



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

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SEPARACIÓN DE ENARGITA
DESDE UN CONCENTRADO DE Cu-As MEDIANTE FLOTACIÓN**

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

DIEGO IGNACIO GONZÁLEZ MURGA

PROFESOR GUÍA:
Dr. Manuel Reyes Jara

PROFESOR CO GUÍA:
Dr. Víctor Parra Sánchez

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
Mg. Francisco Rivas Saldaña

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

Curicó, 2022

RESUMEN

El procesamiento de concentrados de cobre altamente contaminados en arsénico está representando un considerable impacto ambiental, pues en las etapas principales de fusión y conversión, el arsénico forma productos volátiles, gases fugitivos altamente tóxicos que en algún momento del proceso son emitidos al ambiente. Con el enfoque de reducir las fuentes emisoras de arsénico, el objetivo de la presente memoria consistió en evaluar experimentalmente, las condiciones del proceso de flotación para la separación de un sulfosal de Cu-As, como la enargita, desde un concentrado de cobre industrial proveniente de la División Ministro Hales de la Corporación Nacional del Cobre (Codelco).

La separación de minerales arsenicales previos a su procesamiento en los hornos a alta temperatura permitiría controlar el contenido global del elemento en los concentrados y posibilitar tener un mejor manejo de los gases residuales de acuerdo a lo establecido en la norma de emisiones que rige en las fundiciones del cobre (D.S 28). Para ello, la metodología adoptada mediante ensayos experimentales por microflotación, permitió evaluar el efecto del pH, dosificación, tipos de reactivos y distribución de tamaños de partícula, a fin de identificar las condiciones bajo las cuales se promoviera la separación de la enargita y el resto de las menas de Cu.

Los resultados mostraron que el pH fue la variable que influyó en mayor medida la recuperación de la enargita, obteniéndose los mejores resultados en las pruebas colectivas realizadas a pH 7,5 en la cual se lograron recuperaciones del 55,3% de enargita y 43,4% de calcopirita. En pruebas con preacondicionamiento del material, el tratamiento de oxidación con gas ozono, promovió una mejoría en la recuperación de ambas menas de cobre, aumentando en un 4% la recuperación de enargita respecto a las pruebas donde no se utilizó este pretratamiento. Se identificó también que, entre los colectores utilizados, el tionocarbamato modificado AERO 5100p, fue el más selectivo para la enargita, mejorando la recuperación de este mineral en la etapa selectiva, sobre el 70%.

Es recomendable estudiar en más detalle las variables de flotación que se evaluaron en este estudio con el objetivo de mejorar la eficiencia selectiva en la separación de menas complejas, para ello, resultaría pertinente realizar pruebas de flotación *batch* para la obtención de parámetros cinéticos, utilizar técnicas de análisis que permita comprender de forma más exacta los fenómenos químicos que intervienen en el sistema o una metodología complementaria, que permita aprovechar los gases arsenicales, caso del $As_2O_{3(g)}$, como una fuente de materia prima para fabricar productos comerciales.

ABSTRACT

In this dissertation, an experimental evaluation of the separation of enargite (Cu_3AsS_4) from a copper concentrate provided by the Ministro Hales Division of Codelco by means of froth flotation tests, is presented.

Currently, the copper mining industry operates under harder environmental standards. This includes reducing the solid, liquid and gaseous metallurgical wastes generated in the different stages of the copper production process due to the high environmental impact associated with their releasing into the environment. The separation of mineralogical species before they are processed in the high temperature furnaces to control the arsenic content in the copper concentrates would help that the fugitive gasses emanated during the operation of the Chilean smelters comply with the environmental regulations in terms of their As concentration (D.S 28).

The experimental work focused on evaluating the effect of pH, dosage of reagents and particle size distribution on the separation of enargite from a copper concentrate (mainly composed of enargite and chalcopyrite) through microflotation tests in order to identify the operational conditions that promote the separation of enargite from the rest of copper ores. The results allowed identifying that the pH of the flotation medium was the variable with the greatest influence on enargite recovery. The highest enargite and chalcopyrite recovery values were obtained in the tests conducted at pH 7,5, being 55,3% and 43,4%, respectively.

The preconditioning tests that consisted of exposing the material to oxidizing media to remove the possible oxidized layers on the surface of the particles, led to lower recovery values of enargite. However, the tests that include ozone insufflation led to higher recoveries of enargite. Also, among the collectors used in this study, it was identified that the modified thionocarbamate (AERO 5100p) was the most selective for enargite, improving the recovery of such mineral. The results obtained in this dissertation represent an excellent source of information that can be used for further experimental studies or even for froth flotation processes in which the isolation of enargite from the rest of copper ores is one of the main purposes.

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta memoria esta acotada al agradecimiento en específico de mi círculo familiar más cercano, que a pesar de un apoyo moral y un trabajo silencioso e indirecto fueron un pilar fundamental para que hoy me forme profesionalmente como Ingeniero Civil de Minas.

Es por lo anterior, que destaco a mi madre Clarisa Murga, así como a mi padre, Juan González, por el apoyo incondicional que sentí que me brindaron a lo largo de toda mi vida universitaria, por esas palabras de aliento que me aconsejaban cuando las cosas se dificultaban, por enseñarme a no decaer psicológicamente y por demostrarme de que a pesar de lo complicado que pudiese resultar, las trabas y los problemas no eran más que un factor de fortalecimiento. Por incentivar me a ser un profesional, por creer en mis capacidades y darme las herramientas necesarias para lograrlo, por todo lo enseñado les doy mis infinitas gracias y con este escrito les expreso lo orgulloso que me siento de ser parte de las raíces que definen a la gran familia que pertenezco.

También quisiera destacar el apoyo del profesor Víctor Parra, como profesor de otra institución quien, gracias a su experiencia en muchas ocasiones se dio el tiempo de guiarme para que esta memoria obtuviese una estructura más sólida. Y en general para todas las personas que actuaron de buena fe y que contribuyeron de una u otra manera en la finalización de este ciclo, entre los cuales puedo mencionar a Don Omar Jaque, Don Marcelo Miranda y su esposa, primos, tíos, y a mi hermano Pablo González como mi pequeño sobrinito Francis González.

Y para terminar, este documento se lo dedico a mis abuelitos que hoy ya no están junto a nosotros, pero que siempre estuvieron conmigo y quienes cada día me demostraron su interés por verme convertido en un profesional.

¡GRACIAS A TODOS!

ÍNDICE

RESUMEN.....	ii
ABSTRACT	iii
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivo general.....	4
1.2. Objetivos específicos	4
1.3. Alcances.....	5
CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Antecedentes del procesamiento de menas de cobre	6
2.2. Efecto del arsénico en la ruta del procesamiento de los concentrados de Cu.....	12
2.2.1. Medidas actuales para la estabilización del As	15
2.3. Aspectos teóricos de la flotación por espuma.....	18
2.3.1. Reactivos de flotación	21
2.4. Comportamiento del colector en flotación.....	24
2.4.1. Teoría química de adsorción del xantato.....	24
2.4.2. Teoría electroquímica de la adsorción del xantato	24
2.5. Flotación de sulfuros.....	27
2.5.1. Flotación de sulfuros en ausencia de colector	27
2.6. Antecedentes de la enargita	32
2.6.1. Enargita.....	32
2.6.2. Génesis	33
2.6.3. Características del mineral: propiedades físicas y químicas de la enargita....	34
2.6.4. Diagrama $E_h - pH$	35
2.7. Flotación de enargita.....	37

2.7.1.	Selectividad de la enargita en función del potencial de oxidación.....	37
2.7.2.	Selectividad de la enargita en función de colectores.....	43
2.7.3.	Selectividad en la flotación de enargita a partir del uso de depresantes.....	46
2.8.	Distribución en la clasificación de fracciones de tamaño y efecto del gas en el proceso de flotación.....	48
2.8.1.	Análisis del efecto de la distribución de tamaños de partícula sobre la flotación de minerales.....	48
2.8.2.	Efecto del gas nitrógeno en la flotación de sulfuros.....	50
2.8.3.	Fundamentos del uso del gas ozono como alternativa oxidante en el acondicionamiento de la pulpa por flotación.....	51
2.9.	Antecedentes del lote de concentrado.....	52
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA.....		55
3.1.	Esquema secuencial de los trabajos experimentales.....	56
3.2.	Obtención del concentrado de cobre.....	58
3.3.	Preparación y análisis del material	58
3.3.1.	Análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX).....	59
3.3.2.	Análisis por fracciones de partícula.....	60
3.4.	Estado de oxidación superficial del concentrado.....	60
3.5.	Determinación de la densidad aparente del concentrado por picnometría	61
3.6.	Equipos y materiales.....	61
3.6.1.	Celdas de laboratorio.....	62
3.6.2.	Descripción de equipos auxiliares	64
3.6.3.	Reactivos químicos.....	66
3.7.	Procedimiento experimental	67
3.7.1.	Variables operacionales para las pruebas experimentales de flotación.....	68
3.7.2.	Descripción general de pruebas de microflotación en celda <i>Partridge-Smith</i>	70

3.7.3.	Ajuste del potencial de oxidación, E_h de la pulpa mediante el uso de ozono como etapa de preacondicionamiento.....	73
3.7.4.	Procedimiento general de pruebas de flotación masiva en la celda EDEMET.....	75
3.8.	Criterios de evaluación de las pruebas experimentales de flotación	76
3.8.1.	Indicadores metalúrgicos.....	77
CAPÍTULO 4 RESULTADOS		79
4.1.	Caracterización de las muestras de concentrado.....	79
4.1.1.	Análisis mineralógico del concentrado.....	80
4.2.	Determinación de las distribuciones de tamaño de las fracciones de concentrado	82
4.3.	Resultados de las pruebas de microflotación colectiva	84
4.3.1	Recuperación de enargita en el concentrado en función del pH.....	84
4.3.2.	Efecto del pretratamiento del concentrado exponiéndolo a condiciones ácidas previo a las pruebas de microflotación	92
4.3.3.	Comportamiento de la pirita en el proceso de microflotación con el uso de reactivos modificadores de pH: óxido de calcio (cal) y soda caústica (NaOH).....	96
4.3.4.	Efecto del uso del reactivo colector MX-9950 sobre la recuperación de enargita como alternativa al MX-5160.....	98
4.3.5.	Efecto del gas ozono en el rendimiento del proceso	100
4.3.6.	Efecto del tamaño de partícula sobre la recuperación metalúrgica de enargita... ..	106
4.4.	Flotación masiva	109
4.4.1.	Flotación rougher.....	109
4.4.2.	Prueba de flotación para la separación selectiva de enargita.....	112
4.4.3.	Razón de enriquecimiento	115
4.4.4	Índice de Selectividad.....	117

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	120
5.1.	Conclusiones	120
5.2.	Recomendaciones	121
6.	REFERENCIAS	123
7.	ANEXOS	132
7.1.	ANEXO A. Análisis granulométrico del concentrado original de Cu-As.....	132
7.2.	ANEXO B. Densidad por picnometría de muestras de concentrado.....	133
7.3.	ANEXO C. Memoria de cálculo para soluciones genéricas de reactivos químicos.....	134
7.4.	ANEXO D. Reporte de las condiciones experimentales para pruebas por microflotación y detalle del procedimiento para el cálculo de recuperación metalúrgica.....	135
7.5.	ANEXO E. Detalle experimental de prueba reproducible por flotación.	144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura2.1. Trazabilidad del As en una fundición de Cu (Gestión ambiental de minería, 2010; Torres y Riveros, 2006).....	14
Figura2.2. Tratamiento por tostación reductora de un concentrado de enargita que incluye el procesamiento de subproductos (Safarzadeh et al., 2014b en Nazari et al., 2016)	16
Figura2.3. Esquema del proceso de flotación en una celda típica de concentración de minerales (Abarca, 2011).	20
Figura2.4. Valores de recuperación de enargita observados experimentalmente en pruebas de microflotación en ausencia de colector; a) en función del pH y efecto de adición de H ₂ O ₂ y b) en función del potencial redox (Kantar, 2002).....	30
Figura2.5. Mineral de enargita en presencia de pirita y cuarzo, <i>Steward Mine, Butte, Silver Bow Co, Montana, USA</i> , (Fabre Minerals, 1996-2020).....	34
Figura2.6. Diagrama de estabilidad de fases; a) diagrama de fases del sistema Cu-As-S y agua a 25 °C; b) diagrama de fases del sistema As-Cu y agua a 25 °C (Castro y Baltierra, 2005).....	36
Figura2.7. Valores de recuperación de sulfuros de cobre por flotación de diferentes sistemas minerales mixtos (○ calcosina-enargita; □ covelita-enargita; △calcopirita-enargita; ● calcosina-tennantita; ■ covelita-tennantita; ▲ calcopirita-tennantita) con y sin la presencia de tratamientos preoxidativos. (a) pH 5; (b) pH 11 (Fornasiero et al. 2001). ..	40
Figura2.8. (a) Relación en la recuperación por flotación de la enargita y la calcopirita en función del potencial de la pulpa. (b) Relación en la recuperación por flotación de la enargita y calcosina en función del potencial de la pulpa (Senior et al. 2006).	42
Figura2.9. Flotabilidad de enargita mediante el uso de distintos colectores a pH 10,5 (Castro et al. 2003)	44
Figura2.10. Recuperación por flotación, en función del tamaño promedio de partícula (Trahar, 1981).....	49
Figura3.1. Esquema general de la metodología experimental en el procesamiento por microflotación y flotación del concentrado de Cu-As (elaboración propia)	57

Figura3.2. Representación esquemática de una celda de microflotación tipo <i>Partridge-Smith</i> (elaboración propia).	62
Figura3.3. Celda de flotación de laboratorio modelo EDEMET®.	63
Figura3.4. Montaje del sistema de preacondicionamiento con gas ozono (elaboración propia).....	74
Figura3.5. Proceso de acondicionamiento de la pulpa (elaboración propia)	75
Figura3.6. Montaje experimental para las pruebas de flotación masiva en celda EDEMET. 1) Flujómetros; 2) controlador automatizado; 3) cilindro de nitrógeno; 4) bomba de reposición de nivel; 5) celda acrílica; 6) medidor de pH (elaboración propia)	77
Figura4.1. Difractograma de rayos X de una muestra de concentrado de enargita utilizado en el presente estudio. Py: pirita; En: enargita; Cp: calcopirita; Pn: posnjakita y Qz: cuarzo (elaboración propia).....	81
Figura4.2. Distribución acumulada de tamaños de partícula del concentrado utilizado en el presente estudio (elaboración propia).....	82
Figura4.3. Valores de recuperación metalúrgica de enargita en el concentrado en función del pH y la relación colector-espumante utilizados en las pruebas, especificados en la Tabla 3.9 (elaboración propia).....	85
Figura4.4. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-As-S-H ₂ O a 25 °C (Extraído de Castro y Baltierra 2005).....	88
Figura4.5. Efecto del pH sobre la recuperación metalúrgica de enargita en el concentrado para dos condiciones de colector y espumante adicionado al medio de flotación (pruebas P3 y P6 de la Tabla 4.3) (elaboración propia)	89
Figura4.6. Efecto del pH y de la relación de colector y espumante utilizados en las pruebas de flotación sobre la ley de As del concentrado (elaboración propia).....	91
Figura4.7. Efecto del pH y de la relación de colector y espumante utilizados en las pruebas de flotación sobre la ley de As en el material de descarte (elaboración propia).	92
Figura4.8. Efecto de la operación de pretratamiento sobre los valores de recuperación metalúrgica de calcopirita y enargita en el concentrado (elaboración propia).	94
Figura4.9. Efecto del reactivo modificador de pH en el comportamiento de la pirita por microflotación, en pruebas a 30 mg/l de colector y 30 mg/l de espumante (elaboración propia).....	97

Figura4.10. Efecto de la recuperación metalúrgica de enargita en función del tipo de colector utilizado en pruebas de microflotación realizadas a distinto pH. Izquierda: concentrado y derecha: material de descarte (elaboración propia).....	100
Figura4.11. Efecto de la recuperación metalúrgica de la enargita, calcopirita y pirita, con respecto al tiempo de ozonización al pre-acondicionar la pulpa con gas oxidante (ozono). a) Sulfuros en el material recuperado, concentrado. b) Sulfuros en el material de descarte, cola (elaboración propia).....	104
Figura4.12. Efecto de las fracciones de tamaño de partícula sobre la eficiencia por microflotación en la recuperación de la enargita (elaboración propia).	108
Figura4.13. Prueba por flotación, recuperación de valores de enargita en el concentrado (C) y cola (T) (elaboración propia).....	111
Figura4.14. Efecto en la recuperación metalúrgica de la enargita al utilizar reactivo tionocarbamato AERO 5100p, al comparar la recuperación de acuerdo a la respuesta metalúrgica de la enargita sin la intervención de este reactivo (elaboración propia).....	114
Figura4.15. Efecto en la recuperación de enargita y calcopirita al utilizar reactivo AERO 5100p durante las pruebas de microflotación selectivas (elaboración propia).	115
Figura4.16. Razón de enriquecimiento de la enargita relacionada a las pruebas exploratorias y la prueba de selectividad por microflotación (elaboración propia).	117
Figura4.17. Efecto del índice de selectividad en la enargita definida a partir de las pruebas exploratorias (elaboración propia).....	118
Figura4.18. Efecto del índice de selectividad en la relación enargita y calcopirita de acuerdo a las pruebas de selectividad metalúrgica (elaboración propia).....	119
Figura7.1. Recuperación metalúrgica de la enargita, de acuerdo las condiciones establecidas en la prueba P3 con posterior duplicado (elaboración propia).....	142
Figura7.2. Recuperación en peso de la enargita luego de las pruebas por microflotación exploratorias en todo intervalo de pH estudiado (elaboración propia).....	143

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla2.1. Principales menas oxidadas y sulfuradas de cobre.....	7
Tabla2.2. Mecanismo de reacción de la oxidación de los concentrados de cobre en el horno de DMH bajo condiciones de tostación parcialmente oxidante (Manual de operaciones área de tostación de Codelco).....	10
Tabla2.3. Disposición de arsénico en la minería convencional (García, 2017).	17
Tabla2.4. Principales características físicas de la enargita (Brodtkorb y Crosta, 2011)	34
Tabla2.5. Principales características químicas de la enargita (Brodtkorb y Crosta, 2011) .	35
Tabla2.6. Flotación selectiva de calcopirita y enargita empleando PAX, con ajuste de potencial de oxidación (Guo y Yen, 2004).....	46
Tabla2.7. Catastro de fracciones de tamaño de partículas (elaboración propia basado en la información de Mesh y Cell, 2012).....	50
Tabla3.1. Resultados de densidad aparente por picnometría a cada uno de los ensayos realizados (elaboración propia).	61
Tabla3.2. Equipos auxiliares para las pruebas de laboratorio	64
Tabla3.3. Reactivos colectores para la flotación de sulfuros de cobre (elaboración propia).....	67
Tabla3.4. Definición de variables y parámetros operacionales para las pruebas de microflotación (elaboración propia)	68
Tabla3.5. Condiciones estandarizadas para pruebas de microflotación (elaboración propia).....	69
Tabla3.6. Ejemplo de clasificación de pruebas de microflotación en función de la dosis de reactivos colector-espumante (elaboración propia).....	70
Tabla3.7. Tiempo referencial de pruebas de flotación en laboratorio y en planta en tres mineras de Codelco, Chile (Zúñiga, 2015).....	76
Tabla4.1. Composición química del concentrado original de Cu por técnica FRX (elaboración propia).....	79
Tabla4.2. Comparación en la composición química de los elementos principales del concentrado original, de acuerdo a los valores reportado por División Ministro Hales y lo experimentalmente obtenido por técnica de absorción atómica.....	80

Tabla4.3. Composición mineralógica del concentrado de Cu de la Minera Ministro Hales (elaboración propia).....	81
Tabla4.4. Composición química de las fracciones de tamaño > #100 y > #270 y <#100 obtenidas por tamizado del concentrado de Ministro Hales (elaboración propia).	83
Tabla4.5. Condiciones operacionales de la etapa de acondicionamiento de la pulpa (elaboración propia).....	110
Tabla4.6. Condiciones operacionales de la etapa de flotación (elaboración propia).	110
Tabla4.7. Contenido de enargita en la alimentación, concentrado y cola asociados a la prueba de flotación colectiva masiva (elaboración propia).	111
Tabla7.1. Análisis granulométrico del concentrado de Cu (elaboración propia).....	132
Tabla7.2. Registro de pesos a diferentes condicionesde picnómetro (elaboración propia).....	134
Tabla7.3. Detalle de conversión de valores teóricos en soluciones genéricas de 100 ml (elaboración propia).....	135
Tabla7.4. Catastro de datos experimentales por técnica FRX y recuperación metalúrgica de la enargita, por pruebas de microflotación (elaboración propia).....	137
Tabla7.5. Datos experimentales de los elementos Cu, Fe y As como productos de los materiales concentrados y colas de acuerdo a los tiempos de ozonización en el preacondicionamiento por microflotación (elaboración propia)	139
Tabla7.6. Procesamiento de datos experimentales en términos de los sulfuros principales, luego de las pruebas de microflotación que involucraron la ozonización de la pulpa (elaboración propia).....	140
Tabla7.7. Datos experimentales del contenido de los elementos principales y la recuperación de los sulfuros de cobre como resultados de las pruebas de microflotación selectiva con colector AERO 5100p (elaboración propia)	141
Tabla7.8. Registro de valores de recuperación de enargita en duplicados para la prueba P3 de mejor rendimiento (elaboración propia).	142
Tabla7.9. Vector de operaciones para flujo de aire volumétrico de laboratorio en pruebas experimentales por flotación Rougher, referentes a la empresa SGS.....	145

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El dinamismo de la actividad minera en Chile, ha permitido que la industria de producción de cobre se convierta en un agente macroeconómico que ha contribuido ya en el año 2019 en un 8,4% del Producto Interno Bruto nacional.

Los procesamientos de minerales metálicos (principalmente de Cu, Mo, Ag) como del aporte de producciones de los recursos de rocas y minerales industriales (RMI), en el caso del yodo y el litio, han permitido, gracias al beneficio económico, estabilizar el sector productivo, actuando como recursos prioritarios para el crecimiento y desarrollo de Chile (Montenegro, Domeyko y Cecioni, 2019).

Si bien este dinamismo propio de la minería conjuga muchos factores, algunos dependientes de acuerdo a factores económicos y energéticos, otros se relacionan a las características propias de los yacimientos, como de la geología, naturaleza de los recursos de mineral, continuidad mineralógica, etc.

Con el agotamiento de los recursos y reservas de minerales oxidados de cobre, el envejecimiento y sobreexplotación de los sectores supérgenos, ha derivado en el declive de las altas leyes de cobre asociadas a sus principales menas.

Al explorar y extraer los recursos de minerales conforme se hacen más profundos los yacimientos, en los sectores de sulfuración hipógena actualmente en explotación, la evolución de las impurezas relacionadas a una mineralización de elementos de complejo procesamiento, como el arsénico, antimonio y bismuto, está incidiendo en que las etapas de concentración, purificación y refinación se conviertan en operaciones cada vez más complejas y costosas, en su afán de conseguir un cobre metálico puro y comercializable.

El arsénico, que se presenta en forma económica junto al cobre, como un sulfosal de enargita, es una de las principales impurezas en el procesamiento de minerales, estando

presente durante todo el proceso de obtención de cobre metálico. Es removido en gran parte desde los concentrados por procesos que se conducen a alta temperatura formando diferentes compuestos de naturaleza volátil. Es que en su estado gaseoso, $\text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$, los compuestos en arsénico se agravan siendo un problema de enfoque social, económico y ambiental.

El mecanismo de contaminación de los minerales arsenicales no solo radica en el hecho de afectar físicamente la calidad catódica del cobre o desvalorizar los concentrados comercializados por sobre los 0,5 ppm en concentración de arsénico, sino de ser una potencial fuente de emanación de gases nocivos liberados a la atmósfera provocando un serio daño colateral de contaminación ambiental.

Los gases producidos por las fuentes emisoras de arsénico, y en general de los elementos nocivos considerados por el Ministerio de Medio Ambiente (M.M.A) durante el proceso de fundición de cobre, están regulados por el D.S. N°28. Esta norma restringe a las compañías operar bajo del 95% en la captura de gases contaminantes, sometiéndolas a grandes penalizaciones, en caso de incumplimiento del decreto, llegando incluso a comprometer la continuidad en las operaciones.

A pesar de estos problemas, tecnologías de desarsenificación rigen en la actualidad, como el tostador de lecho fluidizado de Ministro Hales, que genera calcinas comerciales de baja concentración en arsénico minimizando su efecto en etapas posteriores. El correcto manejo en la depuración de gases con alto contenido en As se debe a un complejo de plantas de procesamiento, limpieza y estabilización de estos residuos. Contar con esta tecnología implica por lo demás altos costos económicos y energéticos.

Es por lo anterior, que para compatibilizar las tecnologías con las futuras reservas de cobre, han surgido alternativas para hacer frente a las sustancias potencialmente contaminantes de los concentrados de cobre, como el reactor de capa fundida, desarrollada por la Universidad de Concepción (Balladares y Wilkomirsky, 2008), lixiviación alcalina y flotación selectiva

de sulfuros complejos, siendo el As en su forma común de enargita el objetivo que investiga el presente trabajo.

Por medio de la flotación selectiva del sulfosal enargita, en el presente estudio se investigó el efecto de las condiciones de operación típicas en flotación sobre la separación de dos menas de cobre: enargita y calcopirita desde un concentrado convencional de cobre, con el objetivo de formar materiales mixtos altos en cobre y bajos en arsénico.

Procedimiento que se enfoca en la necesidad de tener un control global del arsénico en los procesos pirometalúrgicos para mantener la concentración de arsénico dentro de los niveles permitidos que exige la normativa ambiental y como también para evitar la contaminación de la solución electrolítica y la presencia de compuestos de arsénico en la codepositación catódica del cobre electrorefinado.

El desarrollo del estudio experimental de esta memoria se centró en pruebas exploratorias por microflotación, evaluando condiciones de pH, reactivos químicos, dosificaciones, así como la influencia del gas ozono dentro de la operación con el objetivo de evaluar la selectividad de separar sulfuros de cobre, como la calcopirita, de especies principales como la enargita, y así formar un material rico de As (mayor presencia de enargita) y otro material con menor presencia del sulfosal.

El enfoque de la presente memoria, se sitúa en que todo aquel recurso mineralógico que contenga al cobre de manera significativa dentro de su composición, deba ser procesado y recuperado, en que la minería como actividad industrial deba asegurar los volúmenes de producción que demanda el mercado internacional, manteniendo los niveles productivos de los productos exportables como concentrados y cátodos de cobre, a pesar del complejo escenario en que los recursos y reservas incorporen aquellos elementos, impurezas potencialmente tóxicas, como el arsénico y/o antimonio.

Con base en los argumentos que motivaron el desarrollo de esta investigación y que han sido discutidos ampliamente se plantearon los siguientes objetivos:

1.1. Objetivo general

Desarrollar experimentalmente la separación de sulfuros de cobre, como la calcopirita (CuFeS_2) de sulfosales de cobre-arsénico, como la enargita (Cu_3AsS_4) mediante un proceso de concentración por flotación a nivel de laboratorio.

Para lograr este objetivo general, se proponen los siguientes objetivos específicos:

1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar el concentrado de cobre utilizado en los experimentos de flotación en términos de su composición química y mineralógica.
- Realizar las pruebas de microflotación bajo distintas condiciones de pH, flujo de gas, tipo y dosis de reactivos (colectores y espumantes).
- Determinar las condiciones experimentales bajo las cuales se promovió la recuperación de As, en términos de mineral enargita con base en los resultados de las pruebas por microflotación.
- Desarrollar pruebas por flotación a nivel de laboratorio para evaluar técnicamente la factibilidad de separar las menas de cobre a mayor escala.
- Proponer un procedimiento para la separación de minerales para generar dos concentrados de cobre con distinto contenido de As a partir de materiales similares a los utilizados en el presente estudio.

1.3. Alcances

El fundamento de esta investigación es de carácter teórico experimental, donde la experimentación se desarrolló a nivel de laboratorio en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Talca, Chile, y cuyos resultados proveyeron información suficiente para evaluar la viabilidad de tratar mediante flotación concentrados de cobre contaminados con As. Las limitaciones y alcances del presente trabajo se resumen como sigue:

- Para las pruebas de flotación a nivel de laboratorio se utilizó un concentrado de cobre proveniente de la División Ministro Hales de Codelco. De acuerdo a información previa respecto de este material, contiene una cantidad importante de enargita y de otras menas de cobre, lo cual se ajusta al objetivo del presente trabajo.
- Con base en la disponibilidad del material (2,5 kg), la mayor parte de las pruebas de flotación fueron realizadas a pequeña escala (microflotación) y los resultados fueron verificados a mayor escala solo para condiciones de reproducibilidad.
- Las pruebas de microflotación se desarrollaron utilizando 1 g de material y bajo condiciones ambientales, es decir a 25 °C y 1 atm de presión.
- Se propuso utilizar N₂ como gas de proceso.
- Se probaron distintas condiciones como fracciones de partícula, pH, tipo y dosis de reactivos colectores y su efecto fue evaluado en términos de la recuperación de enargita.
- La cuantificación de As y otros elementos se realizó mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX).
- El presente trabajo no incluye la evaluación o tratamiento de los materiales obtenidos correspondiente a etapas posteriores en el procesamiento de minerales como la tostación, fusión, etc.
- Cualquier aspecto que no se contemple en los objetivos se consideró como fuera del alcance del presente trabajo.

CAPÍTULO 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Antecedentes del procesamiento de menas de cobre

El arsénico presente en la metalurgia del cobre, es un problema potencial, debido a las emanaciones fugitivas producidas en las chimeneas de los procesos de fundición, las cuales se asocian directamente a daños ecológicos y problemas de salud de la población cercana a la fuente de contaminación.

El arsénico, al igual que el antimonio y el bismuto, son considerados como una amenaza presente y futura en la producción y comercialización de los productos metálicos, debido a que interfieren como contaminantes en la química de los ánodos, y por consiguiente en la calidad física (tracción, elongación, grietas, protuberancias) como química de los cátodos de cobre, características suficientes para considerar el rechazo del producto metálico a exportar.

Si bien existen medidas que de acuerdo a políticas nacionales restringen en ciertos niveles las emanaciones de gases tóxicos (norma de regulación de emisiones para las fundiciones del cobre D.S 28), los desechos volátiles producidos desde los procesos a alta temperatura es un tema que se encuentra lejos de ser del todo resuelto por las compañías mineras.

A pesar de que, la presencia de los semimetales en la minería del cobre siempre ha estado presente, con un impacto operacional relativamente controlado, la disminución de una parte importante de las reservas de óxidos de Cu, tratados por hidrometalurgia, y el aumento en el procesamiento de los recursos sulfurados por pirometalurgia a puesto de manifiesto las consecuencias desfavorables que existe al transformar algunos minerales y metales a alta temperatura.

Resulta que el procesamiento de la línea sulfuros de cobre, donde el cobre es asociado a elementos de naturaleza variable, la aparición masiva de elementos como el arsénico,

antimonio o bismuto en la forma de sulfosales o sulfuros complejos ha demostrado que los procesos mineros no están exentos de enfrentar inconvenientes entorno a la eficiencia de sus operaciones. En Chile es un tema de total atención pues el sector minero corresponde al motor económico y sus productos de exportación la principal carta de presentación en el mercado internacional (Comisión Chilena del Cobre [Cochilco], 2017).

Con el cierre gradual de operaciones ligadas a la hidrometalurgia, la participación de la línea óxidos de cobre se proyecta a la baja, significando que la producción de cobre obtenida por estos procesos llegue a solo un 11,6% hacia 2029 (Cochilco, 2018), implicando que la secuencia de procesos; flotación, tostación, fusión, conversión, refinación y electrorefinación, sean las etapas definidoras en la obtención y calidad del producto final.

En la siguiente Tabla 2.1 se incluyen las principales menas de cobre, que de acuerdo a su naturaleza, son tratadas por métodos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos.

Tabla 2.1. Principales menas oxidadas y sulfuradas de cobre

Óxidos de cobre	Sulfuros de cobre
Malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Calcopirita, CuFeS_2
Azurita, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Covelita, CuS
Cuprita, Cu_2O	Calcosina, Cu_2S
Tenorita, CuO	Bornita, Cu_5FeS_4
	Enargita, Cu_3AsS_4

De los sulfuros primarios y secundarios presentados en la Tabla 2.1, la principal mena de cobre corresponde a la calcopirita, CuFeS_2 , dentro de la cual, el cobre representa un 34,6% en peso del mineral. Si bien, la calcopirita no es la mena con el mayor contenido en cobre, su volumen es compensado en los depósitos cupríferos (Jerez, 2015).

La calcopirita, en los actuales depósitos en extracción, se ha encontrado asociada a especies mineralógicas de arsénico, principalmente con la enargita, Cu_3AsS_4 y la tennantita, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, sulfosales que contienen alrededor de un 20% en peso en arsénico y 50% en peso en cobre. Precisamente estos minerales representan, una de las principales fuentes de Cu asociada a altas leyes, y en las zonas mineras del norte grande de Chile coexisten en las inmediaciones de importantes yacimientos cupríferos como en Chuquicamata, Ministro Hales y minera Escondida, por nombrar algunas.

El tratamiento de estas sulfosales de cobre, depende en mayor parte de la cantidad de arsénico presente en los concentrados. Por un lado, si la ley del semimetal es baja, el material es enviado directamente a fundición convencional (etapas de fusión-conversión) siendo el arsénico entre otros elementos eliminados por volatilización (la mayor parte de ellos). De lo contrario, si la ley del As es alta, no es conveniente tratarlo directamente por esta vía debido a provocar contaminaciones químicas en los equipos, pudiendo por lo demás llegar a las últimas etapas de pirorefinación.

Al querer tratar concentrados altamente contaminados en arsénico, China, en 2008 desarrolló una tecnología de fundición denominada “*Bottom-blowing copper smelting furnace and process*” o SKS que permite operar estos concentrados sulfurados de Cu mediante el calentamiento, fusión, oxidación y separación de fases en una misma etapa.

En (Wang et al. 2017) se comparó un reactor tipo SKS respecto a un horno de fusión *flash*, comúnmente utilizados por la industria, con el objetivo de dar seguimiento en la distribución del arsénico en los productos formados entre un tipo de reactor y el otro.

Los dos equipos en cuestión demostraron algunas diferencias de operación, como las condiciones del potencial de oxígeno, grado de volatilización, temperaturas de fusión, los procesos de transferencia de masa como las intensidades relativas en las reacciones. Esto permitió explicar que el arsénico se distribuyera en fases distintas.

En un horno *flash* ocurrió de forma preferencial en las fases escoria y mata, mientras que en un horno SKS el resultado de las reacciones de oxidación, la distribución del arsénico ocurrió en la fase gaseosa de la forma de sulfuro de arsénico, $\text{AsS}_{(g)}$, óxido de arsénico, $\text{AsO}_{(g)}$ y arsénico molecular gaseoso, $\text{As}_{2(g)}$. La comparación entre ambos reactores, permitió establecer que las condiciones de operación y la asociación entre elementos químicos, son determinantes en el comportamiento del arsénico al interior de los reactores como de sus productos de formación.

En las operaciones mineras, como en DMH, previo a la fusión *flash*, el arsénico es reducido mediante tecnología por tostación. Este complejo industrial para el procesamiento de concentrados altamente contaminados con arsénico, integra una planta de tostación, planta de limpieza de gases, planta de producción de ácido sulfúrico y de tratamientos de efluentes, lo que permite combatir altos índices de As concentrados típicamente entre 20.000 y 50.000 ppm.

En el proceso, el concentrado de cobre, se transforma en calcinas de tostación que contienen menos del 0,3% de este semimetal, y que posteriormente son procesadas en el horno de fusión *flash* en la fundición de Chuquicamata para obtener la respectiva reducción a cobre metálico (Placencia, 2018; Knight Piésold Consulting, 2009).

El proceso de tostación permite generar un balance de los materiales a tratar, como de aumentar la capacidad de tratamientos en etapas posteriores. El balance está dirigido a transformar los minerales sulfurados en productos oxidados (óxidos de hierro), generando fases gaseosas principalmente de SO_2 (oxidación del azufre) y O_2 . El aire enriquecido en oxígeno entra en contacto con el azufre formando un ambiente exotérmico cuya temperatura alcanza en promedio los 800°C .

Las condiciones de oxidación y los mecanismos de reacción del concentrado en el horno de tostación de DMH, se incluyen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Mecanismo de reacción de la oxidación de los concentrados de cobre en el horno de DMH bajo condiciones de tostación parcialmente oxidante (Manual de operaciones área de tostación de Codelco).

Temperatura °C	Reacciones y observaciones en el horno de DMH
Entre 500 y 550	<p>Descomposición térmica de la pirita (FeS₂): temperatura a la cual, la pirita se descompone significativamente, de acuerdo a la siguiente reacción:</p> $\text{FeS}_2 \longrightarrow \text{FeS} + \frac{1}{2} \text{S}_2$
600	<p>Descomposición térmica de la covelita: temperatura a la cual se descompone por completo la covelita formando calcosina y azufre, de acuerdo a:</p> $4\text{CuS} \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_2$
> 650	<p>Continuación de la descomposición de la pirita: se producen reacciones de descomposición de la pirita conforme la temperatura aumenta.</p>
	<p>Descomposición térmica de la enargita (Cu₃AsS₄): la enargita, se descompone rápidamente formando calcosina (Cu₂S), oropimente (As₂S₃) y azufre gaseoso (S_{2(g)}), de acuerdo a la siguiente reacción química:</p> $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$
	<p>Como resultado de la descomposición de la enargita, se produce calcosina, azufre y sulfuros de arsénico.</p>
Entre 670 y 690	<p>El contenido de azufre en las calcinas es ligeramente alto, al no completarse las reacciones de descomposición térmica, como también lo es relativamente el contenido residual de arsénico.</p>
700	<p>Descomposición de la enargita (Cu₃AsS₄): aumenta en 500%, la velocidad de remoción del arsénico. Su descomposición ocurre en un período de tiempo muy corto, aproximadamente a los 10 min.</p>
	<p>Eliminación de pirita: durante un tiempo de reacción de 1 h, no se detecta la presencia de pirita en las calcinas; este mineral se convierte completamente en pirrotita como resultado de su descomposición</p>

	<p>térmica.</p> $\text{FeS}_2 \longrightarrow \text{FeS} + \frac{1}{2} \text{S}_2$
	<p>Debido a la descomposición térmica de la pirita, se generan cantidades importantes de azufre.</p>
	<p>La calcosina es estable en estas condiciones de tostación</p>
	<p>La pirrotita y calcosina en presencia de oxígeno forma la calcopirita y magnetita, de acuerdo a la siguiente reacción:</p> $\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + 5\text{FeS}_{(s)} + 4\text{O}_{2(g)} = 2\text{CuFeS}_{2(s)} + \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 2\text{SO}_{2(g)}$
750	<p>A esta temperatura la pirita se descompone completamente. En presencia de oxígeno, la pirrotita se oxida parcialmente, mientras que el azufre se oxida en su totalidad, de acuerdo a la siguiente reacción:</p> $\text{S}_2 + 2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_2$ <p>En presencia de oxígeno, puede ocurrir la formación de bornita, de acuerdo a la siguiente reacción:</p> $\text{CuFeS}_{2(s)} + 1,73\text{O}_{2(g)} = 0,5\text{Cu}_5\text{FeS}_{4(s)} + 0,27\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1,2\text{O}_{2(g)}$

Las condiciones en el tostador permiten formar especies como la magnetita, Fe_3O_4 , por la oxidación de los sulfuros de hierro, además de descomponer los minerales de arsénico en la forma de $\text{As}_2\text{O}_3(g)$ y $\text{As}_4\text{O}_6(g)$, entre otros (los productos de las reacciones dependen de las condiciones de operación y lo que se pretenda obtener).

