^{-3}$	$1,1986 \times 10^{-3}$
S3	9	$1,1985 \times 10^{-7}$	$1,1984 \times 10^{-7}$

La preparación específica de cada una de las soluciones se indica a continuación:

1. Solución 1 (S1): Se acondiciono un 1 L de agua destilada desionizada a pH 4 por medio de la adición de gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%) y KOH (5,7%), luego se agregó la cantidad de  $\text{CuSO}_4$  mencionada en la Tabla 1<sup>3</sup> y se disolvió en un matraz de aforo de 1 L con el agua preparada a pH 4.
2. Solución 2 (S2): Se acondicionaron 2,5 L de agua destilada desionizada a pH 7 por medio de la adición de gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%) y KOH (5,7%), luego se disolvió en un matraz de aforo de 1 L; 1,1986 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (pesados en balanza analítica) usando la solución acondicionada, se procedió a diluir<sup>4</sup> tomando 1 mL por medio de una pipeta aforada y se disolvió en la solución previamente acondicionada a pH 7 en un matraz de aforo de 1 L.
3. Solución 3 (S3): Se acondicionaron 3 L de agua destilada desionizada a pH 9 por medio de la adición de gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%) y KOH (5,7%), luego se disolvió en un matraz de aforo de 1 L; 1,1986 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (pesados en balanza analítica) en de la solución acondicionada, se procedió a diluir<sup>4</sup> tomando 1 mL por medio de una pipeta aforada y se disolvió en la solución previamente acondicionada a pH 7 en un matraz de aforo de 1 L, se repitió la dilución tomando 1 mL con pipeta aforada de este último contenedor y se disolvió en 1 L de solución acondicionada a pH 7 en un tercer matraz de aforo de 1 L, para finalmente tomar 50 mL del tercer matraz de aforo y disolver en un matraz de aforo de 500 mL.

<sup>3</sup> La cantidad utilizada corresponde a la saturación de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  y no a la saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , debido a que el Kps de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  es menor que el de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , y en el caso en que el pH vale 4 se produce que  $[\text{Cu}]_{\text{sat hidroxido}} > [\text{Cu}]_{\text{sat sulfato}}$ .

<sup>4</sup> Errores de dilución en 10.2 Anexo 2: Cálculo de errores de dilución.

### **b) Segundo grupo de soluciones: Concentración de cobre disuelto similar a Planta**

El segundo grupo de soluciones correspondió a aquellas cuya concentración de Cobre es similar a la alimentación a un banco de celdas *Rougher*<sup>5</sup>. Se preparó un litro de la solución respectiva a cada experimento acondicionando sus respectivos pH por medio de la adición de gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) y KOH (5,7), para finalmente disolver la cantidad de CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O indicada en la Tabla 2 en solución acondicionada en un matraz de 1 L.

**Tabla 2:** Características del segundo grupo de soluciones

Solución	pH	Concentración de CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O teórica [g/L]	Concentración de CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O utilizada [g/L]
S4	4	0,5147	0,5153
S5	7	0,5147	0,5148
S6	9	0,5147	0,5144

### **c) Tercer grupo de soluciones: Solución sintética que simula agua de Planta**

El tercer grupo de soluciones comprende a aquellas que no solo tienen cobre como especie disuelta sino que otros iones. Se prepararon dos soluciones sintéticas cuyo fin fue simular la concentración de iones presentes en planta. Para ello se realizó un análisis químico<sup>5</sup> de aguas de dos corrientes de alimentación a una planta de flotación chilena (se filtró la pulpa y el filtrado se sometió a análisis), donde solo se consideraron las especies presentes con especiación mayor a 50 mg/L. La composición teórica y aquella efectivamente utilizada en la preparación de las soluciones sintéticas correspondientes a las soluciones 7 y 8 se mencionan a continuación:

**Tabla 3:** Composición de agua sintética solución 7 a pH 4

Solución 7 (pH 4)				
Elemento	Concentración elemental teórica [mg/L]	Compuesto utilizado	Concentración compuesto teórica [g/L]	Concentración compuesto utilizada [g/L]
Aluminio	47,7	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	0,5887	0,5884
Calcio	559	CaSO <sub>4</sub>	1,9	1,9
Cobre	131	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,5147	0,5146
Hierro	235	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,1698	1,1697
Magnesio	173	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,7547	1,7546
Potasio	116	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2585	0,2586

<sup>5</sup> Para ver el desglose de cada una de las especies encontradas véase 10.3 Anexo 3: Análisis químico de agua de planta.

Sílice	84,5		0,0845	0,0844
Sodio	46,9	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1448	0,1447

**Tabla 4:** Composición de agua sintética solución 8 a pH 9

Solución 8 (pH 9)				
Elemento	Concentración elemental teórica [mg/L]	Compuesto utilizado	Concentración compuesto teórica [g/L]	Concentración compuesto utilizada [g/L]
Calcio	676	CaSO <sub>4</sub>	2,2984	2,2988
Cobre	0,01 <sup>6</sup>	CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O	1,5716 X 10 <sup>-5</sup>	1,57 X 10 <sup>-5</sup>
Potasio	139	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3097	0,3099
Sodio	186	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5743	0,5744

La preparación específica de cada una de las soluciones se indica a continuación:

1. Solución 7 (S7): Se acondiciono 1 L de agua destilada desionizada a pH 4 por medio de la adición de gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) y KOH (5,7%). Luego se agregaron los compuestos señalados la Tabla 3 donde las cantidades fueron medidas mediante una balanza analítica, para disolver en un matraz de aforo de 1 L.
2. Solución 8 (S8): Se acondicionaron 2,5 L de agua destilada desionizada a pH 9 por medio de la adición de gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95%) y KOH (5,7%), luego se disolvió<sup>4</sup> en un matraz de aforo de 1 L, 0,0157 g de CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O (pesados en balanza analítica), posteriormente se procedió a diluir tomando 1 mL (por medio de una pipeta aforada) desde la solución mencionada para finalmente agregar los otros compuestos mencionados en la Tabla 4 y disolviendo en una matraz de 1 L con el agua acondicionada a pH 9.

Las soluciones 9 y 10 corresponden a aquellas que fueron obtenidas a partir del muestreo en planta de la alimentación a bancos de flotación *Rougher* de origen ácido y básico de una planta chilena. Las muestras fueron almacenadas<sup>7</sup> en baldes de 3 L y fueron llevadas a laboratorio donde se filtró la pulpa y a el líquido filtrado se le midió el pH y se determinó la cantidad de cobre presente en solución por medio de absorción atómica<sup>8</sup>.

<sup>6</sup> A pesar de estar por debajo de 47 mg/l se considera la especie debido a su importancia en la activación de pirita.

<sup>7</sup> Los baldes fueron bien sellados con el fin de evitar sobre oxidaciones de la muestra.

<sup>8</sup> Solo se pudo realizar este test para la solución 9 obtenido el valor de 0,01 mg/l de cobre disuelto.

## 5.2.2 Estudios de Potencial de circuito abierto

Se realizaron estudios de potencial de circuito abierto. Para cada uno de los estudios de potencial de circuito abierto se tomaron 200 mL de las soluciones presentadas en la sección anterior, de forma que para cada solución se realizaron 3 estudios de circuito abierto.

Las soluciones de activación de 200 mL fueron nuevamente acondicionadas. Esta vez se agregó un flujo de  $N_2$  con el fin de reducir la concentración de oxígeno disuelto (medido con un sensor de oxígeno disuelto) hasta  $3,3^9$  ppm.

Luego de lo anterior, se introdujo la solución dentro de la celda donde se encontraba el electrodo de pirita y el electrodo de referencia calomelano conectados al potencioestato, tal como se observa en la Figura 28.

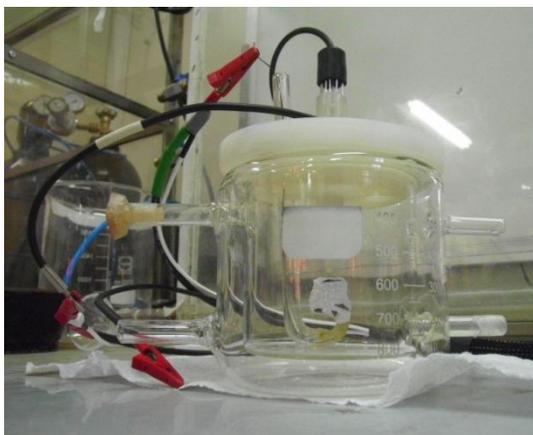


Figura 28: Conexión del electrodo de pirita y calomelano al potencioestato.

El potencial de circuito abierto se comenzó a medir una vez vaciados los 200 mL al interior de la celda y se registraron los datos durante 20 min<sup>10</sup>.

## 5.2.3 Estudios de hidrofobicidad de la muestra de pirita preliminar

Una vez finalizado el registro del potencial de circuito abierto, se desconectaron los electrodos previamente acoplados al potencioestato y se retiró el electrodo de referencia. Con el fin de estudiar la posible hidrofobización de la muestra de pirita, se agregaron<sup>11</sup> a la solución contenida en la celda 10 mg de los colectores utilizados en planta: Aero 3758 Promoter (dialquil xantógeno formato) para pH 4 y 7 (en este caso el estado del colector es líquido y por tanto se agregó 10  $\mu$ L con una micro pipeta en función de la densidad del compuesto), y de isopropil xantato de sodio para el caso de

<sup>9</sup> Se llega a esta concentración de oxígeno disuelto debido a que tal valor se midió a la salida de un molino de una planta de flotación chilena, ver más detalles en 10.6 Anexo 6: Análisis mineralógico de la planta

<sup>10</sup> Que corresponde al tiempo promedio de residencia de la planta.

<sup>11</sup> En el caso de las soluciones 9 y 10 no se agregó tal compuesto debido a que en la planta ya lo habían incorporado.

pH 9 (medido con balanza de precisión). El colector se disolvió mediante agitación durante 2 min.

Una vez agregado y disuelto el colector, se estudió la posible hidrofobización de la muestra de pirita mediante el contacto con una burbuja de aire, la que fue generada con una micropipeta. Se hizo registro fotográfico del contacto entre la burbuja y el bloque de pirita mediante un microscopio digital.

Al terminar el registro fotográfico, se desarmó el electrodo, retirando la pintura de plata con alcohol y lavando la muestra con agua destilada. Para repetir el ensayo, se volvió a pulir el electrodo y se replicó el experimento bajo los pasos indicados en las secciones anteriores. Se realizaron duplicados y el electrodo pasó a una fase de preparación para análisis por la técnica XPS.

#### 5.2.4 Preparación de electrodo para análisis por XPS

Con el fin de evitar posibles sobreoxidaciones y precipitación de iones no deseados en la superficie de la pirita, se diseñó un protocolo de lavado y secado de la muestra. El protocolo consistió en tomar 250 mL de agua destilada desionizada en un vaso precipitado, para luego desoxigenar la solución hasta por debajo de 0,7 ppm de  $O_2$  disuelto (medidos por un medidor de oxígeno disuelto) usando  $N_2$ .

Junto con lo anterior, se comenzó a llenar con  $N_2$  la cámara que se muestra en la Figura 29 de forma de realizar los trabajos de lavado y secado en un ambiente libre de oxígeno. Una vez finalizado el llenado, se ingresó el electrodo de pirita a la cámara de la Figura 29, donde se procedió a lavar la cara que fue expuesta al proceso de activación con el agua desoxigenada preparada. Con el fin de evitar la precipitación de especies no deseadas, luego, se desarmó el electrodo y se tomó el bloque de pirita con pinzas para nuevamente lavarlo con agua desoxigenada.



Figura 29: Cámara de lavado y secado de electrodo de pirita.

Finalmente, se secó el bloque con un flujo de  $N_2$  para evitar que las partículas presentes en el agua de lavado sesgaran el análisis de XPS. El bloque se guardó en una pequeña capsula para ser enviado al espectrómetro de fotoelectrones.

La técnica XPS entrega una serie de datos de cuentas vs energía de ligazón, los que fueron analizados con la ayuda del software Multipack y XPSPEAK. Los elementos analizados correspondieron a Oxígeno, Cobre, Hierro, Azufre y Carbono para cada una de las 10 condiciones de activación, donde se realizó el ajuste de curvas de los datos utilizando como referencia el Carbono en 284,6 eV.

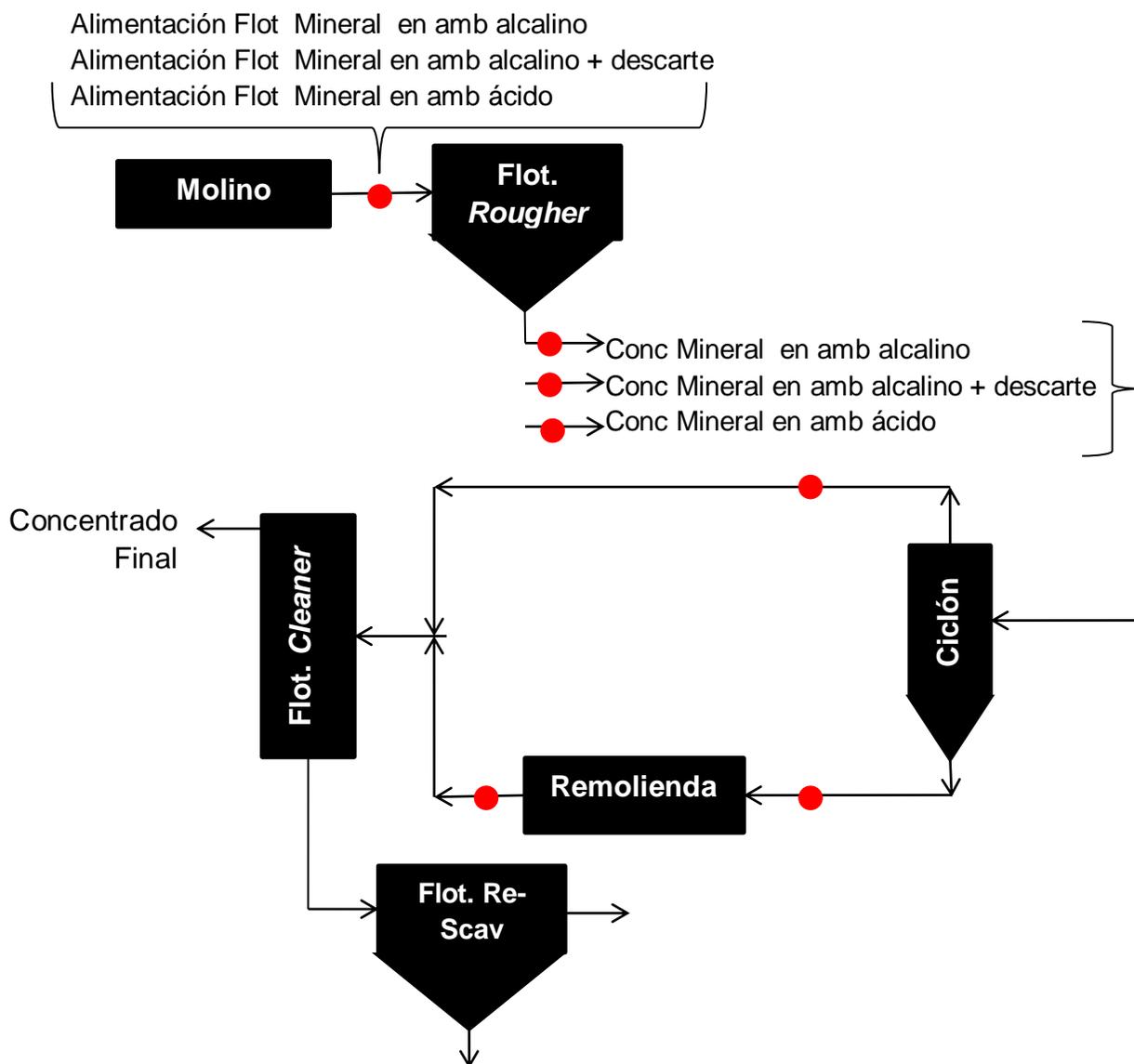
### **5.3 Materiales a Escala de Planta**

Para el desarrollo del trabajo a escala de planta se utilizaron los siguientes materiales:

- Solución de lavado: La solución de lavado de las muestras obtenidas en planta, se preparó a partir de agua desmineralizada que fue acondicionada al pH requerido, para ello se adicionó Hidróxido de Sodio (NaOH) y Ácido clorhídrico (HCl) a el agua almacenada en baldes de 15 L, luego el agua fue desoxigenada usando  $N_2$ , la concentración de oxígeno disuelto fue medida utilizando el Sensor de oxígeno disuelto Metler Toledo SevenGo Duo pro.
- Extracción de muestra: Las muestras obtenidas en planta fueron guardadas en bidones de 3 L, donde se desoxigenan usando  $N_2$ , la concentración de oxígeno disuelto fue medida utilizando el Sensor de oxígeno disuelto Metler Toledo SevenGo Duo pro.
- Análisis: El análisis superficial por medio de la técnica XPS se llevó a cabo en el Espectrómetro de fotoelectrones Physical electronics 1257, los espectros arrojados por este último, fueron analizados utilizando el Software Multipack. Y XPSPEAK.

### **5.4 Metodología a Escala de Planta**

La metodología de planta consistió en tomar una serie de muestras mediante un cortador, en distintos puntos de una planta chilena. En la Figura 30 se muestran los puntos específicos de la planta de donde se obtuvieron las muestras. Se puede observar en un comienzo tres corrientes: dos a pH alcalino y una a pH ácido



**Figura 30:** Diagrama de bloques de Planta de flotación chilena, en rojo se señala puntos de muestreo

Cada una de las muestras de pulpa tomadas con el cortador fueron colectadas en un balde de 3 L donde se inyectó un flujo de  $N_2$ , de forma que la concentración de oxígeno disuelto cayera por debajo de 0,7 ppm (medido con un sensor de oxígeno disuelto) con el fin de evitar sobreoxidaciones de la muestra.

Uno de los problemas que puede presentar la pulpa extraída desde los distintos puntos de la planta, es que el sólido (que contiene la especie de interés) arrastre los iones presentes en la fase líquida. Para evitar este hecho, se procedió a lavar la muestra (previo su deslame) con agua desoxigenada al mismo pH. La preparación del agua de lavado consistió en el acondicionamiento de 30 L de agua desmineralizada a pH 9 en 2 baldes de 15 L, donde el pH fue ajustado mediante la adición de NaOH y 30 L de solución a pH 4 en 2 baldes de 15 L acondicionadas mediante la adición de HCl.

Cada una de las aguas de lavado se depositó en la cámara que se muestra en la Figura 31 donde fueron desoxigenadas usando  $N_2$ .



**Figura 31:** Cámara contenedora de agua de lavado para muestras de planta

El proceso de lavado y filtrado se llevó a cabo en la cámara que se muestra en la Figura 32 donde se recolectó el sobrenadante depositado sobre el papel filtro.



**Figura 32:** Cámara de lavado y filtrado

Finalmente, se extrajo el sobrenadante desde la cámara de la Figura 32 para llevarlo a la cámara de la Figura 33, la que contenía en su interior un tostador, que tenía por función el secar la muestra, y un *splitter*, cuyo fin es dividir la muestra de forma homogénea. Cabe destacar que todo el procedimiento se realizó en un ambiente libre de  $O_2$  gracias a la inyección de  $N_2$  en las diferentes etapas de preparación de muestra. La muestra se guardó en tubos de ensayos para luego ser llevada al espectrómetro de fotoelectrones, con el fin de realizar el estudio superficial de la muestra granulada por XPS.



**Figura 33:** Cámara de secado y división de muestras para XPS.

La técnica XPS entrega una serie de datos de cuentas vs energía de ligazón, los que fueron analizados con la ayuda del software Multipack y XPSPEAK. Los elementos analizados correspondieron a Oxígeno, Cobre, Hierro, Azufre y Carbono para cada una de los puntos de la planta, donde se realizó el ajuste de curvas de los datos utilizando como referencia el Carbono en 284,6 eV.

## 6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados obtenidos relacionados con el trabajo de memoria se agruparon en dos grandes subtemas: i) **fundamentos de la activación de pirita** y ii) **evaluación de la activación de pirita en flotación a escala industrial**.

### 6.1 Fundamentos de la activación de pirita

La presente sección de resultados busca constatar el efecto de tres variables que intervienen en la activación de pirita: el pH, la saturación de Cobre en solución Cu(II) y el efecto del tipo de agua utilizada. Se espera concluir en torno al mecanismo de activación de pirita por iones Cu(II) en presencia de colectores sulfhídricos. El detalle de los resultados ajuste de curvas realizado utilizando la técnica XPS se encuentra en 10.5 Anexo 5: Resultados ajuste espectros referidos a fundamentos de la activación de pirita

#### 6.1.1 Espectro de referencia

Para confirmar que la muestra utilizada corresponde a pirita, se realizó el análisis superficial utilizando la técnica XPS. Se realizaron dos barridos de espectros, el primero a partir de una muestra que fue pulida, lavada con agua desoxigenada y secada con N<sub>2</sub>, en un ambiente libre de oxígeno; el segundo puliendo la muestra en condiciones ambientales. El primer barrido permitirá identificar los componentes superficiales del bloque de pirita, mientras que el segundo se utilizó como parámetro de comparación para tratamientos que se describen en secciones posteriores de la presente memoria.

Los resultados del espectro Fe2p<sub>3/2</sub> del primer barrido llevó a la conclusión de la aparición de un *peak* principal atribuible a la especie Fe<sup>2+</sup> en la pirita en 707,3 eV; y *peaks* secundarios asociados a la señal de Fe(II)-O y/o Fe(II)-OH en 709 eV y algún compuesto del tipo Fe(III)-O/OH en 710,4 eV y 711,9 eV. Para el espectro O1s se observa la presencia en la superficie de la pirita de óxidos en 530,8 eV y de hidróxidos en 532,2 eV. Finalmente, para el espectro S2p<sub>3/2</sub> se identificó un *peak* de S<sub>2</sub><sup>2-</sup> atribuible a la pirita en 162,2 eV además de un *peak* secundario de S<sub>2</sub><sup>2-</sup> en 163,6 eV.

Siguiendo el protocolo de preparación de muestra, la razón S/Fe no presenta un valor de 2:1. Como se observa en la Tabla 5 se obtiene una razón S/Fe muy por encima de la anterior, lo que indica que en la superficie de la muestra de ambos barridos existe una alta presencia de S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, compuesto que interviene incrementando el valor de la razón. Es más, cuando el proceso de pulido se realiza en un ambiente no libre de O<sub>2</sub>, la razón es mayor, indicando la influencia que tiene el oxígeno sobre el *peak* S<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Lo anterior se confirma al comparar las razones entre los espectros O1s y Fe2p<sub>3/2</sub> de ambos barridos. Al calcular la razón entre los *peaks* de pirita atribuibles en los espectros

S<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> y Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> se aprecia un valor más cercano a lo esperado, sin embargo, sigue siendo alto debido a que no es posible de separar por completo la influencia del *peak* S<sub>2<sup>2-</sup></sub>.

**Tabla 5:** Razones atómicas de distintos espectros y *peaks* para los dos barridos generados en la muestra de referencia.

Razón atómica <i>peaks</i>	Primer barrido de referencia	Segundo barrido de referencia
S/Fe	5,86	6,24
<i>Peak</i> S <sub>2<sup>2-</sup></sub> Pirita en S <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> / <i>Peak</i> Fe <sup>2+</sup> en Pirita en Fe <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	4,55	5,76
O/Fe	3,11	7,3

Se concluye por tanto que la muestra muy probablemente es pirita, aun cuando no se haya podido corroborar la razón 2:1 entre Fe y S, debido a la rápida oxidación que sufre la muestra al ser contactada con la atmosfera (al colocar la muestra en el portamuestras del espectrómetro se tuvo un contacto por un tiempo de 5 min con el ambiente).

## 6.1.2 Efecto del pH

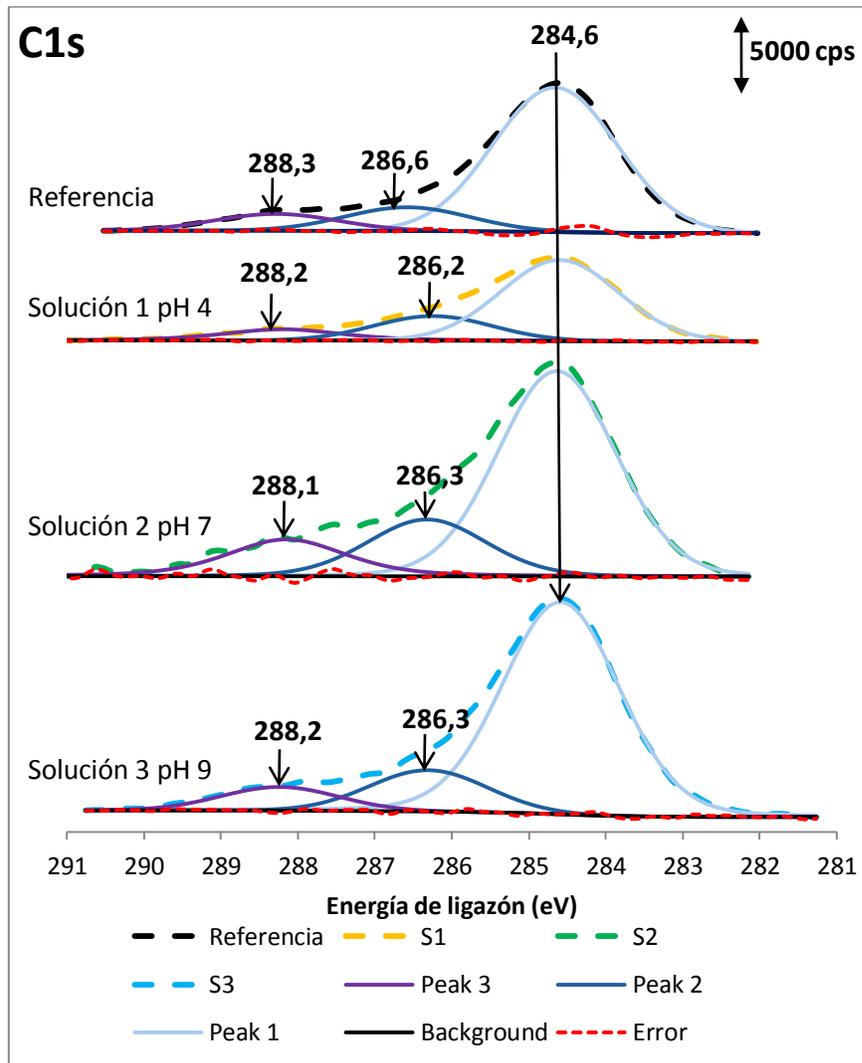
### ***a) Primera comparación: Resultados de XPS de pirita en solución de agua destilada a la concentración de saturación de Cu(OH)<sub>2</sub>***

Esta sección incluye la comparación de las soluciones 1 (pH 4), 2 (pH 7), y 3 (pH 9), con el fin de observar el efecto del pH sobre la activación de pirita en soluciones preparadas con agua destilada y sulfato de cobre pentahidratado, a la concentración de saturación de Cu(OH)<sub>2</sub><sup>12</sup>.

La Figura 34 presenta el espectro original de C1s de la referencia (pirita sin tratamiento) y las soluciones a pH 4, 7 y 9. Se fijó como referencia la posición 284,6 eV asociado a la contaminación natural que tienen las muestras al ser analizadas en un espectrómetro, tal valor, sirve como referencia. Las señales de carbono en 285 eV (C-C), 286,5 eV (C-O) y 288,1 (CS<sub>2</sub>) que son parte de la interacción entre xantato y pirita no pudieron ser del todo separadas de las señales de contaminación de la muestra. Sin embargo, se observa un mayor ancho de *peak* para las soluciones a pH 4, 7 y 9 comparadas con la referencia, lo que indica una mayor variedad de estructuras asociadas al carbono. Tales especies son atribuibles a los colectores utilizados, ambos reactivos presentan en su estructura una cadena hidrocarbonada, por lo que es probable que el aumento del ancho de los *peaks* se deba a este hecho. De la comparación entre las soluciones 1, 2 y 3; se observa un mayor ancho de *peak* para los

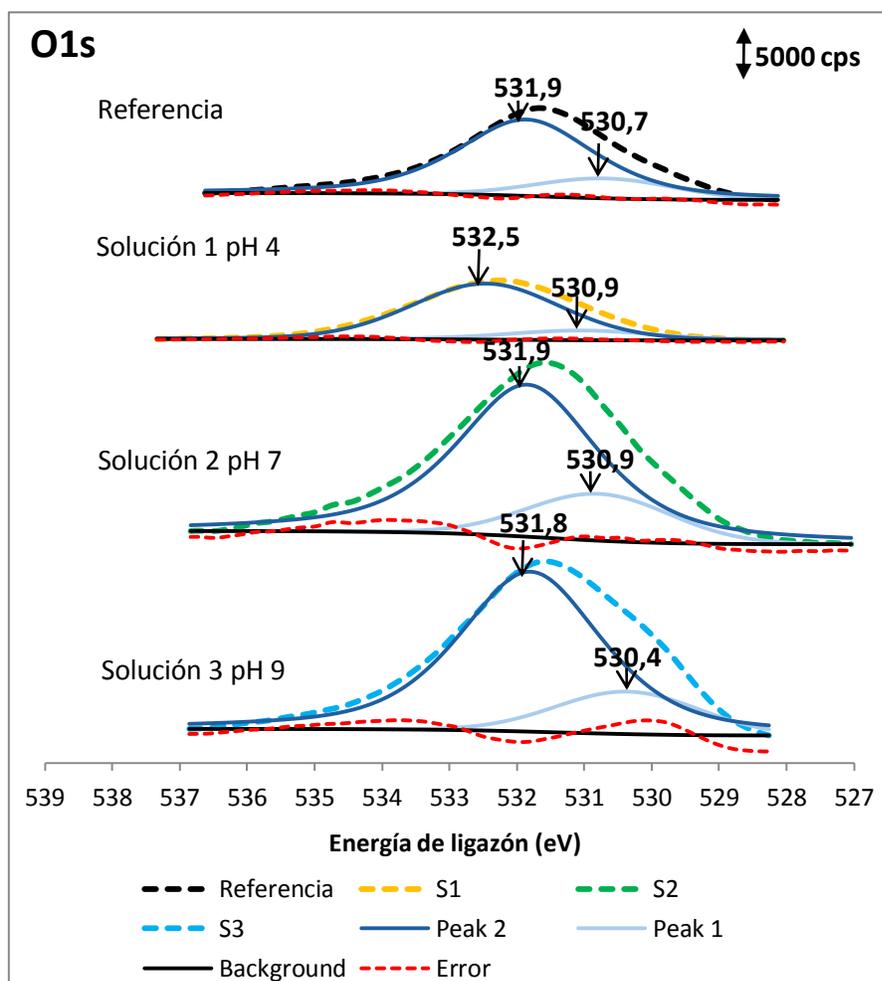
<sup>12</sup> En el caso de la solución 1 no se puede llegar a la saturación por lo explicado en la sección 5.2.1 Preparación de soluciones

casos en que se trabaja a soluciones sobre pH 7 (2 y 3), lo que da cuenta que el colector se comporta mejor en estos casos (aumenta la interacción entre el colector y la superficie del mineral). Otra posibilidad que explicaría parcialmente el comportamiento de C1s es la carbonatación que sufre el agua a medida que se aumenta el pH. Los *peaks* asociados a carbonatos están en las cercanías de 288 eV, por tanto, es plausible que lo observado en los espectros C1s, haga referencia a una mayor carbonatación a medida que se aumenta el pH.



**Figura 34:** Ajuste de curvas de espectro C1s de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

La Figura 35 muestra el espectro O1s. Se observa que a medida que se aumenta el pH el ancho de los *peaks* aumenta. Las especies reconocidas en 530,7 eV; 530,9 eV y 530,4 eV corresponden a óxidos mientras que los *peaks* encontrados en 531,9 eV; 532,5 eV; 531,9 eV; y 531,8 eV corresponden a hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) (Khmeleva et al., 2005).



