



# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGÍA

**DEPRESIÓN EN LA FLOTACIÓN SELECTIVA DE PIRITA-CALCOPIRITA CON  
LA COMBINACIÓN DE METABISULFITO DE SODIO Y DEXTRINA EN  
PRESENCIA DE XANTATO AMÍLICO DE POTASIO**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA OBTENER EL RECONOCIMIENTO  
LAUREADO EN INGENIERÍA METALÚRGICA

PRESENTA

**CRISTINA ECHEVESTE VARGAS**

DIRECTOR

**DR. MARIO ALBERTO CORONA ARROYO**

FINANCIAMIENTO DE PROYECTO:

**CONACYT A1-S-9361**

Mayo, 2023

Guanajuato, Gto., julio 2023

Asunto: **Aprobación de Trabajo  
de Titulación.**

**DR. GILBERTO CARREÑO AGUILERA  
DIRECTOR DE DIVISION DE INGENIERIAS  
CAMPUS GUANAJUATO  
P R E S E N T E.**

Los que suscriben, revisores del Trabajo de Investigación, que fue presentado a revisión por:

*C. Cristina Echeveste Vargas*

Pasante del Programa Educativo de Ingeniero Metalúrgico de la División de Ingenierías del Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato, con el Título:

*“Depresión en la Flotación Selectiva de Pirita-Calcopirita con la combinación de Metabisulfito de Sodio y Dextrina en presencia de Xantato Amílico de Potasio”*

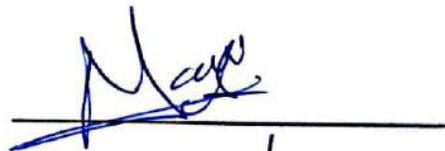
Una vez leído, analizado y revisado el trabajo, ha sido aprobado para que continúen con los trámites requeridos para solicitar fecha y sustente el trabajo mencionado.

Sin más por el momento reciba un cordial saludo.

*Atentamente*

**“La Verdad Os Hará Libres”**

Dr. Mario Alberto Corona Arroyo  
Director del Trabajo



Dra. Martín Caudillo González  
Sinodal del Trabajo



Ing. Alejandro Ramos Guzmán  
Sinodal del Trabajo



**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN MINAS, METALURGIA Y GEOLOGIA**  
Ex-Hacienda San Matías s/n, 36200, Guanajuato, Gto., Tels. (473) 732 22 91, Fax (473) 732 38 64  
**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS CAMPUS GUANAJUATO**

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por darme su apoyo incondicional y todo su amor para poder cumplir mis sueños. Y a mis hermanas, Brenda y Andrea, por apoyarme en mis decisiones y por acompañarme en esta increíble etapa de mi vida.

Al Dr. Mario Corona, por confiar en mí y darme la oportunidad de desarrollar este proyecto, por guiarme y apoyarme cuando lo necesitaba y por todas las enseñanzas a lo largo de mi etapa universitaria. Por compartir su pasión por la metalurgia mediante el conocimiento.

A los profesores del cuerpo académico de metalurgia y materiales, por transmitir su pasión por la metalurgia. Dra. Mercedes, Dr. Elorza, Dr. Joel, Dra. Lucía, Dr. Israel, Dr. Caudillo. Por todos los conocimientos compartidos.

Al Dr. Elorza, por siempre apoyarme académicamente, por ser un tutor muy atento, gracias por siempre responder a mis solicitudes y dudas. Y por ser ese empujón que me abrió las puertas a la siguiente etapa de mi vida.

A mi pequeño círculo de grandes amistades, Karen y Naomi, por compartir su vida y por hacer mi etapa universitaria una de las mejores.

A todos aquellos que me acompañaron en el proceso de realización de este proyecto, que compartieron su tiempo, me apoyaron y confiaron en mí, Hugo, ahijado Manuel, Laura.

Gracias a la Universidad de Guanajuato y al CONACYT por permitirme desarrollar mis habilidades y explotar mi potencial. Gracias a la vida por ponerme en el lugar correcto.

## RESUMEN

La pirita es un mineral de ganga ampliamente asociado a los minerales valiosos y metales base como el Cu el cual es obtenido principalmente de la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). La extracción económica de cobre demanda una depresión selectiva de pirita, la cual es considerada un contaminante muy importante. Por esta razón, se emplean procesos metalúrgicos como la flotación donde se utilizan algunos reactivos llamados depresores que facilitan la separación selectiva de pirita de calcopirita, siendo el más importante el cianuro de sodio, sin embargo, su uso puede provocar graves daños al medio ambiente y a la salud.

Por ello, esta investigación muestra la evaluación del efecto depresor combinado de dos reactivos como son, metabisulfito de sodio y dextrina en el proceso de flotación selectiva de pirita-calcopirita en presencia de xantato amílico de potasio.

Dado que el método de separación más utilizado en la industria por su efectividad es la flotación, se optó por utilizar dos técnicas experimentales como medida de la eficiencia de separación de pirita-calcopirita: medición de ángulo de contacto y microflotación. Dichas técnicas permiten analizar el efecto que tiene el metabisulfito de sodio y la dextrina de manera individual y combinada en ausencia y presencia de xantato amílico de potasio sobre la superficie de los minerales puros.

Mediante la técnica de ángulo de contacto se encontró que la separación de pirita y calcopirita es posible con la combinación de dextrina y metabisulfito de sodio en presencia de xantato amílico de potasio, esto fue denotado por la diferencia de ángulos de contacto obtenidos para la pirita y calcopirita, por ejemplo, con una concentración de 150 mg/L de metabisulfito de sodio y en un rango de 5 a 20 mg/L de dextrina en presencia de  $1 \times 10^{-3}$  M de PAX el ángulo de contacto de la calcopirita es de  $55^\circ$ , mientras que el de la pirita es de  $38.01^\circ$ . Además, con una concentración de 1000 mg/L de metabisulfito de sodio y en un rango de 10 a 50 mg/L de dextrina el ángulo de la calcopirita es mayor que  $55^\circ$ , mientras que el de la pirita es de  $30.54^\circ$ . Las diferencias de ángulo de contacto se hicieron más grandes cuando la pulpa es aireada para tener un ambiente rico en oxígeno antes de añadir el metabisulfito, esto ocasiona que se tengan ángulos de contacto más pequeños en pirita que en calcopirita.

Una vez establecido las condiciones químicas y sus efectos sobre el ángulo de contacto, se realizaron pruebas de microflotación para establecer la viabilidad en la separación. En microflotación se encontró que es posible la flotación selectiva Cu-Fe en las siguientes condiciones: aireación de la pulpa durante 10 min con un flujo de 150 ml aire/min, 150 mg/L de metabisulfito de sodio y en un rango de concentraciones de dextrina que van desde 20 mg/L hasta 45 mg/L en presencia de  $1 \times 10^{-3}$  M xantato amílico de potasio como colector.

Se encontró también que el metabisulfito de sodio y la dextrina de manera individual en la técnica de ángulo de contacto y microflotación no tiene un efecto depresor considerable sobre la pirita, es decir, no se logra tener una flotación selectiva de Cu-Fe.

Con la metodología utilizada mediante microflotación y ángulo de contacto se puede confirmar de acuerdo con la literatura que el metabisulfito de sodio crea sitios oxidados sobre la superficie de mineral sobre todo cuando se encuentra en presencia de oxígeno. Esta formación de grupos oxidados sobre la superficie de los minerales favorece la adsorción de dextrina ocasionado una disminución del ángulo de contacto y, por lo tanto, la depresión de los minerales.

Esta investigación revela que con la combinación de *aireación + metabisulfito de sodio + dextrina en presencia de xantato amílico de potasio* se puede deprimir a la pirita en una flotación selectiva de pirita-calcopirita a pH bajos como 8 y no es necesario tener un pH > 11, evitando la adición de cal y cianuro de sodio.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>I</b>
ÍNDICE DE TABLAS .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VI
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1. OBJETIVO GENERAL .....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>4</b>
<b>4. ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
4.1. Producción de cobre en México .....	5
4.2. Minerales de cobre.....	9
4.3. Flotación .....	12
4.4. Ángulo de contacto .....	14
4.5. Reactivos de flotación .....	16
4.5.1. Colectores.....	16
4.5.2. Espumantes.....	18
4.5.3. Modificadores .....	19
4.5.3.1. Activadores .....	19
4.5.3.2. Reguladores de pH .....	20
4.5.3.3. Depresores.....	21
4.6. Circuitos de flotación de cobre .....	21
4.7. Potencial electroquímico .....	28
4.8. Estrategias de depresión y alternativas de depresores de pirita .....	30
4.8.1. Procesos de oxidación de pirita .....	31
4.8.2. Depresores inorgánicos .....	32
4.8.2.1. Cianuro.....	32
4.8.2.2. Metabisulfito de sodio.....	34
4.8.3. Depresores orgánicos.....	37
4.8.3.1. Dextrina.....	39
<b>5. METODOLOGÍA</b> .....	<b>47</b>

5.1. Muestras minerales .....	47
5.2. Reactivos químicos .....	47
5.3. Medición de ángulo de contacto para evaluación de la mojabilidad de pirita y calcopirita .....	48
5.3.1. Procedimiento prueba .....	49
5.3.2. Concentraciones, condiciones y combinación de reactivos .....	50
5.4. Microflotación para la evaluación de la flotabilidad de pirita y calcopirita.....	51
5.4.1. Equipo.....	51
5.4.2. Procedimiento prueba .....	51
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>53</b>
6.1. Caracterización de muestras puras.....	53
6.2. Medición de ángulo de contacto de pirita con dextrina y metabisulfito de sodio de forma individual y combinada .....	56
6.3. Evaluación del ángulo de contacto de pirita y calcopirita con dextrina y metabisulfito de sodio en presencia de xantato amílico de potasio.....	59
6.4. Evaluación de la microflotación de pirita y calcopirita con metabisulfito de sodio y dextrina de forma individual y combinada en presencia de xantato amílico de potasio.....	63
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>69</b>
<b>8. REFERENCIAS.....</b>	<b>70</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Reservas mundiales de cobre (Secretaría de Economía, 2022).....	7
<b>Tabla 2.</b> Minerales de cobre (Schafer, 2005).....	11
<b>Tabla 3.</b> Efecto del colector en pH crítico para flotación (Crozier, R. C.,1992).....	18
<b>Tabla 4.</b> Ejemplos de esquemas de reactivos usados en el tratamiento de sulfuros de cobre (Bulatovic, 2007). .....	23
<b>Tabla 5.</b> Datos típicos de una operación de cobre (Michaud D., 2016). .....	27
<b>Tabla 6.</b> Límites de consumo de reactivos en flotación de sulfuros de cobre (Michaud D., 2016). .....	27
<b>Tabla 7.</b> Reactivos químicos utilizados.....	47
<b>Tabla 8.</b> Análisis químico y reconstrucción mineralógica de las muestras de pirita y calcopirita .....	54

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Participación porcentual en la producción minera mundial de cobre por países en 2021 (21 Millones de toneladas), (CAMIMEX, 2022). .....	6
<b>Figura 2.</b> Industria minero-metalúrgica (Secretaría de Economía, 2022). .....	8
<b>Figura 3.</b> Participación porcentual en la producción minera de cobre en México por estado en 2021 (734,137 Toneladas), (CAMIMEX, 2022). .....	8
<b>Figura 4.</b> Pepitas naturales de cobre puro (Schafer, 2005). .....	10
<b>Figura 5.</b> Mineral de calcopirita (México Minero, s.f.) .....	11
<b>Figura 6.</b> Mineral de pirita (Pellant C., s.f.) .....	12
<b>Figura 7.</b> Principio flotación por burbujas (Wills et. al, 2006). .....	14
<b>Figura 8.</b> Representación esquemática del equilibrio entre el contacto de burbuja de aire y el sólido inmerso en agua. ....	15
<b>Figura 9.</b> Esquema de ángulo de contacto de burbuja en superficie mineral, (1) ángulo de contacto pequeño, (2) ángulo de contacto grande. ....	15
<b>Figura 10.</b> Componentes del colector y adsorción en la superficie del mineral. ....	16
<b>Figura 11.</b> Clasificación de colectores iónicos de acuerdo con el tipo, aniónico o catiónico, y su aplicación, principalmente para no sulfuros (Wills & Finch, 2016).....	17
<b>Figura 12.</b> Clasificación de modificadores para flotación (Bulatovic, 2007). .....	19
<b>Figura 13.</b> Flotabilidad de sulfuros de cobre y pirita con EIPTC $1 \times 10^{-5}$ M (Cabrera - Tejada, 2007) .....	20
<b>Figura 14.</b> Diagrama de flujo de flotación cobre- pirita utilizado en las operaciones de Norte América (Bulatovic, 2007). ....	25
<b>Figura 15.</b> Diagrama de flujo flotación bulk (Bulatovic, 2007). .....	26
<b>Figura 16.</b> Diagrama de predominancia de especies para el sistema calcopirita-agua (Cabrera-Tejada, 2007). .....	29
<b>Figura 17.</b> Recuperación por flotación en función del potencial de calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) a $\text{pH} = 9.2$ , $[\text{EX}] = 1.44 \times 10^{-5}$ M para calcocita y $2 \times 10^{-5}$ M para otros minerales adaptados (Mu et al., 2016). ....	30
<b>Figura 18.</b> Diagrama de flujo de flotación bulk usado para el tratamiento de minerales Cu-Zn usando el método de depresión de zinc. ....	34
<b>Figura 19.</b> Efecto del metabisulfito de sodio en flotación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (Bulut G. et al., 2011). .....	35
<b>Figura 20.</b> Recuperación de pirita en flotación con calcopirita usando agua salina a $\text{pH}$ de 8.5 con MBS añadido en (a) antes de la molienda y (b) antes de la molienda y durante el acondicionamiento antes de flotación (Mu & Peng, 2019). ....	36

<b>Figura 21.</b> Posibles mecanismos de interacción de polímeros orgánicos con la superficie del mineral: atracción electroquímica (1), interacción hidrofóbica (2), enlaces de hidrogeno (3), interacción química (4). ((Mu et al., 2016).....	38
<b>Figura 22.</b> Estructura química dextrina.....	39
<b>Figura 23.</b> Efecto de la concentración de dextrina en la depresión de pirita (Ahmadi et al., 2018).....	40
<b>Figura 24.</b> Recuperación de flotación de pirita y galena en presencia de DDTC en función de (a) pH, (b) hipoclorito de calcio, (c) dextrina y (d) combinación de hipoclorito de calcio y dextrina (Wang et al., 2020). .....	42
<b>Figura 25.</b> Ilustración sistemática del efecto combinado inhibitorio de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ y dextrina en pirita y galena (Wang et al., 2020).....	43
<b>Figura 26.</b> Flotabilidad de pirita oxidada por 30 min y 24 h en función de la concentración de dextrina en presencia de $1 \times 10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup> xantato etil y propil a pH 8 (López-Valdivieso et al., 2018).....	45
<b>Figura 27.</b> Esquema de adsorción conjunta de dextrina y xantato en pirita. Xantato adsorbe como dixantógeno (López-Valdivieso et al., 2018).....	46
<b>Figura 28.</b> Probetas de pirita para medición de ángulo de contacto.....	48
<b>Figura 29.</b> Goniómetro para medición de ángulo de contacto e imagen de burbuja generada por el programa Vimba Weber 2.0. ....	49
<b>Figura 30.</b> Tubo Hallimond. ....	51
<b>Figura 31.</b> Concentrado mineral en tubo Hallimons durante microflotacion. ....	52
<b>Figura 32.</b> Flotación en tubo Hallimond. ....	52
<b>Figura 33.</b> Difractograma de calcopirita para microflotación (PDF-00-035-0752).....	53
<b>Figura 34.</b> Difractograma de pirita para microflotación (PDF-00-026-0801).....	54
<b>Figura 35.</b> Micrografías de (a) calcopirita y (b) pirita .....	55
<b>Figura 36.</b> Ángulo de contacto de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en función de concentración de dextrina y metabisulfito de sodio de forma individual.....	56
<b>Figura 37.</b> Ángulo de contacto de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en función de la concentración de metabisulfito de sodio o dextrina en diferentes condiciones. ....	57
<b>Figura 38.</b> Ángulo de contacto de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) con pre-aireación de la superficie mineral, concentraciones de 150 mg/L o 1000 mg/L de metabisulfito de sodio, en función de dextrina y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).....	60
<b>Figura 39.</b> Ángulo de contacto de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con pre-aireación de la superficie mineral, concentraciones constantes de metabisulfito de sodio en función de la concentración de dextrina y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX). .....	61

<b>Figura 40.</b> Ángulo de contacto de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con pre-aireación de la superficie mineral, concentraciones constantes de metabisulfito de sodio en función de la concentración de dextrina y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX). .....	62
<b>Figura 41.</b> Flotabilidad de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) en función de dextrina en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).....	63
<b>Figura 42.</b> Flotabilidad de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) en función de metabisulfito de sodio en presencia de xantato amílico de potasio (PAX). .....	64
<b>Figura 43.</b> Flotabilidad de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con pre-aireación de la pulpa, metabisulfito de sodio a 150 mg/L (MBS), en función de dextrina a distintas concentraciones y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX). .....	65
<b>Figura 44.</b> Flotabilidad de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con aeración de la pulpa, metabisulfito de sodio a 1000 mg/L, en función de dextrina a distintas concentraciones y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX). .....	66
<b>Figura 45.</b> Comportamiento del potencial óxido-reducción (ORP) en una corrida de pruebas de microflotación de pirita. ....	68

## 1. INTRODUCCIÓN

El cobre (Cu) debido a sus características, solo o en combinación con otros metales es el tercer metal más utilizado del mundo, por detrás del hierro y el aluminio en términos de cantidades consumidas. Además, fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre en la prehistoria. En México, en la industria minero-metalúrgica el cobre es uno de los principales minerales con mayor producción a nivel nacional (Secretaría de Economía, 2022).

El cobre se puede encontrar en la naturaleza en distintos minerales como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), entre otros, siendo la calcopirita la más importante con un contenido de 34.5% Cu.

Por otro lado, la pirita es un mineral sulfuro de hierro sin valor económico, el cual está ampliamente asociado a los minerales valiosos y metales base como la calcopirita, galena y esfalerita. Por esta razón, es necesario implementar procesos metalúrgicos de separación de pirita-calcopirita. El método de separación más utilizado en la industria por su efectividad es la flotación. La calcopirita a menudo está asociada con pirita y la extracción económica de cobre demanda una depresión selectiva de pirita y calcopirita Bulut et al. (2011).

La fuente principal de cobre es la de depósitos de mineral pórfido que contiene una combinación de minerales de cobre. Un mineral de sulfuro cobre típico contiene varios niveles de tipos de sulfuro de hierro que generalmente incluyen pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). A menudo el problema primario de control del grado está relacionado con minerales de sulfuro de hierro ya que estos también flotan con el cobre, diluyendo el grado de concentrado de cobre. Esto se relaciona: 1) los niveles de mineral de sulfuro son normalmente mucho más altos que los de concentrado de cobre, 2) los colectores de flotación de sulfuro pueden también flotar bien los sulfuros de hierro, 3) la liberación puede ser un problema haciendo difícil la separación del cobre y del hierro, y 4) partículas finas son a menudo más difíciles de separar (Calcaneo, 2017).

Por estas razones durante el proceso de flotación es necesario agregar ciertos reactivos que permitan disminuir el contenido de Fe, uno de estos es el NaCN el cual tiene una gran efectividad, aunque puede solubilizar los iones metálicos los cuales pueden activar un amplio rango de minerales de sulfuro, que pueden impactar negativamente la selectividad de la flotación (Calcaneo, 2017).

Además, para este proceso se requieren pH altos mayores que 11 (Lynch, 1981), lo que conlleva al uso excesivo de cal para regularlo. La industria minera, ha estado buscando disminuir o sustituir el uso de este tipo de reactivos, porque particularmente el uso de NaCN se ha reportado que puede causar daños al ser humano atacando el sistema nervioso, alterando al cuerpo por exposiciones de corto tiempo, afecta también al sistema respiratorio, la piel e incluso es letal. También afecta al medio ambiente si se mantiene

expuesto o con pH ácido. Aún a dosis bajas, son compuestos letales en tiempo mínimo de exposición.

Debido a las razones expuestas, han surgido otro tipo de reactivos o esquemas químicos que permitan alcanzar las mismas eficiencias reportadas por el NaCN. Este es el caso de los reactivos orgánicos como: la dextrina, almidón y EDTA.

Por ejemplo, 1) López-Valdivieso et al., (2018) que ha reportado la depresión de pirita con dextrina en flotación con xantatos etílico de potasio y propilo de sodio a una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M, con una suspensión de 1 g de mineral y 100 ml de solución acuosa, oxidando la superficie mineral por 24 hs con oxígeno con un flujo de 150 mL/min. Otro caso es 2) Ahmadi et al., (2018) que ha reportado que el uso de almidón puede deprimir pirita en un sistema de microflotación a dosificaciones de 150 mg/L, con un volumen de celda de 450 mL, aeración de 1 L/min y 16 mg/L de una mezcla de xantatos isopropilo de potasio y amílico de potasio y espumante A65 a 20 mg/L y 3) EDTA a 150 mg/L, 16 mg/L de una mezcla de xantatos isopropilo de potasio y amílico de potasio y espumante A65 a 20 mg/L pueden deprimir pirita según reporta Ahmadi et al., (2018).

Otro reactivo usado para la depresión de pirita es el metabisulfito de sodio, una especie oxisulfuro usado como conservador de alimentos. Por ejemplo, 1) Bulut et al. (2011) lograron deprimir pirita pura a dos diferentes valores de pH, 6.5 y 10, empleando las siguientes dosificaciones: aerofina 3418 A como colector a  $40 \text{ mg/dm}^3$  y metabisulfito de sodio depresor a  $34 \text{ mg/dm}^3$  y  $134 \text{ mg/dm}^3$  y  $10 \text{ mg/dm}^3$  de MIBC, indicando que son requeridas dosis altas para deprimir pirita a bajos pH. También, 2) Mu & Peng (2019) lograron deprimir pirita en presencia de calcopirita usando agua salina en pruebas de flotación utilizando dos tipos de colectores, un tionocarbamato modificado (AERO MX-7017) y un alquilmercaptano (TX15216), metil isobutil carbinol (MIBC) como espumante, sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) como activador de pirita y metabisulfito de sodio como depresor, regulando un pH de 8.5 con cal. Utilizando 60 g/t de cada colector en molienda, 30 g/t de MIBC en flotación y usando 80 g de pirita, 20 g de calcopirita y 100 ml de agua salina añadidos al molino y un D80 de  $106 \mu\text{m}$ .

El uso de depresores orgánicos de pirita ha sido objeto de estudio por sus ventajas biodegradables y económicas. Algunos autores reportan el uso de carboximetilcelulosa (CMC), quitosano, goma guar, dextrina y ácido etilendiamina tetra acético para deprimir pirita. En este proyecto se propone una combinación de reactivos para la separación Cu-Fe de manera amigable con el ambiente y efectiva, favoreciendo una oxidación como primera etapa con el metabisulfito de sodio y una posterior adición de dextrina para mejorar la depresión de pirita. En esta investigación se evaluó el efecto de la adición de MBS y dextrina de forma individual y en combinación de los reactivos para pirita y calcopirita. El efecto de los reactivos sobre la separación fue evaluado mediante mediciones de ángulo de contacto y microflotación.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el efecto depresor empleando la combinación de metabisulfito de sodio y dextrina en la flotación selectiva de pirita-calcopirita en presencia de xantato amílico de potasio.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Evaluar el efecto de la adición de metabisulfito de sodio y dextrina de manera individual mediante la técnica de medición de ángulo de contacto sobre pirita y calcopirita.
2. Evaluar el efecto de la adición de metabisulfito de sodio y dextrina en combinación mediante la técnica de medición de ángulo de contacto sobre pirita y calcopirita.
3. Evaluar el efecto de la adición de metabisulfito de sodio y dextrina de manera individual sobre la flotabilidad en microflotación sobre pirita y calcopirita.
4. Evaluar el efecto de la adición de metabisulfito de sodio y dextrina en combinación sobre la flotabilidad en microflotación sobre pirita y calcopirita.

### 3. JUSTIFICACIÓN

La pirita es un mineral de ganga ampliamente asociado a los minerales valiosos y metales base como la calcopirita, galena y esfalerita, debido a esto existe la necesidad de impedir su flotabilidad en conjunto con los minerales de valor. Por esta razón, se utilizan depresores siendo el más importante el cianuro de sodio. Su uso puede provocar daños al medio ambiente y a la salud.

La depresión de pirita con cianuro se realiza a pH alcalinos, lo que conlleva el uso excesivo de cal para modificar el pH, esta modulación causa problemas en la industria, debido a los pH alcalinos y modularlo es costoso, lo que puede causar complicaciones al momento de la separación Cu-Fe. Aunado a esto, recientemente en México se han presentado incrementos en las leyes de cabeza de Fe, incrementando el consumo de NaCN y Cal.

Esta investigación es necesaria para el sector minero-metalúrgico en nuestro país, porque sus aportes pueden contribuir a la generación de nuevo conocimiento en el tema y sustitución del cianuro en la depresión de pirita en el sistema de flotación Cu-Fe de una manera amigable con el medio ambiente y con la salud de las comunidades cercanas. Los reactivos utilizados en esta investigación son dextrina, metabisulfito de sodio y xantato amílico de potasio.

Esta investigación es conveniente para el país porque aporta un método de depresión de pirita en flotación con una combinación de reactivos nunca estudiada que es amigable con el medio ambiente beneficiando a la industria minera. También es conveniente para la Universidad de Guanajuato por sus fines de investigación científica beneficiando a la comunidad científica y al país.

## 4. ANTECEDENTES

Los seres humanos aprovechamos los recursos naturales para satisfacer nuestras necesidades, entre esos recursos se encuentran los minerales, que son extraídos para transformarlos y aprovecharlos en un sinnúmero de objetos. Los minerales son importantes en la vida diaria, ya que no sólo se utilizan en objetos, sino que también están presentes en nuestro organismo. Para tener presente el concepto, un mineral es un sólido homogéneo de origen natural, formado inorgánicamente, con una composición y un arreglo atómico ordenado (Berry and Manson, 1959).

Los minerales de interés para este proyecto son pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), ambos minerales sulfuros. Un mineral de este tipo se define como una roca que contiene cantidades de minerales sulfuros en forma masiva o diseminada que pueden ser recuperados (Lynch et al., 1981). Debido a que en la mayoría de los casos la pirita es un mineral contaminante de los concentrados de calcopirita que se obtienen por flotación es necesario seguir estudiando este proceso de separación para superar los retos que conlleva el proceso de una manera económica y efectiva y cumplir con los objetivos del proceso.

A continuación, se presenta la producción de cobre en México en el año 2022, minerales de cobre, flotación como proceso de concentración de minerales, ángulo de contacto, reactivos utilizados en flotación como lo son colectores, espumantes y modificadores: activadores, depresores y reguladores de pH; circuitos de flotación de cobre, potencial electroquímico y procesos de oxidación de pirita, estrategias de depresión y alternativas de depresores de pirita, depresores inorgánicos como el cianuro y metabisulfito de sodio y depresores orgánicos como la dextrina.

### 4.1. Producción de cobre en México

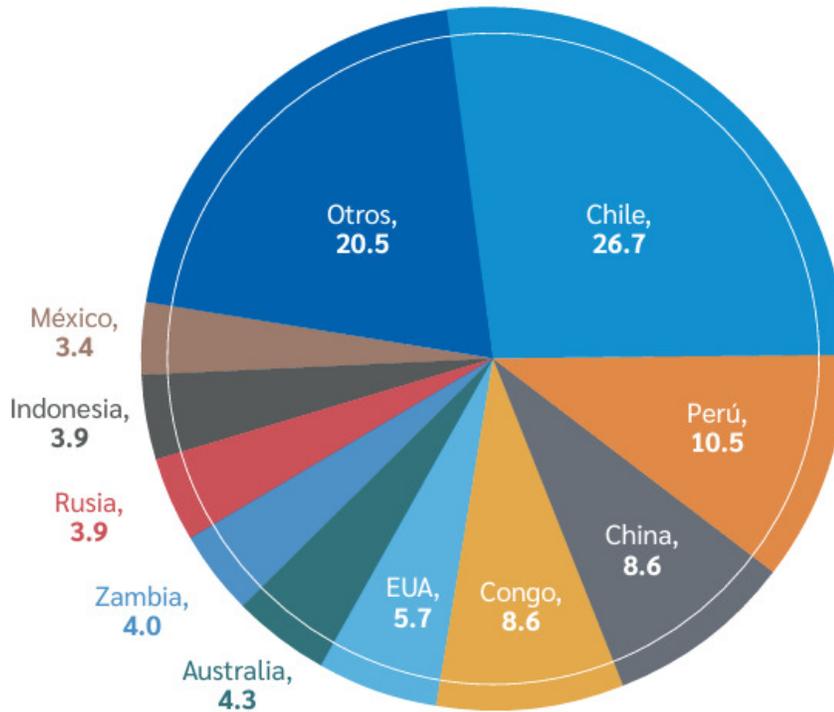
El cobre es un metal que tiene propiedades y características que permiten su aprovechamiento en la vida diaria y en la industria. Es un metal base con una producción importante a nivel mundial y nacional. Antes de hablar de la producción de cobre en México es necesario ver la magnitud que tiene su producción a nivel mundial.