El manejo de las condiciones en el tostador son rigurosas, permitiendo controlar las temperaturas de reacción, presiones parciales de oxígeno y dióxido de azufre para evitar la formación de especies como la hematita (Fe_2O_3), que comúnmente reacciona con el As pudiendo quedar fijado en las calcinas (Llancaqueo y Cifuentes, 2014).

Sin lugar a dudas, las operaciones tostación-fusión ha significado un avance en el desarrollo de procesos industriales para minerales complejos, sin embargo, el incremento de estas

especies de arsénico, antimonio o bismuto pueden lograr poner en incertidumbre las capacidades operacionales de estos equipos.

2.2. Efecto del arsénico en la ruta del procesamiento de los concentrados de Cu

La normativa chilena ha considerado que según sea la capacidad de material tratado por las fundiciones, la captura por emisión de gases debe ser cercana al 97%, con un mínimo del 95%. Se espera que a futuro, esta medida tienda a ser más rigurosa y aumente el criterio de captura mínima en los próximos años, con el objetivo de lograr la reducción de emisiones de elementos volátiles a la atmósfera, el cual se espera que sea de un 98%.

Esta medida propone asegurar una mayor mitigación en los efectos de elementos volátiles, principalmente los derivados del arsénico, considerando el hecho de que los yacimientos cupríferos nacionales, es donde mayor concentración de minerales arsenicales existe, en sus diversas formas, siendo como arsenopirita (FeAsS) y especialmente enargita (Cu_3AsS_4) la que denota el mayor interés.

Al pretender realizar todos los proyectos planificados, la producción anual por el cobre podría ser de más de 8,0 millones de toneladas a partir del año 2026. A la fecha, las siete fundiciones chilenas en su conjunto producen más de mil toneladas de arsénico por año, esto último afectado por las razones de estériles y material útil, aumentando significativamente la proporción de materiales ganga con respecto a los de interés metalúrgico.

Si las leyes de cobre disminuyen cuanto más alto sea el contenido de impurezas, por lo que resulta cierto, y los concentrados se procesan con los altos índices de semimetales que se proyectan, sería necesario una capacidad de procesamiento mayor para obtener una tonelada de cobre metálico (EcoMetales, 2018) por lo que al aumentar la producción es inevitable que aumenten los polvos de fundición, gases volátiles y depósitos de relaves.

Operacionalmente, ha sido posible realizar un seguimiento de concentrados de cobre con alto contenido en arsénico (Figura 2.1). En las primeras etapas de la fusión del material, se registra la mayor eliminación del elemento As. A 1250° C, que corresponde a la temperatura promedio de operación de los reactores, el material experimenta múltiples fenómenos físicos y químicos. La eliminación de arsénico ocurre simultáneamente con la oxidación de otras especies químicas como son el hierro, cobre y azufre.

De acuerdo a las condiciones térmicas establecidas al interior de la torre de reacción y la inyección de aire a presión en el horno de fusión *flash*, el calor generado provoca que las partículas se fundan formándose dos fases separadas: una primera fase densa compuesta de sulfuros de cobre y hierro, la cual se denomina mata de cobre y otra fase de menor densidad compuesta de óxidos de hierro, fayalita, magnetita, sílice y ganga, además de arsénico y otros metales (Parra, 2017).

De los gases y polvos formados durante la operación de los hornos de fusión, el azufre es el componente principal de estas fases. El oxígeno al interactuar con el azufre forma un gas, el dióxido de azufre, SO₂, que es llevado posteriormente a las plantas de ácido sulfúrico. El arsénico, mientras tanto, es volatilizado mayoritariamente en la forma de gas, mientras otras fracciones se distribuyen en los polvos metalúrgicos, escoria y en menor proporción junto a la mata de cobre.

Los residuos volátiles, como los producidos por el arsénico son dirigidos a equipos de tratamiento y limpieza de gases, en parte es recuperado el calor residual y los polvos ricos en arsénico son colectados antes de ser liberados a la atmósfera. El proceso continúa en las cámaras de enfriamiento que por condensación se forman partículas sólidas de compuestos mixtos prácticamente libres de Cu y Fe, como de compuestos secundarios con altos contenidos de As, Bi y otros metales volátiles, potencialmente tóxicos.

El cobre producido a partir de la etapa de fusión, aumenta su pureza en los hornos convertidores, obteniendo un cobre blíster de ~ 99,5%. El arsénico disuelto en el blíster se oxida con el oxígeno disuelto formando As₂O₃ (blíster), en esta forma soluble el arsénico tiene

nula posibilidad de escapar del baño fundido, por lo que se crea una escoria con fundentes alcalinos (Na_2CO_3 , CaCO_3) capaz de reaccionar con el trióxido de arsénico concentrándolo en la escoria. El cobre blíster se envía a la unidad de refino para iniciar el proceso de refinación a fuego (RAF).

En el proceso de formación de cobre anódico, se elimina la carga de oxígeno en el cobre blíster, por acción reductora, incrementando la pureza del cobre a un $\sim 99,8\%$. La disolución del ánodo impuro permite por medio de una solución acuosa (CuSO_4 y H_2SO_4) que los iones cobre se transporten para electrodepositarse sobre un cátodo obteniendo cobre de alta pureza, $\sim 99,99\%$.

En la solución electrolítica el control de impurezas permite entregar un producto de estándares comerciales. La presencia del arsénico y antimonio por sobre lo permitido puede formar compuestos sólidos finos del tipo $\text{As}_x\text{Sb}_y\text{O}_z$ de naturaleza flotante que ocasiona la formación de nódulos capaz de contaminar físicamente al cátodo en su totalidad (Torres, 2015).

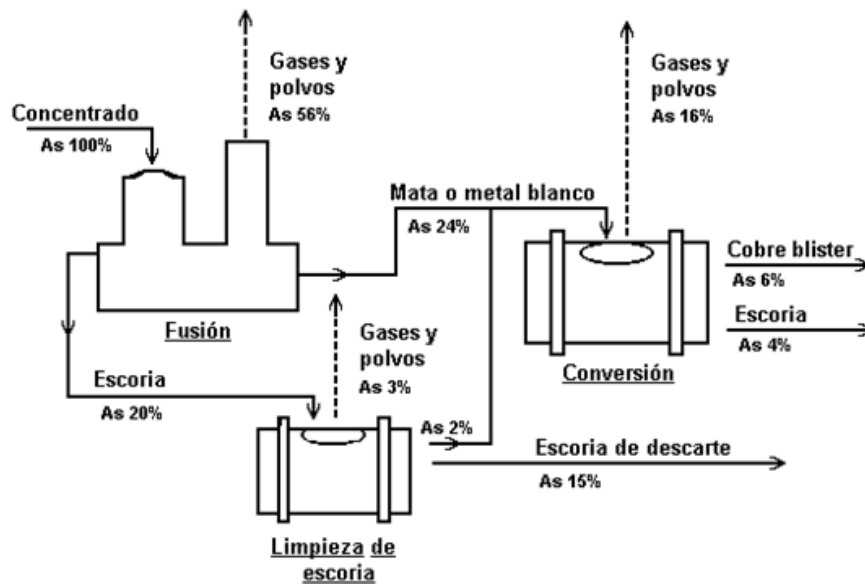


Figura 2.1. Trazabilidad del As en una fundición de Cu (Gestión ambiental de minería, 2010; Torres y Riveros, 2006)

En el sistema fusión conversión, es donde se identifica uno de los principales problemas, pues del 97% de gases que debiesen ser tratados, en la práctica solo un 95% o menos es

capturado desde las corrientes, pues existen gases metalúrgicos que no son captados por las campanas de las chimeneas de los equipos principales, lo que provoca una importante fuente de emanaciones fugitivas de elementos volátiles.

Es importante hacer notar que los planes de tratamiento de gases generados como resultado de los procesos pirometalúrgicos, no consideran estos gases secundarios o fugitivos pues a pesar de que existen esfuerzos importantes para captarlos, estos se encuentran diluidos para ser procesados en la planta de ácido, lo que significa que se emiten importantes cantidades de arsénico.

Los concentrados de cobre se constituyen con alrededor de 15 especies químicas de complejo procesamiento, la tostación parcial ha permitido subsanar en algún modo, la carga excesiva de impurezas que son dirigidas hacia las siguientes etapas del proceso.

Mientras algunas son de interés de eliminar, como el arsénico, con condiciones de operación más estrictas para atacar a estos elementos, otras como el azufre también se ven reducidas, entre un 18 a 20%. Los reactores de fusión, requieren alimentarse con mezclas de concentrados con bajo contenido en arsénico y concentrados con alto contenido en azufre y cobre, para compensar el azufre perdido y permitir el potencial de oxígeno necesario para operar a las temperaturas de fundición (García, 2017).

2.2.1. Medidas actuales para la estabilización del As

Considerando la secuencia actual para la obtención de cobre metálico que involucran la tostación, fusión y conversión desde los concentrados, las condiciones de estos procesos involucrados hacen que elementos se volatilicen como consecuencia de la naturaleza del mineral. La disposición de estos gases dependerá del aprovechamiento que pueda obtenerse como subproductos, o normalizarlos bajos estándares medioambientales, como es el caso del arsénico.

El trióxido de arsénico As_2O_3 (g) y el dióxido de azufre SO_2 (g) son los gases más peligrosos que se generan y que se extraen desde las torres de reacción. En la Figura 2.2, se esquematiza las etapas que intervienen al procesar un concentrado de enargita, destacándose los productos formados de las reacciones de descomposición/oxidación (Nazari, Radzinski y Ghahreman, 2017).

El SO_2 (g) es tratado para producir ácido sulfúrico, producto que es comercializado en operaciones hidrometalúrgicas y para la industria del papel, por mencionar algunos ejemplos. Por otro lado, la corriente gaseosa que contiene al trióxido de arsénico es capturada y posteriormente limpiada con el propósito de recuperar pequeñas fracciones de cobre atrapadas en la forma de pequeñas partículas o polvo (Fig. 2.2)

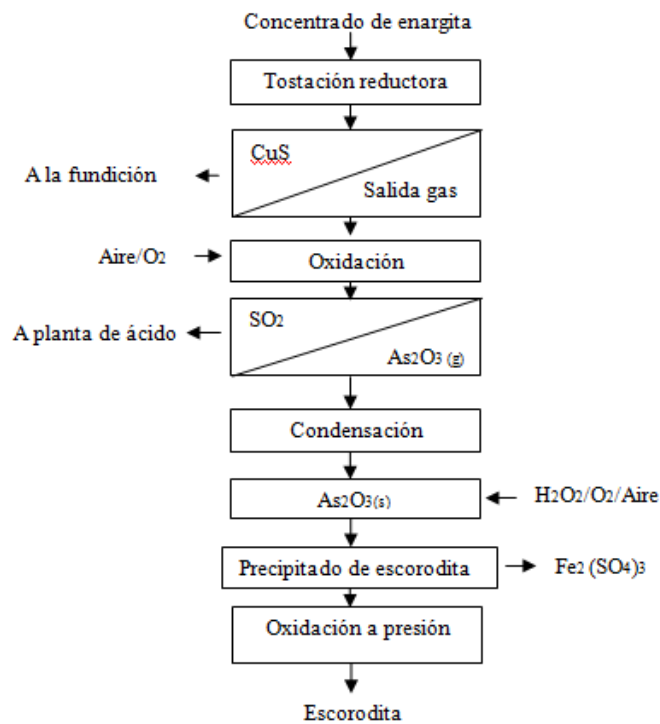


Figura 2.2 Tratamiento por tostación reductora de un concentrado de enargita que incluye el procesamiento de subproductos (Safarzadeh et al., 2014b en Nazari et al., 2016)

El trióxido de arsénico que es condensado y precipitado, al sobreoxidarse con peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , o aire enriquecido con oxígeno y en contacto con sulfato de hierro, produce un compuesto arsenical estable conocido como escorodita (forma más segura

actualmente conocida para la disposición final del arsénico). Este compuesto, presenta una muy baja solubilidad y contiene según su estequiometría un alto contenido en As e igual a 32,5% en peso.

La escorodita y los arseniatos férricos han sido definidos como las mejores opciones para disponer al arsénico, debido a su baja solubilidad y mayor estabilidad (García, 2017; Valenzuela, 2000). Sin embargo, es posible identificar algunas desventajas acerca de estos dos métodos de fijación, como por ejemplo, en la adsorción de arseniatos férricos a temperatura ambiente se producen grandes cantidades de residuos que son difíciles de filtrar, y en forma de escorodita el tratamiento requiere de un mayor capital, además de que el compuesto formado puede disolverse de manera incongruente a $\text{pH} > 3$, y puede no ser estable en condiciones bacterianas (Twidwell y McCloskey, 2011).

En la Tabla 2.3 se presentan las formas más comunes para la disposición del arsénico como producto neutralizado y eliminado a nivel industrial.

Tabla 2.3 Disposición de arsénico en la minería convencional (García, 2017).

Proceso	Especie arsenical	Precipitado	Disposición	Fundición	Costo relativo	Estabilidad del precipitado
Neutralización con cal	As(III)	Arseniato de calcio	Residuo en estanques forrados	Chuquicamata, Chile	Bajo	Bajo
	As(V)		Vertedero de residuos peligrosos	Caletones, Chile	Medio	
Precipitación con hierro	As(III)	Ferrihidrita arsenical	Estanque de relaves	Horne, Canadá	Alto si se compra el Fe	Alto
	As(V)			Copper Cliff, Canadá		
Precipitación con hierro a alta temperatura	As(V)	Escorodita	Estanque de relaves	HTPOX en industria del oro	Bajo	Alto
Precipitación con NaSH	As(III)	Sulfuro de arsénico	Bloque guardado en hormigón	Sengenoseki, Japón	Alto si compra el Fe	Moderado

Tres prácticas de fijación de arsénico, han sido actualmente empleadas por la industria minera, basadas en la precipitación férrica. Tal como se presenta en la Tabla 2.3, estos métodos se efectúan a alta temperatura, y dependiendo de las condiciones de temperatura se pueden clasificar en los siguientes tres métodos:

1-Coprecipitación de arsénico a temperatura ambiente con formación de ferrihidrita (oxihidróxido férrico) arsenical. Las condiciones para este método consisten en que el arsénico se encuentre previamente oxidado, en la forma de arseniato.

2-Precipitación en autoclave de alta presión a temperatura elevada (formación de escorodita) y

3- Presión ambiente con precipitación a temperatura elevada.

Cabe destacar que mediante la primera tecnología se genera más residuo sólido, en cambio las otras generan menor cantidad pero sus tratamientos requieren de más capital y energía (Twidwell, 2018).

Existen otros intentos enfocados a buscar nuevas formas de estabilidad para el arsénico, como lo han hecho en la última década Torres y Riveros (2006), al formar un aglomerante para los polvos de fundición al mezclar cemento *portland* y agua creándose una escoria químicamente estable. O los aportes de Twidwell y Mehta (1985); Riveros y Utigard (2000); y recientemente las investigaciones de Arellano y Reghezza (2017); Zerené (2019), para la disolución de polvos de fundición mediante pruebas de lixiviación.

2.3. Aspectos teóricos de la flotación por espuma

Antes de los procesos de fusión, conversión y refinación, el cobre debe ser concentrado para aislarlo de aquella proporción de minerales estériles o ganga. Esta operación es llevada a cabo mediante una separación selectiva, que permite concentrar las especies de cobre, principalmente sulfuros, en un material donde es minimizada la presencia de impurezas de poco valor metalúrgico.

La flotación encargada de separar selectivamente los minerales para el enriquecimiento de elementos como el cobre, permite formar la materia prima que será destinada a alimentar a los equipos de fundición. Actualmente es considerada como la principal técnica de concentración de sulfuros de cobre a escala industrial.

El proceso por flotación requiere de un material cuyo tamaño de partícula sea adecuado para la liberación física de los minerales, esto es logrado generalmente por la secuencia de etapas de chancado y molienda y posterior clasificación, obteniéndose el material que será utilizado en la etapa de concentración.

La liberación física de los minerales permite que la superficie de la partícula a recuperar esté lo suficientemente expuesta para promover las condiciones fisicoquímicas necesarias para que las partículas sulfuradas de cobre logren separarse del resto, de manera que el material de interés, con propiedades hidrofóbicas, pueda ser flotado. Esta última característica algunos minerales la presentan de forma natural, sin embargo, la gran mayoría de los minerales presentan un comportamiento opuesto, es decir, son hidrofílicos.

Comúnmente, las características hidrofóbicas se confieren a minerales que naturalmente no las presentan; esto se logra mediante reactivos químicos que modifican las propiedades superficiales de las partículas como consecuencia de su interacción con el medio, promoviendo por lo tanto su adhesión a la fase gaseosa. La capacidad de una partícula a ser mojada dependerá directamente de su polaridad, así como de las fuerzas de tensión superficial que ocurren entre las fases.

Estas fuerzas de tensión en la interfase generan un ángulo entre la superficie sólida de la partícula y la superficie de la burbuja, conocido como ángulo de contacto y nos proporciona experimentalmente que tan mojable es la superficie del mineral, pues si el ángulo formado entre ambas superficies es mayor a 90° se dice que el líquido no moja la superficie del sólido y se considera que este es un sólido hidrofóbico, en caso contrario, si el ángulo de

contacto es menor a 90° , la interacción es del tipo hidrofílica, es decir, la superficie del sólido es ampliamente mojable por el líquido.

Las partículas de mineral hidrofóbicas se transportan a través de la columna de agua hasta la superficie de los estanques donde se lleva a cabo el proceso de flotación, los cuales son denominadas celdas de flotación. Estas celdas son estanques rectangulares o cilíndricos de operación mecánica (Figura 2.3) o neumática en los cuales se promueve la dispersión y distribución del gas y que se contacta con las partículas minerales por lo cual se efectúa la operación de concentración (Abarca, 2011).

En la industria, el tipo de celda que se utiliza depende entre otros factores de la cantidad de material a procesar, del tipo de mineral a recuperar y de los costos asociados a la operación. En general, en una planta para el procesamiento de minerales sulfurados de cobre suelen emplearse de manera secuencial ambos tipos de celdas pues cumplen cada una con tareas específicas, es decir, aumentar la recuperación de minerales sulfurados, lo cual se desarrolla en celdas mecánicas y aumentar las leyes del metal lo que ocurre en celdas neumáticas.

Dependiendo de las distintas etapas que conlleva el proceso de concentración, las celdas pueden clasificarse como celdas de flotación *rougher* o primarias y celdas de flotación *cleaner/scavenger*, respectivamente.

En la Figura 2.3, se presenta un proceso de flotación convencional en una celda mecánica:

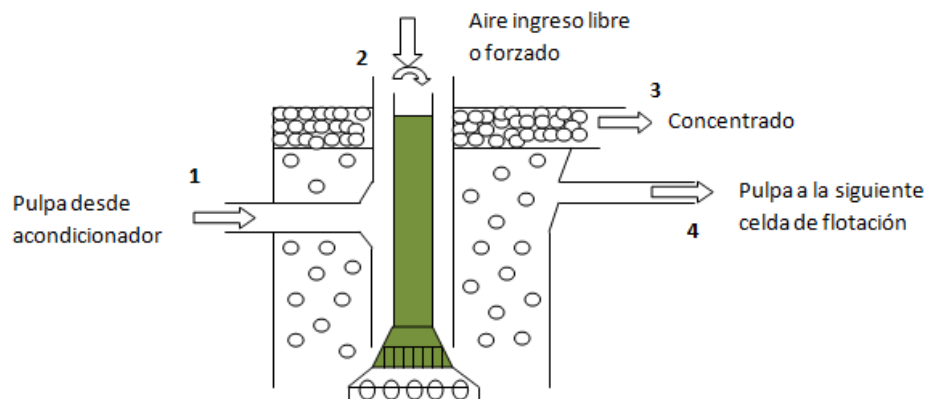


Figura 2.3. Esquema del proceso de flotación en una celda típica de concentración de minerales (Abarca, 2011).

El procedimiento estándar para este tipo de celdas puede resumirse como sigue: empieza con la alimentación de la pulpa previamente acondicionada con el mineral (luego de la molienda), que consiste en adicionar agua, reactivos químicos, ajustar el pH, y otras condiciones de acuerdo a la operación (punto 1 de la Figura 2.3).

Con la pulpa en la celda, el movimiento continuo del *impeller*, promueve las condiciones hidrodinámicas necesarias para que las partículas se mantengan en suspensión y homogéneamente distribuidas para que el aire o nitrógeno gaseoso (N₂) inyectado de manera libre o forzada, favorezcan el contacto y adhesión de las partículas sobre la superficie de las burbujas dentro de esta celda de flotación.

Es durante este proceso que, la mena es transferida hacia la superficie de la celda para formar un concentrado enriquecido con el componente deseado (3) y separada de un material compuesto principalmente de la ganga (4). El concentrado de cobre generado en una primera etapa es posteriormente alimentado a una siguiente celda con el fin de aumentar la recuperación o la selectividad en la operación (Abarca, 2011).

La propiedad hidrofóbica natural o inducida de un mineral corresponde a la principal fuerza impulsora para que las partículas logren alcanzar la flotabilidad requerida en el medio de flotación. Estas capas envolventes que se adhiere a nivel superficial en la partícula, son generalmente provocadas por agentes modificadores o reactivos químicos orgánicos, que determinan el comportamiento hidrófobo o hidrofílico del mineral al interior de la columna de flotación. Por este motivo, que se revisa y describen las clases de reactivos que de acuerdo a la función que desempeñan son empleados en el proceso de flotación.

2.3.1. Reactivos de flotación

Los principales factores que participan en el proceso de flotación son de naturaleza física y química. Los que intervienen en los fenómenos químicos se han logrado identificar a los reactivos químicos, la química del agua y la química de los minerales.

En cambio, los involucrados en los fenómenos físicos de la flotación, corresponden a aquellos relacionados a la mecánica de diseño (diseño y configuración de celdas e hidrodinámica) y operacionales, como la granulometría, flujo de alimentación, grado de liberación del material, densidad, temperatura, velocidad de agitación, características del gas y flujo de aireación (Sarquís, 2012).

De aquellos relacionados con los fenómenos químicos, se analizará brevemente la función que desempeñan los reactivos químicos como sustancias que promueven, intensifican y modifican las condiciones físicoquímicas del sistema de flotación. En base a su función, estos reactivos químicos pueden clasificarse como colectores, espumantes y modificadores de pH.

Colectores

Los colectores son ampliamente utilizados en la flotación de minerales, siendo clasificados de acuerdo al tipo de mineral que se pretende hidrofobizar, en base en su carga eléctrica, como catiónicos y los más utilizados en la flotación de sulfuros de cobre, los aniónicos (xantatos y ditiofosfatos). La función principal de estos reactivos es generar un recubrimiento hidrófobo que se adsorbe sobre la superficie del mineral que es inicialmente hidrofílica.

La estructura heteropolar del colector, permite comportarse como un nexo o puente entre su cadena hidrocarbonada hidrófoba y la carga polar del mineral (Kracht y Álvarez, 2016). Esto provoca la migración de las partículas de mineral a una nueva fase, distinta a la del líquido, por la acción conjunta del colector y del *impeller* de la celda (aireación).

Espumantes

Las intensas condiciones hidrodinámicas al interior de la columna de flotación, ocasionan que, las burbujas generadas por una corriente de gas al ser físicamente inestables, no permita el correcto transporte del mineral, a consecuencia de la diferencia de tensión

superficial existente en la interfase líquido-gas. Dicha tensión ejercida por el agua correspondiente a 72,75 dina/cm a 20°C logra ser minimizada al añadir compuestos orgánicos tensoactivos a la pulpa. Su efecto forma un colchón de espuma estable con una distribución de tamaños de burbuja uniforme ayudando al transporte de las partículas de mineral.

Existen diferentes tipos de espumantes, tales como los alcoholes lineales, éteres poliglicólicos y alcoholes aromáticos. En la flotación de sulfuros de cobre, el espumante más empleado es el metil isobutil carbinol o por sus siglas MIBC, pues es de bajo costo además de que es capaz de generar burbujas grandes y estables. Actualmente, en las plantas de procesamiento, es común el uso de mezclas de tipos de espumantes para potenciar sus propiedades individuales.

Modificadores de pH

Corresponden a agentes químicos que actúan regulando las condiciones de acidez o basicidad del sistema. Estos reactivos ayudan a entregar una mayor selectividad a la operación, complementando la acción de los colectores y/o fortalecer la hidrofobización de un mineral en específico (reactivo activante) o incluso para inhibir el efecto colector de otros minerales (reactivo depresante).

Los reactivos modificadores hacen que el sistema de flotación completo sea altamente sensible a los cambios de acidez y/o alcalinidad, y por lo tanto es una variable que puede favorecer o desfavorecer el rendimiento de la operación. La cal (CaO), el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y el ácido clorhídrico (HCl) son las sustancias más comunes en ser empleadas como reactivos modificadores en la flotación de sulfuros de cobre.

En general, la eficiencia de los reactivos químicos en flotación depende en gran medida de variables, tales como las que se relacionan con la naturaleza del mineral además de las variables operacionales, por ejemplo, tiempo de residencia, pH, dosis del material alimentado y reactivos, flujo de gas, entre otros.

2.4. Comportamiento del colector en flotación

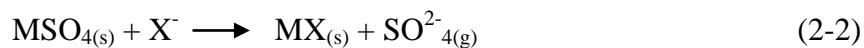
En la flotación de sulfuros de cobre se conoce que estos minerales presentan cierta facilidad para flotar con colectores aniónicos del tipo sulfhídricos (basados en azufre bivalente) como los xantatos (Méndez, 2009) debiendo interactuar con oxígeno para promover la oxidación del colector y formar compuestos hidrofóbicos en la superficie del mineral. Para comprender la acción del xantato durante el proceso de concentración, este puede ser explicado de acuerdo a las siguientes dos teorías que se describen a continuación.

2.4.1. Teoría química de adsorción del xantato

Cuando la superficie del sulfuro es oxidado debido a la interacción con el oxígeno que se encuentra presente en el medio acuoso alcalino, se generan reacciones en que los iones colectores forman sales metálicas de menor solubilidad, las que forman especies oxidadas, esto ocurre previo a la adsorción química del xantato en la superficie del mineral (2-1).

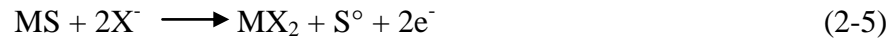


De esta manera las sales metálicas formadas son de menor solubilidad que estas especies oxidadas (2-2). (Tayebi-Khorami et al. 2017)

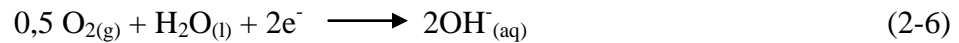


2.4.2. Teoría electroquímica de la adsorción del xantato

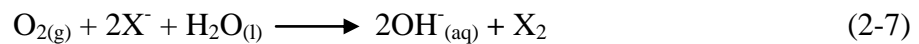
La adsorción del xantato, se considera como un proceso electroquímico que implica transferencia de carga en la quimisorción de iones xantato (2-3), oxidación del xantato a dixantógeno (2-4) y la formación de xantato metálico (2-5).



Con la oxidación anódica del xantato, la reacción catódica de reducción del oxígeno es la siguiente:



El par óxido-reductor, propone la siguiente reacción general del proceso de adsorción del xantato sobre la superficie de las partículas sulfuradas (Woods, 2010):



Esta última reacción, implica que el oxígeno es el agente oxidante captando los electrones libres de las capas superficiales del mineral, y permitiendo de esta forma la adsorción del xantato y su oxidación a dixantógeno (X_2) (Méndez, 2009).

Los avances en la flotación han logrado mejorar las características individuales de los colectores comúnmente utilizados en la industria del cobre. Los denominados colectores modificados han permitido incrementar el grado de recuperación de minerales sulfurados a partir de diferentes grupos funcionales como los tionocarbamatos o ditiofosfatos, adquiriendo una mayor selectividad, y reemplazando a los convencionales xantatos por su mejor desempeño metalúrgico y medioambiental (Guang-Yi et al. 2011; Orozco, 2012; Quintanar, 2014; Hanco, 2018)

Cytec Industries Incorporated uno de los importadores de agentes químicos para la minería, ha desarrollado avances de una serie de reactivos modificados para la flotación de sulfuros de cobre, con el fin de entregar productos que sean capaces de mejorar la recuperación y selectividad de menas de cobre, así como de otros metales (Quintanar, 2014).

posible recuperar cobre minimizando la recuperación de especies como la galena y sulfuros de zinc, además de ser un buen agente depresante de los sulfuros de hierro. Ha sido ampliamente empleado para la flotación selectiva de cobre desde sistemas compuestos por Cu-Pb-Zn y presenta condiciones de selectividad para el arsénico.

Los colectores son reactivos importantes para la flotación de sulfuros de cobre, sin embargo, existen antecedentes y condiciones para los cuales los principales sulfuros del concentrado en estudio pueden ser flotados sin la presencia de este reactivo químico.

2.5. Flotación de sulfuros

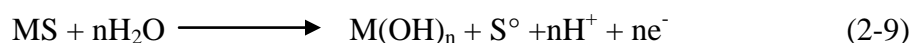
2.5.1. Flotación de sulfuros en ausencia de colector

La flotación sin uso de colectores resulta muy difícil de realizar, por lo que algunos mecanismos que logran recuperar especies sulfuradas en ausencia de este agente químico es por el control riguroso del potencial de la pulpa, que permite ajustar la actividad del oxígeno y así definir de acuerdo a las reacciones redox, las características hidrofóbicas o hidrofílicas de los minerales sulfurados (Cheng y Iwasaki, 1992)

En minerales sulfurados, la reacción de oxidación en medio ácido puede ser representada por la siguiente reacción:



Y en medio alcalino, ocurre la siguiente reacción de oxidación:



Donde MS representa un mineral sulfurado.

Cualquiera de estas reacciones anteriores, representa la habilidad de inducir la hidrofobicidad de un mineral, incluso, sin tener la necesidad de utilizar un colector (Tayebi-khorami et al. 2018).

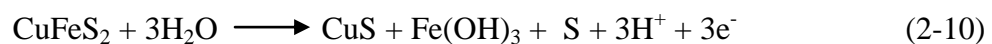
Con la oxidación del sulfuro metálico, puede producirse alguna de las tres especies químicas siguientes: azufre elemental (S^0), algún sulfuro metálico (MS) de mayor grado de oxidación y polisulfuros (S_x); a estas tres formas sulfuradas, se les reconoce ampliamente sus características hidrofóbicas (Senior y Trahar, 1991; Tayebi-khorami et al. 2018).

En ocasiones, las condiciones muy oxidantes en el sistema inhibe la formación de alguna de estas especies hidrofóbicas, por lo que es requerido la acción de colectores para promover la flotabilidad del mineral.

Para la flotación de calcopirita ($CuFeS_2$), en condiciones oxidantes ha sido estudiada ampliamente y de diferentes formas. Al oxidarla durante la etapa de molienda, se posibilita la formación de una capa superficial delgada y oxidada con presencia de azufre elemental, elemento hidrófobo natural (Tayebi-Khorami et al. 2017). O por otro lado controlando la oxidación de la pulpa, con nitrógeno gaseoso para una correcta flotación (Gardner y Woods, 1979).

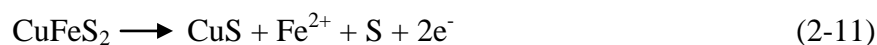
En este sentido, Gardner y colaboradores, propusieron que las reacciones de oxidación del sulfuro ajustando el pH, puede ser representada como:

Condiciones alcalinas:



El oxígeno es incorporado a la superficie de la calcopirita cuando el mineral es expuesto a soluciones que contienen este gas.

Condiciones ácidas:



Las consideraciones termodinámicas de estas reacciones favorecen la formación de sulfato en vez de azufre. Sin embargo, un alto grado de irreversibilidad en la oxidación de sulfuros a sulfatos, permite que exista una fase metaestable de azufre, componente ya discutido como elemento hidrófobico natural.

Ahora bien, otros sulfuros de cobre, como la calcosina, (Cu_2S), al contrario del comportamiento de la calcopirita en condiciones oxidantes leves, se es favorecida en condiciones reductoras, lo que ha permitido identificar un alto grado de selectividad entre ambos minerales de Cu, considerando por lo demás, las condiciones de pH y del potencial redox bajo las cuales se lleve a cabo (Razmjouee y Abdollahy, 2012).

En la flotación de enargita (Cu_3AsS_4) natural, en condiciones oxidantes, Kantar demostró que al oxidar al mineral con H_2O_2 , al 0,5% en peso, su recuperación se hacía más alta conforme las condiciones de pH, eran conducidas a niveles ácidos. Lo anterior, el autor lo atribuyó a la formación de azufre elemental sobre la superficie de la enargita, causante de su flotabilidad natural, además otras especies fueron reportadas como CuS y H_2AsO_4 (Kantar, 2002).

En ambientes oxidantes, como resultado de la oxidación superficial de la enargita se han observado distintas especies, tales especies son atribuidas a una buena flotabilidad natural del mineral como, capas ricas en azufre, sulfitos y de otras especies que afecta su flotación como óxidos e hidróxido de Cu, especies provenientes del As como As_4S_4 o As_2S_3 , entre otras (Fullston, Fornasiero y Ralston, 1999).

Las condiciones reportadas por Kantar, destinada a aumentar el potencial de oxidación del medio, solo tuvo un efecto considerable sobre la recuperación de enargita bajo pH muy ácidos y menores a 4 (Fig.2.4a), presentando bajas recuperaciones en condiciones alcalinas.

El potencial del medio de flotación presentó un efecto significativo bajo condiciones oxidantes, sobre 0,4 V, pues incluso a valores superiores a 0,7 V, la recuperación de enargita fue prácticamente total cuando las pruebas se desarrollaron a pH igual a 2, (véase en Fig. 2.4 a) y b)). En condiciones reductoras, incluso a pH sumamente ácidos, la formación de ciertas especies hidrofílicas en la superficie de las partículas como el CuO y el anión SO₄, mostró cierta dificultad en recuperar a la enargita.

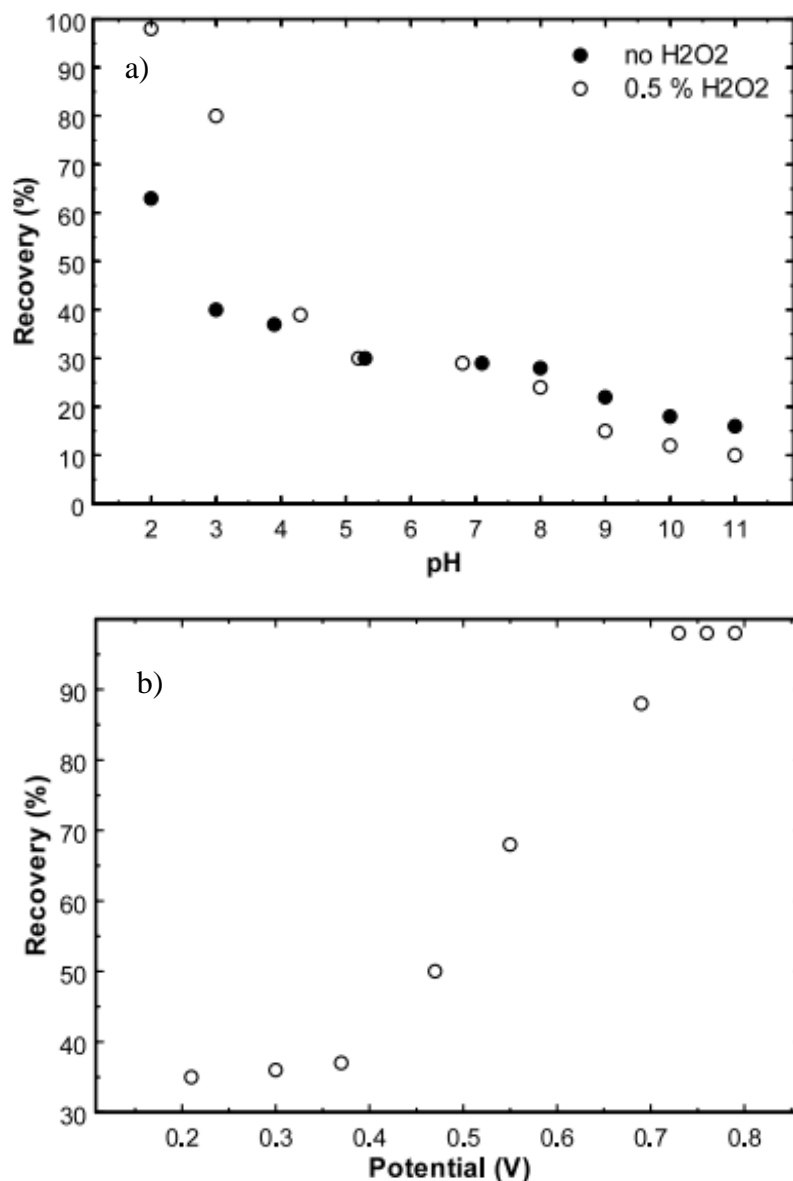


Figura 2.4. Valores de recuperación de enargita observados experimentalmente en pruebas de microflotación en ausencia de colector; a) en función del pH y efecto de adición de H₂O₂ y b) en función del potencial redox (Kantar, 2002).