**Figura 35:** Ajuste de curvas de espectro O1s de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

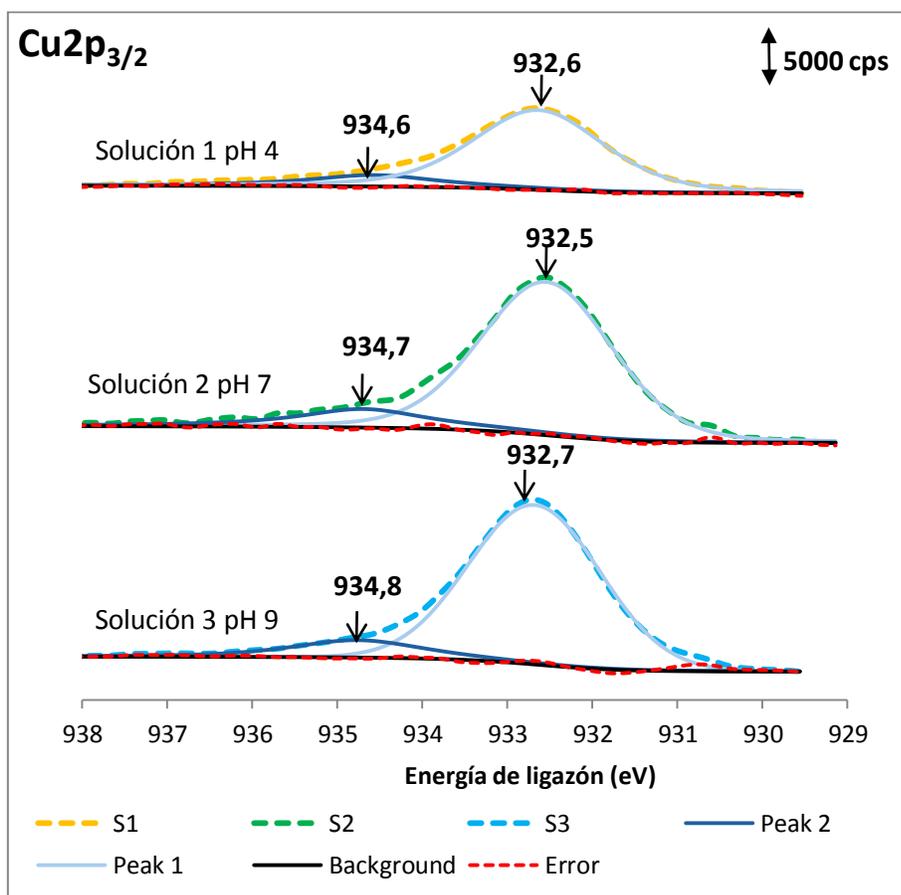
La comparación del cambio en la razón atómica de los *peaks*  $\text{OH}^-$  y el de óxidos se presenta en la Tabla 6, en donde se aprecia una alta razón en el caso de la referencia, debido a que el proceso de pulido de esta muestra se realizó en un ambiente no inerte y luego de ello no fue puesta en solución, como si lo fueron las otras experiencias, donde al poner en contacto el electrodo con distintas soluciones con iones disueltos, se promueve reacciones del tipo oxido reducción en la superficie de la pirita . Al verificar el efecto del pH, se aprecia una un aumento en el valor de la razón a medida que se aumenta el pH, debido al aumento en solución de los iones  $\text{OH}^-$ .

**Tabla 6:** Razón atómica de *peaks* de hidróxidos/óxidos de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> hidróxidos/óxidos
Referencia	4,8
S1 (pH 4)	3,6
S2 (pH 7)	4,2
S3 (pH 9)	4,8

Los *peaks* identificados para el caso del espectro  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (Figura 36) fueron encontrados en torno a 932,6 eV y 934,6 eV, donde los leves corrimientos en posición de energía se pueden explicar por el efecto de carga<sup>13</sup>. Los *peaks* cercanos a 932,6 eV están asociados a Cu(I) y los que están alrededor de 934,6 eV corresponden a Cu(II). A partir de la literatura estudiada (Voigt et al., 1994), se sabe que solo las especies de Cu(I) tienden a formar sulfuros estables bajo condiciones ambientales, de esta forma, las especies de Cu(II) que aparecen en el espectro son atribuidas a  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , mientras que las especies de Cu(I) están asociadas a alguna especie del tipo Cu(I)-sulfuro.

La Figura 36 muestra que la casi totalidad del espectro  $\text{Cu}2p_{3/2}$  para soluciones a pH 4, 7 y 9 es gobernado por la presencia de Cu(I). El reactivo utilizado para generar la activación fue  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , especie que al disolverse en agua destilada da lugar a iones de Cu(II), por tanto es claro, que el Cu(I) proviene de alguna reacción de reducción ocurrida ya sea en la solución y/o en la superficie de la pirita, lo que provoca la aparición de Cu(I) en la superficie de ésta.



**Figura 36:** Ajuste de curvas de espectro  $\text{Cu}2p_{3/2}$  de tratamiento de pirita en soluciones de saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

<sup>13</sup> Efecto de carga: La emisión de electrones debido al efecto fotoeléctrico provoca que la superficie de la muestra se cargue positivamente (por tanto cuesta cada vez más extraer electrones desde la superficie), para compensar esta situación se traspasan electrones desde la tierra donde la neutralización de la carga positiva depende en gran medida de la conductividad de la muestra.

Por otro lado, la razón atómica Cu(I)/Cu(II) aumentó a medida que se incrementa el pH como se puede constatar en la Tabla 7, de esta forma, se concluye que el efecto del pH bajo soluciones activadas por iones Cobre a la saturación de Cu(OH)<sub>2</sub>, genera un aumento en la cantidad de Cu(I) a expensas de Cu(II).

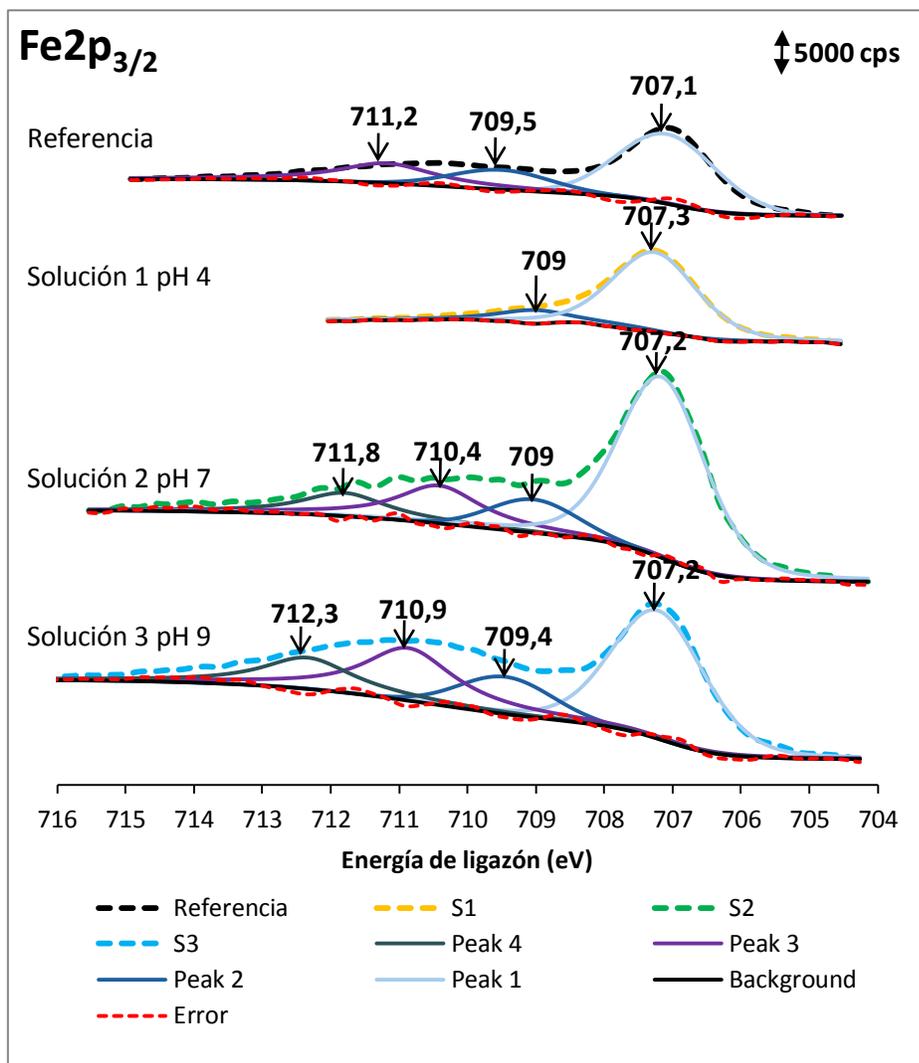
**Tabla 7:** Razón atómica de *peaks* Cu(I)/Cu(II) de tratamiento de pirita soluciones en soluciones de saturación de Cu(OH)<sub>2</sub>: S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

Razón atómica <i>peaks</i>	Solución 1 (pH 4)	Solución 2 (pH 7)	Solución 3 (pH 9)
Cu(I)/Cu(II)	5,5	6,1	7,1

Del espectro Fe2p<sub>3/2</sub> (Figura 37) se constató un *peak* en posición 707,1 eV; 707,2 eV y 707,3 eV atribuible a la señal de Fe<sup>2+</sup> presente en la pirita (Peng et al., 2012), mientras que los *peaks* identificados en 709,5 eV; 709 eV y 709,4 eV corresponden a especies de Fe(II)-O y/o Fe(II)/OH, los *peaks* en 711,2 eV; 711,8 eV; 710,4 eV; 712,3 eV y 710,9 eV pertenecen a especies del tipo Fe(III)-O/OH.

Para la referencia se aprecia la aparición de *peaks* de especies de Fe(II)-O y/o Fe(II)-OH y Fe(III)-O/OH. Los *peaks* mencionados, se deben al proceso de pulido del bloque de pirita que no se realizó en un ambiente libre de O<sub>2</sub>, llevando a la oxidación superficial de la muestra. Los resultados observados son compatibles con los encontrados en el espectro O1s.

En la Figura 37 se indica que independiente del pH el *peak* de pirita aparece con una señal importante en el espectro. Los leves cambios en la posición del *peak* son producto del efecto de carga. A pH 4 no se observó la presencia de Fe(III)-O/OH en la muestra de pirita. Sin embargo, esto cambia al tratar la muestra en una solución a pH 7 y 9, donde se aprecia de la aparición de tales *peaks*. Luego el efecto del pH sobre la muestra de pirita se apreció en la aparición de *peaks* asociados a especies de Fe(III)-O/OH a medida que se el pH se vuelve más alcalino, lo que es concordante con lo encontrado para el espectro O1s.



**Figura 37:** Ajuste de curvas de espectro  $\text{Fe}2p_{3/2}$  de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

Los resultados del espectro  $\text{S}2p_{3/2}$  (

Tabla 8) para el caso de la referencia muestran la aparición de un *peak* a 162,2 eV atribuible a la señal de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura (Weisener y Gerson, 2000). Tal *peak* también fue percibido en el caso de las soluciones a pH 4, 7 y 9 con leves corrimientos químicos hacia mayores energías de ligazón. Los otros *peaks* encontrados en torno a 162,4 eV y 163,5 eV dan cuenta de estados oxidados de  $S_2^{2-}$  (Weisener y Gerson, 2000) y fueron identificados para la referencia y todas las soluciones. Para la referencia y la solución a pH 4, destacó la aparición de un *peak* en 168,1 eV y 168,8 eV, respectivamente, atribuible a  $SO_4^{2-}$  (Khmeleva et al., 2005; Peng et al., 2012).

**Tabla 8:** Resultado de ajuste de curvas en espectro S2p<sub>3/2</sub> de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación de Cu(OH)<sub>2</sub>: S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

Línea	S2p <sub>3/2</sub> referencia			S2p <sub>3/2</sub> Solución 1 (pH 4)			S2p <sub>3/2</sub> Solución 2 (pH 7)		S2p <sub>3/2</sub> Solución 3 (pH 9)	
<b>Peak pos</b>	162,0	163,4	168,1	162,2	163,5	168,8	162,1	163,4	162,1	163,4
<b>HW</b>	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7
<b>Área</b>	8000,9	5789,5	825,6	8319,7	6180,9	298,2	21011,1	14607,7	17919,7	12202,5
<b>Sens Fact</b>	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>Área</b>	22859,9	16541,3	2358,9	23770,5	17659,7	852,1	60031,6	41736,2	51199,2	34864,3
<b>Área total</b>	41760,1			42282,3			101767,9		86063,6	

De existir una posible activación, la literatura ha reportado la aparición de un nuevo complejo tipo Cu(I)-S en la superficie de la pirita (Chandra y Gerson, 2009; Laajalehto et al., 1999; Voigt et al., 1994; Weisener y Gerson, 2000), en consecuencia, tales especies con energías de ligazón en torno a 161,5-162,2 eV deberían hacerse presentes ante una eventual activación del mineral. Además, se debe tomar en cuenta que los colectores utilizados tienen un grupo CS<sub>2</sub> en su estructura, por lo que eventualmente, la formación de un complejo Metal-Colector también debería ser posible de observar en el espectro (para el caso de isopropil xantato este *peak* se ha observado a 162,2 eV)(Deng et al., 2012).

De los resultados obtenidos no se observó la formación de una nueva fase Cu(I)-S con un *peak* distinto al principal de S<sub>2</sub><sup>2-</sup> asociada a la pirita pura, sin embargo, en virtud de lo reportado en la literatura, existe la posibilidad de un solapamiento en este *peak*, es decir, que el *peak* identificado como S<sub>2</sub><sup>2-</sup> asociada a la pirita pura en 162-162,2 eV no sea solamente tal especie, sino que también tenga la influencia de *peaks* asociados a una nueva fase Cu(I)-S (producto de activación) y complejos Metal-Colector.

Al comparar la razón atómica entre el *peak* de S<sub>2</sub><sup>2-</sup> asociada a la pirita pura y el *peak* asociado a polisulfuro oxidado S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Tabla 9) para la referencia y las soluciones en que fue acondicionada la pirita, se observa un leve aumento en el valor de la razón para las soluciones a pH mayores a 7, comparadas con la referencia, lo que da cuenta de la posible formación de un nuevo compuesto superficial del tipo Cu(I)-S.

A medida que se aumenta el pH el valor de la razón aumentó, se descarta que este hecho se deba a una disminución en los polisulfuros oxidados superficiales en la pirita, ya que la aparición de tales compuestos, se deben a oxidaciones superficiales y como se ha constatado en los otros espectros, la tendencia a medida que se aumenta el pH ha sido el aumento de compuestos hidroxidados en la superficie de la pirita.

Luego el aumento en la razón, se debe a una mayor probabilidad de activación debido a la formación de algún compuesto del tipo Cu(I)-S, o bien un complejo metal colector.

**Tabla 9:** Razón atómica de *peaks* de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y  $S_2^{2-}$  asociado a polisulfuro oxidado de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación  $Cu(OH)_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9).

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> $S_2^{2-}$ asociada a la pirita pura / $S_2^{2-}$ asociado a polisulfuro oxidado
Referencia	1,38
S1 (pH 4)	1,35
S2 (pH 7)	1,44
S3 (pH 9)	1,47

El efecto del pH parece también tener influencia sobre el *peak* encontrado en  $SO_4^{2-}$ , especie que solo apareció en el caso de la referencia y cuando fue acondicionada a pH 4, en este último caso, el *peak* es atribuible a que la solución se encontraba cerca de la saturación de  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ , lo que hace factible la precipitación de algunas especies asociadas de  $SO_4^{2-}$ . No se apreció en ningún caso la presencia de dixantógeno en la superficie, pues debiese aparecer un *peak* en 164,5 eV (Deng et al., 2012).

### ***b) Segunda comparación: Resultados de XPS de pirita en solución de agua destilada a concentración fija de Cu***

Las comparaciones en este caso corresponden a las soluciones de activación 4 (pH 4), 5 (pH 7) y 6 (pH 9), en la que se mantuvo constante la concentración de cobre en 0,52 g/L.

Para el caso del espectro C1s se obtuvieron resultados similares a los descritos en la sección anterior. Es decir, a medida que se aumenta el pH el *peak* de C1s se hace más amplio hacia posiciones de mayor energía de ligazón, lo que es evidencia de la adsorción de colectores en la superficie de la pirita o bien de una mayor presencia de carbonatos con el aumento del pH.

En cuanto al espectro O1s, se observó la misma tendencia a la encontrada en la sección anterior, esto es, que a medida que aumenta el pH, la razón atómica entre hidróxidos y óxidos aumenta.

**Tabla 10:** Razón atómica de *peaks* de hidróxidos/óxidos de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de sobresaturación de  $Cu(OH)_2$ : S4 (pH 4), S5 (pH 7) y S6 (pH 9).

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> hidróxidos/óxidos
Referencia	4,8
S4 (pH 4)	3
S5 (pH 7)	4,3
S6 (pH 9)	5,3

En tanto para el espectro  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , la especie dominante en el espectro fue  $\text{Cu(I)}$  con energías de ligazón cercanas a 932,7 eV independiente del pH de trabajo, lo que nuevamente concuerda con lo encontrado en la sección anterior sobre una posible reacción de reducción del  $\text{Cu(II)}$  presente en solución a  $\text{Cu(I)}$ ; sin embargo, para este grupo de soluciones se observó un leve decrecimiento de la razón atómica  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$  entre pH 7 y 9 como se aprecia en la Tabla 11. Lo anterior se explica debido a efectos de la saturación de  $\text{Cu(OH)}_2$ , ya que al ocupar concentraciones de cobre fijas, existe mayor precipitación de especies de  $\text{Cu(OH)}_2$  a pH 9 que a pH 7, generando una mayor cantidad de especies de  $\text{Cu(II)}$  en la superficie de la pirita.

**Tabla 11:** Razón atómica de *peaks*  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$  de tratamiento de pirita en soluciones de sobresaturación de  $\text{Cu(OH)}_2$ : S4 (pH 4), S5 (pH 7) y S6 (pH 9).

Razón atómica <i>peaks</i>	Solución 4 (pH 4)	Solución 5 (pH 7)	Solución 6 (pH 9)
$\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$	5,5	6,2	5,9

Para el espectro  $\text{Fe}2p_{3/2}$ , se observó que a medida que se aumentó el pH, aparecen en el espectro especies asociadas con  $\text{Fe(III)-O/OH}$ .

En el caso del espectro  $\text{S}2p_{3/2}$  se encontraron resultados similares a los obtenidos anteriormente, no obstante, en ningún caso se observó la presencia del *peak* de  $\text{SO}_4^{2-}$  entre 168 eV-169 eV, debido a que en ningún caso se trabajó cerca de la saturación de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . En la Tabla 12 se observa que los resultados encontrados fueron similares a los hallados en la sección anterior: a medida que se aumenta el pH la razón aumenta debido a la posible formación de una nueva fase  $\text{Cu(I)-S}$  y/o un complejo metal colector.

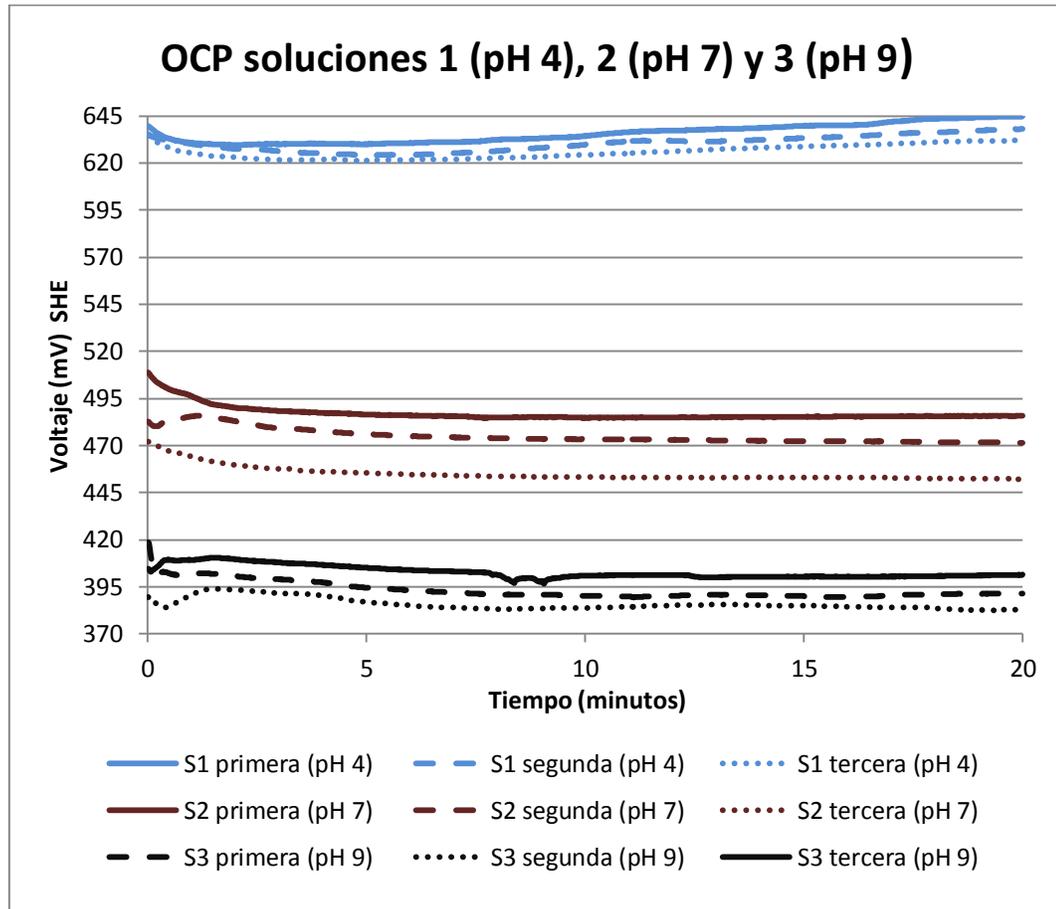
**Tabla 12:** Razón atómica de *peaks* de  $\text{S}_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y  $\text{S}_2^{2-}$  asociado a polisulfuro oxidado de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de sobresaturación de  $\text{Cu(OH)}_2$ : S4 (pH 4), S5 (pH 7) y S6 (pH 9).

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> $\text{S}_2^{2-}$ asociada a la pirita pura / $\text{S}_2^{2-}$ asociado a polisulfuro oxidado
Referencia	1,38
S4 (pH 4)	1,35
S5 (pH 7)	1,47
S6 (pH 9)	1,54

### c) **Potencial de circuito abierto de pirita en soluciones a distinto pH.**

La Figura 38 muestra el comportamiento del potencial de circuito abierto cuando el electrodo fue inmerso en soluciones de sobresaturación de  $\text{Cu(OH)}_2$  a pH 4 (S1), pH 7 (S2) y pH 9 (S3). Para los 3 casos, se observa un rápido decrecimiento del potencial con respecto a su equilibrio durante los primeros minutos de activación; sin embargo, tal cambio es pequeño en voltaje (máximo 35 mV). Lo anterior indica que las reacciones

que se dan en el sistema son de naturaleza irreversible, probablemente controladas (y limitadas) por la formación de inhibidores de reacción.



**Figura 38:** Potencial de circuito abierto de pirita bajo tratamiento en soluciones de saturación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : S1 (pH 4), S2 (pH 7) y S3 (pH 9) durante 20 minutos

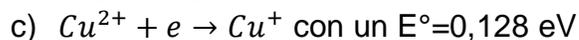
El comportamiento observado para la solución 1, 2 y 3 en los primeros 5 minutos de activación, responde a un decrecimiento del potencial mixto a medida que avanza el tiempo, es decir, se está en primer caso de los comportamientos del sobrepotencial descritos en la revisión bibliográfica. Esto lleva a pensar en un dominio de la reacción anódica en el metal (oxidación) y en consecuencia, de alguna reacción catódica en la solución.

Las posibles reacciones de oxidación de la superficie de la pirita, en virtud de los potenciales alcanzados en cada caso, son:

- a)  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 2e$  con un  $E^\circ = -0,426 \text{ V}$
- b)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$  con un  $E^\circ = 0,345 \text{ V}$

Estas reacciones vienen acompañadas por reacciones catódicas en la solución, que puede hacer referencia a:

- a)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  con un  $E^\circ = 1,229 \text{ V}$



En el caso de la solución 1 (pH 4) luego de 5 min de activación, el potencial mixto aumenta, dando a entender un control catódico. En este caso se sospecha la influencia de la reacción catódica (a), ya que ésta se hace especialmente importante a valores de pH ácidos.

Otra observación importante es el efecto del pH en el potencial con el que parte cada medición, donde a medida que se disminuía el pH, el valor del potencial mixto se hacía menor, debido a la influencia de los iones  $OH^-$  en el valor del potencial de reposo (Montes-Atenas, 2004).

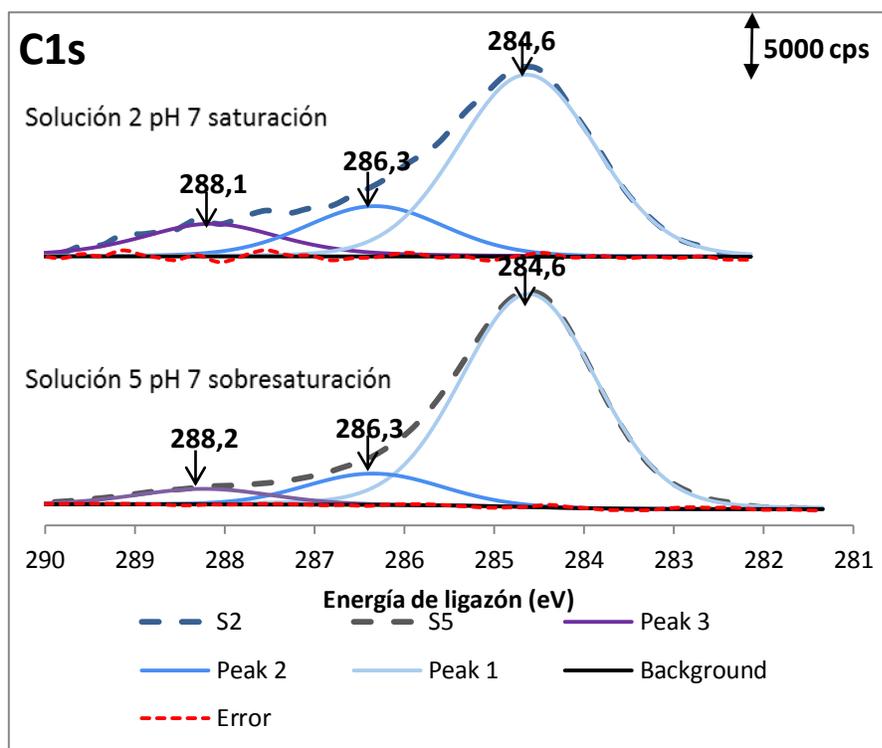
### **6.1.3 Efecto saturación de $Cu(OH)_2$**

Se constató el efecto de la saturación de  $Cu(OH)_2$  sobre la activación de piritita manteniendo constante el pH. Las comparaciones se llevaron a cabo a pH 7 (soluciones 2 y 5) y a pH 9 (soluciones 3 y 6). Para el caso de pH 4 la comparación no pudo ser realizada ya que no se pudo llegar a la sobresaturación de  $Cu(OH)_2$ .

#### ***a) Primera comparación: pH fijo en 7.***

La comparación se realizó entre muestras acondicionadas a pH 7 a una concentración cercana a la saturación (solución 2) y otra asociada a la sobresaturación (solución 5) de  $Cu(OH)_2$ .

Del espectro C1s (Figura 39) de las soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5), se observa la mayor amplitud para el caso en que la muestra está saturada. Los *peaks* en las cercanías de 286,3 eV y 288,1 eV tienen relación con los tipos de enlaces que se dan en la estructura del colector utilizado en 286,5 eV (C-O) y 288,1 ( $CS_2$ ), en consecuencia hacen referencia a especies adsorbidas del colector en la superficie de la piritita.



**Figura 39:** Espectro comparativo C1s de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a pH 7.

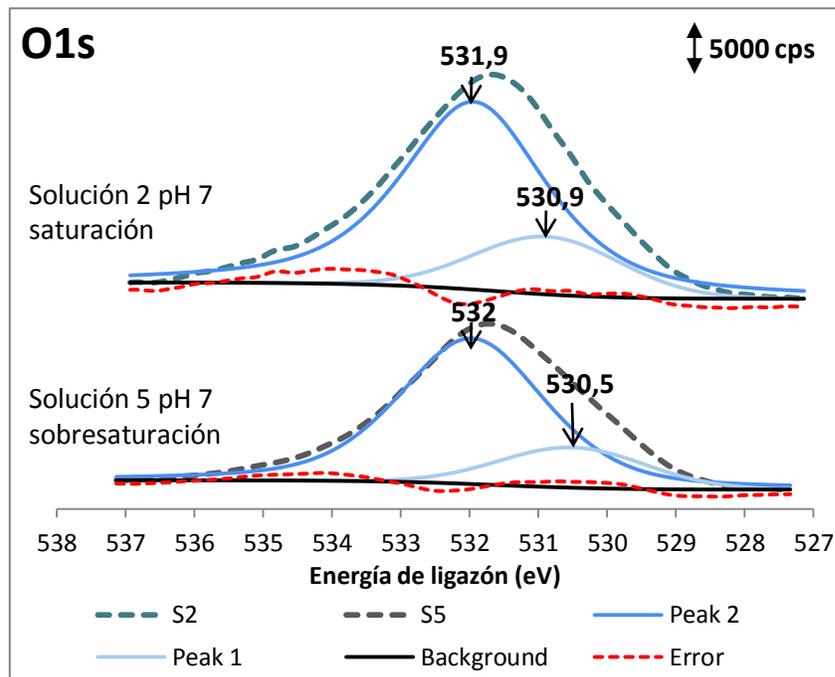
Al calcular la razón atómica entre los *peaks* relacionados con la adsorción del colector y el *peak* relacionado con la contaminación natural de la muestra en 284,6 eV en la Tabla 13, se observa en la una disminución en el valor de la razón, llevando a concluir que el efecto de la sobresaturación a partir del espectro C1s, es la disminución en la adsorción del colector.

**Tabla 13:** Razón atómica de *peaks* en 286,5 eV y 288,1 eV con *peak* de contaminación de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a pH 7.

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> 286,5 eV/contaminación muestra	Razón atómica <i>peaks</i> 288,1 eV/contaminación muestra
S2 (saturación)	0,28	0,21
S5 (sobresaturación)	0,14	0,07

Al comparar los espectros O1s de las soluciones 2 y 5 (Figura 40), se observa el corrimiento del espectro de la solución de sobresaturación hacia posiciones de menor energía de ligazón. Tales posiciones corresponden a ambientes más reducidos, debido que, a medida que una superficie se reduce gana electrones, en consecuencia, esto provoca que los electrones sean atraídos con menor fuerza a su núcleo.

Las posiciones de los *peaks* del espectro O1s para la soluciones 2 y 5, fueron identificadas en 530,9 eV y 530,5 eV, atribuibles a óxidos, mientras que los *peaks* encontrados en 531,9 eV y 532 eV, corresponden a grupos  $\text{OH}^-$  (Khmeleva et al., 2005).



**Figura 40:** Ajuste de curvas de espectro O1s de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a pH 7.

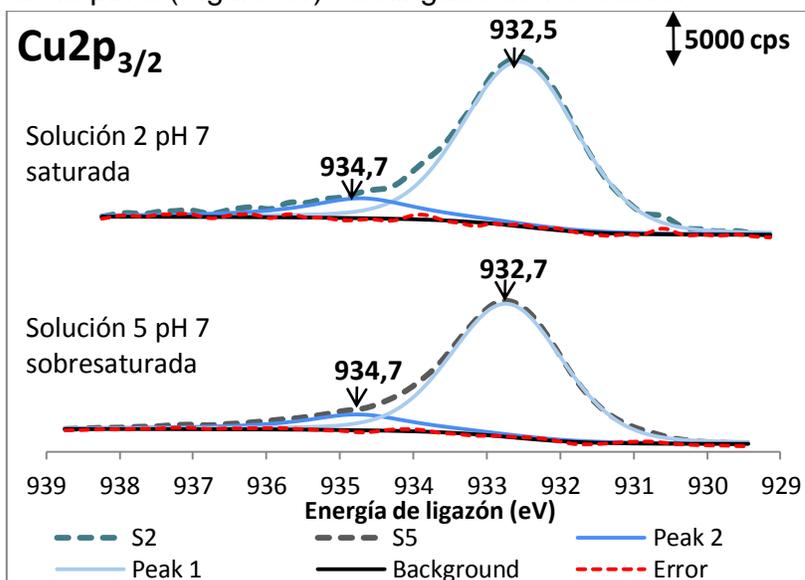
La razón atómica de los *peaks* asociados a especies de hidróxidos y óxidos cambia bruscamente una vez que se sobresatura la solución con iones  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . En efecto, de la Tabla 14, se puede observar el aumento en el valor de la razón una vez que se sobresatura la solución. Lo anterior se debe a un aumento en la cantidad de especies ligadas a hidróxidos y/o una disminución en la cantidad de especies oxidadas en la superficie de la pirita, se sospecha que el primer efecto es el predominante debido al aumento en la cantidad de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en la superficie de la pirita al sobresaturar la solución. Finalmente es de notar que el alto valor de la razón observado en la referencia, se debe al proceso de pulido que experimentó la muestra, donde luego de tal proceso no fue contactada con alguna solución.

**Tabla 14:** Razón atómica de *peaks* de hidróxidos/óxidos de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a pH 7.

