



UNIVERSIDAD DE TALCA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL DE MINAS

**USO DEL OZONO PARA REDUCIR LAS LEYES DE ARSÉNICO EN LOS
CONCENTRADOS PRODUCIDOS EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN DE
SULFUROS DE COBRE**

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

JOAQUÍN ANDRÉS ABURTO HOLE

PROFESOR GUÍA

Diógenes Hernández E.

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

Carlos Moraga E.

Francisco Rivas S.

CURICÓ – CHILE

2020

CONSTANCIA

La Dirección del Sistema de Bibliotecas a través de su encargado Biblioteca Campus Curicó certifica que el autor del siguiente trabajo de titulación ha firmado su autorización para la reproducción en forma total o parcial e ilimitada del mismo.



Two circular official stamps and handwritten signatures. The left stamp is from the 'DIRECCIÓN SISTEMA DE BIBLIOTECAS' of the 'UNIVERSIDAD DE TALCA'. The right stamp is from the 'SISTEMA DE BIBLIOTECAS CAMPUS CURICO' of the 'UNIVERSIDAD DE TALCA'.

Curicó, 2022

RESUMEN

En el siguiente trabajo se presenta una actual y progresiva problemática ambiental, la cual es la emisión tanto de metales pesados como de metaloides por parte de la industria minera y metalúrgica, además de las penalidades económicas que los productos de estas industrias pueden sufrir, tales como el caso de concentrados de cobre que posean más de 5000 partes por millón (ppm) de arsénico, los cuales pueden ser rechazados o comprados a precios demasiado bajos; este mismo, es el foco de estudio planteado.

En el proceso de obtención del cobre desde su concentrado en pulpa, se hace una serie de tostaciones las que eliminan el arsénico en forma de As_2O_3 , junto a otros elementos; con este antecedente, se plantea la oxidación del arsénico durante la flotación del cobre, reduciendo la cantidad que se pueda obtener en el concentrado, mediante la utilización de ozono para lograr la oxidación y decantación del arsénico. Para lograr esto, se realizó una caracterización granulométrica del material a flotar, junto a pruebas de ozonización para establecer el efecto que este generaba en las concentraciones químicas del arsénico y el cobre, además del potencial de oxidación-reducción (*redox*) a diferentes pH; posteriormente se hicieron un conjunto de flotaciones a pH 3, 7 y 12, con parámetros de flotación iguales pero con una variación, en un par se usó el ozono para flotar el material, en otra el aire como se hace actualmente en la industria y finalmente realizando una ozonización al material y posteriormente flotando con aire.

El estudio mostró que la flotación con aire en material ozonizado presentaba recuperaciones de cobre entorno al 90%, razón de enriquecimiento e índice de selectividad de cobre, pero también de arsénico, lo que descartaba su uso; mientras que la flotación con ozono a un pH 3 presentaba una alta recuperación de cobre (92,16%) y baja de arsénico (18,21%), una razón de enriquecimiento e índice de selectividad de cobre suficiente para el proceso de concentración de cobre.

Se concluyó que la flotación del material con ozono a un pH 3 genera los concentrados con menor contenido de arsénico entre los casos propuestos; se sugiere utilizar estos parámetros para una etapa *rougher* y debería considerarse en etapas siguientes usar aire para la flotación, junto al ajuste de optimización de los parámetros de flotación.

ABSTRACT

In the following work a current and progressive environmental problem is presented, which is the emission of both heavy metals and metalloids by the mining and metallurgical industry, in addition to the economic penalties that the products of these industries may suffer, such as the case of copper concentrates that have more than 5000 parts per million (PPM) of arsenic, which can will be rejected or bought at too low prices; this same, this is the focus of study raised.

In the process of obtaining copper from concentrate, a series of roasting is carried out, which eliminates the arsenic in the form of As_2O_3 , along with other elements; With this in mind, the oxidation of arsenic during the flotation of copper is considered, reducing the amount that can be obtained in the copper concentrate, for which the use of ozone is postulated to achieve the oxidation and decantation of arsenic. To achieve this, a granulometric characterization of the floating material was carried out, together with ozonation tests to establish the effect that this generated in the chemical concentrations of arsenic and copper, in addition to the reduction oxide potential (*redox*) at different pH; Subsequently, a set of flotations were made at pH 3, 7 and 12, with the same flotation parameters but with a variation, in one pair ozone was used to flotation the material, in another the air as is currently done in industry and finally another would be by ozonating the material and later floating with air.

The study showed that flotation with air in ozonated material presented high levels of metallurgical recovery, enrichment ratio and selectivity index of copper, but also of arsenic, which ruled out its use; while flotation with ozone at pH 3 presented a high recovery of copper and low of arsenic, a ratio of enrichment and selectivity index of copper of useful figures for the copper concentration process.

It was concluded that the flotation of the material with ozone at a pH 3 generated the concentrates with the lowest arsenic content among the proposed cases; It is suggested to use these parameters for a rougher stage and it should be considered in subsequent steps to switch to the use of air for flotation, together with the optimized setting of the flotation parameters.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera poder atribuir la realización de este trabajo meramente a mis esfuerzos y al de los involucrados directamente, pero la realidad es que la energía invertida en él no significaría nada sin la voluntad, tiempo, confianza y trabajo de otros. Trabajo tal como el hecho por los docentes al instruirnos y apoyarnos con dudas que pudiesen responder, laboratoristas que nos cuidaban, preocupaban de maximizar el aprendizaje y el realizado por los demás integrantes de mi universidad, especialmente mi sede en Los Niches; quienes siempre amables, amistosos, dispuestos a una charla saludaban y entablaban conversaciones distractoras de las preocupaciones estudiantiles. Agradecer inmensamente a aquellos de ellos con los que creo pude establecer una amistad Camila Gutiérrez Q., Nicole Riveros C., Juan Gajardo H. y Johan Gonzales N., incluyendo a don Diógenes Hernández E.; junto con esto, agradecer a los académicos y profesionales sin cuyos trabajos e investigaciones para analizar se me hubiese dificultado la realización de esta memoria.

Así tal como tengo una inmensa deuda de gratitud con mi familia por los incontables momentos de apoyo, cariño, desafíos, retos, inclusive en momentos de conflicto. Sin olvidar a aquel excelente grupo de compañeros y amigos con los que conviví más tiempo que con mi misma familia. Reiterando y resumiendo, gracias a mis compañeros, amigos, colegas, profesores, conocidos, leídos, posibles lectores de este trabajo y especialmente familia

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes y motivaciones	1
1.2. Descripción del problema	2
1.3. Objetivos	4
1.4. Alcances y limitaciones.....	5
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1. Flotación.....	7
2.1.2. Flotación de Calcopirita	11
2.2. Ozono.....	15
2.2.1. Flotación con ozono.....	17
2.2.2. Efectos del ozono en la salud	23
2.3. Metaloides	26
2.3.1. Efectos en la salud	28
2.3.2. Procesos depresante de arsénico.....	28
3.1. Preparación de muestras.....	35
3.2. Análisis de distribución granulométrico	37
3.3. Análisis de composición química	37
3.4. Ozonización del material.....	38
3.5. Flotación.....	39
3.6. Preparación de material para análisis.....	40
3.7. Indicadores metalúrgicos de calidad.....	40
3.8. Análisis de burbuja y flujo de gas.....	42

4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	45
4.1.	Granulometría.....	45
4.2.	Ozonización de material a pH variable.....	46
4.3.	Flotación.....	55
5.	CONCLUSIONES.....	79
6.	REFERENCIAS.....	83
7.	ANEXO.....	88

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Potenciales de reducción (Bataller et al., 2010)	16
Tabla 2: Guía de calidad del aire de la Organización Mundial de la Salud y objetivo intermedio para el ozono: concentraciones de ocho horas (OMS, 2005)	24
Tabla 3: Efectos del ozono en la salud según su concentración (Top Ozono, 2020).....	25
Tabla 4: Granulometría de la muestra estudiada	45
Tabla 5: Leyes porcentuales del material a ozonizar sin usar reguladores de pH	47
Tabla 6: Leyes porcentuales del material ozonizado sin el uso de reguladores de pH.....	48
Tabla 7: Leyes porcentuales liquido residual del material ozonizado sin el uso de reguladores de pH	48
Tabla 8: Ozonizado de 5 minutos.....	50
Tabla 9: Ozonizado de 10 minutos.....	51
Tabla 10: Ozonizado de 15 minutos.....	51
Tabla 11: Tasa de caída del pH en material ozonizado (pH/s), regulado con HCl y NaOH	54
Tabla 12: Recuperación metalúrgica acumulada de cobre en el tiempo, para flotación a pH 3	57
Tabla 13: Recuperación metalúrgica acumulada de cobre en el tiempo, para flotación a pH 7	58
Tabla 14: Recuperación metalúrgica acumulada de cobre en el tiempo, para flotación a pH 12	58
Tabla 15: Razón de enriquecimiento de cobre a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases.....	59
Tabla 16: Razón de enriquecimiento de cobre a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases.....	60
Tabla 17: Razón de enriquecimiento de cobre a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases.....	60
Tabla 18: Selectividad de cobre a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases.....	62
Tabla 19: Selectividad de cobre a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases.....	62
Tabla 20: Selectividad de cobre a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases.....	62
Tabla 21: Recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 3	66

Tabla 22: Recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 7	67
Tabla 23: Recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 12	67
Tabla 24: Razón de enriquecimiento de arsénico a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases	68
Tabla 25: Razón de enriquecimiento de arsénico a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases	68
Tabla 26: Razón de enriquecimiento de arsénico a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases	68
Tabla 27: Selectividad de arsénico a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases	70
Tabla 28: Selectividad de arsénico a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases	70
Tabla 29: Selectividad de arsénico a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases ...	70
Tabla 30: Resultados análisis de burbuja y flujo de gas en la celda de flotación para diferentes gases y pH	72
Tabla 31: Potenciales <i>redox</i> durante la flotación de diferentes gases a pH 3.....	73
Tabla 32: Potenciales <i>redox</i> durante la flotación de diferentes gases a pH 7.....	73
Tabla 33: Potenciales <i>redox</i> durante la flotación de diferentes gases a pH 12.....	73
Tabla 34: Tazas de caída de pH para flotación con Ozono en el tiempo a diferentes pH.	74
Tabla 35: Concentraciones porcentuales de cobre y arsénico en las diferentes flotaciones y momentos realizados a pH 3.....	75
Tabla 36: Concentraciones porcentuales de cobre y arsénico en las diferentes flotaciones y momentos realizados a pH 7.....	75
Tabla 37: Concentraciones porcentuales de cobre y arsénico en las diferentes flotaciones y momentos realizados a pH 12.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de una celda de flotación (Marco Zapata y Jaime Zapata, 2004)	10
Figura 2: Flotabilidad de calcopirita en función del pH a varias concentraciones de colector etil xantato de potasio (Cabrera Tejada, 2005)	12
Figura 3: Curva de potencial vs recuperación de enargita y calcopirita (Senior et al., 2006)	13
Figura 4: Resultados de concentración del proceso de rougher y cleaner (Long et al., 2014)	¡Error! Marcador no definido.
Figura 5: Estado químico de la pulpa durante la flotación rougher (Long et al., 2014)	14
Figura 6: Estado químico de la pulpa durante la flotación cleaner (Long et al., 2014) ...	15
Figura 7: Tabla de potenciales de reducción (Bataller, Fernández y Véliz; 2010)	16
Figura 8: Efecto del tiempo de acondicionamiento de ozono en flotación de una etapa para muestra de calcopirita/molibdenita a pH 7 y con pre acondicionamiento con 0,4 kg/ton de keroseno (Ye et al., 1990)	19
Figura 9: Efecto de la cantidad de xantato usada en la flotación de sulfuro de cobre a granel (Iwasaki et al., 1985)	20
Figura 10: Efecto del tiempo de acondicionamiento para la flotación diferencial de material tratado con ozono y remolido, utilizando colector xantato a pH natural (Iwasaki et al., 1985).....	21
Figura 11: Efecto del tiempo de acondicionamiento para la flotación diferencial de material remolido y tratado con ozono, utilizando colector xantato a pH natural (Iwasaki et al., 1985).....	22
Figura 12: Efecto del pH en la recuperación de cobre al flotar con ozono (Iwasaki et al., 1985)	22
Figura 13: Guía de calidad del aire de la OMS y objetivo intermedio para el ozono: concentraciones de ocho horas (OMS, 2005)	¡Error! Marcador no definido.
Figura 14: Tabla periódica destacando los elementos considerados metaloides (Lombi et al., 2010).....	26
Figura 15: Diagrama de formación en base a potencial (Eh) y pH (Pourbaix, M. (1974), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (2nd English Edition). National Association of Corrosion Engineers, pag. 520.)	31

Figura 16: Grafica del radio de solubilidad del ozono en función del pH (Lozano, 2018).	32
Figura 17: Deposición del material sobre lona (creación propia).....	35
Figura 18: Esquema de roleo (elaboración propia)	36
Figura 19: Cuarteo y selección de material (elaboración propia).....	36
Figura 20: Esquema propuesto para análisis de ozonización (elaboración propia)	38
Figura 21: Esquema de celda de flotación utilizada (elaboración propia)	39
Figura 22: Grafica de respuesta del material a ozonización de 15 minutos a diferentes pH sin uso de reguladores.....	46
Figura 23: Grafica de cambio de leyes porcentuales del cobre en el proceso de ozonizado sin uso de reguladores de pH	49
Figura 24: Grafica de cambio de leyes porcentuales del arsénico en el proceso de ozonizado sin uso de reguladores de pH	49
Figura 25: Grafico de variación de leyes de cobre para muestras con y sin uso de reguladores de pH en el proceso de ozonizado de 15 minutos	52
Figura 26: Grafico de variación de leyes de arsénico para muestras con y sin uso de reguladores de pH en el proceso de ozonizado de 15 minutos	52
Figura 27: Potencial de oxido reducción a diferentes pH en el tiempo de ozonización....	53
Figura 28: Grafico de recuperación de cobre en el tiempo para en flotación cinética a pH 3	55
Figura 29: Grafico de recuperación de cobre en el tiempo para en flotación cinética a pH 7	56
Figura 30: Grafico de recuperación de cobre en el tiempo para en flotación cinética a pH 12	56
Figura 31: Grafica la razón de enriquecimiento de cobre en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases	61
Figura 32: Grafica de selectividad de cobre en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases	63
Figura 33: Grafica de recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 3	64
Figura 34: Grafica de recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 7	65
Figura 35: Grafica de recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 12	65

Figura 36: Grafica la razón de enriquecimiento de arsénico en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases	69
Figura 37: Grafica de selectividad de arsénico en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases	71

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Descomposición del ozono en agua	17
Ecuación 2: Potencial de óxido reducción del ozono al reaccionar en pH ácido (1) y pH básico (2) (Otgón et al., 2016)	29
Ecuación 3: Ecuaciones oxidación del arsénico al ser sometido al ozono (Otgón et al., 2016)	30
Ecuación 4: Ecuaciones de reacción del ozono en solución con arsénico (Lozano, 2018)	32
Ecuación 5: Recuperación metalúrgica porcentual.	40
Ecuación 6: Ecuación de 1° orden propuesto por García y Zúñiga; con “ R^∞ ” y “ k ” variables empíricas, “ R_t ”, la recuperación parcial en un momento “ t ”.	41
Ecuación 7: Error para recuperación metalúrgica acumulada en el tiempo	41
Ecuación 8: Razón de enriquecimiento	41
Ecuación 9: Índice de selectividad	42
Ecuación 10: Cálculo de flujo de área de superficie de burbuja de gas.....	43

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1. INTRODUCCIÓN

Chile tiene una larga historia de explotación minera, desde tiempos prehispánicos, además de demostrar un comercio con culturas externas a los territorios que se consideran actualmente chilenos (Salazar et al., 2010).

En el 2018 Chile marco una producción de aproximadamente 5,83 millones de toneladas métricas de cobre, producido de los diversos tipos de yacimientos y procesos de concentración; este monto implica alrededor del 27% de la producción mundial de cobre y el cual aportaba el 10% del producto interno bruto del país. Aunque tales niveles de producción son favorables económicamente, es necesario considerar que los procesos mineros generan un impacto ambiental controlado, esto propone continuamente nuevas metas y desafíos a alcanzar, ya sea con la explotación de nuevos yacimientos o aprovechado material descartado en tiempos anteriores con métodos más eficientes y medioambientalmente amigables; esto puede ser con nuevas tecnologías, procesos o una combinación de ambos.

1.1. Antecedentes y motivaciones

Este estudio se centra en analizar el cobre y arsénico de un concentrado y relave producido por la flotación de calcopirita utilizando ozono como gas oxidante.

Los procesos de obtención de los minerales de cobre han ido evolucionando y adaptándose a las mejorías tanto en resultados de recuperación, como a las necesidades de procesamiento posteriores. Más importante en la actualidad son los factores que puedan ser amigables frente al medio ambiente. Esto da a entender que la eficiencia en el uso de reactivos para los distintos procesos o métodos para la recuperación del cobre son de gran relevancia.

Estos reactivos son espumantes, colectores y modificadores; además del agua el cual es el medio de solución y transporte en las distintas etapas para la obtención del cobre. Las regulaciones medioambientales establecidas actualmente en Chile establecen concentraciones máximas de los contaminantes conocidos en los procesos, pero aun así la industria debe luchar con concentraciones de elementos dañinos y conflictivos para el mismo proceso de obtención, los cuales posteriormente son tratados para cumplir con la reglamentación vigente. En el proceso de flotación se pueden presentar arcillas, elementos de características similares al mineral que se desea flotar, elementos que interfieran con las reacciones que se intentan aplicar con las sustancias espumantes, colectores o reguladores. Para el proceso de tostación y fundición (posteriores a la flotación) las concentraciones de contaminantes como el arsénico o el cadmio implican mayores esfuerzos de purificación, ya sea prolongando el tiempo de los procesos que los eliminan y/o haciendo tratamientos de residuos posteriormente, además de los efectos que sufren las paredes de los hornos con los que se trabaja (Damm, 2015).

A todo esto, se suma el conflicto de eficiencia de agua presente tanto para los procesos de lixiviación o flotación además de los posteriores, donde se busca poder recuperar la mayor cantidad de ésta a los costos más bajos posibles y la que no pueda ser recuperada que sea en la forma que cumpla con los requisitos medio ambientales.

1.2. Descripción del problema

En las profundidades que se explotan los yacimientos mineros, se ha encontrado un notable aumento de minerales con altos niveles en metaloides, especialmente altos contenidos de arsénico, los cual presentan grandes problemas para la salud y cuestionamientos de calidad frente a los concentrados en general exportados por Chile (El Mercurio, 2019).

La recuperación metalúrgica del mineral de interés (principalmente calcopirita) se dificulta o se reduce su cantidad entre más se profundiza el yacimiento, esto trae consigo concentrados de menor calidad y más problemas para los procesos pirometalúrgicos dado que existen regulaciones medio ambientales para las emisiones en este proceso tanto para gases como de polvo. La producción mundial de concentrado de cobre se estimó el 2016 en 3,9 millones de toneladas, los cuales tenían cantidades considerables de metaloides y metales pesados, de los cuales se estima que aumentarán en los siguientes años (Jarosíková et al., 2018a).

Los efectos en la salud de las personas en contacto con estos metaloides pueden ser desde irritación en ojos y fosas nasales (en pequeñas concentraciones) hasta enfermedades mortales como falla de órganos o aumento del factor de riesgo de enfermedades como el cáncer. Respecto al impacto que representan al medio ambiente, se debe establecer que solo parte del grupo de metaloides es dañino (Negrón, 2015).

Además de las problemáticas ambientales y de salud, también está el problema económico que es generado por tener que realizar procesos adicionales o más prolongados para mantener la calidad del concentrado, esto pues los concentrados de cobre que posean un contenido mayor al 0,5% (5.000 ppm) de arsénico, se les aplica un castigo en su precio o incluso puede llegar a ser rechazado por los compradores, así mismo se comenzó un mayor énfasis en el estudio y control de emisiones del material particulado resultante de los procesos pirometalúrgicos (Venegas & Sugg (2017); Long et al. (2012); Yin et al. (2014)).

Esta problemática conlleva a la búsqueda de nuevas y mejores formas de estabilizar químicamente los concentrados y relaves, con el fin que, aunque se emitan este tipo de metales, sean de bajo o nulo peligro para las formas de vida, ya sean vegetales o animales.

1.3. Objetivos

Objetivo General

Evaluar el uso de ozono para reducir las leyes de arsénico en los concentrados producidos en el proceso de flotación de sulfuros de cobre (calcopirita)

Objetivos Específicos

- ▶ Comparar químicamente los concentrados y relaves producidos a partir de la flotación convencional a escala de laboratorio utilizando como gas el aire, ozono y un proceso mixto donde se realice una ozonización del mineral y posterior flotación con aire para recuperar minerales de cobre con énfasis en la calcopirita.
- ▶ Determinar en cuál de las condiciones utilizadas se obtiene una ley de arsénico mínima en el concentrado a partir de pruebas de flotación utilizando como gas el aire, ozono y el proceso mixto.
- ▶ Determinar las condiciones de operación en la cual la ozonización tiene un mayor efecto depresor del arsénico en el proceso de flotación de minerales de cobre.

1.4. Alcances y limitaciones

El alcance de esta memoria es la evaluación del uso del ozono como un agente que disminuya las concentraciones de arsénico presentes en los concentrados de cobre y las aumente en los relaves, los cuales se obtienen durante el proceso de flotación de sulfuros de cobre, mayoritariamente calcopirita. Esta evaluación es realizada a una escala de laboratorio con parámetros fijos para el proceso de flotación, centrándose en la comparación de resultados obtenidos al haber cambiado el gas utilizado y el tratamiento del material; pues se propuso comparar una flotación realizada con ozono, otra donde un material ozonizado sea flotado con aire y finalmente uno flotado con aire para comparar la línea base utilizada en la industria. Estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Química general de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Talca.

Las limitaciones de esta memoria, son la cantidad de ensayos realizados y las dimensiones de estos en contraste a los niveles industriales, junto a la falta del análisis utilizando un circuito continuo de flotación utilizado por alguna empresa concreta y la diferencia del costo económico que pudiese tener en contraste con las condiciones más comúnmente utilizadas.

Capítulo 2

Marco teórico

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta el marco teórico sobre el trabajo a realizar. Se describen conceptos básicos de la flotación, reactivos y etapas, junto al ozono y los metaloides. Se describen estudios anteriores relacionados a la flotación de sulfuros de cobre convencional, utilizando ozono y en presencia de estos metaloides. Finalmente, se exponen los efectos que el ozono y el arsénico tienen para la salud

2.1. Flotación

En minería, la flotación corresponde a un conjunto de procesos sistemáticos de concentración de minerales de interés por medio de celdas que contienen el material en una solución sólido y líquido llamada pulpa, junto con reactivos que propician el resultado deseado favoreciendo la flotación del mineral de interés y depresando la ganga, utilizando una fase gaseosa para lograr esta separación. Esta definición puede ser extrapolada de la concepción que tiene el ministerio de minería (Chile) de la flotación de minerales.

El (Ministerio de Minería, 2020) lo define como:

Procedimiento que permite concentrar el cobre de la pulpa de material mineralizado que viene del proceso de molienda. En las celdas de flotación se hace burbujear oxígeno desde el fondo de manera que las partículas de cobre presentes en la pulpa se adhieran a las burbujas de aire y así suben con ellas y se acumulan en una espuma. La espuma rebasa hacia canaletas que bordean las celdas y que la llevan al proceso de decantación.

Al realizar la concentración por flotación es necesario tomar en cuenta un conjunto de variables relevantes como lo es el pH de la solución, cinética de concentración, granulometría del mineral, flujo de aire, comportamiento y características de la burbuja de gas, velocidad de rotación del agitador, potenciales de óxido-reducción (*redox*), tiempos de acondicionamiento entre partículas en solución y reactivos, junto con reactivos y sus concentraciones necesarias (Gaudin, 1957; He, 2006; Wang et al., 2010). Para el proceso de flotación se requieren tres tipos de reactivos:

Colectores: Son compuestos químicos que cumplen la función de ser adsorbidos por el mineral de interés, otorgando hidrofobicidad en la superficie de estas partículas. Este efecto favorece la adherencia del material a las burbujas de gas que se usan en el proceso.

Espumantes: Reactivos utilizados para disminuir la tensión superficial de la solución de flotación. Permitiendo aumentar la duración, resistencia y generación de las burbujas, junto con reducir su tamaño hasta un punto favorable para el proceso.

Modificadores:

Depresantes: Agentes químicos que aumentan la hidrofiliidad dificultando que la ganga flote o adhiriéndose a la superficie de ésta, aumentando su peso para precipitarla en la celda.

Reguladores de PH: compuestos químicos que aumentan o reducen la concentración iones H^+ u OH^- según corresponda. Ejemplo la cal o hidróxido de sodio son los más utilizados en la industria.

El gas es un elemento vital para el proceso de flotación, pues presenta la fase con la que se extrae del medio acuoso, el mineral que se desea concentrar en forma de espuma. Esta fase hace uso de las características hidrofóbicas para reunir y agrupar las partículas de mineral, entorno y dentro de las burbujas del gas que emergen a la superficie de la celda. Algunos ejemplos de gases utilizados para la flotación son el nitrógeno que tiende a usarse para minerales de mayores pesos y cuales reactivos colectores son más susceptibles al un mayor potencial de oxidación; el oxígeno es el predilecto para los sulfuros de cobre, pero en la actualidad se usa el aire común pues ya posee concentraciones aceptables de ambos gases.

