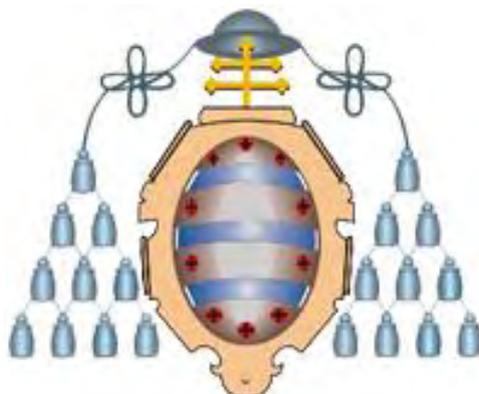


# UNIVERSIDAD DE OVIEDO



**DEPARTAMENTO DE EXPLOTACIÓN Y PROSPECCIÓN DE MINAS**

**PROGRAMA MINERÍA, OBRA CIVIL, MEDIOAMBIENTE**

**Y DIRECCIÓN DE PROYECTOS**

## **TESIS DOCTORAL**

**FLOTACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS COMPLEJOS**

**USANDO REACTIVOS DE BAJA TOXICIDAD**

**AUTOR:           ING. PEDRO EDGARDO SARQUÍS**

**DIRECTOR:     Dr. JUAN MARÍA MENÉNDEZ AGUADO**

**CODIRECTOR: Dra. ROSA DZIOBA**

OVIEDO, 2012



## RESUMEN DE TESIS DE GRADO DE TERCER CICLO

<b>1.- Título de la Tesis</b>	
Español: FLOTACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS COMPLEJOS USANDO REACTIVOS DE BAJA TOXICIDAD	Inglés: SELECTIVE FROTH FLOTATION OF COMPLEX SULFIDES USING LOW TOXICITY REAGENTS
<b>2.- Autor</b>	
Nombre: PEDRO EDGARDO SARQUÍS	
Programa de Doctorado: MINERÍA, OBRA CIVIL, MEDIOAMBIENTE Y DIRECCIÓN DE PROYECTOS	
Órgano responsable: DEPARTAMENTO DE EXPLOTACIÓN Y PROSPECCIÓN DE MINAS	

### RESUMEN (en español)

El trabajo de tesis aborda el estudio del efecto de los depresores orgánicos en la flotación de los sulfuros complejos, en particular se analiza la posible utilización de los extractos de quebracho en la separación diferencial de los sulfuros presentes en los yacimientos de cobre-molibdeno. Hasta ahora para este fin se emplean depresores tales como el cianuro, cromatos, sulfitos hidrosulfuros, etc. Existe interés en sustituir a estos reactivos que se consideran perjudiciales para el ambiente, por otros que sean biodegradables o de menor impacto ambiental.

El trabajo de tesis también busca desarrollar un nuevo método mediante la aplicación del quebracho para la separación diferencial de los sulfuros de cobre de la molibdenita, partiendo del concentrado global Cu-Mo.

Los extractos de quebracho son mezclas complejas de polifenoles naturales extraídos mediante agua caliente del corazón del árbol de quebracho. El extracto está clasificado como no-tóxico y es biodegradable, en algunos países ha sido aprobado su uso como floculante en plantas de agua potable.

La estrategia experimental consistió inicialmente en trabajar con especies puras y con concentrados de alta ley de cobre, molibdeno, pirita, etc. El conocimiento desarrollado en estos trabajos de base se aplicó en ensayos sobre minerales de los yacimientos más importantes de Argentina, Chile y Perú.

Se investigaron las condiciones de trabajo que puedan ser propicias para la depresión de los minerales de ganga, sin afectar a la recuperación de los minerales valiosos. En este caso se prestó atención a variables tales como el pH, el tipo de colector usado, tiempo de contacto, cinética de la transferencia a la espuma de los distintos componentes, etc.