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> hidróxidos/óxidos
Referencia	4,8
S2 (saturación)	4,2
S5 (sobresaturación)	4,3

En el espectro  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (Figura 41) se constató la aparición de dos *peak*, para cada uno de las soluciones de tratamiento, los *peaks* ubicados en 932,5 eV y 932,7 eV son atribuidos a especies de  $\text{Cu}(\text{I})$ , mientras que los *peaks* encontrados en 934,7 eV corresponden a  $\text{Cu}(\text{II})$ , ambos presentes en la superficie de la pirita (Weisener y Gerson, 2000). Como se mencionó en secciones anteriores, las especies de  $\text{Cu}(\text{I})$  están ligadas a sulfuros, mientras que las de  $\text{Cu}(\text{II})$  son preferentemente  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

En ambos casos, la presencia de Cu(I) en la superficie de la pirita se debe a reacciones de reducción que ocurren en la superficie de la pirita y/o en la solución, donde el Cu(II) originalmente presente en la solución pasa a Cu(I). A pesar de que la solución 5, al estar sobresaturada, contiene una cantidad mayor de especies Cu(OH)<sub>2</sub> en solución que la solución 2, no se observó una cantidad importante de especies Cu(II) en la superficie de la pirita (Figura 41) en ninguno de los casos.



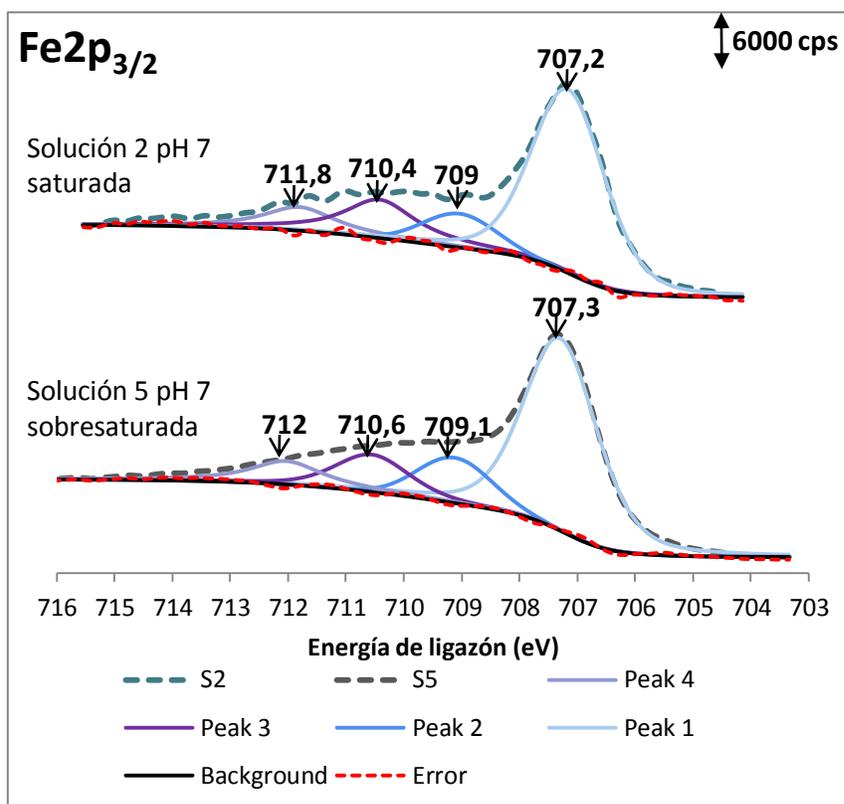
**Figura 41:** Ajuste de curvas de espectro Cu<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de Cu(OH)<sub>2</sub> a pH 7.

No obstante, la solución que estaba sobresaturada de iones Cu(OH)<sub>2</sub>, presenta una mayor valor de la razón atómica Cu(I)/Cu(II), como se observa en la Tabla 15. Lo que sugiere que el efecto de la sobresaturación de Cu(OH)<sub>2</sub> sobre la superficie de la pirita, es promover una mayor presencia de Cu(I) superficial, debido a la mayor disponibilidad de iones Cu(II) que son reducidos a Cu(I).

**Tabla 15:** Razón atómica de *peaks* Cu(I)/Cu(II) de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de Cu(OH)<sub>2</sub> a pH 7.

Razón atómica <i>peaks</i>	S2 (saturación)	S5 (sobresaturación)
Cu(I)/Cu(II)	6,1	6,3

El espectro Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (Figura 42) muestra el desplazamiento del espectro de la solución sobresaturada en Cu(OH)<sub>2</sub> hacia posiciones más oxidadas comparadas con las de la solución saturada (solución 2). Los *peaks* encontrados en 707,2 eV y 707,3 eV están asociados a la señal de Fe<sup>2+</sup> presente en la pirita, mientras que los *peaks* ubicados en 709 eV y 709,1 eV corresponden a *peaks* de especies del tipo Fe(II)-O y/o Fe(II)/OH. Los *peaks* de 710,4 eV; 710,6 eV; 711,8 eV y 712 eV, son atribuibles a especies Fe(III)-O/OH.



**Figura 42:** Ajuste de curvas de espectro  $Fe2p_{3/2}$  de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $Cu(OH)_2$  a pH 7.

No se observaron mayores diferencias en los *peaks* entre la saturación y sobresaturación, debido a que las especies de hierro poseen el mismo espesor superficial.

En cuanto al espectro  $S2p_{3/2}$ , de la Tabla 16 se observa que la posición de los *peaks* no sufren mayor alteraciones por efectos de la sobresaturación.

**Tabla 16:** Resultado de ajuste de curvas en espectro  $S2p_{3/2}$  de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $Cu(OH)_2$  a pH 7.

Línea	$S2p_{3/2}$ Solución 2 (saturación)		$S2p_{3/2}$ Solución 5 (sobresaturación)	
<b>Peak pos</b>	162,1	163,4	162,1	163,5
<b>HW</b>	1,6	1,6	1,6	1,6
<b>Área</b>	21011,1	14607,7	21547,4	14629,0
<b>Sens Fact</b>	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>Área</b>	60031,6	41736,2	61563,9	41797,1
<b>Área total</b>	101767,9		103361,0	

Como se mencionó anteriormente, el *peak* ubicado en 162,1 eV es atribuible a la señal de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura, como también puede hacer referencia a especies características de la activación (Cu(I)-S)y/o complejos metal colector, mientras

que los *peaks* encontrados en 163,4 eV y 163,5 eV corresponden a estados oxidados de  $S_2^{2-}$ .

En la Tabla 17 se observa el cálculo de la razón atómica entre el *peak* de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y el *peak* de polisulfuro oxidado de  $S_2^{2-}$ . Se aprecia que en ambos casos el valor es mayor que la referencia y que el efecto de la sobresaturación provoca un aumento en el valor de la razón, lo anterior se debe a un aumento en la formación de Cu(I)-S o una disminución en la cantidad de polisulfuros. Se descarta que el complejo metal colector aumente, debido a los resultados encontrados para el espectro C1s.

**Tabla 17:** Razón atómica de *peaks* de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y  $S_2^{2-}$  asociado a polisulfuro oxidado de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $Cu(OH)_2$  a pH 7.

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> $S_2^{2-}$ asociada a la pirita pura / $S_2^{2-}$ asociado a polisulfuro oxidado
Referencia	1,38
S2 (saturación)	1,44
S5 (sobresaturación)	1,47

### **b) Segunda comparación: pH fijo en 9.**

El efecto de la sobresaturación de  $Cu(OH)_2$  sobre soluciones a pH fijo en 9 fue reconocido por medio de la comparación de los espectros de las soluciones 3 (saturada) y 6 (sobresaturada).

Para el caso del espectro C1s se obtuvieron resultados similares a los obtenidos a pH 7, esto es, que a medida que se aumenta la concentración del compuesto  $Cu(OH)_2$ , se percata de una disminución en los *peaks* en las cercanías de 286,3 eV y 288,2 eV. Tales *peaks*, como se hizo referencia anteriormente, están relacionados con la adsorción del colector, por tanto, a medida que se aumenta la concentración de iones de  $Cu(OH)_2$  disminuye la adsorción del colector en la superficie de la pirita.

Los resultados del efecto de la sobresaturación sobre el espectro O1s de muestras acondicionadas a pH 9, fueron análogos a los encontrados a pH 7. De la Tabla 18 se observa el aumento en la razón atómica de *peaks* OH/O a medida que se satura la solución con  $Cu(OH)_2$ , esto se produce debido a un aumento en la cantidad de especies hidroxiladas debido a la sobresaturación de  $Cu(OH)_2$ .

**Tabla 18:** Razón atómica de *peaks* de hidróxidos/óxidos de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S3) y sobresaturación (S6) de  $Cu(OH)_2$  a pH 9.

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> hidróxidos/óxidos
S3 (saturación)	4,8
S6 (sobresaturación)	5,3

En el caso del espectro  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , similares resultados a los encontrados a pH 7 fueron obtenidos en este caso. Es decir, el Cu(I) gobierna el espectro tanto para la solución saturada como para la solución sobresaturada, sin embargo, existe un decrecimiento en la razón  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$  como se observa en la Tabla 19.

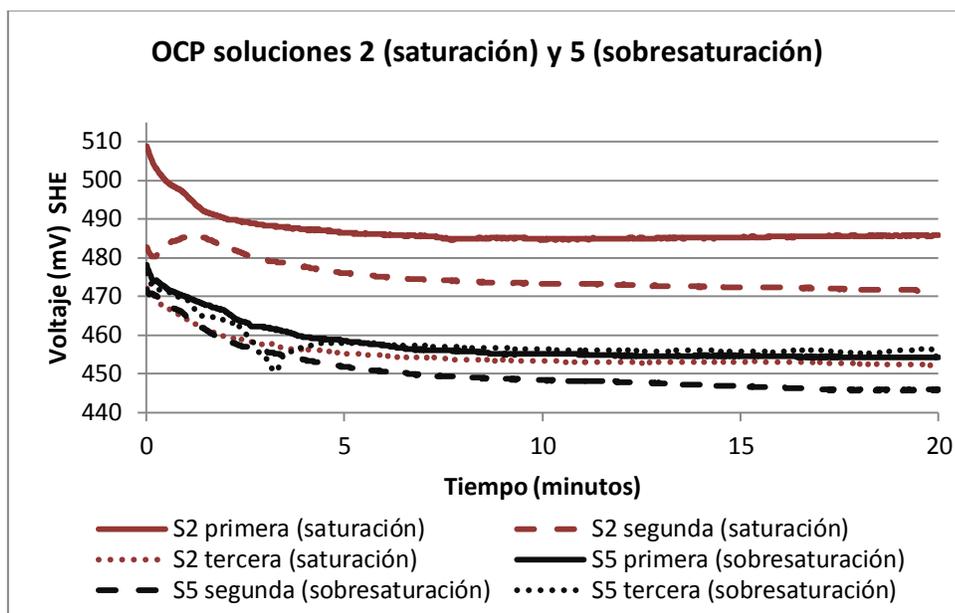
**Tabla 19:** Razón atómica de *peaks*  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$  de tratamiento de pirita en soluciones de saturación (S3) y sobresaturación (S6) de  $\text{Cu(OH)}_2$  a pH 9.

Razón atómica <i>peaks</i>	S3 (saturación)	S6 (sobresaturación)
$\text{Cu(I)/Cu(II)}$	7,1	5,9

Los resultados para el espectro  $\text{Fe}2p_{3/2}$  y  $\text{S}2p_{3/2}$  fueron similares a los encontrados para pH 7.

### c) **Potencial de circuito abierto de pirita en soluciones saturadas y sobresaturadas de $\text{Cu(OH)}_2$ .**

De la Figura 43 se observa para ambos casos un predominio de la reacción anódica sobre la superficie de la pirita en los primeros 5-6 min de activación, para luego dar paso a un potencial estable. La única diferencia entre ambas soluciones es el potencial mixto en el instante inicial, donde se aprecia que la solución que estaba sobresaturada poseía un potencial mixto menor (excluyendo la tercera repetición de la solución saturada).



**Figura 43:** Potencial de circuito abierto de pirita en tratamiento bajo soluciones de saturación (S2) y sobresaturación (S5) de  $\text{Cu(OH)}_2$  durante 20 minutos.

Las reacciones involucradas en este caso son las mismas a las señaladas en la sección de comparación del efecto del pH.

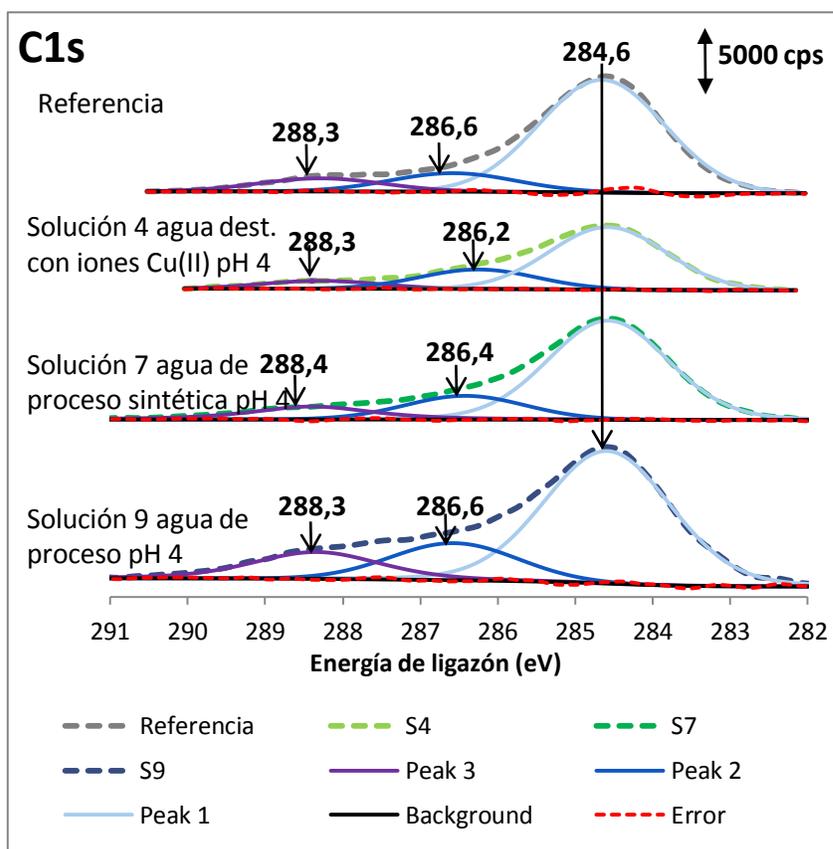
#### 6.1.4 Efecto tipo de agua

Se constató el efecto del tipo de agua utilizada: agua destilada modificada, agua de proceso simulada y agua de proceso industrial de pirita manteniendo constante el pH. Las comparaciones se llevaron a cabo a pH 4 entre las soluciones 4, 7 y 9; y a pH 9 entre las soluciones 6, 8 y 10.

##### **a) pH ácido**

La comparación se llevó a cabo entre: la referencia (pirita sin tratamiento en solución), solución de agua destilada a la concentración de cobre similar a planta (S4), solución de agua de proceso simulada o sintética (S7) y agua de proceso industrial (S9) todas a pH 4. Es importante mencionar, que el análisis realizado solo tiene por objetivo determinar el efecto que tiene el tipo de solución y los iones contenidos en estas, sobre la activación de pirita por iones Cu (II). La activación producida por otros iones no constituye parte de este estudio.

La Figura 44 muestra los espectros C1s de las distintas soluciones a pH 4 y la referencia. Se aprecia en todos los casos, la aparición de un *peak* principal en 284,6 eV asociado a la contaminación natural de la muestra. Además de lo anterior, se identifica para todos los casos dos *peaks* en las cercanías de 286,5 eV y 288,1 eV, con leves variaciones en la energía de ligazón producto del corrimiento químico. Los últimos *peaks* pueden ser asociados a especies del colector utilizado adsorbidas en la superficie de la pirita, ya que en la cadena del colector, existen enlaces del tipo C-O con energía de ligazón en 286,5 eV y CS<sub>2</sub> con energía en 288,1 eV. Además de lo anterior, los *peaks* en las cercanías de 288 pueden ser atribuibles a carbonatos.



**Figura 44:** Ajuste de curvas de espectro C1s de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

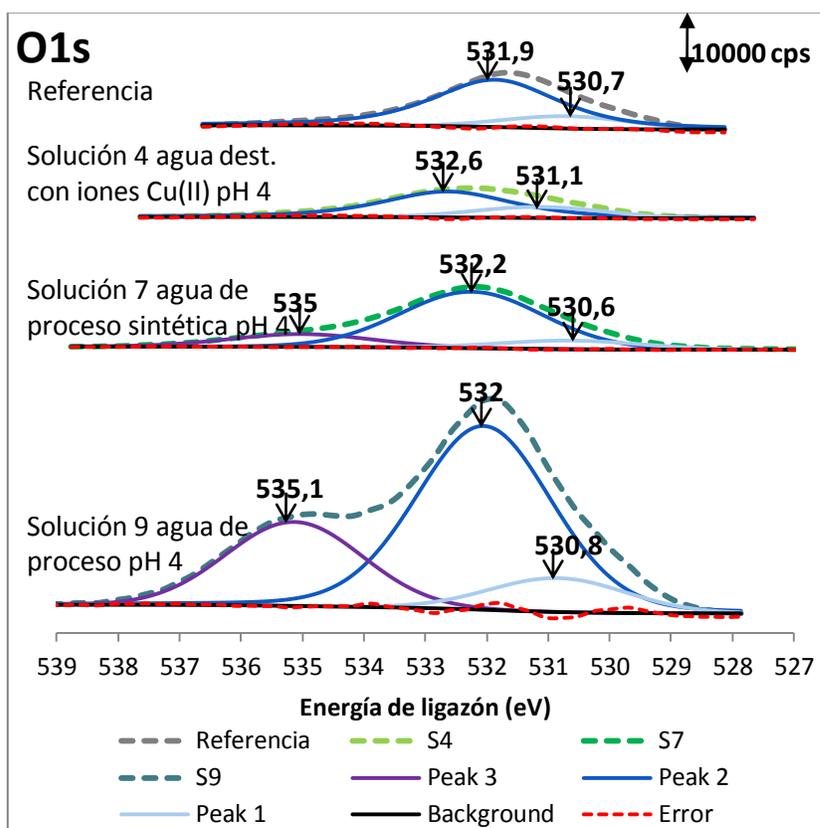
Al comparar la razón atómica entre los *peaks* en las cercanías de 286,5 eV y 288,1 eV con la señal de contaminación de la muestra en 284,6 eV (Tabla 20); se observó para todos los casos una mayor razón que la de la referencia. Para el caso de la razón del *peak* en 288,1 eV con el *peak* de contaminación de la muestra, se observó el mayor valor para la solución de planta (S9), lo que hace pensar que existe una mayor carbonatación de la solución en este caso. Para la razón entre los *peaks* en 286,5 eV con el *peak* de contaminación de la muestra, se observó el mayor valor para la solución 4 (agua dest. con iones Cu(II)), lo que puede indicar que los iones distintos al cobre presentes en la solución, provocan una menor adsorción del colector.

**Tabla 20:** Razón atómica de *peaks* en 286,5 eV y 288,1 eV con *peak* de contaminación de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> 286,5 eV /contaminación muestra	Razón atómica <i>peaks</i> 288,1 eV/contaminación muestra
Referencia	0,16	0,12
S4 (agua dest. con iones Cu(II))	0,31	0,13
S7 (agua de proceso sintética)	0,23	0,16
S9 (agua de proceso)	0,27	0,22

Del espectro O1s en la Figura 45, se aprecia la aparición de *peaks* similares a los

encontrados en las otras secciones. Los *peaks* en 530,7 eV; 531,1 eV; 530,6 eV y 530,8 eV hacen referencia a especies oxidadas en la superficie de la pirita, mientras que los *peaks* en 531,9 eV; 532,6 eV; 532,2 eV y 532 eV, son atribuibles a hidróxidos (Khmeleva et al., 2005). Las especies en 534,5 eV; 534,7 eV; 535 eV y 535,5 eV no pudieron ser identificadas tomando como base la literatura y su presencia solo se hace importante al incluir iones distintos al Cu(II) en solución.



**Figura 45:** Ajuste de curvas de espectro O1s de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

Es importante destacar que en la solución de planta (S9) la alteración en el espectro O1s produce el *peak* en 535,1 eV, probablemente debido a la alta carga iónica y diferentes estructuras oxidadas superficiales asociadas a todos los minerales presentes en la planta.

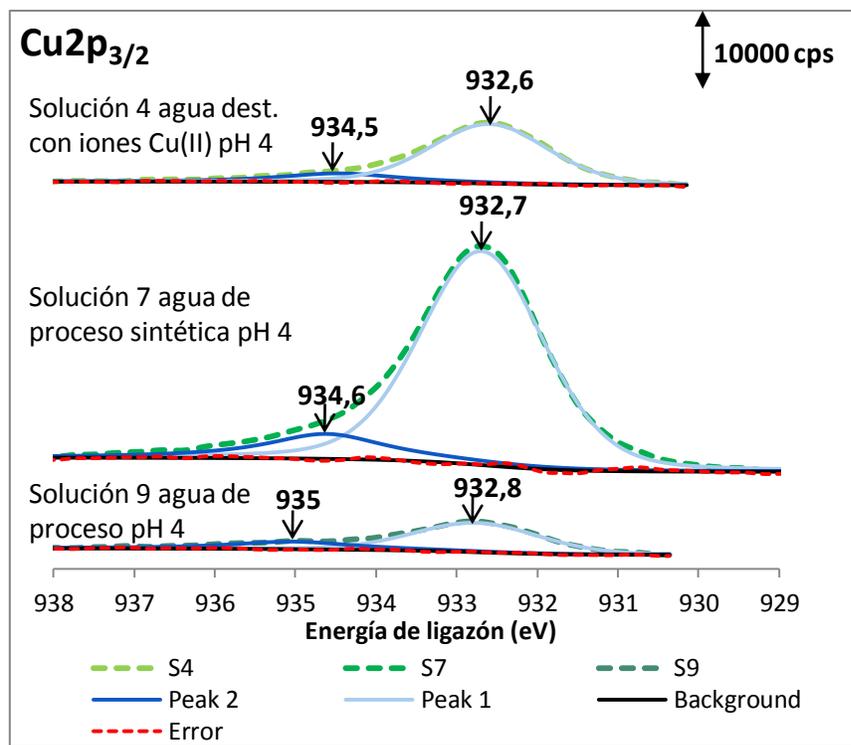
Al comparar la razón de los *peaks* de hidróxidos y óxidos en la Tabla 21, llama la atención el alto valor encontrado en el caso de la referencia, como ha sido explicado en secciones anteriores, tal valor se debe al proceso de pulido que se realizó en un ambiente no libre de oxígeno, lo que lleva a la formación de una capa superficial de óxidos e hidróxidos. Es importante notar el brusco cambio que se produce en la razón hidróxidos y óxidos, al adicionar otros iones distintos al cobre (solución 7 y 10) a la solución. La razón crece notoriamente, lo que indica la mayor formación de hidróxidos en la superficie de la pirita, o bien, la disminución en los compuestos oxidados superficiales. Al comparar la solución de agua de proceso sintética con la solución de

agua de proceso, se aprecia una disminución en el valor de la razón en el caso de la solución de agua de proceso, lo que muestra que posibles variaciones en la concentración de las especies disueltas (la solución 7 no posee idéntica concentración que la solución 9) influyen en la cantidad de especies hidroxiladas presentes en la superficie de la pirita.

**Tabla 21:** Razón atómica de *peaks* de hidróxidos/óxidos de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> hidróxidos/óxidos
Referencia	4,8
S4 (agua dest. con iones Cu(II))	3
S7 (agua de proceso sintética)	6,38
S9 (agua de proceso)	5,81

De la Figura 46 se nota que para cada uno de los espectros Cu2p<sub>3/2</sub> de las distintas soluciones, la aparición de dos *peaks*, identificados en: 932,6 eV; 932,7 eV y 932,8 eV correspondientes a Cu(I) y de los *peaks* en 934,5 eV; 934,6 eV y 935 eV atribuibles a Cu(II) (Wagner et al., 1979). Como se detalló en secciones anteriores, Cu(I) esta principalmente asociado a sulfuros, mientras que el Cu(II) está asociado a especies de Cu(OH)<sub>2</sub>. Para todos los casos la señal que gobierna el espectro es la de Cu(I), llevando a pensar en una reducción superficial del Cu(II) en solución a Cu(I) en la superficie de la pirita.



**Figura 46:** Ajuste de curvas de espectro Cu2p<sub>3/2</sub> de tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

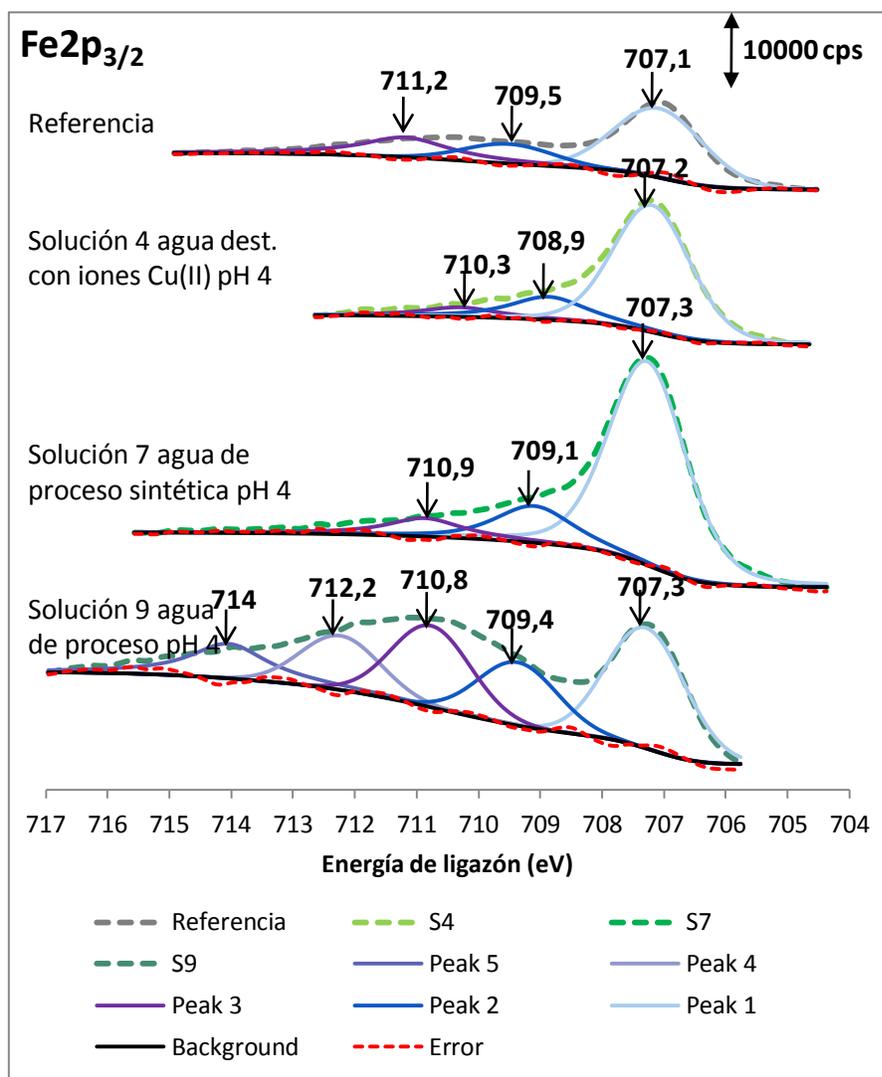
Se calculó la razón atómica de *peaks* Cu(I)/Cu(II) para cada una de las soluciones en la Tabla 22. El comportamiento observado solo se puede explicar teniendo en consideración, que no se pudo comprobar que la concentración de cobre disuelto en la solución de agua de proceso es la misma que la de la solución de agua de proceso sintética (muestras en distintos días). Aun cuando las soluciones de agua destilada con iones Cu(II) y agua de proceso sintética poseían la misma cantidad de cobre disuelto, se observó un aumento en la cantidad de Cu(I) a expensas de Cu(II) para el caso de la Solución de agua de proceso sintética, lo que hace pensar que el efecto de otros iones distintos al cobre, es favorecer la formación de Cu(I) a partir de Cu(II).

**Tabla 22:** Razón atómica de *peaks* Cu(I)/Cu(II) de tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

Razón atómica <i>peaks</i>	S4 (agua dest. con iones Cu(II))	S7 (agua de proceso sintética)	S9 (agua de proceso)
Cu(I)/Cu(II)	5,5	5,9	2,8

La Figura 47 presenta los espectros Fe2p<sub>3/2</sub> para las distintas soluciones utilizadas y la referencia. El *peak* principal identificado para cada tratamiento en 707,1 eV; 707,2 eV y 707,3 eV corresponden a la señal de Fe<sup>2+</sup> presente en la pirita, mientras que los *peak* identificados en 709,5 eV; 708,9 eV; 709,1 eV y 709,4 eV corresponden a especies Fe(II)/O y/o Fe(II)/OH. El resto de los *peaks* fueron atribuidos a especies del tipo Fe(III)-O/OH (con excepción del *peak* en 714 eV que no pudo ser atribuido a alguna especie en particular) (Wagner et al., 1979).

La presencia de especies de Fe(II)-O y/o Fe(II)-OH y Fe(III)-O/OH en el espectro de la referencia, según lo indicado en secciones anteriores se explica debido al pulido en ambiente no libre de O<sub>2</sub>. Es de apreciar al comparar los espectros de los distintos tratamientos a la cual se sometió la muestra de pirita, que las señales de Fe(III)-O/OH se hacen especialmente presentes en el caso de la solución de planta (S9), en efecto, es en estas posiciones donde el espectro Fe2p<sub>3/2</sub> posee un mayor ancho. Es importante notar el corrimiento químico hacia posiciones más oxidadas experimentado por las muestras que contienen iones adicionales al cobre. Esto último puede ser consecuencia de la continua aireación de la solución de planta y su reutilización en un número importante de reciclos.



**Figura 47:** Ajuste de curvas de espectro  $Fe2p_{3/2}$  de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones  $Cu(II)$ ), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

Del espectro  $S2p_{3/2}$  se observó la presencia para todos los tratamientos de la pirita de un *peak* principal en 162,1 eV atribuible a  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura. Además en todos los casos se apreció un *peak* en las cercanías de 163,5 eV atribuible a estados oxidados de  $S_2^{2-}$ . Adicionalmente a los *peaks* anteriores, para la solución 9 se halló un *peak* en 168,7 eV identificado como la señal de  $SO_4^{2-}$  (Wagner et al., 1979).

Como se ha señalado en análisis anteriores, existe la posibilidad que el *peak* principal de pirita este afectado por la formación de una nueva fase  $Cu(I)$ -S característica de la activación, o bien, la formación de un complejo metal-colector. Para estudiar el efecto anteriormente descrito, se calculó la razón entre el *peak* de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y el *peak* asociado a estados oxidados de  $S_2^{2-}$  para cada uno de los tratamientos ejecutados y la referencia en la Tabla 23.

**Tabla 23:** Razón atómica de *peaks* de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y  $S_2^{2-}$  asociado a polisulfuro oxidado de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido.

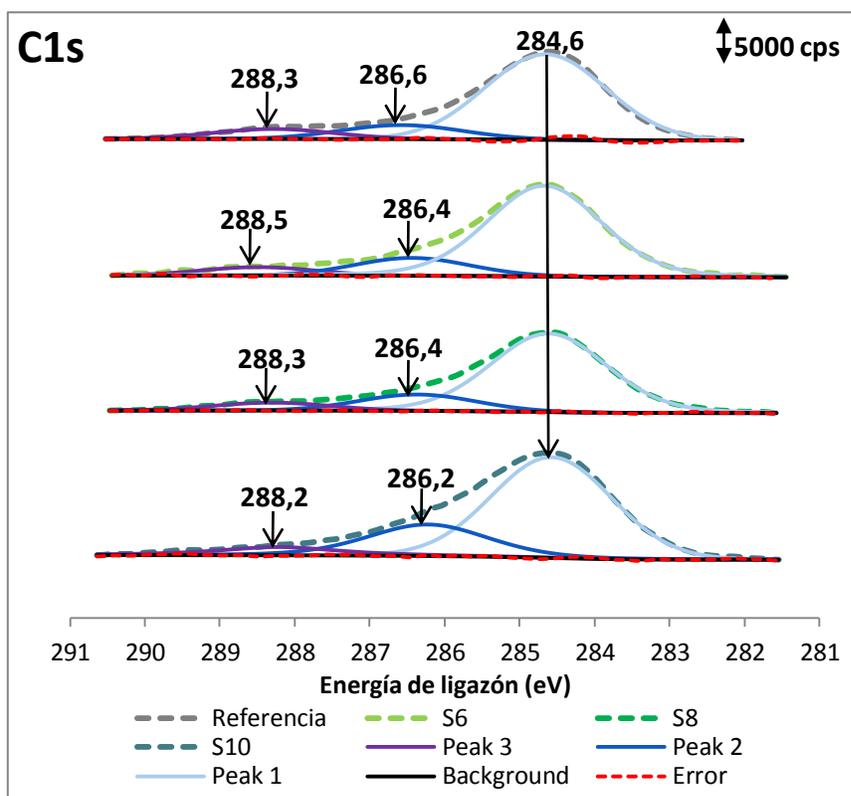
Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> $S_2^{2-}$ asociada a la pirita pura / $S_2^{2-}$ asociado a polisulfuro oxidado
Referencia	1,38
S4 (agua dest. con iones Cu(II))	1,35
S7 (agua de proceso sintética)	1,41
S9 (agua de proceso)	1,17

Se observa que para la mayor parte de los experimentos realizados no se sobrepasa el valor de la razón de la referencia, (dando a entender que una activación por Cu(I) es poco probable), el único valor que sobrepasa tal medida es la solución 7, que puede hacer referencia a la formación de un complejo metal-colector debido a la hidrofobicidad natural de la pirita o bien a una activación por el efecto del Cu(II) presente en la solución. Junto con lo anterior, se observa una importante diferencia entre los valores de la solución 7 y 9, esto constata nuevamente que existe una gran posibilidad de variación en la concentración de especies disueltas entre ambas soluciones.