Junto con esto se entiende que el proceso de concentración por flotación puede realizarse con 3 tipos de flotaciones que llevan papeles o finalidades distintas en busca de enriquecer las cantidades de cobre en el producto final, estas pueden ser *rougher*, *scavenger* y *cleaner*; las cuales se ordenan en circuitos de flotación que pueden ser tan simples como solamente la etapa de *rougher* o complejas donde tengan varias etapas busquen generar un concentrado con altas cantidades de distintos minerales para aumentar el valor del producto (Gaudin, 1957; Wang et al., 2010); el tipo de flotación es clasificada según sus características y objetivos, como se exponen a continuación:

Rougher: Es la flotación colectiva que se realiza y puede ser la única. Está caracterizada por realizarse después de la molienda y el objetivo es obtener la mayor recuperación metalúrgica posible del mineral de interés; se le conoce como barrido pues el material que se descarte como cola en esta etapa no será utilizado en posterioridad o al menos no con la misma finalidad.

Scavenger: scavenger es procesar las colas de la etapa cleaner para evitar la pérdida de mineral que no fue flotado en ella. Por lo tanto, el objetivo de la scavenger es aumentar la recuperación, no ser tan selectivo.

Cleaner: Flotación que suele ser realizada en una celda de mayor altura o una similar a las de las otras etapas, pero con una ocupación menor de la celda por la fase líquida y con una fase de espuma más gruesa, utilizada con la finalidad y condiciones de incrementar la selectividad del proceso aumentando la pureza del concentrado de una mejor forma que los otros 2 tipos; se considera el último tipo de flotación que se realiza antes de considerar finalizado el proceso de concentración.

Estas etapas pueden ser visualizadas en la figura 1, como un esquema simplificado de un circuito de flotación para el proceso de concentración y en la figura 2 se observa la disposición de las fases dentro de una celda típica de flotación.

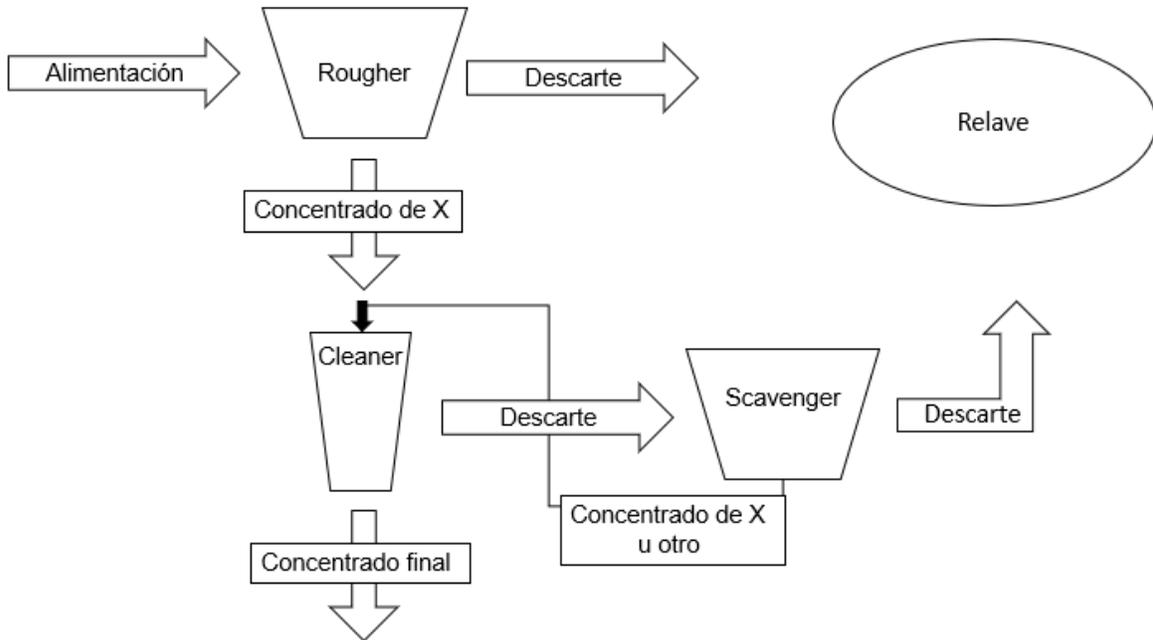


Figura 1: Esquema simple de circuito de flotación para concentración de mineral (elaboración propia)

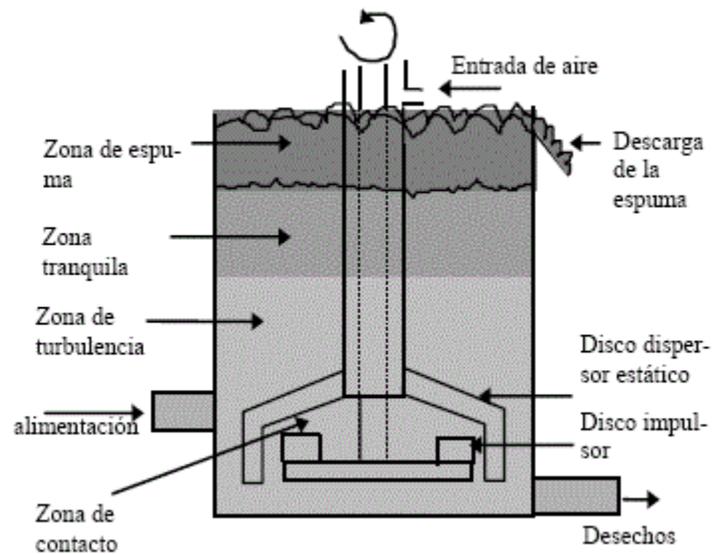


Figura 2: Esquema representativo de una celda de flotación (Zapata & Zapata, 2004)

Es necesario mencionar que en el circuito de flotación pueden ser considerados procesos tales como el último proceso de molienda pre – floración, etapas de separación de material en medio líquido entre flotaciones, re – molienda, espesamiento u otras etapas en la concentración del mineral de interés.

2.1.2. Flotación de Calcopirita

Los sulfuros son minerales que se pueden concentrar mediante un proceso de flotación con espuma utilizando colectores bajo condiciones físico-químicas específicas, principalmente aquellos que presentan un grado aceptable de hidrofobicidad para el método o los que debido a su procesamiento por otros métodos de concentración no es rentable o factibles.

Los principales sulfuros de cobre como la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) calcosina (Cu_2S), covelina (CuS). Además, existen otros en menores cantidades como son la enargita (Cu_3AsS_4), la tetraedrita (Cu_3SbS_3) y la tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) en forma de pequeñas patinas, cristales asociados o impurezas en la estructura cristalina de la calcopirita u otros minerales de cobre.

De todos los sulfuros, el que se presenta en mayor cantidad en la mayoría de los depósitos hidrotermales es la calcopirita, la cual tiene una fórmula química CuFeS_2 , con un 34,5% de cobre. Algunas características por las cuales se puede distinguir es su color amarillo latón, presenta una dureza de 3 a 3,5 en la escala de Mohs, una densidad de 4,19 g/cm^3 , deja una raya de color negro verdoso; la génesis es en depósitos hidrotermales tipo pórfido de cobre, epitermales de alta y baja sulfuración, estratoligados, IOCG, entre otros. El cobre se encuentra en estado de oxidación +2 (King, 2020).

Como lo mencionan López & Reyes (2005) la calcopirita presenta una flotabilidad natural que puede ser variada en razón del pH al cual se encuentre, indicando que la flotabilidad natural es mayor a pH ácido; mientras que al utilizar etil xantato de potasio, la cantidad porcentual de calcopirita flotada aumentaba en pH básico, específicamente un rango de 8 a 9 con una concentración de 1×10^{-3} Molar de colector. Esto se puede observar en el gráfico de la figura 3.

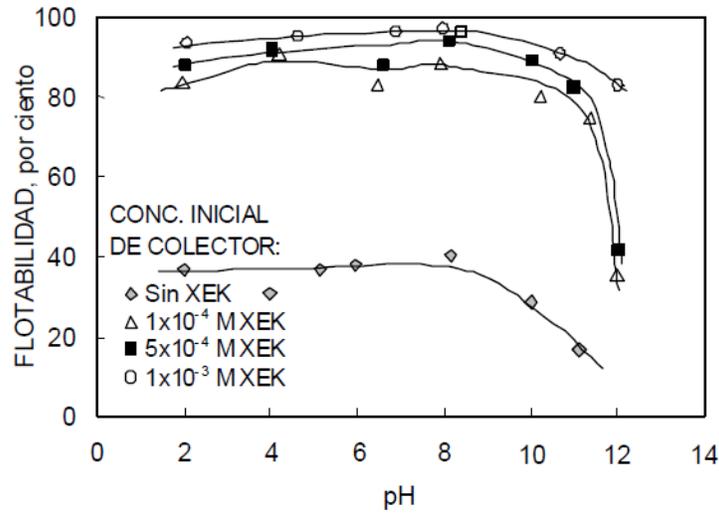


Figura 3: Flotabilidad de calcopirita en función del pH a varias concentraciones de colector etil xantato de potasio (López & Reyes, 2005)

Esto es similar a lo planteado por Long et al. (2012) donde especifican que una solución de calcopirita con amil xantato de potasio (PAX en inglés) genera el cambio a hidrofobicidad de la calcopirita a un potencial de solución de +0,4 V SHE (*Standard hydrogen electrode*), junto con el decrecimiento del ángulo de contacto (con el agua) a un potencial de +0,44 V SHE. Además, al realizar la experimentación de flotación de una muestra de calcopirita con enargita, al observar el comportamiento respecto a la recuperación de estos minerales bajo las condiciones de pH 8 se establece que en esta basicidad la flotación de calcopirita es favorecida sobre la de enargita entre los 200 y 400 mV.

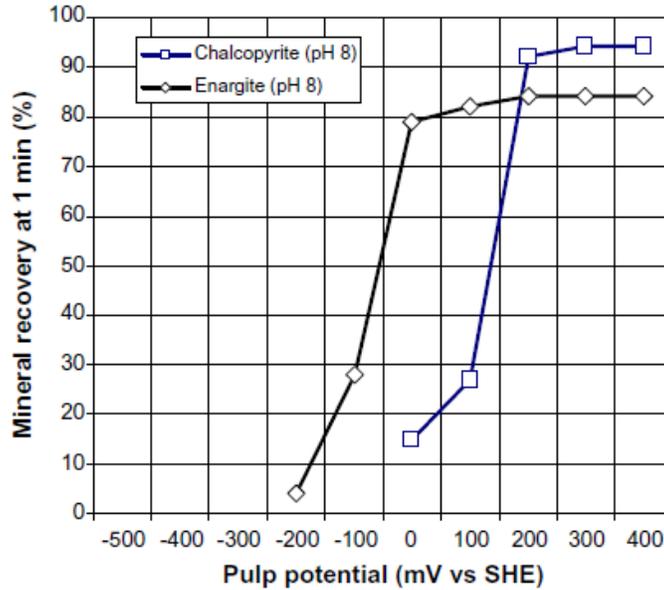


Figura 4: Curva de potencial versus recuperación de enargita y calcopirita (Alarcón, 2018)

Mientras que en su investigación Long et al. (2014) buscaba comprender el impacto que generaba la granulometría en el contenido de arsénico flotado junto con el cobre tanto en la flotación tipo *rougher* como *cleaner*, para esto realizaron una flotación preliminar y posterior a esto dividieron el concentrado por granulometría para obtener distintas muestras después de la flotación separadas por granulometría (45, 30, 20, 13, 10 y 5 μm) a las que nombraron “CS” y numerándolas de 1 a 6 desde los 30 hasta los 5 μm ; obtenidas de una etapa *rougher* y *cleaner*. Usaron los siguientes parámetros de flotación: 600 rpm para la velocidad de agitación con 17% de sólido en la pulpa, se añadió metabisulfito de sodio (25 g/ton) al concentrado, el colector Aeropromoter (6 g/ton) y espumante Interfroth (4 g/ton) que se añadieron durante la etapa de acondicionamiento. Estas dosis se agregaron en base a estudios previos para lograr una recuperación de cobre en el laboratorio que coincidiera con el rendimiento de la planta.

Con lo anterior, se recogió concentrado de flotación después de los tiempos acumulativos de 0,5; 1,5 y 3,5 min con un caudal de aire de 8 dm³/min; la muestras que indican mayor flotabilidad se encuentran a pH 8 con un diámetro de 20 micrones y un potencial de celda de 225 mV SHE aproximadamente. Mientras que al estar en la etapa de cleaner, se señala un pH 12 – 14 con un potencial de 280 a 300 mV SHE para un tamaño de partícula entre 10 y 5 micrones; utilizando en estos procesos disulfito de sodio (Na₂S₂O₅) como agente controlador y tiocarbamato colector. Esto plantea las posibles condiciones que podrían encontrarse al realizar el proceso de flotación con presencia de arsénico y calcopirita, estas condiciones pueden observarse con mayor claridad en las siguientes figuras:

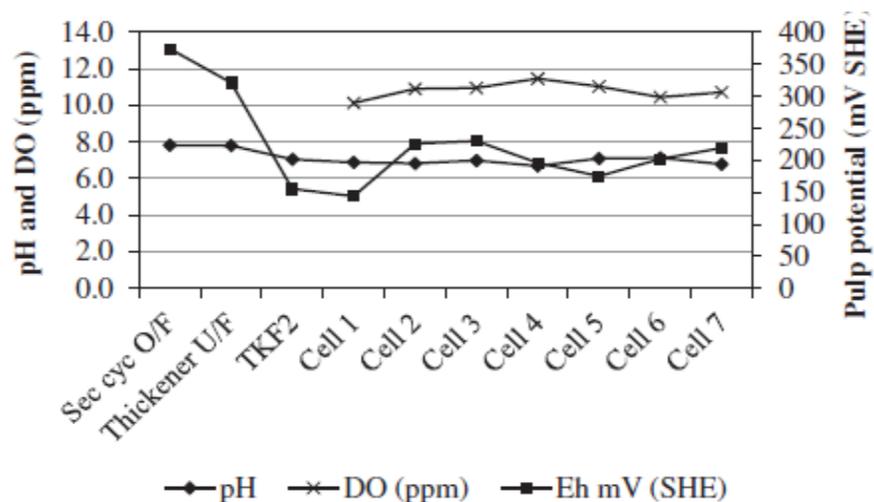


Figura 5: Mediciones de pH, DO y potencial de oxido reducción de la pulpa durante la flotación rougher, siendo DO: oxígeno diluido y Eh: potencial de oxido reducción o potencial *redox* (Long et al., 2014)

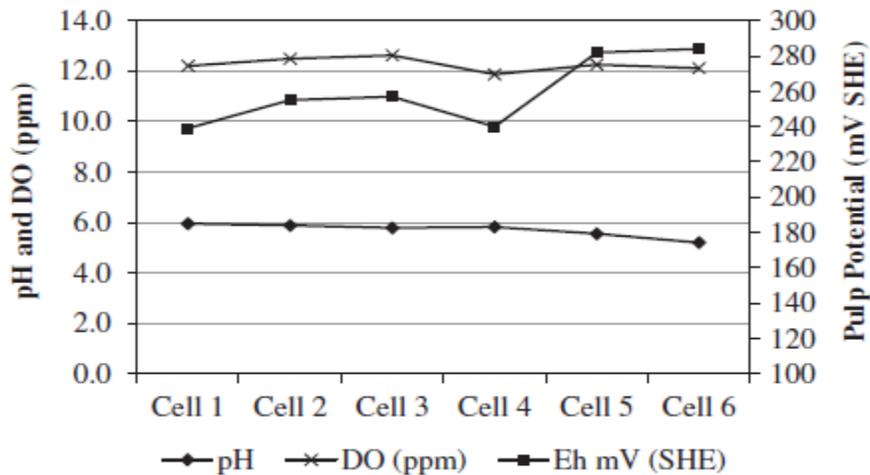


Figura 6: Mediciones de pH, DO y potencial de oxido reducción de la pulpa durante la flotación cleaner, siendo DO: oxígeno diluido y Eh: potencial de oxido reducción o potencial *redox* (Long et al., 2014)

De las figuras 5 y 6 se puede extraer que para la flotación tipo *rougher* el potencial de oxido reducción y el pH no presentaba un comportamiento relacionado directo o inverso, en comparación al que observa en la figura 6, donde muestra cierta correlación entre estos. Junto con lo anterior se puede decir que, al realizar una primera etapa de flotación de tipo *rougher* se puede esperar un comportamiento diferente del potencial *redox* entre flotaciones si es que existe una distribución granulométrica dispareja entre muestras de alimentación y

2.2. Ozono

El ozono (O_3) es un compuesto del oxígeno, encontrado en bajas concentraciones a nivel del mar (0 a 7×10^{-6} % del volumen total de aire) pero a una altura entre 15 y 40 km entre la estratósfera y mesósfera se presenta una capa de este gas, donde sus cantidades son relativamente altas. Algunas de sus características son tener una densidad de 2,144 g/L; se tarda en descomponerse en oxígeno después de más de una hora en condiciones normales y este proceso tarda más cuando se encuentra en un líquido.

Según la (OMS, 2005) “El ozono se forma en la atmósfera mediante reacciones fotoquímicas en presencia de luz solar y contaminantes precursores, como los óxidos de nitrógeno (NO_x) y diversos compuestos orgánicos volátiles (COV). Se destruye en reacciones con el NO₂ y se deposita en el suelo “. También se puede generar artificialmente en máquinas que captan el aire del ambiente y generan descargas eléctricas las cuales rompen y ionizan el oxígeno propiciando la formación de ozono o dicha máquina puede ser alimentada directamente con oxígeno produciendo solo O₃.

El ozono es uno de los químicos oxidantes más potentes que existen como se puede ver en la tabla 2, donde se indica el alto potencial que tiene de reducirse forzando la oxidación de otros; por esto mismo es que el ozono tiende a tener poca afinidad con cualquier material que tienda a generar patinas de oxidación o sea vulnerable a un efecto oxidantes superiores a los presentados en el medio ambiente.

Tabla 1: Potenciales de reducción (Bataller et al., 2010)

Agente oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.06
Radical OH*	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.77
Iones de permanganato	1.55
Cloro	1.36

La capacidad oxidante del ozono y sus efectos son utilizados como desinfectante por su gran potencial *redox*, el cual elimina cualquier contenido orgánico en el agua, además se ha establecido como un agente depresante de algunos elementos. Esto lo consigue tanto con su potencial propio, como con la reacción que genera en el agua al crear radicales OH (ecuación 1) los cuales tienen una capacidad oxidante aún mayor. Esta reactividad genera problemas con los propósitos de flotabilidad pues algunos reactivos colectores presentan una alta sensibilidad a los agentes oxidantes. (Otgon et al.(2016); Bataller et al.(2010); Ye et al., (1991))



Ecuación 1: Descomposición del ozono en agua

2.2.1. Flotación con ozono

La utilización del ozono como agente oxidante en la flotación de minerales no es un concepto nuevo, pero ha pasado un prolongado periodo sin avance en el ámbito minero debido a que ha despertado un mayor interés investigativo en el ámbito orgánico por sus propiedades antibióticas y/o esterilizantes, esto es observable con los años y contenido de las referencias bibliográficas sobre este tema.

Ye et al. (1991), establecieron parámetros para flotar molibdenita con una cantidad de cobre utilizando gas ozono; para la investigación utilizó como material concentrado obtenidos a partir de dos depósitos distintos, donde uno de ellos era mena de calcopirita. La pulpa a flotar usada fue a 20% de contenido de sólido a una granulometría de 46% pasante de la malla 400; la flotación duró 8 min, y se realizó a una velocidad de agitación de 1.000 rpm un flujo de aire de 6 L/min, con una concentración de gas ozono igual a 0,18 g/min y como reactivos reguladores de pH se dispuso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Con esto de base, se realizaron análisis de efecto del tiempo de acondicionamiento con ozono, efecto de pH en la flotación considerando un acondicionamiento con ozono, el largo de la cadena de hidrocarburo en el espumante y el tiempo de acondicionamiento con ozono y agregando keroseno en este acondicionamiento. Este proceso constó de 2 etapas diferenciadas por el tipo de espumante usado, en la primera etapa de 4 min se usó alcohol isopropílico y en la otra etapa se agregó MIBC (metil isobutil carbinol). Respecto a la muestra de calcopirita se pudo concluir que al utilizar solo el espumante presenta una pobre flotación tanto de cobre como molibdeno, por esto se utilizó una concentración de 0,4 kg/ton de keroseno y un mayor tiempo de acondicionamiento previa a la flotación con ozono. De los resultados expuestos, se considera de mayor interés el resultante del acondicionamiento con ozono a pH 8 y el que se hizo a pH 7 con keroseno; dado que genera una gran recuperación de molibdeno y una baja de cobre en ambos casos, pero destacándose en el que se agregó keroseno al acondicionamiento pues sus niveles de cobre fueron mayores a los observados en el otro caso (figura 7 y 8).

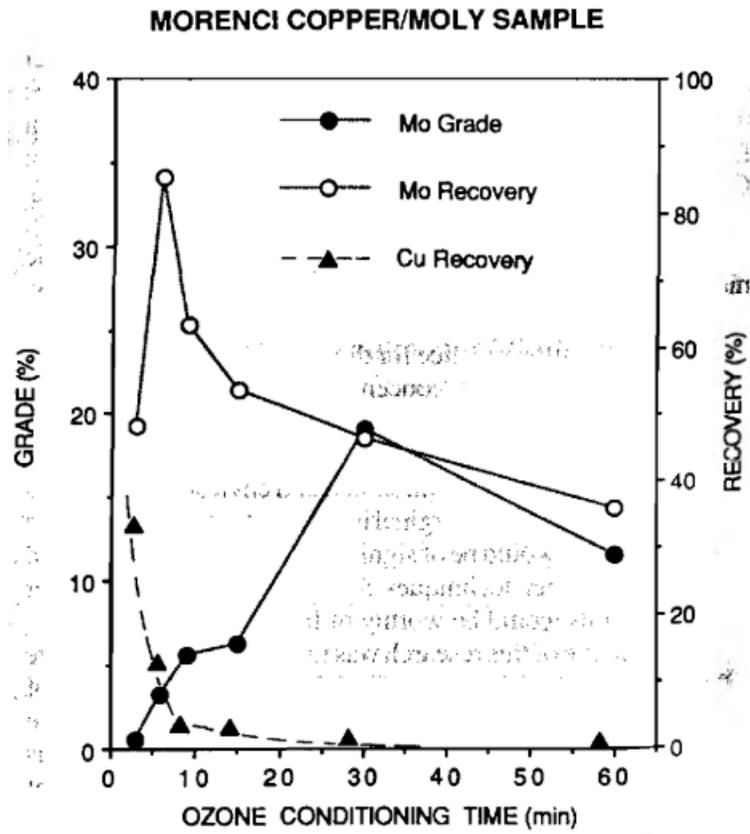


Figura 7: Efecto del tiempo de acondicionamiento de ozono sobre la flotación de una sola etapa para la muestra Morenci Cu / Mo a pH 8 (Ye et al., 1991)

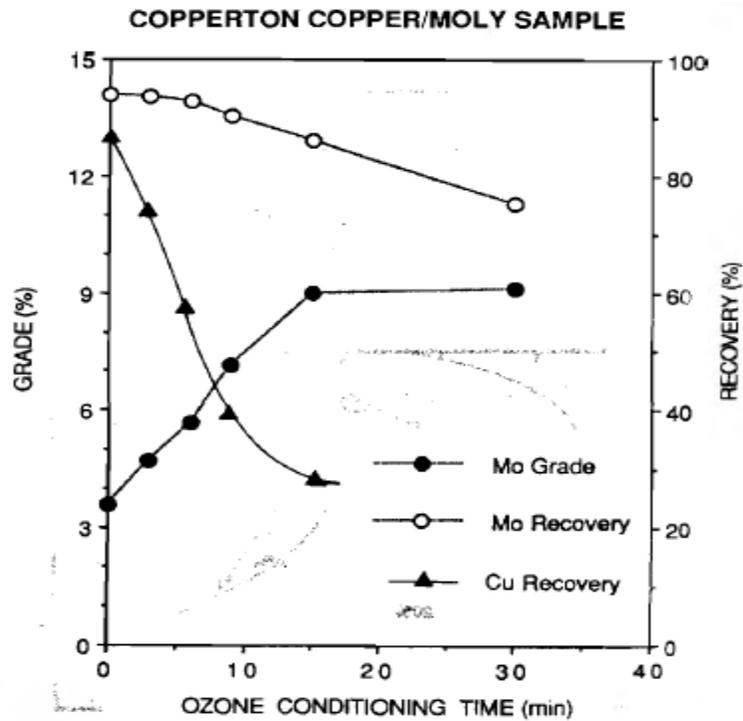


Figura 8: Efecto del tiempo de acondicionamiento de ozono en flotación de una etapa para muestra de calcopirita/molibdenita a pH 7 y pre acondicionamiento con 0,4 kg/ton de keroseno (Ye et al., 1991)

Por otro lado, Iwasaki & Malicsi (1985) realizaron la flotación diferencial para una muestra de material con cobre y níquel utilizando como parámetros una granulometría de 50% pasante la malla 100, usando 0,05 kg/ton de isopropil xantato de sodio (Na i-PX) como colector y 0,025 kg/ton de MIBC como espumante. Este material pasó por una etapa *rougher* y una *scavenger*, posteriormente el concentrado resultante fue procesado por 3 etapas *cleaner*, donde se conservaron como muestras los mejores concentrados. Luego se estableció una prueba de flotación diferencial estandarizada que consistía en que el material de alimentación sería acondicionado con un generador de ozono modelo *OREC ozonator 03V5-0*, emitiendo un flujo constante de 20 mg/min de ozono. Este proceso es realizado en una celda Denver, posteriormente era diluida al volumen con una solución de pH pre justada, acondicionada con una concentración de 1 kg/ton de dextrina durante 5 minutos, seguido de acondicionamiento con 0,5 kg/ton de dietil ditioposfato de sodio durante 3 minutos y flotando durante 5 minutos.