La Camimex (2022) menciona en su Informe Anual en el apartado de metales base referente al cobre y en su panorama general reporta que, en 2021, el precio promedio anual del cobre marcó un récord de 4.22 dólares por libra (9 mil 303.53 dólares por tonelada), cuando el principal consumidor, China, protagonizó un repunte económico y los inventarios de intercambio alcanzaron un mínimo de 47 años. El 20 de mayo de 2021 se alcanzó un precio máximo histórico, al cotizar 4.74 dólares por libra.

Se menciona también que, en 2020, la pandemia de COVID-19 tuvo un impacto significativo en la minería mundial del cobre, con una caída del 2.6% en la producción total, en comparación con 2019. La emergencia sanitaria provocó el cierre temporal de minas y la aplicación de medidas de confinamiento en los principales países productores.

Sin embargo, la producción se recuperó en 2021, alcanzando 20.94 millones de toneladas, 1.8% por encima de lo producido en 2020, de acuerdo con datos de la Comisión Chilena del Cobre (CAMIMEX, 2022).

Con la información del USGS, los principales países productores son: Chile, Perú, China, Congo y EE. UU., que en conjunto representaron casi el 60% del total mundial. México ocupa la décima posición (Figura 1).



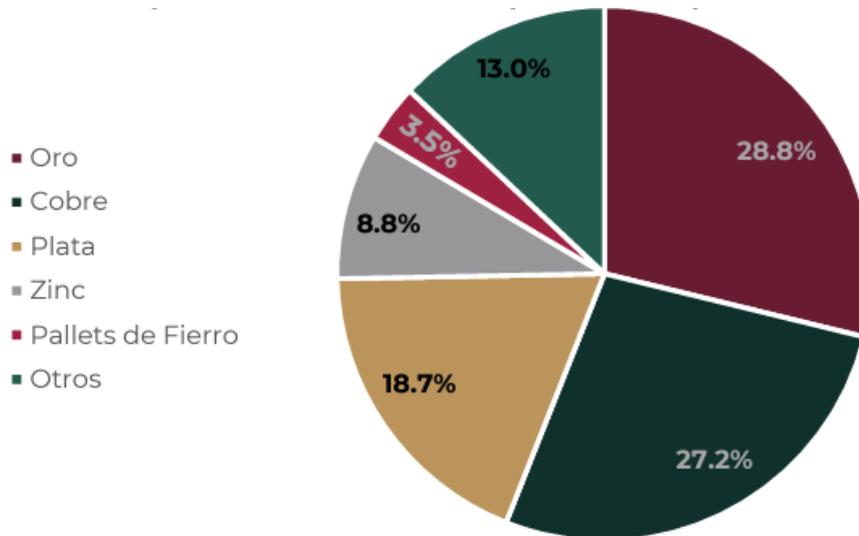
**Figura 1.** Participación porcentual en la producción minera mundial de cobre por países en 2021 (21 Millones de toneladas), (CAMIMEX, 2022).

En el Prontuario Estadístico de la Minería Enero-Junio 2022 se menciona que las reservas mundiales de cobre por país expresadas en miles de toneladas y considerando su participación porcentual. Como se afirma en la Tabla 1, Chile es el país con la reserva de cobre más grande del mundo con una participación del 22.7% mientras que México se encuentra en el quinto lugar con una reserva de 53 mil toneladas de cobre representando el 6.0% (Secretaría de Economía, 2022)

**Tabla 1.** Reservas mundiales de cobre (Secretaría de Economía, 2022)

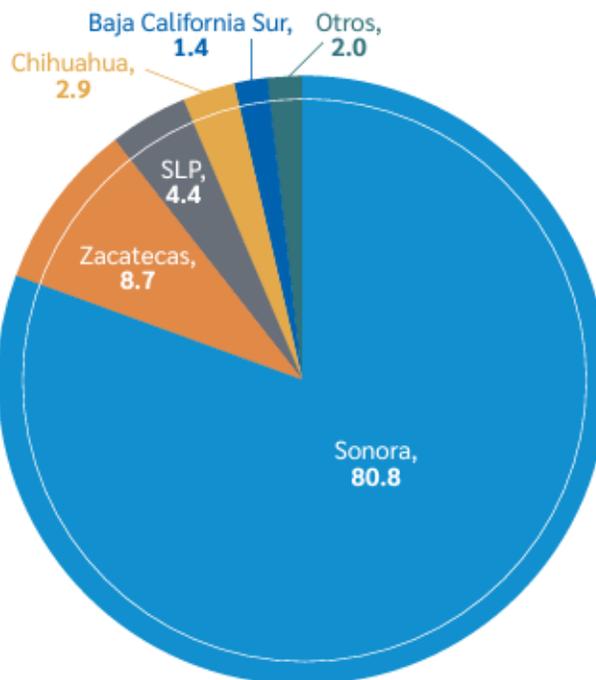
<b>País</b>	<b>Miles de toneladas</b>	<b>Participación porcentual</b>
Chile	200	22.7%
Australia	93	10.6%
Perú	77	8.8%
Rusia	62	7.0%
México	53	6.0%
Estados Unidos	48	5.5%
R.D. Congo	31	3.5%
Polonia	31	3.5%
China	26	3.0%
Indonesia	24	2.7%
Zambia	21	2.4%
Kazakhstán	20	2.3%
Canadá	9.8	1.1%
Otros	180	20.5%

En México, según la Secretaría de Economía (2022) en la industria minero-metalúrgica los minerales con mayor producción a nivel nacional son los mostrados en la Figura 2, colocándose el oro como el de mayor producción con 28.8% seguido del cobre con un 27.2%.



**Figura 2.** Industria minero-metalúrgica (Secretaría de Economía, 2022).

En la producción de cobre CAMIMEX (2022) reporta que, de acuerdo con cifras del INEGI, la producción minera en México fue de 734 mil 137 toneladas, para un aumento de 0.2%, con respecto a 2020. Grupo México mantuvo su posición como el mayor productor de cobre en el país, con una participación del 76.3%. En la Figura 3 se observa la participación porcentual en la producción minera de cobre a nivel nacional siendo Sonora el primer lugar con un 80.8%, Zacatecas con un 8.7% como segundo lugar y San Luis Potosí con 4.4%.



**Figura 3.** Participación porcentual en la producción minera de cobre en México por estado en 2021 (734,137 Toneladas), (CAMIMEX, 2022)

Con el alza de los precios de cobre se mencionan nuevos proyectos para la producción de este metal, proyectos a mediano plazo que se desarrollarán en nuestro país.

Algunos de ellos son el proyecto de cobre y zinc “San Nicolás”, de Teck Resources, ubicado en Zacatecas, que inició un estudio de factibilidad en el primer trimestre de 2022 cuya finalización se espera para el cuarto trimestre de 2023. Además, el trabajo incluirá la presentación de un Estudio de Impacto Ambiental (MIA-R), así como continuar con los estudios de referencia sociales y 46 ambientales, y completar estudios socioeconómicos adicionales para respaldar el avance a través de los permisos. El proyecto producirá anualmente 65 mil 800 toneladas de cobre, 91 mil toneladas de zinc, 17 mil 500 onzas de oro y 2.1 millones de onzas de plata durante 15 años. La inversión asciende a 842 millones de dólares. La primera producción está prevista para 2026. Otro de los proyectos es “El Arco”, propiedad de Grupo México, en Baja California, es un depósito de cobre de clase mundial con reservas de mineral superiores a 2.4 billones de toneladas. Este proyecto incluye una mina a cielo abierto con operaciones de concentradora y una planta de lixiviación. Se prevé una producción anual cercana a las 190 mil toneladas de cobre y 105 mil onzas de oro, con una inversión de 2 mil 900 millones de dólares a partir de 2028. La compañía ha completado el estudio base y está revisando el análisis básico de ingeniería para solicitar la MIA (CAMIMEX, 2022).

El cobre (Cu) debido a sus características, solo o en combinación es el tercer metal más utilizado del mundo, por detrás del hierro y el aluminio en términos de cantidades consumidas y fue uno de los primeros metales utilizados por el hombre en la prehistoria. Este metal y su aleación con el estaño y el bronce adquirieron tanta importancia que los historiadores han llamado Edad del Cobre y Edad del Bronce a dos periodos de la Antigüedad (Servicio Geológico Mexicano, 2021).

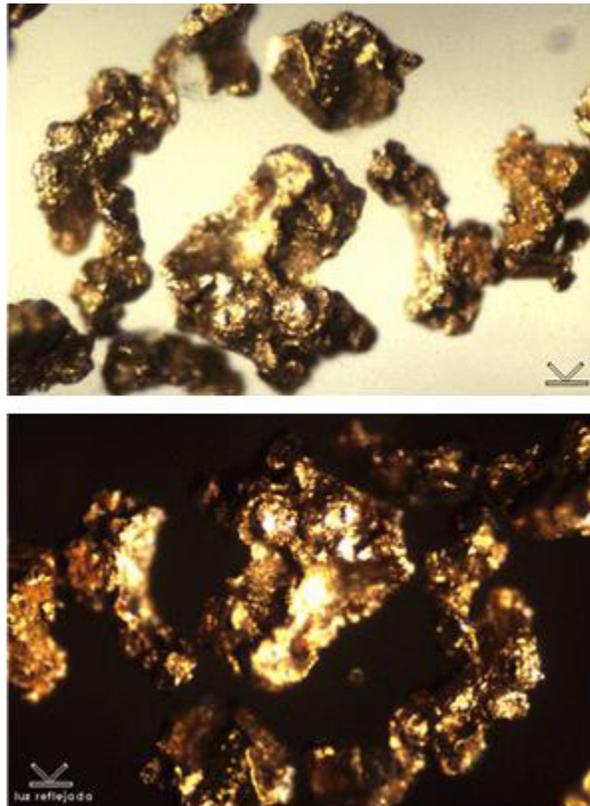
La producción de cobre en México es importante porque permite el flujo de la economía, genera empleos directos e indirectos y es uno de los metales base más importantes con el que se pueden fabricar una amplia gama de productos, entre los principales cables y tuberías. Como se mencionó, México tiene una reserva de cobre significativa a nivel mundial, los procesos de concentración de cobre dependen del tipo de yacimiento que se tenga.

#### **4.2. Minerales de cobre**

El cobre perteneciente al grupo de los metales nativos es un elemento químico con número atómico 29, de color café rojizo característico, fractura astillosa, gran peso específico, dúctil, maleable, excelente conductor de calor y la electricidad, resistencia a la corrosión, químicamente suele ser puro y se disuelve rápidamente en ácido nítrico. Su peso específico varía entre 8-9, tiene una dureza de 2.5-3 en la escala de Mohs, se reconoce fácilmente por el color, la maleabilidad y el peso específico: funde al soplete, temperatura de fusión 1080°, punto de ebullición 2600°, se disuelve fácilmente en HNO<sub>3</sub> diluido (Sistema Geológico Mexicano, 2021).

El cobre se encuentra en la naturaleza en numerosos minerales y en diversas combinaciones con otros elementos como cuprita, malaquita y azurita. Cerca de 165 minerales de cobre son conocidos, pero aproximadamente 12 son menas importantes y 6 son la fuente de más del 95% de cobre explotado.

Los principales minerales de cobre son: cobre nativo, calcopirita, bornita, calcocita, covelita, enargita, tetraedrita, tennantita, cuprita, tenorita, malaquita, azurita, crisocola, antlerita, brocantita, atacamita (Sistema Geológico Mexicano, 2021). En la Figura 4 se muestran pepitas naturales de cobre puro que tienen un color y brillo característicos del cobre.



**Figura 4.** Pepitas naturales de cobre puro (Schafer, 2005).

Los yacimientos minerales están formados por elementos como lo son mena y ganga. Una mena es una especie mineral o un conjunto de minerales que se encuentra en un yacimiento y que tiene aplicación industrial y económica. Para que un mineral se clasifique como mena, la ley del yacimiento debe ser mayor a la ley límite económica y su explotación debe producir beneficios técnicos y económicos (Blanco, 2014). Definiéndose como ley a una medida que describe el grado de concentración de ciertos minerales valiosos presentes en una mena.

En la Tabla 2 se muestran los principales minerales de cobre con el porcentaje de cobre correspondiente. La calcopirita es una de las principales menas de cobre con un 34.5%.

**Tabla 2.** Minerales de cobre (Schafer, 2005)

Mineral	Fórmula	Porcentaje de cobre
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	34.5
Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$	79.8
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	55.5
Tetrahedrita	$\text{Cu}_3\text{SbS}_3+x(\text{Fe,Zn})_6\text{Sb}_2\text{S}_9$	32-45
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.3
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55.1
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	88.8
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37.9

La calcopirita es uno de los minerales de cobre más abundantes y es también una de las principales menas de cobre, tiene un color característico amarillo dorado (Figura 5). Su fórmula química es  $\text{CuFeS}_2$ , componiéndose de 34.63% de cobre, 30.43% de hierro y 34.93% de azufre (Victoria, 2015).



**Figura 5.** Mineral de calcopirita (México Minero, s.f.)

Este mineral se clasifica como sulfuro primario por lo que debe ser concentrado por flotación, además, se encuentra asociado generalmente a otros minerales como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), entre otros.

Y hablando de sulfuros, la pirita es un mineral compuesto de hierro y azufre perteneciente a los sulfuros de hierro ( $\text{FeS}_2$ ). Tiene una coloración de amarillo metálico y una dureza de 6 a 6.5 en la escala de Mohs. Debido a su inestabilidad, la acción del agua y el oxígeno pueden transformarla en otros minerales como el óxido de hierro (limonita y siderita) (Melgar et al., 2014). Es común encontrar este sulfuro asociado a otros minerales sulfuros o metales preciosos, debido a que es el más abundante en la corteza terrestre. En la Figura 6 se muestra un mineral de pirita, tiene un brillo característico y muchas personas lo llaman el oro de los tontos, otra característica de este mineral es que cuando se golpea saltan chispas.



**Figura 6.** Mineral de pirita (Pellant C., s.f.)

De esta manera, la pirita se convierte en el principal mineral de ganga asociado a la calcopirita y para obtener el cobre se requieren una serie de procesos minero-metalúrgicos dependiendo del tipo de mineral, entre estos procesos se encuentra la lixiviación de cobre y flotación de cobre. Este proyecto va encaminado al proceso de flotación de cobre.

### **4.3. Flotación**

Gaudin (1957) definió la flotación como un proceso de concentración donde se obtienen dos productos, uno conocido como colas y otro como concentrado. El primero contiene las sustancias sin valor y es descartado, mientras que el segundo contiene las sustancias valiosas. En la flotación, la separación toma lugar en el agua donde las partículas sólidas son suspendidas y se adhieren selectivamente a las burbujas de aire que se generan o

introducen en la pulpa en una celda de flotación. Esta adhesión selectiva permite la remoción de la espuma de la pulpa con una composición diferente a la pulpa.

Continuando con la descripción de flotación Wills & Finch (2016) mencionan que es un proceso de separación que aprovecha las diferencias naturales e inducidas de las propiedades de las superficies minerales, llamada mojabilidad. Si la superficie se moja fácilmente es hidrófila y si repele el agua es hidrófoba. Las diferencias en la mojabilidad es la primera condición que se debe establecer para tener una separación selectiva y eficiente, sin embargo, existen otros subprocesos. De acuerdo con Bravo (2009) es necesario considerar cuatro factores que ayudarán a mejorarlo y tener un control siendo: pulpa, reactivos, agitación y aire.

La pulpa es una mezcla del mineral molido con el agua, y viene a constituir el elemento básico de la flotación ya que contiene todos los elementos que forman el mineral. Además de ser la forma en que el mineral es desplazado a los diferentes puntos del proceso.

Los reactivos son sustancias químicas que nos ayudan a modificar la mojabilidad de los minerales permitiendo realizan un proceso selectivo.

La agitación de la pulpa permite conseguir la mezcla uniforme de los reactivos con los elementos que constituyen el mineral de la pulpa dentro de la celda de flotación, evitando además el asentamiento de los sólidos.

El aire es un factor importante que sirve para la formación de las burbujas y la agitación de la pulpa. Las espumas se encargan de hacer subir o flotar los elementos valiosos hacia la superficie de la pulpa en cada celda o circuito.

En la Figura 7 se muestra el principio de flotación por burbujas en una celda de flotación que involucra los factores ya mencionados. En la parte inferior se encuentra un agitador que genera las burbujas de aire que ascienden a la superficie de la pulpa, en la parte superior se encuentra la espuma. En el trayecto que realiza la burbuja las partículas minerales se van adhiriendo a ella, entonces cuando llega a la superficie forma parte de la espuma que contiene ya las partículas minerales de interés, quedando en la parte inferior la ganga o el material que no es de interés.

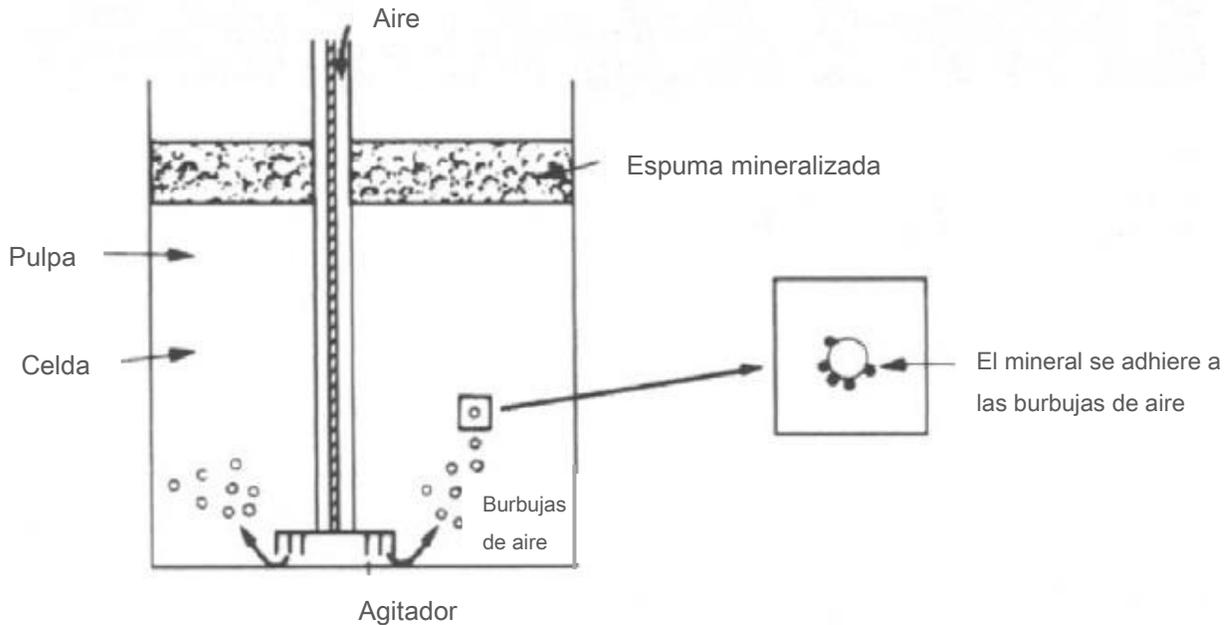


Figura 7. Principio flotación por burbujas (Wills et. al, 2006)

#### 4.4. Ángulo de contacto

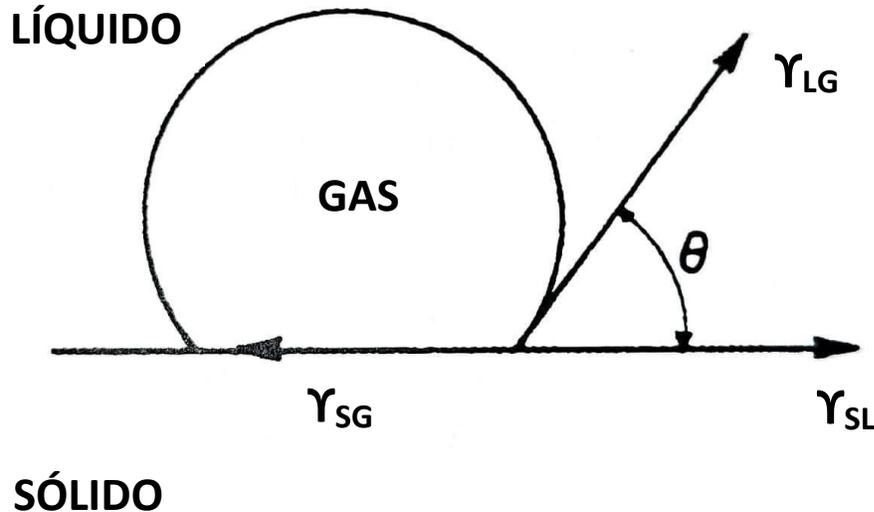
La flotación requiere que el mineral de interés se adhiera a las burbujas de aire generadas en la celda de flotación para que ascienda a la superficie y sea fácil su recolección, cada mineral tiene composición química diferente y por ende diferentes características físicas y químicas. En este punto es importante comprender que es lo que pasa con la superficie del mineral y por qué flotan los minerales.

Existe una propiedad en la superficie de los minerales que es clave para realizar el proceso de flotación y se llama mojabilidad, la cual indica si un mineral es hidrófobo o hidrófilo.

Según la Real Academia Española el significado de hidrófilo es que adsorbe el agua con gran facilidad, es decir, atraen el agua, además, *filico* o *filia* significa amistad. Por otro lado, hidrófobo no adsorbe el agua, es decir, repele el agua logrando flotar, ya que *fóbico* o *fobia* significa miedo.

Esta diferencia es la clave para realizar el proceso de concentración llamado flotación. De manera general, si el mineral es hidrófilo significa que no va a flotar porque su superficie adsorberá el agua como es el caso de la ganga o mineral sin valor. Por otro lado, si el mineral es hidrófobo va a flotar porque su superficie no va a adsorber el agua lo que le permitirá flotar, por lo general son los minerales de interés.

Rao (2004) menciona que el contacto aire-mineral ocurre cuando el agua es desplazada de la superficie del sólido. Para que esto ocurra debe haber tres fases (aire, agua y sólido) en contacto (Figura 8).



**Figura 8.** Representación esquemática del equilibrio entre el contacto de burbuja de aire y el sólido inmerso en agua.

El equilibrio termodinámico del contacto de las tres fases es expresado en término de las tensiones interfaciales, como se muestra en la ecuación 1.

$$\gamma_{s/a} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/a} \cos\theta \quad (1)$$

Donde  $\gamma_{s/a}$ ,  $\gamma_{s/l}$  y  $\gamma_{l/a}$  representan las tensiones interfaciales de sólido/aire, sólido/líquido, líquido/aire respectivamente y  $\theta$  es el ángulo de contacto.

Mientras más adherida está la burbuja a la superficie mineral el ángulo de contacto será mayor, como se muestra en la Figura 9.



**Figura 9.** Esquema de ángulo de contacto de burbuja en superficie mineral, (1) ángulo de contacto pequeño, (2) ángulo de contacto grande.

Hay minerales que tienen afinidad natural por el agua y otros que de manera natural van a flotar, sin embargo, existen reactivos que permiten modificar las propiedades del mineral para que floten o se depriman logrando objetivos específicos en la flotación.

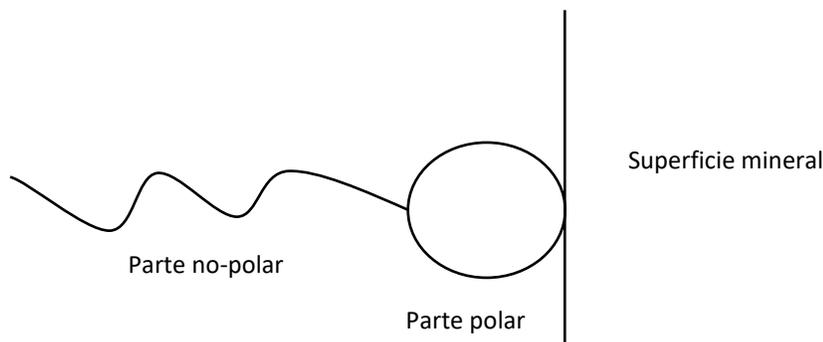
## 4.5. Reactivos de flotación

Azañero (1999) hace mención que para llevar a cabo el proceso de flotación se necesitan reactivos, los cuales juegan un rol importante en el proceso, ya que al ser alimentados al circuito de flotación cumplen funciones específicas que hacen posible la separación selectiva de los minerales valiosos de la ganga.

Existe una clasificación de los reactivos de flotación que incluye colectores, espumantes y modificadores. Cada mena es diferente, por lo tanto, el rendimiento de los reactivos depende de la composición mineralógica de la misma.

### 4.5.1. Colectores

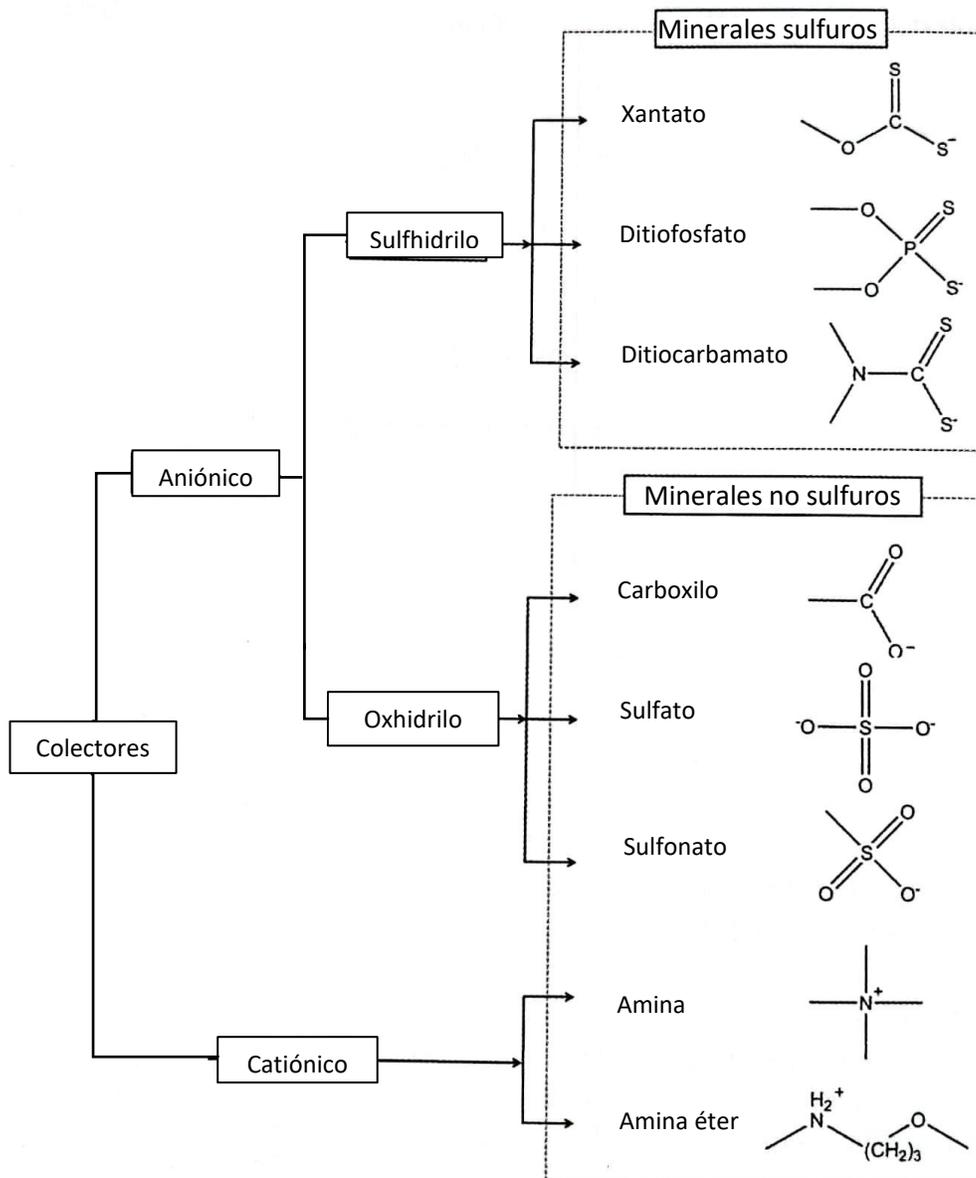
Los colectores son componentes orgánicos que hacen a los minerales de interés hidrófobos por adsorción en la superficie mineral, reduciendo la estabilidad de la capa hidratada que separa el mineral de la burbuja de aire a tal nivel que la adhesión burbuja-partícula es posible (Wills & Finch, 2016). De acuerdo con Bravo (2009) y complementando este concepto, los colectores son compuestos químicos orgánicos, cuyas moléculas contienen un grupo polar y uno no-polar. El anión o catión del grupo polar permiten al ion del colector quedar adsorbido a la superficie también polar del mineral. Por el contrario, el grupo no-polar o hidrocarburo queda orientado hacia la fase acuosa, resultando en la formación de una película de hidrocarburo hidrófobo en la superficie del mineral. Es decir, el grupo polar es el responsable de reaccionar o interactuar con la superficie de mineral, por otro lado, el grupo no-polar es responsable de la hidrofobicidad. En la Figura 10 se muestra un esquema de la adsorción del colector en la superficie del mineral, mostrando la orientación de la parte polar hacia la misma.