### **b) pH básico**

La comparación se llevó a cabo entre: la referencia (pirita sin tratamiento en solución), solución de agua destilada a la concentración de cobre similar a planta (S6), solución de agua de proceso simulada o sintética (S8) y agua de proceso industrial (S10) todas a pH 9. Es relevante mencionar que la concentración de cobre de la solución 6 es mayor a la observada en las soluciones 8 y 10.

Al igual que los casos anteriores, del espectro C1s en la Figura 48, se observa la aparición de un *peak* principal en 284,6 eV atribuible a la contaminación que sufre la muestra. Otros dos *peaks* se encontraron en las cercanías de 286,5 eV y 288,1 eV, atribuibles a la adsorción del colector en la superficie de la pirita (enlaces tipo C-O y  $CS_2$ ), mientras que *peaks* cercanos a 288 eV pueden también hacer referencia a una carbonatación de la solución, que lleva a una adsorción de tales especies en la pirita.



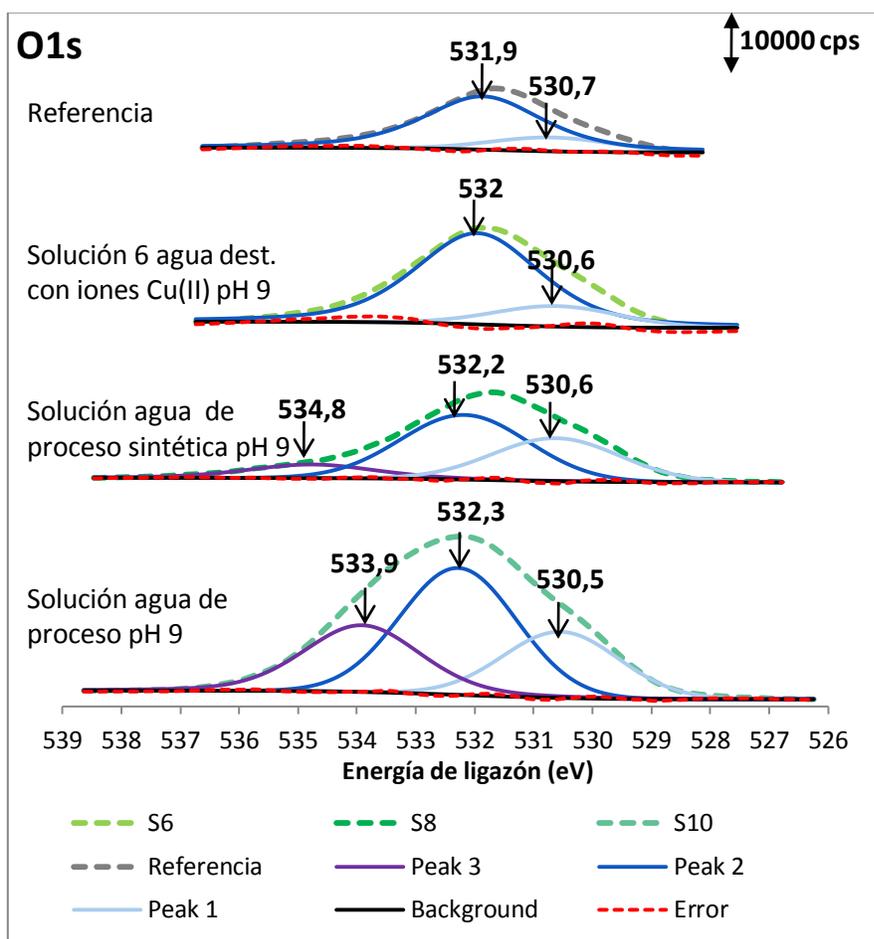
**Figura 48:** Ajuste de curvas de espectro C1s de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S6 (agua dest. con iones Cu(II)), S8 (agua de proceso sintética) y S10 (agua de proceso) a pH básico.

Al calcular la razón atómica de los *peaks* en las posiciones cercanas a 286,5 eV y 288,1 eV con el *peak* de contaminación de la muestra (Tabla 24), se observa un máximo para ambas razones en el tratamiento en la solución de agua de proceso (S10), que puede hacer referencia a una mejor adsorción del colector en estas condiciones y/o una mayor carbonatación, aún cuando la concentración de cobre en solución sea mínima (0,01 mg/L), es más. El tratamiento de la pirita en la solución de agua destilada con iones Cu (II) (S6) fue aquella que poseía una mayor concentración de cobre en solución y los valores de las razones fueron mínimos en este caso. Los cambios entre la solución de agua destilada con iones Cu(II) (S6) con la solución de agua de proceso sintética (S8) son mínimos y en consecuencia ambos casos no son comparables dado que los valores están sesgados por el error generado en la preparación de muestra.

**Tabla 24:** Razón atómica de *peaks* en 286,5 eV y 288,1 eV con *peak* de contaminación, de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S6 (agua dest. con iones Cu(II)), S8 (agua de proceso sintética) y S10 (agua de proceso) a pH básico

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> 286,5 eV /contaminación muestra	Razón atómica <i>peaks</i> 288,1 eV/contaminación muestra
Referencia	0,16	0,12
S6 (agua dest. con iones Cu(II))	0,19	0,09
S8 (agua de proceso sintética)	0,2	0,09
S10 (agua de proceso)	0,35	0,11

En la Figura 49 se observa la aparición de 3 *peaks* para cada uno de los espectros O1s analizados, el primero en posición 530,7 eV; 530,6 eV y 530,5 eV atribuible a la presencia de óxidos en la superficie de la pirita, el segundo en 531,9 eV; 532 eV; 532,2 eV y 532,3 eV identificado como la señal de hidróxidos (Wagner et al., 1979), y el tercero en 534,8 eV y 533,9 eV que no pudo ser reconocido a partir de la literatura disponible.



**Figura 49:** Ajuste de curvas de espectro O1s de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S6 (agua dest. con iones Cu(II)), S8 (agua de proceso sintética) y S10 (agua de proceso) a pH básico

Al comparar la razón atómica de hidróxidos y óxidos presentes superficialmente para cada uno de los tratamientos en la Tabla 25, se aprecia una disminución en la razón para valores de pH ácido, observada una vez que se agregaron iones distintos al cobre. En efecto, el mínimo valor de la razón fue encontrado para la solución de agua de proceso (S8), que contenía una serie de iones distintos a Cu(II). Por tanto, lo anterior llevar a suponer que al trabajar con soluciones que contienen iones adicionales a Cu(II) a pH 9, se favorece la formación de óxidos, debido a la presencia de iones distintos al Cu(II) que influyen en la relación entre hidróxidos y óxidos (ambas muestras fueron tomadas en días distintos).

**Tabla 25:** Razón atómica de hidróxidos/óxidos de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S6 (agua dest. con iones Cu(II)), S8 (agua de proceso sintética) y S10 (agua de proceso) a pH básico

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> hidróxidos/óxidos
Referencia	4,8
S6 (agua dest. con iones Cu(II))	5,3
S8 (agua de proceso sintética)	1,5
S10 (agua de proceso)	1,91

En los espectros Cu2p<sub>3/2</sub>, se observó la presencia de dos *peaks* para cada una de las condiciones utilizadas, el primero en 932,8 eV; 932,7 eV y 932,9 eV, atribuible a la señal de Cu(I) y otro *peak* en 934,8 eV; 934,6 eV; 934,7 eV identificado como Cu(II). Como se comentó en secciones anteriores Cu(I) corresponde a Cu(I)-S y Cu(II) a Cu(OH)<sub>2</sub>. La señal de Cu(I) fue la que gobernó el espectro para todas las soluciones analizadas, lo que hace pensar en una reducción del Cu(II) en solución a Cu(I) en la superficie de la pirita. Se calculó la razón atómica Cu(I)/Cu(II) en la Tabla 26 para cada una de la soluciones a la que fue acondicionada la pirita.

**Tabla 26:** Razón atómica *peaks* Cu(I)/Cu(II) de tratamiento de pirita en soluciones S6 (agua dest. con iones Cu(II)), S8 (agua de proceso sintética) y S10 (agua de proceso) a pH básico

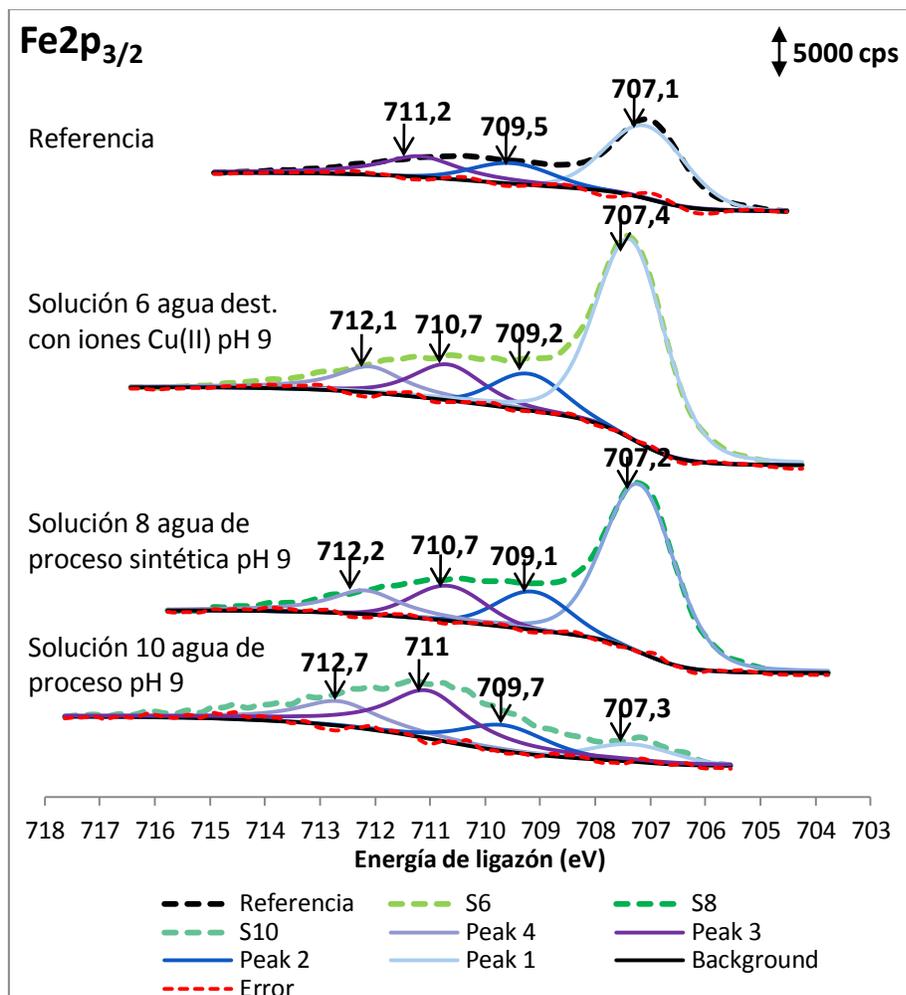
Razón atómica <i>peaks</i>	S6 (agua dest. con iones Cu(II))	S8 (agua de proceso sintética)	S10 (agua de proceso)
Cu(I)/Cu(II)	5,9	10,3	5,1

Se observa que el máximo valor de la razón se da para la solución de agua de proceso sintética (S8) con un valor muy distinto a lo encontrado para las otras soluciones. Es de especial interés las diferencias existentes entre la solución de agua de proceso sintética (S8) y la solución de agua de proceso (S10), ya que ambas contenían concentración similares de Cu(II), sin embargo, se observa que la reducción es mucho mayor para el caso de la solución sintética. Lo anterior se puede explicar por la preparación de muestra. En el caso de la solución de agua de proceso sintética el primer ión que se agrega al agua destilada a pH 9 es el ión Cu(II), y luego el resto de iones; caso contrario en la solución de agua de proceso, donde la mayor parte de los iones ya vienen incorporados en el agua y el Cu(II) aparece como resultado del desgaste del mineral en el interior del molino. De esta forma, el Cu(II) posee un mayor tiempo de acondicionamiento en la solución de agua de proceso sintética, lo que le permite reducirse a Cu(I) en la superficie de la pirita de forma más expedita.

Cabe notar la baja señal detectada para el espectro Cu2p<sub>3/2</sub> de las soluciones de agua de proceso sintética (S8) y agua de proceso (S10), debido a la pequeña concentración de Cu(II) en solución.

La Figura 50 presenta los espectros Fe2p<sub>3/2</sub> para cada una de las condiciones a la cual se sometió la pirita. Los *peaks* encontrados en 707,1 eV; 707,4 eV; 707,2 eV y 707,3 eV, hacen referencia a la señal de Fe<sup>2+</sup> presente en la pirita. Los *peaks* en 709,5

eV; 709,2 eV; 709,1 eV y 709,8 eV son identificados como compuestos del tipo Fe(II)-O y/o Fe(II)-OH y los *peaks* en 711,2 eV; 710,7 eV; 712,1 eV; 712,2 eV; 711 eV y 712,7 eV son atribuibles a Fe(III)/OH.



**Figura 50:** Ajuste de curvas de espectro Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones S6 (agua dest. con iones Cu(II)), S8 (agua de proceso sintética) y S10 (agua de proceso) a pH básico

Se aprecia una baja señal de pirita para el caso de la solución 10, donde el *peak* de Fe<sup>2+</sup> presente en la pirita aparece disminuido al compararlo con los *peaks* de Fe(II)-OH y Fe(III)-OH. Esta situación lleva a pensar en un alto recubrimiento superficial en la pirita, producto de especies que se adsorben de tal manera en ella que impiden la emisión de una señal de mejor calidad para el *peak* principal de pirita. No ocurrió lo mismo para la solución de agua de proceso sintética (S8), donde el *peak* de Fe<sup>2+</sup> presente en la pirita si pudo ser detectado, lo anterior se explica debido a que en la preparación de muestra, previo al proceso de activación, fue visible que iones precipitaron rápidamente. No ocurrió lo mismo en el caso de la solución de agua de proceso (S10), donde los iones contenidos en la solución eran inmiscibles.

Finalmente el espectro S<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> se observó la presencia para todos los tratamientos de la pirita de un *peak* principal en 162 eV; 162,2 eV y 161,9 eV atribuible

a la señal de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura. Además en todos los casos se apreció un *peak* en las cercanías de 163,5 eV atribuible a estados oxidados de  $S_2^{2-}$ . Adicionalmente a los *peaks* anteriores, para la solución 10 se halló un *peak* en 168,9 eV identificado como señal de  $SO_4^{2-}$  (Wagner et al., 1979).

De forma de estudiar la posible formación de un complejo metal-colector y/o nueva fase Cu(I)-S, se obtiene la razón atómica entre el *peak*  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y el *peak* asociado a estados oxidados de  $S_2^{2-}$  para cada uno de los tratamientos ejecutados y la referencia en la Tabla 27.

**Tabla 27:** Razón atómica de *peaks* de  $S_2^{2-}$  asociada a la pirita pura y  $S_2^{2-}$  asociado a polisulfuro oxidado de referencia (pirita sin tratamiento) y tratamiento de pirita en soluciones 6 (agua dest. con iones Cu(II)), 8 (agua de proceso sintética) y 10 (agua de proceso) a pH básico

Experimento	Razón atómica <i>peaks</i> $S_2^{2-}$ asociada a la pirita pura / $S_2^{2-}$ asociado a polisulfuro oxidado
Referencia	1,38
S3 (agua dest. con iones Cu(II)) saturada $Cu(OH)_2$	1,47
S6 (agua dest. con iones Cu(II)) sobresaturada $Cu(OH)_2$	1,54
S8 (agua de proceso sintética)	1,39
S10 (agua de proceso)	1,17

Para la mayor parte de los tratamientos de la pirita, se obtuvo que la razón tuvo un mayor valor que la referencia, lo que abre la posibilidad a la activación del mineral por iones Cu(II) disueltos en solución. La única excepción fue la solución de agua de proceso sintética, lo que va en directa relación con lo encontrado para el espectro  $Fe2p_{3/2}$ , donde se hizo referencia a el posible recubrimiento de alguna especie sobre la muestra que hace que el *peak* de pirita pura sea casi indistinguible. La razón de *peaks* de hidróxido/óxido sugiere la presencia de hidróxido asociado a una especie carbonatada debido a los altos *peaks* del espectro C1s. De esta forma, la hidrofobicidad de la pirita tratada bajo la solución 10 está sujeta a la precipitación sobre su superficie de alguna especie.

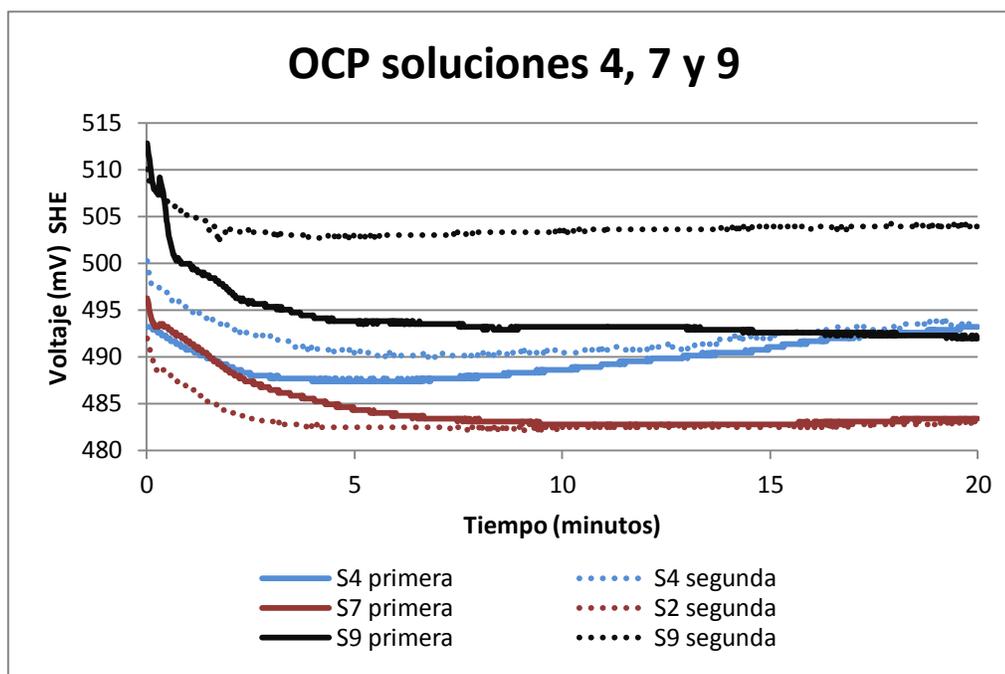
El valor de la razón encontrado para el tratamiento bajo la solución sintética (S8) contrasta con lo encontrado para el espectro  $Cu2p_{3/2}$ , donde el mayor valor para la razón Cu(I)/Cu(II) se encontró en la solución de agua de proceso sintética (S8); por tanto, la mayor presencia de Cu(I) versus Cu(II) no asegura un aumento en la formación de un complejo metal-colector y/o de una nueva fase Cu(I)-S.

Finalmente, las soluciones de agua destilada con iones Cu (II) (S3 y S6) parecen favorecer la formación de un complejo Cu(I)-S que promueva la hidrofobicidad de la pirita.

### c) Potencial de circuito abierto a pH ácido y básico

#### i) pH ácido

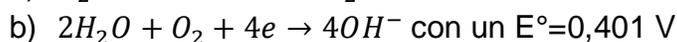
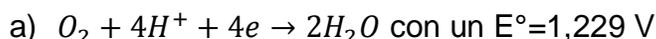
En la Figura 51 se observa una tendencia muy similar entre las soluciones de agua de proceso sintética (S7) y agua de proceso (S9), con un disminución en el potencial mixto en los primeros 5-6 min de activación, que es evidencia del dominio de reacciones anódicas de oxidación de la superficie de la pirita, lo mismo fue encontrado para la solución agua dest. con iones Cu(II) (S4); sin embargo, luego de este tiempo el potencial mixto comienza a aumentar debido al dominio de reacciones catódicas sobre la superficie de la pirita.



**Figura 51:** Potencial de circuito abierto de pirita bajo tratamiento en soluciones S4 (agua dest. con iones Cu(II)), S7 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH ácido durante 20 minutos.

En efecto las reacciones propuestas son las mismas a las anteriormente mencionadas en la comparación del efecto del pH.

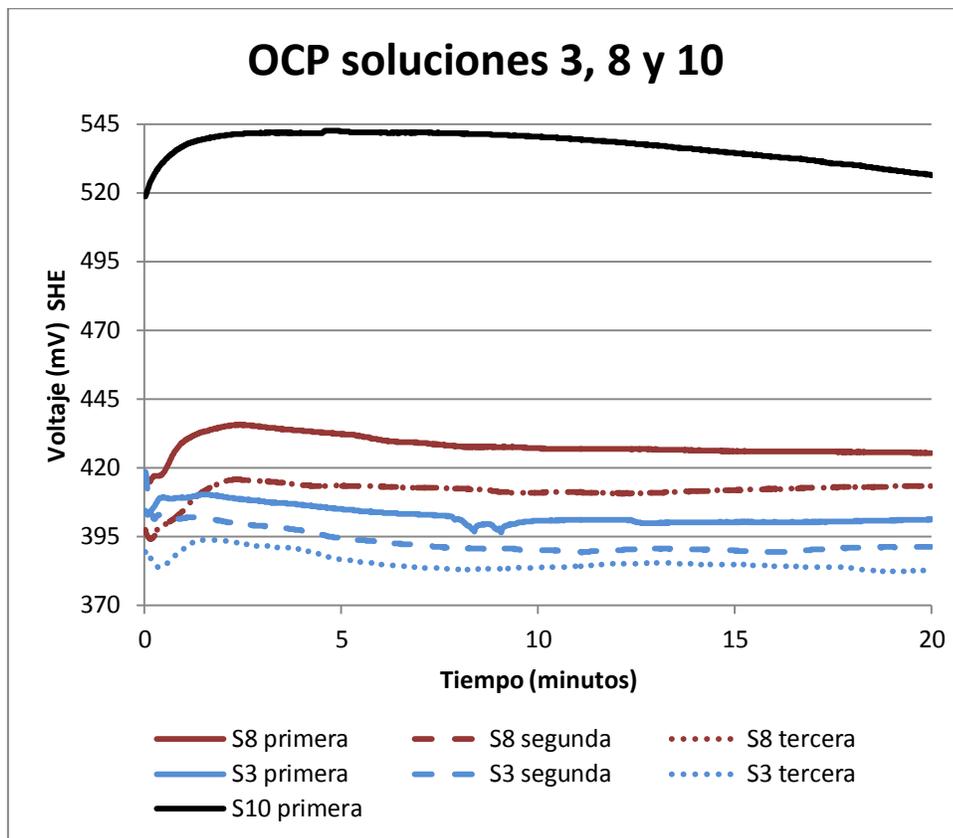
La diferencia luego de los 5-6 min de activación encontrado para las soluciones de agua de proceso sintética (S7) y agua de proceso (S9) con la solución de agua destilada con iones Cu(II) (S4), se debe al efecto de los iones en solución que intervienen sobre las reacciones catódicas (a) y (b), evitando el levantamiento del potencial mixto que producen estas reacciones.



## ii) pH básico

El comportamiento del potencial de circuito cambia notoriamente al comparar las soluciones de agua de proceso sintética (S8) y agua de proceso (S10) con la solución de agua dest con iones Cu(II) (S3). Como se aprecia en la Figura 52, las soluciones de agua de proceso sintética (S8) y agua de proceso (S10) en los primeros 3-4 min tienden a aumentar su potencial mixto, lo que evidencia el control de la reacción de alguna reacción de reducción del electrodo; en cambio en la solución 3, en los primeros minutos del proceso de activación tiende a controlar alguna reacción de oxidación de la piritita para luego estabilizarse en un potencial constante.

Existe además diferencias entre el comportamiento de las soluciones 8 y 10, si bien, en ambos casos el potencial empieza a disminuir a partir de los 5 minutos, en el caso de la solución 10 esta disminución es constante. En cambio en el caso de la solución 8 el potencial se estabiliza luego de transcurridos 12 min del proceso de activación. La disminución del potencial de mixto es evidencia del control de alguna reacción de origen anódico sobre la superficie de la piritita.



**Figura 52:** Potencial de circuito abierto de piritita bajo tratamiento en soluciones 3 (agua dest. con iones Cu(II) saturada Cu(OH)<sub>2</sub>), S8 (agua de proceso sintética) y S9 (agua de proceso) a pH básico durante 20 minutos.

La diferencia del comportamiento en los primeros 3-4 min de las soluciones 8 y 10 con la solución 3, se debe a la especiación acuosa. Particularmente a la pequeña concentración de cobre comparada con las grandes cantidades de Ca<sup>2+</sup> que generan

que la reacción controlante sea alguna reacción catódica de las listadas en la comparación del efecto del pH.

Finalmente, las diferencias entre las soluciones de agua de proceso sintética (S8) y agua de proceso (S10), son solo atribuibles a que el sistema llega más rápido al equilibrio en la solución de agua de proceso sintética (S8), por las variaciones de la concentración de especies distintas al Cu(II).

## 6.2 Activación de pirita en flotación a escala industrial

Como se revisó en secciones anteriores, la flotación de pirita cobra importancia en el contexto de la flotación industrial debido a que provoca la disminución del contenido de cobre en el concentrado. En virtud de lo mencionado, los resultados contenidos en este apartado buscarán conocer las condiciones que favorecen la activación, desde una perspectiva industrial y evaluar la activación de pirita en el circuito de flotación de una planta concentradora chilena.

### 6.2.1 Resultados referidos a hidrofobización

En esta sección se resume los resultados referentes a hidrofobización usando la técnica de análisis de imagen. Se constató la hidrofobización de un electrodo de pirita bajo la metodología descrita en la sección 5.2.3 Estudios de hidrofobicidad de la muestra de pirita preliminar de la metodología. Los resultados se agruparon para los distintos pH utilizados en tres tablas.

La clasificación de los resultados en las categorías de no adhesión, adhesión parcial y adhesión, se realizó en base a los siguientes criterios cualitativos:

- **No hay adhesión:** No se observa la presencia de alguna fuerza que tienda a adherir la burbuja con la superficie del electrodo, en consecuencia no existe una deformación mayor de la burbuja.
- **Adhesión parcial:** Se observa la leve presencia de una fuerza que tiende a adherir la burbuja con la superficie del electrodo, la deformación de la burbuja es parcial.
- **Si hay adhesión:** Se observa la presencia de una fuerza que tiende a adherir la burbuja con la superficie del electrodo, existe deformación de la burbuja

**Tabla 28:** Resultados de hidrofobización de electrodo de pirita a pH 4.

Solución	pH	Concentración de cobre	Tipo de Solución	Repetición	Resultado
Solución 1	4	[CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O] sat	Agua Destilada	Primera	No hay adhesión
				Segunda	No hay adhesión
				Tercera	No hay adhesión
Solución 4		[Cu(OH) <sub>2</sub> ] sobre sat	Agua Destilada	Primera	No hay adhesión
				Segunda	No hay adhesión
				Tercera	No hay adhesión
Solución 7		[Cu] planta origen ácido	Agua de proceso sintética	Primera	Adhesión Parcial
				Segunda	Adhesión Parcial
				Tercera	Adhesión Parcial
Solución 9	[Cu] planta origen ácido	Agua de proceso	Primera	No hay adhesión	
			Segunda	No hay adhesión	
			Tercera	No hay adhesión	

**Tabla 29:** Resultados de hidrofobización de electrodo de pirita a pH 7.

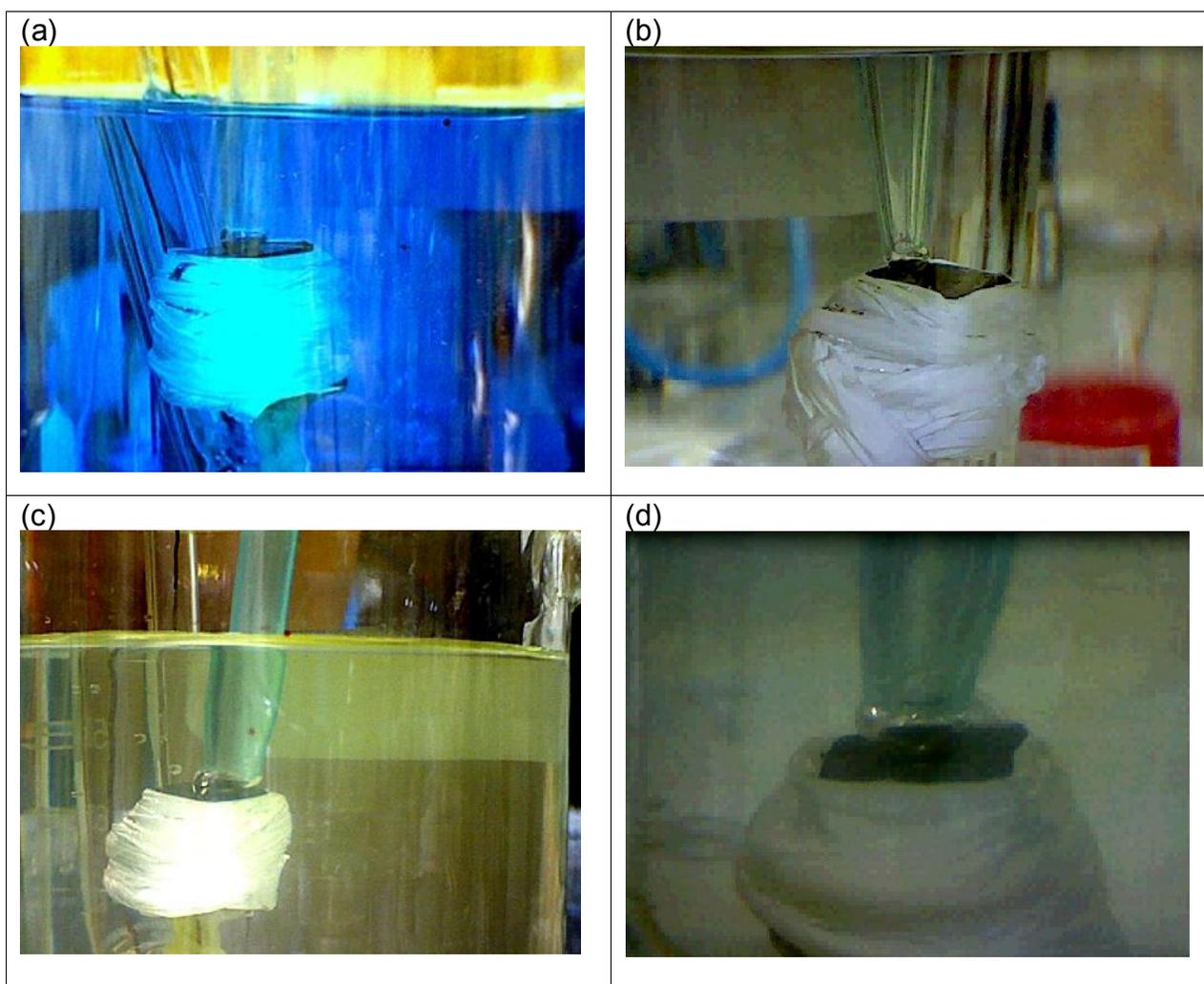
Solución	pH	Concentración de cobre	Tipo de Solución	Repetición	Resultado
Solución 2	7	[Cu(OH) <sub>2</sub> ] sat	Agua Destilada	Primera	No hay adhesión
				Segunda	Adhesión Parcial
				Tercera	Adhesión Parcial
Solución 5		[Cu(OH) <sub>2</sub> ] sobre sat	Agua Destilada	Primera	No hay adhesión
				Segunda	No hay adhesión
				Tercera	No hay adhesión

**Tabla 30:** Resultados de hidrofobización de electrodo de pirita a pH 9.

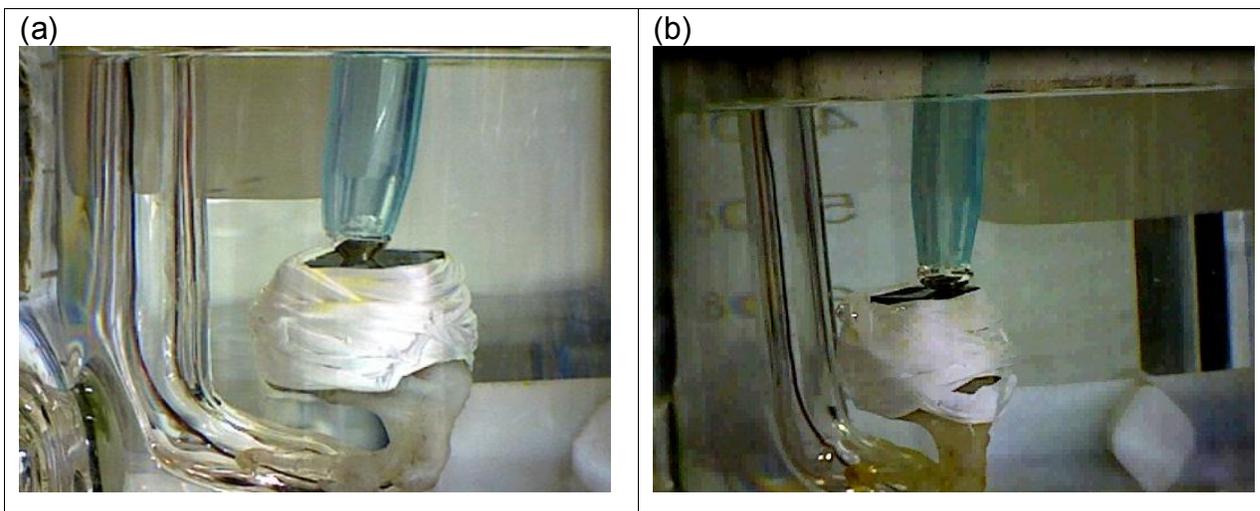
Solución	pH	Concentración de cobre	Tipo de Solución	Repetición	Resultado
Solución 3	9	[Cu(OH) <sub>2</sub> ] sat	Agua Destilada	Primera	Si hay adhesión
				Segunda	Si hay adhesión
				Tercera	Adhesión Parcial
Solución 6		[Cu(OH) <sub>2</sub> ] sobre sat	Agua Destilada	Primera	Adhesión Parcial
				Segunda	Adhesión Parcial
				Tercera	No hay adhesión
Solución 8		[Cu] planta origen básico	Agua de proceso Sintética	Primera	No hay adhesión
				Segunda	No hay adhesión
				Tercera	No hay adhesión
Solución 10	[Cu] planta origen básico	Agua de proceso	Primera	No hay adhesión	
			Segunda	No hay adhesión	
			Tercera	No hay adhesión	

En ninguno de los experimentos realizados se observó que la burbuja generada se adhiriera de forma permanente a la cara pulida del electrodo. En todos los casos, esta ascendió hasta la superficie del líquido contenido dentro de la celda, no formando un agregado superficie de pirita-burbuja estable. Esto se debe a que en una celda de flotación real, intervienen otras fuerzas que permiten que el agregado se forme, como lo es la agitación y en consecuencia el flujo de burbujas que tiene la probabilidad de colisionar con las partículas de mineral suspendidas.