Para proporcionar la base de comparación en efectividad del acondicionamiento con ozono, se realizó una serie de tres pruebas de flotación. En la prueba 1, un concentrado de sulfuro se espesó a 50% de sólidos y el pH de la pulpa se elevó a 12,5 con cal, se molió a 95 % bajo malla 500, y la flotación diferencial se realizó después de la adición del colector, espumante y regular el pH nuevamente. La prueba 2 se llevó a cabo acondicionando con cal y ozono, eliminando el xantato desorbido por filtración, volviendo a triturar, acondicionando nuevamente con cal y ozono durante 30 minutos y recuperando el concentrado de cobre por flotación diferencial.

En un sistema de concentración de flotación diferenciada que involucra el acondicionamiento con cal y ozono por 10 minutos, filtración, regulación de pH y flotación diferenciada, se analizó el efecto de la concentración de isopropil xantato de sodio requerida para la recuperación adecuada de concentrados de sulfuro para permitir la separación del cobre del níquel; lo cual resultó en un comportamiento similar pese a lo diferentes de las concentraciones de colector (figura 9).

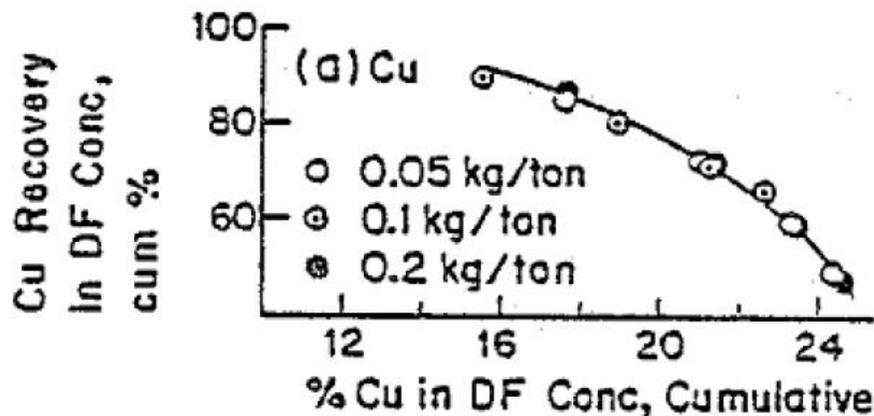


Figura 9: Efecto de la cantidad de xantato usada en la flotación de sulfuro de cobre, recuperación v/s ley de cobre (Iwasaki & Malicsi, 1985)

La capacidad del ozono para descomponer el xantato adsorbido podría permitir el uso de cantidades suficientes del colector para asegurar la recuperación completa de los valores del metal en la etapa de flotación de sulfuros de cobre.

Considerando lo anterior, se hizo uso directo de ozono para destruir el recubrimiento de xantato en concentrados de sulfuro entre recolecciones de concentrado. Se hizo un análisis del efecto de este proceso generando 2 muestras, uno donde era ozonizado y acondicionando el material previo a una remolienda, mientras que la otra muestra era ozonizada posterior a la remolienda. Resultando con una mayor recuperación, pero menores concentraciones de cobre al realizar el ozonizado y acondicionamiento por 5 minutos en ambos casos. Además, se observa que al realizar esta preparación del material después de la remolienda, aumenta las leyes alcanzadas con este acondicionamiento de 5 minutos.

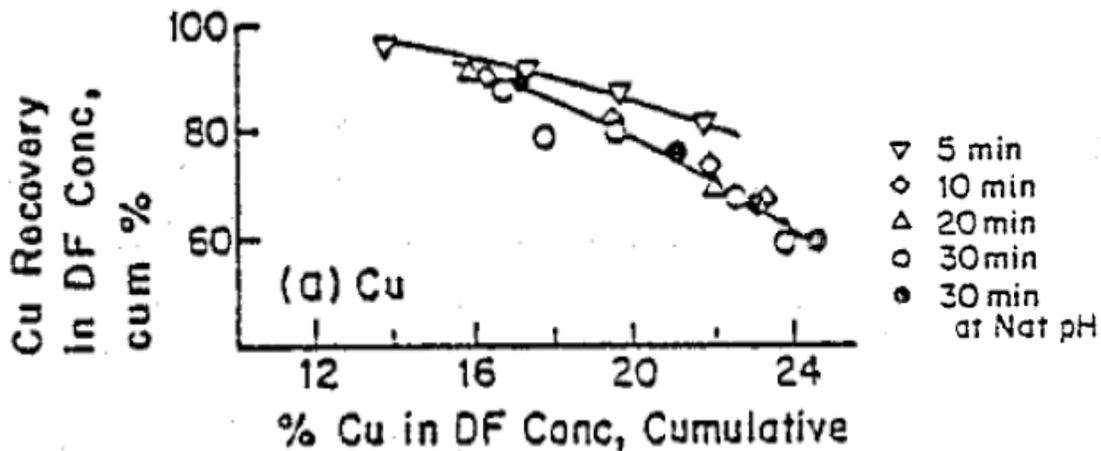


Figura 10: Efecto del tiempo de acondicionamiento para la flotación diferencial de material acondicionado y ozonizado previo a remolienda, ozonizado, en la recuperación metalúrgica y las leyes alcanzadas, utilizando colector xantato a pH natural (Iwasaki & Malicsi, 1985)

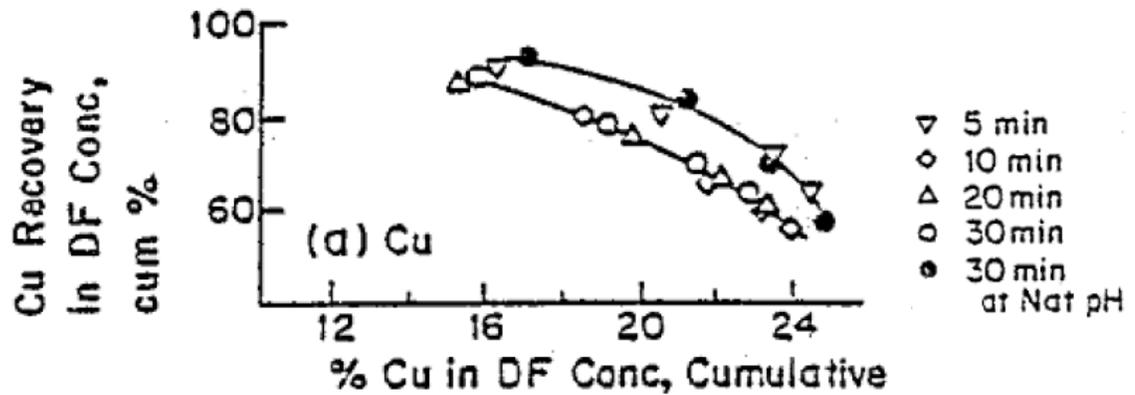


Figura 11: Efecto del tiempo de acondicionamiento para la flotación diferencial de material remolido posteriormente acondicionado y ozonizado, en la recuperación metalúrgica y las leyes alcanzadas, utilizando colector xantato a pH natural (Iwasaki & Malicsi, 1985)

Para investigar el efecto del pH, se realizaron cuatro pruebas a pH 11; 11,5; 12 y 12,5. Estas pruebas se llevaron a cabo siguiendo un diagrama de flujo que implica la molienda, posterior acondicionamiento y ozonizado por 10 minutos; la flotación diferencial manteniendo constante el pH de la pulpa durante todo el procedimiento (figura 12).

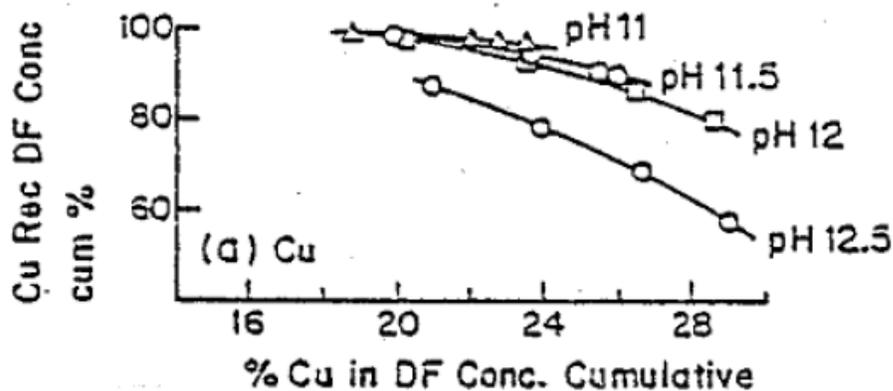


Figura 12: Efecto del pH regulado en la flotación diferencial de material remolido posteriormente acondicionado y ozonizado, en la recuperación metalúrgica y las leyes alcanzadas (Iwasaki & Malicsi, 1985)

Aunque la flotación diferencial produjo concentrados con leyes de cobre entre el 19 y el 22% y con aproximadamente 0,5% de Ni, mientras los relaves fueron de leyes bastante bajas, se encontró solo del 3 al 4% en cobre y níquel.

Tomando en cuenta el análisis de coincidencias y diferencias en las investigaciones de Ye et al., (1991) y Iwasaki & Malicsi (1985) y que las condiciones para flotar minerales de cobre sulfurados consisten en un tiempo de acondicionamiento de aproximadamente 5 minutos y una velocidad de rotación de 1.000 rpm. Donde se hizo uso de colectores de la familia del xantato y espumantes con el grupo funcional alcohol, los tiempos de flotación o en los que se tiene contacto el ozono con estos deben ser breves por la facilidad que tiene este de degradar estos reactivos. Además de que el rango apto para la flotación del cobre va de pH 7 a 11, un flujo de gas de 6 L/min y que las concentraciones de colector deben ser analizadas dependiente del caso, pero observándose una coincidencia en el rango de 0,1 a 0,5 kg/ton. Además de esto en cuanto al uso del ozono, Ye et al., (1991) estableció que un prolongado acondicionamiento del material con ozono afectaba la recuperación de cobre a un pH 8.

2.2.2. Efectos del ozono en la salud

El ozono ha demostrado grandes efectos antibióticos por su alto poder oxidante, generando la oxidación de células y bacterias con gran velocidad. Un efecto adverso para los animales es dificultar el funcionamiento del sistema respiratorio de grandes organismos.

Al observar la guía de calidad de aire establecida por la Organización Mundial de la Salud en el año 2005 referente al ozono, pueden comprenderse algunos de los efectos en la salud y síntomas según las concentraciones inhaladas de ozono en jornadas de 8 horas (tabla 2).

Tabla 2: Guía de calidad del aire de la Organización Mundial de la Salud y objetivo intermedio para el ozono: concentraciones de ocho horas (OMS, 2005)

Categoría por concentración	Media máxima diaria de 8 horas/día (mg/ m ³)	Fundamentos del nivel elegido
Niveles Alos	240	Efectos significativos en la salud; proporción sustancial de la población vulnerable afectada.
Objetivo intermedio - 1 (OI - 1) (Riesgo de mortalidad a largo plazo, 15% mayor que con el nivel de las GCA)	160	Efectos importantes en la salud; no proporciona una protección adecuada de la salud pública. La exposición a este nivel está asociada con: <ul style="list-style-type: none"> • efectos fisiológicos e inflamatorios en los pulmones de adultos jóvenes sanos que hacen ejercicio expuestos durante periodos de 6,6 horas • efectos en la salud de los niños (basados en diversos estudios de campamentos de verano en los que los niños estuvieron expuestos a niveles ambientales de ozono) • aumento estimado de un 3-5% de la mortalidad diaria (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias)
Guía de calidad del aire (GCA)	100	Proporciona una protección adecuada de la salud pública, aunque pueden producirse algunos efectos en la salud por debajo de este nivel. La exposición a este nivel de ozono está asociada con: <ul style="list-style-type: none"> • un aumento estimado de un 1-2% de la mortalidad diaria (basado en los resultados de estudios de series cronológicas diarias) • la extrapolación a partir de estudios de laboratorio y de campo, basada en la probabilidad de que la exposición en la vida real tienda a ser repetitiva y en que se excluyen de los estudios de laboratorio las personas muy sensibles o con problemas clínicos, así como los niños • la probabilidad de que el ozono ambiental sea un marcador para los oxidantes.

Además, la guía de calidad del aire de la OMS indica lo siguiente: “Muertes atribuibles al ozono: Los estudios de series cronológicas indican un aumento de la mortalidad diaria del orden del 0,3-0,5% por cada incremento de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en las concentraciones de ozono durante ocho horas por encima de un nivel de referencia estimado de 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS, 2005).

Los efectos que causa el ozono en la salud según su concentración son resumidos en la tabla 3.

Tabla 3: Efectos del ozono en la salud según su concentración (Top Ozono, 2020)

Concentración en ppm	Efectos de la concentración
0 a 0,01	Poderoso bactericida
0,01 a 0,05	Límite máximo sugerido por la OMS (2000) para tramos de 8 horas
0,05 a 0,1	Olor perceptible y puede causar picor en vías aéreas
0,1 a 0,12	Límite establecido por EPA (<i>Environmental Protection Agency</i>) para periodos de hasta 1 hora
0,12 a 0,2	Límite establecido por la OMS para periodos menores a 2 horas
0,8 a 1	Puede producir lágrimas y tos
1 a 2	Elimina hasta el 99,9% de bacterias o patógenos
2 a 5	Puede causar náuseas, vómitos y cefalea
5	Puede generar constricción bronquial
10	Resulta por edema pulmonar después de 4 horas de exposición
15	Causa efectos intensos de síntomas nombrados y puede llegar a ser letales
15 a 30	Utilizado para esterilizar salas blancas, eliminando 1 millón de bacterias
30 a 50	Concentración letal en cuestión de minutos

2.3. Metaloides

Mientras que la real academia española (RAE, 2020) se limita a definir los metaloides como “Cada uno de los elementos químicos que tienen propiedades intermedias entre los elementos metálicos y las de los no metálicos”. Lombi & Holm (2010) consideran los elementos boro (B), silicio (Si), germanio (Ge), arsénico (As), antimonio (Sb), telurio (Te), polonio (Po) y astato (At) como metaloides. Estos conducen el calor y la electricidad entre los no metales y los metales. La abundancia natural de metaloides varía desde el silicio, el cual es el segundo elemento más común en la corteza terrestre hasta el astato como el más raro de los elementos naturales. Además, generalmente forman óxidos anfóteros, siendo un ácido y una base. Este grupo puede visualizarse como los elementos ennegrecidos en la figura 13.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Figura 13: Tabla periódica destacando los elementos considerados metaloides (Lombi & Holm, 2010)

Algunos metaloides forman minerales con un contenido de cobre tales como la enargita (Cu_3AsS_4), tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{SbS}_3$), tintinaíta ($\text{Pb}_{10}\text{Cu}_2\text{Sb}_{16}\text{S}_{35}$), briartita ($\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$), germanita ($\text{Cu}_{13}\text{Ge}_2\text{Fe}_2\text{S}_{16}$), renierita ($(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}\text{Fe}_4(\text{Ge}, \text{As})_2\text{S}_{16}$) y quetzalcuatlita ($\text{Cu}_3\text{Zn}_6\text{Te}_2\text{O}_{12}(\text{OH})_6(\text{Ag}, \text{Pb})\text{Cl}$) entre otros. Otros son minerales con metaloides que no poseen cobre en su estructura, pero tienden a estar en los mismos depósitos, como es el cuarzo (SiO_2), silicatos en general (minerales con SiO_4 en su estructura cristalina) y arsenopirita (FeAsS), pero de estos minerales los más comunes a encontrar en depósitos de cobre en Chile son la enargita, tennantita, tetraedrita y arsenopirita.

En relación a la metalurgia, al concentrar sulfuros de cobre es común que también se realice la flotación de metaloides como el arsénico (As) y el antimonio (Sb) en forma de enargita, tennantita o tetraedrita, además de otros elementos indeseados como metales pesados (Long et al. (2012); Yin et al. (2014); Shibayama et al. (2010); Jarosíková et al. (2018a); Jarosíková et al. (2018b)), lo que genera que el concentrado de cobre deba pasar por un proceso más de lo necesario o por mayor tiempo para poder eliminar dichas impurezas. Es por esto que se han implementado normas que regulan cuánta concentración de estos metaloides puede tener el concentrado de cobre sin ser sancionado o simplemente descartado (Tayebi-khorami et al., 2017). Un ejemplo de esto es lo ocurrido en China, el año 2008, se prohibió el ingreso de concentrados que posean más de 5.000 ppm de arsénico (Long et al., 2012)

La existencia de los metaloides en los concentrados de cobre no tiene solo una importancia económica en la venta y en el proceso de elaboración, sino que también, en la siguiente etapa de obtención del cobre donde los concentrados pasan por un proceso de tostación y posteriormente fundición. En el primero, el cobre se oxida para aumentar su pureza y/o sulfuran las impurezas, generando la emisión de material de mediano tamaño como escoria y otro de una granulometría más fina como polvo. Este último es la forma más perjudicial en la que podrían encontrarse los metaloides, pues se incrementa drásticamente la facilidad que puedan acceder al interior del cuerpo humano. Es conocido que estos procesos generan grandes cantidades de polvo que contienen arsénico, antimonio y otros metales pesados (Shibayama et al. (2010); Jarosíková et al. (2018a); Jarosíková et al. (2018b)).

Esto también es observado a través del estudio de las enfermedades a las que son más propensas los trabajadores según su puesto dentro de una planta de fundición de cobre, en el cual resultan ser las ocupaciones más expuestas a este material particulado, y por tanto son las que presentan un mayor índice de enfermedad (Sun et al., 2015).

2.3.1. Efectos en la salud

La exposición al arsénico inorgánico (As) es un problema significativo y un riesgo laboral de alto potencial en la industria de las fundiciones de cobre. Varios estudios epidemiológicos muestran que la exposición al arsénico aumentó el riesgo de cáncer de pulmón entre los trabajadores de las fundiciones de cobre. El arsénico ha sido clasificado por la Agencia Internacional de Investigación sobre Cáncer (IARC) como carcinógeno humano del grupo 1. Las actividades de la industria de obtención del cobre involucran procesos como molienda, re-molienda, tronadura, transporte y fundición; todas estas generan exposición al As, que podría ser absorbido a través de la inhalación y/o contacto dérmico con las partículas unidas a arsénico e inclusive ingestión a través de la boca, dentro de estos procesos (Sun et al. (2015); Akopyan et al. (2018)).

Esto es apoyado por Ariza et al., (1999) y Long et al., (2014) al decir claramente que no existe duda al asegurar que exponer a un humano a altas concentraciones de los elementos metaloides se desarrollarán enfermedades. Aún más Ariza et al. (1999) enfatizan con afirmar que el metal y el ion metaloide son hepatotóxicos, nefrotóxicos y neurotóxicos. Pueden afectar negativamente el funcionamiento de los sistemas endocrino, hematopoyético, inmune, respiratorio y reproductivo. En la sociedad actual, sin embargo, la exposición a altas concentraciones citotóxicas de compuestos metálicos o metaloides es extremadamente rara.

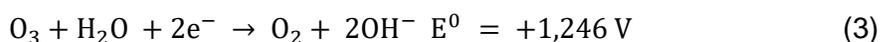
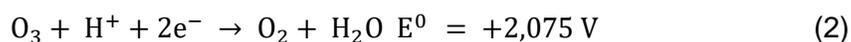
2.3.2. Procesos depresante de arsénico

El estabilizar un elemento o compuesto químico, se somete dicha sustancia a un proceso que lo convierta en algo menos reactivo con su entorno, ya sean condiciones tales como presión, temperatura o adición de algún otro químico.

Esto puede lograrse cambiando la carga del elemento mediante ionización o induciéndole el cambio de número de oxidación. Al hacer esto puede conservarse el mismo elemento como tal solo que será más inerte al ambiente o puede construirse un compuesto que logre un comportamiento estable.

El metaloide de interés en este trabajo, que se encuentra en concentrados de cobre es el arsénico y la estabilidad a la cual se desea llegar por la gran mayoría de los investigadores es a un arsénico con carga o número de oxidación +5, normalmente establecido dentro de un compuesto llamado escorodita ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), al cual se puede llegar por distintos métodos siendo la precipitación la forma más común de lograrlo. Pese a esto, en los procesos de eliminación del arsénico más usados en concentrados de cobre, que corresponde a la tostación, se busca generar la arsenolita (As_2O_3), la cual es muy soluble en pH altamente básicos (Jarosíková et al. (2018a); Jarosíková et al. (2018b))

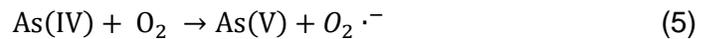
Este proceso se puede observar en el estudio realizado por (Otgón et al., 2016), donde el objetivo fue generar escorodita de aguas residuales con un contenido de arsénico. Para esto utilizó el ozono en un medio ácido dado el alto potencial *redox* que presenta en estas condiciones en comparación a la basicidad (ecuación 2).



Ecuación 2: Potencial de óxido reducción del ozono al reaccionar en pH ácido (2) y pH básico (3) (Otgón et al., 2016)

Este gran potencial genera el cambio en el arsénico de As^{+3} a As^{+5} , pero al ser un ion en solución posee aún una alta reactividad con su entorno, por lo que a esta solución agrega iones de hierro en estado +3 es decir Fe^{+3} ; lo que al estar junto con el ion As^{+5} y los iones O^{2-} procedía a formarse el compuesto $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y posteriormente precipitar por su baja solubilidad.

Esta experiencia se realizó variando tanto concentraciones de arsénico como pH y temperatura, lo que resultó en que el pH indicado para lograr este proceso era de 2, en el cual si se desea oxidar el arsénico con el ozono para luego precipitarlo agregando el Fe^{+3} , debe realizarse a temperaturas en el rango de 20 a 25 °C, pero si se hace la oxidación con ozono en una solución que tuviese el As^{+3} y el Fe^{+3} , puede cumplirse el objetivo a un rendimiento similar pero en temperaturas de 90 °C (ecuación 3).



Ecuación 3: Ecuaciones oxidación del arsénico al ser sometido al ozono (Otgón et al., 2016)

Mientras que (Lozano, 2018) realizó un conjunto de pruebas utilizando distintos reactivos, variando temperatura, concentraciones y tiempo de exposición para obtener el arsénico en un estado de oxidación +5 a partir de uno en valencia +3. Para esto utilizó como referente la figura 13, para establecer que los potenciales requeridos son relativamente altos a pH ácido, pero disminuye a medida que el pH se hace más básico, pues se busca un estado oxidado e iónico del arsénico. Junto con esto, la figura 13, marca los parámetros necesarios para la formación de As_2O_3 , la cual es la forma en la que se elimina el arsénico en el proceso de tostación, además de ser un compuesto con un comportamiento hidrofílico en el proceso de flotación.

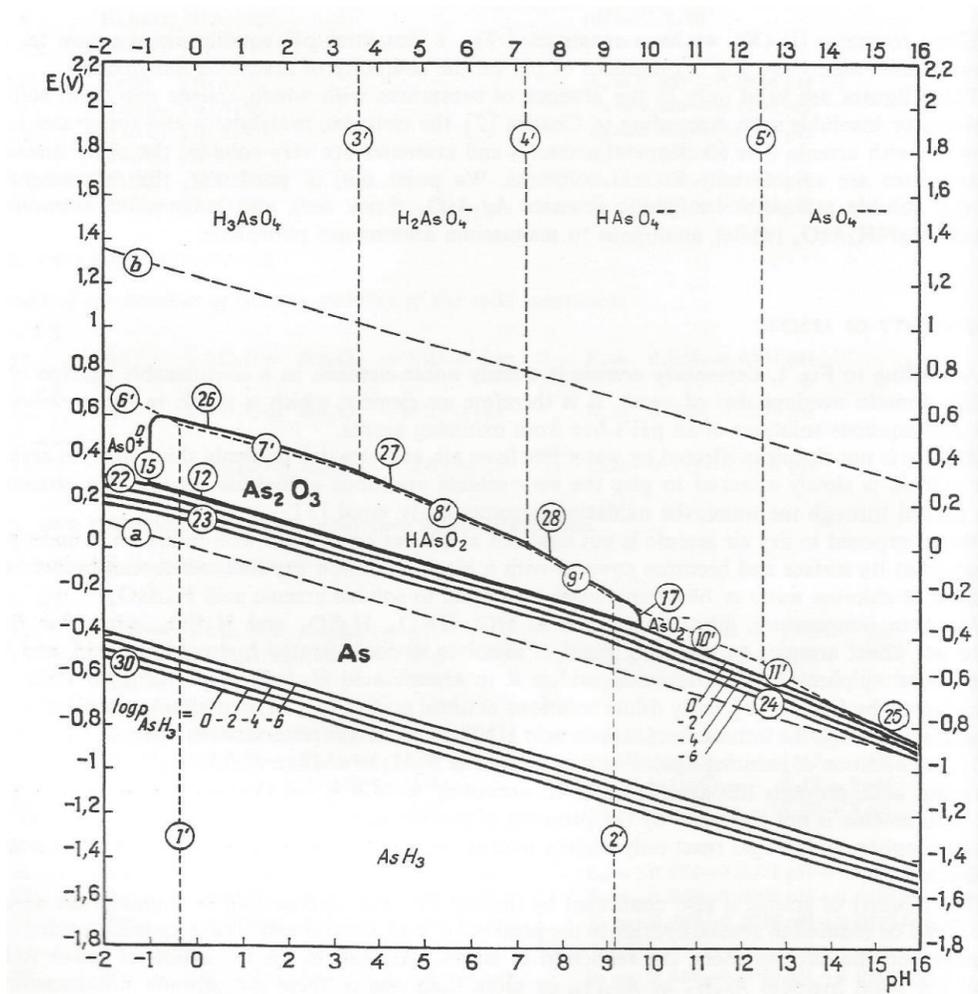


Figura 14: Diagrama de formación de arsénicos en base a potencial (Eh) y pH (Pourbaix, 1974)

Con esta información realizó el análisis de la forma en qué existe el As^{+5} , logrando establecer cuatro formas en estado acuoso: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, y AsO_4^{3-} . Dichos compuestos de arsénico son fácilmente transformables en lo que desea lograr, el cual es H_3AsO_4 .