**Figura 10.** Componentes del colector y adsorción en la superficie del mineral.

La eficiencia de un colector está dada por su poder de hacer flotar los minerales de interés sin tener algún efecto en los que no interesan, lo cual es llamado selectividad. Una característica importante es la cantidad adicionada (g/ton) de colector en el proceso, sin colectores no podrían adherirse los sulfuros a las burbujas y si hubiese un exceso de colector, se flotarían cantidades excesivas de ganga.

En la Figura 11 se muestra la clasificación de los colectores de acuerdo con Wills & Finch (2016), la cual se divide en aniónicos y catiónicos. Dentro de los aniónicos hay dos tipos clasificados por su estructura del grupo polar: oxhidrilo y sulfhidrilo. El término sulfhidrilo se refiere al grupo SH presente en forma no disociada del colector, es un compuesto con un átomo de azufre empleado para flotar especies sulfuradas, en este grupo se encuentran los xantatos, ditiofosfatos y ditiocarbamatos. El oxhidrilo es caracterizado por llevar en su parte activa un átomo de oxígeno y es empleado para la flotación de especies no sulfuradas, este grupo abarca los carboxilos, sulfatos y sulfonatos. Los colectores catiónicos están basados en nitrógeno pentavalente, principalmente aminas y éter aminas.



**Figura 11.** Clasificación de colectores iónicos de acuerdo con el tipo, aniónico o catiónico, y su aplicación, principalmente para no sulfurados (Wills & Finch, 2016)

Ahora, mencionada la clasificación de los colectores iónicos, se hace énfasis en un punto muy importante para su óptimo funcionamiento, el pH. En la Tabla 3 se muestra el efecto del colector en pH crítico para flotación de distintos minerales y con diferentes dosificaciones de colectores ditiofosfoatos y xantato.

**Tabla 3.** Efecto del colector en pH crítico para flotación (Crozier, R. C., 1992)

Colector	Galena	Pirita	Calcopirita
Dietil ditiofosfato de sodio, 32.5 mg/l	6.2	8.5	9.4
Ethyl xantato de potasio, 25 mg/l	10.4	10.5	11.8
Iso-amil xantato de potasio, 31.6 mg/l	12.1	12.3	>13

Es decir, el pH crítico establece que si  $pH > pH_{crit}$  un mineral dado no flota, si  $pH < pH_{crit}$  un mineral dado flotará. Por lo que se pueden establecer regiones de flotación selectiva con base al pH.

Fuerstenau (1962) menciona que el valor del pH influye en la naturaleza de los colectores. Los efectos son expresados cuantitativamente en la ecuación (2)

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

Donde  $pK_a$  es el logaritmo negativo de la constante disociación, este es el valor pH donde la mitad del componente está en forma iónica  $[A^-]$  y la mitad en forma no iónica  $[HA]$ . Para colectores aniónicos a un valor de pH mayor que el  $pK_a$  y la forma iónica es predominante en la solución.

#### 4.5.2. Espumantes

Bulatovic (2007) menciona que los espumantes son compuestos superficiales heteropolares que contienen un grupo polar (OH, COOH, CO, OSO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>OH) y un radical de hidrocarburo, capaces de adsorberse en la interfaz agua-aire. Las moléculas del espumante se disponen en la interfaz aire-agua de manera que los grupos hidrofílicos o polares se orienten en la fase acuosa, y la cadena hidrofóbica o no polar en la fase de gas. De hecho, el espumante crea las condiciones para la formación de espuma.

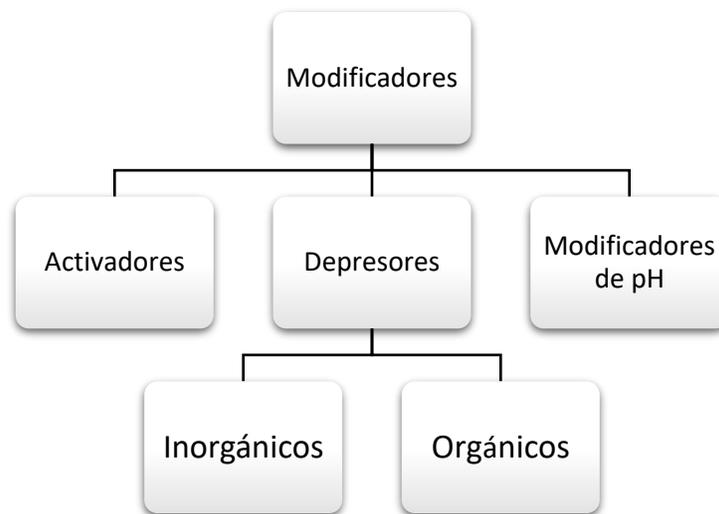
El espumante se adsorbe en la interfaz líquido-gas formando una capa alrededor de las burbujas, lo que permite estabilizar el tamaño de burbuja impidiendo la coalescencia.

Sin espumante, no se tendrían burbujas estables, es decir, se reventarían y por ende no se generaría la espuma. Asimismo, el concentrado tendría valores elevados de ganga. Por otro lado, si se tiene un exceso de espumante, además de tener un valor económico muy alto, podrían ensuciarse los concentrados.

### 4.5.3. Modificadores

Los reactivos modificadores, comúnmente conocidos como reguladores, debido a que controlan la interacción de los colectores entre minerales individuales. Con el uso de reactivos modificadores, la adsorción selectiva de los colectores en minerales específicos puede aumentarse o disminuirse para lograr la separación selectiva. Debido a su uso, es posible aislar minerales individuales como en los minerales de plomo, zinc y cobre a partir de minerales sulfurosos complejos (Bulatovic, 2007).

Los modificadores se pueden clasificar de una manera muy general en activadores, modificadores de pH y depresores. Enfocándose este proyecto en los depresores que se pueden clasificar como orgánicos e inorgánicos (Figura 12).



**Figura 12.** Clasificación de modificadores para flotación (Bulatovic, 2007).

#### 4.5.3.1. Activadores

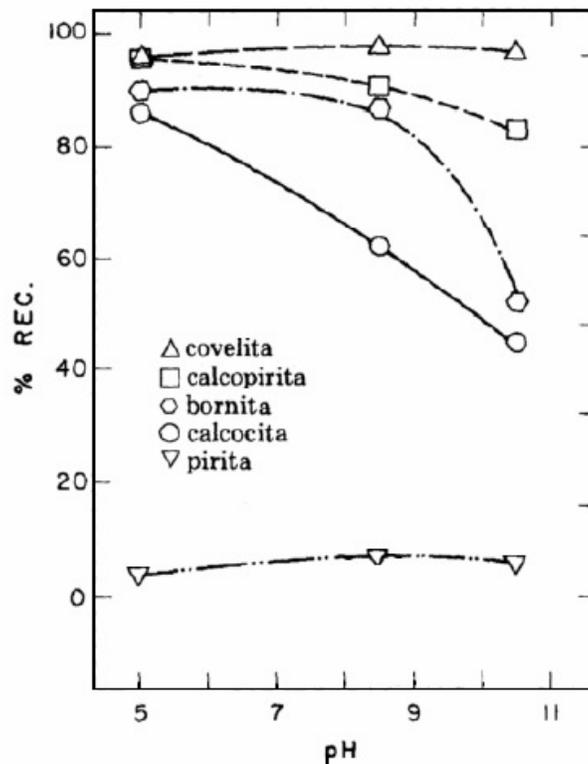
Son reactivos usados para permitir la flotación del mineral que es difícil o imposible de flotar con solo el uso del colector y el espumante (Crozier, 1992). Por otro lado, Fuerstenau (1962) los define como sustancias que alteran la superficie de los sulfuros para que puedan absorber el colector y flotar. Además, menciona que la cantidad de activador requiere un cuidadoso control. Si se adiciona una cantidad excesiva podría precipitar el colector, y la concentración podría fallar, por lo tanto, no se tendría una flotación satisfactoria, es decir, se tendría una pseudodepresión. Del mismo modo, Wills & Finch (2016) mencionan que los activadores son generalmente sales inorgánicas solubles que se ionizan en solución, estos iones reaccionan con la superficie del mineral. El ejemplo típico de estos reactivos es el sulfato de cobre, donde al disociarse los iones de cobre funcionan como activadores de esfalerita.

### 4.5.3.2. Reguladores de pH

A lo largo de este capítulo se ha mencionado la importancia del pH en el proceso de flotación, Wills et. al (2016) hace referencia a esto mencionando que la pulpa alcalina juega un papel muy importante, pero se vuelve complejo, ya que en la práctica la selectividad en separaciones complejas es dependiente del balance entre concentración de reactivos y pH. Esto se debe a que en la flotación de minerales no sulfuros el pH controla la carga de la superficie (potencial zeta) que controla la reacción con colectores iónicos u=y regula ciertos agentes.

Para controlar el pH de la pulpa se utilizan agentes reguladores de pH como la cal, carbonato de sodio e hidróxido de sodio.

En la Figura 13 se muestra la recuperación en porcentaje de algunos sulfuros de cobre en función del pH utilizando un colector tipo tionocarbamato, de esta manera se observa la importancia del pH y haciendo énfasis en la pirita y calcopirita hay una notable diferencia en la recuperación.



**Figura 13.** Flotabilidad de sulfuros de cobre y pirita con EIPTC  $1 \times 10^{-5}$  M (Cabrera -Tejeda, 2007)

La combinación y dosificación de los reactivos de flotación lograrán en conjunto los objetivos del proceso de flotación por espuma. Este proceso de concentración y la

recuperación de los minerales de interés también depende del circuito que tenga la planta de beneficio.

#### **4.5.3.3. Depresores**

Los depresores, de acuerdo con Wills & Finch (2016), incrementan la selectividad de la flotación al volver hidrófilos ciertos minerales, evitando así su flotación. Varios mecanismos están involucrados solos o en combinación, entre ellos la adsorción de especies hidrófilas, bloqueo de los sitios de adsorción del colector, remoción o activación de especies y remoción de sitios hidrófobos. Además, el rol del pH y el potencial de la pulpa en el control de la depresión también es un factor importante, ya que la calidad de la flotación va de la mano con el pH, que depende de cada mineral.

De acuerdo con Bravo (2009), en algunos depresores sus iones forman compuestos superficiales o pasan a la red cristalina por intercambio iónico para impedir la adherencia del colector, incrementar la hidratación de la superficie mineral y desprender del mineral los iones del colector.

Los depresores son importantes en el sistema de flotación, debido a que cuando los colectores no pueden adsorberse selectivamente, principalmente cuando se tienen varios minerales con propiedades superficiales similares como pueden ser los sulfuros, en este caso todos los sulfuros flotarían y no se podrían separar y por consecuencia, obtener el concentrado de interés.

Los depresores se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos. Respecto a los depresores inorgánicos se puede decir que son los más utilizados para minerales sulfurosos. Algunos ejemplos son: cianuro de sodio que se utiliza para la flotación selectiva de minerales plomo-cobre-zinc para la depresión de esfalerita, pirita y algunos sulfuros de cobre. Para la depresión de esfalerita se utiliza sulfato de zinc en conjunto con el cianuro.

Los depresores orgánicos son el objetivo de este trabajo de investigación. De manera general, y según Wills et. al (2016), el uso de depresores poliméricos tiene el atractivo de ser menos peligrosos que los depresores inorgánicos de uso más generalizado. La estructura general es un esqueleto de hidrocarburo con grupos funcionales y grupos OH (hidrófilos), los grupos funcionales reaccionan con sitios en la superficie del mineral objetivo y los grupos OH confieren la hidrofiliidad para deprimir el mineral.

#### **4.6. Circuitos de flotación de cobre**

En la flotación se concentra un mineral de interés y se requieren varias etapas para lograr que el producto (concentrado) no contenga ganga o que contenga la mínima cantidad. Para los minerales sulfuros se requieren varias pasadas en los bancos de flotación para lograr una separación satisfactoria (Lynch et. al, 1981).

De acuerdo con Biswas et. al. (1976), el método de concentración más efectivo es la flotación por espuma, la selectividad de la flotación se crea mediante reactivos, que se

mencionan en el apartado anterior, que hacen que los minerales de cobre sean hidrófobos, mientras que los minerales de ganga no flotan. Los minerales flotados se quedan en la espuma estable en la parte superior de la celda donde son removidos mecánicamente en forma de concentrado. Los concentrados de cobre típicos contienen del 20 al 30% de cobre cuando el mineral es calcopirita.

En los circuitos de flotación se tienen, por lo general, tres tipos de celdas que son: primario, agotativo y limpia. Las celdas primarias reciben el mineral que proviene del circuito de molienda, particularmente el material fino de los clasificadores, y es el “primer contacto” que tiene la pulpa con la etapa de flotación, este tipo de celdas tiende a flotar la mayor cantidad de mineral, pero sigue teniendo impurezas por lo que necesita otras etapas para obtener un concentrado con la menor cantidad de impurezas. Por otro lado, las celdas agotativas reciben las colas del primario y su función es flotar el remanente del mineral de valor e impedir que este se pierda por el flujo de colas. Las partículas de valor recuperadas se recirculan al primario. Las celdas limpiadoras reciben el concentrado primario y su objetivo es eliminar la mayor cantidad de impurezas que permitan tener un concentrado que cumpla con la calidad para su venta.

Bulatovic (2007) menciona que los minerales sulfurosos de cobre se consideran fáciles de tratar siempre que el mineral principal sea la calcopirita. En caso de que la mena contenga minerales secundarios de cobre, como calcosina, bornita y covelita, la depresión de la piritita puede ser un problema porque la piritita puede activarse por los iones de cobre generados durante la operación de molienda. La selección de reactivos que se utilizan en el proceso de flotación de sulfuros de cobre depende de la oxidación del mineral.

Menciona también que, a diferencia del mineral de pórfido de cobre<sup>1</sup>, donde los esquemas de reactivos son similares para la mayoría de las operaciones, los esquemas de reactivos utilizados para el tratamiento de minerales de sulfuro de cobre son mucho más diversos y están diseñados para hacer frente a problemas específicos asociados con el procesamiento del mineral. Cuando se tratan minerales de sulfuro de cobre hipogénicos<sup>2</sup>, el esquema de reactivos es relativamente simple. Se utiliza xantato como colector en pH alcalino (11,0-11,5). En algunos casos, se utiliza ditiofosfato como colector secundario cuando hay minerales de cobre secundarios en el mineral.

El uso de depresores  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , junto con cal, puede ser eficaz para la flotación de calcopirita de flotación lenta y/o al tratar minerales de cobre parcialmente oxidados o deslustrados. El  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  también puede utilizarse en combinación con cal.

---

<sup>1</sup> Son depósitos de sulfuros de cobre y molibdeno consistentes en mineralización diseminada y en vetas estructuralmente controladas u orientadas al azar (tipo stockwork), la cual fue emplazada en varios tipos de roca encajonante alteradas por soluciones hidrotermales en patrones zonados regularmente concéntricos (Valencia-Moreno, 2006).

<sup>2</sup> Formados en el interior de la Tierra (Real Academia Española, 2022).

En la Tabla 4 se muestran algunos ejemplos de esquemas de reactivos usados en el tratamiento de sulfuros de cobre, dependiendo del mineral, entre estos se mencionan xantatos y dextrina.

**Tabla 4.** Ejemplos de esquemas de reactivos usados en el tratamiento de sulfuros de cobre (Bulatovic, 2007).

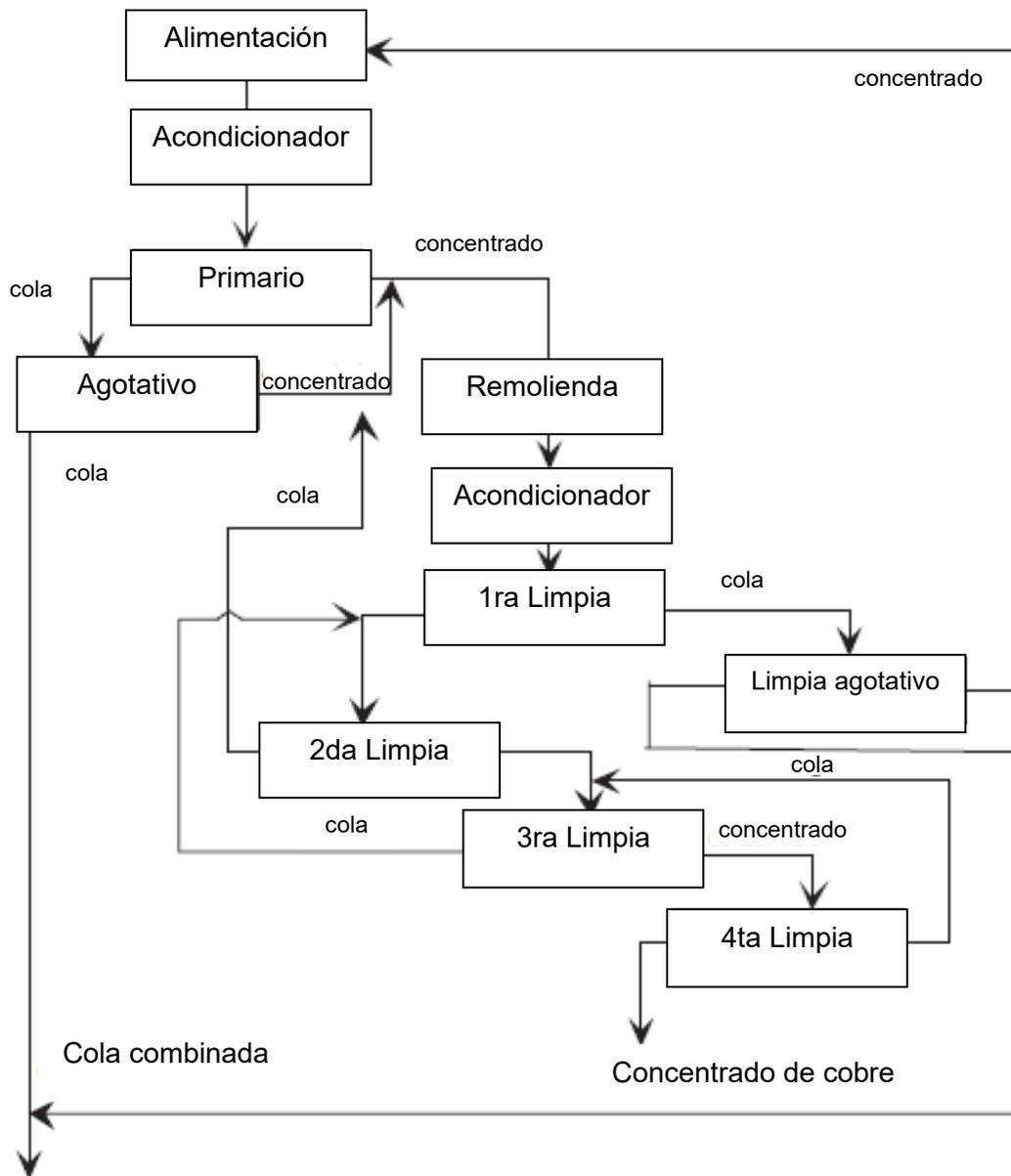
Tipo de mineral principales minerales de ganga	Depresores y modificadores	Colectores y espimantes	Otros	pH	
				Ro	Cl
Mineral hipogénico con pirita contenido de 30%, de grano grueso a fino	Cal NaCN	Xantato+ dithiophosphato	-	10.5	11- 11.5
Minerales granulado medio a fino Calcopirita, pirita y pirrotita	Cal, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> o cal + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Xantato + ditiófosfato o aeración tionocarbamato	DDS4	9.5	9.5
Mineral parcialmente oxidado. Calcopirita, pirita y pirita activada	Ceniza de sosa + SO <sub>2</sub> o cal + DDS4	Ditiófosfato, tionocarbamato alcoxi	Na <sub>2</sub> S + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> o NaCN	10.5	11.0
Sulfuros arcillosos, calcopirita + covelita, bornita, pirita 8-15% roca andesita + arcilla	Na <sub>2</sub> S, silicato sódico de cal	Xantato + fosfina	Dextrina	Natural	11.0
Sulfuros de cobre scarn silicatos de aluminio, cuarzo dolomita pirita 10-15% calcopirita	Cal o NaCN para limpias	Xantato + ditiófosfato o ditiófosfato	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	11.0	11.8
Minerales de cobre secundario diseminado con cloritas, toba volcánica, silicato de aluminio, pirita 5-10%	Dextrina, Na <sub>2</sub> S o cal: dextrina	Xantato fuerte, isobutil ditiófosfato	Natural	Natural	
Mineral con ganga flotable (cloritos de talco) pirita 10-20%	Cl <sub>a</sub> , como guar o cal/CMC	Xantato o una mezcla de xantatos	Almidón modificado, cal	Natural	11.0

La Figura 14 muestra un diagrama de flujo de flotación cobre- piritita que es utilizado en las operaciones de Norte América (Bulatovic, 2007). En este diagrama de flotación la alimentación se dirige a un acondicionador y después a una celda primaria donde se tienen dos flujos, las colas que se dirigen a una celda agotativa y el concentrado.

Los flujos de la celda agotativa también se dividen en dos, las colas que son las que salen del circuito conocidas como colas finales y el concentrado que en cierto punto se junta con el concentrado de la celda primaria.

El concentrado del agotativo junto con el concentrado del primario se dirigen a una etapa de remolienda y luego a un acondicionador, el flujo se dirige a la primera limpia, donde las colas resultantes van a una limpia agotativa y su concentrado se dirige a la alimentación al inicio del circuito, el objetivo es recuperar la mayor cantidad de cobre utilizando celdas o bancos de celdas de flotación agotativas que puedan “agotar” la pulpa y recuperar valores, por otro lado, las colas de la limpia agotativa se dirigen al final del circuito para terminar como colas finales del proceso.

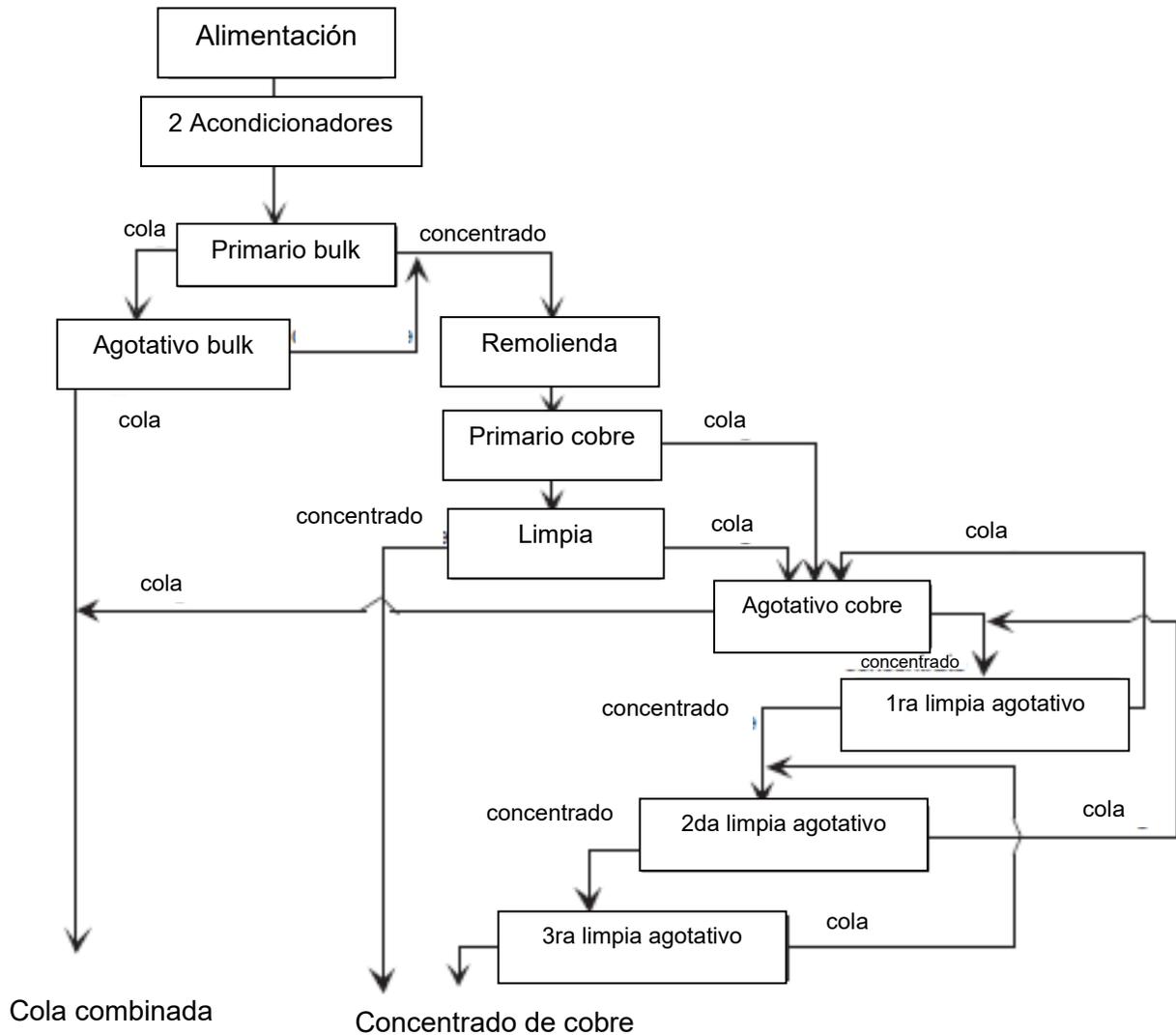
Posicionado en la primera limpia, el concentrado se dirige a una segunda limpia, donde las colas regresan a la remolienda junto con los concentrados del primario y agotativo y el concentrado a una tercera limpia con colas como flujo retornante a la alimentación de la segunda limpia y concentrado a una cuarta limpia, finalmente se obtiene el concentrado de cobre.



**Figura 14.** Diagrama de flujo de flotación cobre- pirita utilizado en las operaciones de Norte América (Bulatovic, 2007).

Otro ejemplo de circuitos de flotación de Cu es mostrado en la Figura 15, donde se muestra un diagrama de flujo de flotación bulk, este circuito es utilizado en los casos donde el mineral es ácido y la pirita no excede 15% en peso. Para este diagrama se tiene una alimentación seguida por dos acondicionadores que prepararan la pulpa para posteriormente dirigirla hacia el primario bulk obteniendo dos flujos: cola y concentrado,

el primero se dirige a un agotativo bulk donde la cola resultante se dirige al final del proceso y el concentrado se dirige junto con el concentrado del primario a remolienda. Posteriormente, el flujo se dirige a un primario de cobre mandando las colas a un agotativo de cobre y el concentrado a una limpia, el concentrado de este último se va al final del proceso como concentrado final de cobre y la cola al agotativo de cobre. Por lo tanto, los circuitos pueden ser tan complejos como lo dicte la mineralogía.