El estudio de Kantar (2002), demostró que la recuperación de enargita en ausencia de colector resultaba muy pobre bajo condiciones alcalinas, situación contraria sucedía a pH ácido e igual a 2. La flotación de enargita se hace fuertemente dependiente del pH.

Las condiciones del medio de flotación, como el uso del tipo de agua para la flotación de enargita, también fueron investigadas. Garrido y Gutiérrez (2018), utilizaron agua con iones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), agua destilada y agua de mar, a distintos pH y potencial de pulpa (E_h).

La flotación natural de enargita con agua de mar no fue favorecida por la formación de hidroxicomplejos en la superficie del sulfosal, del tipo $\text{Ca}(\text{OH}^+)$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Situación similar se observó con agua destilada en términos de una flotación pobre de enargita, mejorando en presencia de colector. En cambio, en agua con iones la enargita presentó buenas recuperaciones (+90%).

Los sulfuros de no cobre, como la pirita, indiscutiblemente presente en los concentrados, ha demostrado no presentar flotabilidad natural. En condiciones alcalinas, no es posible flotarla de manera efectiva y en condiciones ácidas existe una leve recuperación. Por otro lado, su flotación puede llevarse a cabo en compañía de otros sulfuros como galena o calcopirita activando su superficie al entrar en contacto con iones Pb^{2+} y/o Cu^{2+} (Heyes y Trahar, 1984 en Tayebi-Khorami et al. 2017).

En ambientes oxidantes, con el oxígeno en solución, la pirita logra liberar importantes cantidades de hidroxilos de hierro que cubren las capas de azufre formadas por la oxidación de los sulfuros de cobre como la calcopirita, disminuyendo su respuesta hidrofóbica (Jacques, Greet, y Bastin, 2016). Bajo estas condiciones oxidantes, se forman especies hidrofílicas como aniones de tiosulfato de hierro, hidroxilos, entre otras.

La separación de minerales mediante el proceso de flotación es fuertemente determinada por la electroquímica de superficies, influyendo en la adsorción de los reactivos colectores (Woods, 2003; Smith y Bruckard, 2007), tratamientos preoxidativos, uso de reactivos

selectivos o a condiciones que involucren en conjunto las etapas anteriores, para así mejorar la eficiencia en la recuperación.

Hasta este punto, se ha discutido los efectos del As en la industria del cobre, sus consecuencias como residuo liberado en la atmósfera como de los métodos tradicionales para neutralizarlo y disponerlo de manera segura.

En la siguiente sección, se analizan diferentes aspectos de la enargita en la mineralización de los yacimientos porfídicos, destacando sus principales características físicas y químicas, descripción general de su geología y su importancia en el procesamiento de minerales, como una mena de cobre-arsénico.

2.6. Antecedentes de la enargita

Entre las diferentes formas en que puede presentarse el arsénico, los sulfuros representan el mayor interés por las distintas formas económicas en que puede presentarse dentro de la mineralización del cobre, para los cuales, la flotación y los procesos a alta temperatura representan las principales técnicas de remoción del semimetal.

2.6.1. Enargita

El arsénico se encuentra en la naturaleza en su estado elemental o en más de 200 formas en diversos minerales, como arseniuros, sulfuros, óxidos, arseniatos y arsenitos (Smedley y Kinniburgh, 2002). Se distribuye en mayor cantidad como arsenopirita, FeAsS , un mineral sulfurado de hierro y arsénico (34 y 46% en peso, respectivamente) de bajo valor comercial.

En los yacimientos cupríferos, el arsénico se presenta en combinación con el hierro, el azufre y el cobre para formar sulfosales como la enargita, tennantita, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ o

polimorfismo de la mena principal, en que las altas leyes de Cu contenidos en estos (aproximadamente del 50%) son de alto interés metalúrgico y por lo tanto económico.

La forma en que los átomos de Cu, As y S se disponen en la red cristalina de estos minerales, define el tipo de forma que pueda ser representado la sulfosal. Inclusive, los átomos de As pueden ser sustituidos por antimonio (Sb) formando a la famatinita, Cu_3SbS_4 o tetraedrita, $\text{Cu}_{12}\text{S}_4\text{S}_{13}$, lo cual representan los productos vendibles de los minerales de cobre (Long, Peng, y Bradshaw, 2012). Para conocer más sobre este tipo de sulfuros de cobre arsénico, a continuación se presentan las condiciones de formación en la naturaleza.

2.6.2. Génesis

Diferentes autores como Hunt y Gustafson (1975); Knight (1977); Pósfai y Sundberg (1998); Payauna (2000) han dedicado parte de sus investigaciones a explicar el ambiente de formación de los depósitos cupríferos con metalización de enargita. Actualmente se conoce que, la enargita puede presentarse como mineralización en fracturas de rocas o vetas, diseminada o acompañada de una recristalización con otros sulfuros debido a la alteración por flujo hidrotermal.

Los sulfuros masivos de minerales con enargita se caracterizan como depósitos epitermales de alta sulfuración, existiendo una relación íntima con pórfidos cupríferos gracias a una asociación geológica en común (Sillitoe, 1985). Estas zonas de alta sulfidización, como resultado de los flujos geotermales de la corteza terrestre, permiten la formación de enargita a temperaturas entre 200 a 300° C (Townley, 2001).

La enargita es asociada comúnmente a minerales como el cuarzo, bornita, galena, esfalerita, tennantita, calcosina, calcopirita, covelita, piritita y escasamente en combinaciones con otros sulfuros, siendo las menas de cobre y arsénico las que potencialmente presentan el mayor interés dentro del procesamiento de minerales de cobre.

Esta forma mineralógica, de la Figura 2.5, es la más común en ser encontrada en los sistemas porfídicos de cobre, representada por la forma tetraédrica y el color característico, gris metálico.



Figura 2.5. Mineral de enargita en presencia de pirita y cuarzo, *Steward Mine, Butte, Silver Bow Co, Montana, USA.*

2.6.3. Características del mineral: propiedades físicas y químicas de la enargita

Las características diferenciadoras de la enargita respecto de los demás sulfuros de cobre en flotación, se establecen de acuerdo a las propiedades físicas y químicas del mineral, así como por sus características semiconductoras (Lotter, Bradshaw y Barnes, 2016).

A continuación, en la Tabla 2.4 y Tabla 2.5, se presenta un resumen de las propiedades de la enargita en función de sus características físicas y químicas:

Tabla 2.4 Principales características físicas de la enargita (Brodtkorb y Crosta, 2011)

Característica	Descripción/valor
Raya	Negra grisácea.
Color	Gris plata, gris oscuro a negra con eventuales reflejos violáceos.
Transparencia	Opaca.
Brillo	Metálico.
Dureza	3
Densidad, g/cm³	4,4
Masa molecular,	393,8

g/mol	
Hábito	Cristales alargados, tabulares, con rayado vertical, granular, y masivo.
Punto de fusión, °C	670

Tabla 2.5 Principales características químicas de la enargita (Brodtkorb y Crosta, 2011)

Propiedad	Descripción/valor
Fórmula	Cu ₃ AsS ₄
Composición, %-peso	Cu: 48,5; S: 32,5; As: 19,0
Asociaciones comunes	Esfalerita, calcopirita, luzonita, tetraedrita, bornita, pirita, etc.
Impurezas	Trazas de zinc, antimonio y hierro pueden ser sustitutos del arsénico.
Similares	Luzonita y tennantita.

La característica semiconductor tipo *p* de la enargita ayuda a la canalización espontánea del dixantógeno en su superficie, mientras que la calcopirita, un semiconductor del tipo *n*, necesita del oxígeno para la oxidación del xantato a dixantógeno (Menacho, 1993 en Filippou et al. 2007). Esta propiedad semiconductor ha permitido además, identificar que la enargita resiste en mayor medida a oxidarse en comparación con otros sulfuros de cobre, importante condición a considerar para trabajos en flotación (Méndez, 2009; Hu, Sun, y Wang, 2009).

2.6.4. Diagrama $E_h - pH$

En la Figura 2.6, se presenta el diagrama de estabilidad de fases o diagrama de Pourbaix, a partir del cual es posible analizar, desde un punto de vista termodinámico, la posibilidad de formación y de la estabilidad de especies en el sistema Cu-As-S (1 M) y agua, en términos del pH y del potencial de oxidación.

Los compuestos de arsénico (Figura 2.6b) que pueden formarse a partir de la interacción de la enargita con el medio acuoso, son productos arsenicales oxidadas de valencia +3 y +5, y son el ácido arsénico H_3AsO_4 , trióxido de arsénico, As_2O_3 y sus productos de hidrólisis, es decir, el ión arsenato, AsO_4^{3-} y arsenatos protonados, HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^- (Méndez, 2009).

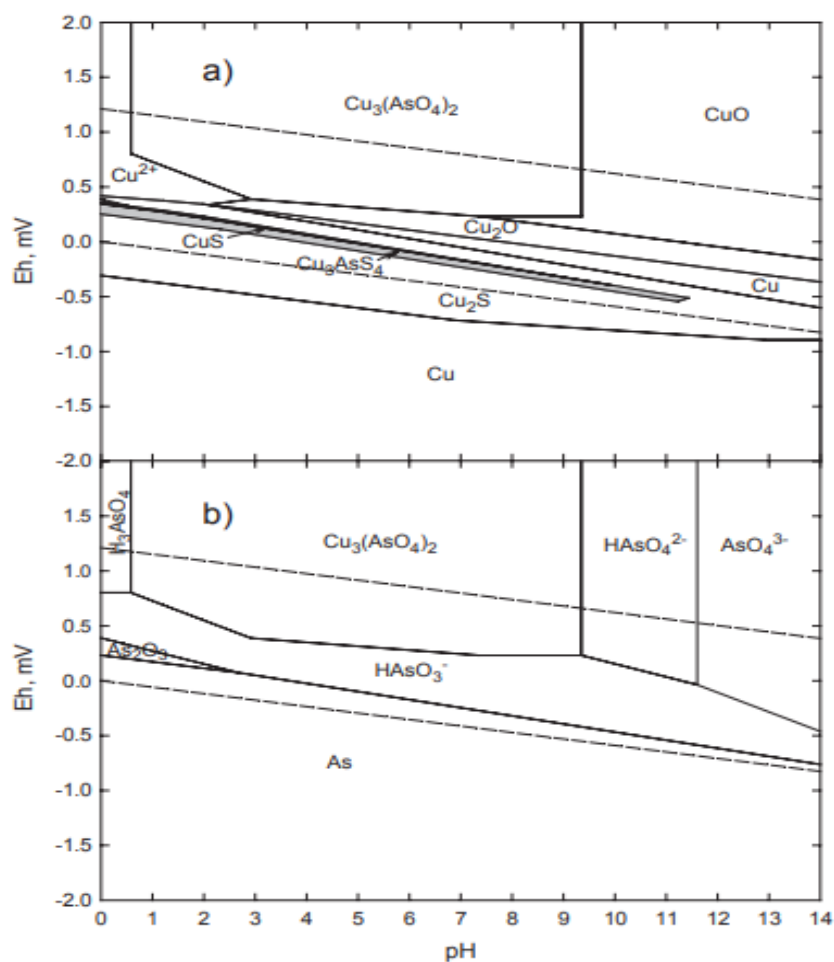


Figura 2.6. Diagrama de estabilidad de fases; a) diagrama de fases del sistema Cu-As-S y agua a 25 °C; b) diagrama de fases del sistema As-Cu y agua a 25 °C (Castro y Baltierra, 2005).

En este diagrama de Pourbaix, se observa que la enargita se comporta de una manera más estable en condiciones levemente reductoras y puede descomponerse en Cu_2S en todo el intervalo de pH. De manera similar, y bajo condiciones oxidantes, la enargita puede ser oxidada y formar Cu_2O o CuO y alguna especie protonada de arsénico. La enargita se comporta aparentemente en forma distinta si se compara con un sulfuro metálico, es decir,

termodinámicamente la enargita tiende a formar una capa de óxidos en medio ácido y a disolverlos en medio alcalino, lo que ocurre inversamente con otros sulfuros.

2.7. Flotación de enargita

En los últimos años, se ha investigado la separación selectiva de la enargita respecto de sulfuros de cobre similares mediante la flotación. Algunos de los resultados reportados se presentan a continuación, considerando la selectividad conferida bajo control de potencial de la pulpa, inducción por reactivos colectores, depresantes y por agentes de oxidación.

2.7.1. Selectividad de la enargita en función del potencial de oxidación

Al medir la electroactividad del potencial Z en la superficie de la enargita bajo un sistema por flotación, Plackowski, Nguyen y Bruckard (2012), reportaron que los valores del potencial fueron negativos en todo el intervalo de pH. A consecuencia de un potencial Z negativo, las partículas no se encontraron estables en la suspensión, no interactuaron con el colector (pobre interacción), por lo que no fue posible hallar un punto isoeléctrico del proceso.

Un caso particular fue encontrado cuando el potencial fue menos electronegativo, registrándose bajo condiciones ácidas o valores bajos de pH. Esto fue explicado por la presencia de iones arseniato disueltos y localizados en la superficie de la enargita, los cuales tuvieron un efecto reductor de la carga negativa.

Con xantato isopropil a pH 10, la recuperación de la enargita fue buena incluso a bajas concentraciones de colector, y cuando fue llevado a cabo un tratamiento preoxidativo con hipoclorito de sodio, NaClO, solo fue posible identificar un ligero efecto depresante en el mineral. Lo anterior fue interpretado por la posibilidad de que los grupos de arseniato en la

superficie de la enargita contribuyeran a su buena flotabilidad y a una mayor resistencia a la oxidación en comparación con otros sulfuros de Cu.

Otros estudios referentes al potencial zeta fueron desarrollados por Fullston y colaboradores (1999). Al monitorear las condiciones oxidantes en que fueron sometidas muestras de enargita y tennantita, los autores obtuvieron que las curvas de potencial fueron más electronegativas cuando fue utilizado nitrógeno comparado con oxígeno, ya que con este último medio no solo la enargita fue menos negativa, sino que tendió a valores positivos (Fullston et al. 1999).

Al examinar la oxidación superficial de la enargita, incluso bajo un medio de oxidación débil, se presentaron dos capas oxidadas en la superficie del mineral: una delgada compuesta de cobre, óxido de arsénico, hidróxido y sulfito, y otra de sulfuro y polisulfuro deficiente en metales.

Cuando aumentaron las condiciones oxidantes no solo hubo cambios en el potencial Z con el pH, los cambios en la superficie de la enargita extendieron una cobertura de hidróxido de cobre que cubrió una superficie rica en azufre deficiente en metales, afectando la flotabilidad del mineral.

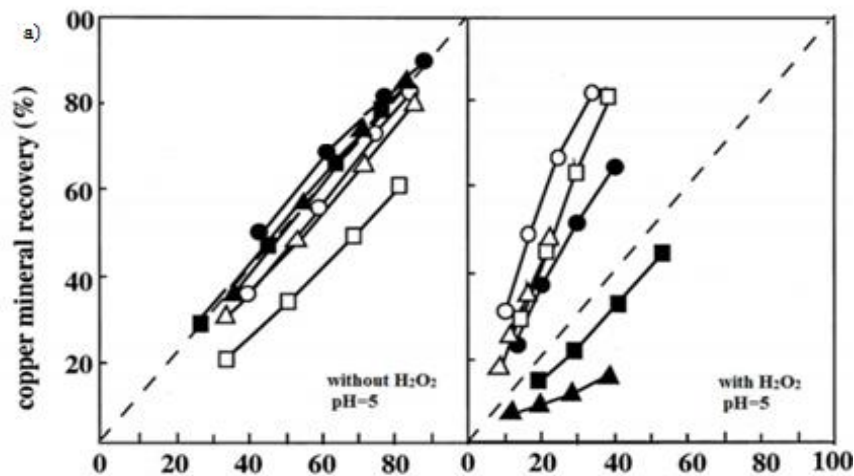
La investigación de Fornasiero (2001) para la flotabilidad de la enargita en presencia de otros sulfuros en medio oxidante (H_2O_2), bajo sistemas mixtos compuestos de calcosina, calcopirita y covelina mezclados con sulfosales de Cu-As como la enargita y la tennantita fue determinante para observar el comportamiento de los sulfuros de acuerdo a la oxidación superficial (Fornasiero et al. 2001). Los resultados se muestran en la Figura 2.7

El efecto oxidación fue importante para todos los sistemas de mineral, tanto en casos de estudio en ambiente ácido ($pH = 5$) como en ambiente alcalino ($pH = 11$), siendo en este último caso en donde se observó una mejor separación de los minerales sulfurados de cobre de los minerales sulfurados de cobre y arsénico.

Con la resistencia de los minerales arsenicales a ser oxidados, se establece la posibilidad de mejorar la recuperación de los sulfuros de Cu sobre las sulfosales de Cu-As, con un proceso de precondicionamiento con H_2O_2 por la formación de leves capas oxidadas en la superficie de los primeros promoviendo la interacción con el colector y, en consecuencia, favoreciendo la adsorción.

Para el sistema calcopirita y enargita, en medios oxidantes ácido ($pH = 5$) y alcalino ($pH = 11$) se observó un comportamiento diferente en comparación a los otros sistemas sulfurados. Sin un ambiente oxidante, la selectividad entre ambos sulfuros fue difusa, por presentar recuperaciones similares.

Al añadir un agente oxidante, los mecanismos de reacción permitieron aumentar selectivamente la recuperación de la calcopirita en relación a los valores obtenidos de la enargita, en cuyo caso, los compuestos complejos de arsénico se resistieron a la oxidación superficial. Mientras que en la superficie de la calcopirita, la formación de una leve capa de óxido permitió mejorar la interacción con el colector.



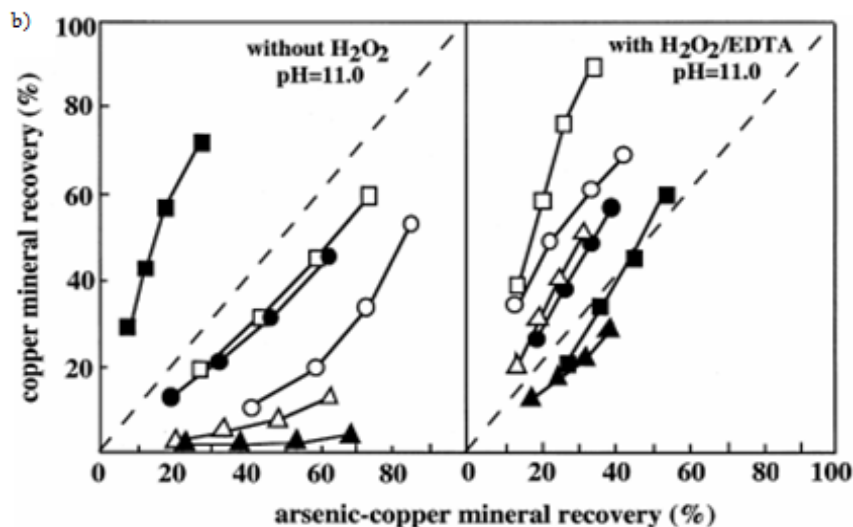


Figura 2.7. Valores de recuperación de sulfuros de cobre por flotación de diferentes sistemas minerales mixtos (○ calcosina-enargita; □ covelita-enargita; △ calcopirita-enargita; ● calcosina-tennantita; ■ covelita-tennantita; ▲ calcopirita-tennantita) con y sin la presencia de tratamientos preoxidativos. (a) pH 5; (b) pH 11 (Fornasiero et al. 2001).

Fornasiero, basados en el trabajo de Filippou et al. (2007), en condiciones oxidantes, la enargita y la tennantita puede ser separada de los sulfuros de cobre de acuerdo a dos maneras descritas por el autor:

- 1) a través de una previa oxidación selectiva de los sulfuros de cobre-arsénico en condiciones levemente ácidas (pH 5), o
- 2) por oxidación de superficie de todos los minerales, seguido de la disolución de los productos de oxidación usando un agente complejante (EDTA) a pH alcalino (pH 11).

El estudio de estas relaciones de sulfuros mixtos y su separación, en ambientes sin oxígeno y a bajos valores de pH, fueron ineficientes considerando el parámetro recuperación en el proceso por flotación.

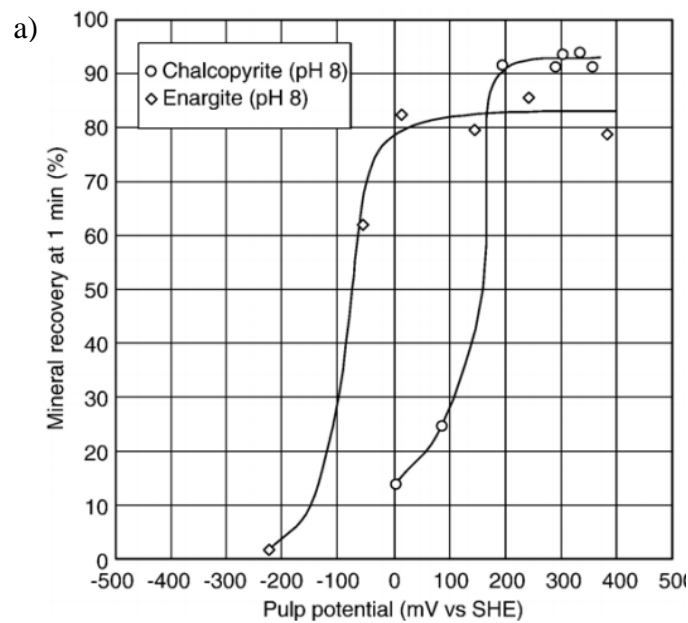
Lattanzi (2008), había reportado que la oxidación de la enargita resultaba ser un proceso lento. Este autor logró identificar que a partir de pH ácidos, la disolución del cobre y la formación de azufre nativo a sulfato resultaba como efecto de la reacción con iones férrico y ácido sulfúrico. Por otro lado, a pH alcalino, sugirió que los productos en superficie de la enargita, fueron principalmente, óxidos de cobre y arsénico, así como arseniatos de cobre

(Lattanzi, 2008). En análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), la superficie de la enargita mostró la evolución del cobre de un estado monovalente a divalente, la formación de enlaces As-O y la oxidación de azufre a polisulfuro y sulfito.

La flotación selectiva de enargita en presencia de otros sulfuros de cobre como la calcopirita y calcosina también fue investigado por Senior y colaboradores (Senior, Guy, y Bruckard, 2006). Los autores identificaron un umbral en el potencial donde fue posible inducir su flotabilidad.

En la escala del electrodo estándar de hidrógeno (SHE), a pH entre 8 y 11, la enargita en presencia de calcopirita, fue flotada sobre los 0 mV SHE y en presencia de calcosina la flotación de la enargita era favorecida sobre los +290 mV SHE, por un efecto depresor sobre el sulfuro de cobre. Por otro lado, cuando fue probado la asociación enargita-cuprita, el sulfuro de As era flotado a potenciales reductores (-125mV).

En la Figura 2.8, el efecto selectivo del mineral de arsénico respecto de la calcopirita bajo esas condiciones, no presentó mayor diferencia en la flotación pues ambos sulfuros tienden a comportarse de manera similar.



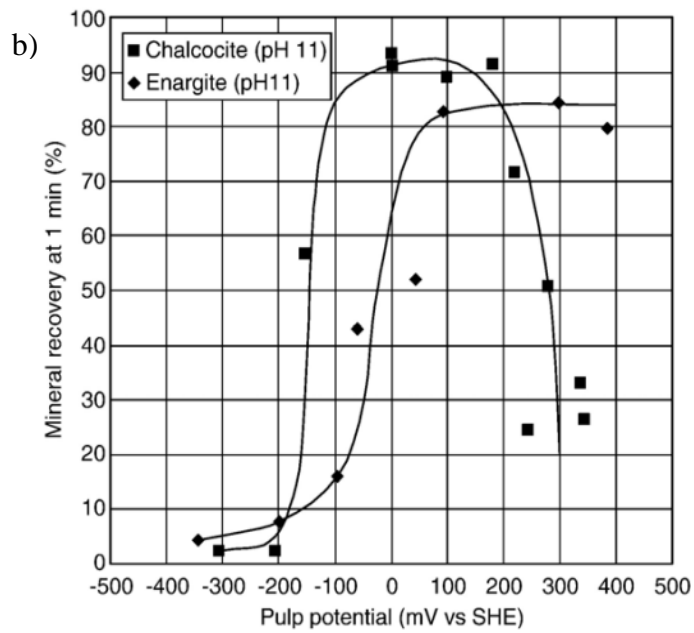


Figura 2.8. (a) Relación en la recuperación por flotación de la enargita y la calcopirita en función del potencial de la pulpa. (b) Relación en la recuperación por flotación de la enargita y calcosina en función del potencial de la pulpa (Senior et al. 2006).

Los autores concluyeron que, el éxito de la flotación de enargita, depende en gran medida de la naturaleza de los sulfuros acompañantes.

Años antes, resultados similares había obtenido Castro, Baltierra, y Hernández (2003), donde la calcosina como la pirita fueron notablemente deprimidas en un amplio rango de potencial, mientras que la calcopirita a partir de los +300 mV SHE disminuyó su recuperación siendo la enargita, quien mantuvo constante su recuperación, sin que fuera afectada significativamente. En la enargita, la formación del ión arseniato pudo ser un factor que pudiera haber conservado su buena flotabilidad.

La separación por flotación de los sulfuros de cobre es preponderantemente limitada, debido al comportamiento similar en las respuestas metalúrgicas al existir superposiciones entre las regiones de estabilidad de los sulfuros de hierro, cobre y arsénico (diagramas Eh-pH del sistema Cu-As-S-H₂O a 298 K) (Vera et al. 2000).

Se ha identificado una escasez de información acerca de los mecanismos de oxidación de la enargita y por lo cual no ha sido posible tener un consenso de la dependencia de parámetros como el pH y el oxígeno presente en solución, como los productos que se forman y las causantes de la flotabilidad o precipitación del mineral.

Con respecto a lo anterior, se han desarrollado estudios experimentales que han incluido desde la oxidación por gases, por solución e incluso de oxidación bacteriana (Ehrlich, 1964). Si bien se conoce que, la mayoría de los sulfuros pueden ser oxidados tan pronto entran en contacto con un medio oxidante, no todas las especies sulfuradas responden de igual manera a oxidarse, la naturaleza del mineral restringe si las reacciones que experimentan permiten o inhiben su recuperación.

El control del potencial de oxidación, ha sido una variable que sigue estudiándose en la rama de la electroquímica de soluciones, demostrando que presenta potencialidades en la flotación de minerales, si actúa con reactivos y pH adecuados.

2.7.2. Selectividad de la enargita en función de colectores

En el estudio de Castro y Baltierra (2003), anteriormente citado, se investigó además, la factibilidad para separar enargita de algunos sulfuros de Cu y Fe bajo distintos colectores tiólicos a pH 10,5 y concentración de 6 ppm de MIBC como reactivo espumante, bajo condiciones reductoras y oxidantes. Los resultados se muestran en la Figura 2.9.

Muestras de enargita fueron pretratadas con peróxido de hidrógeno y sulfato de sodio. En condiciones ácidas como alcalinas, la superficie de la enargita se observó con una nula alteración con H_2O_2 , mientras que con Na_2SO_4 , el mineral perdió completamente su flotabilidad.

En respuesta a los colectores utilizados, buenas recuperaciones de enargita fueron alcanzadas sin un tratamiento óxido-reductor, inclusive con bajas concentraciones de los colectores empleados (0,5 ppm a 2 ppm).

Con el colector isopropil tionocarbamato, la flotabilidad de la enargita fue la máxima del proceso y cercana al 90% en recuperación, siendo este colector quien entregó el más alto rendimiento con pequeñas dosificaciones entre 0,5 y 1,0 mg/l, siendo superior a lo observado en las pruebas que se desarrollaron con otros colectores.

En contraparte, en la Fig. 2.9, con el xantato isopropílico, la recuperación de enargita fue cercana al 80%, buenas recuperaciones que se lograron a concentraciones mayores de 2,5 mg/l, significando que, este reactivo requería una mayor dosis en el proceso, para entregar una recuperación menos eficiente que el tionocarbamato.

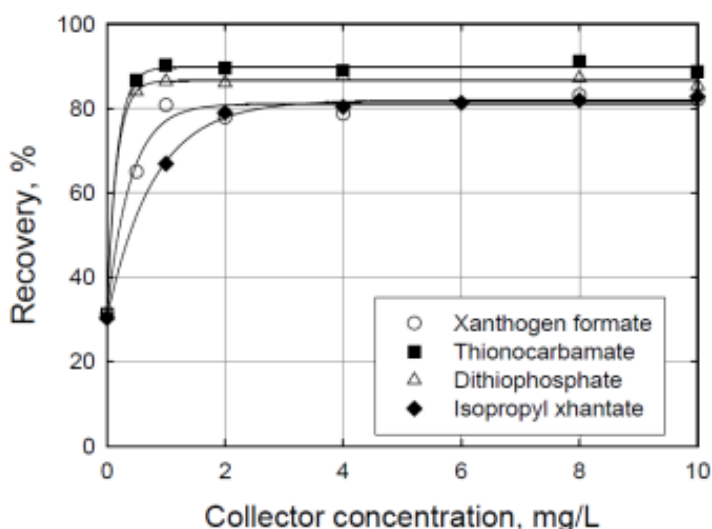


Figura 2.9. Flotabilidad de enargita mediante el uso de distintos colectores a pH 10,5 (Castro et al. 2003)

Los autores del estudio indicaron que el mecanismo de hidrofobización de la enargita mediante el uso de xantatos se debe a la formación de moléculas de dixantógeno coadsorbidas en la superficie del mineral, provocando su flotación. Además, debido a las distintas familias de colectores existentes, la respuesta hidrófoba puede variar en la superficie de la enargita.

Kantar (2002), que en su estudio de flotación de enargita, estableció la complejidad de una flotación natural del mineral en un sistema con otros sulfuros, sin una aislación previa. A partir de condiciones óxido-reductoras, pH alcalino, igual a 10,5, y xantato etílico de sodio (NaEX), en constante control del potencial de oxidación, observó un umbral de máxima recuperación de enargita, del 100%, en torno a los 0,15 y 0,25 V (SHE).

En condiciones más oxidantes, la recuperación de la enargita disminuía abruptamente pues a potenciales más altos, era favorecida la formación de compuestos hidrófilicos.

Concluyó además que, el dixantógeno sobre la superficie del mineral fue la causa para conseguir la flotación de la enargita en soluciones alcalinas y que la relación de recuperación selectiva basado en el control del potencial, se logra en intervalos muy estrechos y acotados y a valores muy específicos.

Con la complejidad de flotar a la enargita en presencia de otros sulfuros, Guo y Yen (2004) estudiaron el comportamiento selecto de flotar enargita y calcopirita, como muestras sintéticas y naturales, bajo condiciones controladas del potencial y xantato amílico de potasio (PAX) como reactivo colector (Guo y Yen, 2004).

Determinaron teóricamente, que era posible separar ambos sulfuros de cobre, al identificar diferencias en los ángulos de contacto con la enargita más hidrófoba que la calcopirita en determinados valores de potencial.

Los índices de recuperación de la enargita en función de los valores de potencial utilizados en el estudio, son mostrados en la Tabla 2.6. Las diferencias encontradas entre ambos sulfuros indujeron una buena recuperación de la enargita respecto de la calcopirita, siendo esta última especie de cobre concentrada mayormente en las colas.

Tabla 2.6 Flotación selectiva de calcopirita y enargita empleando PAX, con ajuste de potencial de oxidación (Guo y Yen, 2004)

	Potencial, V			
	0,20	0,30	0,40	0,50
Recuperación de enargita en el concentrado, %	97,6	95,4	95,7	93,4
Recuperación de enargita en el relave, %	2,40	4,60	4,30	6,60
Ley de enargita en el concentrado, %	82,6	83,8	84,4	92,8
Recuperación de calcopirita en el concentrado, %	20,6	19,0	18,1	7,4
Recuperación de calcopirita en el relave, %	79,4	81,0	81,9	92,6
Ley de calcopirita en el relave, %	97,1	94,4	94,9	93,2

2.7.3. Selectividad en la flotación de enargita a partir del uso de depresantes

El uso de xantatos en operaciones de concentración por flotación, ha demostrado ser eficiente para recuperar cobre desde minerales sulfurados. También, se ha demostrado que su aplicación para flotar minerales arsenicales puede resultar adecuada. Sin embargo, cuando los colectores no logran ser selectivos, es bastante común, el uso de depresantes cuando existen problemas de selectividad entre sulfuros, como en el caso de la enargita y la calcopirita.

Por lo anterior, ha surgido la necesidad de indagar mediante flotación inversa, como una alternativa de buscar la selectividad, especialmente de minerales con As. El efecto depresor en los minerales se asocia a la acción de la inhibición en la oxidación del colector e inhibición en la reducción del oxígeno disponible en la solución (Magee, 2000).

Al utilizar cianuro de sodio (NaCN) y permanganato de potasio (KMnO₄) como agentes depresores en el preacondicionado por flotación de la enargita y la calcopirita, Tajadod y Yen (1997b) en Plackowski et al. (2012) reportaron que el efecto del colector xantato, fue desorbido en la superficie de la enargita en presencia de NaCN y cuyo efecto de desorción

fue mínimo en la calcopirita. Caso similar fue observado con KMnO_4 , reportado también por (Long et al. 2012).

La separación de estos minerales por la depresión selectiva de enargita mediante el uso de cianuro de sodio, solo fue parcial, pues se logró remover solo el 70% de As, sin embargo, esto se condujo a expensas de perder un 45% del cobre en las colas. En consecuencia, el cianuro de sodio resulta ser un adecuado depresante para la enargita, pero a expensas de perder gran contenido de cobre en las colas.

El uso del sulfuro de sodio, Na_2S , y una mezcla de amonio magnesio (MAA), también fue investigado por los autores en el efecto sobre la adsorción del xantato y la flotabilidad del mineral. Como variable auxiliar utilizaron la aireación en la pulpa, y en adición con Na_2S a $\text{pH} = 9$, resultaron ser condiciones inefectivas para la separación de enargita y calcopirita, observando recuperaciones del 58% y 26% respectivamente.

Al utilizar MMA y aireación de pulpa, estas condiciones demostraron ser un método útil para separar estas dos menas, pues se inhibió la adsorción del xantato en la superficie de la enargita, en cuya superficie se formó el anión complejo $[\text{AsO}_4]^{-3}$, y que al interactuar con la mezcla de amonio se produjo un compuesto fuertemente hidrofílico $[\text{AsO}_4(\text{NH}_4)\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, bloqueando la adsorción del colector y siendo posible la depresión de la sulfosal de Cu.

En la memoria de Título de Riofrío y Fortunato (2016), depresaron enargita desde concentrados calcopiríticos de la mina El Brocal, Perú. El efecto del reactivo depresor monotiofosfato (DT 2040) a pH básicos mostró ser buena para depresar a la enargita, sin alterar la flotabilidad del resto de los sulfuros de cobre del concentrado. De los resultados, este estudio logró formar un concentrado enargítico con 45,2% en arsénico, 23,1% en Cu y uno calcopirítico con 18,4% en As y 62,5% en Cu (Riofrío, 2016).

Para regular el pH en flotación, el óxido de calcio o cal también ha demostrado un efecto depresor al formar algunos compuestos hidrofílicos sobre la superficie del mineral enargita

como lo es el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por la acción probable de iones calcio que son adsorbidos en la superficie del mineral (Quijada y Carhuacusma, 2019), también se ha probado fuertemente que este regulador es selecto contra la pirita.

De acuerdo a las variables indagadas hasta este punto de la presente memoria, bajo distintos enfoques a partir de estudios por preoxidación, uso de reactivos específicos y control electroquímico de la pulpa, es posible abordar otras variables influyentes que están intrínsecamente relacionadas con la eficiencia en la recuperación de sulfuros, como el tamaño de partícula y la participación del gas en la flotación, variables que fueron adoptadas de acuerdo a la metodología de trabajo del presente estudio.

2.8. Distribución en la clasificación de fracciones de tamaño y efecto del gas en el proceso de flotación

2.8.1. Análisis del efecto de la distribución de tamaños de partícula sobre la flotación de minerales

Las clasificaciones por fracciones de tamaño de partícula, permiten establecer un efecto en la recuperación de minerales sulfurados por flotación (Barona, 2007), al disponer rangos de liberación del metal, que regulados por el tamaño, permiten por medio de la flotación o lixiviación incrementar las velocidades de reacción.

Esto resulta de especial relevancia para la recuperación de sulfuros, pues las fracciones de tamaño pueden impactar positiva o negativamente a la operación.

En flotación al procesar materiales con partículas muy finas ($<10\mu\text{m}$), una baja densidad de pulpa provoca pérdidas de mineral, formando un exceso de lamas que disminuye la ley del concentrado. Caso contrario, partículas muy gruesas ($>250\mu\text{m}$), una alta densidad de pulpa, afecta directamente al rendimiento de las burbujas y de la operación en sí, reflejándose en la obtención de bajas recuperaciones de mineral (Fan y Tech, 2014).

Con el fin de estudiar el efecto del tamaño de partícula en la recuperación de cobre, Bulatovic (2007), por medio de estudios en dos plantas de procesamiento nacionales, observó que las fracciones de tamaño intermedias entre 30 y 100 μm , correspondieron a partículas óptimas para ser flotadas, sin considerar las etapas de remolienda, fragilidad y diferencias significativas en la gravedad específica de los minerales.

En la Figura 2.10, se presenta una clasificación de tamaños de partícula, de acuerdo con una tasa cualitativa de recuperación de minerales sulfurados por flotación. La región cuyos tamaños de partícula fueron menores a 10 μm , se caracterizó como una zona de tamaños finos de difícil flotación; en cambio, a tamaños mayores de partícula, se estableció una región aparentemente estable de suspensión, siendo la zona de tamaños intermedios entre 50 y 100 μm la que obtiene una mejor capacidad flotante. Con tamaños sobre los 150 μm , la recuperación era afectada negativamente.

Debido a que los límites de las regiones no están bien delimitados, no existe una nominación de tamaños específica para las condiciones del sistema de flotación, siendo la nominación finos, intermedias y gruesas, la forma más común para clasificar a las partículas (Trahar, 1981).