Los reactivos entre los que realizó el análisis y la comparación son peróxido de hidrógeno, oxidación con oxígeno en presencia de carbón activado, hipoclorito de sodio, una mezcla de dióxido de azufre con aire y ozono. Respecto a este último, estableció la solubilidad que podría alcanzar el ozono en base al pH del sistema (figura 15), lo cual indicaría que a pH extremos la solubilidad del ozono es menor por ende tendría más contacto con el material en suspensión, propiciado una correcta de flotación de las partículas de mineral al usarse ozono.

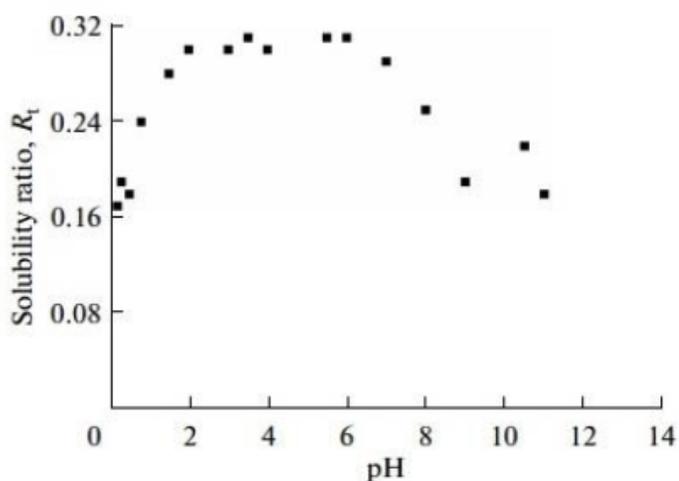
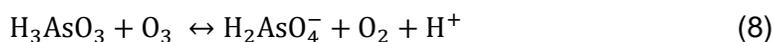
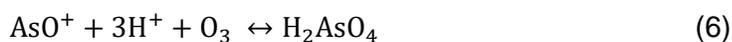


Figura 15: Gráfica del radio de solubilidad del ozono en función del pH (Lozano, 2018)

Luego planteó las ecuaciones de reacción del ozono en la solución más el arsénico (ecuación 4), donde establece que la primera reacción ocurre a pH 0,34, la segunda en pH -0,34 y 6,5; finalmente la última a un pH de 6,5, lo que implica que a un pH de 6,5 se crea y destruye el compuesto objetivo. Una vez es formado el ácido arsénico (H_3AsO_4) se procede a formar un precipitado de arseniato férrico conocido como escorodita.



Ecuación 4: Ecuaciones de reacción del ozono en solución con arsénico (Lozano, 2018)

Según lo anterior se puede decir que, para generar la prueba de oxidación de los reactivos seleccionados, se lixivió una muestra de cobre, lo que generó un líquido ácido rico en cobre, arsénico y otros elementos. Al experimentar con ozono, se realizaron pruebas a cuatro tiempos distintos de exposición (2, 4, 6 y 8 horas) y por triplicado, donde la solución estaba a un pH 1 con una temperatura de solución precalentada a 50 °C y un flujo de alimentación a la máquina generadora de ozono de 200 mL/min y concentración de ozono generada de 2 L/hora. Los resultados fueron variados y pese al gran potencial que muestra el ozono de oxidar el arsénico de As^{+3} a As^{+5} solo lo logró de forma notable en uno de los intentos a pH 0.9, una temperatura de 60 °C con un potencial en la solución de 600 mV. Al ser solo una de las tres pruebas realizadas con los mismos parámetros se determina no concluyente y posteriormente se reflexiona que el grado de solubilidad que presentó el ozono en la solución tiene gran relevancia para los resultados.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Preparación de muestras

El material utilizado proviene del yacimiento Chépica, ubicado en la comuna de Penciahue a 20 km al oeste de Talca. Este depósito mineral es de origen epitermal con menas de oro – cobre, además de un contenido considerable de esfalerita, galena, pirita, altas concentraciones de cuarzo y arsénico (como una posible impureza en cristales de galena y esfalerita o enargita y tennantita). El material es obtenido desde la mina con un diámetro de 3 pulgadas; posterior a esto, se procedió molerlo en un molino de laboratorio hasta que el 100% de este se encuentre bajo la malla ASTM N° 200 (75 micrómetros).

El material pulverizado debe ser previamente homogeneizado para su posterior manipulación. Para eso se deposita en el centro de una lona que posea dimensiones mayores a las del material desparramado, como se observa en la figura 16.

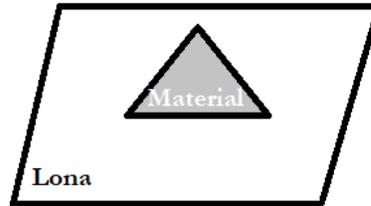


Figura 16: Esquema de roleo y cuarteo (creación propia)

Posteriormente se procede a “roleo” el material, lo que consiste desplazar uno de los extremos en dirección del lado opuesto de la lona; esto para mover el material en dicho sentido, procurando que nada de este se pierda. Esta acción se realiza con cada extremo de la lona, intentado mover el material en la primera dirección y retornarlo al centro en el siguiente, remodelando el cono de material inicial como se puede ver en la figura 17. Se requiere utilizar al menos 10 movimientos por dirección.

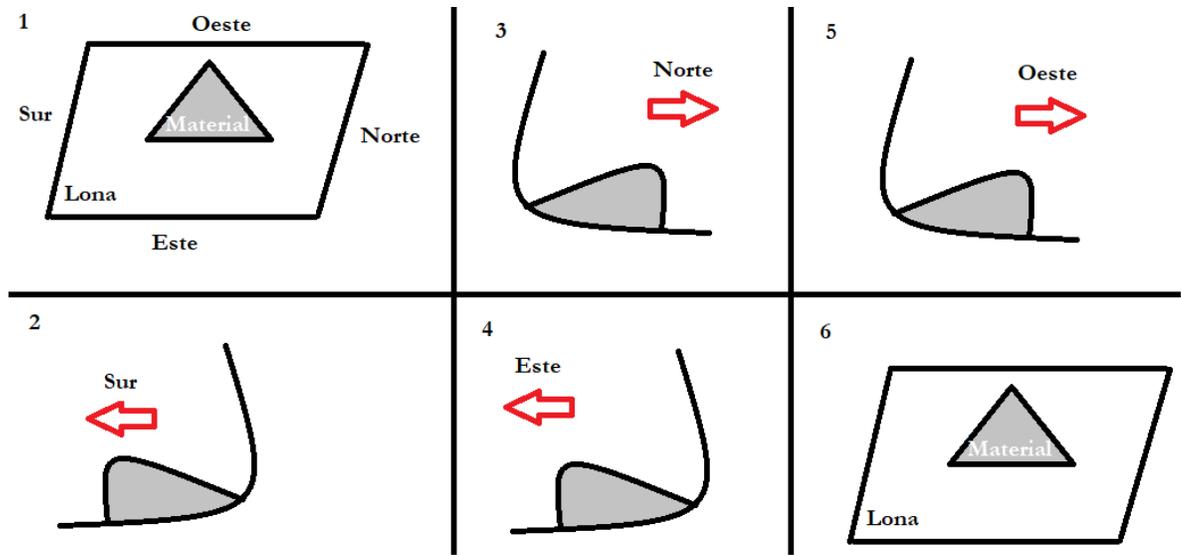


Figura 17: Esquema de roleo (elaboración propia)

A continuación, se procede a aplastar la punta del cono que se formó posterior al roleo y segmentarlo en cuatro partes iguales. Se seleccionan 2 segmentos en diagonal como material aceptado y el resto como descarte; a continuación, sin que se mezcle el material, se retiran los segmentos de descarte y unifica el aceptado (figura 18). Todo el procedimiento de roleo y cuarteo se repite hasta obtener la cantidad de muestra deseada.

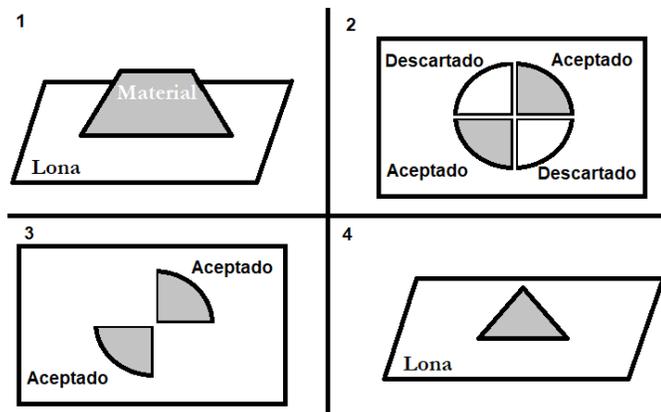


Figura 18: Cuarteo y selección de material (elaboración propia)

3.2. Análisis de distribución granulométrico

Para efectuar el análisis granulométrico se prepararon 3 muestras de 220 gramos del material pulverizado mediante el método de roleo y cuarteo. Posteriormente cada una de estas muestras fue analizada usando una columna de tamices ASTM, en la serie desde la parte superior hasta la base, N° #200, #270, #325, #400 y #500. En base a esto se calculó la masa retenida por cada tamiz, masa retenida acumulada, masa pasante por tamiz, pasante acumulada y proporcionalidad con respecto a la masa total. Con esto se construye una curva granulométrica del material.

3.3. Análisis de composición química

Para el análisis químico, se seleccionaron 10 muestras de 10 gramos por el método de roleo y cuarteo. Siguiendo a esto, se procedió a analizar su composición química utilizando un equipo portátil de fluorescencia de rayos X, instalada en una estación de mesa. Se realizaron 3 análisis por muestra, procurando agitar la muestra entre cada análisis. El objetivo de obtener cada uno de estos datos genera una tendencia de concentraciones en los elementos de interés, que son el Cu, As, S, Fe, Si, Zn y Pb. Al obtener dicha tendencia de concentraciones se toma la decisión si usar un promedio o mediana como cantidad representativa y considerando siempre la desviación estándar como error. El uso del promedio o mediana dependerá si existe una alta aparición de datos poco relacionados a sus pares, pues en estos casos donde aparecen sesgos en las cifras de los datos, el uso de la mediana es estadísticamente más representativo que aquellos que presentan datos de valores similares como lo serían con el promedio.

Para el análisis de muestras previas y posteriormente a cualquier proceso que pueda generar un cambio de composición química, deben generarse 3 porciones secas de 10 gramos con el método de roleo y cuarteo (si la cantidad de material lo permite) para el posterior uso de la estación de análisis por fluorescencia de rayos X. Realizando el mismo proceso de 3 tomas de resultados, realizando la agitación de muestra entre cada resultado, con el fin de asegurar la representatividad de las muestras.

3.4. Ozonización del material

En una bureta cerrada de 3 cm de diámetro, se preparan 50 mL de una mezcla 30% masa – volumen conformada por agua destilada (pulpa). Dentro de esta bureta se instala un medidor de pH, en una posición donde pueda estar en contacto con la pulpa. Se inserta una manguera en la parte inferior de la bureta, que conecte esta, con un generador de ozono que proporciona 10 gramos de ozono por hora, a un caudal de 10 litros por minuto (figura 19).

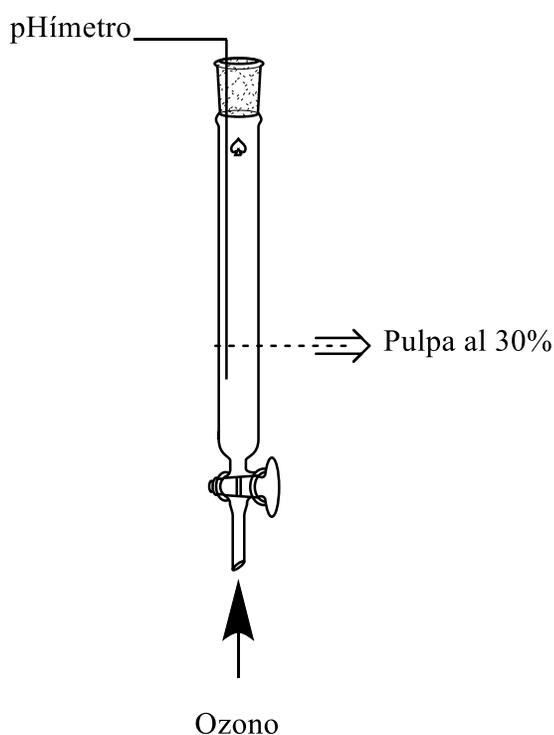


Figura 19: Esquema propuesto para análisis de ozonización (elaboración propia)

El proceso de ozonizado se realiza por 15 minutos para muestras de material a pH 1, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 sin ser controlados después de comenzar el proceso. Además de esto, se ozoniza material por 15, 10 y 5 minutos, regulado a los pH 3, 5, 7, 9 y 12. Para esto se utilizan como reguladores de pH, una solución 1 molar de HCl y 0,25 molar de NaOH. Cada una de estas experiencias es realizada por duplicado.

3.5. Flotación

El proceso de flotación es realizado en una celda cilíndrica con una capacidad de 1 litro, donde se instalan sensores de pH y potencial de óxido reducción en una posición donde pueda tener contacto con la pulpa. En el centro de la celda se instala un agitador mecánico que se encuentre sobre la salida de gas ubicada en la base de la celda; el material flotado es recolectado en bateas resistentes a la corrosión, tal como se observa en la figura 20.

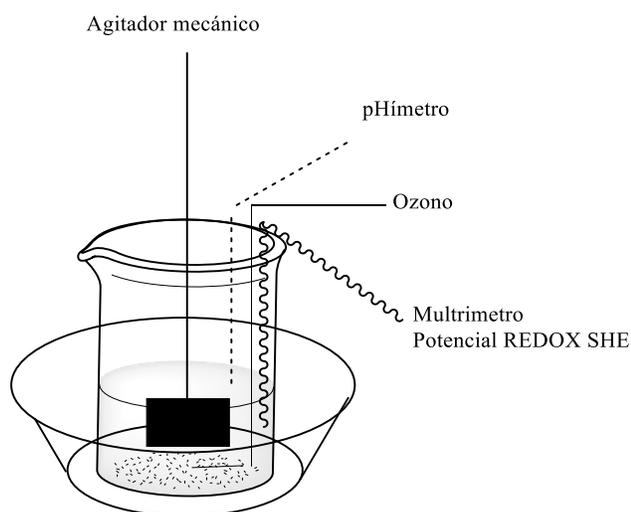


Figura 20: Esquema de celda de flotación utilizada (elaboración propia)

El proceso de flotación comienza con 5 minutos de pre-acondicionamiento y 15 minutos de flotación del mineral, la recolección del concentrado se dividió por tramos de tiempo, estos son desde el inicio hasta el minuto 3, 5, 10 y 15. Las flotaciones se realizan a pH 3, 7 y 12, utilizando una solución de 1 molar de HCl y 0,25 molar de NaOH como reguladores de pH. La agitación de pre-acondicionamiento y flotación es fijada en 700 rpm, con 2 paletos de la espuma cada 10 segundos.

El espumante utilizado fue *dowfroth* 1012 a una concentración de 10 ppm en relación a la pulpa y el colector amil xantato de potasio o PAX a 100 ppm. Para rellenar el líquido faltante, limpiar la paleta y bordes de la celda se utiliza una pizeta con una solución de 10 ppm de *dowfroth* 1012. Para la flotación se prepara una pulpa de 700 mL al 30% masa – volumen de mineral, el volumen incluye la cantidad correspondiente de *dowfroth* y PAX.

Se realizan 2 flotaciones en los pH ya nombrados utilizando ozono como gas oxidante en el proceso. Otro par de flotaciones se realiza usando aire como gas oxidante y un último par se realiza pre ozonizando la pulpa por 15 minutos, regulando el pH en el correspondiente al de la flotación que se hace.

3.6. Preparación de material para análisis

Los concentrados, relaves y pulpas residuales provenientes de la ozonización, son filtrados. Posteriormente tanto el sólido alojado en el papel filtro como el líquido extraído son secados a una temperatura no mayor a 40 °C. Una vez seco el material del papel filtro es masado. Se preparan 2 muestras de 4 gramos con el método de cuarteo y roleo para su posterior análisis en el equipo de fluorescencia de rayos x.

3.7. Indicadores metalúrgicos de calidad

Los indicadores ocupados para comparar las concentraciones de los elementos del cobre y arsénico entre los distintos procesos son:

Recuperación metalúrgica (R): Cantidad de una especie obtenida en el concentrado respecto a la cantidad de la misma especie alimentada al proceso y se expresa en porcentaje. La recuperación metalúrgica puede ser calculada utilizando la ecuación 5, donde “a”, “c” y “e” son las concentraciones porcentuales o ley del elemento, siendo “a” dicha concentración en el material de alimentación, “c” en el concentrado y “e” pertenece a la ley existente en el relave o residuo.

$$R (\%) = \frac{(a - e) * c * 100}{(c - e) * a}$$

Ecuación 5: Recuperación metalúrgica porcentual

Dado que el proceso de flotación se realiza en fases separadas, se procede a utilizar una fórmula de modelado de la recuperación metalúrgica acumulada, la cual es la de primer orden simple propuesta por García – Zúñiga, la que posee 2 variables empíricas que deben ser estimadas, estas son la recuperación a tiempo infinito (R_{∞}) que representa la mayor recuperación posible si el proceso se perpetuara en el tiempo y la constante cinética de flotación “k”. Esta ecuación de primer orden puede verse a continuación:

$$R_t = R_{\infty}(1 - e^{-k \cdot t})$$

Ecuación 6: Ecuación de 1° orden propuesto por García y Zúñiga; con R_{∞} y k variables empíricas, R_t , la recuperación parcial en un momento t.

En tanto para poder calcular eficazmente y en valores óptimos las variables R_{∞} y k, son iterados mediante software para ajustarlos a los datos obtenidos por experimentación; minimizando el error, utilizando la función objetivo (ver ecuación 7).

$$\text{Error} = (R_{\text{exp}} - R_t)^2$$

Ecuación 7: Error para recuperación metalúrgica acumulada en el tiempo, donde R_{exp} es la recuperación promedio obtenida en la experimentación y R_t es la recuperación modelada

Razón de enriquecimiento (Re): Relación entre la ley de la especie valiosa en el concentrado y la ley de la misma especie en el alimento. Expresada por la ecuación 8, donde “a” es la concentración del elemento de interés en el material de alimentación, “c” la concentración en el concentrado.

$$Re = \frac{c}{a}$$

Ecuación 8: Razón de enriquecimiento

Índice de selectividad (IS): Representa la efectividad del proceso para obtener una corriente de concentrado donde su mayoría es especie valiosa y una corriente de estériles., Donde “M” es la ley del elemento de interés en el concentrado, “n” la ley de ganga encontrada en el relave o residuo, “m” la concentración del elemento de interés en el relave y “N” la ley de ganga en el concentrado.

$$IS = \sqrt{\frac{M * n}{m * N}}$$

Ecuación 9: Índice de selectividad

3.8. Análisis de burbuja y flujo de gas

El comportamiento del gas en la celda de flotación es fundamental para obtener una recuperación y proceso exitoso. Indicadores que caracterizan este comportamiento son:

Velocidad superficial de gas (Jg): Velocidad de elevación del gas en ocupación total del área transversal de la celda

$$Jg = \frac{Q}{A}$$

Q: Caudal de salida del gas | A: Área transversal de la celda

Ecuación 10: Cálculo de velocidad superficial de gas

Flujo de área de superficie de burbuja de gas (Sb): corresponde a la superficie total de burbujas que atraviesan una sección de la celda en una unidad de tiempo:

$$S_b = \frac{6 * J_g}{D_b}$$

J_g: Velocidad superficial de gas | D_b: Diámetro medio de burbuja

Ecuación 10: Calculo de flujo de área de superficie de burbuja de gas

Diámetro de burbuja (D_b): Diámetro medio de las burbujas, para el cálculo de es este indicador, se fotografía una regla milimétrica sobre las burbujas en 3 instancias de cada tramo de flotación, posteriormente se utiliza un software que permita el análisis dimensional utilizando las medidas de la regla para regularizar la escala; con esto establecido se procede a medir vertical y horizontalmente los diámetros de 25 burbujas en cada punto cardinal de la celda de flotación, en cada una de las 3 fotografías tomadas, considerando burbujas atípicas y estándares, finalmente se calcula el promedio de estas mediciones.

Capítulo 4

Resultados

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Granulometría

Al determinar la granulometría se encontró una cantidad mínima retenida por la malla 200 pese haber sido clasificada previamente. Esto se debe a material retenido entre las aperturas de la malla; dado que posterior al cepillado de esta, no se percibió material en superficie o contornos.

Tabla 4: Granulometría de la muestra estudiada

Mallas N°	Tamaño (micrones)	Peso (g)	%Retenido	%Retenido acum.	%Pasante acum.
200	75	0,01	0,00%	0,00%	100,00%
275	53	36,03	16,37%	16,38%	83,62%
325	45	128,73	58,51%	74,89%	25,11%
400	38	17,08	7,76%	82,65%	17,35%
500	25	38,15	17,34%	100,00%	0,00%
-500	-25	0	0,00%	100,00%	0,00%
	Total	220			
	Diferencia	0,00		P ₈₀	52,51

Al observar los resultados obtenidos (tabla 4) del proceso de caracterización granulométrica se establece que el diámetro del 80% de material pasante es aproximadamente 52,51 micrones. Junto con esto se observa una cantidad considerable de material fino (bajo los 38 micrones), el cual es aproximadamente el 17,35% promedio de las muestras analizadas.

4.2. Ozonización de material a pH variable

Al realizar el proceso de ozonizado del material sin aplicar una regulación del pH, se destaca una caída en el pH, a tal nivel que posterior a los 3 minutos de comenzar, ya se mantenía estable en su mínimo alcanzado. Esto implicó una ozonización en un ambiente ácido desde el minuto 3 al 15, por lo que los niveles de potencial *redox* en este tramo de tiempo es similar para este primer estudio, tal como se ve en la figura 21.

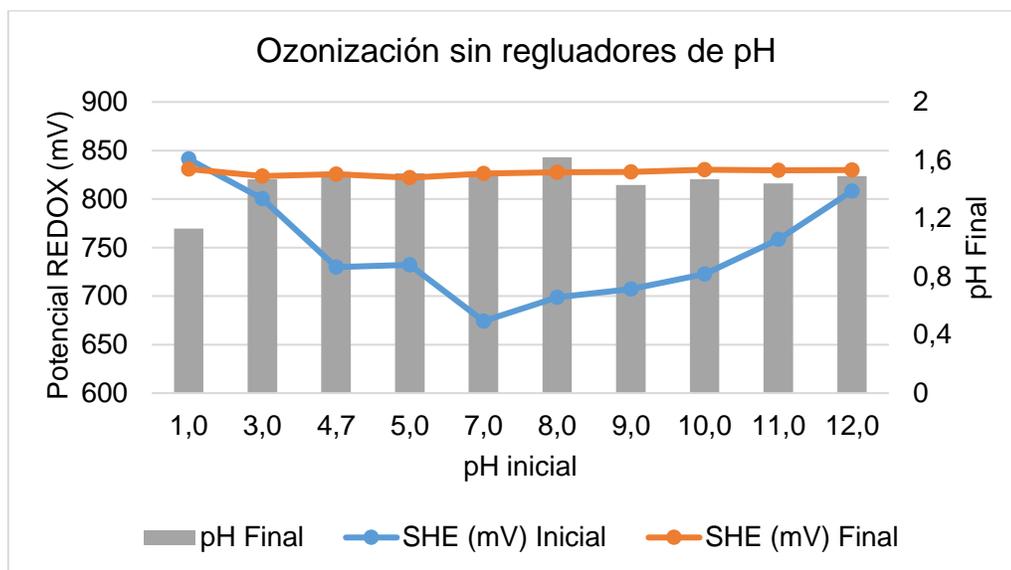


Figura 21: Gráfica de respuesta del material a ozonización de 15 minutos a diferentes pH sin uso de reguladores.

Es necesario decir que la pulpa marca un pH natural de 4,7; el cual se encuentra en el gráfico, este pH es el promedio obtenido las pulpas solo posteriores a una agitación y previo a las pruebas de ozonizado.

Respecto al comportamiento del potencial de óxido reducción (*redox*) se observa un aumento en ambos extremos (ácido y básico) con valores sobre los 800 mV, mientras que acercarse al pH 7 (neutro) este disminuye hasta los 672 mV. Esto difiere a lo observado en la figura 14, para la producción de As_2O_3 o en su defecto de $HAsO_2$ en los pH de 1 a 9. Se requerirá para su formación, un potencial de 400 mV hasta aproximadamente 100 mV respectivamente al orden ascendente de pH. Según la figura, a estos potenciales puede llegar a darse la formación de ácidos arseniosos u otras formas ionizadas de óxidos de arsénico.

Respecto al impacto sobre las concentraciones químicas del comportamiento de ozonización sin el uso de reguladores de pH, se puede afirmar que existe una dilución de algunos elementos focales (Si, S, Fe, Cu, As, Zn, Pb), dado que, al analizar los residuos sólidos obtenidos del secado del líquido filtrado del proceso, se pueden observar diferencias al analizar por FRX la composición química de estos (tabla 5, 6 y 7).