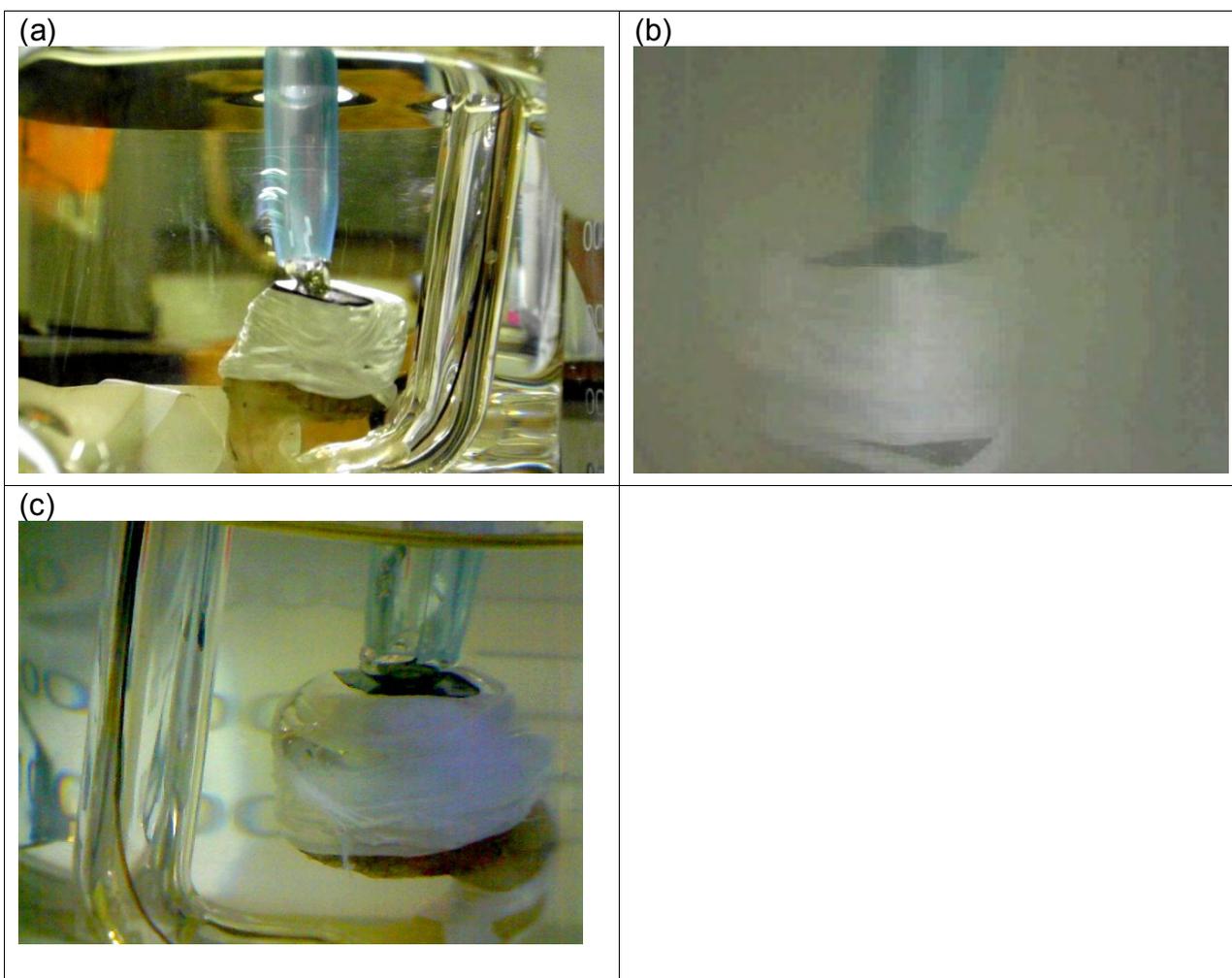
En las siguientes figuras, se muestran las imágenes representativas de lo ocurrido en cada uno de los experimentos.



**Figura 53:** Hidrofobicidad de un electrodo de pirita en soluciones a pH 4 (a) Solución 1: Saturación de  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$  (b) Solución 4: Sobresaturación de  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$  (c) Solución 7: Agua de proceso sintética a pH ácido (d) Solución 9: Agua de proceso a pH ácido



**Figura 54:** Hidrofobicidad de un electrodo de pirita en soluciones a pH 7 (a) Solución 2: Saturación de  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$  (b) Solución 5: Sobresaturación de  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ .



**Figura 55:** Hidrofobicidad de un electrodo de pirita en soluciones a pH 9 (a) Solución 3: Saturación de  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$  (b) Solución 8: Agua de proceso sintética a pH básico (c) Solución 10: Agua de proceso a pH básico

De los resultados presentados en esta sección, se observó que en las soluciones acondicionadas con  $\text{Cu}(\text{II})$  a pH 4, el electrodo de pirita no presenta una hidrofobización

importante. Por otra parte, en el caso de la solución de agua de proceso sintética (solución 7) la burbuja se adhirió parcialmente al electrodo. En este caso la solución contenía una serie de iones, siendo de especial interés los iones Cu(II), Fe(II) y Ca(II) debido a su posible incidencia en la activación. Se esperaba que, debido a la mayor presencia de Ca(II) en solución, se promoviera la hidrofiliación del electrodo, sin embargo, esto no ocurrió, de tal forma que los resultados parecen indicar que debido a la interacción del Cu(II) y/o Fe(II) con el colector, la superficie se vuelve hidrófoba.

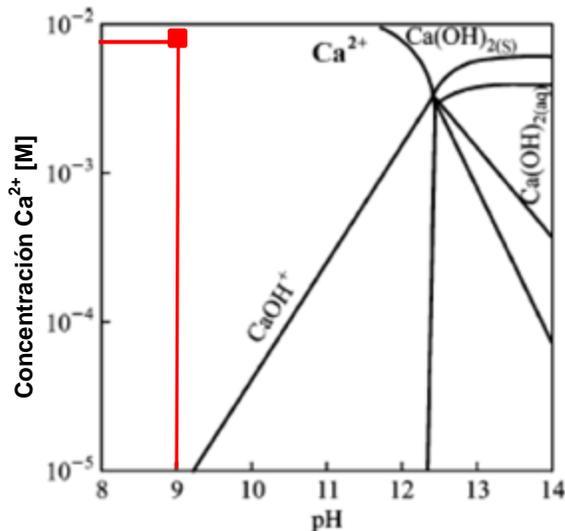
El electrodo no siguió el mismo comportamiento al acondicionarlo en la solución de agua de proceso (solución 9), aun cuando tenía presente otros iones distintos al cobre. Posiblemente las concentraciones de iones que promueven o previenen la hidrofobización del electrodo, no se encontraban en el mismo rango que la solución 7, llevando a que el electrodo no se hidrofobice.

Cuando el electrodo de pirita se sometió a soluciones de activación acondicionadas a pH 7, la hidrofobización solo cobró una mayor importancia en el caso en que la solución estaba saturada de Cu(OH)<sub>2</sub>, a medida que se sobresatura la hidrofobicidad del electrodo decreció, no obstante, la adhesión solo se considera de carácter parcial en el caso de la solución saturada.

Al trabajar en soluciones de activación a pH 9 y con la sola presencia del ion cobre (soluciones 3 y 6<sup>14</sup>) fue donde se constató la mayor hidrofobización del electrodo de pirita, especialmente en la solución saturada de Cu(OH)<sub>2</sub>, donde la hidrofobización del electrodo alcanzó su máxima expresión, aun cuando la cantidad de cobre presente era mínima ([Cu]=3,05 x 10<sup>-8</sup> [g/l]). Al agregar otros iones a la solución, como lo fue el caso de las soluciones de agua de proceso sintética y de agua de proceso, no se observó en ningún caso la hidrofobización del electrodo. Dado que el Ca(II) desactiva a la pirita, se espera que este ion se adhiera de forma preferente con respecto al Cu(II). A partir de diagramas de especiación se identificó las especies específicas en la solución de agua de proceso sintética que provocan la desactivación de la pirita.

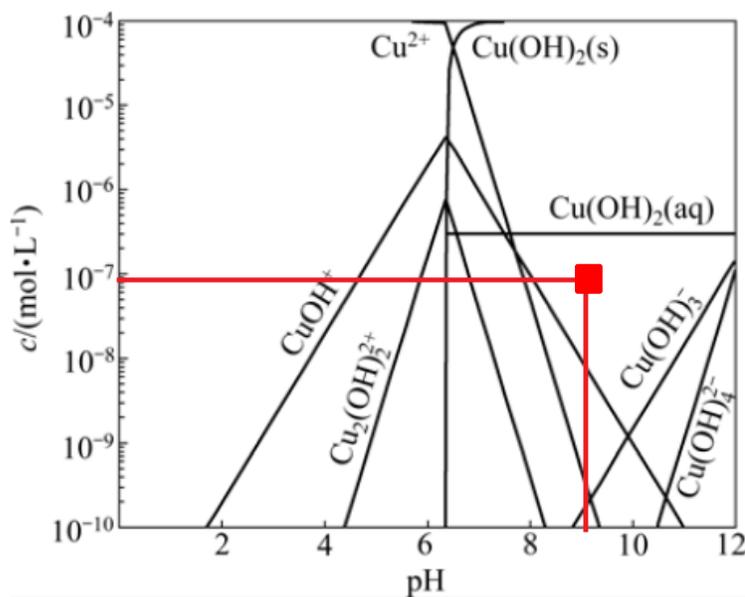
---

<sup>14</sup> No se presenta fotos de este experimento debido a la mala calidad de la imagen.



**Figura 56:** Diagrama de especiación pc vs pH de sistema  $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ , líneas rojas corresponden a condiciones del experimento y cuadrado zona encontrada.

De la Figura 56 se aprecia que la especie presente en solución a pH 9 y a la concentración de agua de proceso sintética es  $\text{Ca}^{2+}$ .

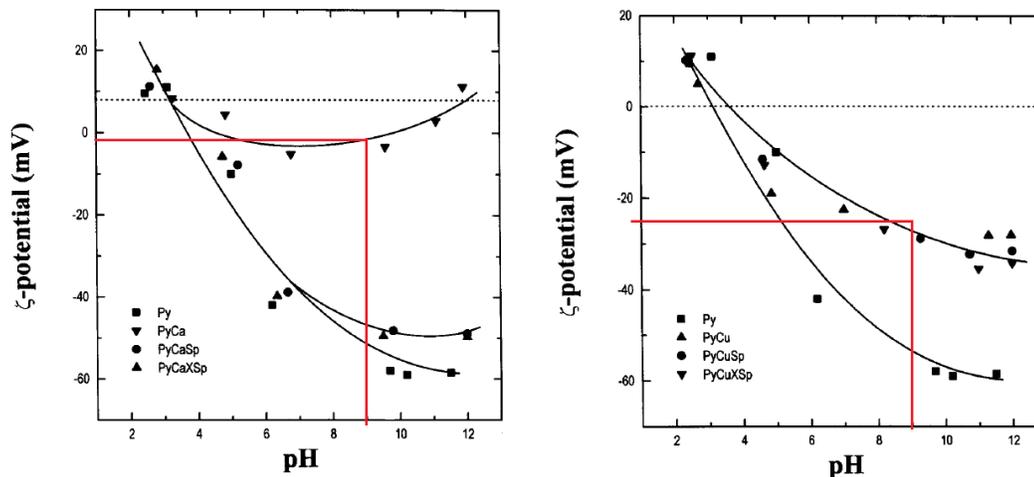


**Figura 57:** Diagrama de especiación de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución (Feng y Lu, 2013)

De la Figura 57 se aprecia que la especie identificada para el caso de las condiciones de agua de proceso sintética es  $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$ .

Luego de forma de comprobar que el ión  $\text{Ca}^{2+}$  se adsorbe de forma preferente al  $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$  en la pirita, se hace necesaria la realización de mediciones de potencial zeta.

Mediciones de potencial zeta para pirita en soluciones de  $10^{-5}$  M de Cu(II) y  $10^{-5}$  M de Ca(II) fueron desarrollados por Zhang et al. (1997), si bien, estas concentraciones no corresponden a las de agua de proceso sintética, pueden avanzar en el entendimiento del proceso. La comparación de ambos resultados se observa en la Figura 58.



**Figura 58:** Comparación de potencial zeta de pirita en soluciones de  $10^{-5}$  M de Ca(II) (izquierda) y  $10^{-5}$  M de Cu(II) (derecha), en líneas rojas se observa el potencial respectivo a pH 9 (Zhang et al., 1997).

Se observa un potencial más positivo para el caso de los iones Ca(II) que para el caso del Cu(II), por tanto los primeros se adhieren de forma preferente en la superficie de la pirita, ya que ambos tienen carga positiva, luego el que provoque que el potencial superficial de la pirita se haga más positivo, es el que interactúa mejor con su superficie.

La hidrofobización en presencia de iones cobre, se hace especialmente importante en condiciones alcalinas (pH 9) cuando no existe presencia de iones Ca(II) que intervienen en la desactivación de la pirita. La hidrofobización del electrodo de pirita puede ser importante a pH ácidos cuando se combinan iones que promueven la activación, estos deben estar en una especiación específica.

## 6.2.1 Resultados de planta

Se realizó el seguimiento de los distintos puntos pertenecientes a una planta de flotación chilena, con el fin de estudiar en el circuito (mediante la aplicación de la técnica XPS) la posible activación de pirita y estudiar fenómenos de superficie relacionados a la mineralogía del material procesado en la planta. De forma de validar el uso de la técnica en la activación de pirita (utilizando la metodología señalada en 5.4 Metodología a Escala de Planta) se hace necesaria una comparación entre los acontecimientos metalúrgicos conocidos que ocurren en las operaciones unitarias y los resultados arrojados por los análisis mediante XPS, para finalmente concluir en torno a la activación del circuito.

### a) Comparación de puntos en planta

En este primer apartado se abordan aspectos en torno a la validación de la técnica para aplicaciones metalúrgicas.

#### i) Alimentación y concentrado *Rougher* en ambiente ácido

La Figura 59 muestra que la banda del espectro C1s obtenida para la alimentación *Rougher* es más amplia que la del concentrado *Rougher*, lo que implica una mayor cantidad de especies asociadas al carbono en el caso de la alimentación, como lo son las especies asociadas al reactivo, contaminación del reactivo u otro. De acuerdo a las Tabla 31 y Tabla 32, el *peak* C1s para la alimentación *Rougher* fue de 285,2 eV, mientras que en el caso del concentrado *Rougher* fue de 285,8 eV. En consecuencia, el efecto de carga es mayor en el caso del concentrado *Rougher*, debido a la formación de una capa superficial que permite una menor disipación de carga. Tales especies no conductoras preferentemente van a parar al concentrado debido al efecto del reactivo sobre la superficie del mineral.

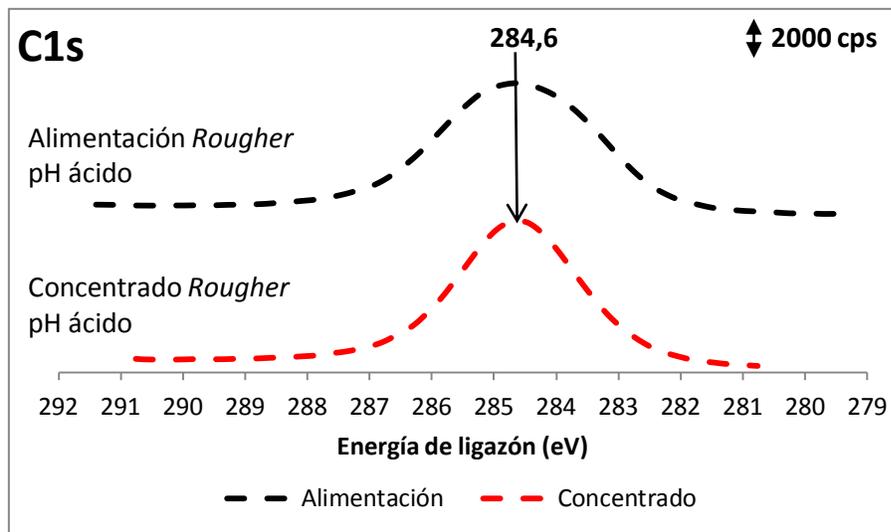


Figura 59: Espectro C1s comparativo de alimentación y concentrado *Rougher* en ambiente ácido.

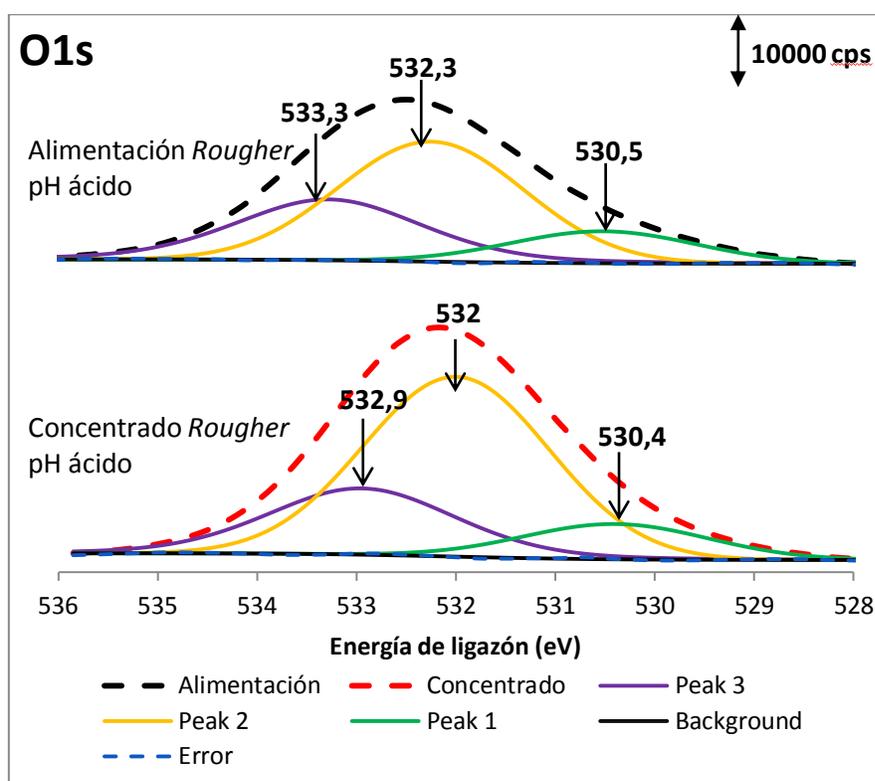
Tabla 31: Resultados de ajuste alimentación flotación *Rougher* en ambiente ácido.

Alimentación <i>Rougher</i> en ambiente ácido								
Línea	C1S	O1S			Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>	
<b>Peak pos</b>	285,2	530,5	532,3	533,3	931,9	933,5	710,6	712,6
<b>HW</b>	2,8	2,2	2,2	2,2	1,7	1,7	2,8	2,8
<b>Área</b>	17691,7	9141,0	34287,0	19303,0	325,1	326,0	844,0	844,8
<b>Sens Fact</b>	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8
<b>Área</b>	86301,0	14509,5	54423,8	30639,7	75,6	75,8	222,1	222,3
<b>Área total</b>	86301,0	99573,0			151,4		444,4	

**Tabla 32:** Resultados de ajuste concentrado flotación *Rougher* en ambiente ácido.

Concentrado <i>Rougher</i> en ambiente ácido										
Línea	C1S	O1S			Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>			S2p <sub>3/2</sub>
Peak pos	285,8	530,4	532,0	532,9	931,9	933,2	706,6	710,1	712,1	161,5
HW	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,5	2,5	2,5	2,4
Área	16998,2	10076,8	51403,6	20473,8	7506,5	1280,7	1422,1	1924,8	1591,8	1005,6
Sens Fact	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	0,4
Área	82918,0	15995,0	81593,1	32498,1	1745,7	297,8	374,2	506,5	418,9	2873
Área total	82918,0	130086,2			2043,5		1299,6			2873

La Figura 60 representa el espectro O1s de la alimentación y concentrado *Rougher*, en donde se aprecia un corrimiento del espectro del concentrado hacia posiciones de menor energía de ligazón, que corresponden a estados más reducidos. En efecto, la muestra al reducirse gana electrones provocando que el átomo atraiga a sus electrones con una menor energía de ligazón.



**Figura 60:** Ajuste de curvas de O1s comparativo de alimentación y concentrado *Rougher* en ambiente ácido.

Lo anterior cobra sentido en el contexto de las operaciones de flotación, en donde la superficie del mineral se oxida cuando se adsorbe el colector (en este caso isopropil xantato), situación que ha sido comprobada por una disminución en el potencial de pulpa donde el mecanismo propuesto para el proceso ha sido el siguiente (Mendiratta, 2000):

- a)  $2X^- + MS + 4H_2O \rightarrow MX_2 + SO_4^{2-} + 8H^+ + 2e$   
 b)  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

En el mecanismo expuesto,  $X^-$  hace referencia al colector, mientras que MS al mineral sulfurado.

La reacción de oxidación del mineral es acompañada por una reacción de reducción (catódica), donde el oxígeno pasa a  $OH^-$ . El consumo del oxígeno reduce el potencial y oxígeno disuelto en la pulpa lo que causa la formación de un ambiente menos oxidado en el concentrado.

Los *peaks* encontrados en 530,5 eV y 530,4 eV corresponden a especies oxidadas de cobre o hierro (Wagner et al., 1979), mientras que los *peaks* de 532,3 eV y 532 eV son atribuibles al agua adsorbida en la superficie de los minerales (Weisener y Gerson, 2000), en cuanto a los *peaks* observados en 533,3 eV y 532,9 eV corresponden a dixantógeno (Deng et al., 2012). Tanto para la alimentación como para el concentrado el mayor *peak* es el del agua adsorbida superficialmente.

Las Tabla 31 y Tabla 32 muestran las características del ajuste de curvas del espectro  $Cu2p_{3/2}$  para la alimentación y concentrado *Rougher*. Los *peaks* encontrados para la alimentación y concentrado en 931,9 eV corresponden a Cu(I) (Wagner et al., 1979), mientras que los *peaks* de 933,5 eV y 933,2 eV son atribuibles a especies de Cu (II) (Wagner et al., 1979). Las especies tipo Cu(I) están asociadas principalmente a óxidos de cobre del tipo  $Cu_2O$  o en virtud de la mineralogía encontrada<sup>15</sup> calcopirita ( $CuFeS_2$ ), mientras que las especies de Cu(II) están referidas preferentemente a óxidos de cobre del tipo  $CuO$ .

La razón atómica Cu(I)/Cu(II) en la alimentación al banco de flotación es 1:1, mientras que en el concentrado esta cambia drásticamente a 5:1, es decir el concentrado posee mayormente especies de calcopirita y/o  $Cu_2O$ .

En el caso del espectro  $Fe2p_{3/2}$ , al igual que en el caso del oxígeno, se observa un corrimiento de los *peaks* de la alimentación hacia posiciones más reducidas en el concentrado. Los *peaks* identificados en 710,6 eV y 710,1 eV en la alimentación y concentrado *Rougher*, corresponden a especies del tipo Fe(III)-O/OH (Peng et al., 2012) y Fe(II)-O (Wagner et al., 1979) respectivamente, el corrimiento de estos *peaks* en los espectros se interpreta como un cambio en el estado de oxidación del hierro. Los *peaks* encontrados en 712,6 eV y 712,1 eV son atribuibles a alguna especie de Fe (III)-O o Fe(II)-O (Khmeleva et al., 2005), no pudiendo identificar específicamente a cuál de las dos especies corresponde cada *peak*. En el caso del concentrado se encontró un *peak* en 706,6 eV atribuible a la presencia de  $Fe^{2+}$  asociada a la pirita en la superficie (He et al., 2005). Es de notar que la mayor parte de los *peaks* identificados hacen referencia a una gran oxidación superficial, donde se infiere que la señal de hierro

<sup>15</sup> Vease 10.6 Anexo 6: Análisis mineralógico de la planta

asociado a las especies de calcopirita o bornita no aparece, debido al recubrimiento de especies oxidadas en superficie.

La señal de  $S2p_{3/2}$  no aparece en la alimentación donde la leve señal emitida corresponde a ruido, la explicación de la ausencia de azufre en la alimentación se debe a la gran cantidad de compuestos oxihidroxidos y especies hidratadas en superficie. Sin embargo, en el concentrado si aparece con una señal importante en 161,5 eV atribuibles a estados superficiales de la pirita (Laajalehto et al., 1999) como se detalló en secciones anteriores.

## ii) Comparación de distintas alimentaciones a planta de flotación

Se realizó el ajuste de los espectros de las alimentaciones de mineral a flotación *Rougher* en ambiente ácido, básico y de descarte en ambiente básico.

A partir de las Tabla 31, Tabla 33 y Tabla 34, no se observa la presencia de *peaks* asociados a la pirita (para los espectros del  $Fe2p_{3/2}$  y  $S2p_{3/2}$ ), es decir, esta no se encuentra como un componente importante en la superficie de los minerales.

Tabla 33: Resultados de ajuste alimentación mineral a flotación *Rougher* en ambiente básico.

Alimentación Flotación mineral en ambiente básico								
Línea	C1S	O1S	Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>			S2p <sub>3/2</sub>
Peak pos	287,2	532,1	932,2	933,6	710,5	712,6	715,3	169,3
HW	2,2	2,5	1,7	1,7	2,7	2,7	2,7	2,4
Área	18694,8	78987,6	539,3	655,0	2422,7	1563,4	959,9	371,2
Sens Fact	0,2	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	0,4
Área	91193,9	125377,1	125,4	152,3	637,6	411,4	252,6	1060,7
Área total	91193,9	125377,1	277,7		1301,6			1060,7

Tabla 34: Resultados de ajuste alimentación mineral más descarte a flotación *Rougher* en ambiente básico.

Alimentación Flotación mineral más escoria en ambiente básico								
Línea	C1S	O1S		Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>		S2p <sub>3/2</sub>
Peak pos	285,7	531,0	532,4	932,4	933,5	710,7	713,9	169,4
HW	2,4	2,4	2,4	2,0	2,0	3,5	3,5	2,2
Área	13502,5	15843,8	43625,9	620,1	1322,0	4274,9	1535,7	141,1
Sens Fact	0,2	0,6	1,6	4,3	4,3	3,8	3,8	0,4
Área	65866,0	25148,9	26764,3	144,2	307,4	1125,0	404,1	403,0
Área total	65866,0	51913,2		451,6		1529,1		403,0

El análisis de superficie de las muestras de alimentación de la planta de flotación permite comparar la oxidación de las corrientes. En efecto, de la Tabla 31, Tabla 33 y Tabla 34 se calcula las razones O/M, donde el M está referido a un metal como lo es Cu, Fe; y O a oxígeno; mientras más alta sea esta razón, más oxidada esta la corriente, los resultados se incluyen en la Tabla 35.

**Tabla 35: Razones O/M en alimentaciones a flotación *Rougher*.**

<b>Corriente\Razón</b>	<b>O/Fe</b>	<b>O/Cu</b>
Alimentación mineral flotación en ambiente ácido	224,1	657,6
Alimentación mineral flotación en ambiente básico	96,3	451,4
Alimentación mineral más descarte flotación en ambiente básico	33,9	114,9

El mineral se encuentra ampliamente más oxidado en el caso de la alimentación en ambiente ácido, lo que es consistente con lo esperado para la operación. La alimentación menos oxidada es la de mineral más escoria, sin embargo, el ambiente oxidado no es despreciable.

### ***iii) Overflow y Underflow Hidrociclón***

De la Figura 61 se aprecia la aparición en el espectro del C1s tanto en el *overflow* como en el *underflow* de un *peak* en 284,6 eV asociado a la adsorción de especies hidrocarbonadas en minerales no oxidados; sin embargo, en el caso del *underflow*, aparece un nuevo *peak* en 286,9 eV atribuible a la adsorción de especies hidrocarbonadas en minerales oxidados (aislantes eléctricos) (Khmeleva et al., 2005), tales especies, parecen hacer referencia a colectores o reactivos adicionados en la etapa de molienda y flotación. Es decir, se aprecia un importante aporte de mineral oxidado asociado con especies hidrocarbonadas en el *underflow*, no así, en el *overflow*, donde el aporte de especies oxidadas es menor (no existe el *peak* en 286,9 eV).

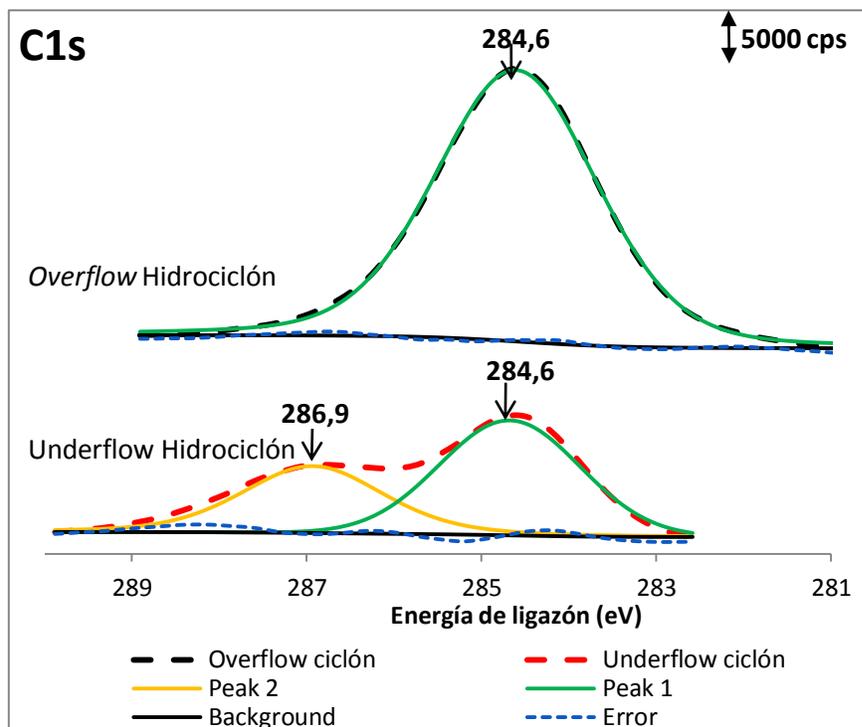


Figura 61: Ajuste de curvas de C1s comparativo de *overflow* y *underflow* Hidrociclón.