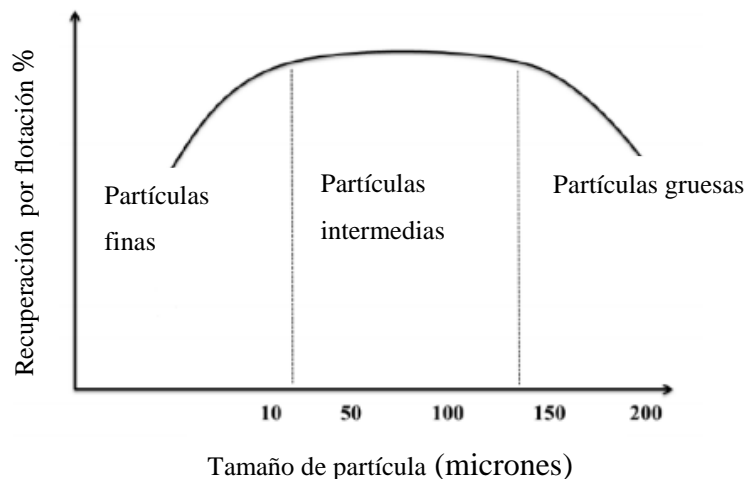


Figura 2.10. Recuperación por flotación, en función del tamaño promedio de partícula (Trahar, 1981)

Con respecto a la categorización de tamaños de partícula, Bulatovic, en las investigaciones de Concha y Wasmund (2016), estableció el intervalo de tamaños óptimo para llevar a cabo una operación de flotación eficiente. En relación aquello, en la Tabla 2.7 se presenta la clasificación sugerida además, por Mesh y Cell para el tratamiento de minerales sulfurados (Mesh y Cell, 2012)

Tabla 2.7 Catastro de fracciones de tamaño de partículas (elaboración propia basado en la información de Mesh y Cell, 2012)

Categoría	Tamaño de partícula μm
Fino	<150
Grueso	>150

Es importante hacer notar que en cualquier sistema de flotación, las operaciones no están diseñadas para tratar únicamente partículas finas o gruesas, y cada operación debe ajustarse para tratar todo tipo de partículas, tomando en cuenta que existe una relación de trabajo óptima entre el tamaño de partícula y el de la burbuja, donde la captura de las fracciones del mineral de interés es máxima.

Es por esto que el presente estudio, se separó la muestra de concentrado enérgico en cuatro fracciones de tamaño, correspondientes a los siguientes materiales: #70, #100, #200 y #270, además de utilizar el material original. El objetivo fue medir el efecto en la eficiencia de recuperación de enargita al cambiar el tamaño de partícula.

2.8.2. Efecto del gas nitrógeno en la flotación de sulfuros

En la separación por flotación de concentrados calcopiriticos y molibdenita, el gas nitrógeno, N_2 , es comúnmente utilizado en la industria del procesamiento de minerales, por tener una mayor implicancia práctica debido a su disponibilidad e inercia química.

Las características principales para hacer uso de este gas en flotación se relacionan con la disminución de la actividad del oxígeno en la pulpa y como efecto reductor en el potencial de la misma, en cuya teoría, ambos efectos inducen un comportamiento diferenciador entre minerales sulfurados.

Clark y colaboradores (Clark et al. 2000), con el objetivo de hacer uso de esta característica del gas, emplearon $N_{2(g)}$ para excluir al $O_{2(g)}$ en flotación y así controlar el potencial de sulfuración, logrando aumentar recuperaciones de calcopirita, calcosina y bornita. El efecto reductor del $N_{2(g)}$, ocasionó el debilitamiento de las interacciones galvánicas, por lo que la flotación de la pirita fue fuertemente favorecida, pues se promovió la eliminación de hidróxidos o grupos OH^- dejando más espacios disponibles para la adsorción del colector en su superficie.

Por otro lado, cuando la operación por flotación se conduce bajo la presencia de otro gas, como por ejemplo aire o en un entorno saturado con oxígeno, la interacción galvánica reduce el potencial de descanso de la pirita y por ende retarda la adsorción del colector (Rao y Finch, 2014). Sin embargo, este efecto puede decaer la respuesta hidrófoba de algunos sulfuros de cobre de interés en ser recuperados.

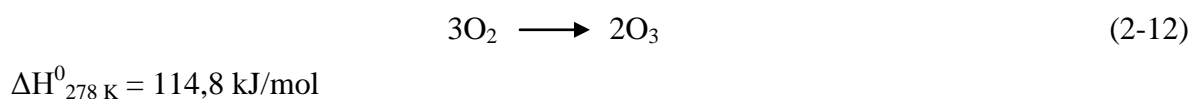
2.8.3. Fundamentos del uso del gas ozono como alternativa oxidante en el acondicionamiento de la pulpa por flotación

Características del ozono, $O_{3(g)}$

A diferencia del nitrógeno gaseoso, el ozono, un gas alotrópico del oxígeno, altamente oxidante, característico por su olor penetrante, irritabilidad, toxicidad e inestabilidad, se descompone espontáneamente en $O_{2(g)}$. Esto significa que su transporte solo deba hacerse a distancias que involucren un corto período de tiempo.

En muchas sustancias es soluble, el $O_{3(g)}$ se comporta de forma estable o metaestable, y en presencia de agua, factores como la presión, temperatura o impurezas que intervienen en el medio, hacen que el ozono presente varios estados de equilibrio, siendo metaestable en dichas condiciones.

La formación de este gas, se relaciona a reacciones endotérmicas y no espontáneas ($\Delta H^\circ > 0$), y tal como se muestra en la siguiente expresión, la reacción en la producción del ozono está dada por:



Siendo un gas partícipe en muchas reacciones químicas por su notable capacidad oxidante, incluso superior al del oxígeno, su potencial de oxidación ($\Delta E^0 = 2,076 \text{ V}$) es superior a los agentes oxidantes comunes utilizados en procesos de flotación como el peróxido de hidrógeno (1,77 V) o aire enriquecido con oxígeno.

A pesar de la escasa documentación en que este gas oxidante fuera empleado en operaciones industriales o de laboratorio por flotación, existen documentos exitosamente empleados para la separación de arsénico desde soluciones por precipitación en la forma de $As(V)$, o en procesos de lixiviación ácida (Havlik y Skrobian, 1990).

Es por ello, que resultó interesante evaluar condiciones, como el que se describe en el presente trabajo, al acondicionar la pulpa con ozono, reportando los efectos que incidieron en el rendimiento de la operación de recuperación de sulfuros de cobre.

2.9. Antecedentes del lote de concentrado

El concentrado de cobre enargítico utilizado en esta memoria, fue proporcionado por la minera Ministro Hales de Codelco. Proviene de un yacimiento pórfido cuprífero controlado

por la falla oeste que presenta una mineralización principal de cobre-molibdeno y zonas de alta sulfidización de cobre, plata y arsénico (ley media: Cu 0,9%, As entre un 2 y 5% en peso) (Llancaqueo y Cifuentes, 2014).

Las principales especies mineralógicas del yacimiento se presentan como asociaciones de pirita, calcosina, covelina, tennantita, enargita, argentita, proustita, formando sistemas característicos de altas leyes de cobre y arsénico (Zúñiga y Makshev, 2012). La peculiaridad en la mineralogía de los sulfuros de cobre del yacimiento, da muestra de la variabilidad de las leyes y la diversidad de minerales en los concentrados que procesan.

Actualmente, la División Ministro Hales tiene una proyección futura de 50 años y hasta el año 2017, las reservas totales del yacimiento se estimaron en 194 millones de toneladas (Mt) con una ley de cobre total de 1,02% (Corporación Nacional del Cobre [Codelco], 2018). Sin embargo, su mineralización representa grandes desafíos que la minera debe enfrentar en términos del procesamiento de los minerales explotados.

Como resumen, hasta esta parte de la presente memoria de Título, se ha indagado y recopilado antecedentes bibliográficos sobre los problemas que el arsénico causa en todo aspecto de la línea del procesamiento del cobre, y como las estrategias actuales logran minimizar el impacto social, económico y medioambiental.

Tal metodología ha resultado aceptable, pero insuficientes en un futuro que prevé concentrados altamente contaminados en elementos complejos, nómbrese por ejemplo, arsénico, antimonio o bismuto, inclusive pirita refractaria a la cal.

En la actualidad, este problema geometalúrgico ha resultado de interés para varios investigadores, donde a escala de laboratorio han tratado de establecer condiciones, en las cuales, a través del estudio por flotación de minerales sulfurados de cobre y arsénico, como la enargita y/o tennantita, se pueda construir bases de selectividad para ser extraídas, y separadas, desde menas sulfuradas de cobre, principalmente de calcopirita y calcosina.

Si bien, el interés de hacer más limpios los concentrados se basa en establecer un procesamiento complementario a la tecnología por fundición, minimizando el impacto operacional de los equipos y ambiental, permitiendo controlar variables tales como la concentración de los semimetales. Es posible construir a partir de la separación efectiva del As, Sb, una transformación de aquellas impurezas en productos comerciales.

La flotación permite encontrar una ruta hacia la separación selectiva de las menas sulfuradas de Cu de las menas sulfuradas de Cu-As, sin embargo, hasta el momento, los intentos para establecer una ruta definitiva hacia tal objetivo, han resultado infructuosos principalmente por la naturaleza compleja de estos minerales.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

El presente capítulo describe el marco metodológico de las pruebas experimentales desarrolladas en distintos sistemas por flotación de un concentrado de cobre enargítico. La metodología general seguida, constó principalmente de las siguientes dos partes:

- 1) Pruebas de laboratorio: incluyeron ensayos de microflotación colectiva y selectiva así como de ensayos de flotación colectiva masiva bajo condiciones selectas y bajo un estricto control operacional, y
- 2) Análisis de resultados: con lo cual se evaluó la efectividad operacional para separar el concentrado original en dos materiales, uno libre de enargita y otro conteniendo la mayor parte de esta. Esto se basó en indicadores metalúrgicos tradicionales, tales como, la recuperación y ley de Cu y As de los concentrados con el fin de medir el efecto de los reactivos utilizados, condiciones de pH, fracciones de tamaño de partícula y métodos de pretratamiento de la pulpa.

Asimismo, en este capítulo, se describen las bases técnicas del desarrollo experimental para el procesamiento de las menas sulfuradas de cobre y de cobre-arsénico, como la planificación de los estudios en pruebas por microflotación en celda *Partridge-Smith* y de flotación en la celda EDEMET.

3.1. Esquema secuencial de los trabajos experimentales

En la Figura 3.1, se presenta un esquema general de la metodología experimental adoptada en el presente trabajo de investigación. El procedimiento llevado a cabo, comenzó con la recepción de 2,5 kg de un concentrado enérgico típico de DMH, el cual había sido caracterizado previamente en términos de su composición química y mineralógica, lo cual fue corroborado en el presente estudio, por las técnicas de espectroscopía de absorción atómica y difracción de rayos X.

Para las pruebas, el material recibido fue separado en las siguientes cuatro fracciones de tamaño: #70, #100, #200 y #270, con el fin de evaluar la influencia del tamaño de partícula sobre el efecto en la recuperación de enargita, de esta manera, otras condiciones de proceso también fueron contempladas en las pruebas experimentales, tales como cambios en los niveles de pH, concentración de reactivos químicos, oxidación superficial de las partículas sulfuradas, entre otras.

Los resultados fueron analizados con base en la respuesta de indicadores metalúrgicos como la concentración en ley y la recuperación metalúrgica de la enargita, ayudando a establecer en qué condiciones la enargita permaneció en un mayor grado en los productos de concentrado o de descarte. Asimismo, con el fin de establecer un análisis más robusto, indicadores como la razón de enriquecimiento y el grado de selectividad también fueron utilizados desde un punto de vista analítico para entender el comportamiento del sulfosal por flotación.

Las condiciones bajo las cuales, se favoreció la concentración de enargita sobre las otras condiciones exploradas, permitió replicar la actividad en una flotación *rougher* masiva para observar la reproducibilidad de la prueba manejada en ambas escalas: microflotación y flotación a mayor escala.

El material de la prueba *rougher* fue utilizado posteriormente como material de alimentación para realizar una prueba de microflotación selectiva de enargita de los

sulfuros de cobre pertenecientes al concentrado. En esta prueba se utilizó un reactivo de mayor selectividad para el arsénico en comparación a otros elementos

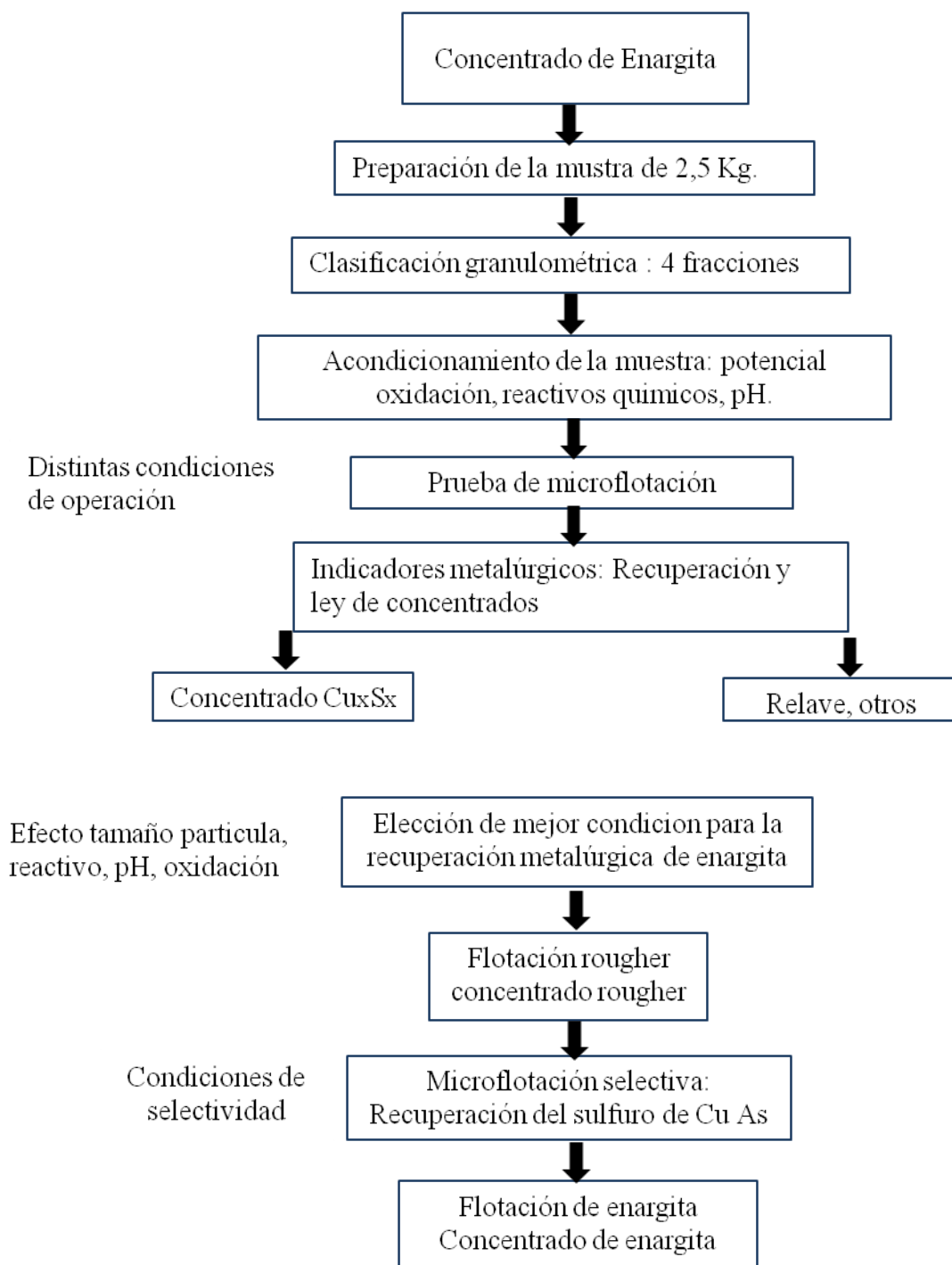


Figura 3.1. Esquema general de la metodología experimental en el procesamiento por microflotación y flotación del concentrado de Cu-As (elaboración propia)

3.2. Obtención del concentrado de cobre

Como ya fue mencionado, el concentrado utilizado para las pruebas de laboratorio corresponde a un concentrado de cobre-arsénico procedente de la planta de procesamiento del depósito cuprífero Ministro Hales (DMH). El Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción (UdeC) fue la institución que facilitó la donación de un lote de 2,5 kg para la realización de la presente memoria.

Se efectuó la caracterización química y mineralógica de una muestra representativa del concentrado (obtenida adecuadamente mediante las técnicas de roleo y cuarteo) para tener información cuantitativa de las especies químicas y minerales principales que fueron de interés para las pruebas experimentales y posteriores cálculos metalúrgicos.

3.3. Preparación y análisis del material

El concentrado recibido presentó de la existencia notoria de agregados de partículas, por lo que resultaba ser un potencial inconveniente para las operaciones experimentales, sobre todo, para la obtención de las fracciones de tamaño deseadas. Por este motivo, fue necesaria la disgregación de todos los agregados de partículas mediante el uso de un mortero de laboratorio.

Para coadyuvar con la separación de los agregados sólidos, se requirió la dispersión con agua (operación manual en matraz, con 250 g y 30 min por muestra) del concentrado para eliminar la interacción de adhesión entre partículas, contribuyendo además, en la separación física de las sustancias tanto orgánicas del material, como los formados entre reactivos por defecto de la primera serie de flotación manejada por la minera DMH.

Con la etapa de lavado finalizada, posteriormente, en el filtrado se obtuvo un producto al que se determinó un contenido entre 8 y 10% de humedad, quedando en condiciones de ser secado en un horno modelo *BellhorSecAireForzV-225B* a 110°C por 24 horas (norma

ASTM D2216-10), tiempo y temperatura suficientes para generar un material con menos del 0,1% de agua.

Para homogenizar el material seco, se realizó por técnica de roleo y cuarteo una selección de fracciones para la obtención de una submuestra que fue caracterizada en términos de su composición química y mineralógica. Esta operación se llevó a cabo por cuadruplicado para evaluar la reproducibilidad de los análisis y la técnica de obtención de muestras.

3.3.1. Análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX)

La composición mineralógica del concentrado se obtuvo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) determinándose que la principal especie mineralógica fue la calcopirita, CuFeS_2 , principal mena de Cu libre de As y a la enargita, Cu_3AsS_4 , como la única mena portadora del semimetal. La ganga de Fe, fue la impureza con mayor presencia en la forma de pirita, FeS_2 , además de cuarzo y posnjakita en menor proporción.

Los resultados cuantitativos referentes a la composición química del concentrado fueron realizados mediante digestión ácida y espectroscopía de absorción atómica para los elementos Cu, Fe y As siendo para el caso del azufre (S) necesaria su determinación por gravimetría. El análisis de los resultados y los datos entregados por ambas técnicas son presentados en la sección de resultados.

Para respaldar los datos referentes a la composición química del concentrado por AAS se realizó un análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX), de manera de comparar y comprobar los valores de los elementos químicos principales del material entre ambas metodologías de análisis y así establecer un modelo reconstructivo de las especies de concentrado en ayuda del *software* metalúrgico, HSC. Por lo demás, el analizador de fluorescencia fue ampliamente utilizado, por tener una mayor disponibilidad del aparato y una mayor rapidez en la entrega de información.

3.3.2. Análisis por fracciones de partícula

Posterior a la caracterización química y mineralógica del concentrado, se preparó el material para ser clasificado en cuatro distintas fracciones de tamaño con el fin de estudiar su efecto en la eficiencia de separación de enargita en los concentrados.

Se emplearon los tamices ASTM estandarizados de mallas #40, #50, #70, #100, #200, #270, #325 para la obtención de las cuatro fracciones de tamaño buscadas. La operación se estableció en tamizar cantidades iguales a 250 g del material de concentrado, los cuales fueron correctamente colocados en un equipo Ro-tap por un periodo de 10 minutos.

Posteriormente, se registró el peso del material en cada malla, y de esta forma se construyó la curva granulométrica mediante la cual se analizó la distribución de tamaños del concentrado original. Los datos obtenidos, se presentan en el apartado de Anexos y la gráfica granulométrica es analizada en la sección de resultados.

3.4. Estado de oxidación superficial del concentrado

Debido al estado del material, se consideró que las partículas del concentrado recibido pudieran presentar cierto grado de oxidación superficial por estar expuestas a un ambiente oxidante tratadas previamente en una operación de flotación, o sencillamente por exposición al ambiente.

En este sentido, el material a ensayar se sometió a una etapa de preacondicionamiento que consistió en someterlo a un ambiente de condiciones ácidas ($\text{pH} = 5$) utilizando una solución acuosa al 10% de HCl por 30 minutos. Al término del procedimiento, por 2 minutos se ajustó el pH del medio a valores entre 7,5 y 8 para restablecer una condición en la cual se haya promovido la disolución de las posibles capas oxidadas de acuerdo a la metodología propuesta por Méndez y colaboradores (Méndez, 2009).

De acuerdo a los resultados obtenidos, este proceso se evaluó solo a la condición de pruebas para pH = 7,5, debido a la respuesta desfavorable en la recuperación metalúrgica de la enargita.

3.5. Determinación de la densidad aparente del concentrado por picnometría

Para conocer la densidad del concentrado, se realizaron ensayos en muestras de concentrado utilizando tres tipos de picnómetros. En total, se efectuaron tres procedimientos con distinta masa y volumen de material, con el fin de contar con un estricto control de los valores, minimizando el error experimental y aumentar la confiabilidad. El detalle de estos trabajos, son presentados en el Anexo A, y en la Tabla 3.1 se presenta un resumen de los valores de la densidad aparente medida en cada ensayo.

Tabla 3.1 Resultados de densidad aparente por picnometría a cada uno de los ensayos realizados (elaboración propia).

Ensayo	Valor, g/cm³
1	3,71
2	3,53
3	3,43
Promedio	3,56

3.6. Equipos y materiales

Para el desarrollo de las pruebas experimentales en el presente estudio, se utilizaron los equipos principales y auxiliares de laboratorio que se describen a continuación.

3.6.1. Celdas de laboratorio

Celda para microflotación *Partridge-Smith*

Las pruebas por microflotación se desarrollaron en una celda *Partridge-Smith* de 150 ml. Estas celdas utilizadas ampliamente a nivel de laboratorio, y que se esquematiza en la Figura 3.2, están constituidas principalmente por una columna vertical de vidrio (1) que en su parte inferior posee una entrada para el suministro forzado de gas (nitrógeno, aire u otro), y una frita de vidrio sinterizado para la generación de burbujas de gas. Además, utiliza un agitador magnético (2) que mantiene en suspensión las partículas de material durante el proceso y un regulador de flujo (3) para el control adecuado del ingreso del gas a la celda.

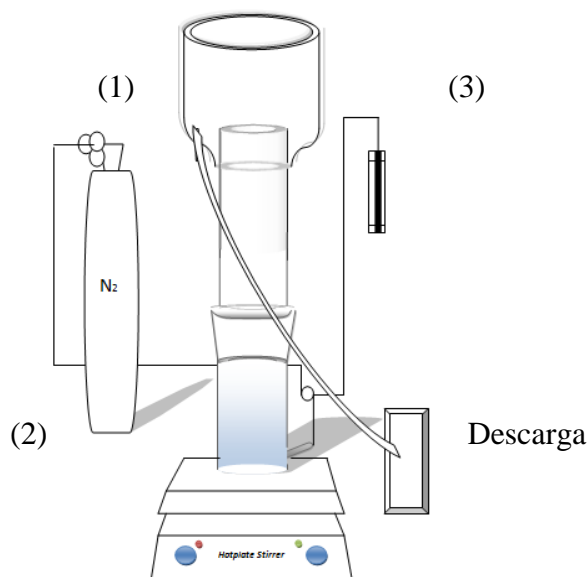


Figura 3.2. Representación esquemática de una celda de microflotación tipo *Partridge-Smith* (elaboración propia).

Celda de flotación tipo EDEMET

Las celdas EDEMET, como la mostrada en la Figura 3.3, permiten experimentalmente tener un mayor control de las variables operacionales durante pruebas por flotación, al estar

dotadas de módulos de automatización, siendo la empleada para reproducir la prueba seleccionada en la etapa previa de este estudio.

Las características principales de este tipo de celdas son los tiempos de flotación programables, despliegue de parámetros de ajuste, suministro interno de aire con control automatizado (flujo constante, precisión y reproducibilidad), celdas acrílicas intercambiables con impulsores de capacidad de 1,5, 2,7 y 5,0 litros, paleta automática programable y motor con potencia de 0,37 kW (óptimo para el desarrollo de todo tipo de pruebas). Permiten entre otros objetivos, minimizar los sesgos de incertidumbre en comparación a otras celdas, tener mayor representatividad de la operación, etc.

La celda mecánica de 1500 ml de capacidad, fue la seleccionada que tuvo como objetivo generar un material de alimentación para las pruebas de microflotación selectiva. Es necesario precisar que se tuvo oportunidad de realizar una única experiencia en este tipo de celda de flotación pues fue muy limitada la disponibilidad de concentrado enérgico y para llevar a cabo los experimentos se requieren grandes cantidades de material, para realizar numerosas pruebas.



Figura 3.3. Celda de flotación de laboratorio modelo EDEMET®.

3.6.2. Descripción de equipos auxiliares

Las pruebas experimentales por flotación requirieron de diversos equipos que permitieron llevar a cabo este proyecto de Título. A continuación se detallan, en la Tabla 3.2 los equipos principales y sus características más relevantes.

Tabla 3.2 Equipos auxiliares para las pruebas de laboratorio

	Características principales
<p>Filtro de presión EDEMET®</p>  A vertical stainless steel pressure filter unit. It features a cylindrical main body with a handle, a top lid with a pressure gauge, and various valves and connections. The brand name 'EDEMET' is visible on the top lid.	<ul style="list-style-type: none">- Manómetro de 0 a 260 psi.- Llave de descompresión rápida.- Válvula de conexión.- Capacidad de 16 L. <p>Filtrar los concentrados y colas del proceso por flotación; entrega un producto con un contenido de humedad del orden del 10%.</p>
<p>Horno de secado BellHor®</p>  A rectangular laboratory oven with a stainless steel exterior and a glass door. The door is open, revealing two interior shelves made of stainless steel. The oven is mounted on a base.	<ul style="list-style-type: none">- Su diseño asegura una temperatura uniforme dentro de la cámara de secado.- Cámara interna de acero inoxidable con ventana externa de vidrio de doble capa.- Sello hermético. Intervalo de temperaturas entre los 250 y 300 °C. <p>Secado del material sólido para ajustar el contenido de humedad a un nivel deseado.</p>

**Analizador portátil de fluorescencia de rayos X
Thermo Niton XL3t**



- Analizar la composición química de una muestra representativa con precisión, y de forma expedita.
- Sistema de pistola manual con un tiempo de análisis de 60 s.
- Pantalla de visualización de resultados.
- Dispositivo interno de tubo con ánodo de plata que va desde los 6 a 50 kV y de 0 a 200 μ A, identificando una gran variedad de elementos.

Identificación de los componentes químicos presentes en el concentrado y relave.

Bomba de vacío



- Extraer un gas de un volumen sellado para generar un vacío parcial.
- Libres de vibración y trabajo silencioso.



Bomba que permite el filtrado de los productos formados en pruebas por microflotación.

Tamizadora Ro-tap



- Equipo mecánico de movimientos verticales y sistema de vibración.
- Capacidad de 150 golpes verticales por min.
- La cantidad de material tamizado va desde los 10 g hasta los 5 kg.
- Control de tiempo programable, que permite entregar autonomía a la operación.

Clasificar el material de acuerdo al tamaño de partículas,

	determinado por la abertura de las mallas.
<p>Balanza semi-microanalítica Boeco®.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> - Capacidad de carga desde los 0,001 a los 220 g. - Pantalla táctil digital. - Tamaño del disco de pesado entre los 70 y 85 mm de diámetro. - Recubierta de una capsula de vidrio que minimiza la alteración del pesaje por interferencias externas. <p>Balanza calibrada de precisión que permite pesar pequeñas muestras de material.</p>
<p>Medidor multiparamétrico Lab-Tec®.</p> 	<p>Diseñado para aplicaciones que requieran la medición de pH, oxígeno disuelto (DO), potencial y otros parámetros funcionales. Empleando electrodos de referencia, este dispositivo cuenta con la capacidad de análisis en tiempo real usado masivamente en laboratorios químicos debido a su fácil manejo y portabilidad.</p>

3.6.3. Reactivos químicos

Correspondieron a los reactivos químicos empleados para los ensayos exploratorios por microflotación y flotación masiva. Las características de cada reactivo utilizado fueron previamente estudiadas y consultadas (CYTEC, 2010) para acondicionar adecuadamente en cada una de las pruebas las condiciones fisicoquímicas de las pulpas utilizadas.

En la Tabla 3.3, se presentan los principales reactivos utilizados en las pruebas, y que de acuerdo a la función que desempeñan, fueron seleccionados para promover altos valores de recuperación de las especies de cobre, considerando el respectivo objetivo de cada etapa experimental. Cabe destacar que, la selección y el uso de los reactivos estuvieron supeditados a la disponibilidad de recursos del laboratorio de procesamiento de minerales de la Escuela de Ingeniería Civil de Minas de la Universidad de Talca.

Tabla 3.3. Reactivos colectores para la flotación de sulfuros de cobre (elaboración propia)

Colector	Tipo	Función	Circuitos alcalinos
AERO 5100 Promoter®	Tionocarbamato	Selectivo para As. Usado para la flotación de Cu desde sistemas Cu-Zn-Pb. Colector de baja espuma	pH 8 a 11
AERO 9950 Promoter®	Tionocarbamato modificado	Fuerte colector para sulfuros de Cu y selecto contra la pirita	pH 7 a 11
AERO MX 5160 Promoter®	Ditiofosfato y monotiofosfato	Colector para sulfuros de Cu, Pb y Zn. Selecto contra la pirita	pH 7 a 11

- Espumante: AEROFROTHER 70® (Metil Isobutil Carbinol, MIBC).
- Modificador de pH: óxido de calcio (cal); ácido clorhídrico (HCl).

3.7. Procedimiento experimental

En esta sección, se describe el procedimiento experimental seguido para las pruebas por microflotación y flotación masiva. En ambos procesos, el material fue previamente

preparado y caracterizado. Con base en el objetivo del presente trabajo, se establecieron primeramente las condiciones a las cuales se conduciría cada ensayo definiendo los niveles de las variables de prueba más importantes en el proceso flotación.

3.7.1. Variables operacionales para las pruebas experimentales de flotación

Con la caracterización del concentrado de Cu-As, se realizó un análisis de las principales variables que serían modificadas durante las pruebas, y que fueron definidas como condiciones variantes del sistema de flotación o simplemente como variables. Asimismo, se definieron las condiciones invariantes en el sistema experimental, las que se denominaron parámetros operacionales.

En la Tabla 3.4, se definen las variables y parámetros asociados al presente trabajo de investigación. La definición de estas condiciones es válida únicamente para los ensayos de microflotación a nivel de laboratorio. Con base en los resultados obtenidos en estas pruebas, se seleccionó como la mejor condición aquella que presentara la mejor separación de enargita del resto de los sulfuros y fue utilizada para llevar a cabo la prueba de flotación masiva.

Tabla 3.4. Definición de variables y parámetros operacionales para las pruebas de microflotación (elaboración propia)

Variables	Parámetros
-pH	-Temperatura (20 y 25°C)
-Tipo de reactivo colector	-Tipo de reactivo espumante
-Tamaño de partícula	-Modificador de pH (soluciones acuosas de cal al 12% y de HCl al 15%)
-Dosis de colector y espumante	-Concentración de sólidos
	-Tipo de gas

Con base en la información presentada en la Tabla 3.4 y la compilada durante la revisión de literatura, se optó por utilizar nitrógeno gaseoso durante las pruebas de microflotación.

Asimismo, el pH de trabajo fue ajustado entre 7,5 y 11, por ser los utilizados durante la operación industrial de los procesos de concentración por flotación por espuma en la industria del cobre, relacionado principalmente para depresar la pirita como especie mineral principal contaminante.

En la Tabla 3.5, se especifican los valores de la masa de sólidos, dosis de colector y espumante utilizados en las pruebas y tasa de suministro de nitrógeno a las celdas de microflotación. Estos valores fueron seleccionados tomando en cuenta las dimensiones físicas del montaje experimental, independientemente de las características físicas y químicas del sólido a procesar y del tipo de reactivos y gas utilizados. Los reactivos y las fracciones de tamaño del concentrado fueron especificados con anterioridad.

Tabla 3.5. Condiciones estandarizadas para pruebas de microflotación (elaboración propia)

Variable	Dosificación teórica
Peso sólidos	1 g
Colector	20-30 mg/l
Espumante	15-30 mg/l
Flujo de gas	80-120 cm ³ /min

En relación al procedimiento experimental, y para identificar las condiciones de trabajo de cada prueba, se seleccionó una variable a la vez para que su valor fuera variado en el intervalo definido con anterioridad, por ejemplo, en una prueba se fijó el tamaño de partícula del sólido a procesar, el pH, el tipo de colector y la variable que se modificó fue la dosis de colector y espumante, tal como se define en la Tabla 3.6, en la cual las pruebas P1 a P6 corresponde a pruebas similares que se diferencian únicamente de la relación de dosis entre el colector y el espumante.

Esto mismo, se desarrolló para las demás pruebas variando el resto de las condiciones. Seis pruebas fueron definidas iterando las concentraciones de los reactivos, cada par de dosis concentrada de colector-espumante se probó bajo un tamaño de partícula inicial dada por el

lote de concentrado original y de acuerdo al intervalo de pH seleccionados, esto ayudó a definir la concentración de reactivos a utilizar para el resto de las pruebas y valor de pH para así evaluar el efecto en las fracciones de tamaño, gas ozono en la operación, etc.

En resumen, un total de 50 pruebas fueron llevadas a cabo, variando los parámetros operacionales, no considerando las que fueron realizadas por efecto de reproducibilidad de los datos obtenidos.

Tabla 3.6. Ejemplo de clasificación de pruebas de microflotación en función de la dosis de reactivos colector-espumante (elaboración propia).

Prueba	Relación: colector-espumante, mg/l
P1	20-20
P2	20-30
P3	25-20
P4	25-30
P5	30-20
P6	30-30

3.7.2. Descripción general de pruebas de microflotación en celda *Partridge-Smith*

Para las pruebas por microflotación colectiva, se prepararon soluciones genéricas con agua destilada para las distintas dosificaciones de colectores, así como de espumante en matraces independientes de 100 ml en volumen (detalles del procedimiento se proporcionan en el Anexo B).

Paralelamente, se prepararon soluciones de los reactivos modificadores en matraces de 100 ml. Dependiendo del objetivo de cada prueba, una solución al 15% en volumen de ácido clorhídrico, se preparó y empleó para ajustar el pH del sistema a condiciones levemente

básicas; lo mismo se hizo, preparando una lechada de cal al 12% para operar el pH en las pruebas bajo condiciones altamente básicas.

El diseño experimental para la recuperación de sulfuros de Cu consistió en cuatro niveles de pH: 7,5, 9, 10 y 11, que comprenden pruebas desde ambientes alcalinos leves, hasta los manejados por la industria. Para cada valor de pH, se desarrollaron seis pruebas con 20 y 30 mg/l de espumante y 20, 25 y 30 mg/l de colector, considerando para el sistema un flujo constante de gas N₂ de 0.09 l/min.

Antes del acondicionamiento de la pulpa, se pesó un gramo del concentrado de Cu. En un vaso precipitado de 250 ml se prosiguió a depositar el gramo en 100 ml de agua convencional. La mezcla fue agitada hasta que se observara que la pulpa fuera homogénea y que el valor de pH medido se mantuviera constante por aproximadamente 2 minutos.

Una vez preparadas las soluciones con agua destilada para los reactivos que serían utilizados durante las pruebas, fueron añadidos luego de los dos minutos de agitación de la pulpa, siendo acondicionados durante 5 minutos, en donde bajo todo momento se ajustó el pH al valor requerido por cada etapa.

Al término de la operación anterior y con la pulpa preparada, se introdujeron ambas a la columna de microflotación, se reguló el flujómetro a la condición preestablecida, se permitió el ingreso del nitrógeno, promoviendo la agitación del sistema en aproximadamente 800 rpm hasta finalizar la operación.

Las pruebas de microflotación tuvieron una duración de 2 minutos y se mantuvo un paleteo manual para retirar la espuma generada cada 10 segundos. La pérdida de volumen relacionada a las condiciones hidrodinámicas fue constantemente repuesta añadiendo agua directamente a la celda cada vez que fue necesario y tanto el producto recuperado (concentrado) como el de descarte, fueron posteriormente filtrados mediante una bomba de vacío, en donde ambos productos fueron finalmente secados a 100° C por 45 minutos,

tiempo suficiente para disponer de un secado adecuado de las pequeñas masas de material obtenidas.

En relación a las pruebas a pH 7,5, fueron repetidas considerando un pre-acondicionamiento de la pulpa a pH ácido por 30 min para remover en lo posible una eventual oxidación superficial de las partículas. Lo anterior basado en lo realizado por Méndez y colaboradores (Méndez, 2009) y explicada en la sección 3.3.

Para verificar los valores de recuperación obtenidos de cada prueba, se realizaron pruebas por duplicado y así decidir aquellas que resultaran ser candidatas potenciales a realizarse en mayor escala, es decir, replicarse en la celda EDEMET para la flotación masiva.

Las mejores pruebas evaluadas en términos de recuperación de enargita y ley de Cu y As en los concentrados que se llevaron a cabo a distintos valores de pH, se reprodujeron considerando una modificación en el clasificado de partícula (fino y grueso) y utilización de gas ozono durante la etapa de acondicionamiento, correlacionando su efecto en el proceso, las cuales fueron evaluadas en términos del aumento o disminución de los valores recuperados de los sulfuros de Cu.

Los pesos de los concentrados obtenidos en cada prueba fueron registrados y posteriormente utilizados en el cálculo de indicadores metalúrgicos y así determinar la recuperación, R, de las especies sulfuradas de cobre en las etapas colectivas, de acuerdo a la ecuación que se presenta a continuación:

Etapa *rougher* o colectiva

$$R = \frac{m_{c, \text{especies recuperadas}}}{m_{c, \text{especies recuperadas}} + m_{t, \text{especies de descarte}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Donde, m_c se refiere a la masa de los sulfuros de Cu (sean o no de arsénico) en el concentrado y m_t a la masa del resto de las especies contenidas en el relave. La ecuación (1)

considera la relación porcentual de la masa de las especies de interés que fue recuperada como resultado de la operación de flotación y la masa total inicial del material procesado.