Tabla 5: Leyes porcentuales del material a ozonizar sin usar reguladores de pH

pH	Leyes alimentación (%)						
	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
1,0	30,14	5,28	10,34	0,540	0,007	0,414	0,147
3,0	29,74	4,90	10,29	0,549	0,007	0,409	0,155
4,7	30,47	4,98	10,54	0,560	0,006	0,406	0,157
5,0	30,46	5,31	10,64	0,566	0,008	0,413	0,155
7,0	30,82	5,14	10,43	0,562	0,006	0,416	0,158
8,0	30,39	4,76	10,45	0,561	0,006	0,405	0,155
9,0	31,56	5,20	10,36	0,555	0,007	0,409	0,152
10,0	30,38	4,87	10,36	0,570	0,008	0,416	0,155
11,0	30,39	5,00	10,40	0,544	0,007	0,418	0,152
12,0	30,72	4,94	10,36	0,556	0,006	0,420	0,151

Tabla 6: Leyes porcentuales del material ozonizado sin el uso de reguladores de pH

Leyes Material ozonizado (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
1,0	32,64	5,73	8,85	0,540	0,011	0,396	0,070
3,0	29,24	4,385	8,93	0,455	0,008	0,328	0,089
4,7	29,60	5,235	9,645	0,512	0,008	0,375	0,125
5,0	29,56	4,64	9,57	0,503	0,010	0,357	0,110
7,0	30,02	4,83	9,87	0,514	0,009	0,365	0,124
8,0	28,48	4,99	10,23	0,521	0,005	0,374	0,119
9,0	28,06	4,835	9,96	0,502	0,009	0,358	0,113
10,0	29,01	4,68	9,325	0,492	0,008	0,349	0,103
11,0	28,42	5,055	10,205	0,521	0,010	0,371	0,120
12,0	28,51	4,42	9,91	0,501	0,007	0,341	0,130

Tabla 7: Leyes porcentuales liquido residual del material ozonizado sin el uso de reguladores de pH

Leyes Liquido residual (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
1,00	11,89	2,435	8,09	0,249	0,007	0,174	0,328
3,00	8,88	3,59	15,07	0,582	0,045	0,605	0,501
4,72	16,55	3,58	5,39	0,245	0,015	0,141	0,114
5,00	4,53	3,33	25,82	1,08	0,071	0,990	1,150
7,00	18,56	4,26	4,38	0,239	0,024	0,216	0,127
8,00	6,18	2,59	18,26	0,610	0,009	0,798	0,737
9,00	15,08	3,71	9,05	0,396	0,034	0,403	0,209
10,0	5,20	1,11	13,23	0,636	0,000	1,05	0,727
11,0	21,34	4,26	1,61	0,155	0,007	0,057	0,029
12,0	4,70	1,94	15,67	0,424	0,013	0,251	0,347

Se puede observar de las tablas 5, 6 y 7; que, para todos los pH estudiados, se produce una disolución de los diferentes elementos, de tal forma que pese a que no se observa una baja relevante de cobre (Cu) o arsénico (As) en el material; se presenta una baja considerable para el zinc (Zn) y plomo (Pb). Aunque es necesario notar que los residuos obtenidos del secado del líquido apenas presentaron masas superiores a los 0,1 gramos (de los casi 50 mL procesados pos filtrado). Respecto al comportamiento del cobre y el arsénico frente a este proceso, se puede observar con mayor facilidad en las figuras 22 y 23 respectivamente.

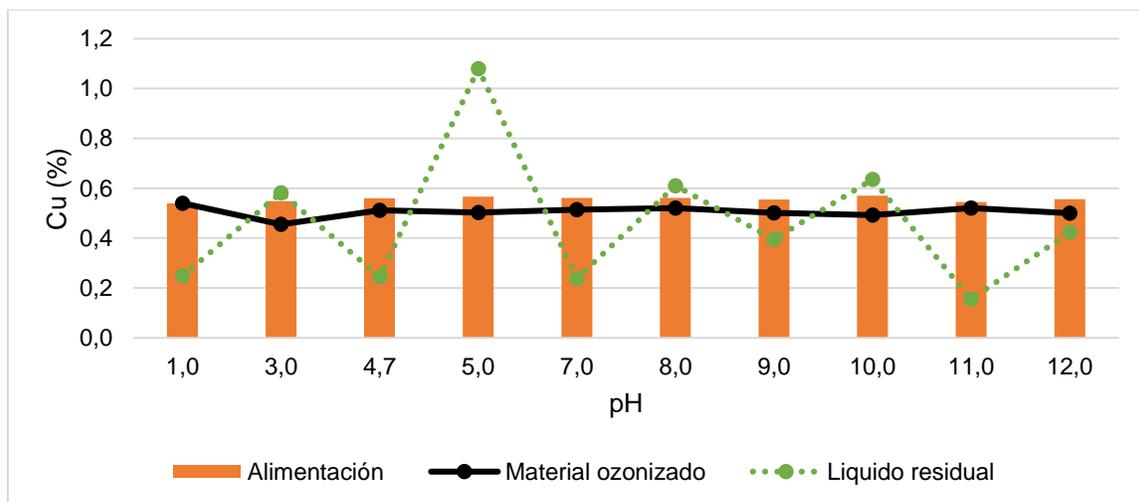


Figura 22: Gráfica de cambio de leyes porcentuales del cobre en el proceso de ozonizado sin uso de reguladores de pH

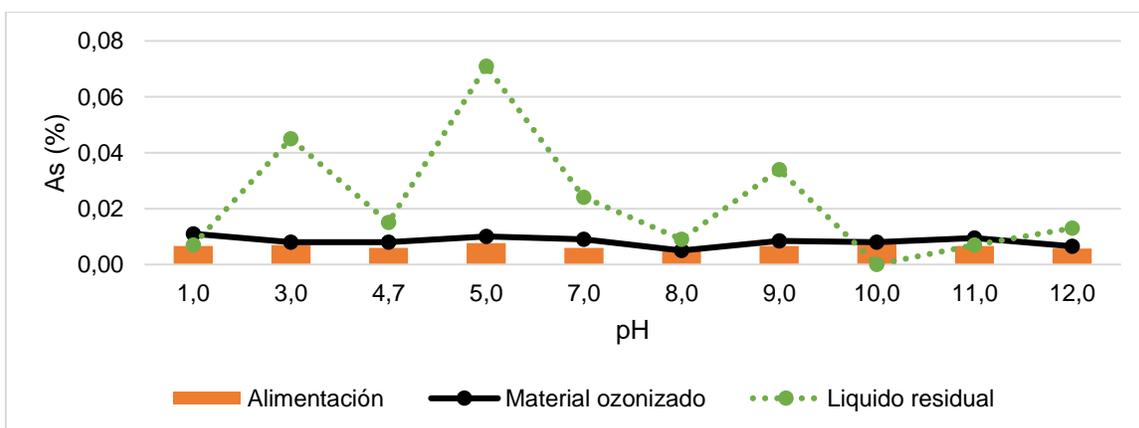


Figura 23: Gráfica de cambio de leyes porcentuales del arsénico en el proceso de ozonizado sin uso de reguladores de pH

En comparación, al analizar el comportamiento de las leyes del material al ser sometidos a una ozonización utilizando reguladores de pH en el tiempo, se puede observar que el impacto en las concentraciones de estos elementos no presenta grandes variaciones como en el caso anterior, esto puede ser visto en las tablas 8, 9 y 10:

Tabla 8: Ozonizado de 5 minutos

Leyes de alimentación (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
3	31,55	5,15	10,49	0,563	0,006	0,368	0,172
5	29,42	4,85	10,91	0,554	0,010	0,408	0,171
7	30,86	4,84	10,41	0,556	0,007	0,398	0,173
9	31,35	5,29	10,42	0,553	0,006	0,367	0,141
12	30,67	4,66	10,43	0,577	0,007	0,399	0,185
Leyes del material ozonizado (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
3	29,72	4,58	10,13	0,530	0,008	0,356	0,141
5	29,28	4,63	10,26	0,538	0,007	0,381	0,151
7	29,77	4,47	10,25	0,531	0,008	0,372	0,150
9	29,75	4,78	10,43	0,543	0,008	0,417	0,154
12	30,70	5,27	10,67	0,574	0,008	0,426	0,149

Tabla 9: Ozonizado de 10 minutos

Leyes de alimentación (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
3	30,15	4,76	10,55	0,587	0,006	0,354	0,183
5	29,71	5,04	10,30	0,556	0,006	0,404	0,144
7	30,05	4,95	10,34	0,524	0,007	0,396	0,173
9	29,91	5,09	9,98	0,568	0,009	0,405	0,165
12	30,16	4,95	10,50	0,570	0,007	0,372	0,195
Leyes del material ozonizado (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
3	29,14	5,58	10,93	0,575	0,009	0,390	0,154
5	28,94	4,41	10,20	0,595	0,007	0,368	0,152
7	29,03	4,53	10,16	0,535	0,008	0,380	0,146
9	28,98	4,76	10,45	0,558	0,007	0,402	0,149
12	30,62	4,77	10,14	0,547	0,008	0,410	0,144

Tabla 10: Ozonizado de 15 minutos

Leyes de alimentación (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
3	31,13	4,87	10,20	0,540	0,007	0,355	0,143
5	31,20	4,90	10,17	0,553	0,008	0,393	0,186
7	30,99	4,13	10,34	0,587	0,006	0,351	0,183
9	30,83	4,96	9,96	0,577	0,007	0,548	0,208
12	31,11	4,96	10,41	0,560	0,008	0,451	0,172
Leyes del material ozonizado (%)							
pH	Si	S	Fe	Cu	As	Zn	Pb
3	29,99	5,53	10,47	0,558	0,008	0,395	0,148
5	29,50	5,45	11,02	0,586	0,007	0,443	0,162
7	28,22	5,06	10,77	0,575	0,009	0,408	0,159
9	28,84	4,95	10,51	0,578	0,008	0,409	0,156
12	30,69	4,64	10,07	0,561	0,007	0,433	0,146

Respecto a los elementos de mayor interés (Cu y As), el contraste puede hacerse al observar los comportamientos que tuvieron al regularse o no los niveles de pH en el proceso de ozonizado de 15 minutos, esto puede ser visto en las figuras 24 y 25.

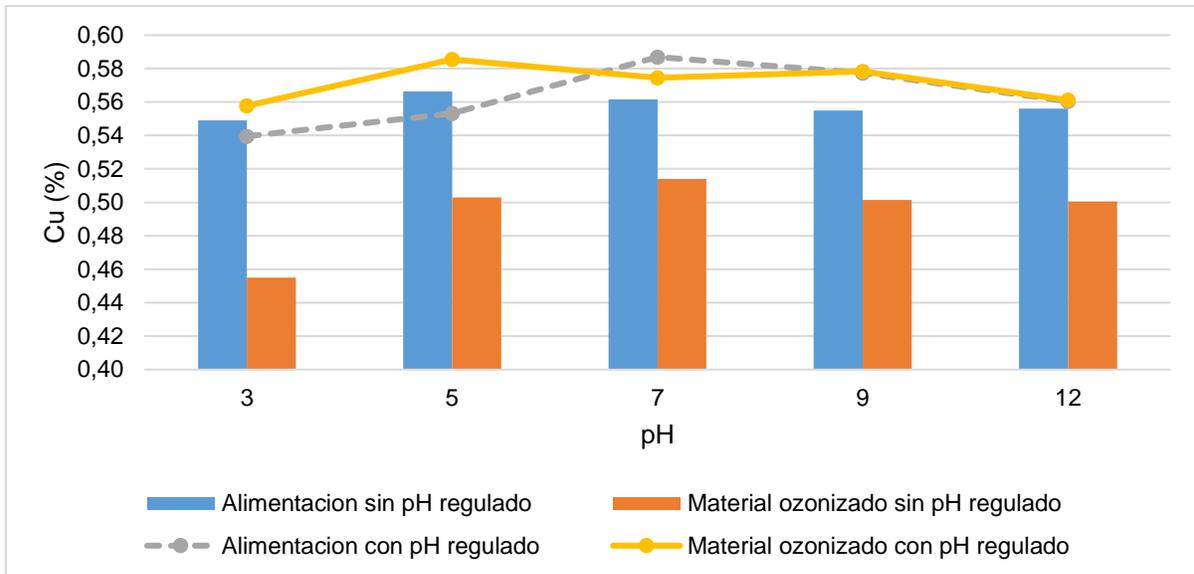


Figura 24: Gráfico de variación de leyes de cobre para muestras con y sin uso de reguladores de pH en el proceso de ozonizado de 15 minutos

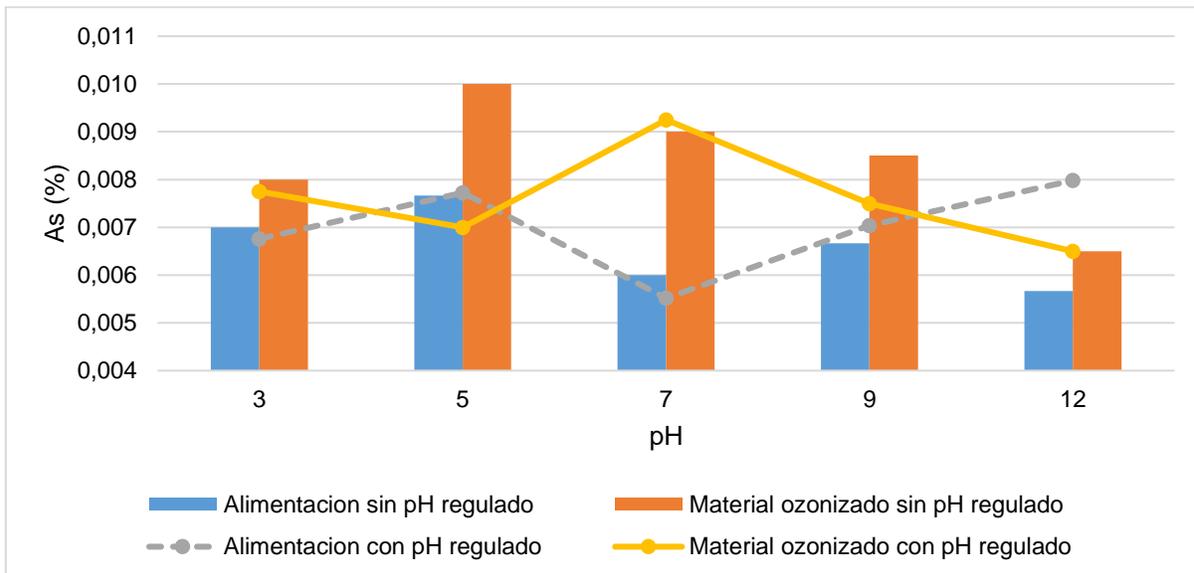


Figura 25: Gráfico de variación de leyes de arsénico para muestras con y sin uso de reguladores de pH en el proceso de ozonizado de 15 minutos

Al observar la figura 24, se puede establecer que al mantener regulado el pH que se designó previamente para la ozonización, las leyes de cobre no presentan una caída drástica como en los casos donde no se reguló el pH, es más, se establece que en los casos de niveles básicos de pH las concentraciones de cobre presentan una similitud a los presentados previos al ozonizado. Esto es distinto al caso donde no se usaron reguladores; pues se observa que, en cada uno de ellos, hubo una disminución notoria de cobre de entre 0,1 y 0,04%.

De la figura 25 se puede extraer que, en comparación al caso del comportamiento del cobre, al regular los niveles de pH el arsénico presenta un cierto nivel de aleatoriedad.

En cuanto al comportamiento que expone el potencial de óxido reducción (*redox*) al usar reguladores de pH en el ozonizado (figura 26), se observa que en todos los pH se presenta una disminución medianamente pronunciada; dependiendo del pH en el que se ozoniza. Esta pendiente se marca en todos los casos al minuto 5 de la ozonización, mostrando posteriormente un pequeño realce del potencial, pero sin poder volver a la inicial.

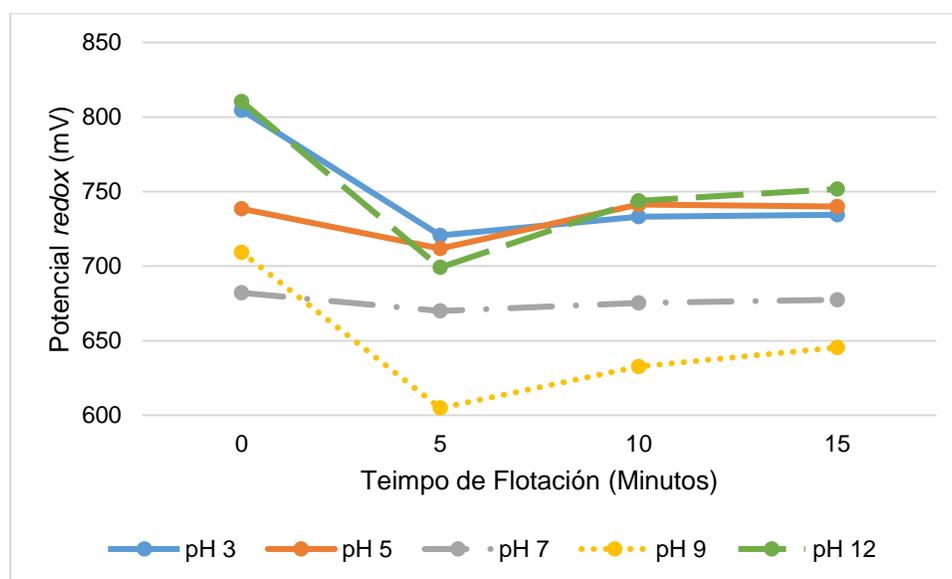


Figura 26: Potencial de óxido reducción a diferentes pH en el tiempo de ozonización

Al comparar los resultados de potencial *redox* de la figura 21 y el de la ozonización a 15 minutos de la figura 26, se observa una disminución importante y deseable al plantear las condiciones de formación de As_2O_3 establecidas en la figura 14, aunque aún se exceden en las condiciones requeridas por al menos 200 mV

Junto con este cambio en el potencial de óxido reducción (*redox*) se encuentra una nueva variable en el proceso de ozonizado, el cual es el descenso del pH en el tiempo y así mismo el consumo que se debe hacer de reactivo. Respecto a esto se han estimado velocidades o tasas de baja de pH promedio en plazos de 30 segundos, planteados como positivo, la caída de pH. Estas tasas pueden verse en la tabla 11.

Tabla 11: Tasa de caída del pH en material ozonizado (pH/s), regulado con HCl y NaOH

pH	Minuto			Tasa de descenso (pH/s)
	3	5	15	
3	0,50	0,01	0,005	
5	0,54	0,03	0,02	
7	0,55	0,02	0,01	
9	0,55	0,03	0,02	
12	0,70	0,01	0,005	

Al observar la tabla 11 y figura 26 se puede inferir que ocurre una alta reactividad química dentro de los primeros 3 minutos de la ozonización, donde va disminuyendo en el tiempo. A esto se añade la consideración de que, al aplicar el uso de ozono en la flotación de calcopirita, ya sea en una pre-ozonización o directamente como gas oxidante del proceso, se añadirá un gasto extra en el consumo de los reactivos HCl y NaOH.

4.3. Flotación

El proceso de concentración de cobre es contrastado en sus tres versiones realizadas; las cuales son usando ozono como gas durante la flotación, una ozonización del material a flotar y posterior flotación utilizando aire, por último, solo el uso de aire para el proceso de concentración. A continuación, se puede observar en las figuras 27, 28 y 29, la cinética de recuperación de cobre en los pH 3, 7 y 12 modelada por la ecuación de primer orden García - Zúñiga:

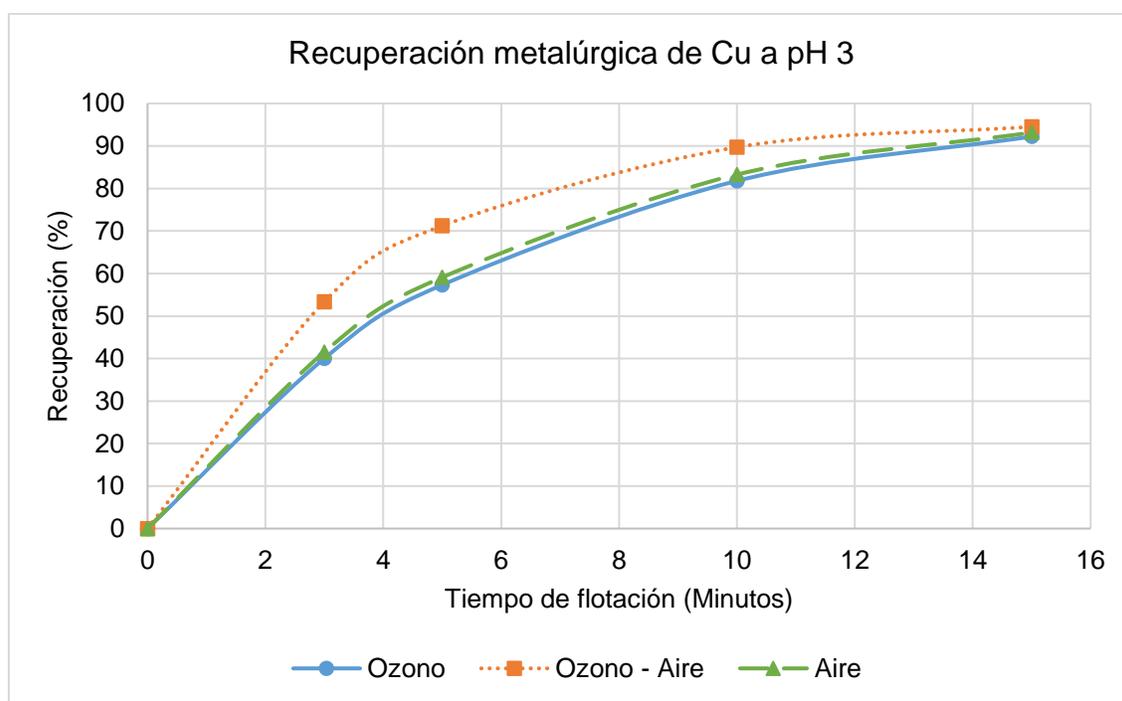


Figura 27: Gráfico de recuperación de cobre en el tiempo para en flotación cinética a pH 3

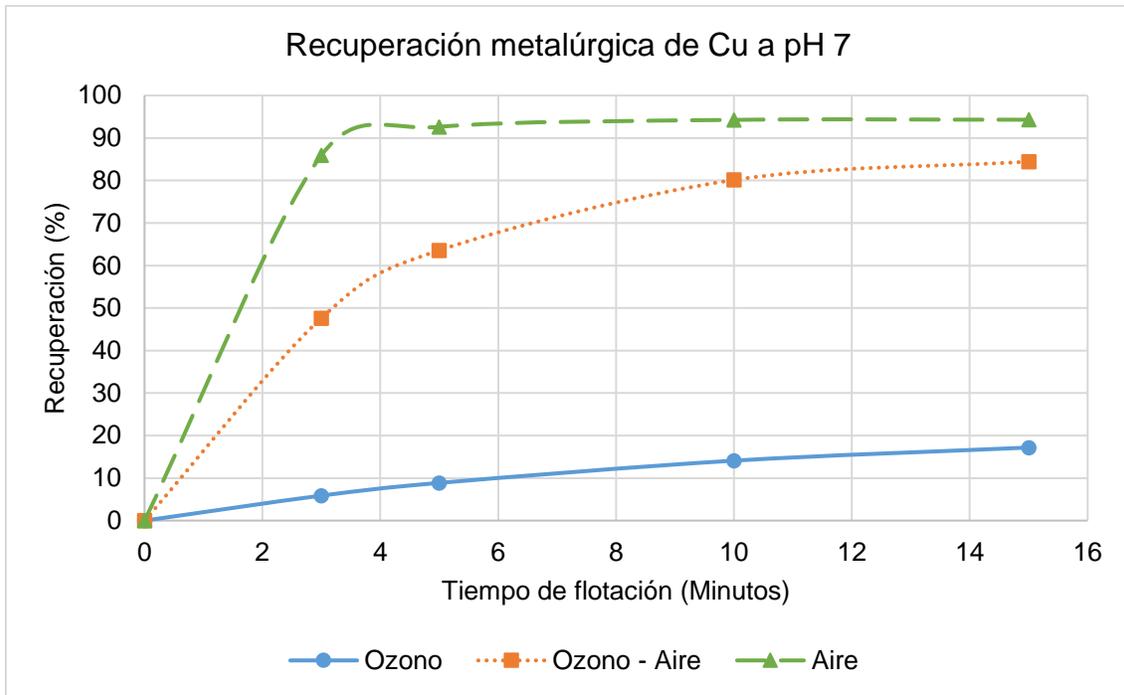


Figura 28: Gráfico de recuperación de cobre en el tiempo para en flotación cinética a pH 7

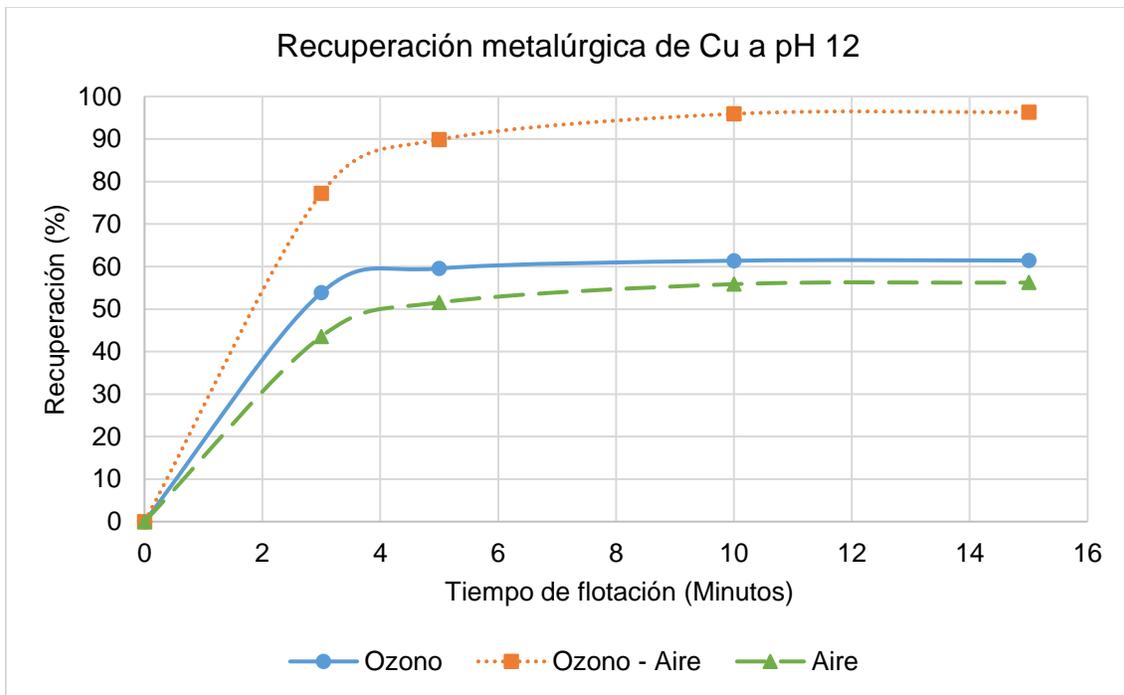


Figura 29: Gráfico de recuperación de cobre en el tiempo para en flotación cinética a pH

Al observar las figuras 27, 28 y 29 se puede destacar que al encontrarse ya sea en un entorno de alta acidez o alta basicidad, las recuperaciones de cobre tanto con solo el uso del ozono como solo del aire para realizar la flotación, presentan comportamientos similares. Mientras que en el caso de la recuperación obtenida por la flotación con aire donde se realizó una pre-ozonización del material (Ozono – Aire), esta fue mayor en los medios ácidos y básicos presentados. Este comportamiento no se mantiene en el caso del pH 7, donde las tendencias de cada uno son marcadamente distintas de los otros; esto para el ozono pudiese ser por la alta dilución que presenta el ozono a pH neutro, como se muestra en la figura 14, en tanto para los otros 2 casos, pudiese pensarse que a un pH 7, entre menos oxidación haya afectado al material, mejor sería su recuperación metalúrgica. En la flotación solo con aire, se marcaron sus mejores cifras entre los pH presentados, mientras que en opuesto para la flotación que se realizó solo con ozono, fue el peor resultado obtenido. En cuanto al caso de Ozono – Aire, presentó resultados un poco inferiores a los encontrados en el pH 3. Respecto a la comparación de cifras como tal, se pueden ver en las tablas 12, 13 y 14; las recuperaciones representadas en los gráficos anteriores.