**Figura 15.** Diagrama de flujo flotación bulk (Bulatovic, 2007).

Los datos típicos de una operación de cobre se muestran en la Tabla 5. Donde podemos apreciar que la recuperación puede ser muy efectiva del 93.5%.

**Tabla 5.** Datos típicos de una operación de cobre (Michaud D., 2016).

<b>Dato</b>	<b>Valor operativo</b>
Ley del mineral	1.2% Cu
Proceso de concentración	Flotación
Concentrado de cobre	41% Cu
Recuperación de cobre	93.5%
Reactivos	Cal, 2 kg/ton Xantato Z-6, 40 g/ton Z-200, 20 g/ton MIBC, 80 g/ton

Respecto a los reactivos utilizado en circuitos de flotación de sulfuros de cobre el aceite de pino es utilizado como espumante con xantato o Aeroflot o su combinación como colector, como se muestra en la Tabla 6. La cal es empleada para regular el pH del circuito, es decir, para mantener la pulpa alcalina y a su vez deprimir pirita.

El consumo regular de algunos reactivos de flotación de sulfuros de cobre es mostrado en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Límites de consumo de reactivos en flotación de sulfuros de cobre (Michaud D., 2016).

<b>Reactivo</b>	<b>Consumo</b>
Aceite de pino	20 – 40 g/ton
Colectores	20 – 30 g/ton
Cal	2500 g/ton

Los xantatos son uno de los colectores más usados interactúan con la mayoría de los minerales de sulfuro para formar el complejo xantato metal y dixantógeno, por lo tanto, la selectividad es baja sin el uso de reactivos adicionales. Por ejemplo, la separación de minerales sulfuros de cobre de sulfuros de hierro solo se logra a valores de pH altos en flotación. Esto no solo consume una gran cantidad de cal y aumenta el costo operativo de la planta, sino que también reduce la flotación de algunos minerales de cobre (HANCO-CARI, 2018) siendo este uno de los mayores problemas en la flotación de Cu.

Si el mineral no tiene pirita, la cal sirve para acondicionar la pulpa a un pH alcalino y precipita las sales disueltas. Si tiene pirita, la cal tiene la misma función en el pH y sirve también para deprimir la pirita a pH altos como se mencionó anteriormente. Si la cal se usa en exceso podría afectar el proceso de flotación y deprimir los minerales de cobre. Algunos autores comentan que la combinación de cal con cianuro sódico con adición de 0.003 a 0.009 kg/ton es efectiva para deprimir pirita. Remarcando que entre más alta sea la ley de Fe en la cabeza de flotación, el consumo de cal se verá incrementado considerablemente siendo este fenómeno cada vez más recurrente en los yacimientos de las unidades mineras en México.

Adicionalmente, para que el proceso de concentración de flotación se realice satisfactoriamente es necesario que se tengan las condiciones adecuadas, considerando algunos factores como temperatura, pH, tamaño de partícula, asociaciones minerales, liberación y presencia de sulfuros en su caso. Con respecto a la pirita hay autores que afirman que su superficie debe estar oxidada para que se pueda deprimir, esto tiene que ver con el potencial electroquímico, los mecanismos de oxidación y depresión de pirita que se explican en puntos posteriores.

#### **4.7. Potencial electroquímico**

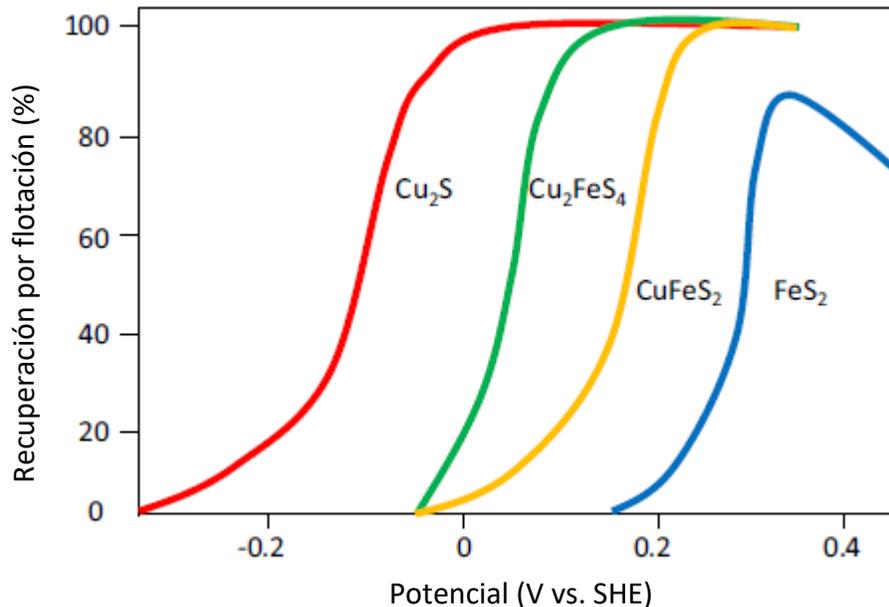
Todos los minerales sulfuros se pueden clasificar en hidrófobos o hidrófilos dependiendo de sus propiedades, composición, pH y condiciones adicionales a las que se encuentre, hay que mencionar que algunos minerales son hidrófobos por naturaleza y se pueden aprovechar estas cualidades para realizar los procesos de concentración de una manera eficaz y menos costosa. Existen algunos potenciales que sirven para medir la oxidación y que son útiles para ver las condiciones a las que se encuentra el mineral en una solución acuosa y de esta forma determinar si el proceso fue bueno o qué pasa en términos electroquímicos.

El potencial Redox (ORP) es una medida efectiva de medir la energía química de oxidación-reducción mediante un electrodo, convirtiéndola en energía eléctrica y se expresa en mV (Cabrera, 2020). El Eh se trata de una transferencia de uno o más electrones entre sustancias de una reacción química, por lo cual ocurre un cambio en sus estados de oxidación.

Habría que señalar la diferencia entre ORP y Eh, que según Salas (2021) los dos parámetros son los mismos en el sentido de que ambos cuantifican el potencial del medio para transferir electrones; la diferencia es el electrodo de referencia contra el cual se informa el potencial del sensor de platino. Eh se define como una lectura de voltaje frente al electrodo estándar de hidrógeno (SHE), mientras que ORP es un término mucho menos específico en el que la medición se puede realizar en relación con cualquier electrodo de referencia práctico o teórico, como Ag / AgCl, calomelanos o SHE. Para convertir el ORP a Eh se tienen que sumar +220 mV al voltaje leído de ORP.



potenciales mayores que 0.1 en comparación con la pirita que presenta mayores recuperaciones en un rango con valores de potencial mayores que 0.3.



**Figura 17.** Recuperación por flotación en función del potencial de calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) a  $\text{pH}= 9.2$ ,  $[\text{EX}] = 1.44 \times 10^{-5} \text{ M}$  para calcocita y  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  para otros minerales adaptados (Mu et al., 2016).

El Eh tiene gran importancia en la depresión de pirita porque tiene influencia en la adsorción de colectores xantato en la superficie del mineral ya que la interacción mineral-colector depende del potencial, como se observa en la Figura 17 y como lo mencionó Mu et al., (2016).

#### 4.8. Estrategias de depresión y alternativas de depresores de pirita

Mientras que los reactivos colectores favorecen la condición hidrofóbica de las partículas de sulfuros de los metales que se quiere recuperar, para que se separen del agua y se adhieran a las burbujas de aire los depresores se utilizan para provocar el efecto inverso esto es, para evitar la recolección de otras especies minerales no deseadas en el producto que se quiere concentrar y que no son sulfuros (CODELCO, 2019). Los reactivos usados para la depresión de pirita se dividen en depresores inorgánicos y orgánicos. Como se ha mencionado anteriormente, distintos autores han reportado que la oxidación de pirita es clave para su depresión, es una estrategia que engloba distintos mecanismos y que va de la mano con reactivos depresores.

#### 4.8.1. Procesos de oxidación de pirita

La oxidación de sulfuros metálicos es de gran interés por su alto impacto ambiental, este fenómeno se da cuando hay una gran cantidad de sulfuros en un sedimento reducido en tamaño que pueden proceder de actividades mineras o procesos de recuperación de dichos sedimentos y que son expuestos al ambiente, produciendo pH muy ácidos imposibilitando el crecimiento de vegetación y generando afectaciones a la fauna.

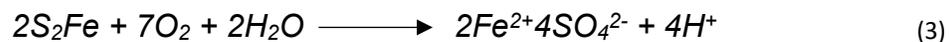
Urrutia et al. (1987) estudió los mecanismos de oxidación de pirita haciendo énfasis que son procesos complejos que involucran varios tipos de reacciones que producen alguna forma oxidada de hierro, aniones sulfuro y una fuerte acidez.

Los mecanismos de oxidación se dividen en dos tipos fundamentales:

- 1) Un mecanismo de naturaleza inorgánica, debido al oxígeno molecular o al ion férrico
- 2) Un mecanismo de intervención biótica fundamentalmente bacterias oxidantes del azufre y del hierro

Este proyecto de investigación se enfoca al primer mecanismo. La oxidación inorgánica se divide en dos modos de oxidación: 1) oxidación por medio del oxígeno y 2) oxidación por medio del hierro férrico.

La *oxidación por medio del oxígeno* involucra la siguiente reacción:



Donde se menciona que el 87% del oxígeno del sulfato es aportado por el oxígeno molecular y el 12.5% proviene del agua, además, es una reacción limitada por la disponibilidad de oxígeno que suele ser baja por la dificultad de difusión del elemento y su cinética depende de la velocidad de reducción del oxígeno molecular. Esto implica que la reacción no transcurre cuando la concentración de O<sub>2</sub> en el medio es baja, referente al Eh sucede a valores inferiores a 300 mV. Este mecanismo se lleva a cabo en medios abiertos y bien drenados con fácil eliminación de los productos disueltos a pH inferior que 4 y contenidos de agua no muy bajos.

La *oxidación por medio del hierro férrico* descrito a través de la siguiente reacción:



El 100% del oxígeno del anión sulfato deriva del agua. El limitando ahora es el Fe<sup>3+</sup> cuya concentración depende del Eh, pH y de la naturaleza de la fase sólida más soluble, es decir, Fe(OH)<sub>3</sub> con un pH debajo de 4.5 y el Eh debe tener valores muy altos mayores a 500 mV para mantener una alta concentración de Fe<sup>3+</sup>. Sin embargo, este mecanismo es poco probable por sus requerimientos: alto Eh y bajo pH. Pero puede llevarse a cabo por la acción catalizadora de bacterias quimiolitotóficas acidófilas, oxidantes del Fe<sup>2+</sup> como la Thiobacillus ferrooxidans las cuales incrementan la velocidad de reacción de

oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  en casi seis veces, permitiendo la existencia suficiente de  $\text{Fe}^{3+}$  para que la oxidación de pirita continúe y el proceso se autoperpetúe (Urrutia et al., 1987).

Adicional a esto, se mencionan algunos factores que influyen en este mecanismo de oxidación como la temperatura que se relaciona con la velocidad de oxidación que se duplica por cada  $10^{\circ}\text{C}$ , el tamaño de partícula definiendo que a menor tamaño mayor superficie y mayor velocidad de oxidación, la presencia de otros sulfuros puede disminuir la velocidad de oxidación de la pirita por oxidación galvánica y la superficie expuesta relacionada con la forma de la superficie que incluyen hendiduras, bordes de fractura, defectos, inclusiones que pueden influir en la aparición y velocidad de los procesos de oxidación en el caso de medios superficiales.

Autores como López-Valdivieso et al. (2018) mencionan que la oxidación de la superficie de la pirita favorece su depresión en presencia de xantato y que la densidad de superficie de hidróxido férrico es la clave para la depresión de pirita con dextrina.

#### **4.8.2. Depresores inorgánicos**

Los depresores inorgánicos funcionan mediante la inhibición del colector y mediante la adsorción en la superficie de la pirita para formar una capa hidrófila. Existen distintos mecanismos de depresión de pirita que incluyen reactivos como iones hidroxilo, acondicionamiento de oxígeno, cianuro de sodio y especies oxisulfuros como son sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ), metabisulfito ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ), y dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) así como sulfuro ( $\text{S}_2$ ) (Mu et al., 2016).

##### **4.8.2.1. Cianuro**

Como se mencionó en capítulos anteriores, los depresores son reactivos que permiten la separación de las partículas minerales en el proceso de flotación. El cianuro de sodio es un clásico ejemplo de un reactivo regulador que es ampliamente usado como depresor en flotación de sulfuros, depresión de sulfuros de hierro (pirita, marcasita y esfalerita) (Bulatovic, 1999). Su propiedad depresora fue descubierta en la segunda década del siglo XX (Rivera Mamani, s. f) y se ha convertido en un reactivo indispensable en la industria minero-metalúrgica por su gran eficiencia. Sin embargo, puede causar daños al humano atacando el sistema nervioso, alterando al cuerpo por exposiciones de corto tiempo, afecta también al sistema respiratorio, la piel e incluso es letal. También afecta al medio ambiente si se mantiene expuesto o con pH ácido. Aún a dosis bajas son compuestos letales en tiempo mínimo de exposición (Ramírez, 2011).

Se le llama cianuro al cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico ( $\text{HCN}$ ) y a sus sales, cianuro de sodio o de potasio, y no solo al compuesto raíz cianuro,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , que da origen a la denominación (Ramírez, 2011). Como se menciona es un depresor inorgánico de pirita.

Según Lynch (1981), especies de cianuro han sido comúnmente usadas para deprimir la flotación de minerales sulfuros de hierro. La depresión de la flotación de la pirita por cianuro puede resultar de uno o más de los siguientes mecanismos:

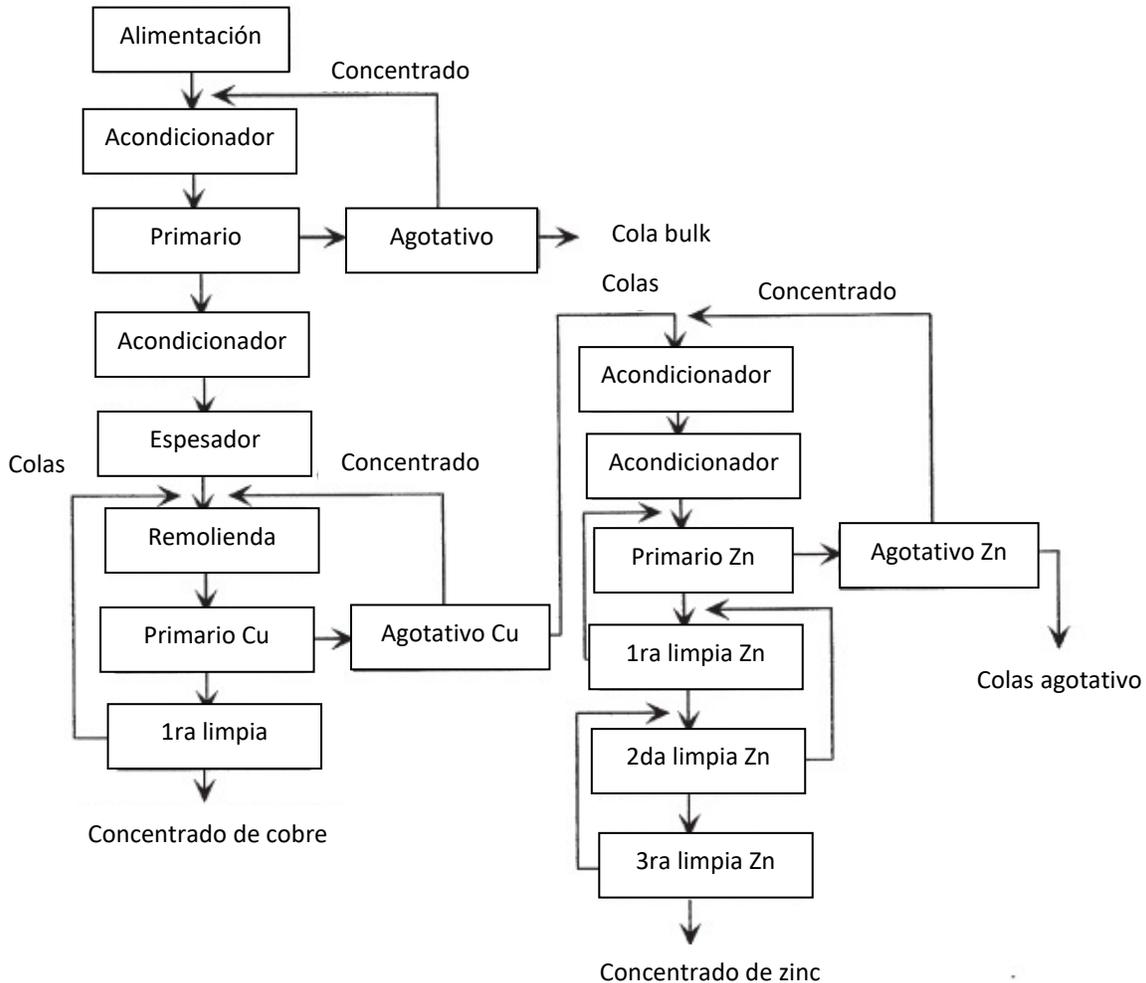
1. El cianuro puede deprimir la flotación de la pirita sustituyendo los iones xantato en la superficie de la pirita similar a los iones hidroxilo
2. La adsorción de cianuro en la superficie de la pirita conduce a la formación de compuestos insolubles de cianuro de hierro, que precipitan en la superficie de la pirita haciendo que la superficie sea hidrófila e inhibiendo la adsorción de iones xantato
3. El cianuro también puede reaccionar con el azufre o los polisulfuros producidos por la oxidación de la superficie para formar tiocianato, eliminando así la entidad hidrofóbica de la superficie. El tiocianato es hidrofílico, y si se adsorbe, puede deprimir la flotación de la pirita
4. La adición de cianuro puede reducir el potencial mixto e inhibir la actividad electroquímica en la superficie de la pirita, lo que interfiere con la quimisorción y la oxidación del xantato a dixantógeno.
5. En la flotación de pirita activada por cobre, el cianuro se emplea como agente desactivador que elimina los iones cuprosos de la pirita activada mediante la disolución selectiva de xantatos, sulfuros y óxidos cuprosos.

Estos 5 mecanismos de depresión hacen tan efectivo el uso de cianuro en la depresión de pirita, dificultando su sustitución por otros reactivos. Adicionalmente, el cianuro de sodio es un buen depresor de calcopirita en adiciones más altas en comparación con la pirita (es decir  $> 100$  g/t) y un pH entre 8 y 11.

Por otro lado, el pH, particularmente básico, mejora la eficiencia de los depresores inorgánicos como sulfatos y cianuro. Para modificar y subir el pH se utiliza la cal, la cual proporciona condiciones de alcalinidad necesarias para hacer posible la flotación del cobre, zinc o plomo, impidiendo la flotación de las impurezas minerales. La función principal de la cal consiste en garantizar el correcto nivel de pH  $>11$  para evitar la volatilización y pérdida de la solución de cianuro. (Lhoist L., 2013). Debido a que el cianuro puede bajar el pH de la solución se utiliza cal, así se genera un alto consumo de cal provocando un gasto económico elevado y afectaciones al ambiente.

Bulatovic (1999) menciona que el tratamiento de sulfuros masivos de minerales cobre-zinc se emplea un método de flotación bulk. Cuando las menas contienen minerales de cobre secundarios y se tiene una selectividad pobre entre cobre y zinc se utiliza el método de flotación en secuencia (Figura 18). La flotación bulk cobre-zinc se realiza a pH altos de 10.5 a 11.5 adicionando cal para regular el pH y puede adicionarse o no  $\text{CuSO}_4$ . El concentrado bulk, después de la limpia es sometido a desorción con  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  seguido

por la flotación de cobre usando un sistema de depresión  $ZnSO_4-NaCN$  o un complejo de hidróxido ferrosulfato-zinc.

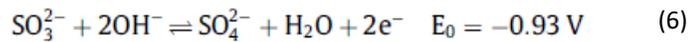
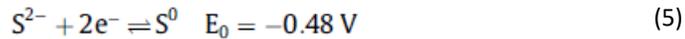


**Figura 18.** Diagrama de flujo de flotación bulk usado para el tratamiento de minerales Cu-Zn usando el método de depresión de zinc.

#### 4.8.2.2. Metabisulfito de sodio

El metabisulfito ( $S_2O_5^{2-}$ ) es una especie de oxisulfuro que es un depresor inorgánico en condiciones de pH neutros o ligeramente alcalinos para reemplazar al cianuro en la flotación de sulfuros donde se requiere deprimir pirita.

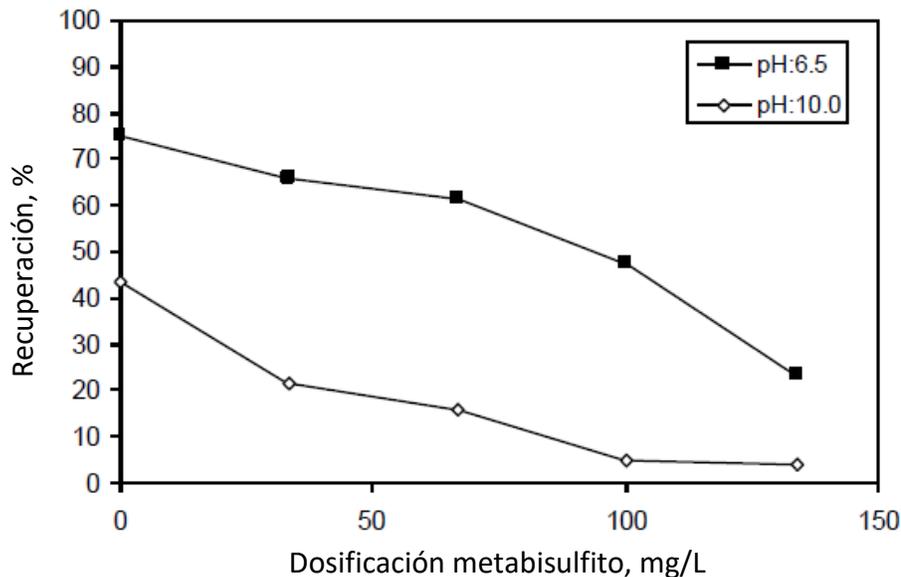
Los agentes reductores, iones sulfuro/sulfito, se oxidan fácilmente siguiendo las ecuaciones (1) y (2), cuyos potenciales de media celda son mucho más bajos que el del par  $X/X_2$  (Mu et al., 2016)



Mu et al. (2016) menciona que las especies de sulfito pueden interactuar con las especies hidrofóbicas como el azufre elemental ( $S^0$ ) formando tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ), que puede oxidarse a su vez a sulfato, dando lugar a una disminución de la hidrofobicidad de la superficie.

Al utilizar un colector xantato y una especie oxisulfuro como depresor genera una interacción entre el sulfito y el colector en solución o está en estado de adsorción (Bulut G. et al., 2011). Es decir, los iones sulfito deprimen la pirita por desorción de especies xantato en la superficie.

Bulut et al. (2011) desarrollaron un estudio sobre el efecto depresor del metabisulfito de sodio en una muestra de pirita pura a dos diferentes valores de pH, 6.5 y 10. Se llevaron a cabo en una celda de flotación Denver de  $1 \text{ dm}^3$  con 40 g de pirita a  $-100 \mu\text{m}$ . Utilizando aerofina 3418 A como colector y metabisulfito de sodio como depresor. La dosificación de metabisulfito de sodio fue de  $34 \text{ mg/dm}^3$  y  $134 \text{ mg/dm}^3$ ,  $40 \text{ mg/dm}^3$  de colector y  $10 \text{ mg/dm}^3$  de MIBC como espumante.

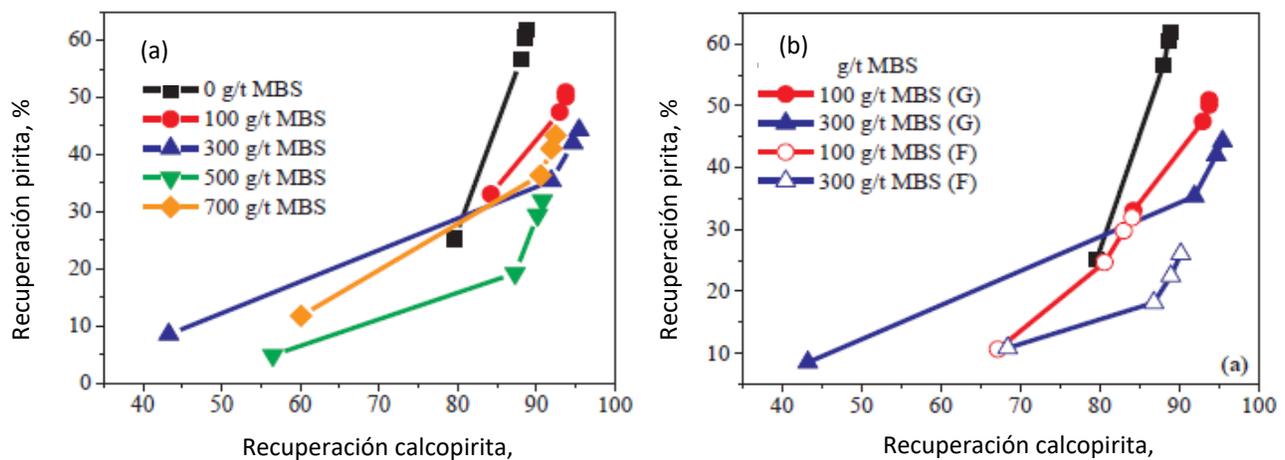


**Figura 19.** Efecto del metabisulfito de sodio en flotación de pirita ( $FeS_2$ ) (Bulut G. et al., 2011).

En la Figura 19 se observan los resultados obtenidos por Bulut et al. (2011) donde la recuperación disminuye de 43% a 4% a pH 10, y de 75% a 23.3% a pH de 6.5 con  $134 \text{ mg/dm}^3$  de MBS. La recuperación disminuye con MBS alrededor de 40% a pH 10 donde la flotación de pirita es baja a debido al pH alto y disminuye alrededor de 50% a pH 6.5. Reportan que el metabisulfito de sodio es más efectivo a pH de 10 que a pH 6.5 y existe

una depresión completa de pirita con una dosificación de 100 mg/dm<sup>3</sup> a un pH de 10. Pero a un pH de 6.5 la máxima depresión, alrededor del 25%, se da incrementando la dosis de 100 mg/dm<sup>3</sup> a 134 mg/dm<sup>3</sup>. Lo anterior indica que son requeridas dosis altas para deprimir pirita a bajos pH.

En otro estudio Mu & Peng (2019) evaluaron al metabisulfito de sodio en depresión de pirita en calcopirita usando agua salina en pruebas de flotación. Utilizando dos tipos de colectores, un tionocarbamato modificado (AERO MX-7017) y un alquilmcaptano (TX15216), metil isobutil carbinol (MIBC) como espumante, sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) como activador de pirita y metabisulfito de sodio como depresor, regulando un pH de 8.5 con cal. Utilizando 60 g/t de cada colector en molienda, 30 g/t de MIBC en flotación y usando 80 g de pirita, 20 g de calcopirita y 100 ml de agua salina añadidos al molino y un D80 de 106 μm.



**Figura 20.** Recuperación de pirita en flotación con calcopirita usando agua salina a pH de 8.5 con MBS añadido en (a) antes de la molienda y (b) antes de la molienda y durante el acondicionamiento antes de flotación (Mu & Peng, 2019).

Se realizaron dos pruebas, la primera donde el metabisulfito de sodio se agrega antes de la molienda (Figura 20a) y otra donde se agrega antes durante el acondicionamiento para flotación (Figura 20b).

Mu & Peng (2019) reportan que las recuperaciones de pirita y calcopirita son altas en ausencia de MBS, en el caso de la Figura 20 haciendo énfasis en las altas recuperaciones que sugieren la activación efectiva de pirita por iones de cobre de la calcopirita con la formación de especies Cu(I)S en la superficie de la pirita. La adición de MBS incrementa ligeramente la recuperación de calcopirita y disminuye la recuperación de pirita. Con dosificaciones de MBS menores a 300 g/t la recuperación de pirita incrementa ligeramente a 95.5.% mientras que la recuperación de pirita disminuye cierto grado. Cuando se incrementa a 500 g/t reduce ligeramente la recuperación de calcopirita a 90.8% con una disminución de la recuperación de calcopirita a 31.9%. Cuando MBS

se incrementa a 700 g/t no disminuye más la recuperación de pirita. De esta manera, se tiene un 10% más de recuperación de pirita con 700 g/t MBS que con 500 g/t.