Etapa selectiva o diferencial

Respecto de las pruebas de microflotación selectiva, la preparación del material fue bastante similar a lo descrito para la etapa anterior, sin embargo, en estas pruebas se consideró, además, la medición del potencial de la pulpa y se relacionó a los valores de pH. El instrumento empleado fue un medidor multiparamétrico con un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La recuperación de enargita, R , (considerando a esta como la especie de interés a separar del concentrado), se determinó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R = \frac{m_{c, enargita}}{m_{c, enargita} + m_{t, sulfuro\ de\ Cu\ (no\ arsénico)}} \cdot 100\% \quad (2)$$

De la cual, todos los símbolos han sido definidos apropiadamente con anterioridad. En este caso, la ecuación (2) permite establecer la relación porcentual de la masa de enargita recuperada respecto de la masa de concentrado procesado inicialmente. Se observa que esta ecuación considera la recuperación de una especie específica por tratarse de una operación de concentración selectiva.

3.7.3. Ajuste del potencial de oxidación, E_h de la pulpa mediante el uso de ozono como etapa de preacondicionamiento

Para esta operación, se utilizó un equipo generador de ozono o conocido también como ozonizador. Su funcionamiento se basa en una fuente de tensión eléctrica que permite producir ozono a partir de oxígeno capturado del aire.

Las pruebas de microflotación con control del potencial de oxidación se desarrollaron bajo las siguientes condiciones: relación de 25 ppm y 20 ppm de colector y espumante,

respectivamente; pH de 7,5; distintos tiempos de exposición o de contacto por la insuflación de gas a la pulpa en periodos de 30 s hasta completar la prueba final de 2 min.

El ozonizador se operó a su capacidad de diseño e igual a 10 g/h y en la Figura 3.4 se muestra el montaje utilizado para la ozonización de la pulpa.



Figura 3.4. Montaje del sistema de acondicionamiento con gas ozono (elaboración propia)

Se prepararon 100 ml de pulpa (suspensión de mineral y agua) en un vaso de precipitados de 250 ml. La mezcla, se transportó hacia una campana de extracción donde fue trasvasada a un recipiente de vidrio, provisto de un tapón de goma bihoradado para el ingreso y extracción del gas del recipiente, tal como se muestra en la Figura 3.4. Esta operación se desarrolló manteniendo la presión y flujo de gas estable durante los tiempos en que la mezcla era insuflada.

Las condiciones iniciales de los sistemas a ensayar fueron iguales para todas las pruebas. La mezcla ozonizada fue trasvasada a un vaso graduado y cubierta herméticamente con papel parafilm, tal como se muestra en la Figura 3.5 para aislarla del ambiente y para que se conservaran las condiciones impuestas por el ozonizador hasta que fue completada la etapa de acondicionamiento del sistema a ensayar. Durante todo el proceso de acondicionamiento, se midió y ajustó el pH y la mezcla fue continuamente agitada a una velocidad entre 800 y 900 rpm.

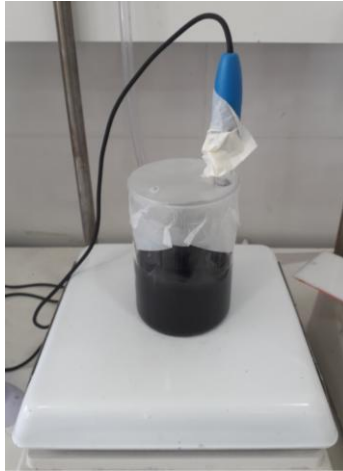


Figura 3.5. Proceso de acondicionamiento de la pulpa (elaboración propia)

3.7.4. Procedimiento general de pruebas de flotación masiva en la celda EDEMET

La celda de flotación EDEMET se enfocó debido a las características en su diseño y tamaño, disponer de su mayor capacidad para tratar mayores masas y volúmenes de pulpa. El objetivo de esta prueba fue verificar a mayor escala, las condiciones operacionales identificadas en las pruebas de microflotación, bajo las cuales se promovió la recuperación de enargita, basados en los valores calculados para cada una de las pruebas a partir de las ecuaciones (1) y (2) del presente capítulo.

El programa de flotación comenzó con la evaluación y selección (reactivos químicos, dosis, pH y fracción de tamaño) del caso más favorable del rendimiento operacional identificado desde las pruebas exploratorias por microflotación.

La concentración de sólidos en peso se definió en 30% para la etapa colectiva. Las condiciones hidrodinámicas de la pulpa en la celda se ajustaron como sigue: la velocidad del impulsor (que define en consecuencia, la velocidad de agitación, N_s) se ajustó a un valor de 900 rpm (tomando en cuenta la capacidad volumétrica de 1,5 l. El tiempo para el acondicionamiento de las soluciones de reactivos y el ajuste de pH fue de 8 min.

El sistema de control automatizado de la celda, fue programado para un tiempo de flotación de 11 min y un valor en la velocidad de agitación, de 1000 rpm, lo cual se basó en tiempos referenciales de pruebas de flotación realizadas en laboratorio de las plantas Chuquicamata, Teniente y Andina de Codelco, mostradas en la Tabla 3.7 (Zúñiga, 2015).

Tabla 3.7. Tiempo referencial de pruebas de flotación en laboratorio y en planta en tres mineras de Codelco, Chile (Zúñiga, 2015).

Planta minera	Tiempo de flotación en laboratorio, min	Tiempo de flotación en planta, min
Chuquicamata	11	27
Andina	11	27
Teniente	9	22

Para el proceso de flotación, se conectó un tanque de nitrógeno a la celda y el caudal de gas fue ajustado a partir de los datos obtenidos de los ensayos por microflotación y tomando en cuenta condiciones operacionales de la empresa metalúrgica, SGS (sección ANEXOS). En todo momento, se ajustó el pH y se adicionó agua mediante una bomba con el fin de mantener constante el volumen de la suspensión durante el ensayo.

El retiro de la espuma con mineral fue automático y se programó para que ocurriera cada 10 s. La recolección del material de la celda siguió el mismo procedimiento descrito en microflotación. El montaje experimental completo se muestra en la Figura 3.6.

3.8. Criterios de evaluación de las pruebas experimentales de flotación

El objetivo principal de los experimentos por microflotación, fue obtener dos materiales que se caracterizaran y diferenciaron en su contenido de Cu y As del resto, los cuales se separaran en forma indistinta en el concentrado o en el material de descarte o colas.

Para esta etapa de flotación masiva, se requirió la separación efectiva de especies de cobre de las de Cu-As formando dos productos, que, por su alto contenido de Cu, son de interés

comercial. En esta operación, la recuperación metalúrgica y la ley de arsénico, fueron los indicadores para evaluar el rendimiento de la operación por flotación.



Figura 3.6. Montaje experimental para las pruebas de flotación masiva en celda EDEMET. 1) Fluómetros; 2) controlador automatizado; 3) cilindro de nitrógeno; 4) bomba de reposición de nivel; 5) celda acrílica; 6) medidor de pH (elaboración propia)

3.8.1. Indicadores metalúrgicos

Razón de enriquecimiento:

Se define como la relación másica de la enargita como especie recuperada en el concentrado, respecto de la masa del mismo mineral alimentada inicialmente al proceso. Este indicador, permite evaluar el grado de enriquecimiento de la enargita en el concentrado como consecuencia de la flotación. Si el valor de la razón de enriquecimiento es mayor a la unidad, significa que el concentrado se enriqueció en el mineral respecto de la alimentación, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{\text{Ley de enargita en el concentrado}}{\text{Ley de enargita en la alimentación}} \quad (3)$$

Índice de selectividad:

Es una medida adecuada de la separación de dos productos y con el cual se comparan comúnmente los resultados obtenidos en un estudio con los obtenidos en operaciones anteriores. El valor de este indicador es posible obtenerlo mediante la siguiente ecuación:

$$IS = \sqrt{\frac{M \times n}{m \times N}} \quad (4)$$

y en la cual, M y N son las masas de enargita en el concentrado y en las colas, respectivamente, y n y m son las leyes de enargita en el concentrado y la cola, también, respectivamente. Este indicador permite analizar el contenido de enargita en las fracciones de concentrado y colas.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados más relevantes obtenidos durante la etapa experimental referentes a las pruebas de microflotación y flotación.

4.1. Caracterización de las muestras de concentrado

De las muestras del concentrado original, para la caracterización química, en la Tabla 4.1 se presentan los datos obtenidos mediante técnica FRX. El análisis mostró que el concentrado original está compuesto principalmente de Cu y S, seguidos de As, Fe, Si y otros elementos menores.

Tabla 4.1 Composición química del concentrado original de Cu por técnica FRX (elaboración propia).

Elemento	Contenido promedio,	Variación, $\pm\sigma$
	%	%
As	3,60	0,25
Cu	25,2	1,25
Fe	7,03	0,29
S	33,8	1,24
Si	14,7	1,30
Otros	15,8	3,10

En la Tabla 4.1, la totalidad del arsénico contenido en el concentrado de cobre se debe a la especie enargita. La sílice se concentra en la forma de cuarzo y otros silicatos, y el hierro se presenta mayoritariamente como mineral pirítico. Fue esperable, al analizar químicamente al concentrado, encontrar una baja concentración de hierro debido principalmente a que el material fue previamente procesado por División Ministro Hales (flotación primaria), ahora pues, la alta presencia de ganga del grupo de los óxidos-silicatos como el cuarzo, puede

explicarse por el tipo de roca arcillosa asociada al yacimiento (Lagrille, Voisin, y Ossandón, 2018).

La composición química del concentrado, también fue evaluada con otras técnicas de análisis y comparada en términos de su contenido en cobre (Cu), arsénico (As) y hierro (Fe), con los datos informados por División Ministro Hales. A partir de una reconstrucción química en *software* HSC Chemistry®, los datos experimentales con los elementos químicos principales de las especies de mineral son presentadas en la Tabla 4.2, de acuerdo a estas dos fuentes de información.

Tabla 4.2. Comparación en la composición química de los elementos principales del concentrado original, de acuerdo a los valores reportado por División Ministro Hales y lo experimentalmente obtenido por técnica de absorción atómica

Elemento	DMH (%)	Absorción Atómica (%)
Cu	37,20	35,30
As	5,96	5,16
Fe	7,92	9,67

De la Tabla 4.2, la manipulación del material, la calibración de los equipos de medición, el tiempo de almacenamiento del concentrado, entre otros factores, pudiera haber incidido en el análisis cuantitativo de los elementos, particularmente aquellos relacionados al cobre y hierro. De este modo, se puede relacionar que la diferencia entre valores de cada elemento químico, responden en parte a las condiciones anteriormente mencionadas.

4.1.1. Análisis mineralógico del concentrado

Se efectuó, además del análisis químico, la identificación de especies mineralógicas presentes en el concentrado, mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Los datos obtenidos del análisis mineralógico son presentados en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.1, se presenta el difractograma obtenido durante el análisis, el cual fue procesado mediante el

software Match® lográndose identificar la presencia de enargita, calcopirita, pirita, cuarzo y posnjakita.

Tabla 4.3 Composición mineralógica del concentrado de Cu de la Minera Ministro Hales (elaboración propia).

Especie	Fórmula	Contenido (%)
Calcopirita	CuFeS_2	6,00
Enargita	Cu_3AsS_4	34,2
Pirita	FeS_2	52,0
Posnjakita	$\text{Cu}_4\text{H}_8\text{O}_{11}\text{S}$	4,60
Cuarzo	SiO_2	3,20

Un análisis semicuantitativo realizado por el *software*, el cual consistió en estimar cuantitativamente la composición del concentrado por la comparación de las intensidades relativas de las señales identificadas en el difractograma, determinó que la pirita (Py) fue la especie más abundante en la muestra analizada, seguida por la enargita (En), la calcopirita (Cp) y el cuarzo (Qz).

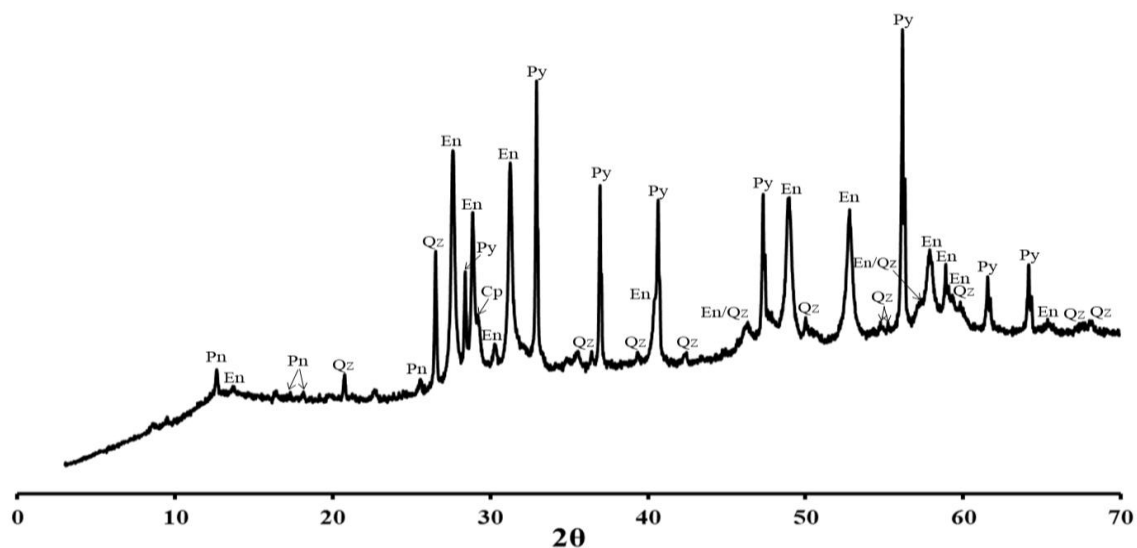


Figura 4.1. Difractograma de rayos X de una muestra de concentrado de enargita utilizado en el presente estudio. Py: pirita; En: enargita; Cp: calcopirita; Pn: posnjakita y Qz: cuarzo (elaboración propia).

4.2. Determinación de las distribuciones de tamaño de las fracciones de concentrado

Otra caracterización del concentrado de cobre recibido, fue en términos de la distribución de tamaños de partícula para después estudiar experimentalmente, el efecto de esta variable sobre la eficiencia en la concentración de minerales (pruebas de microflotación y flotación masiva).

Los resultados mostrados en la Figura 4.2, indican que el producto de la operación por tamizado obtuvo una distribución de tamaños de partícula, en la cual el 80% del material medido, fue aproximadamente, inferior a los 110 μm .

En términos de granulometría, la mayor parte del material presenta un tamaño de partícula adecuado para el proceso de flotación, criterio tradicionalmente utilizado.

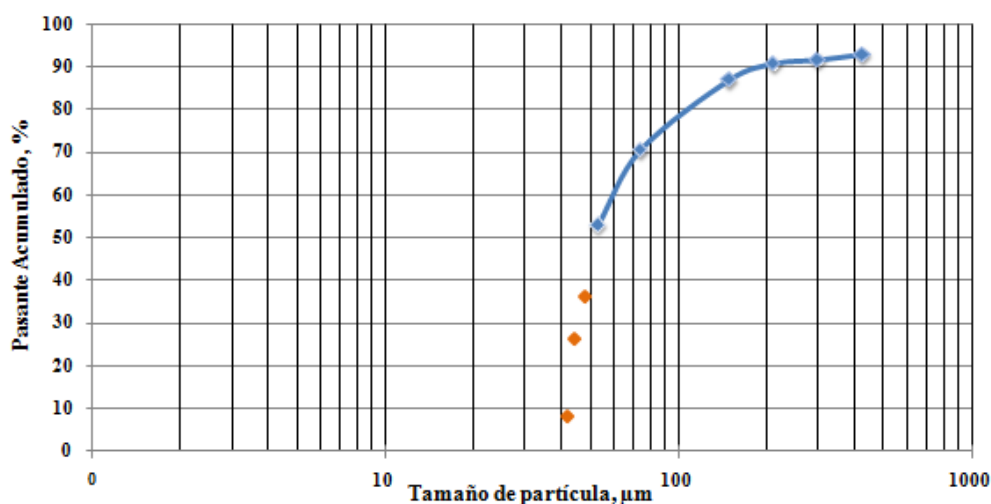


Figura 4.2. Distribución acumulada de tamaños de partícula del concentrado utilizado en el presente estudio (elaboración propia)

La presencia de agregados formados posiblemente por la interacción electrostática entre partículas, fue un factor que debió ser considerado en la operación por flotación, ya que los minerales de cobre de interés, es decir, la enargita y la calcopirita, al estar unidos físicamente a otras partículas, pueden comportarse como que no se encuentran totalmente

liberados, afectando tanto en su flotabilidad aparente, por el posible arrastre de otras especies cuando interactúen con el colector o por su comportamiento hidrodinámico en el sistema.

Otro aspecto a considerar ante la existencia de fracciones de distintos tamaños, es la variabilidad en la composición de las fracciones, pues se conoce que las especies de minerales se distribuyen de manera no uniforme en las distintas fracciones que componen al material, lo que ha sido históricamente atribuido a las diferencias en las propiedades mecánicas de las especies mineralógicas, lo cual tiene un efecto considerable sobre las operaciones de molienda, lo que hace que sea necesario caracterizar de manera individual cada conjunto de material clasificado.

Con base en lo anterior, se realizó la caracterización química de las fracciones retenidas mayores a 149 μm y las fracciones retenidas menores a 53 μm , en términos de su contenido de Cu, As y Fe. Estas fracciones de tamaño de partículas caracterizadas fueron las que se utilizaron para evaluar el efecto del tamaño de las partículas en el concentrado sobre el rendimiento del proceso de separación de las especies sulfuradas.

Con el análisis anterior, se esperó determinar los tamaños de partícula bajo los cuales se favorece la flotabilidad de la enargita a partir de las pruebas de flotación realizadas bajo las condiciones ya descritas. En la Tabla 4.4, se muestra la composición química de ambas fracciones.

Tabla 4.4. Composición química de las fracciones de tamaño > #100 y > #270 y <#100 obtenidas por tamizado del concentrado de Ministro Hales (elaboración propia).

Elemento, %	Rango de fracciones de partículas	
	>#100 (>150 μm)	>#270 y < #100 (53-150 μm)
Arsénico	3,48	3,95
Cobre	27,1	25,7
Hierro	7,11	7,35

De los datos mostrados en la Tabla 4.4, se observan ligeras diferencias en los valores de composición química de ambas fracciones, siendo en las fracciones de tamaño más fino, mayor la presencia de los elementos estudiados, el análisis respectivo fue mediante FRX.

En las muestras de tamaño de partícula más reducido, la superficie de mineral queda más expuesta a que ocurran cambios fisicoquímicos, y con ellos favorecer la recuperación, sin embargo, este aspecto debe ser cuidadosamente estudiado para no provocar arrastre de partículas estériles, o no deseadas en el material concentrado.

4.3. Resultados de las pruebas de microflotación colectiva

Los indicadores metalúrgicos de estas pruebas se determinaron a partir de las leyes de cabeza del concentrado original y con estos datos se evaluaron las pruebas de microflotación.

La composición química de todos los materiales involucrados en estas pruebas, en términos del contenido de los elementos principales, es decir, Cu, As, Fe y S, se determinaron mediante el equipo de Fluorescencia de Rayos X, como el promedio de cuatro muestras representativas del material recuperado (concentrado) y del relave obtenido.

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas en función de las distintas condiciones a las cuales se llevaron a cabo, y el criterio de evaluación para cada caso es la recuperación de enargita calcopirita.

4.3.1 Recuperación de enargita en el concentrado en función del pH

La recuperación metalúrgica de la enargita fue estudiada utilizando como materia prima, un concentrado de Cu que presentó, de acuerdo a un análisis de Difracción de Rayos X, un 5,2% de arsénico en el material de alimentación.

En las pruebas experimentales, el efecto de la variación del pH fue evaluado determinando la recuperación metalúrgica de la enargita tanto en los productos recuperados (nuevo concentrado) como en los materiales de rechazo (colas) bajo la metodología que fue explicada con anterioridad.

Potencialmente, la repartición preferencial de enargita en alguno de estos materiales, podría representar una forma eficiente de separar este mineral del resto de los minerales presentes en el concentrado original, sin importar que en la flotación tradicional se busque colectar la mena de interés en el material flotante. Es decir que, aún cuando se logre recuperar la enargita en el material de descarte o colas por una flotación inversa, se conseguiría concentrar y aislar este mineral del resto.

En la Figura 4.3 se muestran los valores de recuperación metalúrgica (RM) de enargita bajo las distintas condiciones de pH y la relación colector-espumante definido en la Tabla 3.6. Los valores numéricos de la recuperación metalúrgica de estas pruebas, así como otros datos y cálculos, se incluyen en el Anexo D.

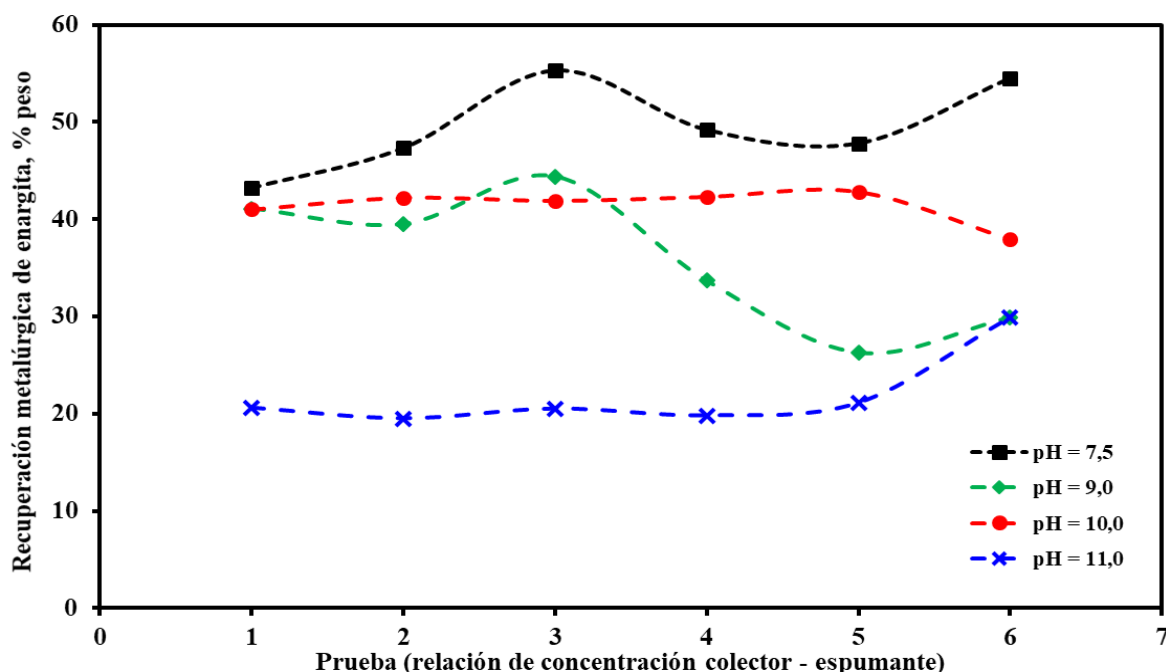


Figura 4.3. Valores de recuperación metalúrgica de enargita en el concentrado en función del pH y la relación colector-espumante utilizados en las pruebas, especificados en la Tabla 3.6 (elaboración propia).

Los resultados obtenidos en estas pruebas muestran que existió un efecto significativo del pH sobre la recuperación de enargita en el concentrado. Es importante precisar que, estos valores, fueron determinados a partir de la ley de As en el concentrado y la cantidad de enargita en este fue estimada mediante un ajuste mineralógico.

Tomando en consideración los datos presentados en la Figura 4.3, se determinó que las mejores condiciones para la separación de la enargita podrían ocurrir a $\text{pH} = 7,5$, si se pretendiera recuperarla en el concentrado, pues el valor de recuperación metalúrgica, bajo estas condiciones, varió entre 45% y 55%, siendo estos, los valores más altos obtenidos en este tipo de pruebas.

En contraste, los resultados de la figura anterior indican que la enargita se distribuyó preferentemente en el material de descarte bajo las condiciones en que se condujeron las pruebas, pues la recuperación de este mineral en el material flotante o concentrado, fue sumamente deficiente, variando entre el 55% ($\text{pH} = 7,5$) y el 20% ($\text{pH} = 11,0$). Esto significa que, en todos los casos, el material de descarte o colas contenían la mayor parte de la enargita original, al contrario de lo ocurrido con el material flotado.

Aún cuando la mayor parte de la masa de enargita inicialmente contenida en el concentrado original se distribuyó hacia el material de descarte, esto mismo sucedió con la ganga, produciendo por lo tanto un material diluido en enargita, por lo que, tras obtener este material, sería necesario realizar una operación adicional de separación de la ganga de la mena de Cu-As.

En términos a la tendencia de las curvas de la Fig. 4.3, la recuperación de enargita mostró un comportamiento independiente en cada uno de los pH probados, eso sí, se observó que los valores de recuperación fueron muy similares para las pruebas a pH 7,5 y 10,0. La máxima recuperación prevaleció cuando la concentración de colector MX 5160 fue definido a los 25 mg/l y la dosificación del espumante AeroFroth 70 fue de 20 mg/l en un sistema de pH levemente alcalino e igual a 7,5.

Para complementar el análisis de los resultados mostrados en la Figura 4.3, el efecto de la relación colector/espumante no es clara, pues en la mayor parte de los casos (pruebas P1 a P5 de la Tabla 3.6) para las pruebas realizadas a pH 7,5, 9,0 y 11,0, no presentaron variaciones en el porcentaje de enargita recuperada, sin embargo, para el caso de la relación de 30 mg/l de colector y 30 mg/l de espumante (prueba P6) se registró una ligera variación en este mismo porcentaje, que para algunos casos tendió a aumentar y en otros a disminuir.

Al analizar en caso particular el efecto de la recuperación de enargita a pH = 10, en las cuales se observó una disminución significativa en el porcentaje de enargita recuperada en el concentrado cuanto mayor fue la cantidad de colector y espumante utilizada, fueron favorecidas las condiciones depresantes y su respectiva concentración en el mineral de descarte o colas.

Los resultados de este estudio pueden ser explicados mediante los diagramas de estabilidad de fases como función del E_h y pH del sistema Cu-As-S- H₂O a 25 °C mostrado en la Figura 4.4 en el cual es posible analizar las especies formadas en la superficie de la enargita bajo las distintas condiciones probadas.

Bajo estudios del potencial Z, el aumento en la alcalinidad del medio de flotación, incrementa la electronegatividad de la superficie de la enargita, complicando la identificación del punto isoeléctrico responsable de la flotabilidad del mineral.

Se ha determinado que valores fuertemente negativos en la electronegatividad de este mineral explicados por las propiedades químicas de la enargita, y bajo condiciones altamente alcalinas, se es promovida la formación de iones arsenatos y oxitioarsenatos en la interfase de enargita/solución sobre la superficie del mineral, lo que hace compleja la adsorción del colector y por lo tanto, disminuye la flotabilidad del mineral (Castro y Baltierra, 2005 ; Castro y Honores, 2000).

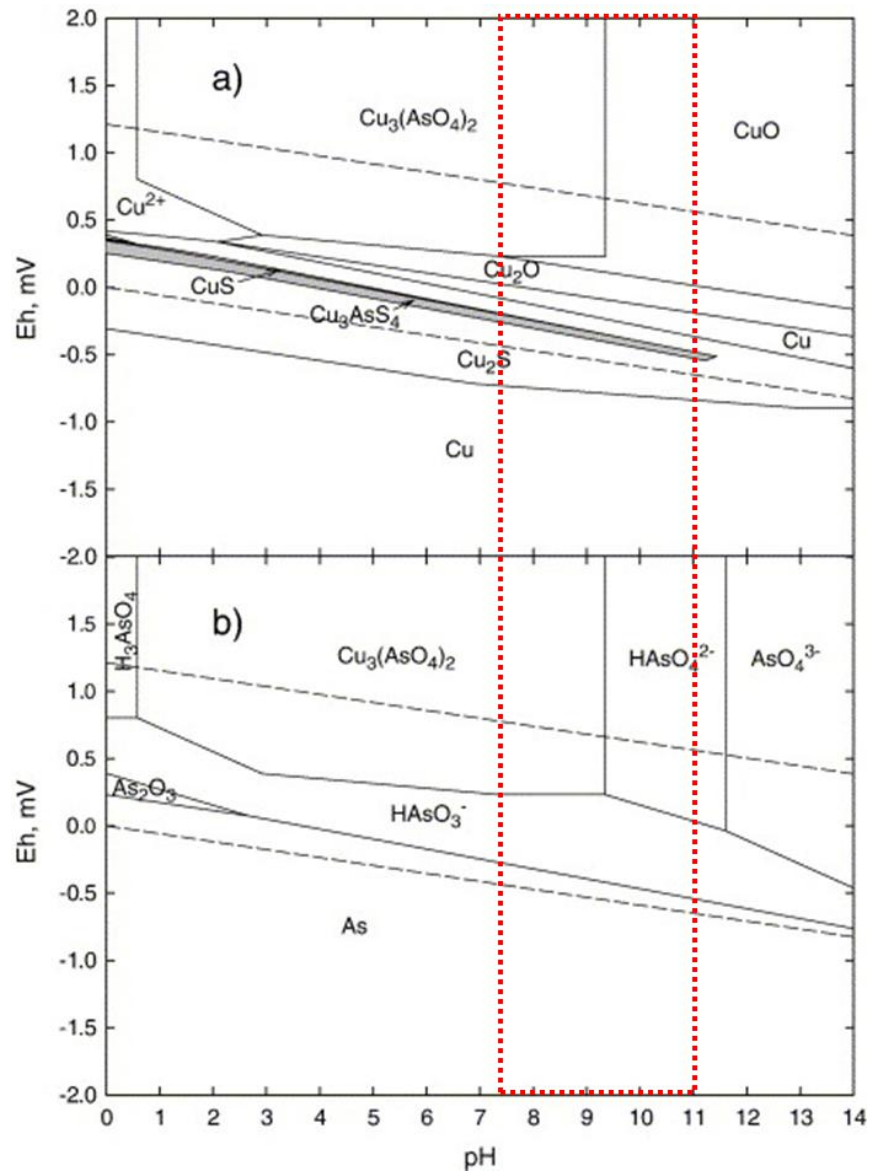


Figura 4.4. Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-As-S-H₂O a 25 °C (Extraído de Castro y Baltierra 2005).

La intervención de fenómenos complejos en la actividad de concentración de la enargita, lo que incrementa en una baja habilidad para ser flotada, es la causa de la hidrofiliidad del mineral, en que la formación de precipitados a partir de iones Cu^{2+} como el CuO y el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, además de iones sulfato debido a la solubilización del azufre (Kantar, 2002), como algunos compuesto de arsénico, intervienen resistiendo la hidrofobización superficial del sulfosal de cobre.

En función de las dos pruebas (P3 y P6) donde se obtuvo los mejores resultados dados las condiciones de microflotación colectiva, en la Figura 4.5 se presentan los valores de recuperación metalúrgica de la enargita en función del pH.

Se observa que al hacer más alcalino el medio de flotación desde el pH neutro hacia valores más alcalinos (pH = 9,0) provocó una depresión significativa pero parcial del mineral enérgico para ambas pruebas señaladas con anterioridad. A pesar de este efecto depresivo que se mantuvo a lo largo del intervalo de pH para la prueba P3, a pH = 7,5 se registró la máxima recuperación de enargita, con una leve reducción de este valor bajo el mismo pH pero en las condiciones definidas por la prueba P6.

La parcialidad del comportamiento depresivo del mineral en esta última condición significó que la recuperación de la enargita aumentó cuando el pH fue cercano a 10, sin embargo, este efecto solo demostró la variabilidad en la tendencia a recuperar enargita, ya que al hacer mas alcalino el ambiente de flotación, con pH = 11,0, la flotación mostró ser deficiente. En esta última condición de pH, la probable descomposición de la enargita allá formado óxidos hidratados, hidrofilizando la superficie causando su depresión.

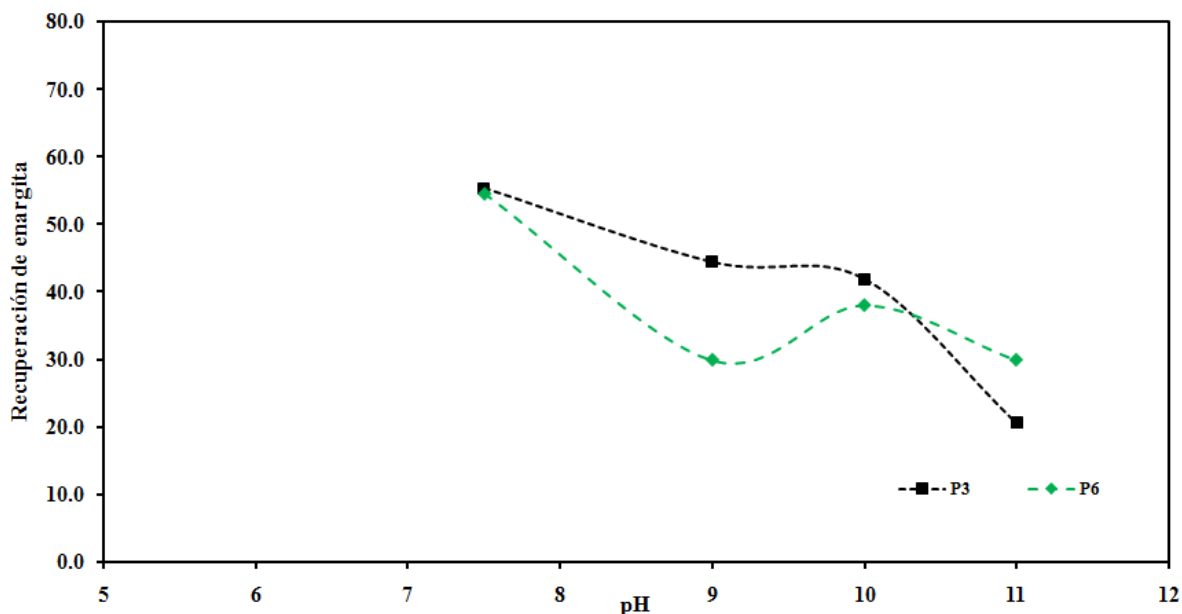


Figura 4.5. Efecto del pH sobre la recuperación metalúrgica de enargita en el concentrado para dos condiciones de colector y espumante adicionado al medio de flotación (elaboración propia).

Las diferencias en las dosificaciones de los reactivos, pudo incidir como factor determinante al momento de calcular la recuperación metalúrgica del sulfuro Cu-As, a medida que las pruebas fueron conducidas a pH mayores al neutral. Esto puede explicarse desde un punto de vista físicoquímico entre las interacciones de las partículas con los reactivos.

Si bien, la prueba P3 (25 mg/l de colector y 20 mg/l de espumante) y P6 (30 mg/l de colector y 30 mg/l de espumante) fueron las mejores del sistema, al utilizar en esta última prueba una mayor concentración de espumante, observándose burbujas de mayor tamaño al caso más favorable, algunas de ellas cargadas con mineral, no lograron alcanzar la superficie de la columna de microflotación, debido aparentemente por las condiciones hidrodinámicas que hicieron perder la estabilidad en la burbuja, no llegando a transportar dentro de lo que se esperaba al mineral a las zonas de recolección.

Otro indicador metalúrgico evaluado fue la ley del elemento en cuestión, As, en los concentrados y/o colas obtenidos, lo cual se es analizado en la Figura 4.6 (ley de arsénico en el concentrado) y en la Figura 4.7 (ley de arsénico en el material de descarte) en función del pH y de la relación de concentraciones de colector y espumante utilizados para la totalidad de las pruebas.

Es importante precisar que, en todos los casos, la ley de As de los minerales obtenidos fue mayor al del concentrado original, resultado esperable por ser una operación de concentración.

En la Figura 4.6, se puede observar la tendencia en la recuperación de enargita según las relaciones de reactivos de flotación y pH medidos. Bajo una simple apreciación general, la enargita se comporta según lo esperado para un sulfuro de cobre, es decir, a pH más alcalinos fue esperable una mayor concentración del sulfosal en el concentrado. Sin embargo, este comportamiento fue fuertemente incidido por las relaciones de reactivo.

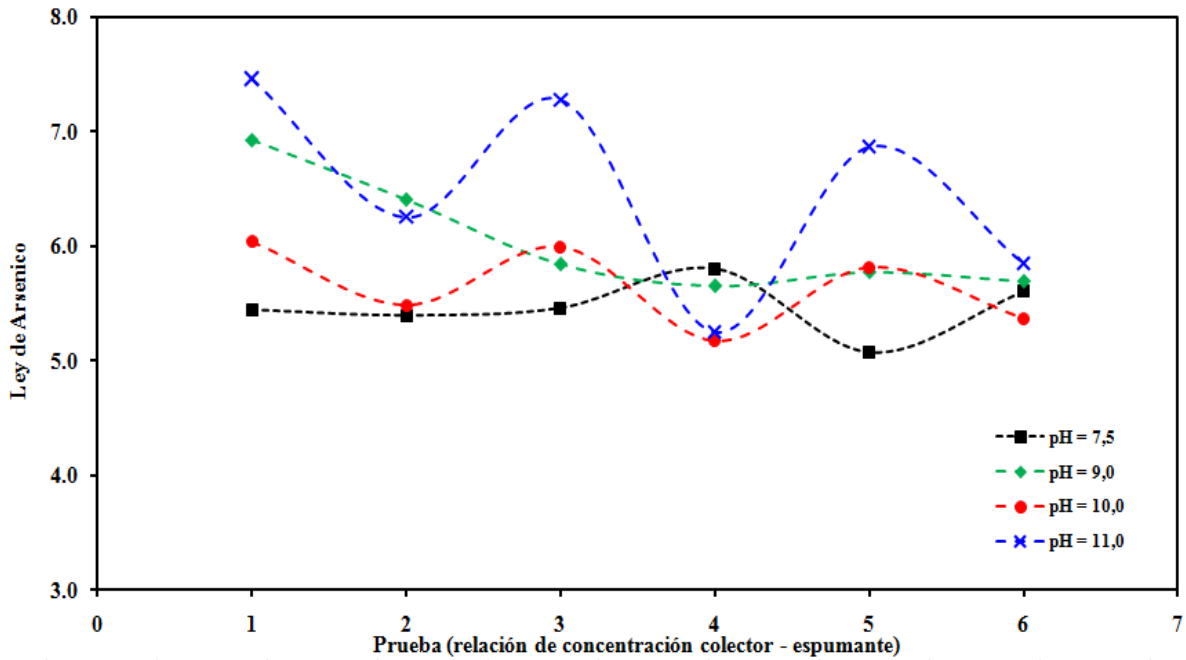


Figura 4.6. Efecto del pH y de la relación de colector y espumante utilizados en las pruebas de flotación sobre la ley de As del concentrado (elaboración propia)

La ley de arsénico de los concentrados varió en un intervalo muy acotado, entre 5% y 8%, aproximadamente. Para una misma condición de pH, no se observan variaciones importantes en la ley de los concentrados sin importar la relación colector-espumante utilizada. Otro aspecto notable es que, en general, las leyes de los concentrados son superiores a los del material de descarte.