Tabla 12: Recuperación metalúrgica acumulada de cobre en el tiempo, para flotación a pH

3

Recuperación máxima modelada a pH 3			
Tiempo	Ozono	Ozono/Aire	Aire
[min]	[%]	[%]	[%]
0	0,0	0,0	0,0
3	40,0	53,1	41,2
5	57,3	71,7	55,2
10	81,8	89,2	85,7
15	92,2	94,8	97,7

Tabla 13: Recuperación metalúrgica acumulada de cobre en el tiempo, para flotación a pH

7

Recuperación máxima modelada a pH 7

Tiempo [min]	Ozono [%]	Ozono/Aire [%]	Aire [%]
0	0,0	0,0	0,0
3	5,9	47,6	85,9
5	8,9	63,6	92,6
10	14,1	80,1	94,3
15	17,2	84,5	94,3

Tabla 14: Recuperación metalúrgica acumulada de cobre en el tiempo, para flotación a pH

12

Recuperación máxima modelada a pH 12

Tiempo [min]	Ozono [%]	Ozono/Aire [%]	Aire [%]
0	0,0	0,0	0,0
3	53,8	77,2	43,6
5	59,5	89,9	51,5
10	61,4	95,9	55,9
15	61,4	96,3	56,2

Basado en lo observado en las tablas 12, 13 y 14, se puede corroborar que para el pH 3 y 12 la flotación realizada con ozono y la hecha con aire poseen recuperaciones similares, mientras que la flotación con pre ozonizado (Ozono – Aire) destaca una alta recuperación. Refiriéndose a las cifras, se puede destacar que la recuperación metalúrgica de cobre en el pH 3 es alta para los casos analizados, siendo consideradas buenas para una flotación tipo *rougher* que tiene una necesidad de ser lo más alta posible, dado que normalmente el material descartado en esta etapa, no vuelve a ser incorporado nuevamente al sistema. Esto mientras que en el pH 7 el uso solo de ozono para la flotación sería descartado, pues sus niveles presentan recuperaciones sumamente bajas.

Junto con esto, se puede decir que para una etapa *rougher* a pH 12 con los parámetros utilizados, tampoco resultan ser convenientes el uso de aire puro u ozono puro, dado su baja recuperación. Sin embargo, esto no limita la utilidad que pudiese existir para una flotación *scavenger* donde los niveles de recuperación metalúrgica no son tan exigentes, pues puede añadirse otro *scavenger* para complementar. Dependiendo de los indicadores resultantes como el índice de selectividad y razón de enriquecimiento. Finalmente queda destacar que los resultados respecto a la recuperación metalúrgica acumulada de cobre presentada por el caso Ozono – Aire que muestran las cifras con menor variación en el pH y de relevancia para el proceso, dada que su recuperación más baja al término del proceso es de 84,5% la cual es considerada en una cantidad aceptable.

Respecto a la razón de enriquecimiento encontrada para el cobre, se encuentra segmentado por cada tramo del concentrado de flotación ya presentado, esto se encuentra en las tablas 15, 16 y 17.

Tabla 15: Razón de enriquecimiento de cobre a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases

Razón de enriquecimiento a pH 3			
Minuto	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	3,78	9,62	4,75
5	9,84	10,05	4,66
10	14,13	9,74	7,04
15	9,28	11,53	13,94

Tabla 16: Razón de enriquecimiento de cobre a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases

Razón de enriquecimiento a pH 7			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	1,10	9,60	5,84
5	1,32	10,83	18,54
10	1,26	9,63	17,74
15	0,58	9,55	16,12

Tabla 17: Razón de enriquecimiento de cobre a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases

Razón de enriquecimiento a pH 12			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	2,79	8,50	6,15
5	1,56	11,98	3,37
10	1,06	10,79	2,30
15	1,15	9,40	1,01

La razón de enriquecimiento debe apuntar a la cantidad más alta posible al buscar concentrar el mineral de interés. En base a esto y lo observado en las tablas 17 y 18 se reafirma la ineficiencia del uso del ozono en la flotación de cobre a un pH 7, dado que el enriquecimiento es muy bajo en este caso. Así mismo, a un pH 12 el ozono no marca un enriquecimiento a los niveles que se presenta en las otras flotaciones. Al buscar cuál de estos casos posee los mejores resultados de enriquecimiento es necesario observar las tablas 16, 17 y 18, dado que a un pH 3 cada elemento presenta diferentes cifras destacables para cada momento, en el pH 7 se destacan los resultados del aire sin subestimar los expuestos por la flotación con pre ozonizado (Ozono – Aire), los cuales pese no ser tan altos como los del aire, siguen siendo altos niveles de enriquecimiento. En cambio, a un pH 12 destaca la flotación Ozono – Aire, donde se mantiene con poca variación en el tiempo en comparación a los otros. Al buscar el mejor enriquecimiento total de la flotación es necesario observar la acumulación de este y esto es expuesto en la figura 30.

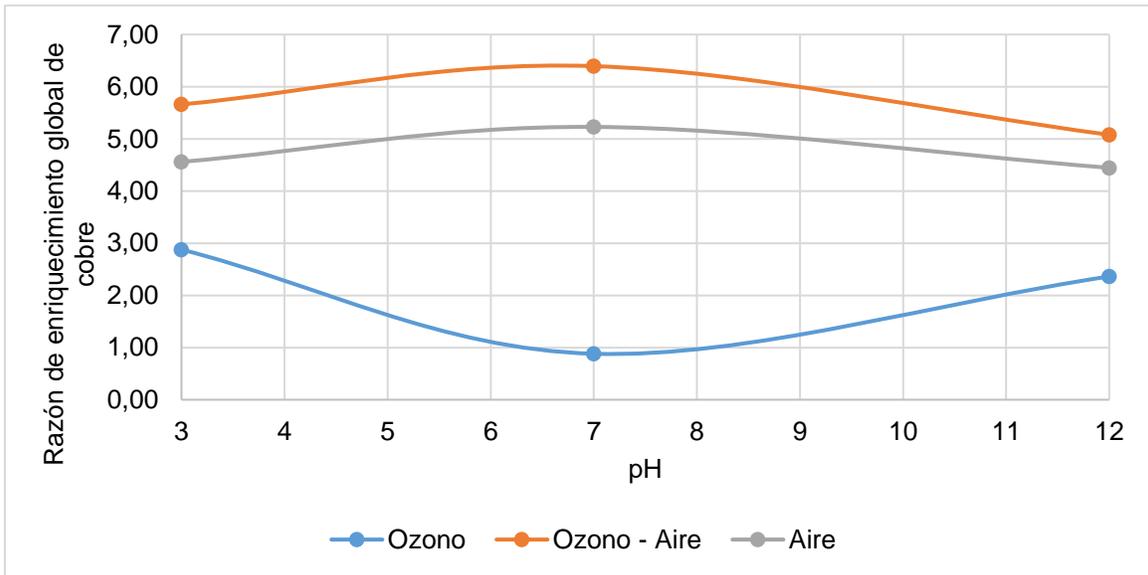


Figura 30: Gráfica la razón de enriquecimiento de cobre en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases

Al analizar la figura 30 se destaca el caso de la flotación con aire donde se realizó previamente ozonización (Ozono – Aire) que contempla una constante superioridad a la de los otros casos, marcado por su máximo valor en el pH 7, lo cual es inverso a su comportamiento de recuperación metalúrgica. Por otra parte, el ozono y el aire demuestran una similitud de la tendencia expuesta en sus recuperaciones, aunque se marca una amplia diferencia en las cifras desarrolladas del ozono y el aire. Habiendo establecido que la combinación del ozonizado de material y posterior flotación con aire (Ozono – Aire) presentan una recuperación metalúrgica y razón de enriquecimiento de cobre destacable en todos los pH, queda examinar la selectividad que estos casos presentan, esto se encuentra en segmentado en el tiempo y registrado en las tablas 18, 19 y 20.

Tabla 18: Selectividad de cobre a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases

Índice de selectividad a pH 3			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	3,22	4,09	2,33
5	3,91	4,03	2,43
10	5,59	4,92	4,53
15	4,46	4,79	9,17

Tabla 19: Selectividad de cobre a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases

Índice de selectividad a pH 7			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	1,23	4,06	5,89
5	1,15	3,76	4,94
10	1,13	3,79	4,91
15	0,75	4,02	4,52

Tabla 20: Selectividad de cobre a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases

Índice de selectividad a pH 12			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	1,84	5,66	2,49
5	1,26	5,25	1,90
10	1,03	4,49	1,57
15	1,08	3,52	1,01

Al observar las tablas 18, 19 y 20, se vuelve a presentar un comportamiento destacado del material ozonizado y posteriormente flotado con aire (Ozono – Aire), en donde se presentan altas cifras en los pH 3 y 12, pero menor a las del aire en el pH 7. Además de esto se encuentra que el Ozono a pH 3 posee una selectividad de cobre con valores más constantes a la presentada por el aire. En cuanto a una comparación global de la flotación, esta puede ser determinada gracias al análisis de la figura 31.

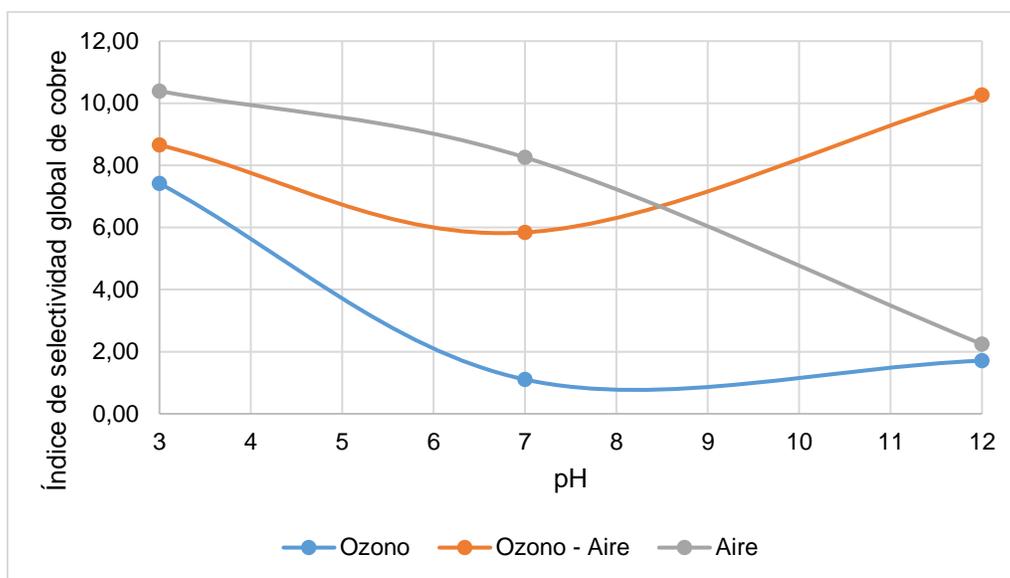


Figura 31: Gráfica de selectividad de cobre en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases

En cuanto a la selectividad global de cobre en la flotación, basado en la figura 30 se puede establecer que el ozono presenta una baja selectividad en los distintos pH, junto con esto se presenta una superior selectividad del aire hasta el pH 7, donde posteriormente en el pH 12 esta cae y se incrementa para la flotación con pre ozonizado (Ozono – Aire). En recopilación de los resultados de la recuperación metalúrgica, razón de enriquecimiento global y el índice de selectividad global del cobre vistos en las figuras 27 a 31, se puede establecer tentativamente que la flotación de calcopirita presenta mejores resultados al realizarse con aire, en un pH de alta basicidad y sometiéndolo previamente a una ozonización. Esto se plantea tentativo, dado que la selectividad alta solamente implica que gran parte del concentrado es cobre, pero hasta el momento no se ha establecido la respuesta del arsénico a estos procesos.

Esto es aclarado a continuación con las figuras que comparan el comportamiento del arsénico frente a las variaciones del proceso ya vistas anteriormente, comenzando con la recuperación metalúrgica del arsénico:

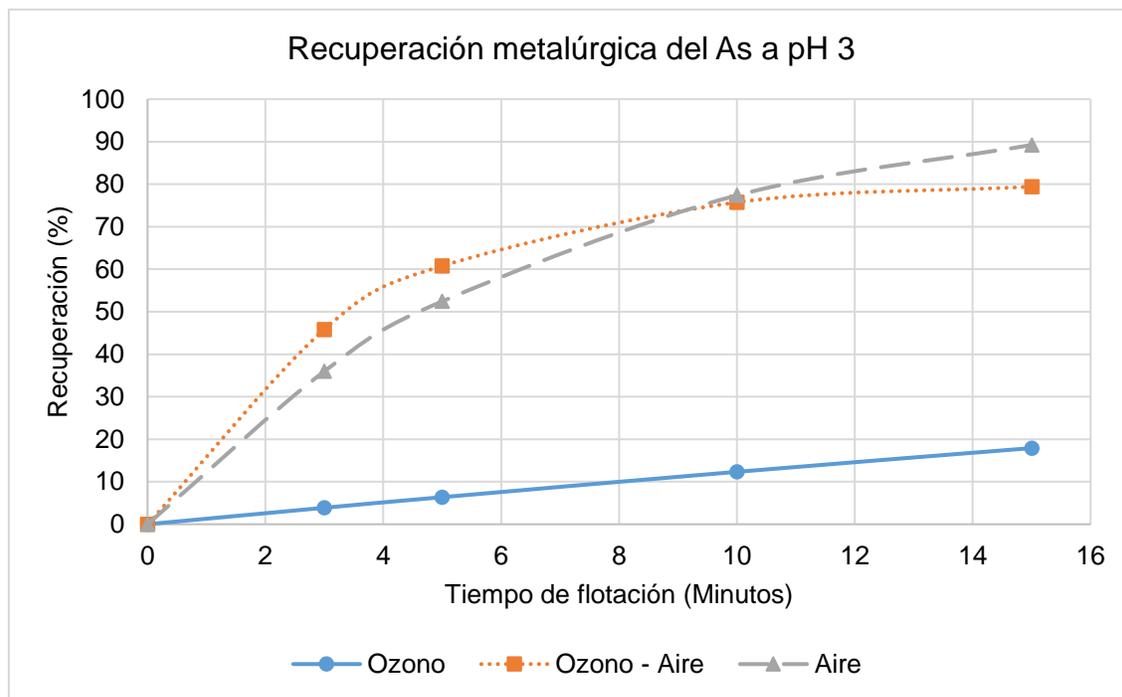


Figura 32: Gráfica de recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 3

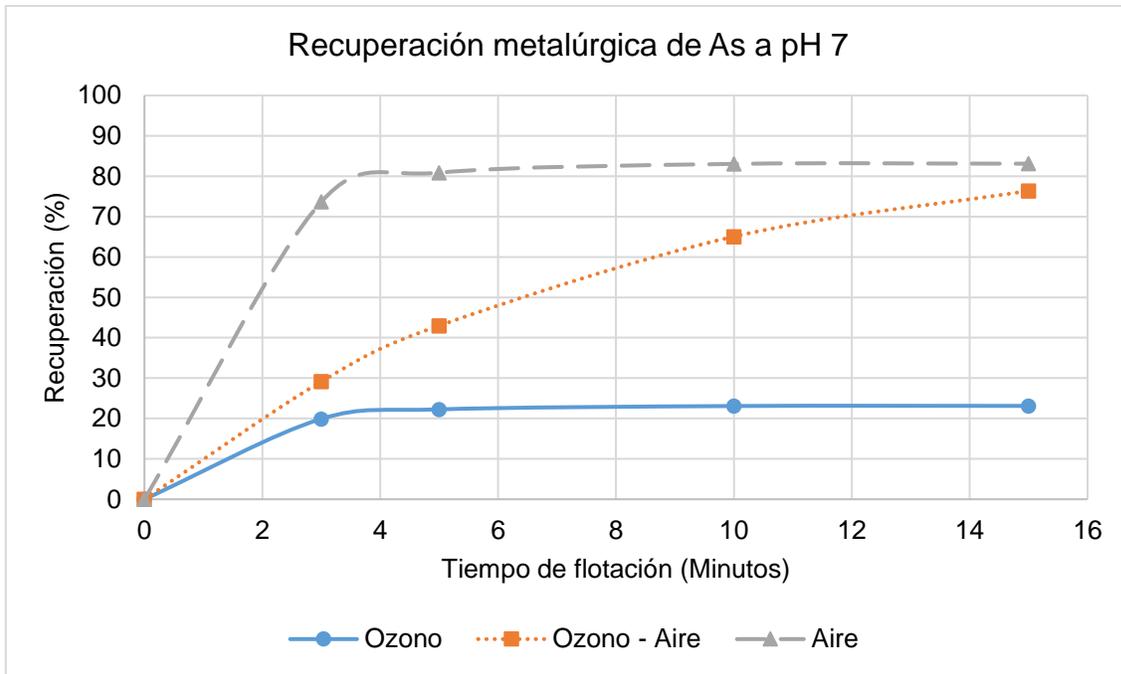


Figura 33: Gráfica de recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 7

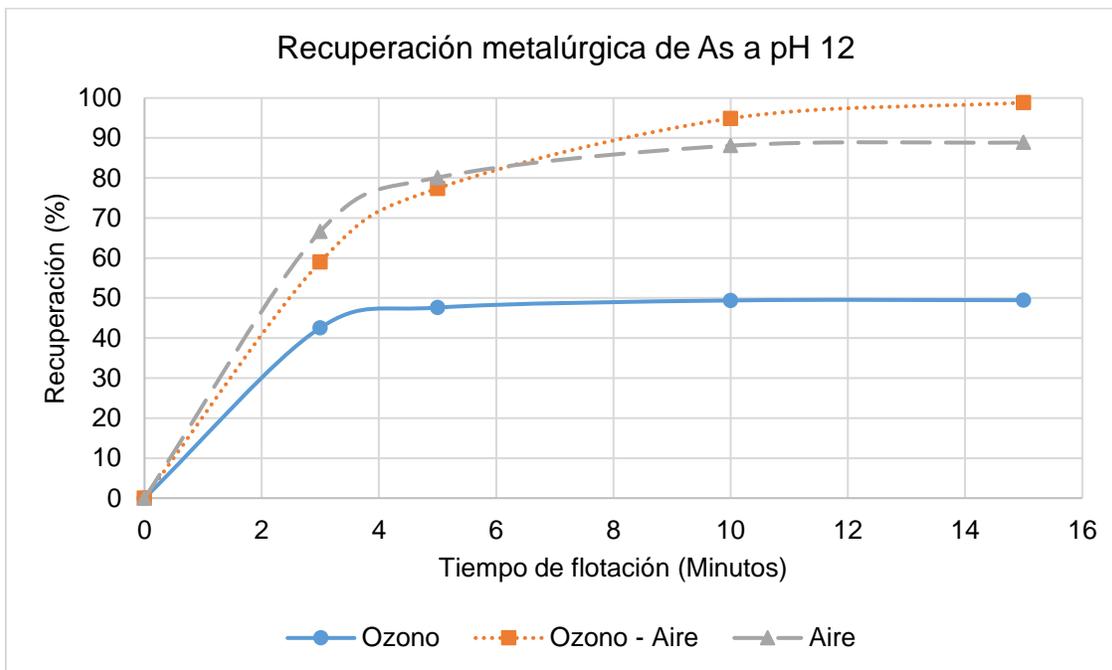


Figura 34: Gráfica de recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 12

Respecto a la recuperación de arsénico, el objetivo es opuesto al buscado con el cobre, por ende, al observar la figura 32, 33 y 34 se puede establecer que al flotar usando ozono se obtienen las menores recuperaciones de arsénico en el tiempo para todos los pH, esto especialmente para los pH 3 y 7, donde la máxima alcanzada, no es mayor al 20 %. En tanto, pese a que la recuperación más alta de arsénico se encuentra en el pH 12, se debe considerar que en este sigue siendo inferior a los otros casos por un 20% en su punto más cercano y hasta 50% en su punto más lejano, lo que demostraría ser peor respecto a los otros casos. Además de esto, al observar la figura 28 y 33, se muestra que la recuperación de arsénico y de cobre son similares, por esto queda claro que no debiese usarse la flotación con aire del material previamente ozonizado (Ozono – Aire) en un pH 12, dado que la recuperación del arsénico resulta ser cercana a su totalidad. Esto es observa con mayor claridad en las tablas 21, 22 y 23.

Tabla 21: Recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 3

Recuperación máxima modelada a pH 3			
Tiempo [min]	Ozono [%]	Ozono/Aire [%]	Aire [%]
0	0	0	0
3	3,87	45,83	35,97
5	6,37	60,75	52,43
10	12,33	75,73	77,37
15	17,91	79,42	89,24

Tabla 22: Recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 7

Recuperación máxima modelada a pH 7			
Tiempo [min]	Ozono [%]	Ozono/Aire [%]	Aire [%]
0	0,00	0,00	0,00
3	19,90	29,13	73,65
5	22,26	42,99	80,89
10	23,09	65,06	83,05
15	23,12	76,38	83,11

Tabla 23: Recuperación metalúrgica acumulada modelada de arsénico, obtenida por los formatos de flotación distintos a pH 12

Recuperación máxima modelada a pH 12			
Tiempo [min]	Ozono [%]	Ozono/Aire [%]	Aire [%]
0	0,00	0,00	0,00
3	42,58	59,05	66,67
5	47,62	77,42	80,11
10	49,40	94,90	88,09
15	49,47	98,85	88,88

Tal como se mencionó anteriormente, en la tabla 23 se observa que la flotación con aire del material previamente ozonizado a un pH 12, presenta la mayor recuperación de arsénico, llegando a ser próximo a la totalidad, en tanto que, la flotación solo con aire presenta niveles altos de recuperación del arsénico en todos los pH. Para el caso de la flotación con ozono, se observa que la recuperación va en ascenso junto con el pH, por ende, si se desea reducir la cantidad de arsénico en el concentrado de cobre, se sugiere trabajar en pH 3 según los datos obtenidos. Con el fin de confirmar dicha propuesta, se plantea el análisis de la razón de enriquecimiento y el índice de selectividad para el arsénico. La razón de enriquecimiento en el tiempo puede verse en las tablas 24, 25 y 26.

Tabla 24: Razón de enriquecimiento de arsénico a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases

pH 3			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	0,00	11,79	6,74
5	1,51	6,57	3,50
10	2,12	6,06	6,19
15	0,89	3,74	11,11

Tabla 25: Razón de enriquecimiento de arsénico a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases

pH 7			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	0,00	5,72	6,24
5	0,07	8,78	8,05
10	3,84	7,91	10,44
15	0,17	10,53	7,64

Tabla 26: Razón de enriquecimiento de arsénico a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases

pH 12			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	2,04	10,47	8,79
5	0,05	7,16	10,43
10	0,91	20,92	8,96
15	1,18	35,95	5,95

Al observarse las tablas 24, 25 y 26 puede comprenderse las altas recuperaciones de arsénico que presentan para los casos de la flotación con aire y la realizada con pre ozonizado (Ozono – Aire). Se observa que para todos los pH y desde la primera toma de concentrado, se presenta una razón de enriquecimiento destacable, similar a la del cobre en algunas instancias. Junto con esto, se ve que tanto para el pH 3 como el 7, el ozono presenta un bajo enriquecimiento de arsénico hasta el minuto 5, posteriormente aumenta entre el minuto 5 y 10, este vuelve a bajar en el tramo de 10 a 15 minutos, lo que pudiera sugerir una flotación con ozono en pH 3 hasta los primeros 5 minutos, pero al observarse la figura 26 se estima la pérdida de gran parte de la recuperación de cobre al no realizarse una flotación de 15 minutos. Esta comparación, es aún más destacable en la razón de enriquecimiento global mostrada en la figura 35.