De esta manera, sugieren que la activación de pirita por  $\text{Cu}^{2+}$  sigue un mecanismo electroquímico, los iones  $\text{Cu}^{2+}$  pasan por la superficie de la pirita y luego se reducen a  $\text{Cu(I)}$  junto con la oxidación del azufre circundante en la superficie de la pirita.

Referente a las pruebas realizadas para evaluar el efecto del metabisulfito de sodio dosificado antes de molienda y durante el acondicionamiento para flotación obtuvieron los resultados de la Figura 20b, la recuperación de la pirita tiene una notable baja en su recuperación cuando es añadido durante el acondicionamiento a diferencia de cuando se añade al molino. La recuperación de pirita fue de 50.9% y 44.3% a 100 g/t y 300 g/t respectivamente, cuando el MBS es añadido al molino y 31.9% y 26.0% cuando MBS es añadido durante el acondicionamiento. La recuperación de calcopirita se ve ligeramente disminuida cuando MBS es añadido durante el acondicionamiento. Esto explica que el uso de metabisulfito se ve mejorado cuando se encuentra en ambientes con contenido de oxígeno disponible, el cual dentro del molino es muy bajo.

Existen alternativas de depresores de pirita, se trata de depresores orgánicos que son más económicos y tienen efectividad en flotación.

#### **4.8.3. Depresores orgánicos**

Los depresores orgánicos han atraído una atención considerable de los investigadores debido a sus ventajas biodegradables y económicas. Los más comunes para deprimir pirita son carboximetilcelulosa (CMC), quitosano, dextrina (DEX) y ácido etilendiamina tetra acético (Wang et al., 2020; Ahmadi et al. (2018). Las diferencias en la composición de la materia prima y los procesos de fabricación pueden afectar significativamente a la funcionalidad del producto final en estos reactivos (Bulatovic, 1999).

La goma guar es un polisacárido extraído de la planta *Cyamopsis tetragonoloba*, a pH = 5 la superficie de la pirita es naturalmente hidrófoba y tanto el grupo positivo como el negativo de hidróxidos de hierro como  $\text{Fe(OH)}^{3-}$  y  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  están presentes en este pH en la superficie de la pirita. La adsorción de la goma guar en la superficie de la pirita se produce a través de los grupos hidroxilo (Ahmadi et al., 2018).

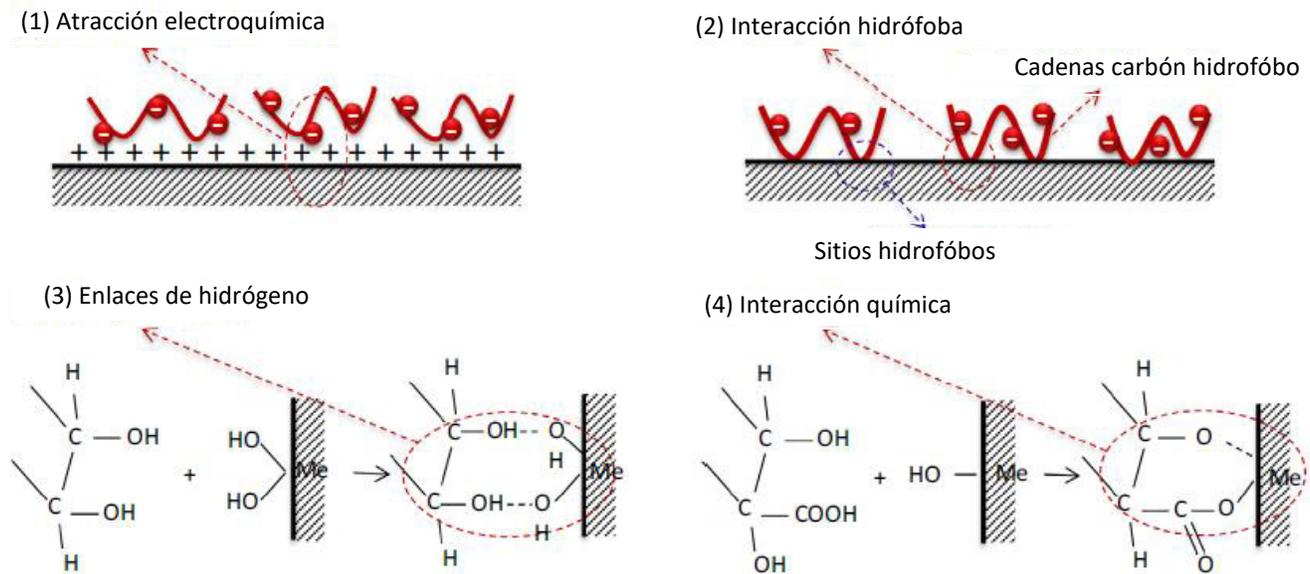
Carboximetilcelulosa es otro de los depresores de pirita, mejor conocido como CMC, la diferencia entre este y la goma guar es la presencia de grupos negativos carboxilos en el CMC. Ambos grupos carboxilo e hidroxilo en el CMC unidos a especies metálicas en la superficie mineral. Los grupos carboxilos con diferentes estructuras reaccionan con las especies iónicas mientras que los grupos hidroxilos solamente son asociados con especies de hidroxilos metálicos.

El ácido etilendiaminotetraacético denominado EDTA también es usado para la depresión de pirita, en los casos de pirita activada con cobre en un rango de pH de 6 a

11 este componente disminuye la adsorción de xantato y la depresión eliminando Cu-S de la superficie de la pirita y la oxidación de Cu(I) a Cu(II).

La ventaja de los depresores orgánicos es que son amigables con el ambiente y la salud, a comparación con el cianuro, además son menos costosos y pueden ser usados como una alternativa.

En la Figura 21 se muestran los posibles mecanismos de interacción entre un polímero y la superficie del mineral reportado por Mu et al. (2016): (1) atracción electroquímica, (2) interacción hidrofoba, (3) enlaces de hidrógeno e (4) interacción química.



**Figura 21.** Posibles mecanismos de interacción de polímeros orgánicos con la superficie del mineral: atracción electroquímica (1), interacción hidrofóbica (2), enlaces de hidrogeno (3), interacción química (4). ((Mu et al., 2016).

El primer mecanismo conocido como (1) atracción electroquímica de cargas opuestas del polímero y la superficie mineral donde los electrones se ven atraídos por las cargas positivas de la superficie mineral, el siguiente mecanismo es por (2) interacciones hidrofobas entre segmentos no polares y cadenas poliméricas que pueden impulsar la acumulación de polímeros, es decir, las cadenas de carbono hidrofobas interactúan con sitios hidrofobos en la superficie del mineral, el mecanismo de (3) enlaces de hidrógeno que pueden formarse mediante una interacción entre grupos hidroxilo y sitios metálicos hidratados en la superficie del mineral particularmente a pH básicos, finalmente la (4) interacción química, enlaces químicos entre grupos funcionales aniónicos y los cationes metálicos en la superficie del mineral puede impulsar la unión de polímeros.

Ahmadi et al. (2018) hace referencia al mecanismo de interacción entre polímero y superficie del mineral como complicado por la estructura del polímero y la heterogeneidad de las superficies minerales. Resumiéndolo en cuatro pasos, como primer paso existe una fuerza electroestática de oposición entre el polímero y la superficie del mineral, como segundo paso la interacción entre el polímero es parte complementaria y el área hidrofóbica en la superficie del mineral ocurre. En el tercer paso, a pH bajos la interacción entre los grupos hidroxilo y pueden presentarse sitios hidratados en la superficie del mineral, finalmente, los enlaces químicos entre los grupos aniónicos (carboxilos o grupos de ácidos sulfónicos) y cationes metálicos en la superficie del mineral pueden simular la unión de polímeros.

#### 4.8.3.1. Dextrina

La dextrina es considerada químicamente un polímero intermedio entre el almidón y la dextrosa, se presenta como un sólido amorfo color crema hasta marrón, soluble en agua fría e insoluble en alcohol (Aristizábal et al., 2007). Juega un papel importante en este proyecto, porque se considera como un depresor orgánico. Se puede apreciar su estructura química en la Figura 22.

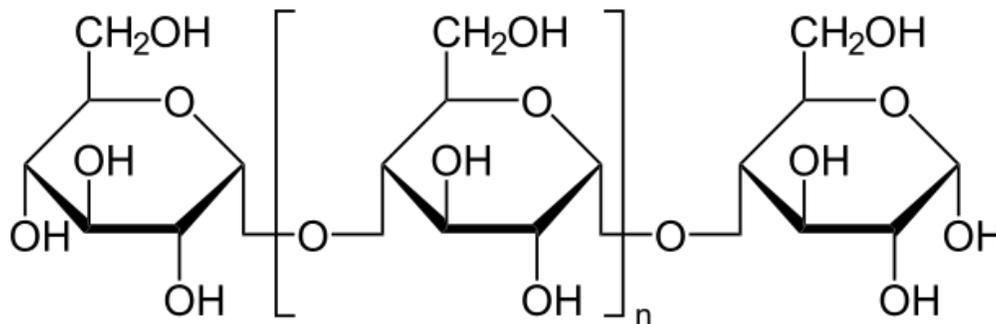


Figura 22. Estructura química dextrina.

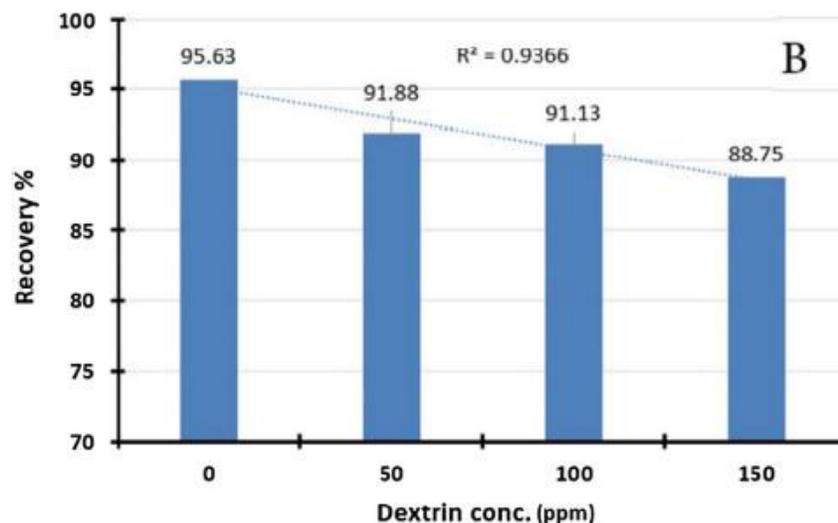
La dextrina es uno de los depresores usados para pirita, la reacción de este mineral con dextrina requiere iones metálicos en la superficie de la pirita. La superficie que está libre de especies metálicas no absorbe dextrina. Después de la oxidación de la superficie o la presencia de impurezas de iones metálicos, la dextrina aparece en la superficie y el tipo de ion metálico para absorber dextrina no muy importante. A  $\text{pH} < 4$  en la superficie de la pirita hidrosulfato férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ) es formado y previene la adsorción de la dextrina (Ahmadi et al., 2018).

La dextrina puede ser utilizada como depresor de pirita en plantas de flotación de cobre usando agua de mar con pH altos, sin embargo, para elevar un pH se necesita una considerable cantidad de cal. La dextrina es comúnmente utilizada para la depresión de

pirita carbonífera en flotación de cobre, en la depresión de plomo en separación plomo-cobre y la depresión de hematita y apatito en flotación inversa en minerales con sílice (Lopez-Valdivieso et al., 2018).

Ahmadi et al., (2018) realizaron un estudio de flotación con distintos depresores orgánicos de pirita, entre ellos la dextrina. Utilizaron una muestra de pirita con un tamaño de partícula -100+200  $\mu\text{m}$ . La técnica empleada fue microflotación en tubo Hallimond modificado con un volumen de celda de 450 ml y un rango de aeración de 1 L/min. La pirita usada para cada prueba fue de 8 g. Las pruebas de microflotación se realizaron con 20 mg/L de colector (combinación de xantato isopropílico de potasio + xantato amílico de potasio), 16 mg/L de espumante A65 y dextrina como depresor a concentraciones de 50 mg/l, 100 mg/L y 150 mg/L. La muestra se acondicionó con depresor por 5 minutos, se añadió el colector a la pulpa, se agitó por 4 minutos y se agregó el espumante por 30s. Una vez añadidos los tres reactivos a la pulpa, el proceso de aeración y colección se realizó durante 7 minutos. Posteriormente el concentrado fue filtrado y se calculó la recuperación.

La Figura 23 muestran los resultados que obtuvieron referentes a la depresión de pirita con dextrina.



**Figura 23.** Efecto de la concentración de dextrina en la depresión de pirita (Ahmadi et al., 2018)

Los resultados de la Figura 23 muestran que, a un pH neutro y en condiciones de flotación solo con colector (xantato isopropílico de potasio + xantato amílico de potasio) se tiene una recuperación de 95.63%. Después de añadir la dextrina en concentraciones de 50, 100 y 150 mg/L la recuperación de pirita se reduce en 3.75, 5.24 y 6.78% respectivamente. Los autores mencionan que la reacción entre la dextrina y pirita se debe a la interacción de hidróxidos de hierro en la superficie de la pirita. La adsorción de dextrina necesita superficie oxidada en la pirita, y la mayor cantidad de óxido de hierro

posible aumenta, la adsorción incrementa y en consecuencia la flotación de pirita disminuye.

Wang et al., (2020) asegura que el mecanismo de dextrina que inhibe la flotación de la pirita implica dos partes. La primera es la adsorción de la dextrina en la superficie del mineral a través de la fuerza electrostática y la prestación de hidrofobicidad en la superficie del mineral a través de hidroxilos en la unidad de glucosa. La segunda parte es la adsorción química de la dextrina en la superficie del mineral a través de hidróxidos metálicos generados por la oxidación de la superficie del mineral y haciendo que la pirita sea hidrófila.

Wang et al., (2020) realizaron un estudio sobre el efecto inhibitorio de la combinación de dos reactivos para ver el comportamiento de la pirita y galena en flotación. Emplearon muestras de galena (PbS) y pirita (FeS<sub>2</sub>) que fueron seleccionadas cuidadosamente a mano para remover la ganga. Los cristales seleccionados fueron molidos y tamizados usando la fracción -74+38 μm para pruebas de flotación. Los reactivos químicos utilizados para las pruebas son hipoclorito de calcio y dextrina como depresores, dietilditiocarbamato como colector y aceite terpénico como espumante. Las pruebas se realizaron en una celda de flotación de metacrilato de 40 ml a una velocidad de impulsor de 1650 r/min. Después de limpiar la celda se agregaron 2.0 g de muestra y 35 ml de agua desionizada con un volumen de pulpa controlado de 40 ml. Primero se añadió la combinación de hipoclorito de calcio y dextrina y se acondicionó por 3 min, luego se agregó el colector DDTC con 2 minutos de acondicionamiento y el espumante por 1 minuto. Finalmente, el producto se colectó por 3 min a pH = 10.

La Figura 24 (a) muestra el rendimiento de flotación en pirita y galena en función del pH en presencia de DDTC. Los resultados muestran que galena y pirita tienen buena flotabilidad en soluciones ácidas y básicas. Cuando se incrementa el pH, la diferencia de recuperación entre pirita y galena incrementa progresivamente y el valor máximo alcanzado es a pH = 10. Cuando pH aumenta más, la diferencia de recuperación no es mucha.

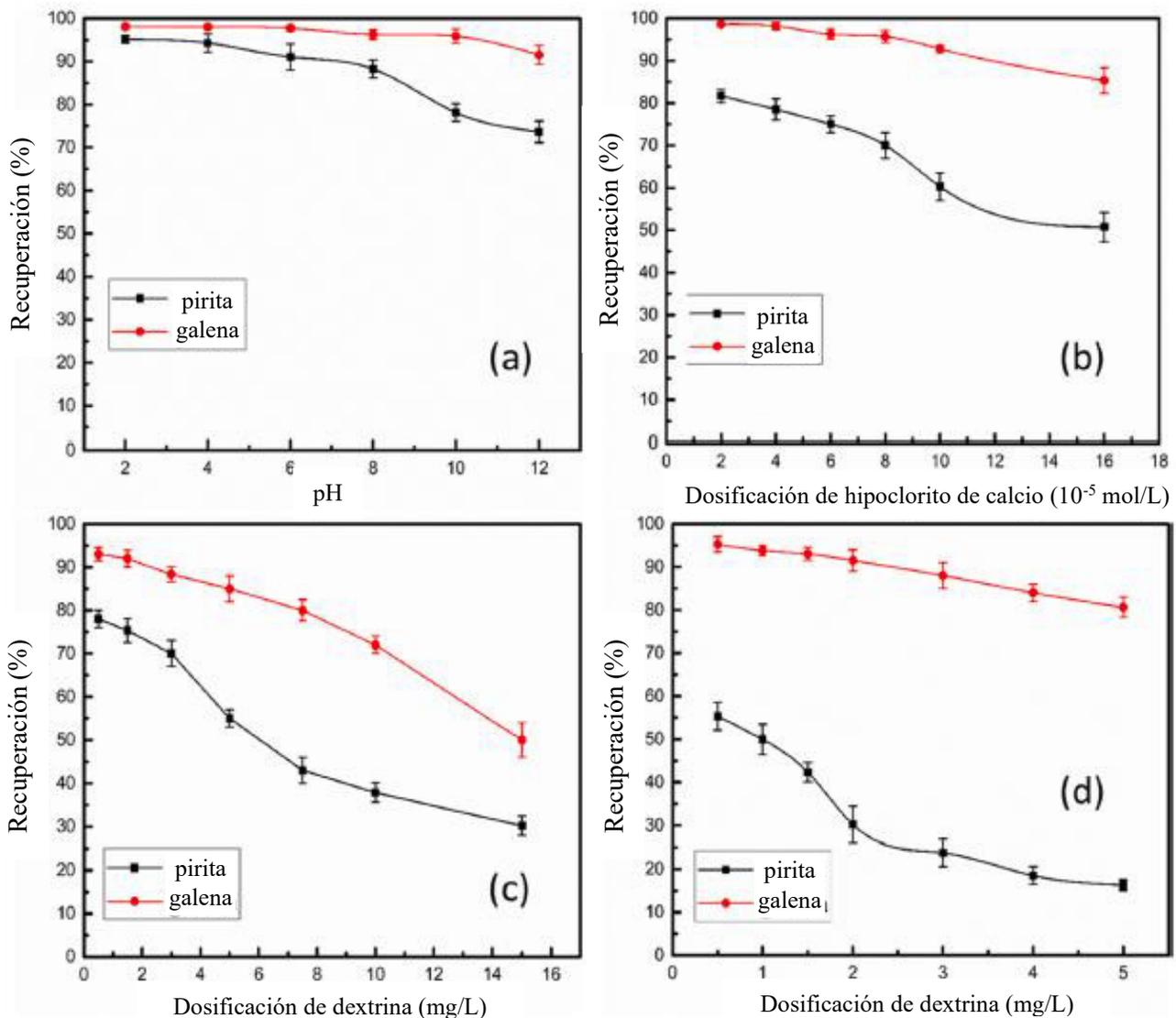
Respecto al efecto depresor del hipoclorito de calcio Ca(ClO)<sub>2</sub> que se muestra en la Figura 24 (b), la flotabilidad de ambos minerales disminuye de manera diferente. Para galena la depresión es insignificante a dosis bajas (1x10<sup>-4</sup> mol/L) y disminuye lentamente con el incremento de la dosificación. Por otro lado, la recuperación de pirita se reduce gradualmente con el incremento de Ca(ClO)<sub>2</sub> con dosificaciones de 2x10<sup>-5</sup> mol/L a 1x10<sup>-4</sup> mol/L y disminuye aún más para estabilizar una dosis más alta

La Figura 24 (c) indica la recuperación de flotación de galena y pirita con diferentes dosificaciones de dextrina, cuando la dextrina es usada como depresor la flotabilidad de pirita y galena se deprime significativamente. Se menciona que el efecto de la dextrina sobre la flotabilidad galena es menor que en la dextrina a dosis menores a 7.5 mg/L.

A esta concentración la pirita es inhibida más significativamente que la galena, la diferencia en la recuperación va mejorando con el incremento de la concentración de dextrina.

El efecto inhibitorio individual de hipoclorito de calcio y dextrina no es efectivo para la separación pirita-galena, indicando que dicha separación no puede ser posible de esta manera porque las recuperaciones son limitadas con 32.5% y 37% respectivamente.

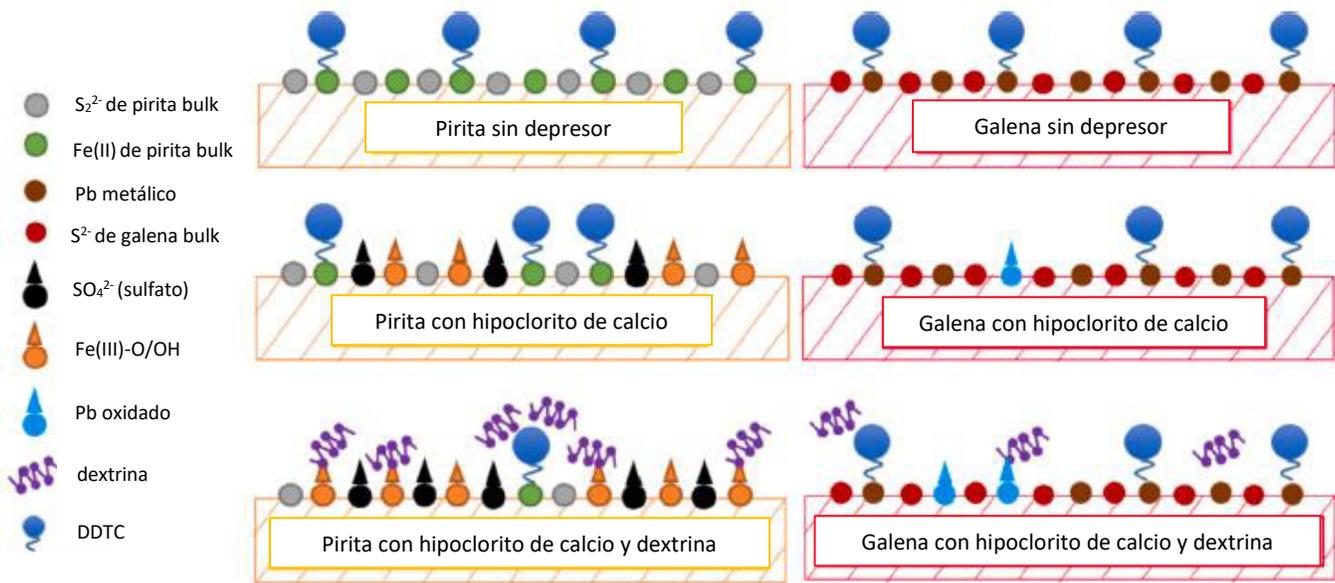
Ahora bien, en la Figura 24 (d) se muestra el efecto depresor con la combinación de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  y dextrina en un rango de concentración de dextrina de 0.5-5.0 mg/L. En presencia de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  la pirita exhibe una buena depresión con el incremento de la



**Figura 24.** Recuperación de flotación de pirita y galena en presencia de DDTC en función de (a) pH, (b) hipoclorito de calcio, (c) dextrina y (d) combinación de hipoclorito de calcio y dextrina (Wang et al., 2020).

concentración de dextrina causando que la recuperación de pirita se reduzca significativamente de 56% a 18% a una concentración de dextrina de 4 mg/L. Para la galena la recuperación disminuye lentamente con el incremento de la concentración de dextrina. La mejor separación se da a concentraciones de 4mg/L de dextrina donde la flotabilidad de la galena fue superior en más de un 65% al de la pirita. Estos resultados indican que el efecto combinado de hipoclorito de calcio y dextrina puede ser usado como depresor de pirita en flotación de galena.

Los autores exponen una ilustración sistemática del efecto combinado inhibitorio de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  y dextrina en pirita y galena (Figura 25).



**Figura 25.** Ilustración sistemática del efecto combinado inhibitorio de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  y dextrina en pirita y galena (Wang et al., 2020).

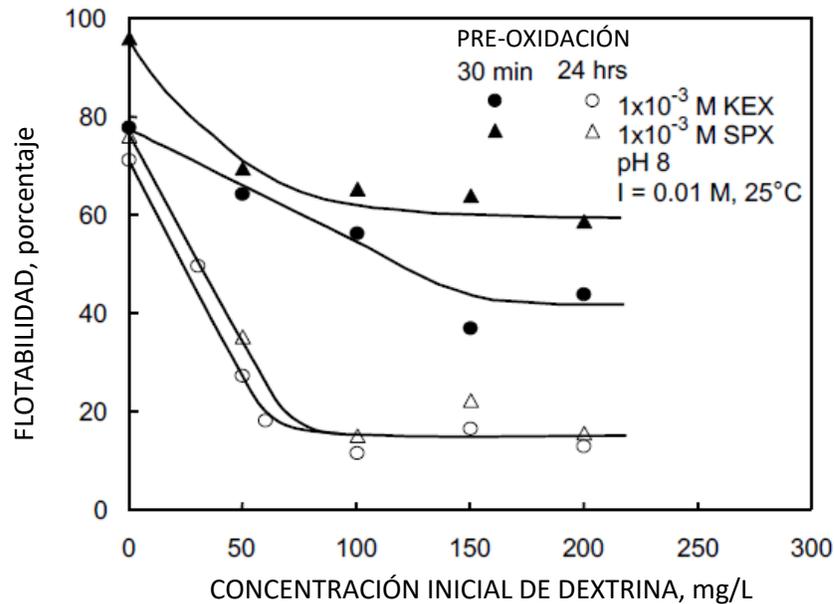
En la Figura 25 se observa que ambos minerales sin colector tienen el mismo comportamiento, es decir, el colector tiene el mismo efecto, en la pirita se adsorbe en el  $\text{Fe}(\text{II})$  superficial y en galena al plomo metálico de su superficie. Cuando la pirita se encuentra en presencia de hipoclorito de calcio se tiene la presencia de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y  $\text{Fe}(\text{III})$   $\text{S}_2^{2-}$  es decir el hipoclorito oxida la superficie de pirita y el colector se sigue adsorbiendo en las partes con  $\text{Fe}(\text{III})$  de la superficie mineral, mientras que en la superficie de la galena se tiene  $\text{Pb}$  metálico donde se adsorbe el colector,  $\text{Pb}$  oxidado y  $\text{S}_2^{2-}$ . Cuando se combina hipoclorito de calcio y dextrina las superficies minerales tienen un comportamiento distinto, es decir, en la pirita se tienen las mismas especies que con el hipoclorito de calcio pero la dextrina evita que el colector sea adsorbido por la especie  $\text{Fe}(\text{II})$ , la dextrina también se adsorbe por el  $\text{Fe}(\text{III})$  lo que provoca su depresión. Por otro lado, en la galena el colector se adsorbe en  $\text{Pb}$  metálico de la superficie y la dextrina no se puede adsorber por la ausencia de especies férricas.

Los autores mencionan que una mayor oxidación superficial de especies de pirita promueve la adsorción de dextrina más que en galena. Las especies de hidróxido metálico superficial en pirita son formadas por los enlaces químicos de coordinación con la activación de grupos de dextrina. Además, en presencia de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  y dextrina, la superficie de la pirita adsorbe cantidades mucho menores de colector mientras que la galena adsorbe cantidades significativas.

Según Mu et al. (2016), estudios han demostrado que los polisacáridos son pobres depresores a elevadas concentraciones del colector y el orden de adición del xantato y los polisacáridos también influye en la adsorción de cualquiera de los dos agentes en la superficie del mineral.