Esto no implica que la enargita se transfirió preferentemente hacia el concentrado pues los resultados de recuperación metalúrgica demuestran lo contrario, se transfirió más enargita hacia las colas, pero, en estas últimas se encuentra acompañada prácticamente de toda la ganga.

Al igual que en la figura anterior, pero en el producto cola o de relave, en la Figura 4.7, se presenta la concentración de arsénico medido en las pruebas de microflotación. En general, la presencia de arsénico se mantuvo por debajo de aproximadamente la línea del 5%, menor

que en el concentrado o material original, sin embargo, se observaron excepciones que dependieron intrínsecamente de la influencia del pH.

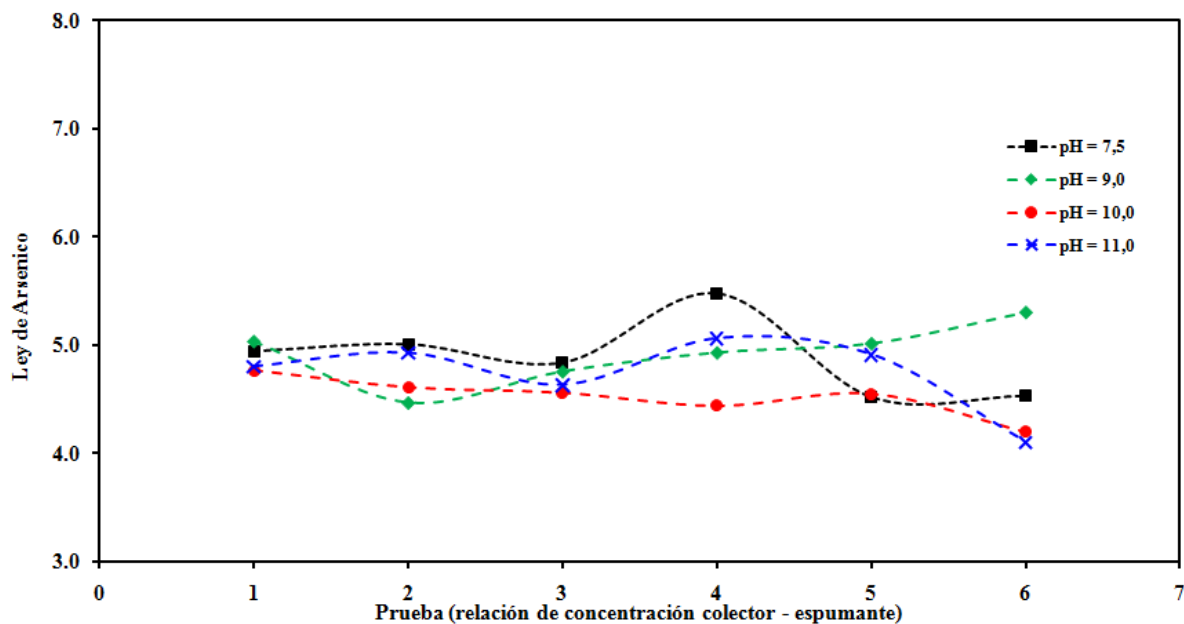


Figura 4.7. Efecto del pH y de la relación de colector y espumante utilizados en las pruebas de flotación sobre la ley de As en el material de descarte (elaboración propia).

4.3.2. Efecto del pretratamiento del concentrado exponiéndolo a condiciones ácidas previo a las pruebas de microflotación

Recordando que el propósito de estas pruebas fue someter al material a condiciones ácidas en la forma de un pretratamiento para remover la presencia de especies oxidadas sobre la superficie de las partículas de enargita. Luego de este preacondicionamiento, el pH de la pulpa se ajustó a 7,5 para posteriormente ser flotado.

Al medir el oxígeno disuelto directo en la pulpa al término del acondicionamiento se observó una reducción del mismo cuando fue comparado con las mediciones sin la participación a pH ácido. Esto indicó que disminuyó la concentración de oxígeno en la solución, sin embargo, tuvo un efecto negativo sobre la recuperación de la enargita.

La presencia entre 0,04 y 0,05 mg/l de O₂ disuelto fue establecida como un factor de concentración importante para promover las condiciones óxido-reducción del colector, la formación de especies hidrófobas como azufre elemental o polisulfuros y así favorecer la flotabilidad del sulfosal de Cu.

Con niveles de bajo oxígeno, fue muy posible la formación de dos capas oxidadas sobre la superficie de la enargita, una delgada capa de cobre, hidróxido, óxido de As o sulfitos y otra compuesta principalmente de sulfuros deficientes en metales, condiciones reportadas por (Fullston et al. 1999).

Una cantidad de oxígeno mínimo medido se registró entre los 0,01 y 0,02 mg/l para el caso donde la pulpa fue preacondicionada. Este fenómeno pudo haber promovido un desfavorecimiento de la recuperación del sulfosal y por ende en las reacciones electroquímicas involucradas. Con base en estos resultados, las pruebas sin esta condición permitieron descartar para los restantes valores de pH.

En la Figura 4.8 se presenta un gráfico de comparación de pruebas realizadas bajo el mismo pH igual a 7,5 pero con métodos de preacondicionamiento diferentes. Al considerar el factor oxidación de las partículas, el factor recuperación de la calcopirita como de la enargita fueron afectadas durante el procedimiento a pH ácido, ya que, al ser comparadas las mismas pruebas, pero variando esta condición experimental, los valores recuperados para ambos sulfuros fue considerablemente inferior respecto de las pruebas conducidas bajo condiciones normales.

Otro efecto observable en la Figura 4.8 es la similitud en el comportamiento en términos de recuperación entre la calcopirita y la enargita. Si bien, la teoría presenta a ambos sulfuros con características fisicoquímicas similares a nivel de superficie, las condiciones del pH no representaron un factor determinante sobre el proceso de flotación, ya que de acuerdo a los resultados, ambos sulfuros tendieron a formar en menor medida especies hidrófobas durante el proceso.

Para el caso de que su separación sea requerida, el uso de otras estrategias tales como el uso de un reactivo depresor o mediante el ajuste estrictamente controlado del potencial redox en el cual se sustentan las reacciones electroquímicas mejoraría la selectividad en términos de recuperación entre estos dos sulfuros de cobre.

La Figura 4.8 muestra que, las pruebas realizadas sin llevar a cabo un método previo de modificación de las características superficiales, se recuperó enargita por sobre los niveles de concentración de calcopirita manteniéndose las pruebas P3 y P6 como las que entregaron los mayores valores de recuperación.

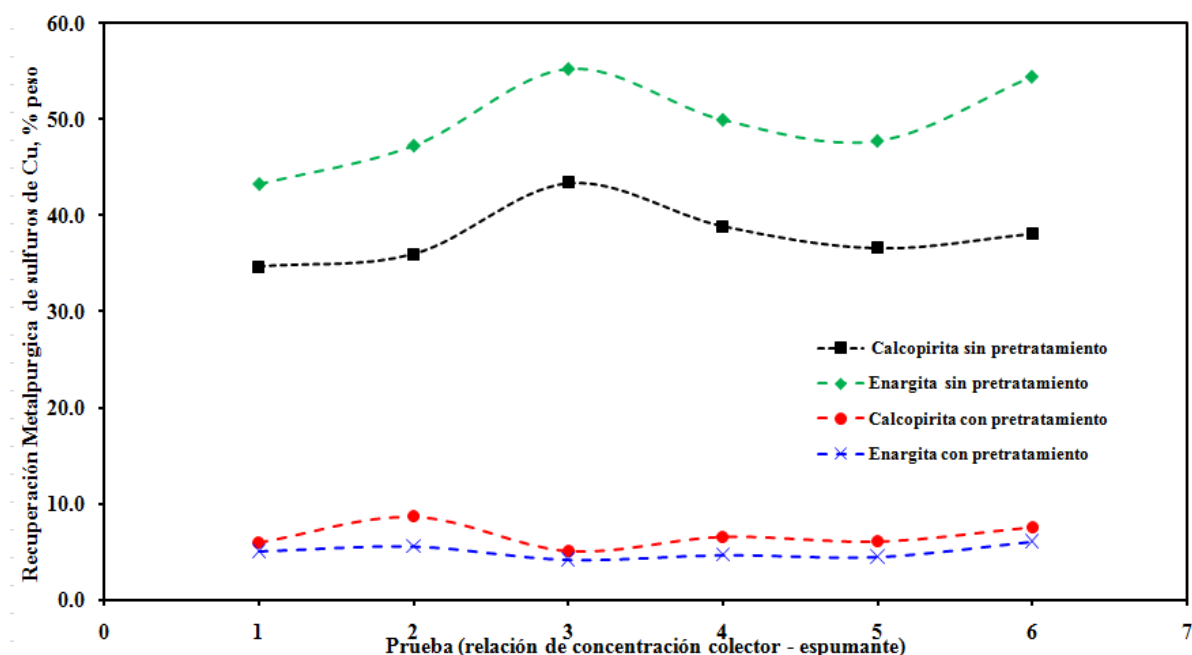


Figura 4.8. Efecto de la operación de pretratamiento sobre los valores de recuperación metalúrgica de calcopirita y enargita en el concentrado (elaboración propia).

Con la acción ácida durante el tratamiento de la pulpa seguida del ajuste de pH a las condiciones de la prueba, se concluye que el método perjudica la recuperación de los valores obtenidos modificando la cinética de la superficie de las partículas sulfuradas. Estas respuestas repercutieron en los valores obtenidos de los elementos en estudio, tanto de la ley de cobre como del arsénico.

De esta forma, el tiempo que fue expuesta la pulpa a pH ácido promovió la generación de especies disueltas que pudieron interactuar con el colector durante la etapa de acondicionamiento, así como la formación de un ambiente que propició la generación de especies hidrofílicas.

Para la enargita, el mínimo rendimiento fue alcanzado en 4,5% de recuperación metalúrgica, mientras que el rendimiento global de ambos sulfuros no superó el 10% de recuperación para el caso más favorable, entendiéndose como una operación no concluyente para la recuperación y obtención del sulfosal CuAs.

Otro efecto interesante se identificó al analizar las curvas de recuperación, pues la calcopirita respondió de mejor manera a la condición ácida mostrando una mejor recuperación en relación a la enargita en las pruebas por microflotación. Este comportamiento resultó opuesto a lo analizado en la Figura 4.6 y es posible que los productos de reacción de la calcopirita, como CuS y S que es muy conocido que se formen, fueran los que promovieran la hidrofobicidad del mineral por sobre el sulfosal de cobre.

Debido a la solubilidad de la enargita, cantidades pequeñas de iones tetra-tioarseniato (AsS_4^{3-}) son liberados en solución, por lo que ácidos de tioarsénico y oxo-tioarsénicos podrían ser formados y adsorbidos en su superficie.

A partir de $\text{pH} > 5,5$, de acuerdo a la literatura, se produce adsorción de iones arseniatos, relacionados con la química del arsénico como resultado de sus productos de hidrólisis, por lo que el posible aumento en la electronegatividad pudo deberse al aumento de las concentraciones de aniones adsorbidos (Garrido y Gutiérrez, 2018).

La enargita es una especie atípica, comparada con un sulfuro metálico, esto debido a que termodinámicamente en condiciones ácidas formaría una capa de óxido en superficie, disolviéndose en un medio alcalino, características inversas a los demás sulfuros metálicos pudiendo ser reflejado en su comportamiento por flotación (Méndez, 2009).

4.3.3. Comportamiento de la pirita en el proceso de microflotación con el uso de reactivos modificadores de pH: óxido de calcio (cal) y soda caústica (NaOH)

La acción del óxido de calcio o cal en forma soluble como reactivo modificador de pH ha permitido actuar como depresor de uno de las especies con más presencia en el concentrado, la pirita. Particularmente, la depresión se estimula en condiciones alcalinas de solución, aumentando la hidrofiliidad del sulfuro de hierro a medida que se avanza en pH (valores básicos).

Es por lo anterior, que en la industria del cobre, los procesos de concentración por flotación sean inducidos a tales pH, para minimizar el impacto de la pirita en la recuperación del cobre.

En los experimentos, el efecto de la cal sobre la pirita, entregó una respuesta favorable para el aumento del contenido de Fe en el producto de descarte comparado con el obtenido en el material recuperado, esto es característicamente asociado a la liberación de iones Ca^{2+} que son adsorbidos en la superficie de la pirita realizando un cambio superficial depresivo.

Probablemente, con la generación de los grupos hidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) la inhibición de la adsorción del colector le entregó propiedades hidrofílicas a la pirita (Cardenas-Dias, 2014), es por ello que tal comportamiento se halla observado. La cal así como la soda caústica, fueron utilizados para modificar el pH y probar su comportamiento en la depresión de pirita bajo pruebas de microflotación.

La cal, industrialmente empleada en los procesos de concentración de minerales, fue utilizada en todas las pruebas de laboratorio para este estudio, ya que, la soda caústica preparada al 0,1 M a pesar de demostrar ser levemente superior en la disminución de la pirita en el material recuperado a medida que el pH se hacia más alcalino (superior a 9), no marcó una tendencia significativa en comparación con el óxido de calcio, incluso, la respuesta de ambos reactivos demostró ser similar, bajo las mismas condiciones ensayadas, la disociación en el medio acuoso permitió que los mecanismos de acción de ambos

reactivos promoviera la liberación de iones hidroxilo o grupos OH^- que otorgan tanto la alcalinidad en el pH del sistema, como la hidrofiliidad de la pirita.

En la Figura 4.9 se presentan los valores de recuperación metalúrgica de pirita al ser tratada con los modificadores de pH mencionados, a valores de pH de 7,5, 9, 10 y 11.

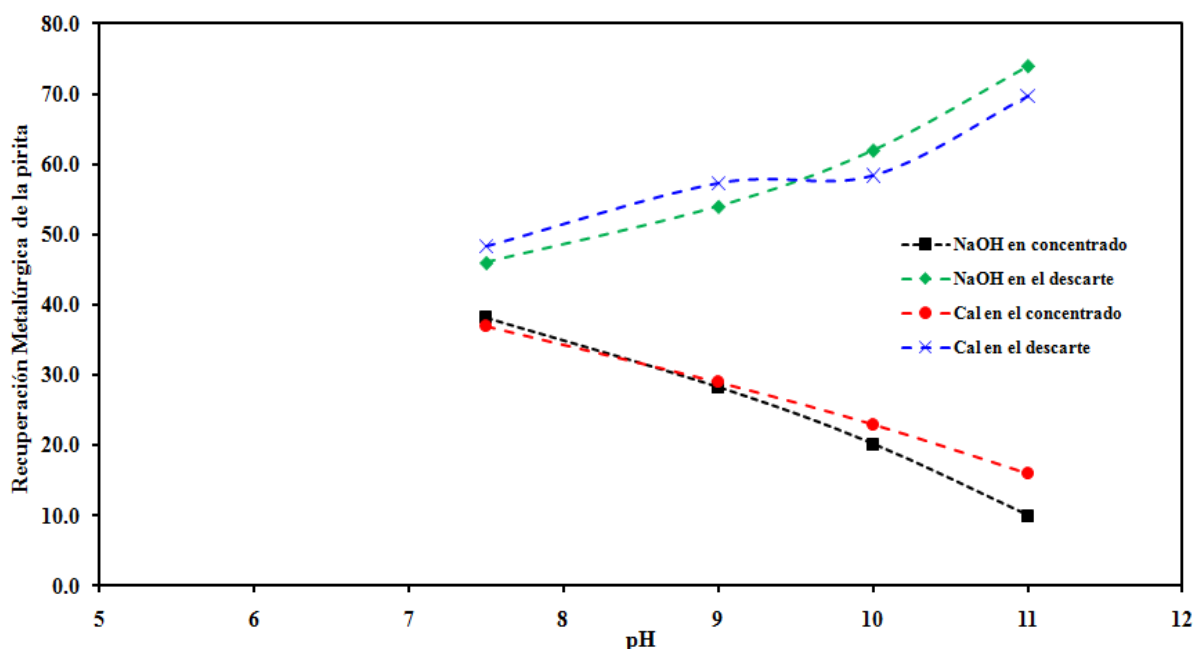


Figura 4.9. Efecto del reactivo modificador de pH en el comportamiento de la pirita por microflotación, en pruebas a 30 mg/l de colector y 30 mg/l de espumante (elaboración propia)

Cuando se compara el comportamiento depresor de pirita entre ambos reactivos en el material concentrado, surge una tendencia interesante cuando las condiciones del medio fueron mayores a $\text{pH} = 9$, por el efecto invertido de depresión de pirita en la curva de la Figura 4.9 por NaOH sobre la depresión por cal. Si bien este comportamiento se fue acentuando a medida que el pH aumentaba, la diferencia de depresión de la pirita no fue tan significativa entre un agente y el otro, cercano al 10%, sin embargo el hidróxido de sodio resultó a pH altos más determinante que la cal.

Dado que, se conoce muy bien que el efecto de los grupos OH^- son adsorbidos sobre la superficie de la pirita, aumentando su afinidad por el agua, al igual, que en el caso de la cal,

el catión divalente del calcio, como hidróxidos u óxidos de calcio se fijan de manera superficial en el sulfuro de hierro, induciendo así su hidrofiliidad.

Si la pirita se oxida superficialmente de forma selectiva, el efecto depresivo de la cal sobre este mineral será más poderoso y eficiente (Sarquís, 2012). La cal en solución acelera el efecto hidrófilo en la superficie de la pirita en comparación a la soda caústica, lo que puede deberse a que particularmente la depresión por cal, se debe más a la naturaleza del reactivo que por efecto del pH. Sin embargo, es posible que por la naturaleza de la cal, actualmente la pirita en los procesos por flotación se resista a ser deprimida.

De un punto de vista económico, la cal es más accesible sin incurrir en grandes costos y para aprovechar el mejor modo de emplearla en el proceso de flotación, debe considerarse algunos factores que intervienen en su eficiencia, como la viscosidad de la pulpa, tamaño de partícula, temperatura del proceso, proporción de agua, impurezas, reología de suspensiones, etc., (Álvarez, 2013) principales factores que afectan a su capacidad técnica como reactivo depresor de hierro.

4.3.4. Efecto del uso del reactivo colector MX-9950 sobre la recuperación de enargita como alternativa al MX-5160

El cambio del tipo de colector (respecto al utilizado hasta ahora), pretendió estudiar el efecto en los resultados de recuperación de enargita al utilizar dos grupos funcionales de colectores modificados, tales como el ditiofosfato (MX-5160) y tionocarbamato (MX-9950).

Si bien las mejores respuestas en términos de recuperación de enargita se establecieron bajo valores de pH levemente alcalinos, estas mismas condiciones fueron replicadas, y el cambio del reactivo colector fue la condición evaluada.

Los efectos de comparación en términos de recuperación de sulfuros con arsénico no han sido investigados específicamente utilizando estos tipos de reactivos colectores en pruebas

de flotación, por lo que las conclusiones se establecieron de acuerdo a un análisis general de acuerdo a ambas familias de colectores.

Se probó el efecto del uso de este nuevo reactivo colector bajo todas las condiciones de pH pero con la relación colector-espumante correspondiente a la prueba P6 de la Tabla 3.6, es decir, 30 mg/l de colector y 30 mg/l de espumante.

Para las pruebas, se consideró que la concentración de espumante no presentaría un factor diferenciador en términos de la recuperación metalúrgica de la enargita, ya que, en principio, las especies flotadas debieron experimentar un cambio en sus características hidrofóbicas por la acción activa o pasiva del colector utilizado.

La Figura 4.10, muestra que el colector con base ditiofosfato, actuó en mejor forma en todo el intervalo de valores de pH estudiado, obteniéndose la mejor eficiencia en términos de recuperación del sulfosal de Cu al ser comparadas con el colector MX-9950, perteneciente a la familia de los tionocarbamatos.

De las investigaciones sobre la eficiencia del tipo de colector utilizado en la flotación de enargita, se ha demostrado que efectivamente los colectores usados con base a tionocarbamato y ditiofosfato permiten observar una buena flotabilidad del mineral (>80%), representando mejores respuestas al ser comparados con xantatos convencionales (Castro et al. 2003).

En este análisis, al comparar los dos reactivos modificados, la enargita flotada no superó el 54% en recuperación, presentando su mejor condición con el colector ditiofosfato diluido.

Las tendencias en la recuperación de enargita para ambas curvas analizadas, mostró que a medida que el pH fue aumentado hacia valores más alcalinos, la enargita se concentró preferentemente en el material de descarte, sin embargo, un comportamiento particular ocurrió a valor de pH igual a 9, donde la enargita mostró la mayor diferencia de recuperación entre ambos reactivos colectores, e igual al 10%. Esto significó que la

tendencia con reactivo ditiofosfato y a pH igual a 9, la enargita fue más propensa a ser deprimida y ser obtenida en la cola.

Analizar el uso de los reactivos resulta complejo, más si se pretenden comparar, cuando su composición varía de un compuesto a otro. La eficiencia tanto de colectores como de espumantes depende de la sensibilidad de las condiciones de flotación de los minerales, la que incide directamente en el rendimiento.

Al utilizar estos reactivos en específico y no ser un enfoque de comparación, los resultados de estos experimentos dependieron en gran medida de la naturaleza del material tratante, en especial de la enargita como de las condiciones que fueron controladas durante el proceso de concentración por flotación.

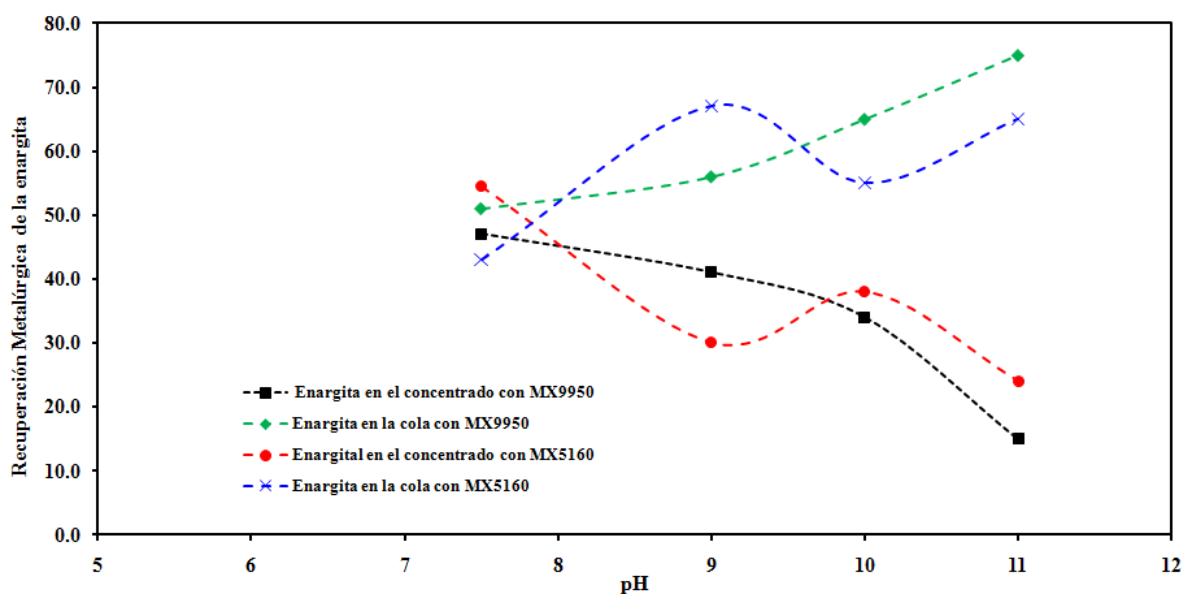


Figura 4.10. Efecto de la recuperación metalúrgica de enargita en función del tipo de colector utilizado en pruebas de microflotación realizadas a distinto pH. Izquierda: concentrado y derecha: material de descarte (elaboración propia).

4.3.5. Efecto del gas ozono en el rendimiento del proceso

El agente oxidante utilizado fue el gas ozono en una etapa preliminar a la etapa de acondicionamiento. De los ensayos a pH ácidos en que era medido el oxígeno disuelto

desde la pulpa antes y después del tratamiento, se observó una disminución del mismo en solución afectando posteriormente a la recuperación de sulfuros.

Cabe recordar que, en la flotación de sulfuros, el oxígeno debe estar presente en la solución en que las especies iónicas formadas puedan llevar a cabo la transferencia de carga en que las partículas se adsorben para alcanzar el nivel de hidrofobicidad (Paredes, 2018).

El consumo de oxígeno se asocia en primera instancia a los mecanismos de interacción galvánica como a la reactividad electroquímica de los sulfuros.

Dado lo anterior, para evaluar la participación del oxígeno, se realizó un procedimiento preoxidativo de la pulpa por medio de la insuflación con gas ozono y así determinar las condiciones que conducirían a una mejor interacción y formación de compuestos hidrófobos entorno a las partículas de enargita.

El ozono al tratarse de uno de los gases más oxidantes, también es altamente inestable, por lo cual el suministro de este gas se realizó en períodos breves de tiempo con una rápida ozonización. El contacto ozono/pulpa se desarrolló en intervalos de 30 s.

Los resultados son mostrados en la Figura 4.11, a partir de la cual, se observa que la recuperación metalúrgica de la enargita disminuyó a medida que el tiempo de exposición de las partículas al medio oxidante era mayor, sin embargo, se encontró un máximo en la recuperación del mineral (Figura 4.11a.) cuando el tiempo de preoxidación con ozono se mantuvo en los 60 s.

La mejor condición fue establecida al minuto, donde la tendencia de la enargita recuperada logró aumentar en el orden del 3 a 4% en comparación al mejor resultado obtenido en las pruebas sin este tipo de preacondicionamiento. A partir del máximo valor observado al minuto de ozonización, la respuesta se volvió desfavorable al punto de que al prolongar pruebas al minuto 10 de insuflación, no se observó la recuperación de las especies del concentrado, donde la acción de los reactivos fue inhibida por completo durante el proceso.

La pérdida de la respuesta hidrófoba de los sulfuros del concentrado fue atribuida a los cambios superficiales de los minerales en atmósferas fuertemente oxidantes, en que ciertos productos de alta probabilidad en formarse como iones de sulfatos o tiosulfatos interfirieran en la hidrofobización (Rao et al., 1992; Hu et al., 2009).

De otra manera, la disminución o pobre respuesta en la recuperación de los sulfuros de cobre en especial de la enargita, sobre los 60s de ozonización, se debió a que si las partículas experimentaron una sobreoxidación, las diferencias de densidades entre las partículas oxidadas y el medio acuoso, dificultó la acción de los reactivos químicos, en la facultad de formar un recubrimiento hidrófobo por el colector, como de la estabilidad de la burbuja en transportar la partícula mineralizada por el espumante y el sistema de aireación.

De un punto de vista físico, como ejemplo a la enargita, de acuerdo a la existencia de cavidades oxidadas en la superficie del mineral y la alta presencia de oxígeno, es altamente probable que se identifiquen áreas de morfología irregular en su superficie causando un cambio en la composición química de la enargita (Velásquez et al. 2001), y así contribuir a su nula flotabilidad.

En los experimentos, el contacto gas/pulpa para la calcopirita promovió que este mineral se mantuviera por debajo de la tendencia de recuperación de la enargita. La máxima separación entre ambos sulfuros fue precisamente cuando la enargita encontró su máximo al minuto de oxidación.

Si bien, los estudios relacionados a que la calcopirita se comporta mayormente a ser oxidada, debido a una mayor velocidad de oxidación en comparación con la enargita, durante el primer período de tiempo definido a los 30 s, la calcopirita tendió a aumentar su recuperación posiblemente por la rapidez en la canalización con el colector, mientras que la enargita puso mayor resistencia a la ozonización debido a una posible formación de compuestos como AsS_4 y As_2S_2 lo que retrasa la oxidación de cobre para formar sitios de

iones de CuO o HCuO_2 hidrofílicos (Castro y Baltierra, 2005) como campos de superficie en presencia de HAsO_4^{-2} y SO_4^{-2} (Kantar, 2002).

En respuesta a la resistencia al oxidarse de la enargita, se encontró una diferencia selectiva con la calcopirita, sin embargo, el fuerte ambiente oxidante tendió a la depresión de los sulfuros de cobre por sobre el minuto de ozonización, acogiendo un posible exceso de capas oxidadas en la superficie de las partículas.

Sobre el límite de tiempo a los 90 s de ozonización (Figura 4.11a), se observó que la calcopirita en zonas de baja recuperación supera parcialmente a la enargita, por lo tanto, en el tiempo máximo donde este experimento alcanzó la oxidación, la enargita tendió a igualar y en casos de superar la concentración de calcopirita deprimida.

En la Figura 4.11 se presenta la recuperación de los sulfuros de cobre como consecuencia del efecto del suministro de gas ozono. Los resultados obtenidos muestran el comportamiento de la calcopirita y enargita en relación a los productos concentrados y colas. Fue posible destacar que la enargita flotada experimentó un cambio favorable al compararla con la calcopirita durante la insuflación. El contenido de las especies de cobre disminuye en el material recuperado a medida que fue mayor la ozonización.

Al modificar la superficie de las partículas de mineral de acuerdo a los tiempos de oxidación, los sulfuros fueron más sensibles al gas concentrándose en las colas, preponderantemente debido a la química de superficie propia de cada sulfuro. El beneficio de la alteración superficial se observó mayormente favorecida en la enargita, pudiendo relacionar de mejor manera la quimiadsorción del colector en su superficie, incluso, considerando solo el rendimiento de la enargita, fue mejor evaluada bajo estas condiciones que en las pruebas exploratorias sin este pretratamiento.

Adicionalmente, el tiempo de insuflación fue determinante para todos los sulfuros tanto de cobre como de hierro presente en el concentrado tratado, ya que una posible sobreoxidación de la superficie de estos minerales todos se comportaron hacia la depresión.

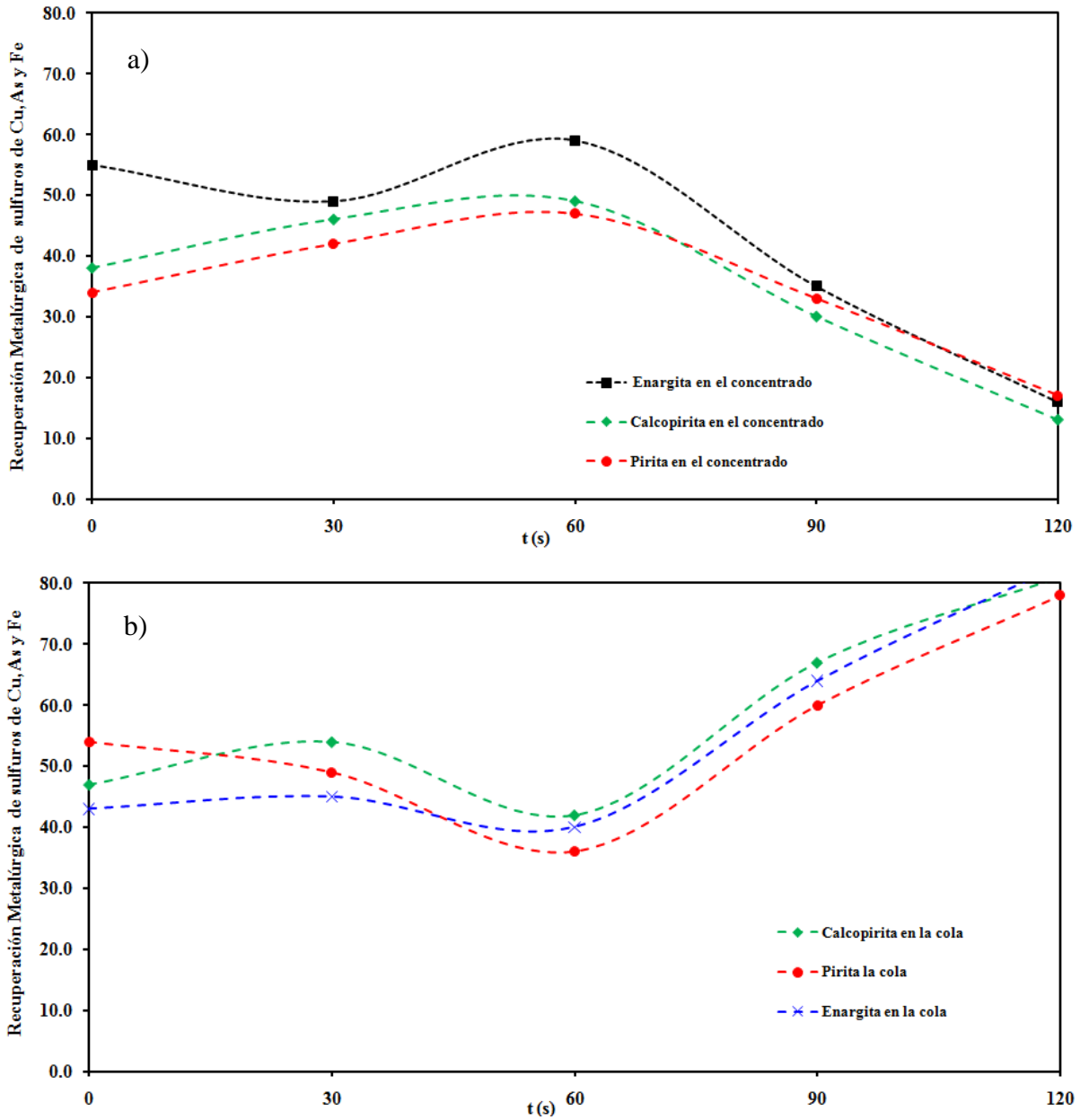


Figura 4.11. Efecto de la recuperación metalúrgica de la enargita, calcopirita y pirita, con respecto al tiempo de ozonización al pre-acondicionar la pulpa con gas oxidante (ozono). a) Sulfuros en el material recuperado, concentrado. b) Sulfuros en el material de descarte, cola (elaboración propia)

Los posibles productos encontrados en superficie de la enargita a condiciones de oxidación y ambientes alcalinos, pudiesen haberse formado los óxidos de cobre y de arsénico, hidróxidos, sulfitos, metales deficientes en azufre o polisulfuros (Fullston et al. 1999), y especies de arsénico principales como el As_4S_4 y As_2S_3 , siendo la proporción de cada uno

de estas especies complejas dependiente del poder de oxidación y el tiempo de exposición de las partículas.

La pirita, también fue evaluada a estas condiciones de oxidación. En general, la dependencia de este mineral, como principal ganga del material estudiado, siguió la tendencia a aumentar su concentración a medida que el ozono permanecía en un mayor tiempo de contacto con la pulpa, quedando concentrado en la cola (al igual los sulfuros de cobre, pero en mayor concentración).

El efecto de tal comportamiento, dependió de las reacciones galvánicas entre sulfuros en solución, y la probable formación de precipitados compuestos de hidróxidos de hierro, pudo haber sido la respuesta hidrofílica esperada que indujera a la depresión de la pirita.

El efecto pirita pudo tener responsabilidad en la depresión de los sulfuros de cobre, debido a que los fenómenos de transferencia de carga, al aceptar electrones provenientes de otros sulfuros como la calcopirita, estos electrones se transfieren al oxígeno del agua formando iones OH^- que interfieren en la flotación como recubrimientos de especies hidrofílicas alrededor de las partículas de Cu (Hu et al. 2009), (Tayebi-Khorami et al. 2017).

En el caso de pirita enargita, las especies disueltas provenientes del sulfuro de hierro comprometen la cinética de flotación del sulfosal y en presencia de pirita y calcopirita se han encontrado una disminución de iones cobre y de azufre, como un aumento de especies de oxígeno, hidróxidos de Fe y sulfatos, dificultando la capacidad de flotación (Owusu et al. 2014).

En análisis de la Figura 4.11b, el efecto en la oxidación superficial de la pirita a lo largo del tiempo de insuflación fue menor en relación al comportamiento de los sulfuros de cobre en cuestión. Es probable que la velocidad de oxidación en las partículas de pirita tendiera a ser más rápida; esto puede explicarse a que la formación de especies hidrofílicas hacia la solución de la pulpa, lograra participar en la intervención del colector con los sulfuros de cobre, afectando su recuperación.

Para los sulfuros de cobre, dado que la calcopirita es más fácil de oxidar que la enargita por su mayor habilidad para transferir cargas, a altos Eh pH se han demostrado diferencias en la flotabilidad (Guo y Yen, 2004). El efecto con la sola insuflación del ozono en las pruebas, ha permitido identificar una leve diferencia en la separación de la calcopirita y la enargita.

La calcopirita al tender a formar más rápido el azufre elemental (elemento hidrófobo) que la enargita, lo anterior se observó en el primer período de tiempo de ozonización en la Figura 4.11a, pues en el caso de la enargita, la existencia de grupos arseniato en superficie se resisten a la oxidación del sulfuro de Cu-As y con ello a la formación de una de sus tres formas hidrofóbicas (S^0 , S_xO_y , S_8) (Chander, 2003).

Asimismo, en condiciones oxidantes, diversos autores (Kelsall et al. 2004 y Kantar, 2002), han establecido que es más factible la flotación de enargita a pH levemente ácidos que alcalinos, debido al favorecimiento de formación del azufre elemental, mejorando la respuesta metalúrgica del mineral.

4.3.6. Efecto del tamaño de partícula sobre la recuperación metalúrgica de enargita

El efecto de la distribución de tamaños de partícula sobre la recuperación de enargita en pruebas por microflotación fue evaluada con el objetivo de identificar una correlación entre las fracciones clasificadas de acuerdo a su tamaño y la recuperación de sulfuros.

Tal como se explicó anteriormente, el concentrado tamizado se dividió en dos fracciones de material, de acuerdo al criterio de partículas finas y gruesas. Las partículas con tamaños comprendidos entre fracciones menores a los 54 μm fueron clasificadas como partículas finas del mineral, en cambio, aquellas que presentaron un tamaño entre 150 μm y 210 μm o más, fueron definidas como partículas gruesas.

El análisis químico de los materiales clasificados, permitió determinar que las partículas finas presentaron una ley de As mayor que las partículas gruesas, indicando que la enargita presentó un alto grado de liberación. Sin embargo, esto no implica que, *a priori*, la recuperación de enargita fuera más eficiente solo por utilizar materiales con tamaño de partícula pequeño, pues por las condiciones hidrodinámicas del sistema de flotación, los materiales finos pueden ser arrastrados por las corrientes de aireación contaminando al concentrado por la presencia de minerales no deseados.