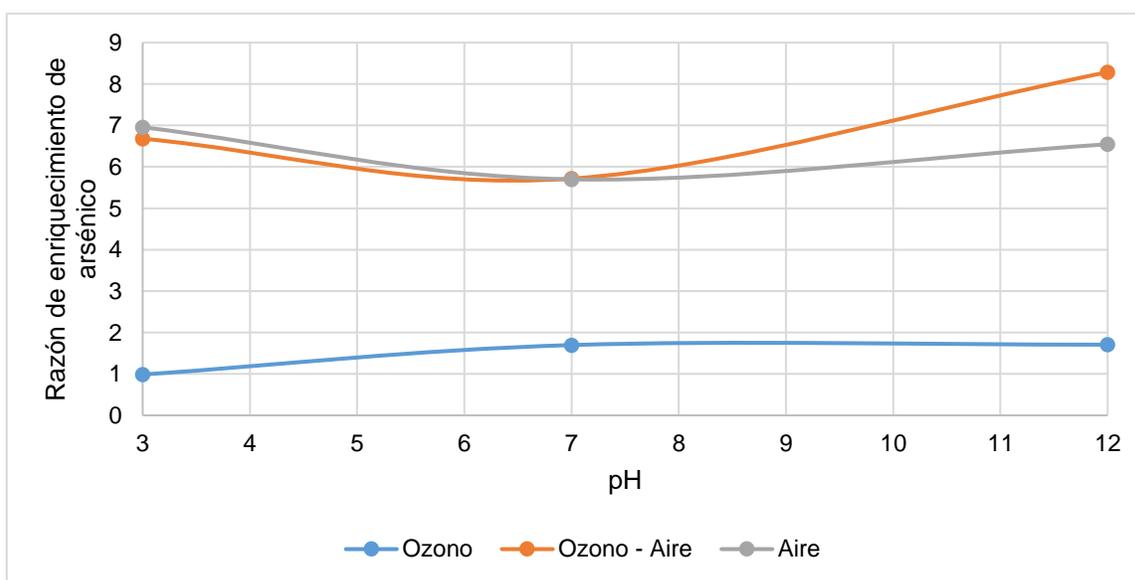


Figura 35: Gráfica la razón de enriquecimiento de arsénico en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases

La figura anterior marca claramente la diferencia entre los enriquecimientos de las diferentes flotaciones, siendo por mucho la mejor opción la del ozono en pH 3, la cual es prácticamente 1. Esto implicaría que, en comparación a los otros casos, al pasar por más de un proceso, la concentración iría disminuyendo constantemente, dada la recuperación vista en la figura 32. En cuanto al índice de selectividad por cada segmento, puede verse en las tablas 27, 28 y 29.

Tabla 27: Selectividad de arsénico a pH 3, para flotaciones de distinto uso de gases

Índice de selectividad pH 3			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	0,00	3,53	2,08
5	1,24	2,92	2,01
10	1,49	3,04	3,73
15	0,94	2,06	5,61

Tabla 28: Selectividad de arsénico a pH 7, para flotaciones de distinto uso de gases

índice de selectividad pH 7			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	0,00	2,65	3,94
5	0,26	3,26	2,98
10	2,16	3,26	3,50
15	0,41	4,36	2,89

Tabla 29: Selectividad de arsénico a pH 12, para flotaciones de distinto uso de gases

índice de selectividad pH 12			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
3	1,49	3,78	4,07
5	0,21	3,23	3,69
10	0,95	18,97	3,83
15	1,09	0,00	2,65

Se comprende que, al tener una baja selectividad, implica que la cantidad de arsénico en el concentrado es baja en comparación a la cantidad de otros elementos que pudiesen encontrarse en dicho concentrado. Por esto mismo, es destacable que, pese a los altos niveles de recuperación y enriquecimiento de arsénico, la selectividad de este para la flotación con aire de material ozonizado (Ozono – Aire) no presenta cifras mayores o extremadamente diferentes con respecto a la flotación hecha solo con aire en los diferentes pH. Esto indicaría que pese al aumento de las leyes de cobre y arsénico hay otros elementos que incrementan en gran parte la composición de los concentrados. Siguiendo con el fin de poder comparar correctamente el comportamiento del arsénico en la flotación es que se es necesario ver el grafico 36.

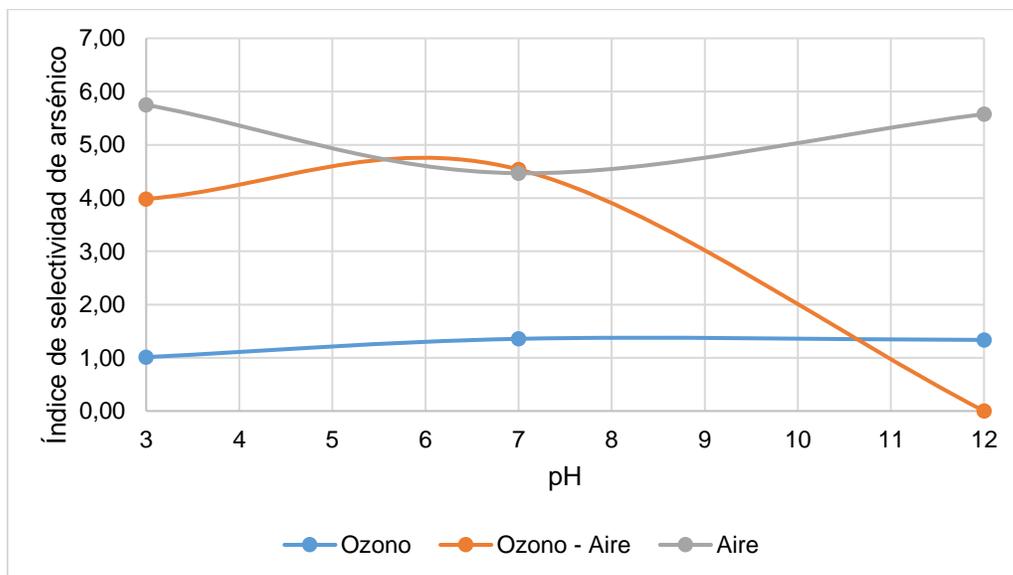


Figura 36: Gráfica de selectividad de arsénico en pH variado, para flotaciones de distinto uso de gases

Al analizar el índice de selectividad global se destaca nuevamente los bajos niveles que presenta el ozono, sobre todo al pH 3. Esto indicaría que existe una relación similar de arsénico en el concentrado global y en el relave final. Respecto a esto, el caso del material ozonizado y flotado con aire (Ozono – Aire) presenta una selectividad 0 en pH 12; dado que, por su alta recuperación y enriquecimiento, el material encontrado en el relave es casi nulo, causando un efecto de selectividad 0.

Habiendo establecido análisis de los indicadores metalúrgicos de calidad para las flotaciones realizadas, quedan a comprender comportamientos anexos a este proceso, tales como el flujo de área de superficie de la burbuja (S_b), velocidad de flujo de área del gas (J_g) y diámetro promedio de las burbujas (D_b), los cuales pueden ser encontrados en la tabla 30.

Tabla 30: Resultados análisis de burbuja y flujo de gas en la celda de flotación para diferentes gases y pH

pH	Db (cm)			Sb (1/ s)		
	Ozono	Ozono-aire	Aire	Ozono	Ozono-aire	aire
3	0,062	0,054	0,056	80,6	93,2	89,3
7	0,045	0,043	0,044	111,1	115,3	113,6
12	0,031	0,030	0,029	161,3	167,0	172,4

Dado que la celda posee un área definida y el caudal de gas con el que se trabajó, siempre fue constante, para todos los casos resulta presentar un J_g de 0,83 cm/ s en el sentido ascendente de la celda. Además de esto, al observarse los resultados en la tabla 30, se contempla que los diámetros más bajos son en el pH 12, los que se encuentran entorno a lo que se considerarían los límites de burbujas demasiado pequeñas para una buena flotación (el rango aceptable es de 0,03 a 0,3 cm), por lo que en los otros pH se pueden considerar diámetros adecuados para la flotación. Así mismo, el S_b se maneja en un rango convencional de 50 a 120 (1/s), por ende, se aprecia que en el pH 12 se presentan valores que exceden a los convencionales, pero para el resto de casos se mantiene dentro del margen deseable.

En tanto respecto a los potenciales de óxido reducción presentados durante la flotación, se puede apreciar un drástico cambio en comparación de la flotación con ozono respecto a los obtenidos por la ozonización. Esta comparación de potenciales durante la flotación puede ser observada en las 31, 32 y 33.

Tabla 31: Potenciales *redox* durante la flotación de diferentes gases a pH 3

pH 3			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
0	603	347	577
3	389	410	608
5	392	407	625
10	408	411	652
15	405	404	677

Potencial
redox
(mV) SHE

Tabla 32: Potenciales *redox* durante la flotación de diferentes gases a pH 7

pH 7			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
0	603	665	593
3	441	631	689
5	457	634	733
10	453	650	743
15	455	642	751

Potencial
redox
(mV) SHE

Tabla 33: Potenciales *redox* durante la flotación de diferentes gases a pH 12

pH 12			
Minutos	Ozono	Ozono - Aire	Aire
0	399	408	335
3	387	414	368
5	388	415	364
10	380	411	363
15	392	408	362

Potencial
redox
(mV) SHE

Al observarse la figura 14 y la tabla 31 se comprende que existe una alta probabilidad de estar generando As_2O_3 , al realizar una flotación a pH 3 tanto con el ozono como con el aire (Ozono- Aire) y el material pre ozonizado. Además de esto, la flotación con ozono presenta menores potenciales *redox* que el resto de gases en todos los pH presentados; a diferencia del aire que presenta las cifras más grandes en el pH 3 y 7 para posteriormente en el pH 12 ser el más bajo. Siguiendo a este el Ozono – Aire, presenta una fluctuación, dado que, en ambiente ácido y básico, posee potenciales en el orden de los 400 mV pero en el pH 7 pasan a ser cercanos a los 650 mV.

Por último, tal como se planteó en la tabla 12, al realizar el proceso de flotación se estimaron tasas de bajada de pH tanto para todos los gases en todos los pH, lo que resultó en la mayoría de los casos en tasas extremadamente bajas, sobre todo a un pH 12; presentado esto, la flotación con ozono presenta tasas de caída de pH bajas pero relevantes, las cuales se muestran en la tabla 34.

Tabla 34: Tasas de caída de pH para flotación con Ozono en el tiempo a diferentes pH

Ozono			
Minuto	pH 3	pH 7	pH 12
3	0,005	0,01	0,010
5	0,001	0,01	0,010
10	0,001	0,01	0,005
15	0,000	0,01	0,001

Comparando los resultados obtenidos por la tabla 34 y la 11, se comprende que durante la flotación y al incluir los reactivos necesarios para el proceso, ocurre una estabilización del pH, presentando una menor movilidad en el pH 3 seguido por el 12 y presentando una constancia de reducción de pH en el 7. Referente al comportamiento que muestra la tasa de caída del pH para el material ozonizado y flotación con aire (Ozono – Aire), son cifras sumamente similares a los observados en la tabla 11 y durante la flotación en sí, es casi nulo el cambio de pH.

Finalmente, se puede observar el resultado en cuanto a leyes de cobre y arsénico en las 35, 36 y 37.

Tabla 35: Concentraciones porcentuales de cobre y arsénico en las diferentes flotaciones y momentos realizados a pH 3

Productos	pH 3					
	Solo ozono		Ozono - Aire		Solo aire	
	Cu %	As %	Cu %	As %	Cu %	As %
Alimentación	0,564	0,01	0,278	0,006	0,569	0,006
0 a 3	2,133	0,000	2,670	0,075	2,700	0,043
3 a 5	2,067	0,013	1,643	0,039	2,380	0,034
5 a 10	1,947	0,018	1,000	0,028	2,887	0,053
10 a 15	0,590	0,007	0,482	0,011	2,020	0,042
Relave	0,030	0,008	0,021	0,003	0,025	0,001

Tabla 36: Concentraciones porcentuales de cobre y arsénico en las diferentes flotaciones y momentos realizados a pH 7

Productos	pH 7					
	Solo ozono		Ozono - Aire		Solo aire	
	Cu %	As %	Cu %	As %	Cu %	As %
Alimentación	0,573	0,009	0,297	0,006	0,329	0,007
0 a 3	0,629	0,000	2,847	0,03	1,920	0,044
3 a 5	0,551	0,001	1,927	0,043	1,046	0,023
5 a 10	0,522	0,036	1,337	0,032	0,768	0,027
10 a 15	0,235	0,001	0,900	0,032	0,518	0,017
Relave	0,415	0,008	0,057	0,002	0,026	0,002

Tabla 37: Concentraciones porcentuales de cobre y arsénico en las diferentes flotaciones y momentos realizados a pH 12

Productos	pH 12					
	Solo ozono		Ozono - Aire		Solo aire	
	Cu %	As %	Cu %	As %	Cu %	As %
Alimentación	0,556	0,008	0,278	0,006	0,369	0,006
0 a 3	1,553	0,016	2,38	0,066	2,267	0,056
3 a 5	0,725	0,000	0,91	0,033	1,257	0,035
5 a 10	0,481	0,007	0,359	0,067	0,805	0,023
10 a 15	0,524	0,009	0,17	0,007	0,332	0,009
Relave	0,453	0,007	0,014	0,000	0,331	0,001

Al observarse las diferentes leyes tanto de arsénico como de cobre obtenidos en los distintos pH de las tablas anteriores, se destaca que en general las flotaciones donde sólo se utilizó ozono, se obtuvo un contenido de cobre bajo en comparación a las otras flotaciones, pero también muestra que la mayoría de las leyes de arsénico obtenidas por la flotación con ozono son por mucho inferior a las de los otros casos. Junto con esto se destacan las concentraciones no menores de cobre encontradas en los relaves producidos por las flotaciones a pH 12, donde se usó ozono y en las donde se usó aire. Además de remarcar que en las flotaciones con ozono independientemente de su pH, presentaron las recuperaciones y concentraciones más bajas de arsénico entre sus contrapares.

Recopilando los resultados expuestos, los análisis realizados previamente y tomando en cuenta los objetivos propuestos; se puede establecer de las pruebas de ozonizado del material, que el uso de reguladores de pH es sumamente necesaria, así mismo que al realizarse a pH más ácido se tienden a diluir elementos aumentando la concentración del cobre en el material y que a pH básico esta concentración se tiende a mantener igual entre pre y post proceso. Junto con esto, se presenta una baja del potencial de óxido reducción en todo el rango de pH hasta el minuto 5 para luego sufrir una pequeña alza. En cuanto al resultados de las flotaciones, la recuperación de cobre presentada a pH ácido es alta para todas las variaciones presentadas, pero en este mismo ámbito, la flotación realizada con ozono a un pH 3 es la única que presenta una alta recuperación de cobre, pero baja recuperación de arsénico. Junto a esto, la razón de enriquecimiento y la selectividad de cobre al utilizar ozono a un pH 3, implican un proceso exitoso de concentración de cobre. Además, al observar las leyes obtenidas en cada segmento de concentrado y el relave de las flotaciones, se muestra que al utilizar ozono el arsénico flotado es menor es al de sus contrapartes sin importar el pH. En cuanto al objetivo de reducir las leyes de arsénico en los concentrados de cobre producidos por el proceso de flotación, primero se analizó desde la base de cumplir con una recuperación aceptable de cobre, dado que dicho elemento es el foco de concentración del proceso y el que interesa económicamente. Al observar las bajas recuperación de cobre que presenta el uso del ozono en la flotación a un pH 7, lo que tal como se mencionó anteriormente descartaría estas condiciones como una posible recomendación.

Capítulo 5

Conclusiones

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio para determinar el efecto de la ozonización en la pulpa de mineral previo a la flotación, junto con la factibilidad del uso del ozono para la fase gaseosa en el proceso de flotación de cobre y con efectos depresantes de minerales con contenidos de arsénico o como agente oxidante durante el acondicionamiento previo a una flotación regular hecha con aire.

Los resultados del análisis realizado en la ozonización del material utilizado, se puede establecer que es un proceso de rápida acidificación, el cual en los primeros minutos posee una reacción tan veloz que ha sido imposible determinar un consumo específico de reguladores de pH en este lapso. Esto plantea que al momento de querer realizar un proceso de flotación en el que se le involucre el uso de ozono, se estará agregando un consumo extra de reactivos reguladores de pH al proceso, el cual, dependiendo de los costos de adquisición de estos, pudieran influenciar negativamente la consideración de uso de este método pese a los beneficios productivos que pudiese tener. Junto con esto y pese a no ser cuantificado u analizado detenidamente, es necesario considerar el efecto de un oxidante altamente reactivo como lo es el ozono en el rendimiento, vida útil, adsorción y estabilidad de los reactivos de flotación tales como el amil xantato de potasio (PAX según su sigla en inglés) y el *dowfroth* 1012. Estos presentan en sus fichas técnicas sensibilidad a factores como el pH y reactivos oxidantes, por lo que podría aumentar aún más el factor de consideración económica del proceso. En cuanto a los efectos producidos en el material, si no se controlada la acidificación ya mencionada, generará una lixiviación de cobre y concentración de arsénico, mientras que al regularse el pH en niveles básicos se tiende a mantener sin efecto las concentraciones de cobre a niveles similares pre y pos ozonizado. Junto a esto, se plantea que un óptimo potencial de óxido reducción (*redox*) para la oxidación de arsénico en pH ácido está como máximo en los 600 mV y este se va reduciendo gradualmente en cuanto más básico se vuelve. Estos potenciales no son indicados por el material con o sin reguladores de pH, pero se establece que al mantener una ozonización hasta los primeros 5 minutos y regulando el pH se presenta el potencial *redox* más bajo y próximos a los deseados, posterior a este momento sufre un pequeño aumento, por lo que se debiera considerar esto como un punto a mejorar.

Respecto a la flotación, el resultado que tuvo la mayor recuperación de cobre resultó ser la el proceso realizado con aire de material ozonizado (Ozono – Aire), dado que obtuvo una recuperación de 94,79% a pH 3 y 96,36 % a pH 12, siendo la más alta en medio básico. Además, presentando a pH 7 un nivel menor que el aire, pero siendo aun así una recuperación notable de cobre (85,98%), por lo que para los 3 niveles de pH pudiese ser un buen método de concentración de cobre. Mientras que el ozono y el aire indican un comportamiento similar en pH 3 y 12, obteniendo una recuperación aceptable si se tratase de flotaciones tipo *rougher* o *scavenger* para pH 3 y *cleaner* pH 12. En cuanto a la razón de enriquecimiento, se observó en la flotación con aire y la de Ozono – Aire, una similitud entorno el a de 4,5 a 6,5 en los diferentes pH; en tanto el ozono muestra una razón en torno a 3, aunque positivas para el proceso, a excepción del caso de pH 7. Junto con esto el índice de selectividad de cobre, muestra que a un pH 3 no existe gran diferencia entre los casos presentados, pero esta mínima diferencia va incrementando junto con el pH, hasta este punto, solo se indicaría que la única opción descartable de entre todas las expuestas, es la flotación a pH 7 utilizando ozono y los otros pudieran ser utilizables dependiendo del objetivo que posea el proceso.

Al tomar en cuenta el comportamiento del arsénico se necesitan cifras opuestas a las requeridas para el cobre, por esto mismo, cuando se observaron los diferentes resultados, se destacó la flotación solo con ozono con una máxima recuperación de arsénico de 49,47% a pH 12 en contraste con el aire que recupero 88,97% y el Aire – Ozono con un 100% de recuperación promedio de arsénico. Además considerando que previamente se descartó su uso en pH 7, limita a su uso en pH 3 y 12. Siendo evidentemente mejor opción a un pH 3, esto por su alta recuperación de cobre (92,16 %) y baja recuperación de arsénico (18,21 %), lo cual es respaldado por su razón de enriquecimiento y selectividad de arsénico que son aproximables a 1, lo que implicaría que básicamente la representatividad del arsénico en el concentrado de cobre producidos por la flotación con ozono, es destacablemente baja.

Concluyendo finalmente que, para los parámetros establecidos, la flotación de cobre utilizando ozono como gas a un pH 3 presenta un concentrado de alta recuperación de cobre y baja concentración de arsénico en contraste con las otras opciones, además es altamente recomendable para una etapa *rougher*. Además, al revisar los potenciales de óxido reducción registrados durante la experimentación y los establecidos para la generación de As_2O_3 , se puede afirmar que debiese estar ocurriendo las reacciones debidas para llevar los distintos estados del arsénico hasta la formación de As_2O_3

Queda a considerar que aún se deben optimizar las variables de flotación, tales como las concentraciones de colector (PAX), espumante (*dowfroth* 1012), velocidad de agitación, caudal de gas y pH. Junto con esto se presenta la oportunidad de análisis tales como la variación de colector o espumante, efecto del ozono sobre los reactivos ocupados en flotación y reguladores de pH que tengan mayor afinidad con el ozono. Además de esto, basado en las concentraciones en el líquido residual del proceso de ozonización pudiera generarse una instancia en la que el ozono sería un reactivo que posibilite la lixiviación de sulfuros en un sistema de piscina de lixiviación. Siguiendo a esto, se sugiere realizar una observación del impacto que pudiera tener el ozono sobre otros metaloides y metales pesados como el plomo, cadmio, antimonio y aquellos de mayor riesgo ambiental o más comúnmente encontrados en los finos emitidos por la fundición centrada en procesar cobre. Finalmente, se contempla la necesidad hacer estudios de análisis físico-químicos para establecer si el arsénico fue llevado a un estado de oxidación V, si es que se ayudó a aumentar la estabilidad química de los residuos y si es que se generó materiales como la escorodita, que plantean un ideal de transformación del arsénico.

Capítulo 6

Referencias

6. REFERENCIAS

- Akopyan, K., Petrosyan, V., Grigoryan, R., & Melkom Melkomian, D. (2018). Assessment of residential soil contamination with arsenic and lead in mining and smelting towns of northern Armenia. *Journal of Geochemical Exploration*, 184(October 2017), 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.010>
- Alarcón, F. (2018). *Estudio de la flotabilidad de energía en agua destilada, agua de mar e iones modificando pH y potencial electroquímico*. Informe de Memoria de Título para optar al Título de Ingeniero Civil Metalúrgico. Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.
- Ariza, M., Bijur, G., & Williams, M. (1999). *Environmental Metal Pollutants, Reactive Oxygen Intermediaries and Genotoxicity*. Chapter 6: Effects of Environmental Metal and Mealloid Pollutants on Human Health, 171-172.
- Bataller, M. O., Fernández, L. A., & Véliz, E. (2010). *Eficiencia y Sostenibilidad del Empleo del Ozono en la Gestión de los Recursos hídricos*. Rev. Int. Contam. Ambient. 26(1), 85–95.
- Damm, G. (2015). *Relaciones de fases y distribución de arsénico y antimonio durante el tratamiento de limpieza de mata de cobre compleja rica en impurezas mediante carburización a 1473 K*. Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería mención Metalurgia Extractiva, Universidad de Chile.
- El Mercurio. (2019). *Acusan " alto contenido arsénico " en cobre informaciones de Chile*. www.elmercurio.com/Inversiones/Noticias/Analisis/2019/07/25/Aumento-en-cobre-con-arsenico-en-Chile-genera-cambios-en-Glencore.aspx
- Gaudin, A. M. (1957). *Flotation* (2nd ed.). New York
- He, S., 2006. Depression of pyrite in the flotation of copper ores. Australia: PhD. Thesis, University of South Australia.
- Iwasaki, I., & Malicsi, A. S. (1985). Use of Ozone in the Differential Flotation of Bulk Copper-Nickel Sulfide Concentrates. *Minerals and Metallurgical Processing*, 68–72.

- Jarosíková, A., Ettler, V., Mihaljevi, M., Drahota, P., Culka, A., & Racek, M. (2018a). *Characterization and pH-dependent environmental stability of arsenic trioxide-containing copper smelter fl ue dust*. 209, 71–80.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.044>
- Jarosíková, A., Ettler, V., Mihaljevic, M., Penízek, V., Matousek, T., Culka, A., & Drahota, P. (2018b). *Transformation of arsenic-rich copper smelter fl ue dust in contrasting soils : A 2-year fi eld experiment **. 237. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.028>
- King, H. M. (2020). *Chalcopyrite*. <https://geology.com/authors/hobart-king/>
- Lombi, E., & Holm, P. E. (2010). Metalloids, Soil Chemistry and the Environment. In T. P. J. and G. P. Bienert (Ed.), *MIPs and Their Role in the Exchange of Metalloids* (pp. 33–34). ©2010 Landes Bioscience and Springer Science+Business Media.
- Long, G., Peng, Y., & Bradshaw, D. (2012). A review of copper – arsenic mineral removal from copper concentrates. *Minerals Engineering*, 36–38, 179–186.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.032>
- Long, G., Peng, Y., & Bradshaw, D. (2014). Flotation separation of copper sulphides from arsenic minerals at Rosebery copper concentrator. *Minerals Engineering*, 66–68, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.003>
- López, A., & Reyes, J. (2005). *Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos*. X Simposio sobre Procesamiento de Minerales, Chillán, Chile. 1–29.
- Lozano, A. (2018). *Estudio Experimental de Alternativas para aa Oxidacion De As (Iii) A As (V) En Soluciones De Lixiviacion De Residuos De Plantas De Acido*.
- Ministerio de minería Chile. (2020). *Flotación*. <http://www.minmineria.gob.cl/glosario-minero-f/flotacion/>
- Negrón, O. (2015). Impacto en la Salud por Factores de Riesgo Ambiental . Efectos en la Salud por Exposición a Metales y Metaloides. *Ministerio de Salud, Chile*, 1–40.