Para comparar el resultado encontrado por el ajuste de curvas con la normalidad de la operación llevada a cabo por un hidrociclón, es necesario recordar los fundamentos de este equipo y la razón de porqué se incluye dentro del circuito de la planta.

Como la oxidación de los minerales es principalmente de carácter superficial, es de esperar en virtud del diseño del circuito de flotación, que la alimentación a la remolienda sea rica en especies oxidadas, lo cual se cumple a partir de los resultados observados en el *underflow* del ciclón. Por otro lado, las especies que se encuentran menos liberadas (granulometría relativamente más gruesa) en su mayor parte corresponden a especies oxidadas superficialmente, debido a que la mayoría de las especies liberadas han sido recolectadas por medio de reactivos que tienen afinidad por los sulfuros, lo anterior provoca que el *underflow* contenga mayor cantidad de especies oxidadas y es consistente con los resultados que arroja el ajuste de curvas de C1s.

En la Figura 62 se aprecia el resultado del ajuste de curvas del O1s para el espectro del *overflow* y *underflow* del ciclón. Donde se observa que el punto asociado al *underflow* se encuentra más oxidado (desplazado hacia la izquierda en el espectro), lo que refuerza los resultados encontrados para el espectro del C1s y son consistentes con la normalidad de la operación. En cuanto a las posiciones de los *peaks*, los observados en 530,9 eV y 531 eV para el *overflow* y *underflow* respectivamente corresponden a carbonato de calcio, especie que aparece debido a la adición de cal en la molienda. Los *peaks* encontrados en 532,3 eV y 533,1eV para el *overflow* y *underflow*, corresponden a agua adsorbida superficialmente (Weisener y Gerson, 2000)

y dixantógeno (Deng et al., 2012), llama la atención la gran cantidad de agua adsorbida superficialmente en el *overflow*, es esta especie la principal responsable que el *overflow* contenga 3 veces más compuestos asociados a oxígeno que el *underflow*. El *peak* de 534,8 eV encontrado para el *underflow* no fue posible de atribuir a ningún compuesto.

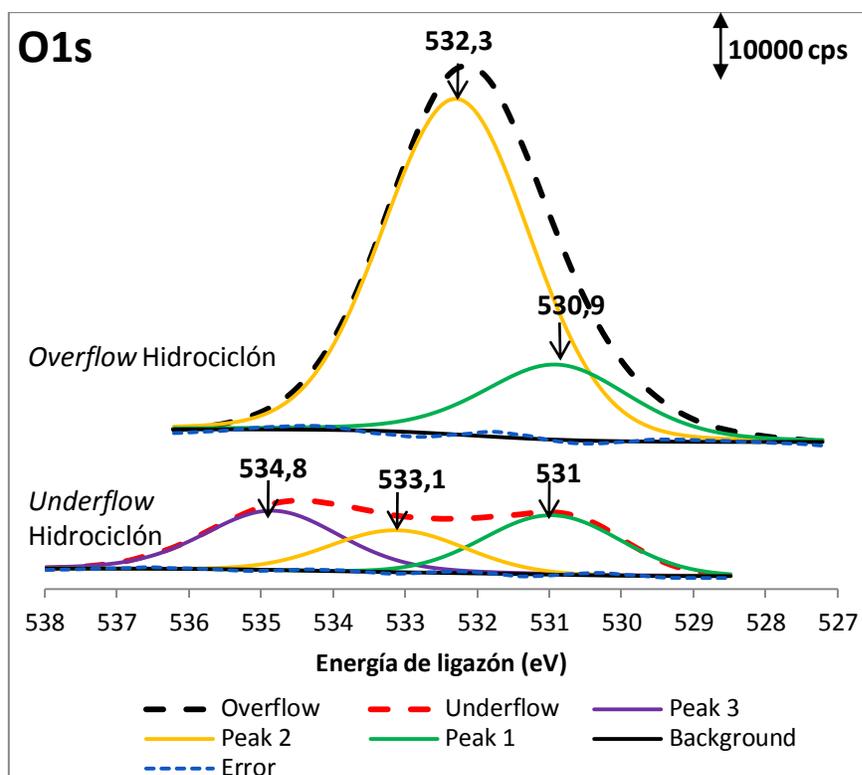


Figura 62: Ajuste de curvas de O1s comparativo de *overflow* y *underflow* Hidrociclón.

En cuanto al ajuste de curvas del  $Cu2p_{3/2}$ , de la Figura 63 se aprecia al igual que para el C1s y O1s, el corrimiento del *overflow* hacia posiciones más oxidadas en el *underflow*. En cuanto a los *peaks*, los encontrados 932,4 eV y 933,2 eV para el *overflow* y *underflow*, respectivamente, hacen referencia especies de Cu(I) (Wagner et al., 1979), mientras que los *peaks* en 933,7 eV y 934,9 eV son atribuibles a Cu (II) (Weisener y Gerson, 2000).

Tabla 36: Resultados de ajuste *Overflow* Hidrociclón.

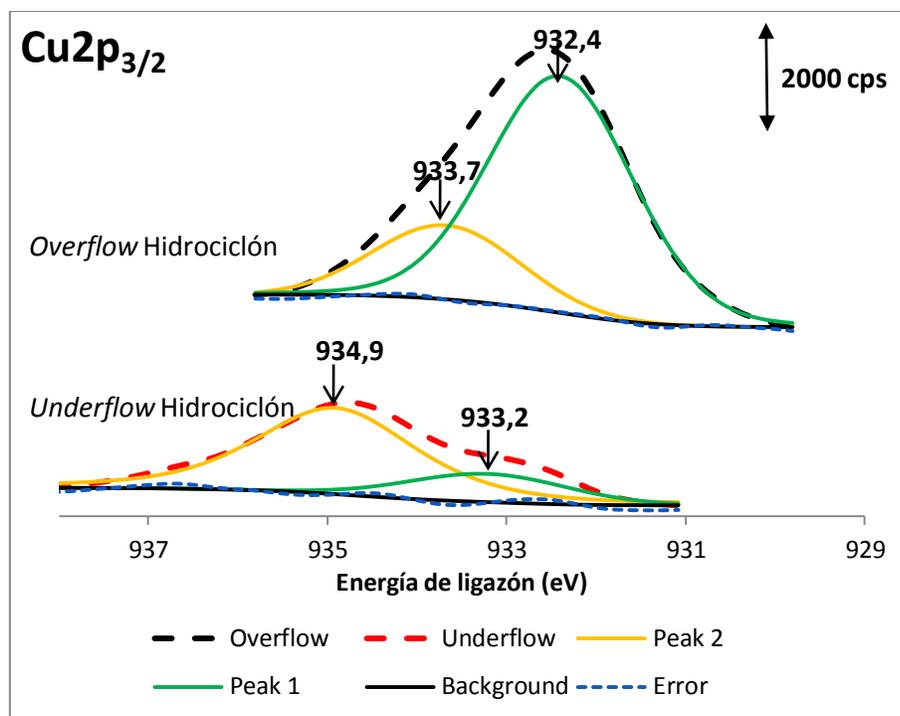
Overflow Hidrociclón										
Línea	C1S	O1S		Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>			S2p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	287,0	530,9	532,3	932,4	933,7	707,3	710,6	713,2	161,7	162,9
HW	2,2	2,4	2,4	1,9	1,9	3,0	3,0	3,0	1,8	1,8
Área	55710,4	32780,9	135336,7	9170,0	2736,3	4000,7	13442,0	7370,5	1656,9	1009,4
Sens Fact	0,2	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	271757,9	52033,2	214820,2	2132,5	636,3	1052,8	3537,4	1939,6	4733,9	2884,1
Área total	271757,9	266853,3		2768,9		6529,8			7618	

**Tabla 37:** Resultados de ajuste *Underflow* Hidrociclón Parte 1.

<i>Underflow</i> Hidrociclón							
Línea	C1S		O1S			Cu2p <sub>3/2</sub>	
<b>Peak pos</b>	284,4	286,7	531,0	533,1	534,8	933,2	934,9
<b>HW</b>	1,9	1,9	2,2	2,2	2,2	2,1	2,1
<b>Área</b>	18630,0	12398,0	21023,7	14851,9	22806,3	1152,7	4379,6
<b>Sens Fact</b>	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3
<b>Área</b>	90878,1	60478,2	33371,0	23574,5	36200,5	268,1	1018,5
<b>Área total</b>	151356,3		93146,0			1286,6	

**Tabla 38:** Resultados de ajuste *Underflow* Hidrociclón Parte 2

<i>Underflow</i> Hidrociclón					
Línea	Fe2p <sub>3/2</sub>			S2p <sub>3/2</sub>	
<b>Peak pos</b>	709,8	712,7	715,0	164,3	165,5
<b>HW</b>	2,6	2,6	2,6	1,9	1,9
<b>Área</b>	1787,0	3532,2	2690,4	686,0	228,9
<b>Sens Fact</b>	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
<b>Área</b>	470,3	929,5	708,0	1960,1	654,0
<b>Área total</b>	2107,8			2614,1	



**Figura 63:** Ajuste de curvas de Cu2p<sub>3/2</sub> comparativo de *overflow* y *underflow* Hidrociclón.

La razón atómica Cu(I)/Cu(II) en el *overflow* es de aproximadamente 3:1, mientras que esta razón en el *underflow* es de cerca de 1:4, ahora bien, las especies de

cobre que se encuentran es estado de oxidación de Cu(I), en virtud del análisis mineralógico<sup>15</sup>, hacen referencia a Calcopirita (Pearce et al., 2006), Calcosina (Cu<sub>2</sub>S), Bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>) Covelina (CuS) y Cu<sub>2</sub>O, mientras que las especies de Cu(II) están referidas a Cu(OH)<sub>2</sub> y CuO. En virtud de los resultados encontrados para el desplazamiento del espectro del *overflow* hacia posiciones oxidadas en el *underflow*, es de esperar que los compuestos de cobre estén asociados principalmente a oxihidróxidos mientras que los del *overflow* sean sulfuros, en especial calcopirita, que es la especie sulfurada de cobre más abundante en la mineralogía de la mina<sup>15</sup>, situación que concuerda con la normalidad de la operación metalúrgica donde las especies sulfuradas como calcopirita se van preferentemente por el *overflow*.

En lo respectivo al ajuste del Fe2p<sub>3/2</sub>, al igual que para C1s, O1s y Cu2p<sub>3/2</sub>, se observa el corrimiento del espectro del *overflow* hacia posiciones más reducidas en el *underflow*. Los *peaks* encontrados para el *overflow* en 707,3 eV; 710,6 eV y 713,2 eV corresponden a Fe<sup>2+</sup> asociado a la pirita (Peng et al., 2012), alguna especie del tipo Fe(III)-O/OH (Peng et al., 2012) y alguna del tipo Fe(II)-O o Fe(III)-O (Khmeleva et al., 2005), respectivamente. Se encontraron *peaks* en las posiciones de 709,8 eV; 712,7 eV y 715 eV, donde el primero es atribuible a Fe(II)-O, mientras que los otros dos están referidos a alguna especie de Fe(II)-O o Fe(III)-O (Peng et al., 2012), es importante notar el gran corrimiento químico experimentado por el *peak* de 715 eV debido al ambiente oxidado. El medioambiente oxidado es tal, que genera que la señal de hierro atribuible a calcopirita o bornita no aparezca debido al recubrimiento superficial de óxidos.

Para el caso del S2p<sub>3/2</sub>, de las Tabla 36, Tabla 37 y Tabla 38, se encontró en el *overflow* la presencia de dos *peaks* en 161,7 eV y 162,9 eV, el primero es característico de la generación de una fase superficial tipo calcopirita en la pirita, y es responsable de su activación (Laajalehto et al., 1999), mientras que el segundo hace referencia a algún xantato adsorbido o un polisulfuro (Wagner et al., 1979), mientras que los *peaks* encontrados para el *underflow* en 164,3 eV y 165,5 son atribuibles a un polisulfuro alto o bien dixantógeno (Wagner et al., 1979).

#### ***iv) Antes y después de remolienda***

De la Figura 64 se aprecia la aparición en el espectro del C1s tanto en la alimentación como en la descarga del molino de un *peak* en 284,6 eV asociado a la adsorción de especies hidrocarbonadas en minerales no oxidados; y de un *peak* en 286,9 eV y 286,3 eV respectivamente asociada a la adsorción de especies hidrocarbonadas (colectores, espumantes) en minerales oxidados (aislantes) (Khmeleva et al., 2005), se observa el cambio en la posición de este *peak* desde posiciones más oxidadas en la alimentación hacia posiciones más reducidas en la descarga.

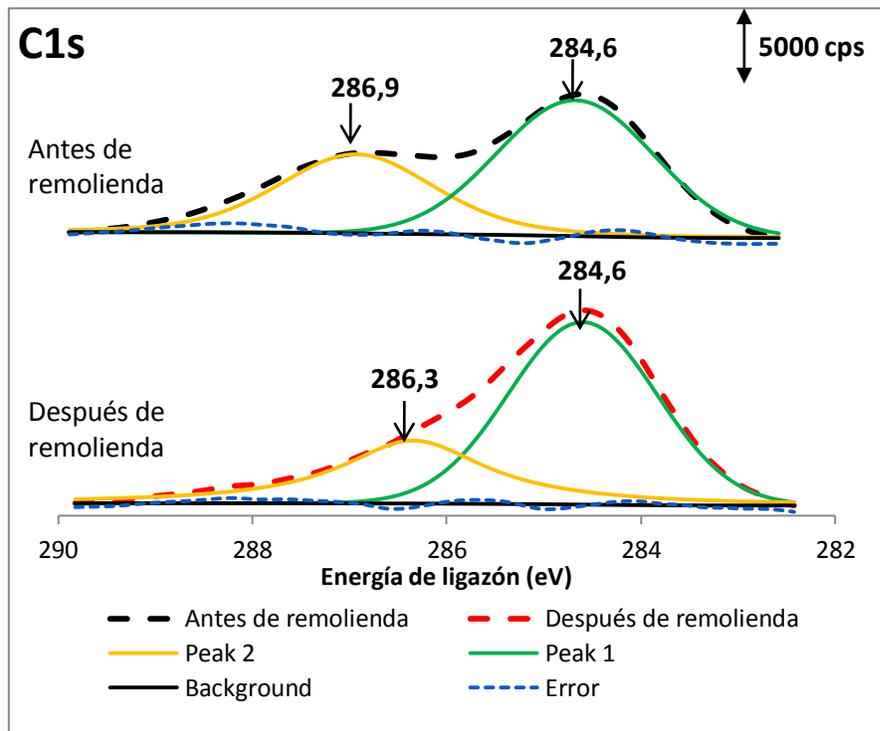


Figura 64: Ajuste de curvas de C1s comparativo de antes y después de remolienda

En efecto, la remolienda es un tipo de molienda que realiza en molinos verticales, en donde el consumo del oxígeno reduce el potencial generando un ambiente más reducido. En consecuencia, es de esperar que la descarga de la remolienda este más reducida.

En cuanto a la Figura 65 en el espectro del O1s se observa nuevamente el corrimiento del espectro de antes de la remolienda hacia posiciones más reducidas en la descarga del molino, validando lo anteriormente mencionado. De la Tabla 37 y Tabla 39 se infiere que las bandas de los *peaks* asociados a la alimentación al molino son más anchas (abarcán más área) que las de la descarga, lo cual puede ser interpretado como resultado de la limpieza superficial que ocurre en la operación, que remueve parcialmente los estados de oxidación múltiples del oxígeno y sus asociaciones en la superficie. Los *peaks* identificados para la descarga en 530,7 eV; 532,6 eV y 534,1 eV corresponden a  $\text{CaCO}_3$ , agua adsorbida superficialmente (Weisener y Gerson, 2000) y el tercer componente no pudo ser identificado. La presencia de carbonatos se debe a la adición de cal en etapas anteriores del circuito y su efecto en la superficie radica en la reducción de la eficacia de posteriores etapas de flotación.

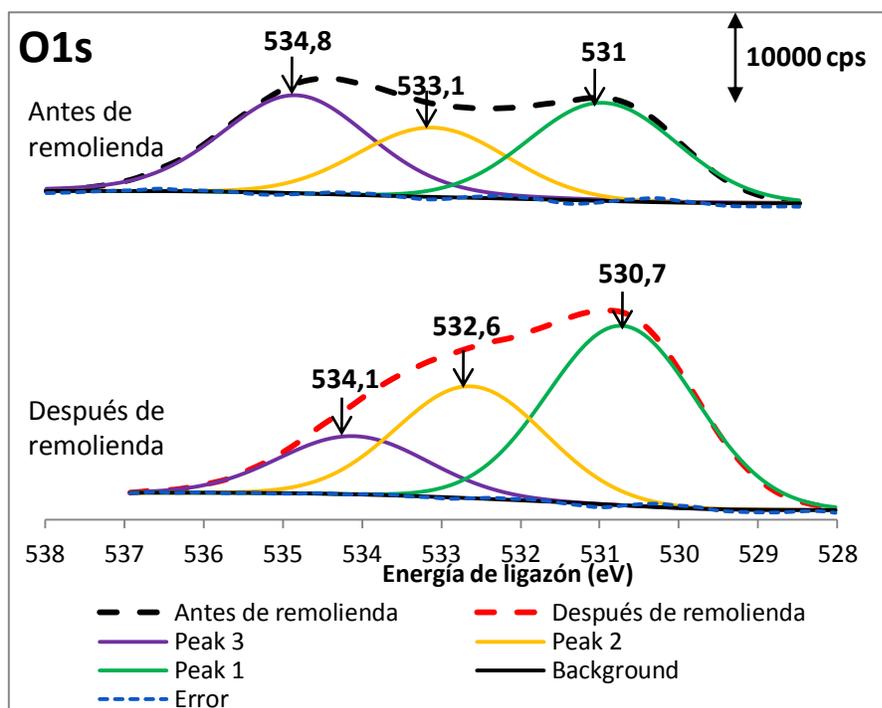


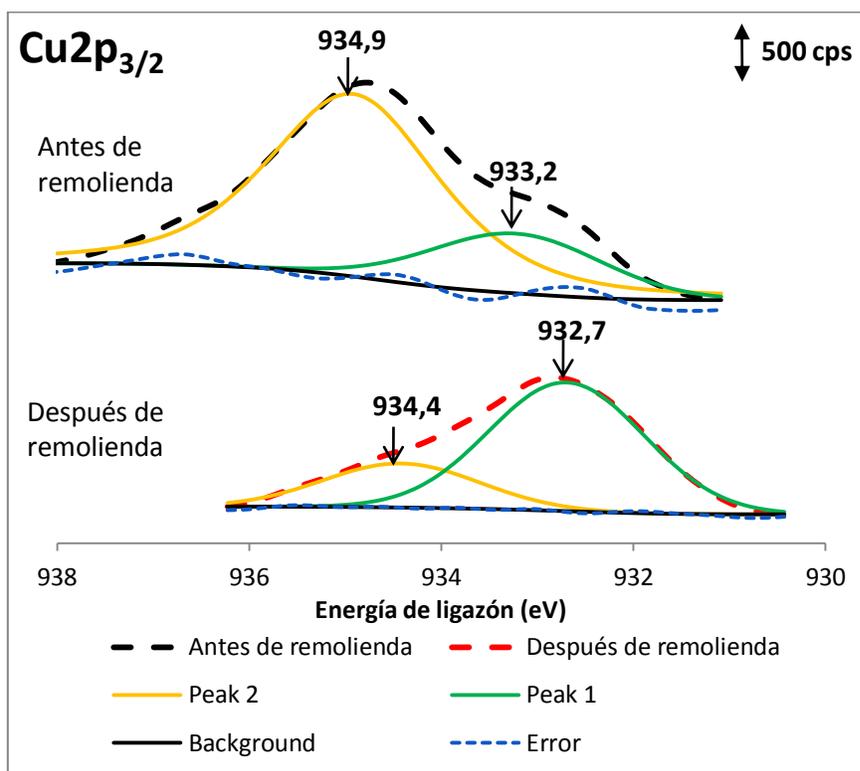
Figura 65: Ajuste de curvas de O1s comparativo de antes y después de remolienda

Tabla 39: Resultados de ajuste descarga molino

Descarga molino									
Línea	C1s		O1s			Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	284,2	285,9	530,7	532,6	534,1	932,7	934,4	711,8	714,7
HW	1,8	1,8	2,2	2,2	2,2	1,9	1,9	3,9	3,9
Área	23722,6	12085,9	38483,0	23989,3	12478,6	2247,6	769,1	3101,3	1336,0
Sens Fact	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8
Área	115720,0	58955,6	61084,1	38078,2	19807,3	522,7	178,9	816,1	351,6
Área total	174675,6		118969,6			701,6		1167,7	

De la Figura 66 se aprecia que para el espectro del Cu2p<sub>3/2</sub> ocurre el mismo fenómeno que para el C1s y O1s, esto es, el corrimiento del espectro de la alimentación del molino hacia posiciones más reducidas en la descarga. Los *peaks* encontrados en 932,7 eV y 934,4 eV son atribuibles a Cu(I) y Cu (II) (Peng et al., 2012), respectivamente. De las Tabla 37 y Tabla 39 se obtiene la razón atómica Cu(I)/Cu(II) previa y posterior a la remolienda, donde en la alimentación esta fue de 1:4 y en la descarga fue de 3:1, como se mencionó en la sección anterior, los compuestos asociados a Cu(I), en virtud de la mineralogía<sup>15</sup>, son de preferencia tipo calcopirita, calcosina, bornita y Cu<sub>2</sub>O, mientras que los asociados a Cu(II) son preferentemente Cu(OH)<sub>2</sub>, CuO, etc. De esta forma, lo que el resultado indica es que el efecto de la remolienda es limpiar la superficie de los compuestos asociados a Cu(II) del tipo hidroxidados, para generar “nuevas” superficies en donde el componente predominante

es Cu(I), tal limpieza no es total, pues quedan componentes de Cu(II) en la descarga del molino.



**Figura 66:** Ajuste de curvas de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  comparativo de antes y después de remolienda

En el caso del espectro del  $\text{Fe}2p_{3/2}$ , de las Tabla 38 y Tabla 39 se infiere nuevamente el corrimiento del espectro de la alimentación del molino hacia posiciones más reducidas en la descarga. Los *peaks* encontrados en 711,8 eV y 714,7 eV son atribuidos a alguna especie del tipo  $\text{Fe(II)-O}$  o  $\text{Fe(III)-O}$  (Peng et al., 2012) y se deben a la oxidación de especies de calcopirita y bornita.

La señal de  $\text{S}2p_{3/2}$  no pudo ser apreciada claramente en el caso de la descarga del molino, y la leve señal emitida constituía ruido.

### **b) Evaluación de activación de pirita**

La activación de pirita pudo ser evaluada siguiendo la posición de los *peaks* del espectro del  $\text{Fe}2p_{3/2}$  y  $\text{S}2p_{3/2}$  a lo largo de la planta.

En el caso de la alimentación a la flotación en ambiente ácido, en el espectro  $\text{Fe}2p_{3/2}$  no se observó ningún *peak*  $\text{Fe}^{2+}$  asociado a la pirita (Tabla 31) situación que cambia en el concentrado donde se encontró un *peak* en la posición de 706,6 eV (Figura 67); atribuible a  $\text{Fe}^{2+}$  asociado a la pirita en la superficie del concentrado, la pirita pudo haber llegado a este por dos alternativas. La primera corresponde a flotación verdadera, que consiste en la formación de un complejo partícula burbuja por hidrofobicidad natural de la pirita, o bien, la activación por adsorción superficial de iones

específicos que conceden a la pirita la facultad de poder flotar. La segunda consiste en arrastre, donde la pirita ha sido transportada al concentrado por arrastre hidráulico, bordes de plateau, movimiento de onda, etc.

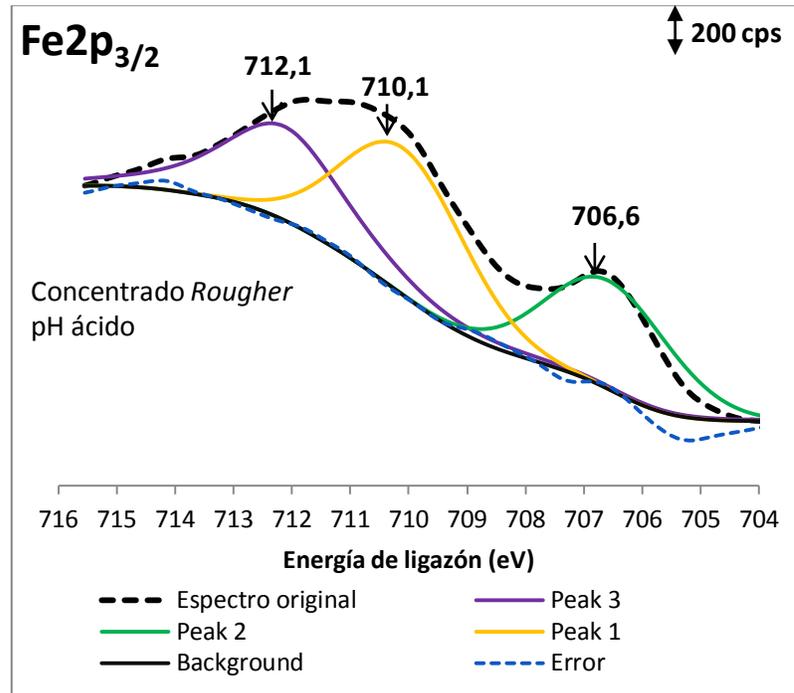


Figura 67: Ajuste de curvas de Fe2p<sub>3/2</sub> concentrado *Rougher* en ambiente ácido

Para verificar una posible activación en el caso de la flotación en ambiente ácido, se debe analizar los *peaks* asociados al S2p<sub>3/2</sub>, donde en el concentrado (Figura 68) se observa la aparición de un *peak* en 161,5 eV; este *peak* es característico de estados superficiales de la pirita, pero no de pirita activada (Laajalehto et al., 1999), ya que en ese caso el *peak* debiese estar la cercanía de 161,6 eV.

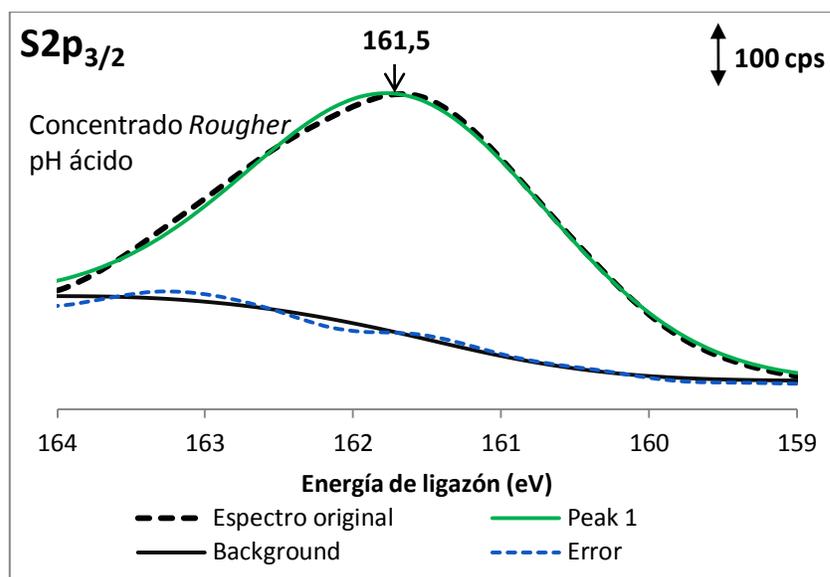


Figura 68: Ajuste de curvas de S2p<sub>3/2</sub> concentrado *Rougher* en ambiente ácido

Se concluye por tanto, que la pirita no llegó al concentrado vía activación, sino que posiblemente vía flotación verdadera por hidrofobicidad natural y/o arrastre. Tal afirmación es coherente con lo revisado en la literatura (Véase 4.3.2 Caso: activación de pirita) donde en distintos estudios (Finkelstein, 1997; Leppinen, 1990) realizados a nivel de laboratorio se comprobó que a pH ácido la flotabilidad de la pirita es alta y su activación es casi nula.

Avanzando en el circuito se observa nuevamente la presencia de un *peak* de  $Fe^{2+}$  asociado a la pirita en el caso del espectro del *overflow* del hidrociclón en la posición de 707,3 eV (Figura 69), esta pirita ha sido recuperada en la etapa de flotación en ambiente ácido y bajo ese pH no fue recuperada por activación, lo cual llevaría a pensar que tampoco se encuentra activada en este caso, sin embargo, previo a la clasificación en el hidrociclón, las corrientes de concentrado en ambiente ácido y en ambiente básico fueron mezcladas, cambiando el medioambiente en el que se encuentran los minerales, de tal forma que varían las condiciones de pH y de especies disueltas, es más, las condiciones que favorecen la activación en virtud de la literatura estudiada (Chandra y Gerson, 2009; Finkelstein, 1997; Leppinen, 1990) son los valores de pH básicos y la presencia de iones que activan la pirita como lo son el Fe(II) y Cu(II), por lo que al mezclar ambas corrientes el pH aumenta y la especiación acuosa<sup>5</sup> presenta iones que activan a la pirita, abriendo la chance a una posible activación.

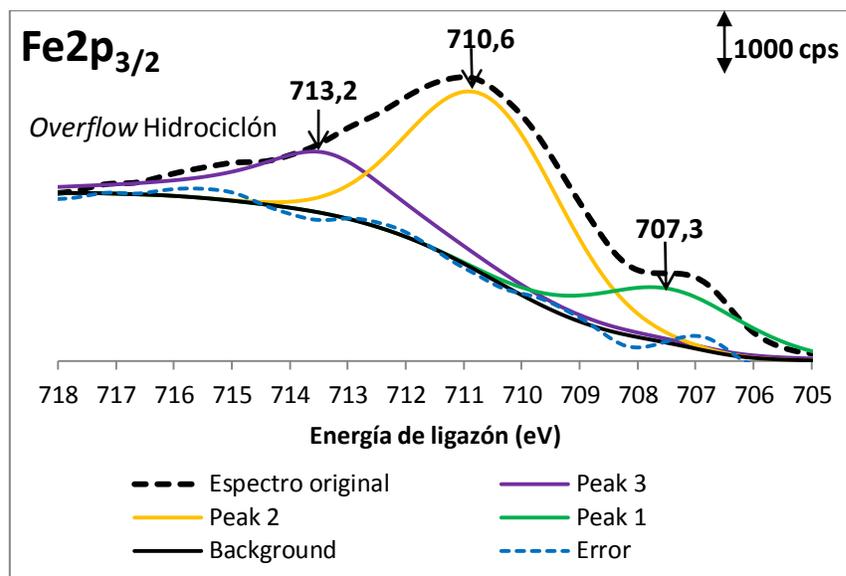
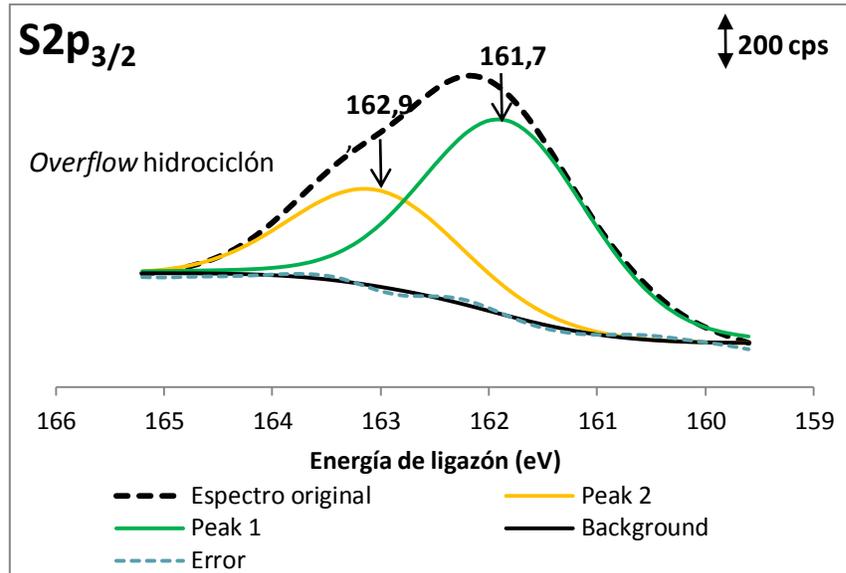


Figura 69: Ajuste de curvas de Fe<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> Overflow hidrociclón

En efecto, se corroboró la posible activación con las posiciones del espectro S<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (Figura 70) del *overflow* del hidrociclón, encontrando un *peak* en 161,7 eV, muy próximo al *peak* descrito como característico de la pirita activada por Laajalehto et al. (1999), aunque este *peak* también puede corresponder a un compuesto del tipo Cu-S que no presenta especies hidroxiladas superficiales, por lo tanto la posibilidad de

activación existe, sin embargo, el estudio no puede concluir con plena certeza si la activación es total.