Del mismo modo, López-Valdivieso et al., (2018) realizaron un estudio de flotabilidad y adsorción en la depresión de pirita con dextrina en flotación con xantatos. Se utilizó una muestra de pirita de tamaño  $-75+45 \mu\text{m}$  para pruebas de microflotación molida y tamizada previamente. Se trabajó con dos tipos de xantato, etílico de potasio y propilo de sodio. En un tubo Hallimond modificado se preparó una suspensión de 1 g de mineral y 100 ml de solución acuosa. Previo a la flotación, la superficie de la pirita fue oxidada con aire a dos tiempos diferentes: 30 min y 24 hs. El pH de la solución acuosa se ajustó con HCl y KOH y se acondicionó por 30 min. Se añadió la dextrina y se acondicionó durante 5 min, después, se añadió el xantato y se acondicionó por 30 min. La suspensión fue transferida al tubo Hallimond para flotarse por 1 min usando nitrógeno con un flujo de 150 mL/min.

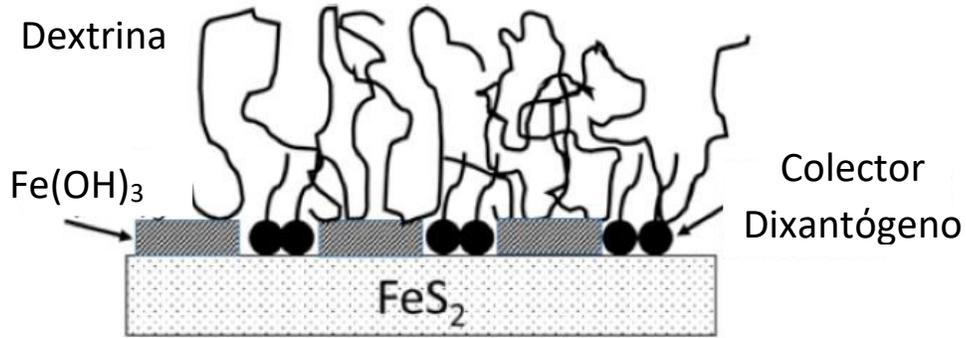
Los autores concluyeron que la dextrina tiene afinidad por el hidróxido férrico de la superficie de la pirita oxidada. Prevenir la flotación de pirita con dextrina en presencia de xantatos se necesita una alta cantidad de hidróxido férrico en la superficie de la pirita para entonces adsorber la dextrina.



**Figura 26.** Flotabilidad de pirita oxidada por 30 min y 24 h en función de la concentración de dextrina en presencia de  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> xantato etil y propil a pH 8 (López-Valdivieso et al., 2018).

En la Figura 26 se muestra la flotabilidad de la pirita oxidada a 30 min y a 24 hs en función de la concentración de dextrina usando  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> de etil y propil xantato a pH de 8. Además, se observa que la dextrina obstaculiza la flotación de pirita cuando se oxida a 30 min debido a que en su superficie existe una baja densidad de hidróxido férrico lo que provocó una baja adsorción de dextrina en la pirita. Se menciona que con 200 mg/dm<sup>3</sup> de dextrina la flotabilidad de pirita fue 60 y 45% con xantato propílico y etilo respectivamente. La alta flotabilidad de pirita con xantato propílico se debe a que tiene mayor densidad de adsorción en comparación con xantato etilo. El Xantato propílico convierte la superficie de la pirita hidrófoba y el efecto hidrófilo de la dextrina es menor. Por otro lado, la depresión efectiva se ha logrado alrededor de 50 mg/dm<sup>3</sup> de dextrina en la pirita oxidada 24 hrs debido al alta densidad de hidróxido férrico como la principal causa de adsorción de dextrina. En estas condiciones, la superficie de la pirita se volvió suficientemente hidrófila por la dextrina y se superó la hidrofobicidad impartida por el xantato adsorbido.

Los autores aseguran que la dextrina y el colector se adsorben conjuntamente en la pirita, como se muestra en la Figura 27. La adsorción de la dextrina se produce por interacción con hidróxido férrico superficial en la pirita mientras que el xantato se adsorbe como dixantógeno disminuyendo el hidróxido férrico superficial.



**Figura 27.** Esquema de adsorción conjunta de dextrina y xantato en pirita.  
Xantato adsorbe como dixantógeno (López-Valdivieso et al., 2018).

En consecuencia, el xantato disminuye la adsorción de dextrina. Por lo tanto, la densidad del hidróxido férrico es clave para la depresión de la pirita por la dextrina. También mencionan que el hidróxido férrico se forma a partir de la oxidación de la pirita y su densidad superficial es máxima en torno al punto isoelectrico de la pirita oxidada (pH 7.5). Entonces la depresión de la pirita por la dextrina puede llevarse a cabo eficazmente alrededor de este valor de pH y para asegurar una alta adsorción de dextrina la densidad superficial del hidróxido férrico sobre la pirita debe ser alta.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. Muestras minerales

Se utilizaron muestras minerales de pirita y calcopirita de alta pureza para la evaluación de la separación selectiva de Cu/Fe. La pirita proveniente de Guanajuato, México y la calcopirita de Durango, México que fueron adquiridos de la compañía Ward's Science.

Los cristales de pirita y calcopirita se seleccionaron manualmente con ayuda de una lupa para tener muestras de mejor calidad. Los cristales fueron usados para estudios de:

- 1) Ángulo de contacto
- 2) Microflotación

Para la muestra de microflotación, los cristales fueron molidos en un mortero de ágata y tamizados para separar la fracción de tamaño entre la malla 100 y 200, es decir, de 75 a 110 micrómetros. Adicionalmente la muestra de microflotación fue montada en resina epóxica y analizada en el microscopio de luz polarizada para confirmar la pureza de las muestras utilizadas.

### 5.2. Reactivos químicos

Para realizar las pruebas de medición de ángulo de contacto y microflotación se utilizaron los reactivos de la Tabla 7:

**Tabla 7.** Reactivos químicos utilizados.

Reactivo	Fórmula	Aplicación	Marca
Hidróxido de sodio	NaOH	Regulador de pH	J.T. Baker
Ácido clorhídrico	HCl	Regulador de pH	Fermont
Metabisulfito de sodio	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Depresor	J.T. Baker
Dextrina (Tapioca 12) (P.M. 56 000 g/mol)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>16</sub>	Depresor	Staley
Cloruro de sodio	NaCl	Fuerza iónica constante	J.T. Baker
Xantato amílico de potasio (94% pureza)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> KOS <sub>2</sub>	Colector	Industrias Let
Agua desionizada < 0.2 mΩ/cm <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O	Preparación soluciones	Tecnología y control ambiental

### 5.3. Medición de ángulo de contacto para evaluación de la mojabilidad de pirita y calcopirita

El efecto de los depresores MBS y Dextrina sobre pirita y calcopirita fue evaluada mediante mediciones de ángulo de contacto. Esta evaluación se llevó a cabo midiendo los efectos individuales y en forma combinada de los depresores.

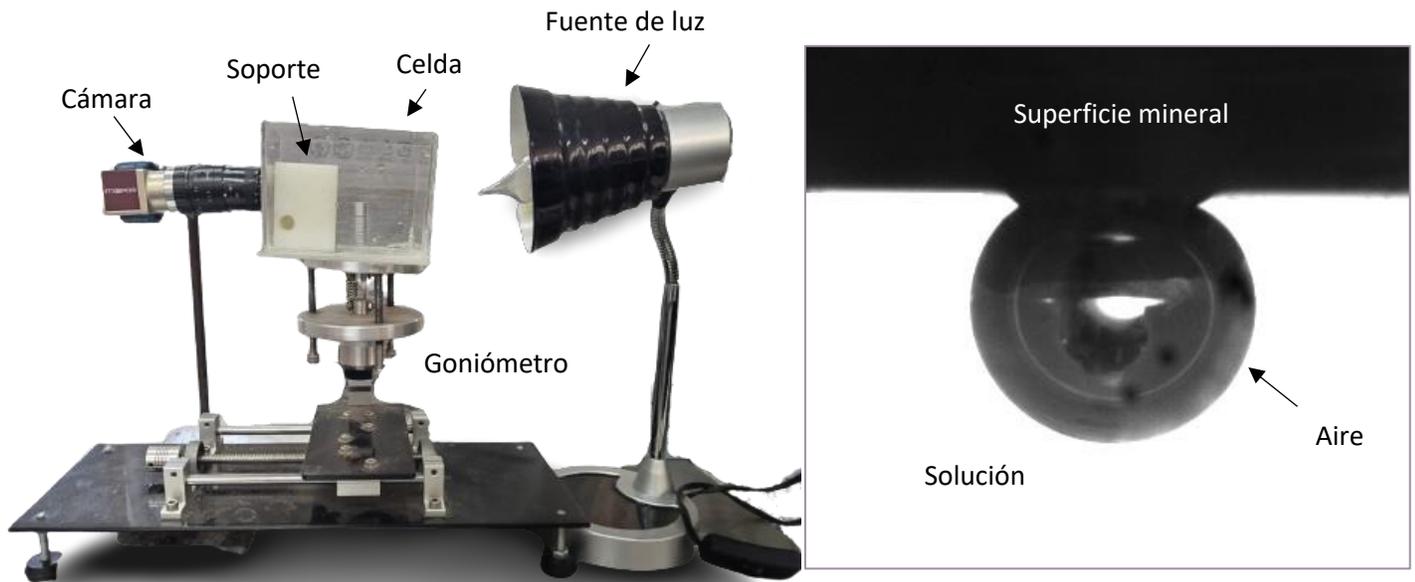
Primeramente, se redujo el tamaño de la muestra mineral obteniendo pequeños cristales de un tamaño que permitiera acoplarse al molde cilíndrico de 1½" de diámetro. Después se realizó el montado en frío con resina de rápido fraguado (*Dibezoyl peroxide methyl methacrylate*) mezclando dos partes de resina por una parte de catalizador. De esta manera se dejó una de las caras del cristal descubierta para poder evaluar la mojabilidad. Se realizó una preparación metalográfica donde se procedió al desbaste de la superficie de la cara descubierta del mineral utilizando una pulidora metalográfica de disco y material abrasivo de grado 80, 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1200. Durante el uso de la primera lija (80) se desbastaron los bordes de manera que la probeta quedara al tamaño del soporte que va sumergido en la celda. Finalmente se realizó un pulido espejo con paño utilizando agua (Figura 28).

Las probetas se sometieron a sonicación por un tiempo de 10 a 15 minutos para retirar los posibles residuos del paño de pulido y se lavaron con agua desionizada. Las probetas fueron pulidas siempre antes de cada medición para tener una superficie fresca y con el mínimo proceso de oxidación.



**Figura 28.** Probetas de pirita para medición de ángulo de contacto.

Para la medición de ángulo de contacto se utilizó un goniómetro (Figura 29) que consta de una platina ajustable, donde se puede modificar el ángulo de inclinación, altura y movimiento horizontal; celda de acrílico para el acondicionamiento de los minerales; fuente de luz para la generación de la sombra de la superficie y la burbuja; cámara de video (marca Mako) para la obtención y magnificación de la burbuja y superficie.



**Figura 29.** Goniómetro para medición de ángulo de contacto e imagen de burbuja generada por el programa Vimba Weber 2.0.

Una vez obtenida la imagen, esta fue procesada en el software ImageJ utilizando el plugin Contact Angle (Brugnara M., 2006) para la medición del ángulo de contacto. El ángulo de contacto fue medido con tres burbujas distintas y el promedio fue reportado como medida final.

### 5.3.1. Procedimiento prueba

Se coloca un volumen de 400 ml de la solución de fuerza iónica (cloruro de sodio) en la celda. Después se posicionó la probeta recién pulida y sonicada en el soporte dentro de la celda.

Para asegurar que el mineral se encontraba en condiciones óptimas se midió el ángulo de contacto inicial recién pulido mediante el programa ImageJ y con la imagen en vivo en el programa Vimba Weber 2.0 proyectada en una pantalla. Para esto se agregó solo fuerza iónica a la celda y se acondicionó a pH de 8 con NaOH y HCl en distintas concentraciones. Con una aguja *Hamilton* se depositó una burbuja de aire en la superficie del mineral. Posteriormente, se midió el ángulo de contacto (Figura 29).

Una vez que se aseguró que el valor del ángulo se encontraba dentro del rango natural del mineral se procedió a correr las pruebas con distintas concentraciones de los reactivos depresores (metabisulfito, dextrina y una combinación de estos con xantato), acondicionando a pH de 8 la solución en la celda por 10 minutos para reactivos depresores y 5 minutos para el colector.

Entre cada prueba se lavaron los materiales de laboratorio utilizados con detergente líquido pH 7 *Hyclin neutro plus* y se enjuagaron con agua desionizada. Además, se desbastó la superficie de la probeta para retirar los posibles residuos de los reactivos en el mineral.

### **5.3.2. Concentraciones, condiciones y combinación de reactivos**

Las pruebas de medición de ángulo de contacto se realizaron para pirita y calcopirita de manera individual evaluando el efecto sobre su mojabilidad con dextrina y metabisulfito de sodio y una combinación de ellos en presencia de xantato amílico de potasio.

Se utilizó un volumen de 400 ml de agua desionizada con fuerza iónica de 1mM de NaCl. El cristal del mineral pirita o calcopirita recién pulido se posiciona dentro de la celda y se ajustó el pH 8 con soluciones acuosas de NaOH y HCl. Primeramente, la concentración los depresores fue evaluada de forma individual, para lo cual se tomó una alícuota de la solución madre de MBS o dextrina para tener concentraciones en el intervalo de 5mg/L hasta 1000 mg/L. Una vez añadido el reactivo depresor se mantuvo en agitación para realizar el acondicionamiento durante 10 minutos, después se añadió el colector xantato amílico de potasio a una concentración de 1 mM y se acondicionó por 5 minutos. Finalizado el tiempo de acondicionamiento se colocó una burbuja con una aguja de una micro jeringa *Hamilton*. Posteriormente, se midió el ángulo de contacto utilizando el goniómetro.

Utilizando el procedimiento descrito anteriormente también fueron evaluados combinación de los dos depresores y una pre-aireación de pulpa antes de añadir los reactivos a la pulpa.

Para la combinación de reactivos se mantuvo constante la concentración de MBS y se evaluaron dos concentraciones constantes 150 mg/L y 1000 mg/L. Una vez añadido el MBS de sodio se dejó acondicionar por 10 minutos y se evaluaron distintas concentraciones de dextrina en el mismo intervalo utilizado de forma individual. Se añadió el colector y se midió el ángulo de contacto.

Para las pruebas con pre-aireación de la pulpa se utilizó exactamente el mismo procedimiento que con los reactivos combinados. Para esto, después de ajustar el pH a 8 se burbujea aire con un flujo de 150 ml/min y se añaden los reactivos. El orden de adición de reactivos para las pruebas en combinación fue: aire > metabisulfito de sodio > dextrina > xantato amílico de potasio. Durante todo el periodo de acondicionamiento se realizaron mediciones de ORP y estos fueron reportados respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.

## 5.4. Microflotación para la evaluación de la flotabilidad de pirita y calcopirita

Se realizaron pruebas de microflotación de pirita y calcopirita para evaluar la flotabilidad de estos minerales en presencia de dextrina, metabisulfito de sodio y una combinación de estos. Pirita y calcopirita de un tamaño entre 140 y 75 micrómetros fue utilizada en las pruebas de microflotación.

### 5.4.1. Equipo

Las pruebas de microflotación se realizaron en un tubo Hallimond. Se trata de un tubo de vidrio con una celda inferior como una caja de vidrio con un sinter adherido al fondo, con poros de 40 micrómetros aproximadamente. La parte superior de la celda es un tubo de vidrio doblado con un ramal vertical justo encima del doblado. Se le coloca un agitador magnético en el interior de la caja de vidrio para mantener las partículas en suspensión como se observa en la Figura 30.

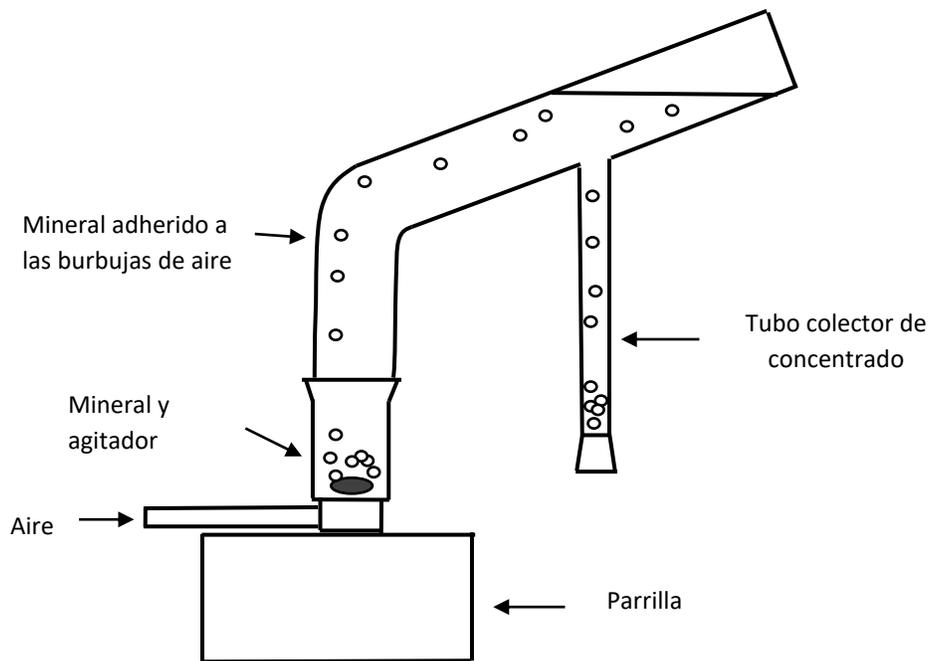


Figura 30. Tubo Hallimond.

### 5.4.2. Procedimiento prueba

El procedimiento de las pruebas de microflotación se realizaron en el tubo Hallimond se describe a continuación. Se pesó 1 gramo de mineral y se acondicionó pH de 8 en un vaso de precipitado agregando un volumen de fuerza iónica constante  $1 \times 10^{-2}$  M de NaCl. Con un volumen total en el tubo Hallimond de 100 ml. Se realizaron pruebas para pirita

y calcopirita con metabisulfito de sodio y dextrina por separado en presencia de xantato amílico de potasio y con una combinación de estos reactivos. El esquema químico de evaluación de reactivos y tiempos de acondicionamiento fueron los mismos que los reportados en las pruebas de ángulo de contacto. Una vez finalizado el acondicionamiento, el mineral fue transferido al tubo Hallimond y se flotó durante 1 minuto con un flujo de 30 ml/min de nitrógeno de alta pureza (Figuras 31 y 32); finalizado el tiempo de flotación, el concentrado (Figura 31) fue filtrado, pesado y se determinó la recuperación por diferencia de peso con respecto a 1 gramo de muestra.



**Figura 31.** Concentrado mineral en tubo Hallimons durante microflotación.



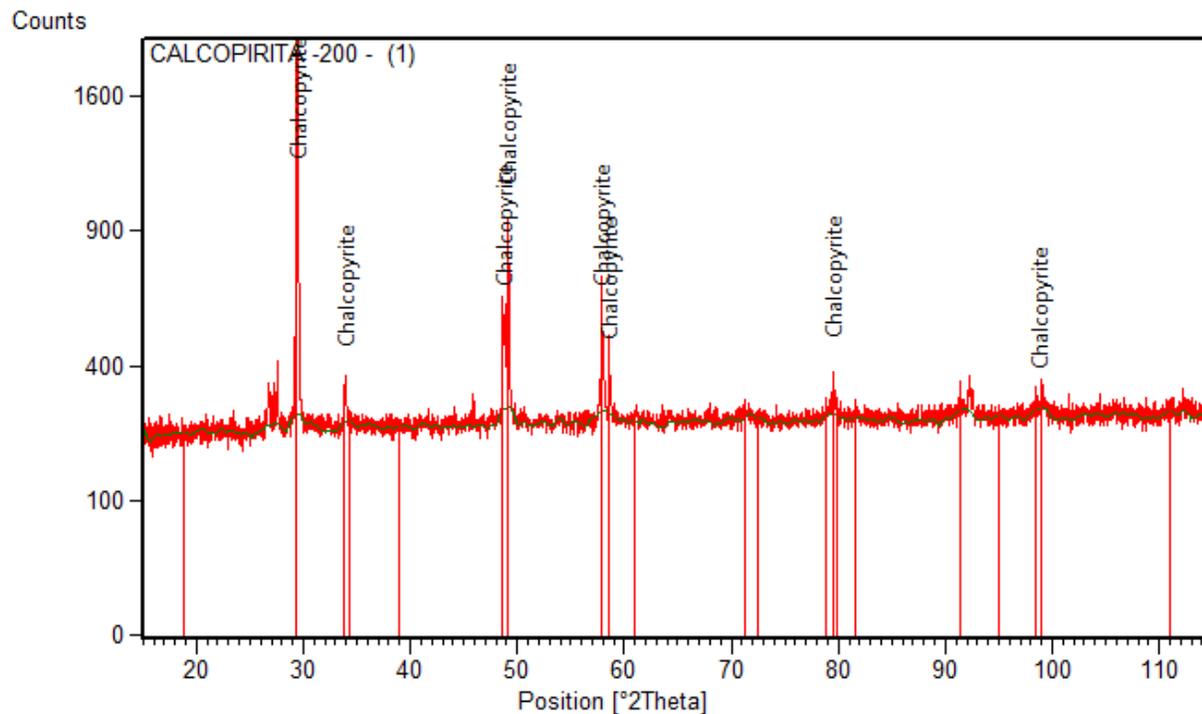
**Figura 32.** Flotación en tubo Hallimond.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de este proyecto de investigación se muestran a continuación en el siguiente orden: (1) caracterización mineralógica de las muestras de minerales, (2) ángulo de contacto de pirita y calcopirita en función de la adición de MBS y Dextrina en forma individual y combinada y finalmente, (3) los resultados del efecto de la adición de los depresores fueron evaluados y confirmados mediante microflotación.

### 6.1. Caracterización de muestras puras

Las muestras utilizadas en microflotación fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X y microscopía óptica con el objetivo de comprobar que las muestras son de alta pureza. Las Figuras 33 y 34, muestran los difractogramas de calcopirita y pirita, respectivamente. En el difractograma de calcopirita, Figura 33, se pueden identificar los picos más altos e intensos, y estos fueron comparados con la tarjeta 00-035-0752 por lo cual se puede confirmar que la muestra utilizada es de calcopirita. Asimismo, el difractograma de la figura 34 confirma los planos característicos de la pirita, los cuales fueron confirmados con la tarjeta 00-026-0801. Para confirmar la pureza de las muestras, estas también fueron caracterizadas por análisis químico y microscopía óptica.



**Figura 33.** Difractograma de calcopirita para microflotación (PDF-00-035-0752).

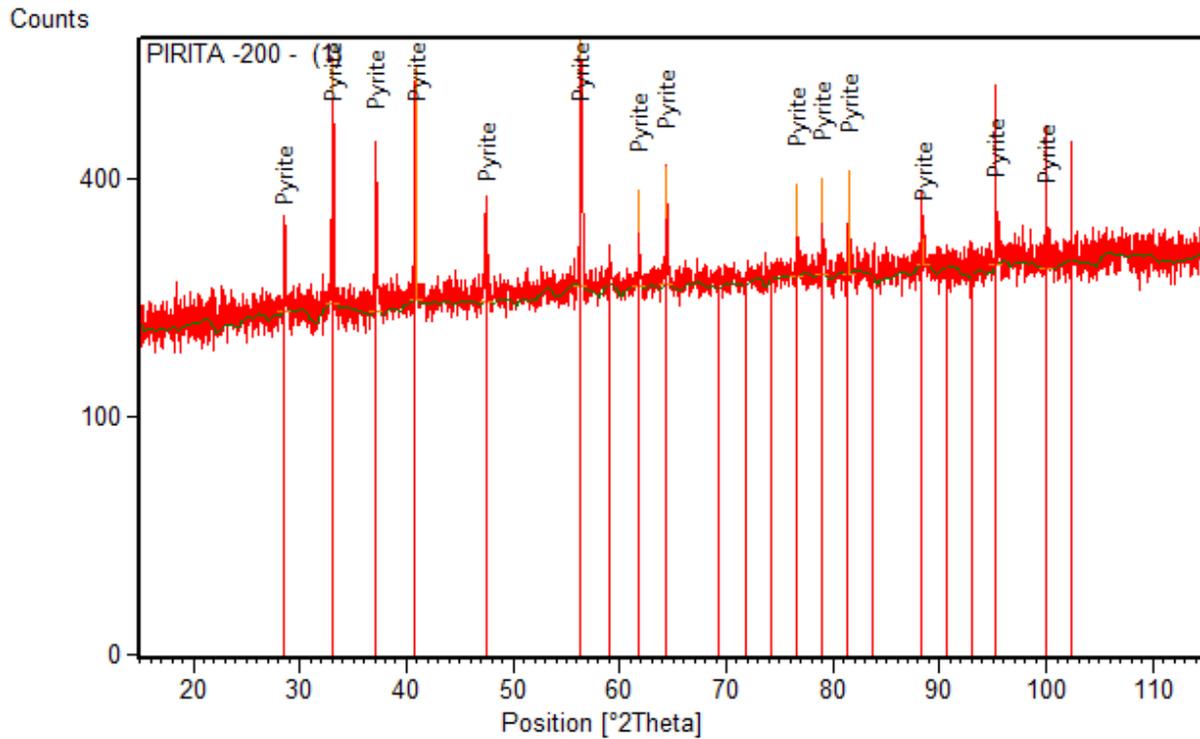


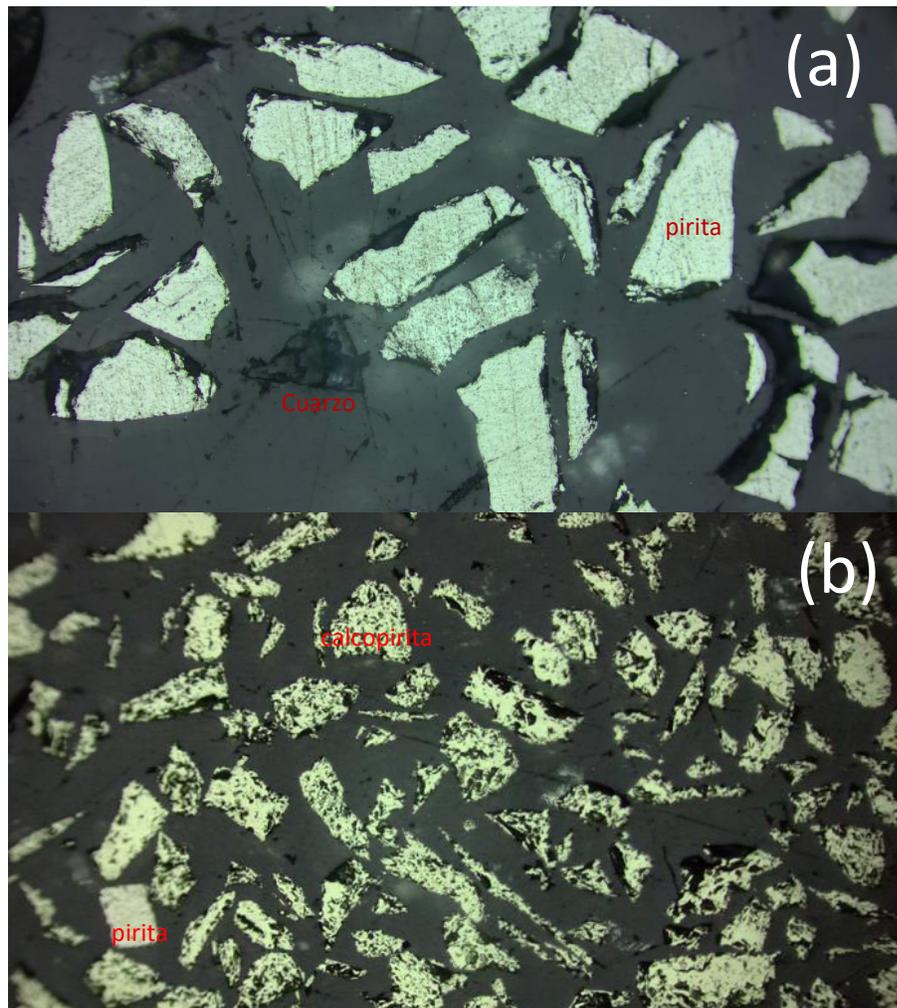
Figura 34. Difractograma de pirita para microflotación (PDF-00-026-0801).