Al trabajar a estas fracciones de tamaño, es alta la probabilidad de que la superficie de las partículas esté lo suficientemente liberadas y expuestas durante el proceso. Para el caso de la enargita y calcopirita esta condición pudo resultar beneficiosa, ya que posiblemente al presentar una mayor superficie de contacto y con las condiciones de operación adecuadas, se pueda haber promovido una buena recuperación.

Esta oportunidad favorable, también involucró a la pirita, facilitando al sulfuro a formar complejos férricos u iones hidróxidos, que de acuerdo al ambiente desarrollado en flotación, especies hidrofílicas hayan generado el cambio superficial necesario para que los sulfuros de cobre comprometan su flotabilidad.

Precisamente lo anterior, pudo haber causado la depresión en la curva de la enargita bajo ambientes alcalinos de pH sobre o igual a 10. La Figura 4.12, muestra el efecto en la recuperación de la enargita al someter al concentrado a pruebas por microflotación, donde se experimentó con intervalos de fracciones de tamaño comprendidos entre los 210 a 150 μm , y desde los 54 a los 44 μm , con la respectiva comparación donde se utilizó tamaños mixtos de partícula.

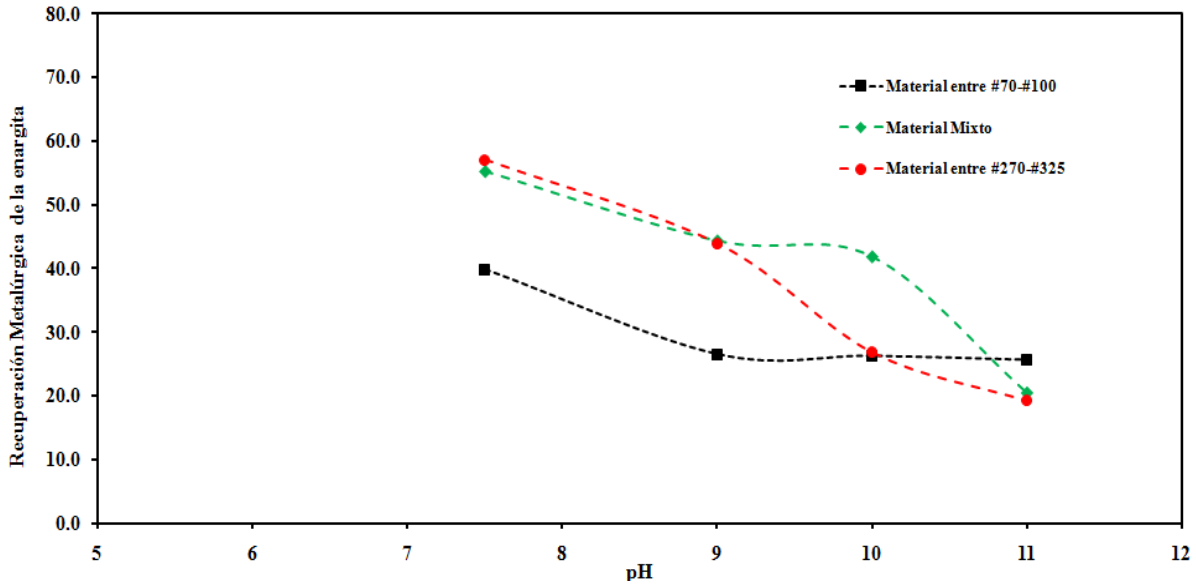


Figura 4.12. Efecto de las fracciones de tamaño de partícula sobre la eficiencia por microflotación en la recuperación de la enargita (elaboración propia).

De las fracciones del concentrado analizadas, se observa que, al utilizar las partículas de tamaño entre los 54 μm y 44 μm , (mallas #270 a #325) se recuperó un mayor porcentaje de enargita en el concentrado comparado con lo obtenido con las partículas denominadas como gruesas, en casi todo el intervalo de valores de pH ensayado, exceptuando los valores que aumentaron la alcalinidad de la solución sobre $\text{pH} = 9$.

En la prueba de microflotación con material mixto, se observó una mejor recuperación a $\text{pH} = 10$ con aproximadamente un 15% sobre la recuperación de enargita con las fracciones estudiadas (54 μm y 44 μm).

Para el caso de partículas con tamaños mayores, entre los 210 y 150 μm (mallas #70 a #100) se lograron valores de recuperación de enargita menores que los logrados con el material compuesto de partículas de menor tamaño. Los valores de recuperación fueron prácticamente constantes en las pruebas realizadas con pH entre 9 y 11, obteniendo en promedio un 30% de recuperación de enargita.

Por sobre el $\text{pH} = 10$, se observó que los tamaños de partículas gruesos mejoraron la relación de recuperación de la enargita con respecto a los tamaños finos y mixtos. Esto

pudo deberse al grado de exposición de la superficie del mineral a los complejos aniónicos en solución y su interacción con la superficie de la enargita.

Las relaciones de recuperación, demuestran que el tamaño de partícula es un aspecto importante a considerar durante el proceso de flotación, ya que a su vez permite una adecuada relación con la distribución de tamaños de burbujas y, sobre todo, por la fuerte influencia del pH utilizado al llevar a cabo pruebas de microflotación para recuperar enargita.

4.4. Flotación masiva

4.4.1. Flotación rougher

Esta segunda etapa consistió en reproducir la mejor condición identificada durante las pruebas de microflotación. Esta prueba masiva tuvo como objetivo, generar un producto tan concentrado de enargita y de calcopirita como fuera posible, de tal manera de proveer de una materia prima, capaz de servir como alimentación para las pruebas posteriores de separación selectiva de enargita calcopirita.

A partir de los ensayos por microflotación, y tal como se analizó previamente, la recuperación de enargita se favoreció bajo las siguientes condiciones: pH 7,5 y relación de concentración de 25 mg/l de colector MX-5160 y 20 mg/l de espumante de base MIBC, con un flujo de gas nitrógeno de 0,09 l/min. Con estas condiciones operacionales, se obtuvo como resultado un valor de recuperación metalúrgica de enargita del 55,3%, siendo este valor, el más alto obtenido durante el programa de pruebas de microflotación (excepto en la condición con gas ozono al minuto, siendo esta condición la mejor de todas las pruebas exploratorias en términos de recuperación de enargita, y por la dificultad de manejar el gas en el equipo EDEMET no se utilizó posteriormente) y bajo estas mismas condiciones, la recuperación de calcopirita fue del 43%, aproximadamente.

De las condiciones determinadas para esta prueba de flotación *rougher* masiva, se llevó a cabo a un pH de 7,45 y un caudal de nitrógeno de 1,5 l/min (este último valor escalado considerando las nuevas dimensiones de la celda). El procedimiento experimental de este apartado es presentado con más detalle en el Anexo E y en las Tablas 4.5 y 4.6, se presentan solamente, los principales datos operacionales que definieron el desarrollo de esta prueba.

Tabla 4.5. Condiciones operacionales de la etapa de acondicionamiento de la pulpa (elaboración propia).

Variables de acondicionamiento	Valor
Concentración de sólidos en peso, %	30
Tiempo, min	8
Velocidad del impulsor, rpm	900
Dosis de colector, mg	16,1
Dosis de espumante, mg	12,9

Tabla 4.6. Condiciones operacionales de la etapa de flotación (elaboración propia).

Variables de flotación	Valor
Tiempo, min	11
Velocidad del impulsor, rpm	1000
Flujo de gas, l/min	Entre 1 y 2

Estas condiciones operacionales para las pruebas de flotación colectiva permitieron entregar una buena reproducibilidad respecto de la prueba por microflotación, registrándose solo una diferencia del 2% en la recuperación metalúrgica de enargita (primera y segunda etapa) lo cual pudo haber incidido la naturaleza de cada prueba y/o a la manipulación de las variables. De igual manera, con base en los datos analizados y los valores obtenidos, se determinó una reproducción aceptable de las pruebas de microflotación en términos de la recuperación de enargita en los dos productos obtenidos, tal como se observa en la Figura 4.13.

El contenido de enargita en los distintos materiales asociados a esta prueba, se presentan en la Tabla 4.7 valores que fueron obtenidos mediante la técnica FRX.

Tabla 4.7. Contenido de enargita en la alimentación, concentrado y cola asociados a la prueba de flotación colectiva masiva (elaboración propia).

Masa total de alimentación, g	642,8
Contenido de enargita, %	27,1
Masa de concentrado, g	303,4
Contenido de enargita, %	30,7
Masa de colas, g	337,6
Contenido de enargita, %	24,1

A continuación, se presenta una comparación entre la recuperación metalúrgica de enargita en el concentrado y las colas registrada en las pruebas de microflotación y flotación masiva.

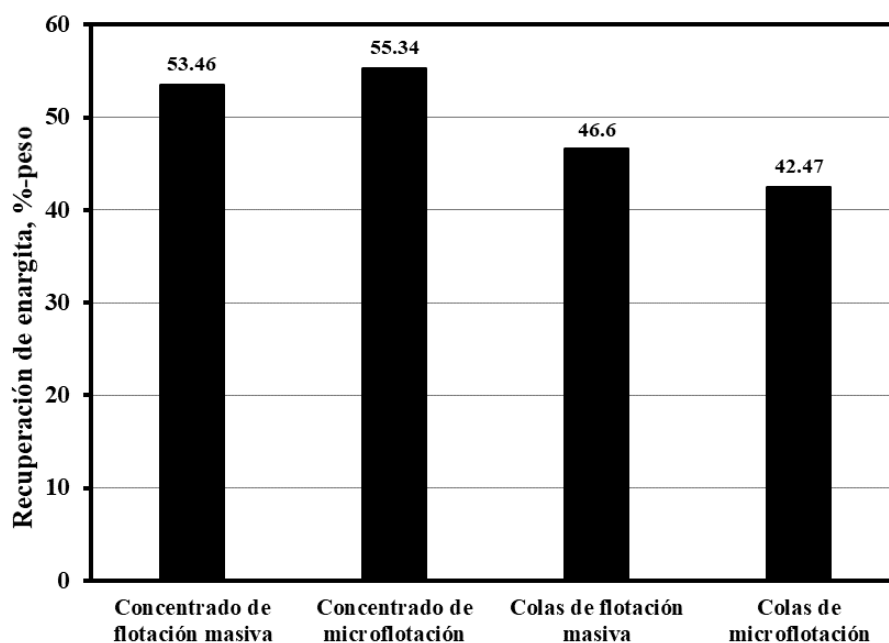


Figura 4.13. Prueba por flotación, recuperación de valores de enargita en el concentrado (C) y cola (T) (elaboración propia)

4.4.2. Prueba de flotación para la separación selectiva de enargita

Estas pruebas fueron diseñadas para efectuar la separación selectiva de calcopirita de la enargita por microflotación. A pesar de que cada mineral, siguió un comportamiento determinado por las condiciones de pH de la pulpa, esta condición no condujo a la separación selectiva entre ambos sulfuros, e incluso, el pH solo permitió identificar que a ciertas condiciones de alcalinidad, la recuperación de calcopirita o de la enargita, fue más o menos favorecida.

Para promover la separación selectiva de los minerales, fue necesario hacer uso de alguna condición operacional que favoreciera y maximizara la concentración de una especie sobre la otra. Por lo anterior, se realizaron pruebas exploratorias con un reactivo y que, de acuerdo a la literatura, presenta fuerte afinidad por el arsénico y sus minerales, sin perjudicar o alterar la presencia de cobre en el material.

El desarrollo experimental fue el seguido en las pruebas exploratorias de microflotación, sin embargo, las leyes de cabeza (material alimentado) de Cu, As y Fe fue el que se obtuvo de la prueba de flotación masiva llevada a cabo en la celda Edemet, bajo las condiciones ya descritas. En la Figura 4.14, se presentan los resultados obtenidos durante la prueba realizada con el reactivo colector AERO 5100 Promoter así como la comparación de estos resultados con los valores de recuperación metalúrgica de enargita obtenidos en la prueba exploratoria (P3) que se llevó a cabo con el colector MX-5160.

Al observar los resultados que se condujeron de acuerdo a las nuevas condiciones de operación por microflotación, al comparar la respuesta experimental, con y sin el efecto de este nuevo reactivo colector, denominado AERO 5100p tionocarbamato, la respuesta metalúrgica en la recuperación de enargita al utilizar este reactivo, demostró ser favorable sin importar el pH estudiado.

Si bien, la tendencia no se comportó diferente a las demás pruebas exploratorias, es decir, las máximas recuperaciones se obtuvieron desde el pH = 7,5 disminuyendo conforme

aumentaba la alcalinidad del proceso, las nuevas condiciones permitieron identificar un incremento en la recuperación de la enargita, alcanzando un límite máximo del 73,5% a pH = 7,5 a diferencia de la recuperación encontrada a este mismo pH casi neutro (55,3% de enargita) desde las pruebas iniciales.

Cabe destacar que, incluso, se obtuvieron valores altos de recuperación de enargita a valores de pH sobre 10 lo cual no fue observado en las pruebas exploratorias de microflotación.

Como el arsénico contenido en el concentrado original estudiado, solo fue representado por la especie mineralógica enargita, y dado a que en las prueba final se obtuvo un 73,5% en recuperación del sulfosal de Cu As. El arsénico recuperado estuvo en un 14% en el concentrado final obtenido, cuyo análisis químico fue trabajado en el programa HSC®. Sin embargo, a pesar de haber concentrado más arsénico que el material original, el incremento en el contenido de cobre también tuvo lugar en un 59%.

Siguiendo con el análisis de la Figura 4.14, sin importar la variación de las condiciones por microflotación, las respuestas metalúrgicas de la enargita frente a pH alcalinos mayores a 10, se han identificado como tendencia a la depresión, encontrando las más bajas recuperaciones a medida que el ambiente es dominado por pH fuertes básicos.

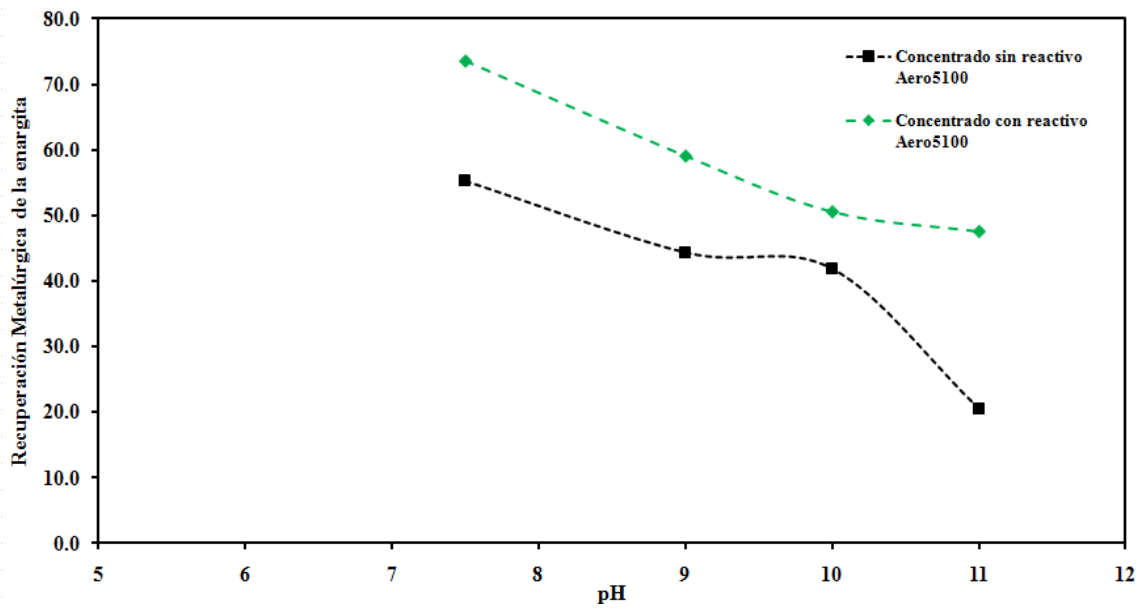


Figura 4.14. Efecto en la recuperación metalúrgica de la enargita al utilizar reactivo tionocarbamato AERO 5100p, al comparar la recuperación de acuerdo a la respuesta metalúrgica de la enargita sin la intervención de este reactivo (elaboración propia).

En la Figura 4.15, se presentan las recuperaciones metalúrgicas de la enargita y calcopirita desde las pruebas con reactivo colector AERO 5100p, reemplazando hasta el entonces utilizado MX-5160 ditiofosfato, en la cual los datos fueron construidos con base en los mejores resultados obtenidos en las pruebas exploratorias de microflotación, del mismo modo donde fueron desarrolladas las pruebas de la figura anterior (Fig. 4.14).

La elección de este reactivo fue sugerido con base en sus cualidades para mejorar el grado de selectividad de la enargita y efectuar de manera adecuada la separación de este sulfuro de cobre-arsénico sobre el resto de los minerales, con especial énfasis sobre la calcopirita.

De lo anterior, en la Figura 4.15, se presenta las tendencias en recuperación tanto de la enargita como de la calcopirita, como efecto al utilizar colector AERO 5100p. De lo observado, el grado de recuperación de calcopirita mejoró en comparación a los valores obtenidos desde las pruebas exploratorias, bajo similares condiciones. Incluso, el mayor grado de selectividad fue encontrado con las condiciones de microflotación se condujeron a $\text{pH} < 10$, donde la brecha entre ambas especies sulfuradas de cobre presentó ser más

significativa, siendo mejor recuperada la enargita por sobre la calcopirita en todo rango de pH estudiado.

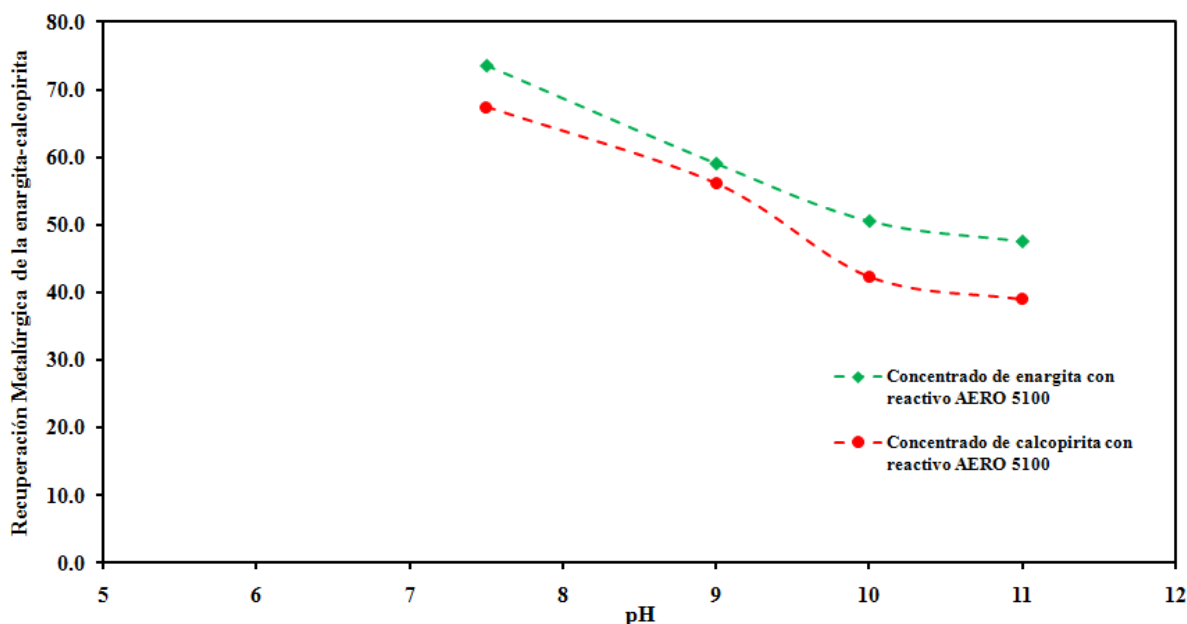


Figura 4.15. Efecto en la recuperación de enargita y calcopirita al utilizar reactivo AERO 5100p durante las pruebas de microflotación selectivas (elaboración propia).

4.4.3. Razón de enriquecimiento

Se presentan los indicadores metalúrgicos, que permiten definir el rendimiento en el proceso de flotación. Ya en secciones anteriores, el principal criterio metalúrgico utilizado fue la recuperación y ley en términos de enargita presentes en los materiales obtenidos desde las pruebas experimentales. Sin embargo, otros indicadores que comúnmente están presentes en las plantas de procesamiento de minerales, para analizar la calidad del proceso, se refiere por tanto a la razón o índice de enriquecimiento e índice de selectividad.

Este indicador es calculado a partir de la relación que existe entre el porcentaje de enargita presente en el concentrado respecto de la misma cantidad en la alimentación. En la Figura 4.16, se muestran los valores de la razón de enriquecimiento de la enargita en el concentrado obtenido a partir de la prueba de selectividad, tomando en cuenta los nuevos

parámetros de alimentación provenientes de la prueba de flotación. Por otro lado, se presenta las razones obtenidas de cada una de las pruebas experimentales colectivas como parámetro evaluable, el pH.

Las razones mayores a la unidad, indican que el concentrado se enriqueció o aumento su contenido de enargita respecto del material alimentado. La tendencia de la curva, muestra que a medida que el pH aumentó, la presencia de enargita en el concentrado fue mayor respecto del contenido del mismo mineral en el material de entrada; sin embargo, las cantidades de enargita recuperadas disminuyeron conforme el pH probado fue más alcalino.

Lo anterior pudiera estar relacionado a que la recuperación y razón de enriquecimiento no son correspondientes y expresan características independientes del material obtenido, por lo que no es recomendable efectuar la operación de concentración de minerales en una sola etapa, si lo que se requiere es obtener valores altos para ambos indicadores. En conclusión, si fuera posible mejorar las recuperaciones en ambientes a pH altos, permitiría entregar concentrados de enargita de alta pureza, es decir, libres de otros minerales.

En la Figura 4.16, se muestra a modo comparativo las razones de enriquecimiento correspondientes a la primera etapa por microflotación, como la razón relacionada a la prueba selectiva, o segunda etapa.

En ambas tendencias, la enargita se va enriqueciendo en el concentrado, esperando que el mayor enriquecimiento se obtenga en las pruebas de selectividad, donde efectivamente esto ocurre, sin embargo, un comportamiento inesperado en la razón de la enargita ocurre a pH = 9, donde aparentemente la enargita tendió a disminuir su concentración, siendo menor la razón en la última etapa de microflotación, que en las pruebas exploratorias.

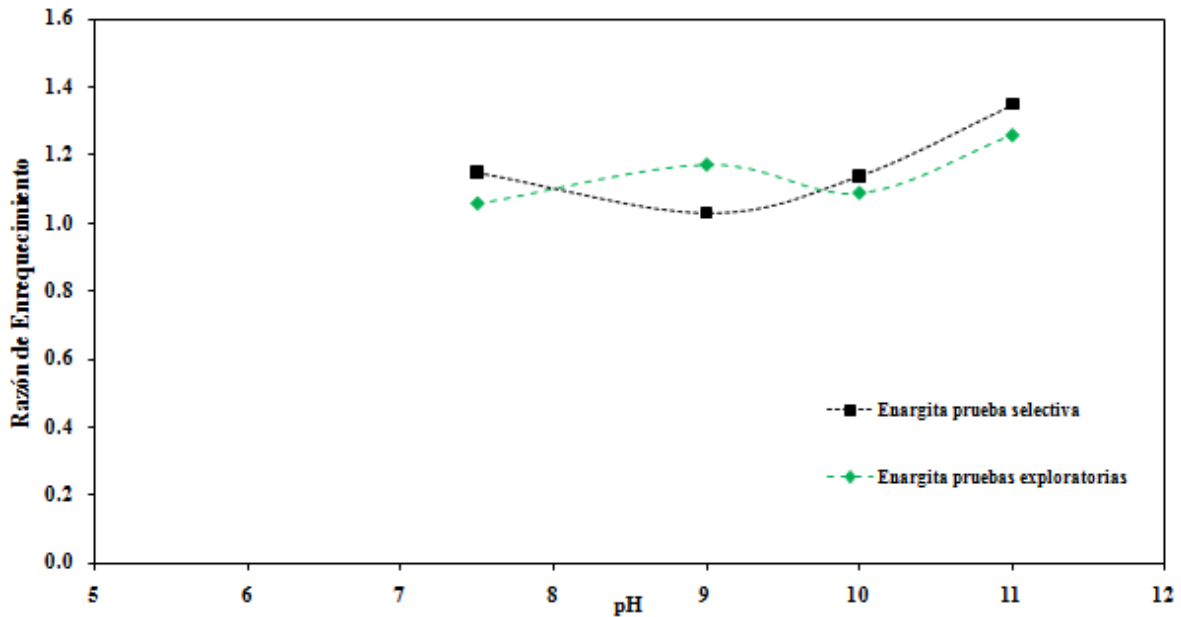


Figura 4.16. Razón de enriquecimiento de la enargita relacionada a las pruebas exploratorias y la prueba de selectividad por microflotación (elaboración propia).

4.4.4 Índice de Selectividad

El índice de selectividad con respecto a la enargita se presenta en la Figura 4.17, y muestra la relación entre las masas y leyes de la enargita presentes en el concentrado y colas respectivamente. Esto con el objetivo de establecer la calidad en la separación de enargita desde los dos productos obtenidos de acuerdo al diseño experimental mostrado en la sección 3.7.

Este indicador establece una relación íntima con respecto a la recuperación de la enargita, pues a medida que el índice de selectividad es mayor, es también mayor la recuperación, en cuyo caso, efectivamente, al observar la tendencia de las pruebas a $\text{pH} = 7,5$, el mayor valor obtenido de selectividad entre la enargita en el concentrado y la enargita en la cola se presenta en la prueba “P3”, prueba en donde se obtiene la mejor recuperación de este sulfosal.

El comportamiento también es observable en todo el intervalo de pH evaluados, en donde, las menores índices se establecen en las zonas donde las condiciones se van tornando fuertemente alcalinas.

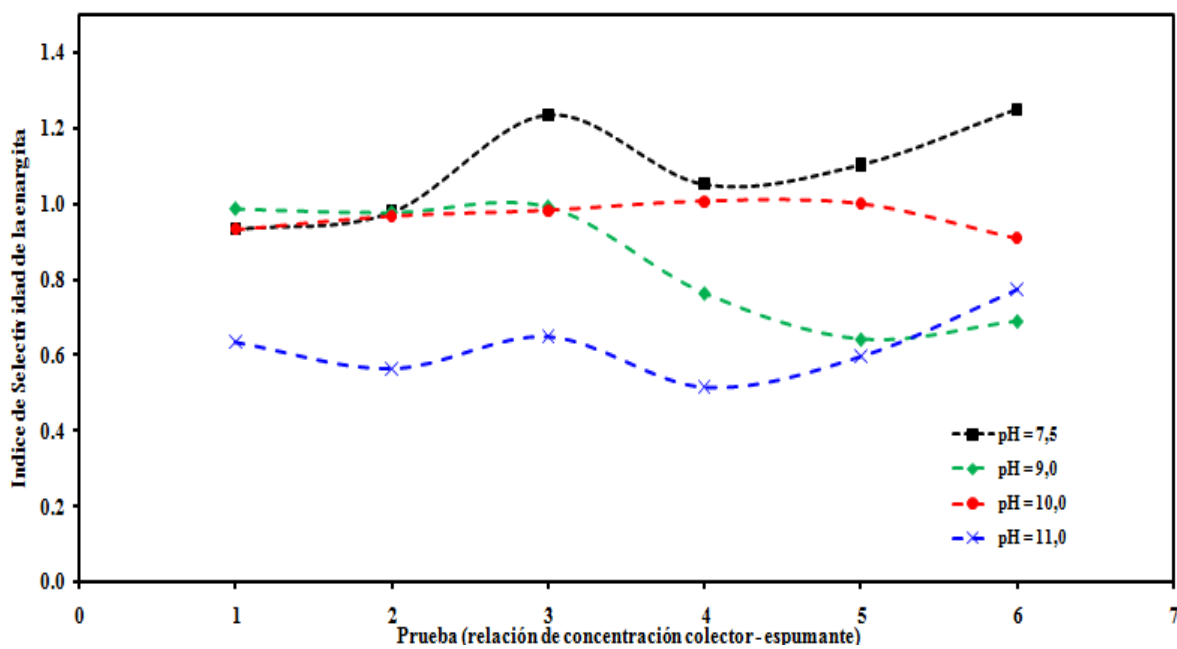


Figura 4.17. Efecto del índice de selectividad en la enargita definida a partir de las pruebas exploratorias (elaboración propia)

En las pruebas de microflotación finales de selectividad, también se evaluó este indicador metalúrgico para comparar la calidad en la separación de enargita y de calcopirita. De la Figura 4.18, se establece el índice de selectividad para ambas especies sulfuradas de cobre, en donde, de acuerdo a esta variable metalúrgica, la obtención del sulfuro Cu-As en el concentrado tendió a ser mejor concentrado de lo que fue la calcopirita en el mismo producto, pues en respuesta a las condiciones de proceso, la enargita pudo concentrarse por sobre la calcopirita.

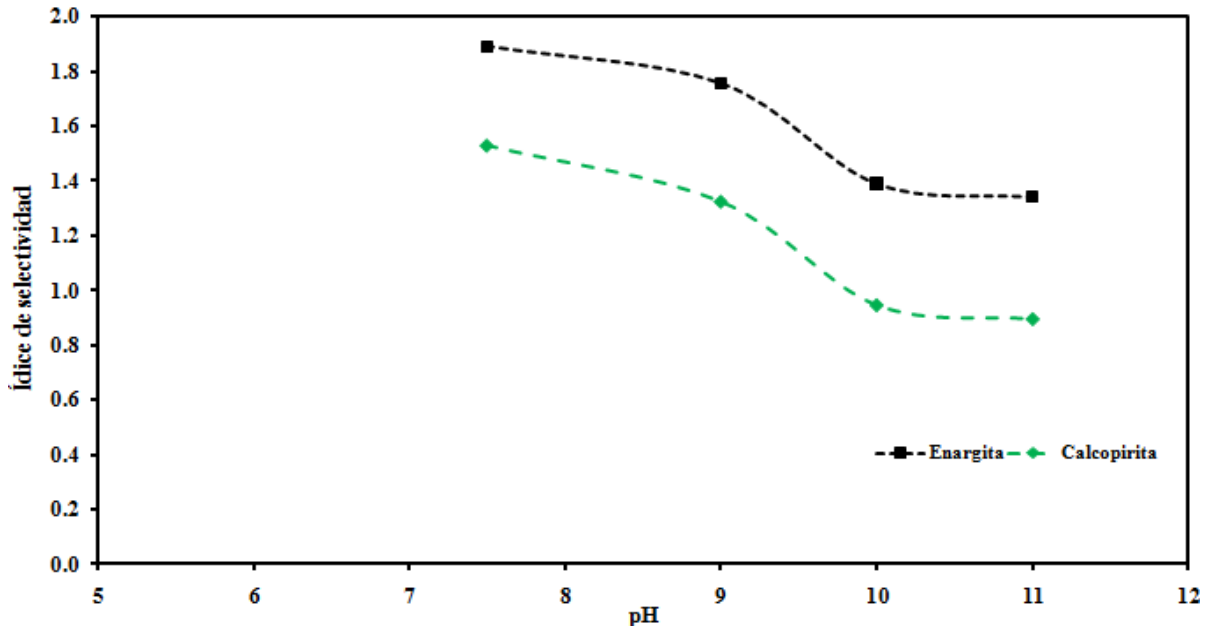


Figura 4.18. Efecto del índice de selectividad en la relación enargita y calcopirita de acuerdo a las pruebas de selectividad metalúrgica (elaboración propia).

En términos de las pruebas experimentales, ha quedado en descubierto que en el proceso de concentración de minerales por flotación, el estudio de especies sulfuradas desde materiales mixtos que involucran una variada presencia de especies mineralógicas provenientes de elementos tales como, el cobre, arsénico, hierro, sílice entre otras, y que especialmente se relacionan con este caso de estudio, es una operación, en cuya búsqueda de selectividad entre sulfuros muy compleja en desarrollar manteniendo solo las variables que aquí se probaron, y en general con las limitaciones experimentales que surgieron durante este proceso, lo que se recomienda ejecutar otras estrategias para que la respuesta experimental permita ser concluyente para formar una metodología en la selectividad de sulfuros de cobre complejos.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

De los ensayos experimentales, las siguientes observaciones se plantean como conclusiones definidas para este estudio:

1. Se realizó un estudio experimental para identificar el efecto del pH, concentración de reactivos químicos, tamaño de partícula y tratamientos preoxidativos sobre la eficiencia de recuperación de enargita y calcopirita contenidas en un concentrado sulfurado de cobre proveniente de la División Ministro Hales, Codelco.
2. La caracterización química del concentrado utilizado indicó que la ley de cobre fue de aproximadamente 32% por FRX, y una ley de As de 5,16% por técnica DRX.
3. El análisis mineralógico del concentrado indicó dos menas principales de Cu; una libre en As, calcopirita y otra portadora en el semimetal, enargita. Las impurezas principales fueron la piritita y cuarzo.
4. La recuperación de enargita en las pruebas por microflotación tendió a un valor máximo dependiendo de las condiciones operacionales, principalmente del pH.
5. A condiciones levemente alcalinas (pH 7,5) de acuerdo a las pruebas exploratorias, se obtuvo una recuperación de enargita del 55,3% cuyas concentraciones de reactivos se manejaron en 25 mg/L de colector MX 5160 ditiofosfato y 20 mg/L de espumante de base MIBC. La máxima recuperación en la etapa selectiva fue del 73,5% de la enargita alimentada.
6. Las pruebas de microflotación con preacondicionamiento en medio ácido, presentaron un bajo rendimiento en términos de la recuperación de enargita y calcopirita, bajo todas las condiciones probadas. En cambio, en condiciones

oxidantes promovidas por la insuflación con gas ozono, la flotación de las especies de cobre mejoró con base en los valores de recuperación.

7. De las pruebas de microflotación colectiva, se identificó que bajo las condiciones: 25 mg/l de colector y 20 mg/l espumante AeroFroth 70 se obtuvo el máximo de recuperación de enargita. Estas condiciones operacionales básicas permitieron la reproducibilidad por flotación en celda EDEMET, formando un producto concentrado con un contenido en arsénico del 5,89%, 32,9% de cobre y 5,43% de hierro.
8. En las pruebas selectivas, se logró una recuperación de enargita del 73,5% promovida por el uso de un colector selectivo de As. La mejor separación de calcopirita, se logro bajo estas mismas condiciones.
9. Se identificó que el contenido de arsénico en los concentrados obtenidos fue mayor a medida que las condiciones de operación del sistema de flotación fueron más alcalinas.
10. Los resultados de este trabajo, proporcionan información importante para la separación selectiva de menas sulfuradas de cobre arsénico, permitiendo tener un control más estricto de la calidad de los concentrados de cobre en términos de su contenido de especies altamente contaminantes como el arsénico.

5.2. Recomendaciones

1. Utilizar herramientas o técnicas microscópicas para determinar las características de las partículas de mineral por ejemplo el grado de liberación, especies de formación a nivel superficial, morfología, etc.

2. Realizar experimentos con un mayor número de pruebas masivas con el fin de que los resultados representen de manera más adecuada la operación de una planta industrial.
3. Utilizar materiales puros para investigar el efecto del tamaño de partícula sobre la recuperación de menas de cobre arsénico, con el fin de proponer criterios operacionales que mejoren el rendimiento de la etapa de flotación.
4. Estudiar el efecto de operaciones de flotación inversa, temperatura, medios salinos de acondicionamiento de la pulpa, tamaño de burbuja, potenciales de óxido-reducción, entre otras con el fin de promover reacciones galvánicas de manera de optimizar la separación de especies sulfuradas.
5. Realizar un estudio termodinámico y cinético más detallado para explicar de mejor forma el comportamiento del concentrado durante la flotación.

6. REFERENCIAS

- Abarca, J. 2011. Ingeniería Metalúrgica en Flotación de Minerales. Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión. CIP N° 108833.: 47pp. Huacho.
- Arellano, M. 2017. Evaluación del comportamiento metalúrgico de diferentes mezclas de polvos en la planta de tratamiento de polvos de Ecometales Limited. Memoria para optar al Título Ingeniero Civil Metalúrgico. Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica: 125pp., Concepción.
- Barona, F. 2007. Influencia de la distribución de tamaño de burbujas en la recuperación por flotación para minerales de Cobre. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil de Minas. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería de Minas: 219pp., Santiago.
- Bulatovic, S. M. 2007. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: volume 1: flotation of sulfide ores. Elsevier Science.:458pp.
- Brodtkorb, M. y Sabrina, C. 2011. Sulfuros y sulfosales. (en línea):135pp., Santiago. Disponible en <https://docplayer.es/44345651-Clase-ii-sulfuros-y-sulfosales.html>
- Cardenas, R. y Aracena, A. 2014. Estudio para disminuir consumo de cal en planta concentradora de Andina, Codelco. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil en Metalurgia Extractiva. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Escuela de Ingeniería Química: 126pp., Valparaíso, Chile.
- Castro, S. y Honores, S. 2000. Propiedades de superficie en la flotabilidad de la enargita. In: Massacci, P. (Ed.), *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Conference*. Elsevier Science B.V., Rome, Italy.
- Castro, S. Baltierra, L. y Hernández, C. 2003. Redox Conditions In The Selective Flotation of Enargite. *Electrochemical Society Proceedings*. Vol (2003-18): 27-35. Concepción.
- Castro, S. y Baltierra, L. 2005. Estudio de las propiedades superficiales de la enargita como función del pH. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 77(2):104–115pp. Concepción.
- Chander, S. 2003. A brief review of pulp potentials in sulphide flotation. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 72(1–4):141–150. USA.
- Cheng, X. y Iwasaki, I. 1992. Pulp potential and its implications to sulphide flotation. *Minerals Processing Extractive Metallurgic Review*. Vol 11:187-210pp.