**Figura 70:** Ajuste de curvas de S2p<sub>3/2</sub> *Overflow hidrociclón*

# 7 Conclusiones

La hidrofobización del bloque de pirita se observó principalmente para valores de pH mayores o iguales a 7 y en condiciones de saturación de  $\text{Cu(OH)}_2$  por sobre las de sobresaturación. A valores de pH ácido se constató la influencia de la especiación acuosa sobre la activación, ya que en soluciones que solo contenían  $\text{Cu(II)}$ , el bloque de pirita no se hidrofobizó, pero al agregar otros iones como en el caso del agua de proceso simulada, si mostró una leve hidrofobización. A valores de pH básico, la especiación produce la hidrofiliación del electrodo, debido a la presencia de  $\text{Ca(II)}$  que promueve la desactivación de la pirita.

El mecanismo bajo el cual se produce la activación de pirita por iones  $\text{Cu(II)}$  en presencia de colectores del tipo xantatos, está gobernado por la reducción de los iones  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(I)}$  en la solución o bien en la superficie de la pirita. El  $\text{Cu(I)}$  se asocia en la superficie de la pirita con el azufre disponible en ella, para formar un nuevo complejo activado  $\text{Cu(I)-S}$ , con energías de ligazón muy cercanas al seno de la pirita.

El efecto del pH sobre la activación de pirita, es que a medida que el pH se vuelve más alcalino, se produce un aumento en la formación de  $\text{Cu(I)}$  a partir de  $\text{Cu(II)}$  y se favorece la formación de los complejos  $\text{Cu(I)-S}$  y/o Metal-colector .

El efecto de la sobresaturación de  $\text{Cu(OH)}_2$  sobre la activación, fue constatada debido a una disminución en la adsorción del colector en la pirita, al sobresaturar la solución con  $\text{Cu(OH)}_2$ . Sin embargo, se constató un aumento en la formación del complejo  $\text{Cu(I)-S}$  por medio de la técnica XPS. De esta forma, el aumento en la formación de la nueva fase no asegura la hidrofobicidad del bloque de pirita para el caso analizado.

El efecto del tipo de agua sobre la activación fue analizado a dos condiciones de pH. A valores de pH ácido, al comparar con la referencia, no se percibió un aumento del complejo activado y/o metal-colector. Sin embargo, al acondicionar el bloque de pirita en agua de proceso simulada, se observó la formación de la nueva especie debido a la hidrofobicidad natural de la pirita o bien al efecto de otro ion que activa a la misma. Se apreciaron diferencias en las especies superficiales de la pirita al acondicionarla con agua de proceso simulada y agua de proceso, estas se deben a cambios en la concentración de los iones disueltos en cada una de ellas.

El efecto del tipo de agua también fue analizado a valores de pH alcalinos, donde se observó una disminución en la formación del complejo metal-colector y/o  $\text{Cu(I)-S}$  y una señal casi indistinguible de pirita en el espectro  $\text{Fe}2p_{3/2}$  al agregar iones distintos al  $\text{Cu(II)}$  en solución. El comportamiento anterior se vio en mayor grado para el agua de proceso que para el agua de proceso simulada.

A fin de validar la técnica XPS, se comparó las conclusiones concernientes a las operaciones unitarias arrojadas por la técnica con la normalidad de la operación metalúrgica.

Para la operación unitaria de flotación *Rougher*, se encontró que el concentrado se encontraba en un estado más reducido, debido a la adsorción del colector; lo anterior va de acuerdo con la normalidad de la operación. Para el hidrociclón se halló que las especies más oxidadas se van preferentemente por el *underflow*; al analizar curvas de liberación por tamaño, se halló que tal comportamiento era esperable de tal equipo. Por último, los resultados vía XPS revelaron que en la remolienda, se produce la limpieza de la superficie que prepara el proceso para la etapa final de flotación *Cleaner*.

La evaluación de la posible activación de pirita en la planta, concluyó que tal suceso puede ocurrir en etapas entre la flotación *Rougher* y la flotación *Cleaner*, donde la concentración de cobre disuelto y el pH de la solución, permiten encontrar *peaks* relacionados a la posible activación de pirita, particularmente, en el *overflow* del hidrociclón.

Finalmente, es importante mencionar que aunque se trataron de aminorar, pueden existir diferencias en las condiciones de los experimentos y de la planta con las condiciones del espectrómetro, que pueden causar un sesgo en el estudio, sin embargo, de existir tal fenómeno, es válido para todas las condiciones analizadas, de tal forma que si es posible apreciar diferencias entre cada análisis llevado a cabo a partir de los espectros, las diferencias no provienen del cambio de condiciones entre el espectrómetro y el lugar del experimento (ya que éste es fijo para todos), sino de las condiciones in situ.

## 8 Recomendaciones

Para efectos del trabajo a nivel de laboratorio, se recomienda para próximos trabajos ser riguroso en la preparación de las muestras para el espectrómetro, ya que pequeñas variaciones en tal procedimiento, pueden alterar los resultados. Junto con lo anterior, se debe minimizar el contacto de la muestra con la atmósfera, una vez que ésta ha sido sometida a algún tipo de tratamiento.

Para trabajos futuros se recomienda realizar cada uno de los tratamientos del electrodo de pirita en solución sin la adición del colector, esto permitirá comparar e identificar el efecto del colector sobre el producto de activación y esclarecer si el aumento en el *peak* de pirita corresponde a metal-colector, o bien, a un aumento en el producto de activación Cu(I)-S.

Además de lo anterior, se sugiere buscar algún método que permita cuantificar la cantidad de Cu(II) que se reduce a Cu(I), de forma de efectuar una comparación cuantitativa del efecto de las variables sobre el mecanismo de activación.

De forma de esclarecer cuales son los iones que se adsorben de forma preferente en la superficie de la pirita cuando esta es contactada con soluciones de agua de proceso, se sugiere la realización de mediciones de zeta potencial en las mismas condiciones del proceso de activación.

En cuanto a la evaluación de la activación en planta, se estima que resulta conveniente no mezclar las corrientes de origen ácido y básico, ya que las de origen ácido, poseen una gran cantidad de cobre disuelto que induce la activación del mineral una vez que ambas corrientes son mezcladas. El mejor caso por tanto sería realizar la flotación *Cleaner* en celdas distintas. Sin embargo, de no ser el caso, se recomienda acondicionar las muestras durante un cierto tiempo, de forma que el impacto en el cambio del pH no sea brusco.

## 9 Bibliografía

Bennett, D., Crnkovic, I. 2012. Recent Process Developments at the Phu Kham Copper-Gold Concentrator, Laos. En: 11º Mill Operators' conference 2012 (Hobart).

Bessiere, J., Housni, A.E., Predali, J.J. Dielectric study of activation and deactivation of malachite by sulfide ions. *International Journal of Mineral Processing*, 1991, 33, 165-183.

Birkholz, M. Principles of X-ray Diffraction. In *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH, 2006, p. 1,2.

Boulton, A., Fornasiero, D., Ralston, J. *International Journal of Mineral Processing*. 70, 2003, 205-219.

Brenet, J. *Introduction a L'Electrochimie de l'équilibre etdu non équilibre*. edited by MASON. Edtion ed., 1980.

Brought, C.P., Bradshaw, D.J., Becker, M. A comparison of the flotation behaviour and the effect of copper activation on three types from Merensky reef at Northam. *Minerals Engineering*, 2010, 23, 846-854.

Bushell, C.G., Krauss, C.J., Brown, G. *CIM Bull*, 1952, 55.

Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis, C. Introduction to EDS [en línea]. <<http://micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf>>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Ceram. Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS/DSIMS Analysis) [en línea]. <<http://www.ceram.com/testing-analysis/techniques/secondary-ion-mass-spectrometry-sims/>>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Ceram. Fourier Transform Infrared Analysis (FTIR) [en línea]. <<http://www.ceram.com/testing-analysis/techniques/fourier-transform-infrared-analysis-ftir/>>. [consulta: 9 de Enero 2014].

Ceram. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) [en línea]. <<http://www.ceram.com/testing-analysis/techniques/time-of-flight-secondary-ion-mass-spectrometry-tofsims>>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Ceram. X-Ray Diffraction (XRD Analysis) [en línea]. <<http://www.ceram.com/testing-analysis/techniques/x-ray-diffraction-xrd/>>. [consulta: 8 de Enero 2014].

Ceram. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS Analysis) [en línea]. <<http://www.ceram.com/testing-analysis/techniques/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>>. [consulta: 22 de Enero 2014].

Chandra, A.P., Gerson, A.R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 145, 97-110.

Chen, J., Li, Y., Chen, Y. Cu-S flotation separation via the combination of sodium humate and lime in a low pH medium. *Minerals Engineering*, 2011, 24, 58-63.

Deng, M., Karpuzov, D., Liu, Q., Xu, Z. Cryo-XPS study of xanthate adsorption on pyrite. *Surface and Interface Analysis*, 2012.

Dutrow, B.L., Clark, C.M. X-ray Powder Diffraction (XRD) [en línea]. <[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)>. [consulta: 8 de Enero 2014].

Ekmekci, Z., Demirel, H. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 52, 31-48.

Evans Analytical Group, I. Auger Electron Spectroscopy (AES, Auger) Analysis [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/auger-electron-spectroscopy.html>>. [consulta: 22 de Enero 2014].

Evans Analytical Group, I. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS Analysis [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/energy-dispersive-x-ray-spectroscopy.html>>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Evans Analytical Group, I. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR Analysis [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/fourier-transform-infrared-spectroscopy.html>>. [consulta: 9 de Enero 2014].

Evans Analytical Group, I. Scanning Electron Microscopy, SEM Analysis [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/scanning-electron-microscopy.html>>. [consulta: 22 de Enero 2014].

Evans Analytical Group, I. Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS Analysis [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/secondary-ion-mass-spectrometry.html>>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Evans Analytical Group, I. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS Analysis [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/time-of-flight-secondary-ion-mass-spectrometry.html>>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Evans Analytical Group, I. X-ray Diffraction (XRD) Analysis [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/x-ray-diffraction.html>>. [consulta: 8 de Enero 2014].

Evans Analytical Group, I. X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (XPS / ESCA) [en línea]. <<http://www.eag.com/mc/x-ray-photoelectron-spectroscopy.html>>.

Feng, Q.-m., Lu, Y.-p. Influence of copper ions and calcium ions on adsorption of CMC on chlorite. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013, 23, 237-242.

Finkelstein, N.P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review. International Journal of Mineral Processing, 1997, 52, 81-120.

Fornasiero, D., Ralston, J. Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper activated sphalerite. International Journal of Mineral Processing, 2006, 78, 231-237.

Fuerstenau, M.C. *Froth Flotation a century of innovation*. edited by C.S.F.M. LITTLETON, METALLURGY, AND EXPLORATION. Edtion ed., 2007.

Gaudin, A.M. *Flotation : A.M. Gaudin memorial volume*. edited by M. AMERICAN INSTITUTE OF MINING, AND PETROLEUM ENGINEERS. Edition ed., 1976.

Generalić, E. Solubility product constants [en línea]. <<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html>>. [consulta: 6 de Agosto 2013].

Goodge, J. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) [en línea]. <[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/eds.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html)>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Harris, C., Rimmer, H. Study of a two-phase model of the flotation process. *Trans Inst Min Metall C*, 1966, 75, 153-162.

He, S., Fornasiero, D., Skinner, W. Correlation between copper activated pyrite flotation and surface species: Effect of pulp oxidation potential. *Minerals Engineering*, 2005, 18, 1208-1213.

Hicyilmaz, C., Altun, N.E., Ekmekci, Z., Gokagac, G. Quantifying hydrophobicity of pyrite after copper activation and DTPI addition under electrochemically controlled conditions. *Minerals Engineering*, 2004, 17, 879-890.

Imaizumi, T., Inoue, T. 1963. Kinetic consideration of froth flotation. En: 7th Int. Mineral Processing Congress (Cannes).

Karpuzov, D. 2013. Introduction to surface spectroscopies. En: Practical Surface Analysis Workshop (Alberta Centre for Surface Engineering and Science (ACSES), University of Alberta

Khmeleva, T.N., Georgiew, T.V., Jasieniak, M., Skinner, W.M., et al. XPS and ToF-SIMS study of a chalcopyrite-pyrite-sphalerite mixture treated with xanthate and sodium bisulphite. *Surface and Interface Analysis*, 2005, 37, 699-709.

Kirjavainen, V.M. Application of a Probability Model for the Entrainment of Hydrophilic Particles in Froth Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 27, 64-74.

Kirjavainen, V.M. Review and analysis of factors controlling the mechanical flotation of gangue minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 1996, 46, 21-34.

Konopacka, Z., Drzymala, J. Types of particles recovery-water recovery entrainment plots useful in flotation research. *Adsorption*, 2010, 16(4-5), 313-320.

Laajalehto, K., Leppinen, J.O., Kartio, I., Laiho, T. XPS and FTIR study of the influence of electrode potential on activation of pyrite by copper or lead. *Colloids and Surfaces*, 1999, 154, 193-199.

Leja, J. *Surface Chemistry of froth flotation*. Edition ed., 2004.

Leppinen, J.O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 1990, (30), 245-263.

Leppinen, J.O., Laajalehto, K., Kartio, I., Suoninen, E. FTIR and XPS Studies of surface chemistry of pyrite in flotation. *Int. Miner. Process. Congr XIXth, Soc. Min. Metal. Explor.*, Littleton, 1995, 3, 35-38.

Li, Y., Chen, J., Kang, D., Guo, J. Depression of pyrite in alkaline medium and its subsequent activation by copper. *Minerals Engineering*, 2012, 26, 64-69.

Malysiak, V., O'Connor, C.T., Ralston, J., Gerson, A.R., et al. Pentlandite-feldespar interaction and its effect on separation by flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 66, 89-106.

Malysiak, V., Shackleton, N.J., O'Connor, C.T. An investigation into the floatability of a pentlandite-pyroxene system. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74, 251-262.

Mendiratta, N.K. *Kinetic Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption*. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, 2000.

Miller, J.D., Kappes, R., Simmons, G.L., Levier, K.M. Pyrite activation in amyl xanthate flotation with nitrogen. *Minerals Engineering*, 2006, 19, 659-665.

Mogk, D.W. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) [en línea].

<[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/ToF\\_SIMS.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/ToF_SIMS.html)>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Montes-Atenas, G. ROLE OF COMPOSITION AND STRUCTURE SURFACE LAYER OF IRON IN DECOMPOSITION OF DIFFERENTLY MOLECULAR STRUCTURED AZO-DYES. KINETICS AND REACTION PATHWAYS. l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004.

Mueller, P., Vervoort, J. Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS) [en línea]. <[http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SIMS.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SIMS.html)>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Nguyen, A.V. *Colloidal Science of Flotation*. edited by M. DEKKER. Edtion ed., 2004.

Nix, R. Secondary Ion Mass Spectrometry [en línea]. <[http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5\\_5.htm](http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_5.htm)>. [consulta: 7 de Enero 2014].

O'Connor, C.T., Malysiak, V., Shackleton, N.J. The interaction of xanthates and amines with pyroxene activated by copper and nickel. *Minerals Engineering*, 2006, 19, 799-806.

Pearce, C.I., Pattrick, R.A.D., Vaughan, D.J., Henderson, C.M.B., et al. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d9 and d10 characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18), 4635-4642.

Pecina, E.T., Uribe-Salas, A., Nava-Alonso, F. Effect of dissolved oxygen and galvanic contact on the floatability of galena and pyrite with Aerophine 3418A. *Minerals Engineering*, 2003, 16, 359-267.

Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F., Finch, J.A. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems. *Minerals Engineering*, 2006, 19, 172-179.

Peng, Y., Wang, B., Gerson, A. The effect of electrochemical potential on the activation of pyrite by copper and lead ions during grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 102-103, 141-149.

Physical Electronics, I. TOF-SIMS, What is TOF-SIMS? [en línea]. <<http://www.phy.com/surface-analysis-techniques/tof-sims.html>>. [consulta: 7 de Enero 2014].

Schweitzer, J. Scanning Electron Microscope [en línea]. <<http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>>. [consulta: 22 de Enero 2014].

Shackleton, N.J., Malysiak, V., O'Connor, C.T. The use of amine complexes un managing inadvertent activation of pyroxene in a pentlandite-pyroxene flotation system. *Minerals Engineering*, 2003, 16, 849-856.

Sui, C., Finch, J.A., Xu, Z. Effect of diethylenetriamine on xanthate interaction with Pb-contaminated pyrite. *Minerals Engineering*, 1998, 11(7), 639-649.

Thermo Nicolet, C. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry [en línea]. <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>>. [consulta: 9 de Enero 2014].

Voigt, S., Szargan, R., Suoninen, E. Interaction of Copper (II) Ions with Pyrite and its Influence on Ethyl Xanthate Adsorption. *Surface and Interface Analysis*, 1994, 21, 526-536.

Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., et al. *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Edtion ed.: Perkin-Elmer Corporation, 1979.

Weisener, C., Gerson, A. An investigation of the Cu(II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS. *Minerals Engineering*, 2000, 13(13), 1329-1340.

Wills, B.A. *Mineral Processing Technology*. Edtion ed.: Elsevier Science & Technology, 2006.

Wong, G., Lascelles, D., Finch, J.A. Quantifying accidental activation. Part II. Cu activation of pyrite. *Minerals Engineering*, 2002, 15, 573-576.

Zhang, Q., Xu, Z., Bozkurt, V., Finch, J.A. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 52, 187-201.

# 10 Anexos

## 10.1 Anexo 1: Cálculos de concentraciones de saturación

Se realizó el cálculo de las concentraciones de saturación a partir del valor de la constante de solubilidad. En efecto:

- Para pH 7: Suponiendo que el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se disuelve en  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ , se obtiene la siguiente relación:

$$K_{ps_{\text{Cu}(\text{OH})_2}} = 4,8 \cdot 10^{-20} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (18)$$

La relación entre el pH y la concentración de  $\text{OH}^-$  viene dado por las siguientes relaciones:

$$pOH = -\log[\text{OH}^-] \quad (19)$$

$$pH + pOH = 14 \quad (20)$$

Al reemplazar el valor de pH 7 en la Ecuación 20, y luego en la Ecuación 19 se obtiene el valor para la concentración de  $\text{OH}^-$ .

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Reemplazando en la Ecuación 18:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-20}}{(10^{-7})^2} = 4,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Luego la masa de Cu en g/l se obtiene de la siguiente forma:

$$\text{masa Cu} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot PM \text{ Cu} = 3,05 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

Y en consecuencia la masa de sulfato de cobre pentahidrato es:

$$\text{masa CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} = \text{masa Cu} \cdot \frac{PM \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}{PM \text{ Cu}} = 1,198 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

- Para pH 9: Se ocupa el mismo procedimiento que para pH 7; pero esta vez se reemplaza el valor del pH respectivo.

## 10.2 Anexo 2: Cálculo de errores de dilución

Se realizaron una serie de diluciones con el fin de llegar a las concentraciones deseadas. Al realizar tal procedimiento, se utilizó una serie de implementos de laboratorio que tienen un error asociado (Tabla 40), generando que la muestra final, también posea una desviación.

**Tabla 40:** Errores asociados a implementos utilizados

Implemento	Error ( $\pm$ )	Unidad
Balanza	0,0002	g
Matraz de aforo 1 l	0,0003	l
Matraz de aforo 500 ml	0,0002	l
Pipeta graduada 1 ml	0,00006	l
Pipeta graduada 50 ml	0,00005	l

La propagación de errores se calcula a partir de las siguientes ecuaciones:

- Suma:  $c = a + b$

$$c = \langle c \rangle \pm \Delta c = (\langle a \rangle + \langle b \rangle) \pm \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (21)$$

- Multiplicación:  $c = a \cdot b$

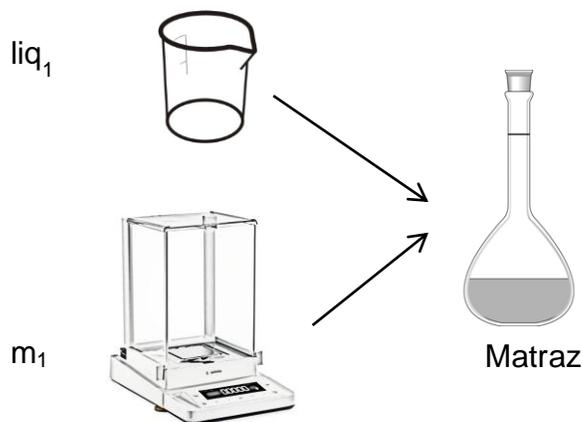
$$c = \langle c \rangle \pm \Delta c = (\langle a \rangle \cdot \langle b \rangle) \pm (\langle a \rangle \cdot \langle b \rangle) \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{\langle a \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{\langle b \rangle}\right)^2} \quad (22)$$

- División:  $c = a/b$

$$c = \langle c \rangle \pm \Delta c = \frac{\langle a \rangle}{\langle b \rangle} \pm \frac{\langle a \rangle}{\langle b \rangle} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{\langle a \rangle}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{\langle b \rangle}\right)^2} \quad (23)$$

El cálculo de los errores de cada solución se adjunta a continuación:

- Solución 1: En la Figura 71 se aprecia un esquema del procedimiento utilizado y en la Tabla 41 el valor de las variables utilizadas.



**Figura 71:** Esquema de procedimiento utilizado en la solución 1

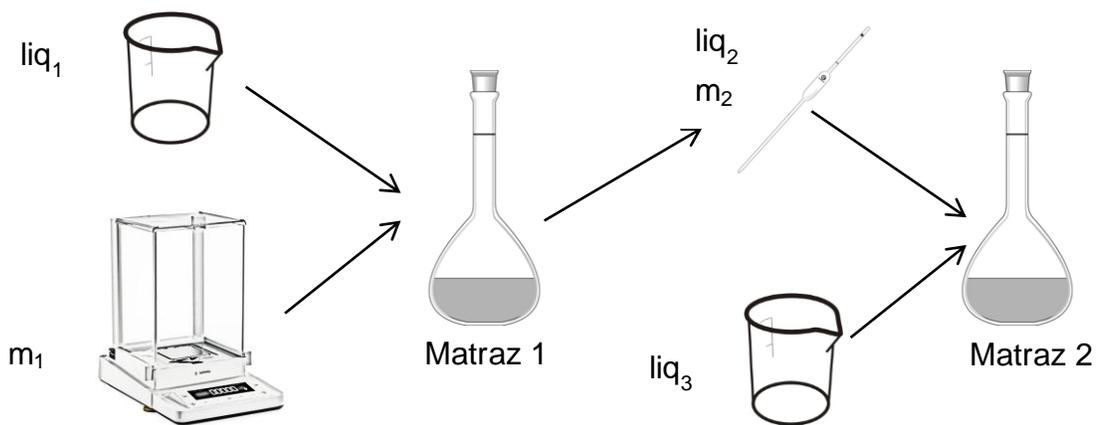
**Tabla 41:** Valores utilizados en solución 1

Variable	Valor	Unidad
$m_1$	306	g
$liq_1$	1	l

El error fue calculado utilizando la Ecuación 23.

$$\begin{aligned}
 [\text{Solución 1}] &= \frac{m_1 \pm \Delta m_1}{liq_1 \pm \Delta liq_1} = \frac{m_1}{liq_1} \pm \frac{m_1}{liq_1} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_1}{liq_1}\right)^2} \\
 &= \frac{306 \text{ g}}{1 \text{ l}} \pm \frac{306 \text{ g}}{1 \text{ l}} \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0002 \text{ g}}{306 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{0,0003 \text{ l}}{1 \text{ l}}\right)^2} = 306 \frac{\text{g}}{\text{l}} \pm 0,09 \frac{\text{g}}{\text{l}}
 \end{aligned}$$

- Solución 2: En la Figura 72 se aprecia un esquema del procedimiento utilizado y en la Tabla 42 el valor de las variables utilizadas.



**Figura 72:** Esquema de procedimiento utilizado en la solución 2

**Tabla 42:** Valores utilizados en solución 2

Variable	Valor	Unidad
$m_1$	1,1986	g
$liq_1$	1	l
$liq_2$	0,001	l
$liq_3$	0,999	l

El error fue calculado utilizando la Ecuación 21, Ecuación 22 y Ecuación 23.

$$\begin{aligned}
 [\text{matraz}_1] &= \frac{m_1 \pm \Delta m_1}{liq_1 \pm \Delta liq_1} = \frac{m_1}{liq_1} \pm \frac{m_1}{liq_1} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_1}{liq_1}\right)^2} \\
 &= \frac{1,1986 \text{ g}}{1 \text{ l}} \pm \frac{1,1986 \text{ g}}{1 \text{ l}} \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0002 \text{ g}}{1,1986 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{0,0003 \text{ l}}{1 \text{ l}}\right)^2} \\
 &= 1,1986 \frac{\text{g}}{\text{l}} \pm 4,1146 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{l}}
 \end{aligned}$$

Siguiendo con la dilución:

$$\begin{aligned}
 m_2 &= ([\text{matraz}_1] \pm \Delta[\text{matraz}_1]) \cdot (liq_2 \pm \Delta liq_2) \\
 &= [\text{matraz}_1] \cdot liq_2 \pm [\text{matraz}_1] \cdot liq_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta[\text{matraz}_1]}{[\text{matraz}_1]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_2}{liq_2}\right)^2} \\
 &= 1,1986 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,001 \text{ l} \pm 1,1986 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,001 \text{ l} \cdot \sqrt{\left(\frac{4,1146 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{1,1986 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ l}}{0,001 \text{ l}}\right)^2} \\
 &= 1,1986 \cdot 10^{-3} \text{ g} \pm 7,1917 \cdot 10^{-5} \text{ g}
 \end{aligned}$$

Considerando:

$$\begin{aligned}
 liq_{\text{mat}2} &= (liq_2 \pm \Delta liq_2) + (liq_3 \pm \Delta liq_3) = (liq_2 + liq_3) \pm \sqrt{(\Delta liq_2)^2 + (\Delta liq_3)^2} \\
 &= 1 \text{ l} \pm 3,0594 \cdot 10^{-4} \text{ l}
 \end{aligned}$$

Concluyendo:

$$\begin{aligned}
 [\text{Solución}2] &= \frac{m_2 \pm \Delta m_2}{liq_{\text{mat}2} \pm \Delta liq_{\text{mat}2}} = \frac{m_2}{liq_{\text{mat}2}} \pm \frac{m_2}{liq_{\text{mat}2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_2}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_{\text{mat}2}}{liq_{\text{mat}2}}\right)^2} \\
 &= \frac{1,1986 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ l}} \pm \frac{1,1986 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ l}} \cdot \sqrt{\left(\frac{7,1917 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{1,1986 \cdot 10^{-3} \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{3,0594 \cdot 10^{-4} \text{ l}}{1 \text{ l}}\right)^2} \\
 &= 1,1986 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{l}} \pm 7,1918 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{l}}
 \end{aligned}$$

- Solución 3: En la Figura 73 se aprecia un esquema del procedimiento utilizado y en la Tabla 43 el valor de las variables utilizadas.

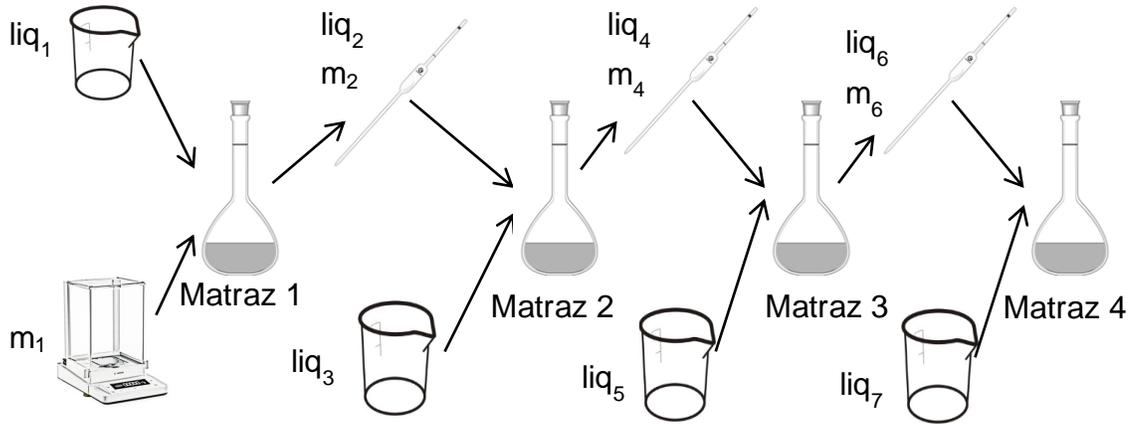


Figura 73: Esquema de procedimiento utilizado en la solución 3

Tabla 43: Valores utilizados en solución 3

Variable	Valor	Unidad
$m_1$	1,1986	g
$liq_1$	1	l
$liq_2$	0,001	l
$liq_3$	0,999	l
$liq_4$	0,001	l
$liq_5$	0,999	l
$liq_6$	0,05	l
$liq_7$	0,45	l

El error fue calculado utilizando la Ecuación 21, Ecuación 22 y Ecuación 23.

$$\begin{aligned}
 [matraz_1] &= \frac{m_1 \pm \Delta m_1}{liq_1 \pm \Delta liq_1} = \frac{m_1}{liq_1} \pm \frac{m_1}{liq_1} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_1}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_1}{liq_1}\right)^2} \\
 &= \frac{1,1986 \text{ g}}{1 \text{ l}} \pm \frac{1,1986 \text{ g}}{1 \text{ l}} \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0002 \text{ g}}{1,1986 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{0,0003 \text{ l}}{1 \text{ l}}\right)^2} \\
 &= 1,1986 \frac{\text{g}}{\text{l}} \pm 4,1146 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}}{\text{l}}
 \end{aligned}$$

Siguiendo con la dilución:

$$\begin{aligned}
 m_2 &= ([matraz_1] \pm \Delta[matraz_1]) \cdot (liq_2 \pm \Delta liq_2) \\
 &= [matraz_1] \cdot liq_2 \pm [matraz_1] \cdot liq_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta[matraz_1]}{[matraz_1]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_2}{liq_2}\right)^2} \\
 &= 1,1986 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,001 \text{ l} \pm 1,1986 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,001 \text{ l} \cdot \sqrt{\left(\frac{4,1146 \cdot 10^{-4} \text{ g}}{1,1986 \text{ g}}\right)^2 + \left(\frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ l}}{0,001 \text{ l}}\right)^2} \\
 &= 1,1986 \cdot 10^{-3} \text{ g} \pm 7,1917 \cdot 10^{-5} \text{ g}
 \end{aligned}$$

Considerando que:

$$\begin{aligned} liq_{mat2} &= (liq_2 \pm \Delta liq_2) + (liq_3 \pm \Delta liq_3) = (liq_2 + liq_3) \pm \sqrt{(\Delta liq_2)^2 + (\Delta liq_3)^2} \\ &= 1l \pm 3,0594 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

La concentración y error del matraz 2 viene dado por:

$$\begin{aligned} [matraz2] &= \frac{m_2 \pm \Delta m_2}{liq_{mat2} \pm \Delta liq_{mat2}} = \frac{m_2}{liq_{mat2}} \pm \frac{m_2}{liq_{mat2}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_2}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_{mat2}}{liq_{mat2}}\right)^2} \\ &= \frac{1,1986 \cdot 10^{-3} g}{1 l} \pm \frac{1,1986 \cdot 10^{-3} g}{1 l} \cdot \sqrt{\left(\frac{7,1917 \cdot 10^{-5} g}{1,1986 \cdot 10^{-3} g}\right)^2 + \left(\frac{3,0594 \cdot 10^{-4} l}{1 l}\right)^2} \\ &= 1,1986 \cdot 10^{-3} \frac{g}{l} \pm 7,1918 \cdot 10^{-5} \frac{g}{l} \end{aligned}$$

Nuevamente diluyendo:

$$\begin{aligned} m_4 &= ([matraz2] \pm \Delta [matraz2]) \cdot (liq_4 \pm \Delta liq_4) \\ &= [matraz2] \cdot liq_4 \pm [matraz2] \cdot liq_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta [matraz2]}{[matraz2]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_4}{liq_4}\right)^2} \\ &= 1,1986 \cdot 10^{-3} \frac{g}{l} \cdot 0,001 l \pm 1,1986 \cdot 10^{-3} \frac{g}{l} \cdot 0,001 l \\ &\quad \cdot \sqrt{\left(\frac{7,1918 \cdot 10^{-5} g}{1,1986 \cdot 10^{-3} g}\right)^2 + \left(\frac{6 \cdot 10^{-5} l}{0,001 l}\right)^2} = 1,1986 \cdot 10^{-6} g \pm 1,017 \cdot 10^{-7} g \end{aligned}$$