La Tabla 8 muestra el análisis químico y la reconstrucción mineralógica de las muestras de calcopirita y pirita. Donde se puede observar que las muestras reportaron una ley de 33%Cu y 45.11%Fe para las muestras de calcopirita y pirita, dando como resultado una reconstrucción de 95.32% y 96.9% de la fase de interés. Esto confirma que las muestras utilizadas son de alta pureza y la presencia de alguna otra fase mineral se encontrará en muy poca proporción.

**Tabla 8.** Análisis químico y reconstrucción mineralógica de las muestras de pirita y calcopirita

Muestra	Ley (Cu, Fe, Pb, Zn), %	Reconstrucción mineralógica, Pirita y calcopirita, %
Pirita	0.025, 45.11, 0.01, 0.005	96.9
Calcopirita	33, 22.33, 0.065, 0.29	95.32

Finalmente, la Figuras 35 (a) y (b) muestran las micrografías de las muestras montadas en resina epóxica para su visualización en el microscopio mineragráfico. Como se puede observar, los minerales de interés son los mayoritarios y solo se identificaron algunas trazas de otros minerales como cuarzo.



**Figura 35.** Micrografías de (a) calcopirita y (b) pirita

## 6.2. Medición de ángulo de contacto de pirita con dextrina y metabisulfito de sodio de forma individual y combinada

Para la evaluación del ángulo de contacto de pirita se estudió el efecto del metabisulfito de sodio y dextrina de forma individual y combinada (MBS+DEX). En esta sección se muestran los resultados de las pruebas realizadas con pirita y se presentan en el siguiente orden: (1) efecto del metabisulfito de sodio y dextrina de forma individual en distintas concentraciones y (2) efecto del metabisulfito de sodio y dextrina de forma combinada, es decir, manteniendo constante una concentración de MBS y añadiendo distintas concentraciones de DEX, y (3) las mismas condiciones que (2) pero ahora la pulpa fue pre-aireada con un flujo de 150 ml/min aire antes y durante el acondicionamiento con el MBS.

En la Figura 36 se muestra el ángulo de contacto de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en función de la concentración de dextrina y metabisulfito de sodio de forma individual.

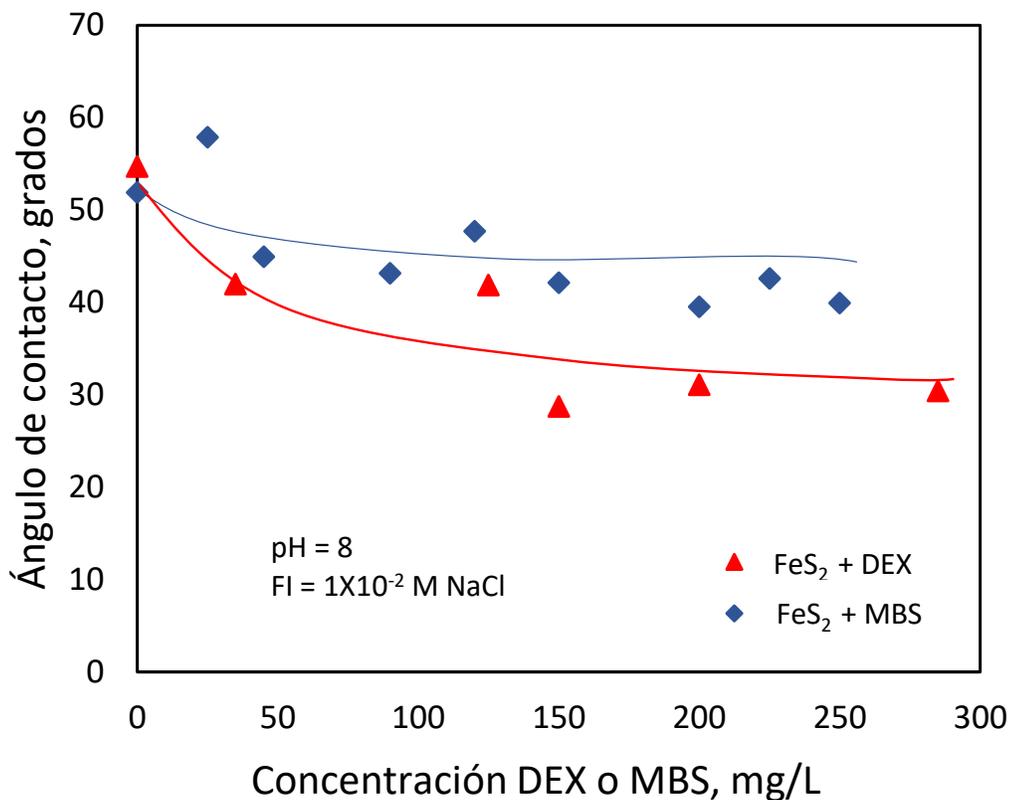
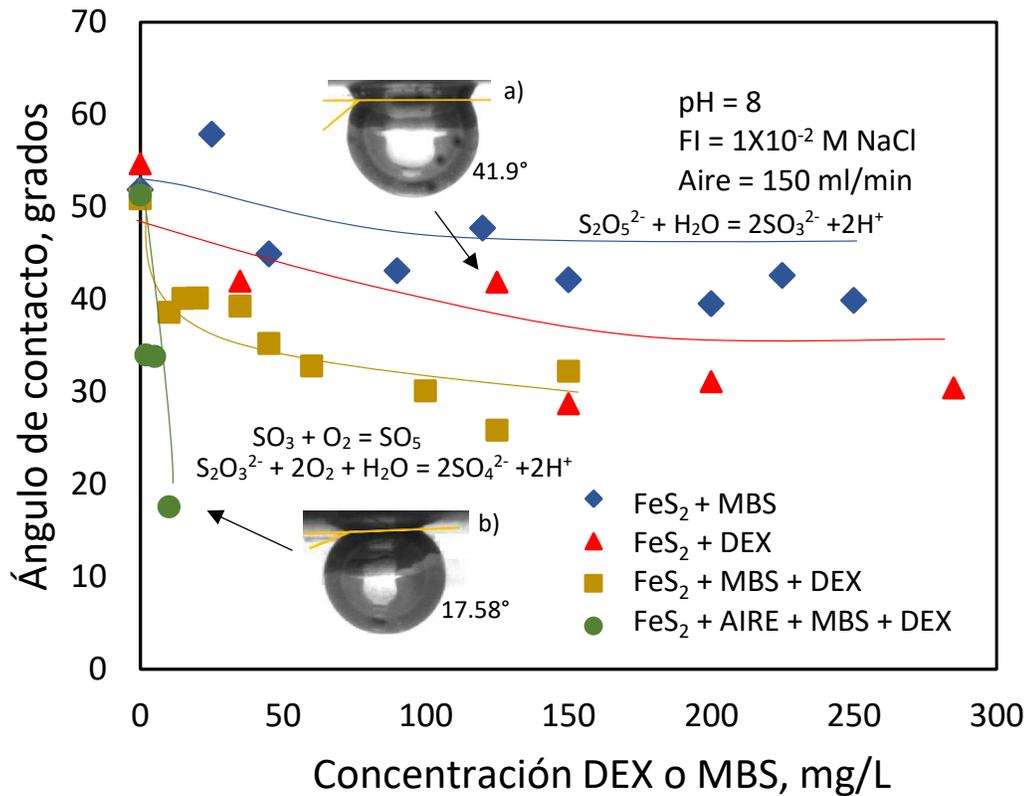


Figura 36. Ángulo de contacto de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en función de concentración de dextrina y metabisulfito de sodio de forma individual.

El metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) afecta el ángulo de contacto de pirita de una forma muy gradual ya que presenta una caída de ángulo pequeña, es decir, de  $55^\circ$  a  $40^\circ$  para

el intervalo de adición del depresor. Así mismo, la dextrina presentó un efecto similar, aunque con una caída ligeramente más pronunciada a concentraciones mayores que 150 mg/L de dextrina, reduciendo el ángulo de contacto de 55° a 30°. Estos resultados no concuerdan con lo mencionado por Mu et al. (2016) que afirma que el metabisulfito puede ser empleado como depresor de pirita a condiciones de pH neutro o ligeramente alcalino. Respecto a la dextrina, el mismo autor menciona que puede emplearse como un depresor orgánico en flotación de pirita y de acuerdo con los resultados obtenidos no se observa una disminución significativa en el ángulo de contacto. Estas diferencias pueden ser atribuidas a las diferencias en las concentraciones usadas.

La Figura 37 muestra una comparación del efecto de utilizar los reactivos en forma individual y en forma combinada, además muestra el efecto de pre-airear la pulpa durante 10 minutos con un flujo de 150 ml/min antes de añadir el MBS. Cuando los reactivos se añadieron de forma combinada utilizando una concentración constante de 150 mg/L de metabisulfito de sodio y diferentes adiciones de DEX de 0 a 150 mg/L.



**Figura 37.** Ángulo de contacto de pirita (FeS<sub>2</sub>) en función de la concentración de metabisulfito de sodio o dextrina en diferentes condiciones.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que al combinar los reactivos el efecto depresor es más potente que al utilizarlos de forma individual, disminuyendo el ángulo de contacto de 50° a 28° a concentraciones mayores que 100 mg/L de dextrina y una concentración de 150 mg/L de metabisulfito de sodio.

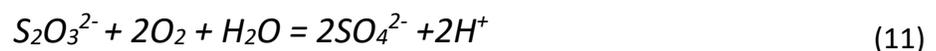
Además, al pre-airear la pulpa, se tiene un efecto aún más eficiente en la depresión de la pirita, esto es detonada por una caída súbita en el ángulo de contacto. A concentraciones pequeñas de dextrina menores que 15 mg/L y con una concentración constante de metabisulfito de sodio de 150 mg/L es capaz de disminuir el ángulo de contacto hasta 18°.

En la Figura 37 se muestran las burbujas en equilibrio con la superficie de pirita ( $FeS_2$ ) bajo diferentes condiciones químicas, la burbuja a) representa el efecto sobre el ángulo de contacto cuando se utiliza dextrina, observando un ángulo alto con un valor de 41.9°. De la misma manera, se presenta la burbuja b) que representa el ángulo de contacto de la pirita ( $FeS_2$ ) cuando se combinan los reactivos y además se le adiciona aire, el ángulo de contacto disminuye drásticamente obteniendo una imagen de la burbuja sobre la superficie mineral con un ángulo de 17.58°. En estas dos figuras, se puede notar como además del cambio de ángulo, se puede apreciar como cambió la morfología de la burbuja y disminuyó el área de contacto entre la burbuja y superficie, detonando los cambios que generan los reactivos sobre la superficie de la pirita.

Estos resultados concuerdan con lo dicho por Mu & Peng (2019), que dicen que el metabisulfito de sodio puede ser aplicado en la flotación de pirita como depresor a condiciones de pH neutro o ligeramente básico cuando se encuentra en un ambiente rico en oxígeno. El MBS una vez que se encuentra en solución acuosa forma el anión  $S_2O_3^{2-}$  consiste en un grupo  $SO_2$  enlazado de un grupo  $SO_3^{2-}$ . Cuando se disuelve en agua, el anión libera el grupo  $SO_2$  el cual se hidroliza. La disolución del MBS e hidrolisis del  $SO_2$  y  $SO_3^{2-}$  toman lugar de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:



Pero además cuando se encuentran en un ambiente oxigenado se forman las reacciones intermedias:



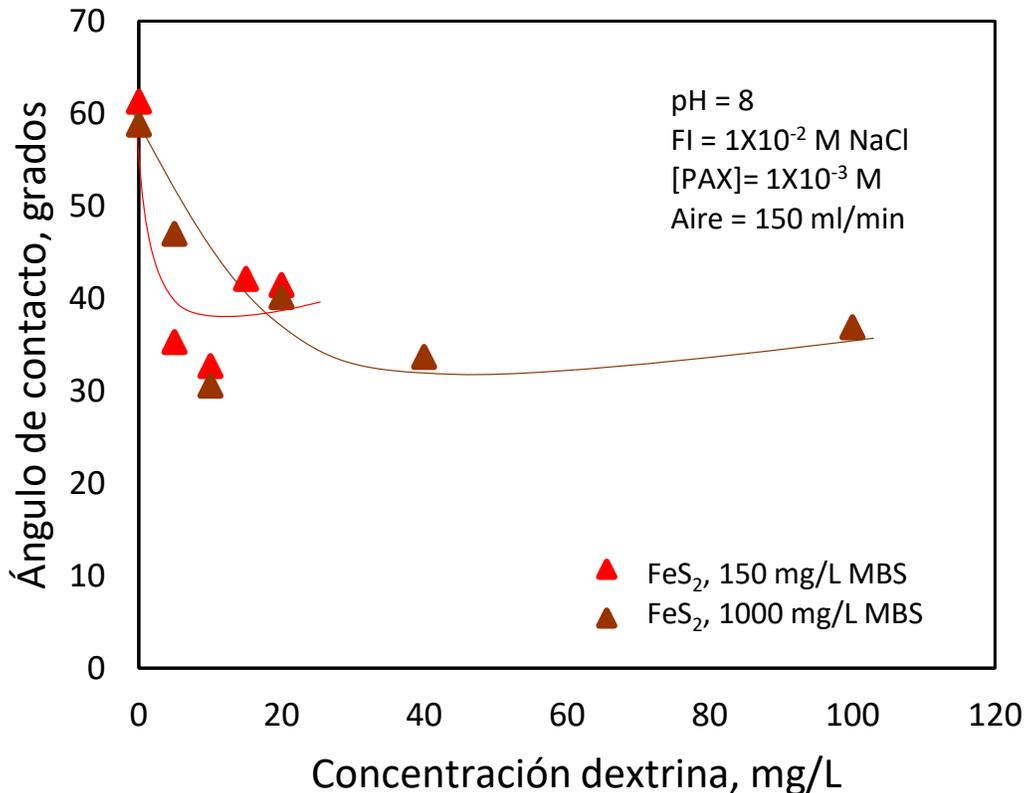
El oxígeno permite la formación del radical  $SO_5^-$  que oxida la superficie mineral de la pirita y permite que el metabisulfito de sodio haga parches oxidados en la superficie mineral y a su vez, la dextrina pueda adherirse a dichos lugares. Estos resultados concuerdan con López-Valdivieso et al. (2018) y Wang et al. (2020) que mencionan que la eficiencia o la adsorción de la dextrina se incrementa considerablemente cuando la superficie de la pirita se encuentra oxidada.

### **6.3. Evaluación del ángulo de contacto de pirita y calcopirita con dextrina y metabisulfito de sodio en presencia de xantato amílico de potasio**

Para la evaluación del ángulo de contacto de pirita y calcopirita se estudió el efecto del metabisulfito de sodio y dextrina de forma combinada y en presencia de xantato amílico de potasio como colector y con base a la sección anterior, se consideraron las mejores condiciones químicas para realizar una combinación de reactivos que permitiera dicha evaluación.

En esta sección se muestran los resultados de las pruebas realizadas con pirita y calcopirita con los reactivos combinados siguiendo el orden ya determinado en la sección anterior, es decir: *aire + MBS + Dextrina*. Se utilizaron dos concentraciones constantes de MBS (150 y 1000 mg/L) y se evaluaron diferentes adiciones de dextrina. La gran diferencia de esta sección es que ahora se añadió  $1 \times 10^{-3}$  M de xantato amílico de potasio como colector. Las figuras 38 y 39 muestran los resultados para pirita y calcopirita, respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos, se muestra que a una concentración constante de metabisulfito de sodio de 150 mg/L el ángulo de contacto disminuye hasta alcanzar un valor mínimo de  $32^\circ$  a una concentración de 15 mg/L de dextrina. Para concentraciones de dextrina mayores que 20 mg/L el ángulo de contacto de pirita tiene un regreso hasta valores de  $42^\circ$ . Este tipo de retrocesos del ángulo de contacto no se presentó en la sección anterior donde se estudió la hidrofobicidad natural de la pirita. Este tipo de retrocesos ha sido reportado para otros minerales como la esfalerita en presencia de xantato y MBS por Dávila-Pulido et al. (2011).

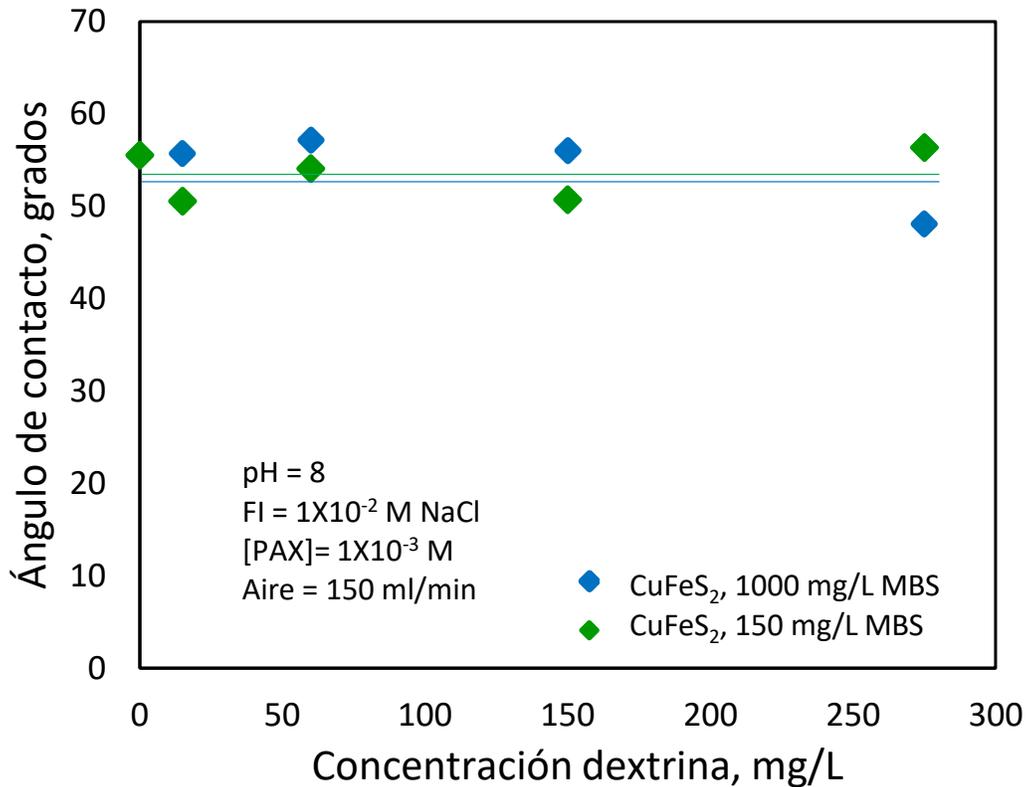


**Figura 38.** Ángulo de contacto de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) con pre-aireación de la superficie mineral, concentraciones de 150 mg/L o 1000 mg/L de metabisulfito de sodio, en función de dextrina y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).

Por otro lado, cuando la concentración de metabisulfito de sodio es alta, es decir 1000 mg/L y con una concentración pequeña de dextrina, menor que 20 mg/L se observa que existe un efecto depresor, disminuyendo el ángulo de contacto de la pirita de  $60^\circ$  a  $29^\circ$ . Lo anterior indica una depresión de pirita, este efecto se ve reflejado sobre la mojabilidad, es decir, mientras más pequeño es el ángulo de contacto más hidrófilo es el mineral y es más difícil que se adhiera a las burbujas de aire en la flotación.

Estos resultados concuerdan con Bulut et al. (2011) que menciona que cuando los oxisulfuros son usados como depresores implica una interacción del sulfito con colector en solución o es adsorbido y los iones sulfito deprimen la pirita mediante especies desorbentes de xantato en la superficie. Además, menciona que la superficie de la pirita puede adsorber los iones sulfito previniendo la adsorción del colector. A concentraciones altas de MBS ya no se observó la reversibilidad del ángulo de contacto.

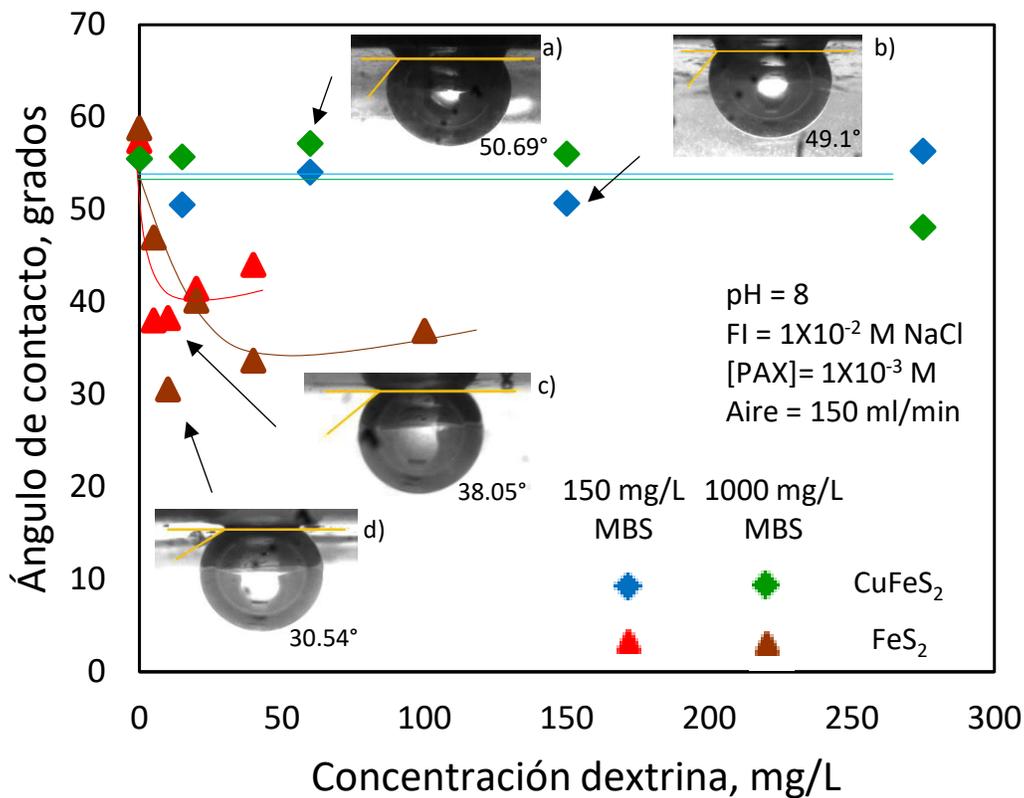
En la Figura 39 se muestra el ángulo de contacto de calcopirita en función de la concentración de dextrina y una concentración constante de 150 y 1000 mg/L de metabisulfito de sodio en presencia de xantato amílico de potasio y una pre-aireación de la superficie mineral durante 10 minutos.



**Figura 39.** Ángulo de contacto de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con pre-aireación de la superficie mineral, concentraciones constantes de metabisulfito de sodio en función de la concentración de dextrina y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).

En el caso de la calcopirita, para las dos concentraciones constantes de MBS y en todo el intervalo de dextrina utilizado no se obtuvo cambio en el ángulo de contacto. Esto muestra que se tendrá un intervalo donde se podrá deprimir selectivamente la pirita de la calcopirita a pH de 8.

Para poder observar más claramente los diferentes efectos de las condiciones químicas sobre los dos minerales, la Figura 40 muestran una comparación entre los dos minerales.



**Figura 40.** Ángulo de contacto de calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) con pre-aireación de la superficie mineral, concentraciones constantes de metabisulfito de sodio en función de la concentración de dextrina y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).

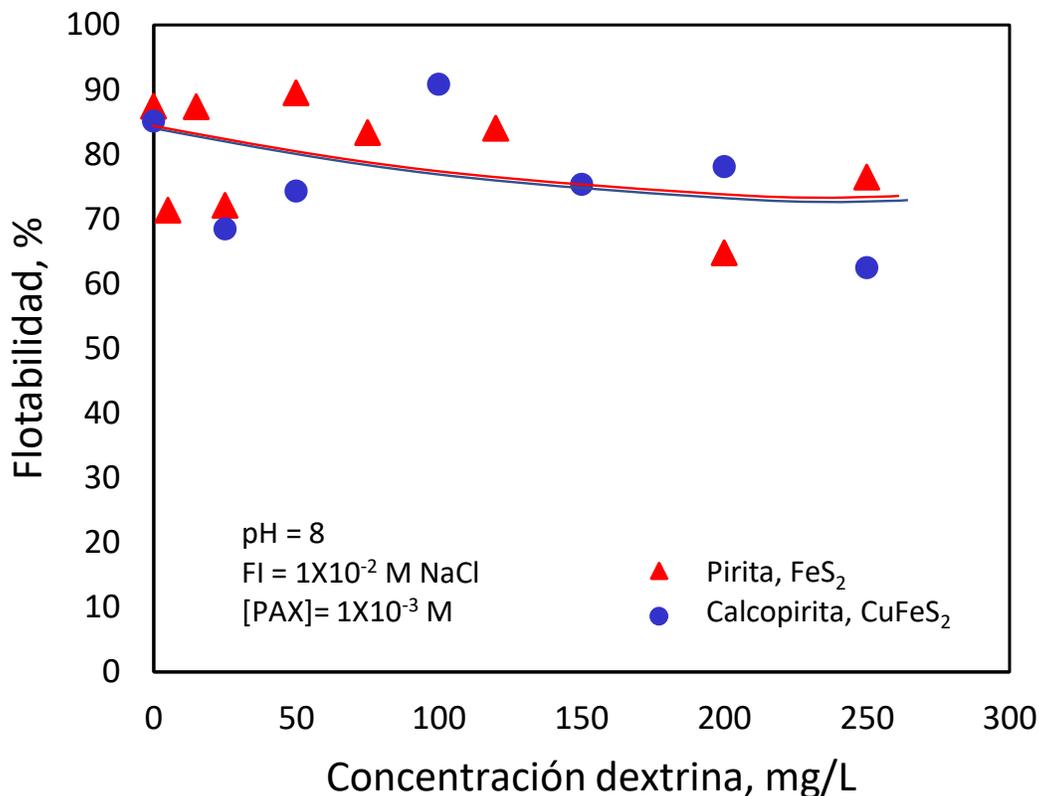
De acuerdo con los datos obtenidos, el ángulo de contacto de calcopirita no se ve afectado, es decir, se mantiene constante con un valor por encima de 58° a concentraciones constantes de 150 y 1000 mg/L de metabisulfito de sodio y en función de diferentes concentraciones de dextrina que van desde 0 hasta 275 mg/L; la calcopirita se mantiene hidrófoba. Por otro lado, el ángulo de contacto de pirita en ambas condiciones químicas disminuye, aunque el efecto cuando la concentración constante es de 1000 mg/L es más potente; se observa que el ángulo de contacto disminuye hasta 30° a concentraciones de dextrina menores que 20 mg/L. Esto indica que la mojabilidad de la pirita se ve afectada y la superficie del mineral se vuelve hidrófila. Las fotografías de las burbujas muestran como la calcopirita genera un área de contacto burbuja-superficie mucho más grande que las piritas demostrando sus diferencias superficiales de mojabilidad.

La Figura 40 demuestra que la separación de pirita y calcopirita en un sistema de Cu-Fe es posible con la combinación de *aire* + *metabisulfito* + *dextrina* en presencia de xantato amílico de potasio.

#### 6.4. Evaluación de la microflotación de pirita y calcopirita con metabisulfito de sodio y dextrina de forma individual y combinada en presencia de xantato amílico de potasio

Para la evaluación de la flotabilidad de pirita y calcopirita se estudió el efecto de metabisulfito de sodio y dextrina en forma individual y combinada. En esta sección, se muestran los resultados de las pruebas realizadas con pirita y calcopirita en el siguiente orden: (1) efecto del metabisulfito de sodio sobre la flotabilidad de pirita y calcopirita en presencia de xantato amílico de potasio, (2) efecto de la dextrina sobre la flotabilidad de pirita y calcopirita en presencia de xantato amílico de potasio, (3) flotabilidad de pirita y calcopirita con previa aireación de la pulpa y una combinación de metabisulfito de sodio y dextrina en presencia de xantato amílico de potasio, siguiendo el orden de dosificación (*aire + MBS + DEX + PAX*).