- Clark, D. W.; Newell, A. J., Chilman, G. F. y Capps, P. G. 2000. Improving Flotation Recovery of Copper Sulphides by Nitrogen Gas and Sulphidisation Conditioning. *Minerals Engineering*. Vol 13(12):1197–1206. Australia.
- COCHICO (Comisión Chilena del Cobre, Chile). 2018. Proyección de la producción de cobre en Chile 2018 – 2029. Santiago, Chile. 43pp. (Documento de Propiedad Intelectual N° 298.649).
- COCHILCO (Comisión Chilena del Cobre, Chile). 2017. Sulfuros Primarios : Desafíos y Oportunidades. Santiago, Chile. 40pp. (Registro Propiedad Intelectual N° 283.439).
- CODELCO (Corporación Nacional del Cobre, Chile). 2018. Memoria Anual de Recursos y Reservas. Santiago, Chile. 110–116pp.
- Coloma, G. 2013. La Cal : ¡Es Un Reactivo Químico!. *Journal of Chemical Information and Modeling*.:124pp. Chile.
- Concha, J. y E. Wasmund. 2016. Flotación de finos y gruesos aplicada a la recuperación de minerales de cobre. 1–18pp.
- CYTEC. 2010. Mining Chemicals Handbook. 2010th ed. Chile. 297pp.
- EcoMetales. 2018. Escorodita. Chile. Consultado el 06 julio 2019. Disponible en https://www.ecometales.cl/ecometales/site/docs/20191105/20191105175200/escorodita_v7_0_completa_03sept.pdf.
- Ehrlich, H. L. 1964. Bacterial Oxidation of Arsenopyrite And Enargite. *Economic Geology*. Vol 59:1306–1312pp.
- Fan, M. Wyslouzil, H. y Georgia Tech. 2014. Coarse and Fine Particle Flotation. *Canadian Process Technologies Inc*. Vol 1: 2-12pp. Canada.
- Filippou, D. y Pascale S. 2007. Recovery of Metal Values from Copper-Arsenic Minerals and other Related Resoucers. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*. Vol(28-4):247–298pp.
- Fornasiero, D., Fullston, D., Li, C. y Ralston, J. 2001. Separation of Enargite and Tennantite from Non-Arsenic Copper Sulfide Minerals by Selective Oxidation or Dissolution. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 61(2):109–119pp. Australia.
- Fullston, D., Fornasiero, D. y Ralston, J. 1999. Oxidation of Synthetic and Natural Samples of Enargite and Tennantite:1.Dissolution and Zeta Potential Study. *Langmuir*. Vol

- 15(13):4524–4529pp. Australia.
- García, V. 2017. Estudio preliminar de laboratorio para el tratamiento de un concentrado de cobre alto en arsénico mediante tostación sulfatante. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Metalúrgico. Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.: 101pp., Concepción, Chile.
- Gardner, J. R. y Woods, R. 1979. An Electrochemical Investigation of the Natural Flotability of Chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processin*. Vol 6(1):1–16pp. Amsterdam.
- Garrido, F. y Gutiérrez, L. 2018. Estudio de la flotabilidad de enargita en agua destilada, agua de mar e iones modificando pH y potencial electroquímico. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Metalúrgico. Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.:69pp., Concepción, Chile.
- Universidad de Chile. 2010. Gestión de la contaminación atmosférica en procesos mineros y metalúrgicos. Santiago, Chile. 1–15pp.
- Guang-Yi, L.; Hong, Z., Liu-Yin, X., Shuai, W. y Zheng-He, X. 2011. Improving Copper Flotation Recovery from a Refractory Copper Porphyry Ore by Using Ethoxycarbonyl Thiourea as a Collector. *Minerals Engineering*. Vol 24(8):817–824pp.
- Guo, H. y Yen, W. 2004. Selective Flotation of Enargite from Chalcopyrite by Electrochemical Control. *Minerals Engineering*. Vol 18(6):605–612pp.
- Hanco, Cari. 2018. Reemplazo de los colectores convencionales (xantatos) por colectores innovadores en el proceso de flotación de minerales cupríferos. Tesis para optar al Título de Ingeniero Metalurgista. Universidad Nacional de San Agustín, Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica:1–144pp., Arequipa, Perú.
- Havlik, T. y Skrobjan, M. 1990. Acid Leaching of Chalcopyrite in the Presence of Ozone. *Canadian Metallurgical Quarterly*. Vol 29(2):133–39. Canada.
- Heyes, G. y Trahar, W. 1984. The flotation of pyrite and pyrrhotite in the absence of conventional collectors. *Journal of the Electrochemical Society*. 131pp.
- Yuehua, H. Sun, W. y Wang, D. 2009. Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals. Tsinghua University Press.Springer.:317pp.Tsinghua, China.
- Hunt, J. P. y Gustafson, L. 1975. The Porphyry Copper Deposit at El Salvador, Chile. *Society of Economic Geology*. N°5, Vol 70:57pp.

- Jacques, S., Greet, C. y Bastin, D. 2016. Oxidative Weathering of a Copper Sulphide Ore and Its Influence on Pulp Chemistry and Flotation. Science Elsevier. *Minerals Engineering*. Vol 99: 52–59pp.
- Jerez, O. 2015. Cinética de lixiviación a presión de enargita en medio $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$. Tesis para optar al grado de Doctor de Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica: 163pp. Concepción, Chile.
- Kantar, C. 2002. Solution and Flotation Chemistry of Enargite. Science Elsevier. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*. Vol 210(1):23–31pp. USA.
- Kelsall, G. H., Patrick, R. A., Vaughan, D. J., Wincott, P. L. y Hope, G. A. 2004. Electrochemical and Surface Analytical Studies of Enargite in Acid Solution. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol (151-7): 250–256pp. Queensland.
- Knight, E. 1977. A Thermochemical Study of Alunite, Enargite, Luzonite, and Tennantite Deposits. *Economic Geology*. Vol. 72: 1321-1336pp.
- Knight Piésold Consulting. 2009. Declaración de impacto ambiental proyecto modificaciones mina Ministro Hales.” Vicepresidencia Corporativa de Proyectos, Codelco, Chile. 107pp.
- Kracht, W. y Álvarez, M. 2016. Interacción agua/roca y controles fisicoquímicos sobre el procesamiento de minerales en las celdas de flotación: Efecto de iones aluminio, calcio y magnesio. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Mención Metalurgia Extractiva. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería de Minas: 128pp. Santiago, Chile.
- Lattanzi, P., Da Pelo, S., Musu, E., Atzei, D., Elsener, B., Fantauzzi, M. y Rossi, A. 2008. Enargite oxidation: A Review. *Earth-Science Reviews*. Vol 86(1-4):62-88pp.
- Llancaqueo, R. y Cifuentes, G. 2014. Alternativas de tratamiento para los efluentes arsenicales del complejo de tostación DMH, Codelco Chile. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil en Metalúrgica. Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería Metalúrgica: 153pp. Santiago, Chile.
- Long, Graham, Yongjun Peng, y Dee Bradshaw. 2012. A Review of Copper-Arsenic Mineral Removal from Copper Concentrates. *Minerals Engineering*. Vol (36–38):179–186pp.
- Lotter, N. O., Bradshaw, D. J. y Barnes, A. R. 2016. Classification of the Major Copper

- Sulphides into Semiconductor Types and Associated Flotation Characteristics. Science Elsevier. *Minerals Engineering*.:01-08pp. South Africa.
- Magee, M. 2000. Removal of arsenic from copper concentrates. Thesis. University of Queensland, Australia.
- Ma, X. y Bruckard, W. 2009. Rejection of Arsenic Minerals in Sulphide of Flotation: A Literature Review. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 93(2):89–94pp.
- Méndez, E. 2009. Flotación selectiva de enargita desde un concentrado final de sulfuros de cobre de Collahuasi. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería Mención Metalúrgia Extractiva. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería de Minas: 281pp. Santiago, Chile.
- Menacho, 1993 en Filippou *et al.*, 2007. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review : An International Journal Recovery of Metal Values from Copper-Arsenic Minerals and other Related. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*. Vol(28-4):247–298pp.
- Mesh, U. S. y Cell, R. 2012. Mesh to Micron Conversion Chart.
- Nazari, Mohammad, A. Radzinski, R. y Ghahreman, A. 2017. Review of Arsenic Metallurgy: Treatment of Arsenical Minerals and the Immobilization of Arsenic. *Hydrometallurgy*. Vol 174: 258–281pp. Canada.
- Orozco, Y. 2012. Estudio del efecto del tipo y concentración de espumante en la selectividad del proceso de flotación a escala de laboratorio. Memoria para optar al Título de Ingeniera Civil Química. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología: 103pp. Santiago, Chile.
- Ossandón, J. 2018. Efecto de minerales arcillosos contenidos en concentrados de cobre sobre el comportamiento de escorias y el desgaste de refractarios durante la etapa de fusión. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil de Minas. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería de Minas: 225pp. Santiago, Chile.
- Owusu, C; Brito E Abreu, B., Skinner, W., Addai-Mensah, J. y Zanin, M. 2014. The Influence of Pyrite Content on the Flotation of Chalcopyrite/Pyrite Mixtures. Science Elsevier. *Minerals Engineering*. Vol 55:87–95pp. Australia.
- Paredes, A. 2018. Análisis superficial de secciones finas de pirita y potencial Zeta de pirita expuesta a reactivos de flotación en aguas salinas. Tesis para optar al grado de

- Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Química. Universidad de Concepción. Concepción, Chile.
- Parra, V. 2017. Pirometalurgia del Cobre. Universidad de Talca, Chile.
- Payauna, K. y Parra, A. 2000. Mineralogía de la fase sulfurada del yacimiento Radomiro Tomic y su relación con su metalogénesis. Investigaciones Mineras y Geológicas Ltda. Superintendencia de Geología, División Radomiro Tomic. Calama, Chile: 93-95pp.
- Placencia, C. 2018. Volatilización de arsénico desde enargita en presencia de un agente clorurante en ambiente oxidante entre 500° y 700° C. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Metalúrgico. Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Civil Metalúrgica.: 47pp. Concepción, Chile.
- Plackowski, C., Nguyen, A. y Bruckard, W. 2012. A Critical Review of Surface Properties and Selective Flotation of Enargite in Sulphide Systems. *Minerals Engineering*. Vol 30:1–11pp.
- Pósfai, M. y Sundberg, M. 1998. Stacking Disorder and Polytypism in Enargite and Luzonite. *American Mineralogist*. Vol 83(3–4): 365–372pp.
- Quijada, D. y Carhuacusma, C. 2019. Alternativa tecnológica para la reducción de arsénico por flotación de los minerales de cobre en la Compañía Minera Shungar S.A.C. Tesis para optar al Título de Ingeniero Metalurgista y de Materiales. Universidad Nacional Del Centro Del Perú. Facultad de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales.: 96pp. Huancayo, Perú.
- Quintanar, C. 2014. Nuevas químicas y sus aplicaciones. *CYTEC Industries Inc.*:44pp.
- Rao, S. R. y Finch, J. A. 2014. Galvanic Interaction Studies on Sulphide Minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*. Vol 27(4):253–259pp. Great Britain.
- Razmjouee, S., Koleini, S. y Abdollahy, M. 2012. Collectorless Flotation of Chalcocite by Controlling Redox Potential. *Journal of Mining and Environment*. Vol 3(2):99–102pp.
- Riofrío, R. 2016. Estudio tecnológico para la depresión del arsénico en minerales de cobre. Tesis para optar al Título de Ingeniero Metalurgista. Universidad Nacional de Ingeniería del Perú, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica.: 1–142pp. Lima, Perú.
- Riveros, G. y Utigard, A. T. 2000. Disposal of Arsenic in Copper Discharge Slags. Science Elsevier. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 77(1–3):241–252pp.

- Safarzadeh, M. S., Moats, M. S. y Miller, J. D. 2016. An update to recent trends in the processing of enargite concentrates. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.
- Sarquís, P. 2012. Flotación selectiva de sulfuros complejos utilizando reactivos de baja toxicidad. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, Departamento de Explotación y Preospección de Minas.: 212pp. Oviedo, España.
- Senior, G. D. y Trahar, W. J. 1991. The Influence of Metal Hydroxides and Collector on the Flotation of Chalcopyrite. Science Elsevier. *International Journal of Minerals Processing*. Vol 33: 321-341pp.
- Senior, G.D. Guy, P. J. y Bruckard, W. J. 2006. The Selective Flotation of Enargite from Other Copper Minerals a Single Mineral Study in Relation to Beneficiation of the Tampakan Deposit in the Philippines. Science Elsevier. *International Journal Mineral Processing*. Vol 81: 15–26pp. Australia.
- SERNAGEOMIN (Servicio Nacional de Geología y Minería, Chile). 2019. Anuario de la Minería en Chile. Sernageomin, Ministerio de Minería. Vol1:287pp.
- Sillitoe, R. 1985. Enargite-Bearing Massive Sulfide Deposits High in Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*. Vol 78: 348-352pp.
- Smedley, P. L. y Kinniburgh, D. G. 2002. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. Science Elsevier. *Applied Geochemistry*. Vol 17(5):517–568pp.
- Smith, L. K. y Bruckard, W. J. 2007. The Separation of Arsenic from Copper in a Northparkes Copper-Gold Ore Using Controlled-Potential Flotation. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 84(1–4):15–24pp.
- Tayebi-Khorami, M., Manlapig, E., Forbes, E., Edraki, M. y Bradshaw, D. 2017. Selective Flotation of Enargite from Copper Sulphides in Complex Ore Systems. *Minerals Engineering*. Vol 112:1–10pp.
- Tayebi-Khorami, M., Manlapig, E., Forbes, E., Edraki, M. y Bradshaw, D. 2018. Effect of Surface Oxidation on the Flotation Response of Enargite in a Complex Ore System. *Minerals Engineering*. Vol 119: 149–155pp.
- Torres, I. 2015. Propuesta para el control de impurezas de ánodos en refinación a fuego División el Salvador. Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil Químico. Pontificia

- Universidad Católica de Valparaíso, Escuela de Ingeniería Química: 114pp. Valparaíso, Chile.
- Torres, V. 2006. Estabilización de arsénico en las escorias de Cobre. Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil de Minas. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería de Minas: 79pp. Santiago, Chile.
- Townley, B. 2001. Metalogénesis : Hidrotermalismo y Modelos de Yacimientos. Geología Económica. Departamento de Geología Universidad de Chile.: 89pp.
- Trahar, W. J. 1981. A Rational Interpretation of the Role of Particle Size in Flotation. Science Elsevier. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 8(4):289–327pp.
- Twidwell, L. G. y Mehta, M. 1985. Disposal of Arsenic Bearing Copper Smelter Flue Dust. *Nuclear and Chemical Waste Management*. Vol 5(4):297–303pp.
- Twidwell, L. G. y McCloskey, J. W. 2011. Removing Arsenic from Aqueous Solution and Long-Term Product Storage. *Processing for Minor Elements Recovery*.
- Twidwell, L. G. 2018. Treatment of Arsenic-Bearing Minerals and Fixation of Recovered Arsenic Products: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook (2019)*: 36pp.
- Valenzuela. 2000. Arsenic Management in the Metallurgical Industry. Tesis para optar al grado de Magíster. Universidad de Laval, Departamento de Minas y Metalúrgia.: 209pp. Quebec, Canadá.
- Velásquez, P; Leinen, D., Pascual, J., Ramos-Barrado, R., Cordova, R., Gómez, H. y Schrebler, R. 2001. XPS, SEM, EDX and EIS Study of an Electrochemically Modified Electrode Surface of Natural Chalcocite (Cu_2S). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol 510(1–2):20–28pp.
- Menacho, J. M., Vera, M. A., Cisneros, A. M. y Valenzuela, R. A. 2000. Aspectos electroquímicos de la flotación de enargita. Centro de Investigación Minera y Metalúrgica, CIMM. Santiago, Chile.
- Wang, Q., Guo, X., Tian, Q., Chen, M. y Zhao, B. 2017. Reaction Mechanism and Distribution Behavior of Arsenic in the Bottom Blown Copper Smelting Process. *Metals* 7(8): 12pp.
- Woods, R. 2003. Electrochemical Potential Controlling Flotation. *International Journal of Mineral Processing*. Vol 72(1–4):151–162pp.

- Woods, R. 2010. Aspectos electroquímicos en la flotación de minerales sulfurados. In: Greet, C. J. (ed.) *Flotation plant optimization: a metallurgical guide to identifying and solving problems in flotation plants*.
- Zerené, N. 2019. Estudio de estabilización de arsénico del botadero Montecristo a la forma de Escorodita. Memoria para optar al Título de Ingeniero Metalurgico. Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica.: 55pp. Concepción, Chile.
- Zúñiga, V. 2012. Ocurrencia y distribución de molibdenita, esfalerita y galena en el sistema pórfido cuprífero del yacimiento Mina Ministro Hales. Memoria para optar al Título de Geóloga. Universidad de Chile, Departamento de Geología: 143pp. Santiago, Chile.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO A. Análisis granulométrico del concentrado original de Cu-As

Tabla 7.1 Análisis granulométrico del concentrado de Cu (elaboración propia)

Malla	Abertura, µm	Peso, g	Retenido, %	Retenido Ac, %	Pasante Ac, %
40	425	129	7	7	93
50	300	23,9	1,3	8,3	91,7
70	212	15,8	0,9	9,2	90,8
100	149	69,5	3,8	12,9	87,1
200	74	301,8	16,4	29,3	70,7
270	53	323,3	17,6	46,9	53,1
+270	-53	977,1	53,1	100	0
Total		1840,4			

**(+) Mayor;(-)Menor*

Se determinó por interpolación de la curva semi-logarítmica (Figura 4.1) el diámetro efectivo de partícula en relación a un determinado porcentaje que pasa (%pasante). En ello se correlaciono, los diámetros D50, D30 y D10 de los valores de la curva estimada y así poder por medio de una formulación empírica, conocer el diámetro que relaciona al 50% del material pasante del tamizaje realizado, así como el 30 y 10% respectivamente. Si bien esta formulación fue realizada por Bardet en 1997 para los estudios de suelos, en este trabajo fue utilizado como un método de tendencia en la interpolación de datos experimentales con fines metalúrgicos. De esta manera, se concluyo que los diámetros de partícula presentan una granulometría mínima de aproximadamente 40 micrones.

Método experimental de Bardet (1997)

$$\log(D_x) = \log(d_i) + \frac{\log(d_{i+1}) - \log(d_i)}{p_{i+1} - p_i} (x - p_i)$$

X es el porcentaje que pasa asociado al diámetro de partícula (x=10, 30 y 60), debiéndose cumplir que $p_i \leq x \leq p_{i+1}$ d_i y d_{i+1} son los diámetros correspondientes a los % que pasan p_i y p_{i+1} respectivamente

Al despejar el argumento del logaritmo, se tiene que:

$$D_{50} = d_i \left(\frac{d_{i+1}}{d_i} \right)^{(50-p_i)/(p_{i+1}-p_i)}$$

$$D_{30} = d_i \left(\frac{d_{i+1}}{d_i} \right)^{(30-p_i)/(p_{i+1}-p_i)}$$

$$D_{10} = d_i \left(\frac{d_{i+1}}{d_i} \right)^{(10-p_i)/(p_{i+1}-p_i)}$$

% pasante	tamaño micrones
□50	49.98
□30	46.89
□10	42.18

7.2. ANEXO B. Densidad por picnometría de muestras de concentrado

Calculo de densidad según ecuación establecida en el trabajo de (Méndez, 2009)

$$\delta_m = \frac{\delta_1(P2 - P1)}{(P4 - P2) - (P1 + P3)}$$

Donde:

δ_m = Densidad del mineral

δ_1 = Densidad del agua, $0.9991 \frac{g}{cm^3}$

P1 = Peso del picnómetro vacío

P2 = Peso del picnómetro con mineral

P3 = Peso del picnómetro con mineral y agua

P4 = Peso del picnómetro con agua

Se utilizaron tres picnómetros de diferente masa. El procedimiento se detalla a continuación:

- 1- Se peso el picnómetro vacío con su tapa (P1)
- 2- Se introdujo en el picnómetro las partículas de mineral (aproximadamente 1/3 del volumen del recipiente), se colocó la tapa pesándose en su conjunto (P2)
- 3- Se llenó parcialmente el picnómetro con agua destilada, donde fue calentado un poco para sacar las burbujas de aire en su interior. Se dejó enfriar, secado exteriormente y pesado. (P3)
- 4- Se retiró del picnómetro la muestra de mineral, dejándolo vacío para luego ser nuevamente llenado con agua destilada. Se pesó registrando P4

Tabla 7.2 Registro de pesos a diferentes condiciones de picnómetro (elaboración propia)

Ensayos	P1, g	P2, g	P3, g	P4, g
1	33,4	46	92,3	83,1
2	30,8	43,5	88,2	79,1
3	25,1	33	55,5	49,9

7.3. ANEXO C. Memoria de cálculo para soluciones genéricas de reactivos químicos.

Dada la siguiente expresión:

$$C1 * V1 = C2 * V2$$

Donde:

C1= Corresponde a la variable a determinar.

V1= Volumen de una pipeta graduada.

C2= Concentración de reactivo.

V2= Volumen de la celda.

La solución genérica o madre fue determinada en un matraz de 100ml para el suministro de reactivo colector como para la dosificación de espumante, HCL y Cal (se utilizó al 12%).

Tabla 7.3 Detalle de conversión de valores teóricos en soluciones genéricas de 100 ml (elaboración propia)

	Dosis en 100 ml		
	20	25	30
Colector (mg/l)	0,0572	0,0715	0,0858
Espumante (mg/l)	0,0572	-	0,0858

Solución de ácido clorhídrico al 15%, 0,4 ml

7.4. ANEXO D. Reporte de las condiciones experimentales para pruebas por microflotación y detalle del procedimiento para el cálculo de recuperación metalúrgica.

Sea la expresión:

$$Rm = 100 \frac{G_S^C}{G_S^A} \frac{l_C}{l_A} = 100 \frac{(l_A - l_T) l_C}{(l_C - l_T) l_A}$$

Donde:

G_S^C = Masa de la enargita en el concentrado

G_S^A = Masa de la enargita en la alimentación

l_A = Ley de la enargita en la alimentación

l_T = Ley de la enargita en la cola

l_C = Ley de la enargita en el concentrado

- Se obtienen el peso de los productos recuperados del proceso de flotación de acuerdo a cada uno de los pH manejados.
- Se realiza a la muestra obtenida una caracterización química de rayos X en términos de sus elementos principales: Cu, Fe, S y As
- Del análisis químico se contrasta al elemento As en términos del porcentaje de la especie enargita mediante el software HSC
- Se determina la cantidad de enargita en función de su peso con respecto al material recuperado analizado.
- Con los datos de ley de cabeza, se determina la cantidad de la especie mineralógica contenida en la alimentación.
- Se calcula la recuperación metalúrgica de la especie de interés.

Tabla 7.4 Catastro de datos experimentales por técnica FRX y recuperación metalúrgica de la enargita, por pruebas de microflotación (elaboración propia)

Cantidad, g	pH 7,5	ley de As en el concentrado, %	ley de As en la cola, %	RM enargita en el concentrado, %
0,997	p1	5,45	4,95	43,2
1,000	p2	5,40	5,01	47,3
0,999	p3	5,46	4,84	55,3
0,998	p4	5,81	5,48	49,9
1,0003	p5	5,07	4,52	47,8
0,999	p6	5,61	4,54	54,5
Cantidad, g	pH 9	ley de As en el concentrado, %	ley de As en la cola, %	RM enargita en el concentrado, %
0,998	p1	6,93	5,04	41,1
0,999	p2	6,41	4,47	39,5
1,000	p3	5,85	4,76	44,4
0,999	p4	5,66	4,93	33,7
0,999	p5	5,78	5,02	26,3
0,998	p6	5,70	5,31	29,9
Cantidad, g	pH 10	ley de As en el concentrado, %	ley de As en la cola, %	RM enargita en el concentrado, %
0,999	p1	6,04	4,77	41,0
0,998	p2	5,49	4,61	42,2
0,999	p3	6,00	4,56	41,9
0,998	p4	5,17	4,44	42,3
0,999	p5	5,82	4,55	42,8
0,998	p6	5,37	4,2	38,0
Cantidad	pH 11	ley de As en el concentrado, %	ley de As en la cola, %	RM enargita en el concentrado,
0,999	p1	7,47	4,8	20,6
0,999	p2	6,26	4,93	19,5
0,998	p3	7,28	4,63	20,5
0,998	p4	5,26	5,06	19,8
0,998	p5	6,87	4,91	21,1
1,000	p6	5,85	4,1	29,9

pH = 7,5						
Peso muestra concentrado (g)	Enargita en el concentrado (%)	Peso de enargita en el concentrado (g)	Peso muestra en la cola (g)	Enargita en la cola (%)	Peso enargita en la cola (g)	R.M enargita cola
0,41	28,60	0,12	0,59	25,50	0,15	55,41
0,47	27,40	0,13	0,53	26,33	0,14	51,37
0,52	28,69	0,15	0,47	24,55	0,12	42,47
0,51	26,50	0,14	0,49	25,80	0,13	46,29
0,49	26,56	0,13	0,50	23,75	0,12	43,83
0,50	29,54	0,15	0,49	23,86	0,12	43,12
pH = 9,0						
Peso muestra concentrado (g)	Enargita en el concentrado (%)	Peso de enargita en el concentrado (g)	Peso muestra en la cola (g)	Enargita en la cola (%)	Peso enargita en la cola (g)	R.M enargita cola
0,31	36,40	0,11	0,59	26,51	0,16	57,84
0,32	33,68	0,11	0,68	23,50	0,16	59,20
0,39	30,73	0,12	0,61	24,89	0,15	55,58
0,31	29,77	0,09	0,70	25,92	0,18	66,44
0,24	30,36	0,07	0,76	26,40	0,20	73,61
0,27	29,98	0,08	0,66	27,92	0,18	67,52
pH = 10,0						
Peso muestra concentrado (g)	Enargita en el concentrado (%)	Peso de enargita en el concentrado (g)	Peso muestra en la cola (g)	Enargita en la cola (%)	Peso enargita en la cola (g)	R.M enargita cola
0,35	31,75	0,11	0,64	25,07	0,16	59,55

0,40	28,85	0,11	0,60	24,21	0,15	53,63
0,37	30,52	0,11	0,63	23,95	0,15	55,21
0,42	27,51	0,11	0,58	23,12	0,13	49,51
0,39	29,60	0,12	0,60	23,89	0,14	52,96
0,36	28,42	0,10	0,63	23,73	0,15	55,02
pH = 11,0						
Peso muestra concentrado (g)	Enargita en el concentrado (%)	Peso de enargita en el concentrado (g)	Peso muestra en la cola (g)	Enargita en la cola (%)	Peso enargita en la cola (g)	R.M enargita cola
0,14	39,24	0,06	0,85	25,21	0,21	79,22
0,16	32,97	0,05	0,82	25,78	0,21	77,68
0,15	38,27	0,06	0,85	24,36	0,21	76,45
0,19	27,66	0,05	0,79	26,51	0,21	77,52
0,16	36,12	0,06	0,80	26,83	0,22	79,54
0,26	30,74	0,08	0,73	23,83	0,17	64,45

Tabla 7.5. Datos experimentales de los elementos Cu, Fe y As como productos de los materiales concentrados y colas de acuerdo a los tiempos de ozonización en el preacondicionamiento por microflotación (elaboración propia)

120 s de ozonización			
	Cobre	Arsénico	Hierro
Concentrado	35,41	5,92	7,34
Cola	32,31	5,13	9,16
90 s de ozonización			

Concentrado	33,41	5,14	7,65
Cola	31,82	5,35	7,68
60 s de ozonización			
Concentrado	31,6	5,02	6,81
Cola	33,05	5,53	8,33
30 s de ozonización			
Concentrado	35,7	6,23	7,55
Cola	30,3	4,7	7,89

Tabla 7.6 Procesamiento de datos experimentales en términos de los sulfuros principales, luego de las pruebas de microflotación que involucraron la ozonización de la pulpa (elaboración propia)

Tiempo de ozonización	Enargita (%)	Peso de enargita (g)	RM enargita	Calcopirita (%)	Peso de calcopirita (g)	RM calcopirita	Pirita (%)	Peso de pirita (g)	RM pirita
120 s									
concentrado	31,14	0,044	16,33	48,45	0,069	13,3	29,76	0,042	17,5
cola	27,25	0,226	83,50	50,1	0,416	80,67	22,67	0,188	77,72
90 s									
concentrado	28,79	0,094	34,65	46,64	0,152	29,5	24,53	0,080	33,0
cola	26,44	0,175	64,43	52,19	0,344	66,82	21,95	0,145	59,8

60 s									
concentrado	26,37	0,161	59,23	41,48	0,253	49,0	18,74	0,114	47,1
cola	28,91	0,108	39,88	57,6	0,215	41,75	23,61	0,088	36,43
30 s									
concentrado	32,47	0,133	49,32	57,24	0,235	45,7	24,49	0,101	41,6
cola	24,7	0,137	50,48	50,49	0,279	54,22	21,55	0,119	49,27

Tabla 7.7 Datos experimentales del contenido de los elementos principales y la recuperación de los sulfuros de cobre como resultados de las pruebas de microflotación selectiva con colector AERO 5100p (elaboración propia)

pH 11	Cu	As	Fe	Calcopirita (%)	Enargita (%)	Peso enargita (g)	Peso calcopirita (g)	RM enargita	R.M calcopirita
concentrado	35,75	7,92	5,1	45,16	37,61	0,146	0,176	47,59	38,969
cola	28,33	4,87	7,55	46	25,6	0,120	0,215	38,89	47,653
pH 10									
concentrado	32	6,70	5,07	43,19	35,2	0,155	0,190	50,60	42,336
cola	27,49	4,72	7,31	44,7	24,82	0,114	0,205	37,13	45,604
pH 9									
concentrado	30,26	5,96	4,82	43,61	31,32	0,182	0,253	59,09	56,109
cola	27,40	4,62	8,21	44,9	24,36	0,076	0,140	24,65	30,976
pH 7,5									
concentrado	33,25	6,78	5,51	46	34,22	0,226	0,304	73,55	67,4
cola	27,81	4,84	7,56	43,36	26,11	0,083	0,137	26,95	30,5

b) Duplicado prueba metalúrgica P3 en todo rango de pH

Prueba 3: 25ppm de MX 5160; 20ppm AeroFrother 70

Tabla 7.8. Registro de valores de recuperación de enargita en duplicados para la prueba P3 de mejor rendimiento (elaboración propia).

pH	R. M	R. M duplicado
7.5	55,3	50,3
9	44,4	41,7
10	41,9	39,8
11	20,5	19,6

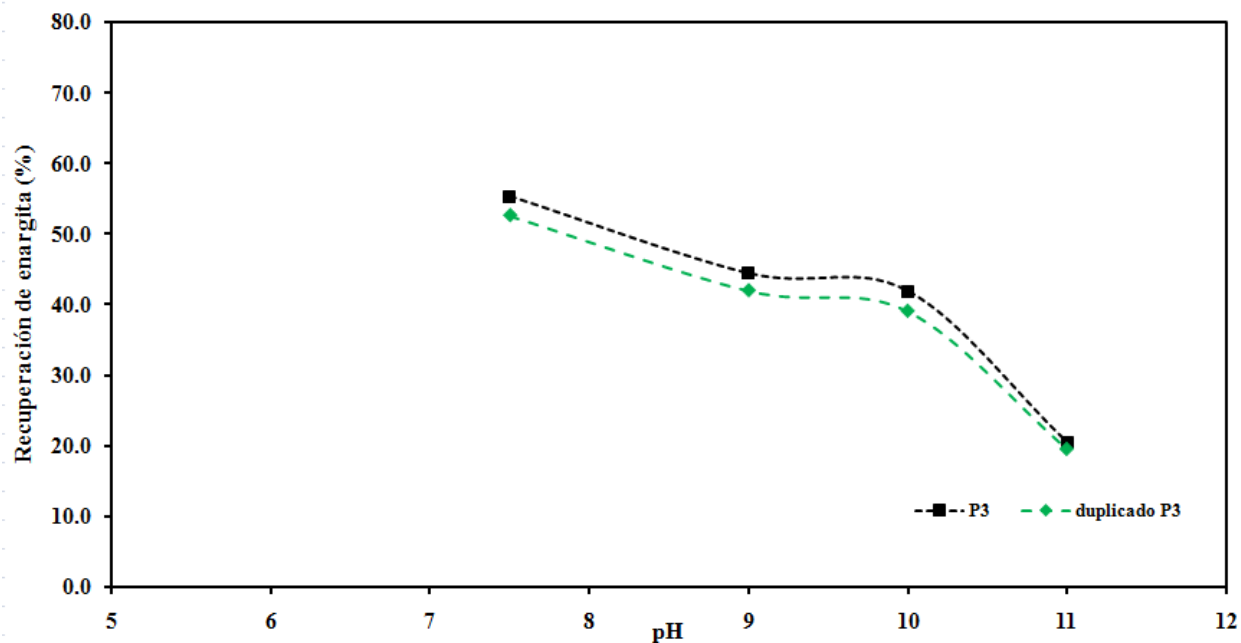


Figura 7.1 Recuperación metalúrgica de la enargita, de acuerdo las condiciones establecidas en la prueba P3 con posterior duplicado (elaboración propia)

c) Error relativo de los pesos de los materiales post microflotación

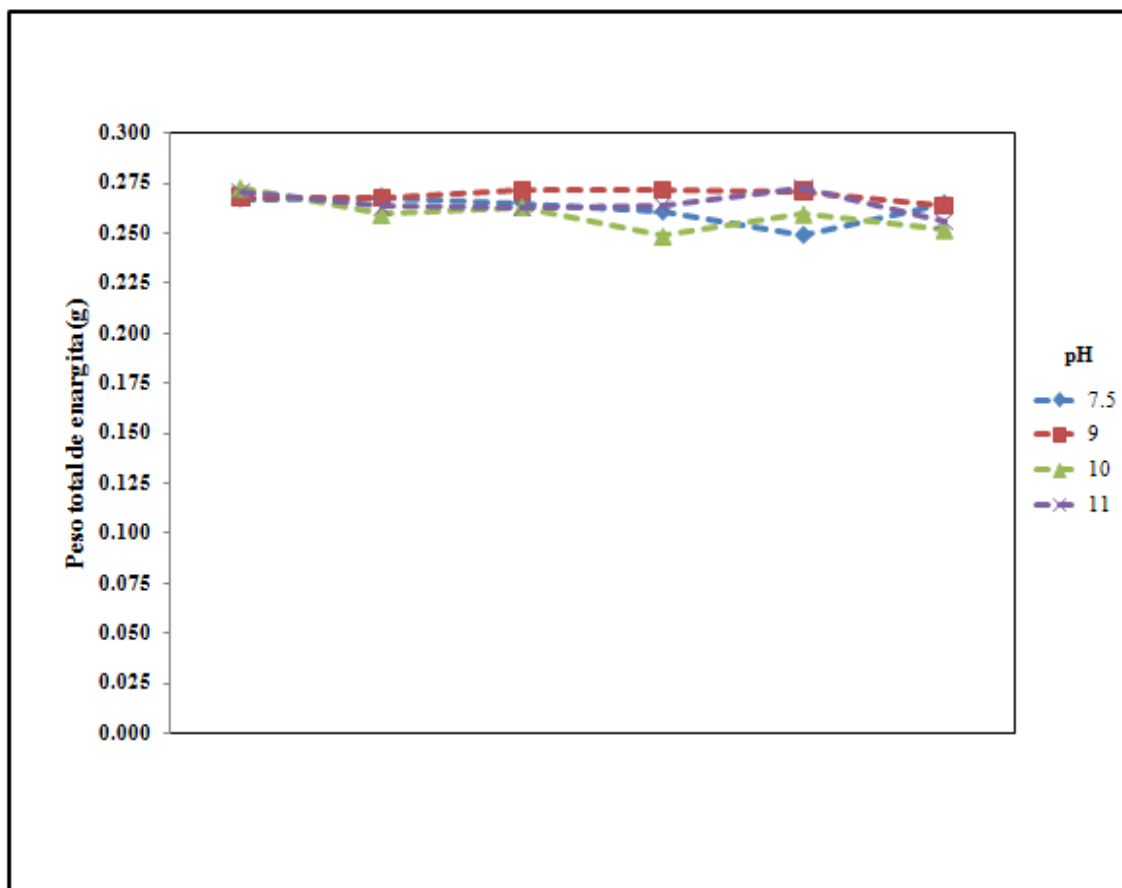


Figura 7.2. Recuperación en peso de la enargita luego de las pruebas por microflotación exploratorias en todo intervalo de pH estudiado (elaboración propia).

7.5. ANEXO E. Detalle experimental de prueba reproducible por flotación.

Prueba bajo condiciones experimentales en “P3”

-30% sólidos en peso

-1.5 L capacidad de celda

$$Cp = \frac{g_soluto}{g_soluto + ml_solución}$$

$g_soluto = 642,85 \text{ g}$

Dosi. Colector = 16,07 mg

Dosi. Espumante = 12,85 mg

Detalle experimental

- La prueba se preparó en una celda de flotación acrílica de 1500 ml con un porcentaje de sólidos en peso al 30%, referente a un dato típico para trabajos de flotación colectiva.
- En el equipo se suspendió el paso de aire comprimido, para manejar bajo manipulación la inyección de nitrógeno gaseoso, para este caso el flujometro fue ajustado entre 1,5 y 2 L/min, valores comprendidos en base a conversión de escala desde la celda de 140 ml de microflotación a los 1500 ml de la celda EDEMET. Estos datos fueron además sujetos a valores típicos de laboratorio manejados por la empresa SGS
- El pH durante la flotación logró mantenerse en 7,45 y la reposición de agua se trabajo como una solución en reactivos químicos a pH entre 7 y 8.
- La flotación se programó en 11 minutos, entregando un producto concentrado de 303,4 gramos en peso y a una recuperación de enargita de 53,4%.

Tabla 7.9. Vector de operaciones para flujo de aire volumétrico de laboratorio en pruebas experimentales por flotación Rougher, referentes a la empresa SGS.

Etapa Rougher		
Tasa tratamiento mineral	kg/hr	10,3
Cp Alim Rougher	%	37
P80	micras	210
Retenido Acumulado	%	20
pH	-	10,5
Volumen por celda efectivo	l	1,7
N° Celdas	-	5
Nivel celdas con pie de metro		
Nivel celda 1 (Acond)	mm	
Nivel celda 2	mm	74
Nivel celda 3	mm	70,6
Nivel celda 4	mm	75,9
Nivel celda 5	mm	58,1
Nivel celda 6	mm	70,8
Velocidad agitación		
celda 1 (Acond)	rpm	1,350
celda 2	rpm	1,300
celda 3	rpm	1,300
celda 4	rpm	1,300
celda 5	rpm	1,300
celda 6	rpm	1,300
Paleteo (conteo)	rpm	18,0
Flujo de aire (volumetrico)		
celda 1 (Acond)	l/min	
celda 2	l/min	1,10
celda 3	l/min	1,10
celda 4	l/min	1,50
celda 5	l/min	1,54
celda 6	l/min	1,50
Flujo de aire (masico)		15,6
celda 1 (Acond)	l/min	
celda 2	l/min	2,5
celda 3	l/min	2,7
celda 4	l/min	3,4
celda 5	l/min	3,6
celda 6	l/min	3,5
Flujo de aire	psi	20,0