- OMS. (2005). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. *Organización Mundial de La Salud*, 1–21.
https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/69478/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_spa.pdf%0Ajsessionid=970454FA25DFB60943EBC3409FF7E87B?sequence=1
- Otgon, N., Zhang, G., & Yang, C. (2016). Arsenic removal from waste water by ozone oxidation combined with ferric precipitation. *Mongolian Journal of Chemistry*, 17, 18–22.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. In *National Association of Corrosion Engineers* (2nd Englis).
- RAE. (2020). *Metales*. <https://dle.rae.es/metales?m=form>
- Salazar, D., Figueroa, V., Milla, B., Morata, D., & Salinas, H. (2010). Metalurgia prehispánica en las sociedades costeras del norte de Chile (Quebrada Mamilla, Tocopilla). *Estudios Atacamenos*, 40, 23–42. <https://doi.org/10.4067/S0718-10432010000200003>
- Shibayama, A., Takasaki, Y., William, T., Yamatodani, A., Higuchi, Y., Sunagawa, S., & Ono, E. (2010). Treatment of smelting residue for arsenic removal and recovery of copper using pyro – hydrometallurgical process. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1016–1023. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.116>
- Sun, Q., Song, Y., Liu, S., Wang, F., Zhang, L., Xi, S., & Sun, G. (2015). Arsenic exposure levels in relation to different working departments in a copper mining and smelting plant. *Atmospheric Environment*, 118, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.034>
- Tayebi-khorami, M., Manlapig, E., Forbes, E., & Bradshaw, D. (2017). Selective flotation of enargite from copper sulphides in Tampakan deposit. *Minerals Engineering*, 112(July), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.021>
- Top Ozono. (2020). *Limites y medidas - Ozono*. Top Ozono.
<https://topozono.com/ozono/limites-y-medidas-del-ozono/>

- Venegas, C., & Sugg, E. (2017). *Alta presencia de arsénico afecta negocio del concentrado de cobre*. <https://www.terram.cl/2017/06/alta-presencia-de-arsenico-afecta-negocio-del-concentrado-de-cobre/>
- Wang, L. K., Shammass, N. K., Selk, W. A., & Aulenbach, D. B. (2010). *Flotation Technology: Handbook of Environmental Engineering*. Springer – Humana Press.
- Ye, Y., Jang, W. H., Yalamanchili, M. R., & Miller, J. D. (1991). *Molybdenite flotation from copper / molybdenum concentrates by ozone conditioning*. SME 1990 Annual Meeting, Salt Lake City, Utah. 173–179.
- Yin, Z., Lu, W., & Xiao, H. (2014). Arsenic removal from copper e silver ore by roasting in vacuum. *Vacuum*, 101, 350–353. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.10.005>
- Zapata, M. A., & Zapata, J. (2004). Desarrollo de Dos Nuevos Prototipos de Celdas de Flotación en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí - México. *Revista Metalúrgica*, 25, 22–29.

Capítulo 7

Anexo

7. ANEXO

Anexo 1: Características promedio de muestras usadas en pruebas de ozonización

Muestra	Masa final (g)	PH natural	PH	pH Regulado	Tiempo (min)
m1	17,95	4,55	1	NO	15
m2	18,15	4,61	3	NO	15
m3	18,46	4,56	5	NO	15
m4	18,29	4,44	7	NO	15
m5	18,43	4,52	8	NO	15
m6	18,54	4,72	9	NO	15
m7	18,25	4,65	10	NO	15
m8	18,24	4,63	11	NO	15
m9	18,14	4,59	12	NO	15
m10	18,46	4,72	4,7	NO	15
m11	16,79	4,87	1	SI	15
m12	18,08	4,3	3	SI	15
m13	17,92	4,75	5	SI	15
m14	17,54	4,7	7	SI	15
m15	17,75	4,47	8	SI	15
m16	17,87	4,81	9	SI	15
m17	17,54	4,71	10	SI	15
m18	18,23	4,81	11	SI	15
m19	18,41	4,49	12	SI	15
m20	18,26	4,58	12,8	SI	15
m21	17,61	4,94	3	SI	10
m22	18,87	4,93	3	SI	5
m23	18,77	4,82	5	SI	5
m24	18,83	4,9	7	SI	5
m25	18,52	5,01	9	SI	5
m26	18,22	5,18	12	SI	5
m27	18,69	5,14	12	SI	10
m28	18,59	5,08	9	SI	10
m29	18,95	4	7	SI	10
m30	19,22	5,01	5	SI	10

Anexo 2: Características de pulpa para pruebas de ozonizado, densidad calculada con uso de picnómetro.

Concentración Masa - Volumen	Cantidad de agua	Densidad de pulpa	Masa de solido
30 %	50 mL	1,265 g/mL	18,975 g

Anexo 3: Tabla cinética para flotación de cobre usando ozono

pH 3 con Ozono								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	14,23	2,13	0,30	36,52	36,52	14,23	0,30	2,13
5	9,41	2,07	0,19	23,40	59,92	23,64	0,50	2,11
10	9,53	1,95	0,19	22,32	82,24	33,17	0,68	2,06
15	13,99	0,59	0,08	9,92	92,16	47,16	0,77	1,62
Relave	217,16	0,03	0,07	7,84	100,00	264,32	0,83	0,31
Alimentación	264,32	0,31	0,83					

Anexo 4: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 3 utilizando ozono

1er Orden	Rinfinito [%]	100,00	
	k	0,17	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	40,01	36,52	0,00121
5	57,33	59,92	0,00067
10	81,79	82,24	0,00002
15	92,23	92,16	0,00000
		Suma	0,00191

Anexo 5: Tabla cinética para flotación de cobre usando ozono

pH 7 con Ozono								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	9,63	0,63	0,06	5,36	5,36	9,63	0,06	0,63
5	6,38	0,55	0,04	3,11	8,47	16,01	0,10	0,60
10	14,70	0,52	0,08	6,79	15,26	30,71	0,17	0,56
15	6,48	0,24	0,02	1,35	16,61	37,19	0,19	0,50
Relave	227,33	0,41	0,94	83,39	100,00	264,52	1,13	0,43
Alimentación	264,52	0,43	1,13					

Anexo 6: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 7 utilizando ozono

1er Orden	Rinfinito [%]	21,64	
	k	0,11	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	5,86	5,36	0,00003
5	8,86	8,47	0,00002
10	14,09	15,26	0,00014
15	17,18	16,61	0,00003
		Suma	0,00021

Anexo 7: Tabla cinética para flotación de cobre usando ozono

pH 12 con Ozono								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	70,51	1,55	1,10	54,68	54,68	70,51	1,10	1,55
5	8,24	0,73	0,06	2,98	57,66	78,75	1,15	1,47
10	5,58	0,48	0,03	1,34	59,00	84,33	1,18	1,40
15	9,31	0,52	0,05	2,43	61,43	93,64	1,23	1,31
Relave	170,67	0,45	0,77	38,57	100,00	264,31	2,00	0,76
Alimentación	264,31	0,76	2,00					

Anexo 8: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 12 utilizando ozono

1er Orden	Rinfinito [%]	61,43	
	k	0,70	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	53,83	54,68	0,00007
5	59,55	57,66	0,00036
10	61,37	59,00	0,00056
15	61,43	61,43	0,00000
		Suma	0,00099

Anexo 9: Tabla cinética para flotación de arsénico usando ozono

pH 3 con Ozono								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	14,23	0,000	0,000	0,00	0,00	14,23	0,00	0,00
5	9,41	0,013	0,001	5,67	5,67	23,64	0,00	0,01
10	9,53	0,018	0,002	7,90	13,57	33,17	0,00	0,01
15	13,99	0,007	0,001	4,64	18,21	47,16	0,00	0,01
Relave	217,16	0,008	0,018	81,79	100,00	264,32	0,02	0,01
Alimentación	264,32	0,01	0,022					

Anexo 10: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 3 utilizando ozono

1er Orden	Rinfinito [%]	100,00	
	k	0,01	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	3,87	0,00	0,00150
5	6,37	5,67	0,00005
10	12,33	13,57	0,00015
15	17,91	18,21	0,00001
		Suma	0,00171

Anexo 11: Tabla cinética para flotación de arsénico usando ozono

pH 7 con Ozono								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	9,63	0,000	0,000	0,00	0,00	9,63	0,00	0,00
5	6,38	0,001	0,000	0,18	0,18	16,01	0,00	0,00
10	14,70	0,036	0,005	22,58	22,76	30,71	0,01	0,02
15	6,48	0,001	0,000	0,37	23,12	37,19	0,01	0,01
Relave	227,33	0,008	0,018	76,88	100,00	264,52	0,02	0,01
Alimentación	264,52	0,01	0,024					

Anexo 12: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 7 utilizando ozono

1er Orden	Rinfinito [%]	23,12	
	k	0,66	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	19,90	0,00	0,03961
5	22,26	0,18	0,04874
10	23,09	22,76	0,00001
15	23,12	23,12	0,00000
		Suma	0,08836

Anexo 13: Tabla cinética para flotación de arsénico usando ozono

pH 12 con Ozono								
Tiempo	Peso	Ley	Finos	Rec (i)	Rec Acumu	Peso Acumu	Finos Acumu	Ley Acumu
[min]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[g]	[g]	[%]
3	70,51	0,016	0,011	44,60	44,60	70,51	0,01	0,02
5	8,24	0,000	0,000	0,11	44,71	78,75	0,01	0,01
10	5,58	0,007	0,000	1,50	46,21	84,33	0,01	0,01
15	9,31	0,009	0,001	3,26	49,47	93,64	0,01	0,01
Relave	170,67	0,007	0,013	50,53	100,00	264,31	0,02	0,01
Alimentación	264,31	0,01	0,025					

Anexo 14: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 12 utilizando ozono

1er Orden	Rinfinito [%]	49,47	
	k	0,66	
Tiempo	R Mod	R Experimental	(Racumu-Ri) ²
[min]	[%]	[%]	error
0	0	0	0
3	42,58	44,60	0,00041
5	47,62	44,71	0,00085
10	49,40	46,21	0,00102
15	49,47	49,47	0,00000
		Suma	0,00227

Anexo 15: Tabla cinética para flotación de cobre con aire y material ozonizado

pH 3 con aire y material ozonizado								
Tiempo	Peso	Ley	Finos	Rec (i)	Rec Acumu	Peso Acumu	Finos Acumu	Ley Acumu
[min]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[g]	[g]	[%]
3	17,19	2,67	0,46	53,08	53,08	17,19	0,46	2,67
5	9,80	1,64	0,16	18,62	71,70	26,99	0,62	2,30
10	15,15	1,00	0,15	17,51	89,21	42,14	0,77	1,83
15	10,01	0,48	0,05	5,58	94,79	52,15	0,82	1,57
Relave	211,24	0,02	0,05	5,21	100,00	263,39	0,86	0,33
Alimentación	263,39	0,33	0,86					

Anexo 16: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 3 utilizando aire y material ozonizado

1er Orden	Rinfinito [%]	96,21	
	k	0,27	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	53,35	53,08	0,00001
5	71,21	71,70	0,00002
10	89,72	89,21	0,00003
15	94,53	94,79	0,00001
		Suma	0,00006

Anexo 17: Tabla cinética para flotación de cobre con aire y material ozonizado

pH 7 con aire y material ozonizado								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	16,09	2,85	0,46	50,80	50,80	16,09	0,46	2,85
5	5,45	1,93	0,11	11,65	62,45	21,54	0,56	2,61
10	8,74	1,34	0,12	12,96	75,41	30,28	0,68	2,25
15	10,58	0,90	0,10	10,57	85,98	40,86	0,78	1,90
Relave	223,13	0,06	0,13	14,02	100,00	263,99	0,90	0,34
Alimentación	263,99	0,34	0,90					

Anexo 18: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 7 utilizando aire y material ozonizado

1er Orden	Rinfinito [%]	85,98	
	k	0,27	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	47,61	50,80	0,00102
5	63,58	62,45	0,00013
10	80,14	75,41	0,00224
15	84,45	85,98	0,00023
		Suma	0,00361

Anexo 19: Tabla cinética para flotación de cobre con aire y material ozonizado

pH 12 con aire y material ozonizado								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	25,61	2,38	0,61	76,99	76,99	25,61	0,61	2,38
5	11,67	0,91	0,11	13,41	90,40	37,28	0,71	1,92
10	10,30	0,36	0,04	4,68	95,08	47,58	0,75	1,58
15	6,06	0,17	0,01	1,29	96,36	53,64	0,76	1,42
Relave	210,41	0,01	0,03	3,64	100,00	264,05	0,79	0,30
Alimentación	264,05	0,30	0,79					

Anexo 20: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 12 utilizando aire y material ozonizado

1er Orden	Rinfinito [%]	96,36	
	k	0,54	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Exp [%]	(Racumu- Ri)^2 error
0	0	0	0
3	77,23	76,99	0,00001
5	89,85	90,40	0,00003
10	95,92	95,08	0,00007
15	96,33	96,36	0,00000
		Suma	0,00011

Anexo 21: Tabla cinética para flotación de arsénico con aire y material ozonizado

pH 3 con aire y material ozonizado								
Tiempo	Peso	Ley	Finos	Rec (i)	Rec Acumu	Peso Acumu	Finos Acumu	Ley Acumu
[min]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]	[g]	[g]	[%]
3	17,19	0,075	0,013	46,34	46,34	17,19	0,01	0,07
5	9,80	0,039	0,004	13,92	60,25	26,99	0,02	0,06
10	15,15	0,028	0,004	15,31	75,57	42,14	0,02	0,05
15	10,01	0,011	0,001	4,10	79,66	52,15	0,02	0,04
Relave	211,24	0,003	0,006	20,34	100,00	263,39	0,03	0,01
Alimentación	263,39	0,011	0,028					

Anexo 22: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 3 utilizando aire y material ozonizado

1er Orden	Rinfinite [%]	80,63	
	k	0,28	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	45,83	46,34	0,00003
5	60,75	60,25	0,00002
10	75,73	75,57	0,00000
15	79,42	79,66	0,00001
		Suma	0,00006

Anexo 23: Tabla cinética para flotación de arsénico con aire y material ozonizado

pH 7 con aire y material ozonizado								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	16,09	0,034	0,006	31,15	31,15	16,09	0,01	0,03
5	5,45	0,043	0,002	13,21	44,37	21,54	0,01	0,04
10	8,74	0,032	0,003	15,77	60,14	30,28	0,01	0,04
15	10,58	0,032	0,003	18,89	79,03	40,86	0,01	0,03
Relave	223,13	0,002	0,004	20,97	100,00	263,99	0,02	0,01
Alimentación	263,99	0,01	0,018					

Anexo 24: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 7 utilizando aire y material ozonizado

1er Orden	Rinfinito [%]	88,33	
	k	0,13	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	29,13	31,15	0,00041
5	42,99	44,37	0,00019
10	65,06	60,14	0,00242
15	76,38	79,03	0,00070
		Suma	0,00372

Anexo 25: Tabla cinética para flotación de arsénico con aire y material ozonizado

pH 12 con aire y material ozonizado								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	25,61	0,066	0,017	60,35	60,35	25,61	0,02	0,07
5	11,67	0,033	0,004	13,82	74,17	37,28	0,02	0,06
10	10,30	0,067	0,007	24,39	98,56	47,58	0,03	0,06
15	6,06	0,007	0,000	1,44	100,00	53,64	0,03	0,05
Relave	210,41	0,000	0,000	0,00	100,00	264,05	0,03	0,01
Alimentación	264,05	0,011	0,028					

Anexo 26: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 12 utilizando aire y material ozonizado

1er Orden	Rinfinito [%]	100,00	
	k	0,30	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	59,05	60,35	0,00017
5	77,42	74,17	0,00105
10	94,90	98,56	0,00134
15	98,85	100,00	0,00013
		Suma	0,00270

Anexo 27: Tabla cinética para flotación de cobre con aire

pH 3 con Aire								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	30,99	2,70	0,84	41,15	41,15	30,99	0,84	2,70
5	11,96	2,38	0,28	14,00	55,15	42,95	1,12	2,61
10	21,50	2,89	0,62	30,53	85,68	64,45	1,74	2,70
15	12,12	2,02	0,24	12,04	97,72	76,57	1,99	2,59
Relave	187,85	0,02	0,05	2,28	100,00	264,42	2,03	0,77
Alimentación	264,42	0,77	2,03					

Anexo 28: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 3 utilizando aire

1er Orden	Rinfinito [%]	100,00	
	k	0,18	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	41,52	41,15	0,00001
5	59,10	55,15	0,00156
10	83,27	85,68	0,00058
15	93,16	97,72	0,00208
		Suma	0,00423

Anexo 29: Tabla cinética para flotación de cobre con aire

pH 7 con Aire								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	42,99	1,92	0,83	86,80	86,80	42,99	0,83	1,92
5	2,91	1,05	0,03	3,20	90,00	45,90	0,86	1,86
10	3,33	0,77	0,03	2,69	92,69	49,23	0,88	1,79
15	2,94	0,52	0,02	1,60	94,29	52,17	0,90	1,72
Relave	211,43	0,03	0,05	5,71	100,00	263,60	0,95	0,36
Alimentación	263,60	0,36	0,95					

Anexo 30: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 7 utilizando aire

1er Orden	Rinfinito [%]	94,29	
	k	0,81	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	85,91	86,80	0,00008
5	92,62	90,00	0,00069
10	94,26	92,69	0,00025
15	94,29	94,29	0,00000
		Suma	0,00101

Anexo 31: Tabla cinética para flotación de cobre con aire

pH 12 con Aire								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	31,42	2,27	0,71	44,94	44,94	31,42	0,71	2,27
5	5,70	1,26	0,07	4,52	49,47	37,12	0,78	2,11
10	10,62	0,81	0,09	5,40	54,86	47,74	0,87	1,82
15	6,65	0,33	0,02	1,39	56,26	54,39	0,89	1,64
Relave	209,62	0,33	0,69	43,74	100,00	264,01	1,58	0,60
Alimentación	264,01	0,60	1,58					

Anexo 32: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de cobre a pH 12 utilizando aire

1er Orden	Rinfinito [%]	56,26	
	k	0,50	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	43,55	44,94	0,00019
5	51,55	49,47	0,00043
10	55,86	54,86	0,00010
15	56,22	56,26	0,00000
		Suma	0,00073

Anexo 33: Tabla cinética para flotación de arsénico con aire

pH 3 con Aire								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	30,99	0,043	0,013	36,48	36,48	30,99	0,01	0,04
5	11,96	0,034	0,004	11,33	47,81	42,95	0,02	0,04
10	21,50	0,053	0,011	31,24	79,05	64,45	0,03	0,04
15	12,12	0,042	0,005	14,04	93,09	76,57	0,03	0,04
Relave	187,85	0,001	0,003	6,91	100,00	264,42	0,04	0,01
Alimentación	264,42	0,014	0,036					

Anexo 34: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 3 utilizando aire

1er Orden	Rinfinito [%]	100,00	
	k	0,15	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	35,97	36,48	0,00003
5	52,43	47,81	0,00214
10	77,37	79,05	0,00028
15	89,24	93,09	0,00149
		Suma	0,00393

Anexo 35: Tabla cinética para flotación de arsénico con aire

pH 7 con Aire								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	42,99	0,044	0,019	74,97	74,97	42,99	0,02	0,04
5	2,91	0,023	0,001	2,63	77,61	45,90	0,02	0,04
10	3,33	0,027	0,001	3,55	81,15	49,23	0,02	0,04
15	2,94	0,017	0,000	1,96	83,11	52,17	0,02	0,04
Relave	211,43	0,002	0,004	16,89	100,00	263,60	0,03	0,01
Alimentación	263,60	0,009	0,025					

Anexo 36: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 7 utilizando aire

1er Orden	Rinfinito [%]	83,11	
	k	0,72	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	73,65	74,97	0,00018
5	80,89	77,61	0,00108
10	83,05	81,15	0,00036
15	83,11	83,11	0,00000
		Suma	0,00161

Anexo 37: Tabla cinética para flotación de arsénico con aire

pH 12 con Aire								
Tiempo [min]	Peso [g]	Ley [%]	Finos [g]	Rec (i) [%]	Rec Acumu [%]	Peso Acumu [g]	Finos Acumu [g]	Ley Acumu [%]
3	31,42	0,056	0,017	69,01	69,01	31,42	0,02	0,06
5	5,70	0,035	0,002	7,87	76,88	37,12	0,02	0,05
10	10,62	0,023	0,002	9,64	86,52	47,74	0,02	0,05
15	6,65	0,009	0,001	2,45	88,97	54,39	0,02	0,04
Relave	209,62	0,001	0,003	11,03	100,00	264,01	0,03	0,01
Alimentación	264,01	0,010	0,025					

Anexo 38: Tabla de modelamiento y ajuste de curva para cinética (García – Zúñiga) para flotación de arsénico a pH 12 utilizando aire

1er Orden	Rinfinito [%]	88,97	
	k	0,46	
Tiempo [min]	R Mod [%]	R Experimental [%]	$(R_{acumu}-R_i)^2$ error
0	0	0	0
3	66,67	69,01	0,00055
5	80,11	76,88	0,00104
10	88,09	86,52	0,00025
15	88,88	88,97	0,00000
		Suma	0,00183

Anexo 39: Leyes porcentuales relevantes en flotación con ozono a pH 3

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	31,74	26,95	25,12	22,74	27,85	34,56
Cu	0,564	2,13	2,07	1,95	0,590	0,030
Fe	9,62	15,17	15,50	16,01	9,83	2,49
S	5,18	8,94	14,02	11,17	5,04	1,29
As	0,009	0,000	0,013	0,018	0,007	0,008
Zn	0,422	1,727	1,613	1,487	0,362	0,026
Pb	0,123	0,693	0,347	0,321	0,127	0,012

Anexo 40: Leyes porcentuales relevantes en flotación con ozono a pH 7

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	30,53	26,00	27,41	27,70	26,59	28,72
Cu	0,573	0,629	0,551	0,522	0,235	0,415
Fe	10,05	8,90	8,67	8,78	13,29	9,80
S	4,96	4,04	3,96	3,82	8,78	4,83
As	0,009	0,000	0,001	0,036	0,001	0,008
Zn	0,430	0,663	0,535	0,422	0,359	0,317
Pb	0,152	0,261	0,293	0,197	0,200	0,121

Anexo 41: Leyes porcentuales relevantes en flotación con ozono a pH 12

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	30,75	25,89	28,20	29,62	27,03	30,40
Cu	0,556	1,55	0,725	0,481	0,524	0,453
Fe	10,09	16,75	9,33	9,10	10,08	9,72
S	4,95	9,65	4,27	4,00	5,18	4,65
As	0,008	0,016	0,000	0,007	0,009	0,007
Zn	0,407	1,70	0,444	0,294	1,25	0,274
Pb	0,148	0,540	0,186	0,127	0,320	0,121

Anexo 42: Leyes porcentuales relevantes en flotación con aire y material ozonizado a pH

3

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	31,56	14,95	24,33	28,70	30,17	34,71
Cu	0,278	2,67	1,64	1,00	0,482	0,021
Fe	5,95	30,89	21,20	15,18	9,61	1,61
S	4,51	24,94	15,93	11,20	5,76	1,04
As	0,006	0,075	0,039	0,028	0,011	0,003
Zn	0,286	2,66	1,58	1,02	0,374	0,021
Pb	0,060	0,336	0,252	0,167	0,102	0,010

Anexo 43: Leyes porcentuales relevantes en flotación con aire y material ozonizado a pH

7

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	31,81	16,84	23,56	24,44	22,84	32,07
Cu	0,297	2,85	1,93	1,34	0,900	0,057
Fe	6,92	19,80	21,72	19,06	17,45	3,91
S	4,74	15,51	14,37	12,57	10,11	2,30
As	0,006	0,034	0,043	0,032	0,032	0,002
Zn	0,354	3,46	1,15	0,629	0,359	0,033
Pb	0,078	0,628	0,254	0,198	0,137	0,024

Anexo 44: Leyes porcentuales relevantes en flotación con aire y material ozonizado a pH

12

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	32,40	15,88	26,03	27,85	29,26	34,80
Cu	0,280	2,38	0,909	0,359	0,168	0,014
Fe	5,92	27,68	17,03	10,94	6,61	1,58
S	4,60	26,55	13,07	6,19	3,29	0,83
As	0,006	0,066	0,033	0,067	0,007	0,000
Zn	0,295	2,49	0,596	0,319	0,138	0,019
Pb	0,059	0,319	0,112	0,075	0,057	0,008

Anexo 45: Leyes porcentuales relevantes en flotación con aire a pH 3

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	29,42	16,94	20,23	19,20	20,33	31,07
Cu	0,569	2,70	2,38	2,89	2,02	0,025
Fe	10,13	27,90	24,05	26,85	25,05	2,40
S	4,68	19,84	17,76	18,72	14,65	1,13
As	0,006	0,043	0,034	0,053	0,042	0,001
Zn	0,417	2,53	1,98	1,88	1,16	0,034
Pb	0,158	0,707	0,510	0,463	0,307	0,017

Anexo 46: Leyes porcentuales relevantes en flotación con aire a pH 7

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	31,73	22,56	27,75	28,21	27,04	34,56
Cu	0,329	1,92	1,05	0,768	0,518	0,026
Fe	7,52	21,37	14,33	14,42	10,39	2,33
S	4,48	16,36	8,83	10,04	5,82	0,87
As	0,007	0,044	0,023	0,027	0,017	0,002
Zn	0,312	1,77	0,849	0,492	0,302	0,024
Pb	0,075	0,326	0,211	0,145	0,111	0,010

Anexo 47: Leyes porcentuales relevantes en flotación con aire a pH 12

Elemento	Alimentación	Minuto de concentración				Relave
		0 a 3	3 a 5	5 a 10	10 a 15	
Si	30,80	17,78	24,13	26,13	29,46	33,31
Cu	0,369	2,27	1,26	0,805	0,332	0,331
Fe	6,93	26,13	19,81	15,77	10,54	6,41
S	4,75	21,87	13,61	9,75	5,05	4,07
As	0,006	0,056	0,035	0,023	0,009	0,001
Zn	0,274	1,82	0,965	0,732	0,270	0,076
Pb	0,289	0,355	0,218	0,165	0,118	0,073