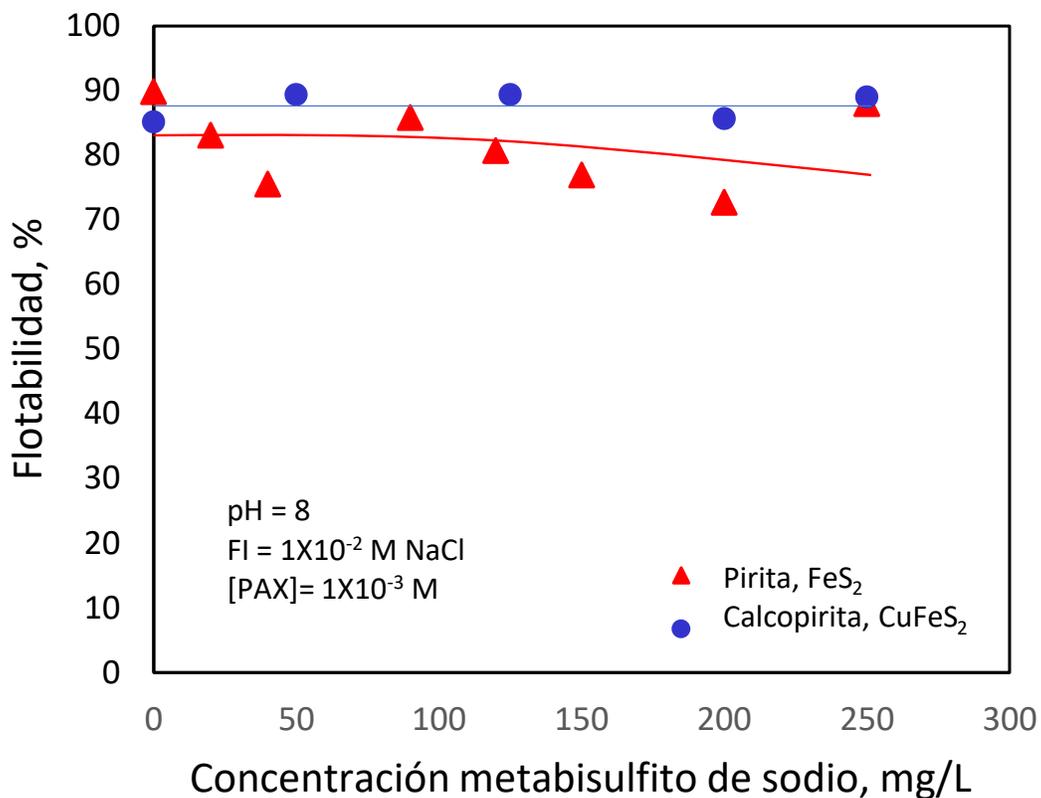
En la Figura 41 se observa el efecto que tiene la dextrina en concentraciones que van de 0 a 250 mg/L en presencia de xantato amílico de potasio en concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M sobre la flotabilidad de pirita y calcopirita.



**Figura 41.** Flotabilidad de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) en función de dextrina en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).

Estos resultados muestran el efecto que tiene la dextrina sobre la flotabilidad de la pirita y calcopirita siendo similar para ambos minerales, es decir, la dextrina no afecta su flotabilidad con el incremento de la concentración del colector. La flotabilidad se mantuvo por encima del 63% en el intervalo 0 a 250 mg/L de dextrina. Por lo tanto, la dextrina no tiene un buen efecto depresor sobre pirita cuando se encuentra en presencia de PAX, estos resultados coinciden con lo que menciona Ahmadi et al., (2018) y con las mediciones de ángulo de contacto donde se mostró que cuando se utiliza dextrina en forma individual no disminuye la mojabilidad de la pirita y calcopirita.

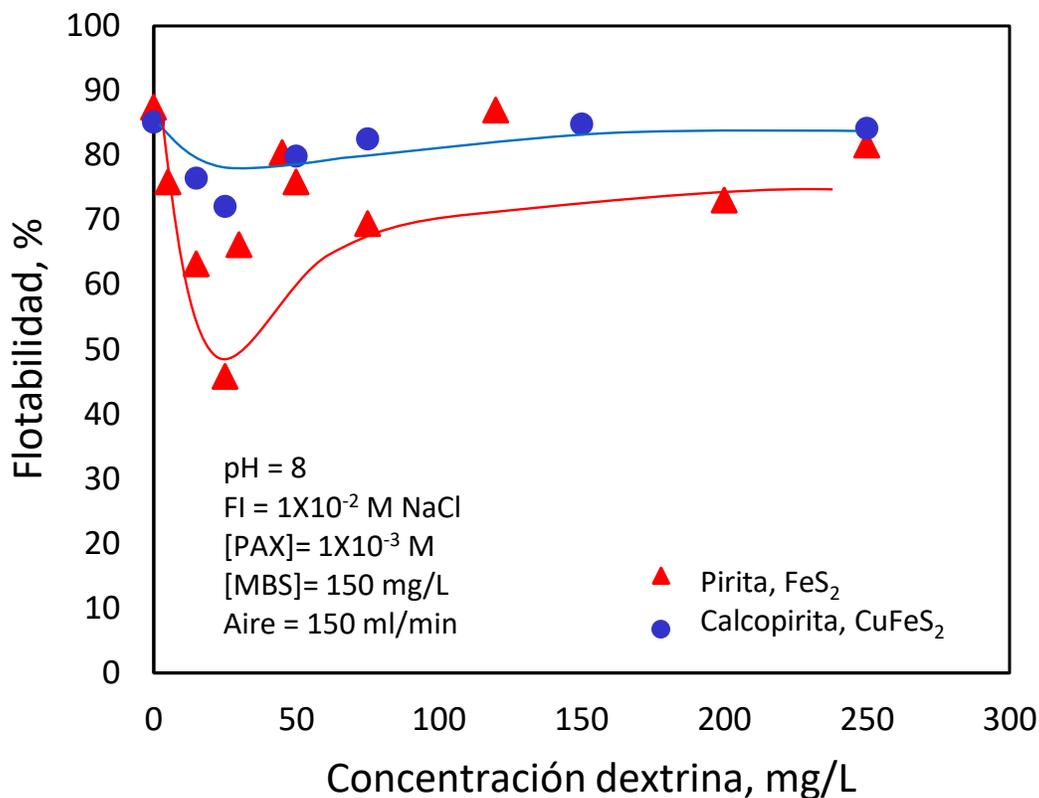
La evaluación de la flotabilidad de pirita y calcopirita con metabisulfito de sodio se observa en la Figura 42. De acuerdo con los resultados obtenidos, la pirita y calcopirita mantienen una flotabilidad muy parecida, es decir, no altera su hidrofobicidad. El efecto para ambos minerales es similar manteniéndose la flotabilidad por encima de 70% a concentraciones de metabisulfito de sodio de hasta 250 mg/L, por lo tanto, no se tiene una flotación selectiva.



**Figura 42.** Flotabilidad de pirita (FeS<sub>2</sub>) y calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) en función de metabisulfito de sodio en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).

De acuerdo con Bulut et al. (2011) menciona que se considera que el ion sulfito  $\text{SO}_3^{2-}$  puede actuar como depresor de pirita tanto por sus propiedades reductoras como por su adsorción específica sobre la pirita. Sin embargo, menciona algo sumamente importante: se cree que la adsorción de xantato en pirita y una variedad de otros minerales sulfuros tiene lugar frente a la dimerización de xantato en dixantógeno, la introducción de un par más reductor puede minimizar la adsorción a través de un mecanismo no específico con respecto al mineral, en este caso no fue posible la depresión con MBS debido a que la pulpa no alcanza potenciales reductores suficientes (concentración de MBS muy baja) para impedir la formación del dixantógeno. La flotabilidad se mantuvo por arriba de 70%, sin embargo, algunos autores como López-Valdivieso et al. (2018), Mu et al. (2019) y Bulut et al. (2011) comentan que el oxígeno es clave para la depresión de pirita en presencia de xantato amílico de potasio.

Al igual que en las mediciones de ángulo de contacto se evaluó el esquema combinado: *aire + MBS + DEX* en presencia de *PAX*; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 43.

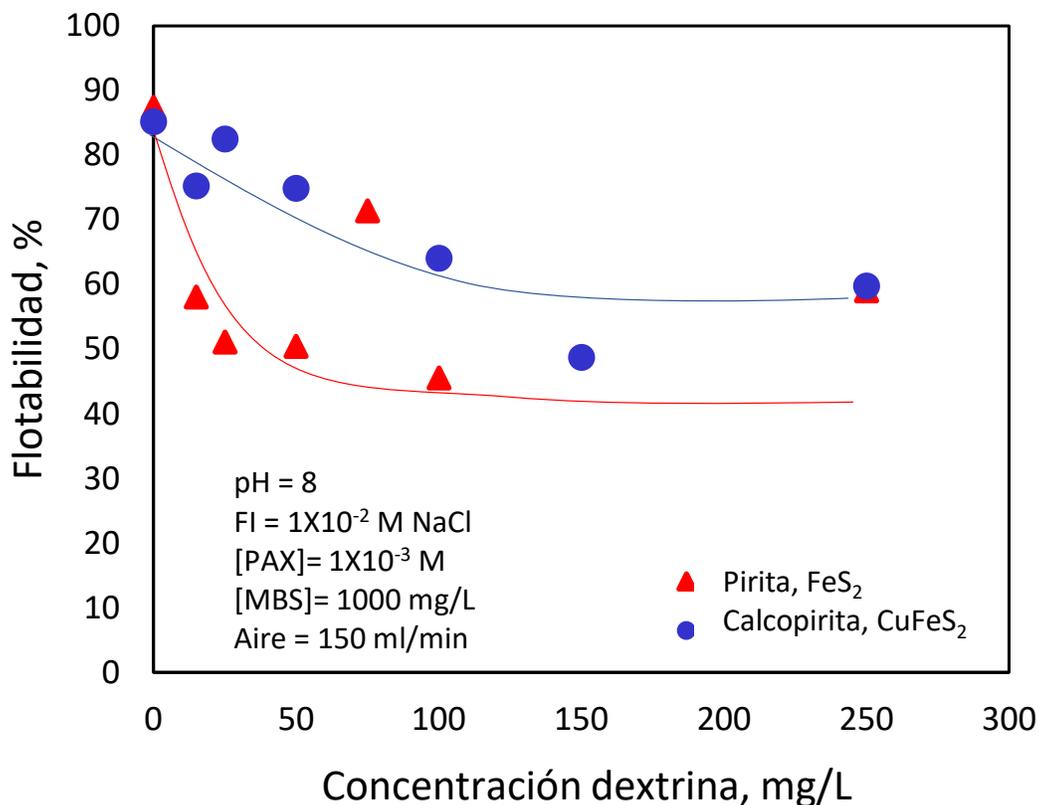


**Figura 43.** Flotabilidad de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con pre-aireación de la pulpa, metabisulfito de sodio a 150 mg/L (MBS), en función de dextrina a distintas concentraciones y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).

En la Figura 43, la flotabilidad de la calcopirita se ve afectada ligeramente a concentraciones bajas de dextrina formando una pequeña "U" para después restablecerse su flotabilidad, la cual se mantuvo mayor que 70%. Por otro lado, la flotabilidad de la pirita muestra una disminución de 90% a 43% a concentraciones menores que 50 mg/L, siendo una disminución de la flotabilidad muy marcada, para después restablecerse la flotabilidad, aunque no en su totalidad. Este fenómeno, también fue descrito en las mediciones de ángulo de contacto.

Las condiciones donde se observa una separación Cu-Fe en esta flotación son: pre-aireación de la pulpa durante 10 min con un flujo de 150 ml/min, una concentración constante de 150 mg/L de metabisulfito y una concentración de dextrina menor que 45 mg/L.

Al igual que las mediciones de ángulo de contacto se evaluó una dosificación más alta de MBS para ver si se elimina el efecto de campana. Para esto se utilizó una concentración de 1000mg/L de MBS. La Figura 44 muestra los resultados.



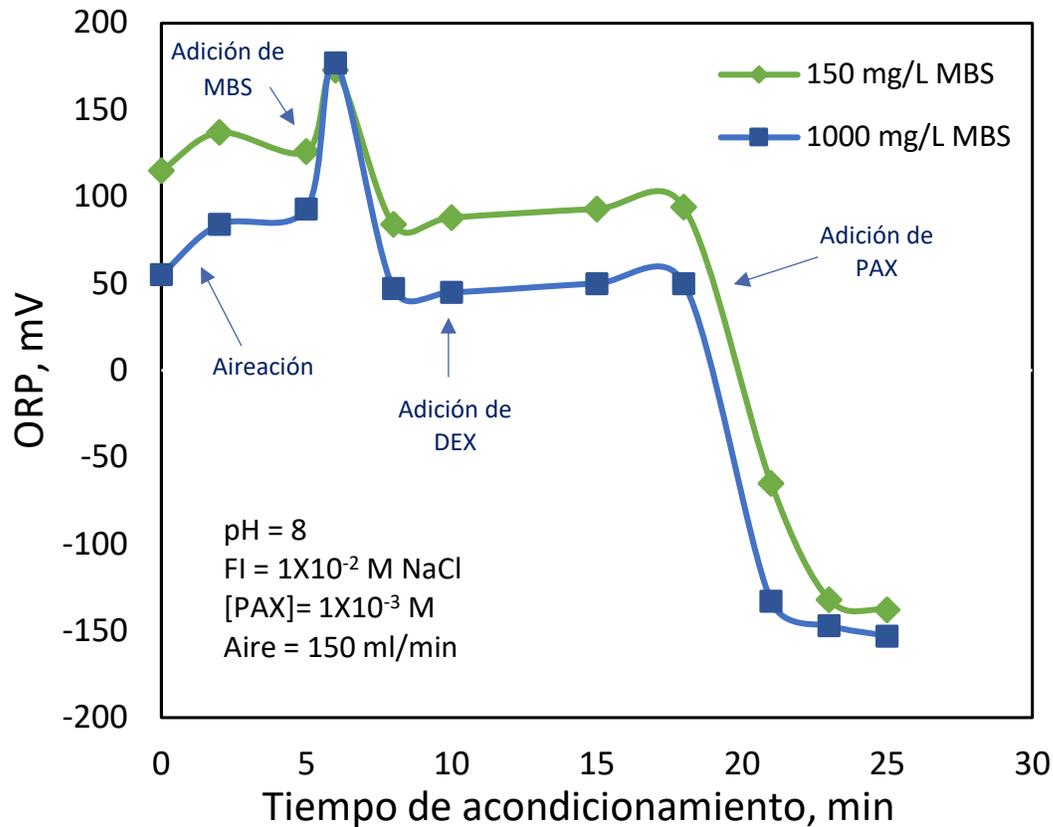
**Figura 44.** Flotabilidad de pirita (FeS<sub>2</sub>) y calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) con aeración de la pulpa, metabisulfito de sodio a 1000 mg/L, en función de dextrina a distintas concentraciones y en presencia de xantato amílico de potasio (PAX).

La flotabilidad de ambos minerales disminuye conforme aumenta la concentración de dextrina. La calcopirita disminuye su flotabilidad de 85% a 55% a concentraciones menores que 150 mg/L de dextrina, mientras que la pirita disminuye su flotabilidad de 89% a 35% a concentraciones menores que 150 mg/L de dextrina. Es evidente que las condiciones químicas de utilizar *aireación + MBS* y sobre todo una mayor concentración de MBS (1000 mg/L) genera que los minerales se depriman, en este caso siendo más efectivo para la pirita que para la calcopirita. Sin embargo, es importante mencionar que la idea es no deprimir el mineral de valor en este caso la calcopirita.

Estos resultados coinciden con Mu & Peng (2019) que de acuerdo con su estudio de flotación con metabisulfito de sodio para pirita y calcopirita mencionan que dicho reactivo puede o no deprimir la flotación de pirita activada con cobre dependiendo de la presencia de oxígeno. En ausencia de oxígeno, el metabisulfito de sodio no puede deprimir la flotación de pirita activada con cobre, al contrario, puede promover la activación de cobre en la superficie de la pirita si los iones de cobre están presentes debido al ambiente reductor producido. En presencia de oxígeno la combinación de iones sulfito y oxígeno pueden formar un radical fuertemente oxidante  $SO_5^-$  que puede oxidar  $Cu(I)S$ .

Estos resultados muestran que la combinación de reactivos (*aire + MBS + DEX*) son capaces de deprimir pirita a pH bajos, es decir 8, pero también empezar a deprimir minerales de valor como la calcopirita debido a la formación de radicales oxidantes como lo han reportado otros autores. Estos resultados también permiten dilucidar que este mecanismo de depresión será capaz de deprimir pirita activada con iones cobre debido a la depresión de calcopirita.

La Figura 45 muestra la medición del ORP durante el tiempo de acondicionamiento de la pirita para las pruebas de microflotación con 150 y 1000mg/L de MBS, donde se puede observar que el ORP se incrementa al iniciar la aireación de la pulpa, después se añadió la solución de MBS y el ORP disminuye; luego, aumenta hasta alcanzar un máximo a los 6-7 min, a partir del cual vuelve a disminuir paulatinamente. El pico o incremento del ORP puede estar asociado a los radicales que se forman en las reacciones (11) y (12).



**Figura 45.** Comportamiento del potencial óxido-reducción (ORP) en una corrida de pruebas de microflotación de pirita.

Brandt and Van Eldik (1995) y Mu and Peng (2019) sugirieron la formación de estos radicales ( $^*SO_5^-$ ) oxidantes y además, demostraron la formación de especies oxidadas sobre la superficie de los minerales. Por lo cual, el MBS oxida la superficie acelerando la caída del ángulo y la hidrofobicidad de la pirita. La oxidación de la superficie de pirita favorece la adsorción de DEX, por lo cual se puede ver un mejor proceso de depresión de pirita.

## 7. CONCLUSIONES

La caracterización de las muestras minerales de pirita y calcopirita utilizadas para las pruebas de medición de ángulo de contacto y microflotación demostró que se trata de muestras puras. Esto fue confirmado mediante la identificación de los picos más altos de los difractogramas en la técnica de difracción de rayos X para ambos minerales, así como también, el análisis químico y la reconstrucción mineralógica de las muestras de calcopirita y pirita, con una ley de 33%Cu y 45%Fe dando como resultado una reconstrucción de 95.32% y 96.9% de la fase de interés, respectivamente.

En la investigación se utilizaron dos reactivos, metabisulfito de sodio y dextrina, se concluye que de forma individual no tienen efecto depresor sobre la pirita en la técnica de medición de ángulo de contacto en ausencia de xantato amílico de potasio. La dextrina reduce ligeramente el ángulo de contacto de la pirita a comparación del metabisulfito de sodio, sin embargo, no es lo suficientemente fuerte para realizar una depresión significativa.

La combinación de metabisulfito de sodio y dextrina en ausencia de xantato amílico de potasio logra reducir el ángulo de contacto de pirita de una manera eficiente. Sin embargo, al combinar estos reactivos y además airear la pulpa, el ángulo de contacto baja drásticamente. De tal manera que con aireación de la pulpa por 10 minutos a un flujo de 150 ml/min, 150mg/L de MBS y utilizando una concentración 15 mg/L de dextrina es posible deprimir el ángulo de contacto hasta un valor de 18° teniendo un valor de pH de 8 y sin colector.

Al combinar *aireación + metabisulfito de sodio + dextrina* en presencia de xantato amílico de potasio no se tiene una reducción de ángulo de contacto en la calcopirita. Por otro lado, la pirita en estas mismas condiciones presenta una reducción en el ángulo de contacto bajando hasta 29°. Se concluye que es posible reducir selectivamente el ángulo de contacto de pirita y calcopirita, obteniendo una separación Cu-Fe aireando la pulpa mineral por 10 min a un flujo de 150 ml/min utilizándose 1000 mg/L de metabisulfito de sodio y con una concentración pequeña de dextrina, menor que 20 mg/L.

El metabisulfito de sodio y dextrina de forma individual en presencia de xantato amílico de potasio no deprimen la flotabilidad de la pirita ni la de calcopirita en el intervalo de concentraciones estudiadas.

Esta investigación revela que el esquema *aireación + metabisulfito de sodio + dextrina* en presencia de xantato amílico de potasio se puede deprimir la flotación de pirita en una flotación selectiva de pirita-calcopirita a un pH de 8 siempre y cuando la dosificación de dextrina sea inferior a 150mg/L.

Las investigaciones futuras deberían explorar la combinación de reactivos dextrina-metabisulfito de sodio a diferentes concentraciones de xantato amílico de potasio, diferentes colectores que sean más selectivos a diferencia del PAX que es conocido por ser un colector muy potente pero poco selectivo.

## 8. REFERENCIAS

- Ahmadi, M., Gharabaghi, M., & Abdollahi, H. (2018). *Effects of type and dosages of organic depressants on pyrite floatability in microflotation system*. *Advanced Powder Technology*, 29(12), 3155–3162. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.08.015>
- Azañero, A., & Morales, M. (1999). *Evaluación de reactivos de flotación*. Rev. del Instituto de Investigación (RIIGEO), FIGMMG-UNMSM, 02.
- Berry, L.G. and Manson, B., 1959. *Mineralogy*, W.H. Freeman and Co., p. 630.
- Blanco, E. A. (2014). *Introducción a la mineralurgia*. Universidad de Cantabria. Recuperado 17 de diciembre de 2022, de [https://ocw.unican.es/pluginfile.php/693/course/section/703/1.\\_mineralurgia\\_introduccion.pdf](https://ocw.unican.es/pluginfile.php/693/course/section/703/1._mineralurgia_introduccion.pdf)
- Bravo-Gálvez, A. C. (2009). *Manual De Flotación De Minerales*. Lima: N.A.
- Brugnara M. (2006) *Contact Angle*. <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/contact-angle.html>
- Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulphides Ores*. Elsevier, Amsterdam.
- Bulut, G., Ceylan, A., Soyly, B., Goktepe, F., 2011. *Role of starch and metabisulphite on pure pyrite and pyritic copper ore flotation*. *Physiochem. Problems Miner. Process.* 48 (1), 39–48.
- Cabrera, O. (2020, 15 julio). *Potencial de oxidación- reducción ORP(REDOX), para la Bioseguridad*. aviNews, la revista global de avicultura. Recuperado 16 de diciembre de 2022, de <https://avinews.com/potencial-redox-de-oxidacion-reduccion-orp-para-la-bioseguridad-de-nuestras-granjas/>
- Cabrera-Tejeda, J. M. (2007). *Adsorción de colectores xantato y tionocarbamato y del depresor orgánico dextrina en la interfase calcopirita/solución acuosa: Su efecto en la mojabilidad y flotabilidad de la calcopirita* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

- Calcano, G. (2017). *Minerales de Cobre. Corporativo Químico Global*. <https://quimicoglobal.mx/minerales-de-cobre/>
- CAMIMEX. (2020). *Informe Anual 2022*. LXXXV Asamblea General Ordinaria. Ciudad de México. Retrieved from [https://www.camimex.org.mx/application/files/3016/6247/9170/02\\_info\\_2022.pdf](https://www.camimex.org.mx/application/files/3016/6247/9170/02_info_2022.pdf)
- CODELCO Educa. (2019, 9 enero). *Flotación. «Burbujas de aire»*. <https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/flotacion.html>. Recuperado 18 de abril de 2022, de <https://www.codelcoeduca.cl>
- Crozier, R. C. (1992). *Flotation* (First edition). Pergamon Press.
- Dávila-Pulido, G., Uribe-Salas, A., & Espinosa-Gómez, R. (2011). *Comparison of the depressant action of sulfite and metabisulfite for Cu-activated sphalerite*. *International Journal of Mineral Processing*, 101(1-4), 71-74. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.07.012>
- Fuerstenau, D. W. (1962). *Froth flotation: 50th anniversary volume*. <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA10343914>
- Gaudin, A. M. (1957). *Flotation* (2.<sup>a</sup> ed.). MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC.
- HANCO CARI, O. M. (2018). *“Reemplazo de los colectores convencionales (xantatos) por colectores innovadores en el proceso de flotación de minerales cupríferos [Tesis grado licenciatura]*. UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTIN.
- Lhoist L. (2013). *Todo sobre la cal y los minerales*. E.E.U.U.: Lhoist. Recuperado de: <https://www.lhoist.com/es/educational/procesamiento-metalurgico-de-metales-no-ferrosos/1322#:~:text=La%20cal%20proporciona%20las%20condiciones,realizarse%20por%20lixiviaci%C3%B3n%20con%20cianuro>.
- Lynch, A. J., Johnson, N. W., Manlapig, E. V., & Thorne, C. G. (1981). *Mineral and Coal Flotation Circuits* (Vol. 3). Elsevier.

- Melgar, E., Gallaga, E., & Solís, R. (2014). *La pirita y su manufactura: análisis de cuatro contextos mesoamericanos*. *Estudios de Cultura Maya*, 43(43), 41-68. [https://doi.org/10.1016/s0185-2574\(14\)70324-7](https://doi.org/10.1016/s0185-2574(14)70324-7).
- México Minero (s. f.). <https://mexicominer.org/tipos-de-minerales/cobre/>
- Michaud D. (2016). *Flotación de cobre*. Canadá: 911Metallurgist. Recuperado de: <https://www.911metallurgist.com/metalurgia/flotacion-de-cobre>.
- Mu, Y. & Peng, Y. (2019). *The role of sodium metabisulphite in depressing pyrite in chalcopyrite flotation using saline water*. *Minerals Engineering*, 142, 105921. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105921>
- Mu, Y., Peng, Y., & Lauten, R. A. (2016). *The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems – A Literature review*. In *Minerals Engineering (Vols. 96–97, pp. 143–156)*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.018>
- Pellant Chris. *Manual de identificación de rocas y minerales*. Ediciones OMEGA, S.A. Barcelona.
- Ramírez, A. R. L. (2011). *Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre*. *Anales de la Facultad de Medicina*, 71(1), 43. <https://doi.org/10.15381/anales.v71i1.74>
- Rao, S. R. (2004). *Surface Chemistry of Froth Flotation: Volume 2: Reagents and Mechanisms*. Springer Publishing.
- Rivera Mamani, M. (s. f.). *Optimización a nivel laboratorio del reemplazo total del depresor cianuro de sodio en la flotación de chalcopirita-molibdenita mediante un colector selectivo* [Tesis grado licenciatura]. Universidad Nacional de San Agustín
- Salas, G. (2021, 17 mayo). *Medición de ORP - Consejos para Obtener Mejores Mediciones Utilizando Soluciones de Calibración y Limpieza*. Simtech. <https://simtech.cl/medicion-de-orp-consejos-para-obtener-mejores-mediciones-utilizando-soluciones-de-calibracion-y-limpieza/>

- Schafer, J. A. (2005). *Metaurgia extractiva de cobre*. Universidad Rafael Landívar. Recuperado 16 de diciembre de 2022, de <https://www.camimex.org.mx/index.php/publicaciones/informe-anual/informe/101>
- Secretaria de Economía (2022). *Prontuario Estadístico de la Minería Enero-Junio 2022*. Recuperado 17 de diciembre de 2022, de [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/763800/Prontuario\\_estad\\_stico\\_Ene-Jun\\_2022.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/763800/Prontuario_estad_stico_Ene-Jun_2022.pdf)
- Servicio Geológico Mexicano (2021). *Monografía de cobre, 2021*. Recuperado 16 de diciembre de 2022, de [http://www.sgm.gob.mx/pdfs/monografias/metalicos/Monografia\\_de\\_Cobre\\_2021.pdf](http://www.sgm.gob.mx/pdfs/monografias/metalicos/Monografia_de_Cobre_2021.pdf)
- Urrutia, Graña, García-Rodeja, & Macías. (1987). *Procesos de oxidación de piritita en medios superficiales: potencial acidificante e interés para la recuperación de suelos de mina*. *Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe: Revista de xeoloxía galega e do hercínico peninsular*, 11, 131-145. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=809645>
- Valencia-Moreno, M., Ochoa-Landín, L., Noguez-Alcántara, B., Ruiz, J., & Pérez-Segura, E. (2006). Características metalogénicas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 58(1), 1–26. <https://doi.org/10.18268/bsgm2006v58n1a1>
- Victoria, J. P. (2015). *Estudio de la Fisicoquímica de Micropartículas de Calcopirita Baja la Influencia de Potenciales Eléctricos Transpasivos* [Tesis de maestría]. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Wang, C., Liu, R., Ahmed Khoso, S., Lu, H., Sun, W., Ni, Z., & Lyu, F. (2020). *Combined inhibitory effect of calcium hypochlorite and dextrin on flotation behavior of pyrite and galena sulphides*. *Minerals Engineering*, 150, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106274>

- Wills, B. A., & Napier-Munn, T. J. (2006). *Mineral processing technology* (7.<sup>a</sup> ed.). Butterworth Heinemann