Considerando que:

$$\begin{aligned} liq_{mat3} &= (liq_4 \pm \Delta liq_4) + (liq_5 \pm \Delta liq_5) = (liq_4 + liq_5) \pm \sqrt{(\Delta liq_4)^2 + (\Delta liq_5)^2} \\ &= 1l \pm 3,0594 \cdot 10^{-4} l \end{aligned}$$

La concentración y error del matraz 3 viene dado por:

$$\begin{aligned} [matraz3] &= \frac{m_4 \pm \Delta m_4}{liq_{mat3} \pm \Delta liq_{mat3}} = \frac{m_4}{liq_{mat3}} \pm \frac{m_4}{liq_{mat3}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_4}{m_4}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_{mat3}}{liq_{mat3}}\right)^2} \\ &= \frac{1,1986 \cdot 10^{-6} g}{1 l} \pm \frac{1,1986 \cdot 10^{-6} g}{1 l} \cdot \sqrt{\left(\frac{1,017 \cdot 10^{-7} g}{1,1986 \cdot 10^{-6} g}\right)^2 + \left(\frac{3,0594 \cdot 10^{-4} l}{1 l}\right)^2} \\ &= 1,1986 \cdot 10^{-6} \frac{g}{l} \pm 1,017 \cdot 10^{-7} \frac{g}{l} \end{aligned}$$

Se diluye por última vez:

$$\begin{aligned}
m_6 &= ([matraz_3] \pm \Delta[matraz_3]) \cdot (liq_6 \pm \Delta liq_6) \\
&= [matraz_3] \cdot liq_6 \pm [matraz_3] \cdot liq_6 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta[matraz_3]}{[matraz_3]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_6}{liq_6}\right)^2} \\
&= 1,1986 \cdot 10^{-6} \frac{g}{l} \cdot 0,05 l \pm 1,1986 \cdot 10^{-6} \frac{g}{l} \cdot 0,05 l \\
&\quad \cdot \sqrt{\left(\frac{1,017 \cdot 10^{-7} g}{1,1986 \cdot 10^{-6} g}\right)^2 + \left(\frac{5 \cdot 10^{-5} l}{0,05 l}\right)^2} = 5,993 \cdot 10^{-8} g \pm 5,0857 \cdot 10^{-9} g
\end{aligned}$$

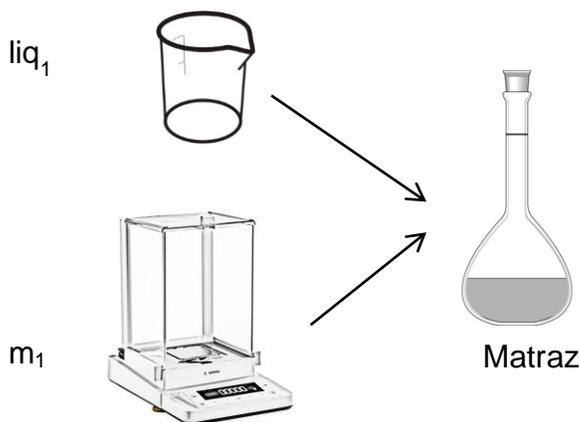
Considerando que:

$$\begin{aligned}
liq_{mat4} &= (liq_6 \pm \Delta liq_6) + (liq_7 \pm \Delta liq_7) = (liq_6 + liq_7) \pm \sqrt{(\Delta liq_6)^2 + (\Delta liq_7)^2} \\
&= 0,5 l \pm 2,062 \cdot 10^{-4} l
\end{aligned}$$

Finalmente, la concentración y error de la solución 3 viene dado por:

$$\begin{aligned}
[\text{Solución 3}] &= \frac{m_6 \pm \Delta m_6}{liq_{mat4} \pm \Delta liq_{mat4}} = \frac{m_6}{liq_{mat4}} \pm \frac{m_6}{liq_{mat4}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta m_6}{m_6}\right)^2 + \left(\frac{\Delta liq_{mat4}}{liq_{mat4}}\right)^2} \\
&= \frac{5,993 \cdot 10^{-8} g}{0,5 l} \pm \frac{5,993 \cdot 10^{-8} g}{0,5 l} \cdot \sqrt{\left(\frac{5,0857 \cdot 10^{-9} g}{5,993 \cdot 10^{-8} g}\right)^2 + \left(\frac{2,062 \cdot 10^{-4} l}{0,5 l}\right)^2} \\
&= 1,1986 \cdot 10^{-7} \frac{g}{l} \pm 1,0176 \cdot 10^{-8} \frac{g}{l}
\end{aligned}$$

- Solución 4, 5, 6 y 7: En la Figura 74 se aprecia un esquema del procedimiento utilizado y en la Tabla 44 el valor de las variables utilizadas.



**Figura 74:** Esquema de procedimiento utilizado en la solución 4

**Tabla 44:** Valores utilizados en solución 4

Variable	Valor	Unidad
$m_1(S4)$	0,5153	g
$m_1(S5)$	0,5148	g
$m_1(S6)$	0,5144	g

$m_1(S7)$	0,5147	g
$liq_1$	1	l

El procedimiento utilizado para encontrar el error, fue el mismo al desarrollado para la solución 1. Los errores encontrados, correspondieron a:

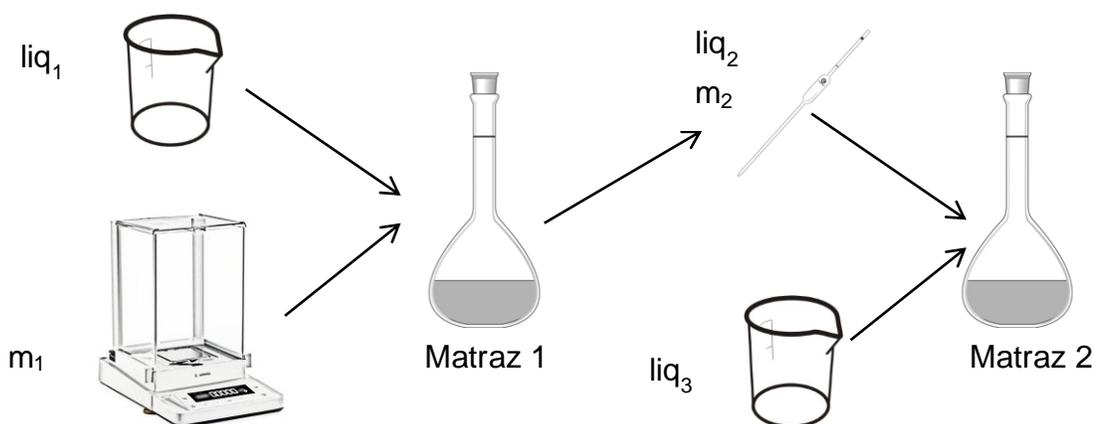
$$[Solución 4] = 0,5153 \frac{g}{l} \pm 2,5278 \cdot 10^{-4} \frac{g}{l}$$

$$[Solución 5] = 0,5148 \frac{g}{l} \pm 2,5269 \cdot 10^{-4} \frac{g}{l}$$

$$[Solución 6] = 0,5144 \frac{g}{l} \pm 2,5262 \cdot 10^{-4} \frac{g}{l}$$

$$[Solución 7] = 0,5147 \frac{g}{l} \pm 2,5267 \cdot 10^{-4} \frac{g}{l}$$

- Solución 8: En la Figura 75 se aprecia un esquema del procedimiento utilizado y en la Tabla 45 el valor de las variables utilizadas.



**Figura 75:** Esquema de procedimiento utilizado en la solución 8

**Tabla 45:** Valores utilizados en solución 8

Variable	Valor	Unidad
$m_1$	0,0157	g
$liq_1$	1	l
$liq_2$	0,001	l
$liq_3$	0,999	l

El procedimiento utilizado para encontrar el error, fue el mismo al desarrollado para la solución 2. El error encontrado correspondió a:

$$[\text{Solución 8}] = 1,57 \cdot 10^{-5} \frac{g}{l} \pm 9,6302 \cdot 10^{-7} \frac{g}{l}$$

### 10.3 Anexo 3: Análisis químico de agua de planta

En la siguiente tabla se detalla los componentes de las distintas aguas de planta.

**Tabla 46:** Especiación de elementos presentes en aguas de planta

<b>Elemento</b>	<b>[ ] mg/l Alimentación Rougher en Amb alcalino</b>	<b>[ ] mg/l Alimentación Rougher en Amb ácido</b>
Aluminio	0,51	47,7
Antimonio	<0,01	<0,01
Arsénico	<0,01	<0,01
Bario	<0,01	<0,01
Berilio	<0,01	<0,01
Bismuto	<0,01	<0,01
Boro	0,29	0,1
Cadmio	<0,01	<0,01
Calcio	676	559
Cobalto	<0,01	<0,01
Cobre	0,01	131
Cromo	<0,01	<0,01
Estaño	<0,01	<0,01
Estroncio	2,94	7,66
Fósforo	<0,2	<0,2
Hierro	0,04	235
Lantano	<0,1	<0,1
Litio	<0,01	<0,01
Magnesio	4,93	173
Manganeso	0,01	40,7
Mercurio	<0,01	<0,01
Molibdeno	2,06	<0,01
Níquel	<0,01	0,24
Plata	<0,01	<0,01
Plomo	<0,01	0,06
Potasio	139	116
Selenio	<0,01	<0,01
Sílice	1,22	84,5
Silicio	0,57	39,5
Sodio	186	46,9
Talio	<0,01	<0,01
Titanio	<0,01	<0,01
Vanadio	<0,01	<0,01
Zinc	<0,01	14,1

## 10.4 Anexo 4: Mediciones de oxígeno disuelto en circuito de flotación

Se realizó un set de mediciones de la concentración de oxígeno disuelto en las distintas corrientes del circuito de una planta de flotación chilena. Para ello, de distintos puntos (Figura 30) de la planta se obtuvieron muestras por medio de un cortador, introduciendo un sensor de oxígeno disuelto al interior de éste para conocer la concentración de interés. En la Tabla 47 se resumen los resultados obtenidos.

**Tabla 47:** Concentraciones de oxígeno disuelto en distintos puntos de planta de flotación chilena

Corriente	[ ] de Oxígeno disuelto (ppm)
Alimentación Flotación mineral en ambiente alcalino	6,4
Alimentación Flotación mineral en ambiente alcalino + descarte	7,0
Concentrado mineral en ambiente alcalino	6,5
Concentrado mineral en ambiente alcalino + descarte	5,8
Concentrado mineral en ambiente ácido	7,3
<i>Overflow</i> Hidrociclón	6,9
<i>Underflow</i> Hidrociclón	7,9
Descarga Remolienda	3,3

Para la realización del experimento se debió escoger alguno de los valores listados anteriormente, teniendo en consideración que la activación se puede dar en cualquier parte del circuito, y por tanto, es importante tomar la condición crítica que favorezca la activación. Teniendo en cuenta que en la literatura estudiada se ha reportado que uno de los efectos de la activación es la reducción de Cu(II) a Cu(I), se escogió aquella concentración de oxígeno disuelto que favorezca la reacción de reducción, seleccionando la concentración de oxígeno disuelto en 3,3 ppm, como la concentración crítica.

## 10.5 Anexo 5: Resultados ajuste espectros referidos a fundamentos de la activación de pirita

En las siguientes tablas se resumen los resultados del ajuste de curvas de cada uno de los espectros realizados para estudiar los fundamentos de la activación de pirita.

a) Referencia Primer barrido:

**Tabla 48:** Resultado de ajuste de curvas de referencia (pirita sin tratamiento) primer barrido

Referencia primer barrido												
Línea	C1S			O1S			Fe2p <sub>3/2</sub>				S2p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	284,7	286,5	288,4	530,8	532,2	535,2	707,3	709,0	710,4	711,9	162,2	163,6
HW	1,8	1,8	1,8	2,8	2,8	2,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6
Área	19676,0	3749,7	2819,8	6174,9	25164,4	9739,7	56002,9	12421,5	5918,1	5323,4	23487,6	19517,4
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	95980,6	18291,0	13754,9	9801,4	39943,4	15459,9	14737,6	3268,8	1557,4	1400,9	67107,3	55763,9
Área total	128026,5			65204,8			20964,7				122871,2	

b) Referencia Segundo barrido:

**Tabla 49:** Resultado de ajuste de curvas de referencia (pirita sin tratamiento) segundo barrido

Referencia											
Línea	C1S			O1S		Fe2p <sub>3/2</sub>			S2p <sub>3/2</sub>		
Peak pos	284,1	286,1	287,8	530,7	531,9	707,1	709,5	711,2	162,0	163,367	168,108
HW	1,9	1,9	1,9	2,4	2,4	1,7	1,7	1,7	1,5	1,5	1,5
Área	18086,2	2969,2	2104,5	5268,2	25539,8	15072,5	4151,5	6226,7	8000,9	5789,5	825,6
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4	0,4
Área	88225,2	14484,0	10265,8	8362,2	40539,4	3966,5	1092,5	1638,6	22859,9	16541,3	2358,9
Área total	112974,9			48901,6		6697,6			41760,1		

c) Solución 1:

**Tabla 50:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 1

Solución 1												
Línea	C1S			O1S		Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>		S2p <sub>3/2</sub>		
Peak pos	284,6	286,2	288,2	530,9	532,5	932,6	934,6	707,3	709,0	162,2	163,5	168,8
HW	1,8	1,8	1,8	2,5	2,5	1,8	1,8	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6
Área	9761,1	2917,9	1654,0	4191,6	15217,0	16308,2	2960,8	16689,8	3201,9	8319,7	6180,9	298,2
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	0,4	0,4	0,4
Área	47615,0	14233,6	8068,2	6653,4	24154,0	3792,6	688,6	4392,1	842,6	23770,5	17659,7	852,1
Área total	69916,7			30807,4		4481,2		5234,7		42282,3		

d) Solución 2:

**Tabla 51:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 2

Solución 2													
Línea	C1S			O1S		Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>				S2p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	284,5	286,2	2888,0	530,9	531,9	932,5	934,7	707,2	709,0	710,4	711,8	162,1	163,4
HW	1,8	1,8	1,8	2,5	2,5	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6
Área	25390,8	7184,3	5223,9	13086,2	54932,8	29449,8	4826,8	38158,1	6214,6	10421,4	6388,6	21011,1	14607,7
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	123857,3	35045,4	25482,2	20771,8	87194,9	6848,8	1122,5	10041,6	1635,4	2742,5	1681,2	60031,6	41736,2
Área total	184385,0			107966,7		7971,3		16100,7				101767,9	

e) Solución 3:

**Tabla 52:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 3

Solución 3													
Línea	C1S			O1S		Cu <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>		Fe <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>				S <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	284,3	286,0	288,0	530,4	531,8	932,7	934,8	707,2	709,4	710,9	712,3	162,1	163,4
HW	1,8	1,8	1,8	2,5	2,5	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7
Área	26481,3	4874,3	2792,4	11717,2	55674,9	27958,9	3938,6	28401,5	7445,7	15508,1	9219,7	17919,7	12202,5
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	129176,9	23777,2	13621,7	18598,8	88372,9	6502,1	915,9	7474,1	1959,4	4081,1	2426,2	51199,2	34864,3
Área total	166575,8			106971,7		7418,0		15940,8				86063,6	

f) Solución 4:

**Tabla 53:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 4

Solución 4													
Línea	C1S			O1S		Cu <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>		Fe <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>				S <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	283,9	285,6	287,6	531,1	532,6	932,6	934,5	707,2	708,9	710,3	162,1	163,5	
HW	1,8	1,8	1,8	2,5	2,5	1,7	1,7	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Área	9367,6	2908,6	1202,0	4930,9	14578,4	15539,4	2829,4	25351,4	5811,1	2606,2	12846,5	9535,0	
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4	
Área	45695,4	14188,3	5863,6	7826,9	23140,3	3613,8	658,0	6671,4	1529,2	685,8	36704,4	27242,9	
Área total	65747,3			30967,2		4271,8		8886,5				63947,3	

g) Solución 5:

**Tabla 54:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 5

Solución 5													
Línea	C1S			O1S		Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>				S2p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	284,3	286,0	287,9	530,5	532,0	932,7	934,7	707,3	709,1	710,6	712,0	162,1	163,5
HW	1,8	1,8	1,8	2,5	2,5	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6
Área	29286,3	4107,5	2117,1	8989,8	39043,1	23354,7	3734,3	41478,1	8399,2	8153,4	6384,9	21547,4	14629,0
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	142860,1	20036,6	10327,4	14269,5	61973,1	5431,3	868,4	10915,3	2210,3	2145,6	1680,2	61563,9	41797,1
Área total	173224,1			76242,6		6299,8		16951,5				103361,0	

h) Solución 6:

**Tabla 55:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 6

Solución 6													
Línea	C1S			O1S		Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>				S2p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	284,2	286,0	288,0	530,6	532,0	932,8	934,8	707,4	709,2	710,7	712,1	162,2	163,5
HW	1,8	1,8	1,8	2,5	2,5	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6
Área	19624,1	3678,2	1691,5	8220,4	43465,6	43178,9	7281,6	40123,1	6497,8	7780,9	6829,8	22435,1	14559,8
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	95727,3	17942,3	8251,1	13048,3	68993,1	10041,6	1693,4	10558,7	1709,9	2047,6	1797,3	64100,3	41599,4
Área total	121920,7			82041,3		11735,0		16113,6				105699,7	

i) Solución 7:

**Tabla 56:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 7

Solución 7													
Línea	C1S			O1S			Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>			S2p <sub>3/2</sub>	
Peak pos	284,2	286,4	288,4	530,6	532,2	535,0	932,7	934,6	707,3	709,1	710,9	162,1	163,5
HW	1,8	1,8	1,8	2,7	2,7	2,7	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6
Área	16020,1	3728,8	2602,1	4373,2	27881,3	6610,2	53942,8	9197,9	42511,4	8653,2	5017,1	21087,3	14949,5
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	78146,8	18189,3	12693,2	6941,6	44256,1	10492,4	12544,8	2139,1	11187,2	2277,2	1320,3	60249,5	42712,9
Área total	109029,3			61690,0			14683,9		14784,7			102962,4	

j) Solución 8:

**Tabla 57:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 8

Solución 8														
Línea	C1S			O1S			Cu2p <sub>3/2</sub>		Fe2p <sub>3/2</sub>			S2p <sub>3/2</sub>		
Peak pos	284,8	286,4	288,3	530,6	532,2	534,8	932,7	934,6	707,2	709,1	710,7	712,2	162,0	163,4
HW	1,8	1,8	1,8	2,7	2,7	2,7	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6
Área	16960,0	3340,5	1609,0	17330,7	26055,5	6303,7	9807,3	948,4	34185,4	6955,1	6490,9	6388,7	16350,1	11750,5
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4
Área	82731,5	16295,0	7848,7	27509,1	41357,9	10005,9	2280,8	220,6	8996,1	1830,3	1708,1	1681,2	46714,5	33572,8
Área total	106875,3			78872,8			2501,3		14215,8			80287,2		

k) Solución 9:

**Tabla 58:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 9

Solución 9																
Línea	C1S			O1S			Cu <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>		Fe <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>					S <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>		
Peak pos	284,7	286,6	288,3	530,8	532,0	535,1	932,8	935,0	707,3	709,4	710,8	712,2	714,0	162,1	163,4	168,7
HW	1,9	1,9	1,9	2,6	2,6	2,6	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6
Área	22694,8	6026,7	5012,0	15736,3	91429,1	39001,6	8003,3	2847,3	22716,0	11925,9	15394,7	10223,2	9632,5	14266,1	12176,5	3541,4
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4	0,4
Área	110706,3	29398,3	24448,7	24978,3	145125,6	61907,3	1861,2	662,2	5977,9	3138,4	4051,2	2690,3	2534,9	40760,3	34789,9	10118,3
Área total	164553,3			232011,2			2523,4		18392,7					85668,5		

i) Solución 10:

**Tabla 59:** Resultado de ajuste de curvas de pirita tratada durante 20 minutos en solución 10

Solución 10																
Línea	C1S			O1S			Cu <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>		Fe <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>					S <sub>2</sub> p <sub>3/2</sub>		
Peak pos	288,3	286,2	288,2	530,5	532,3	533,9	932,9	934,7	707,3	709,7	711,0	712,7	161,9	163,278	168,9	
HW	1,9	1,9	1,9	2,3	2,3	2,3	2,1	2,1	1,8	1,8	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	
Área	21505,5	7422,1	2407,0	24461,0	46690,3	27010,4	5434,1	1058,4	3713,0	6469,0	15146,4	7765,7	3932,774	3367,021	1381,4	
Sens Fact	0,2	0,2	0,2	0,6	0,6	0,6	4,3	4,3	3,8	3,8	3,8	3,8	0,4	0,4	0,4	
Área	104905,0	36205,2	11741,5	38827,0	74111,6	42873,7	1263,7	246,1	977,1	1702,4	3985,9	2043,6	11236,5	9620,1	3946,8	
Área total	152851,7			155812,3			1509,9		8709,0					24803,3		

## 10.6 Anexo 6: Análisis mineralógico de la planta

En la siguiente sección se detallan las composiciones mineralógicas de cada una de las corrientes relevantes al presente estudio.

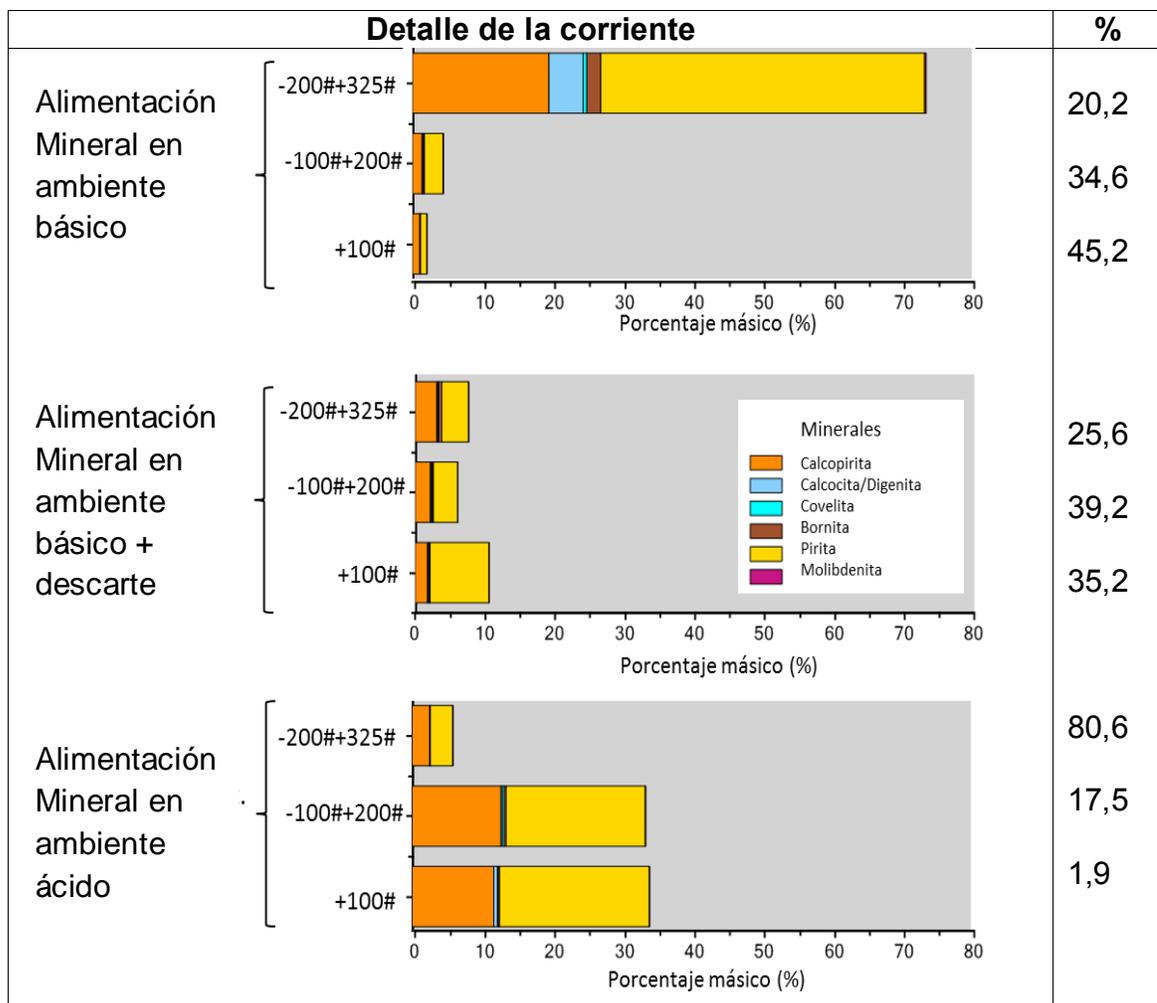


Figura 76: Análisis mineralógico de alimentación a flotación y porcentaje máscico de cada fracción

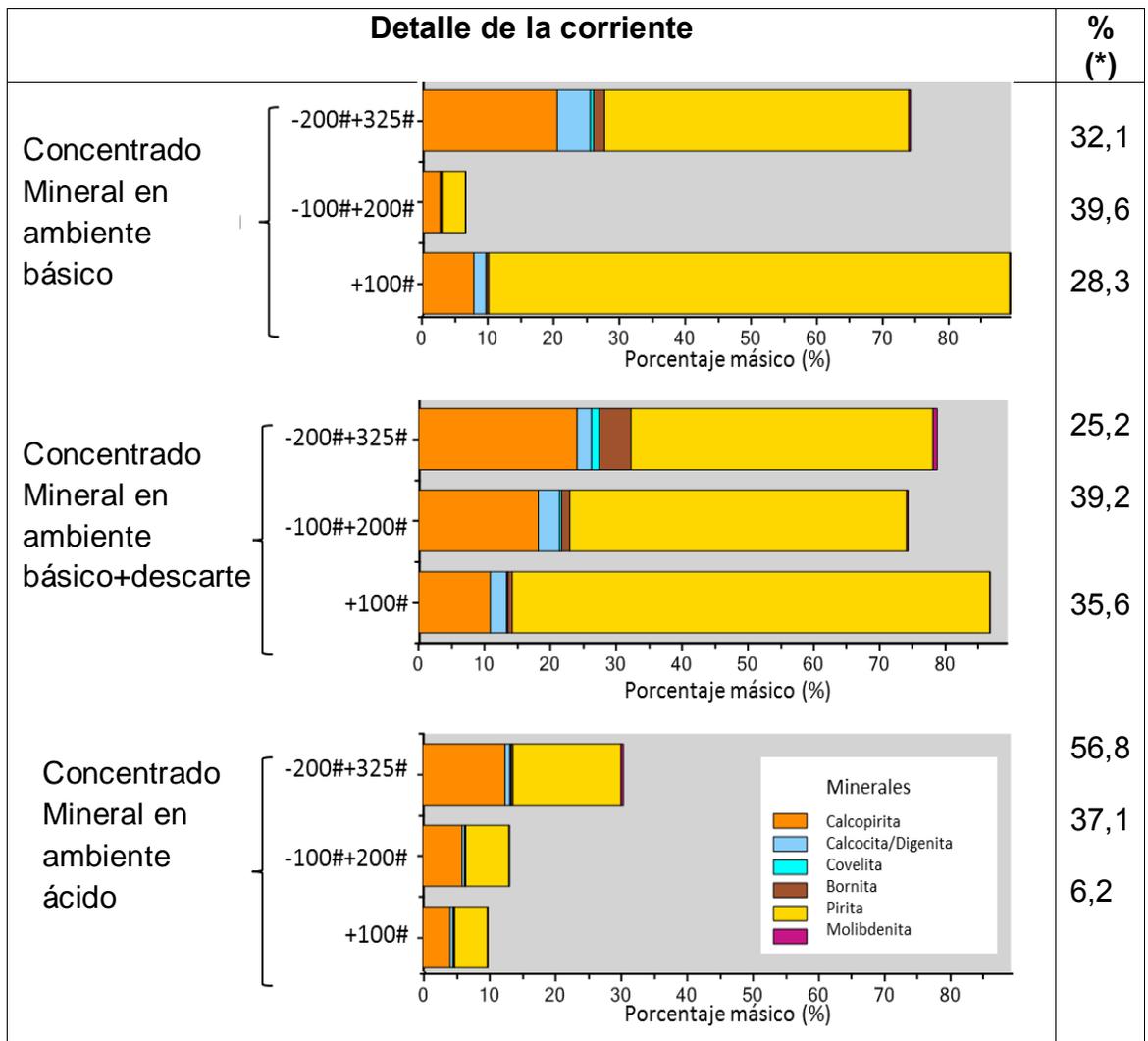
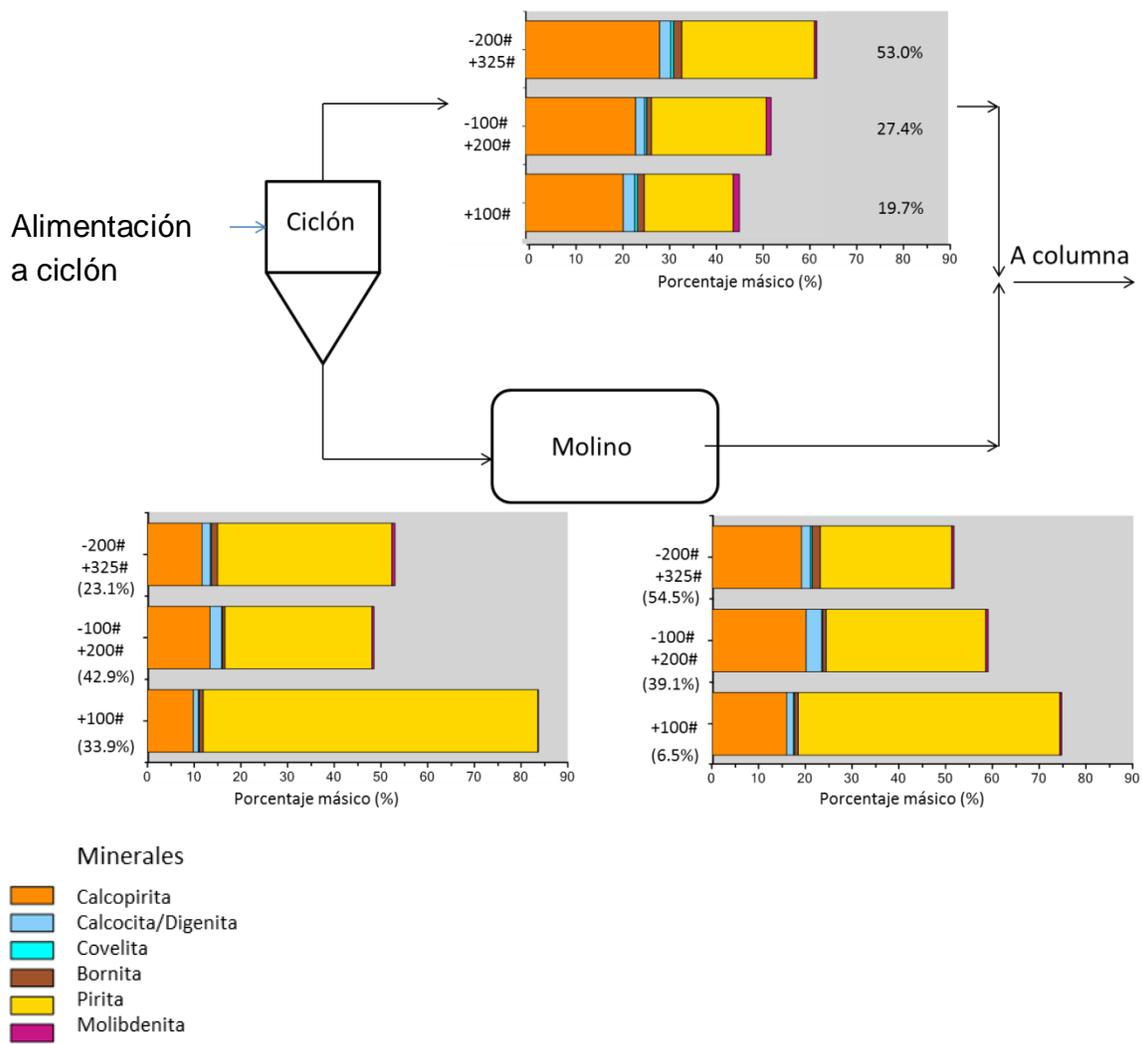


Figura 77: Análisis mineralógico concentrado flotación y porcentaje mássico de cada fracción



**Figura 78:** Análisis mineralógico de Circuito de retratamiento previo a columna y porcentaje másico de cada fracción