Se realizaron muestreos de yacimientos de sulfuros complejos. Las muestras de minerales representativos de varios sectores de los cuerpos diseminados y de productos de las plantas se caracterizaron química y mineralógicamente. La mineralogía de cada muestra se relacionó con la respuesta a la flotación en presencia de los extractos de quebracho.

Se siguió un programa de ensayos tendiente a reunir suficiente información experimental que brinde generalidad a las conclusiones. También se ejecutaron ensayos en el laboratorio de calcofóricos de las plantas y se intercambiaron experiencias con los ingenieros. Los aportes recibidos se aplicaron al trabajo y produjeron algunos nuevos productos de flotación.

Se comprobó que los extractos de quebracho actúan como depresores selectivos de la pirita y que la acción de estos puede relacionarse con el grado de oxidación del sulfuro. Los extractos de quebracho tienen un ligero efecto depresor sobre la calcopirita pura, esto se traduce en pérdidas en la flotabilidad del orden del 10%.

Diferentes trabajos sobre muestras de minerales de yacimientos de cobre se refirieron al efecto depresor selectivo de los extractos de quebracho sobre la pirita, respecto de los sulfuros de cobre, produce un aumento en el indicador de selectividad, la relación cobre/hierro. Este parámetro mejora entre un 8 y un 40% para distintas condiciones de



trabajo y tipos de mineral.

En algunos casos y sobre todo cuando se aplican bajos consumos de extracto de quebracho, menores que 100g/t, hay un aumento en las recuperaciones de cobre y de oro en los concentrados.

Los extractos de quebracho son fuertes depresores de la molibdenita. El gasto para una efectiva reducción en su flotabilidad debe ser del orden de los 300g/t. El efecto depresor sobre la molibdenita se relaciona en forma directa con el pH, en medio ácido, pH 4,5 se determinó una mayor depresión con presencia de solo el 10% del sulfuro en la espuma. Aplicando un sencillo esquema de proceso se puede separar un concentrado de molibdeno con 45 a 50% de Mo y menos del 2% de cobre. La recuperación de molibdeno es de 72 a 76% para los minerales estudiados.

#### RESUMEN (en Inglés)

In this work it is studied organic depressors action in complex sulfide froth flotation. In particular, application of quebracho extracts in Cu-Mo sulfides flotation is studied, which could substitute other reagents with more potential impact on environment as cyanide, chromates, sulfites, etc.

A new methodology of differential flotation to separate Cu sulfides from molibdenite, based in the use of quebracho reagent, is also showed.

Quebracho extracts reagents are obtained through boiling the core of quebracho tree, and is composed by complex mixtures of natural polyphenols, resulting a non-toxic product which even has been used as a flocculant in fresh water plants.

The methodology was based on testing over pure minerals and high grade concentrates. Obtained results were applied to minerals from important mines in Argentina, Chile and Peru. Adequate conditions were researched to get the gangue minerals depressed without reducing valuable minerals recovery. Sampling of complex sulfide ores was made adequately, and chemical and mineralogical characterization were carried out, so a correlation could be made among mineralogical characteristics and sample behavior with quebracho reagent addition.

In the work it was proved that quebracho extracts as a selective depressor of pyrite, and tannin action is relation with the surface oxidation level of sulfides, also that they have a slight depression effect on pure chalcopyrite, with floatability losses around 1-2%. In the case of pyrite selective depression, Cu/Fe ratio can be interpreted as an indicator of selectivity, increasing that ratio up to 40% with the presence of quebracho extracts. In some cases, with low quebracho consumes (less than 100 g/t) Cu and Au recovery increases.

It is also probed that quebracho extracts are strong depressors of molybdenite, with consumes around 300 g/t. This depression effect is directly related with pH, being pH=4.5 where the strongest depression effect was obtained. A simple flotation flowsheet to obtain a concentrate of 45-50% Mo (less than 2% Cu) and with recovery 72-76% is presented.

**Disertación,**

Presentada al Programa de Doctorado de Minería, Obra Civil, Medio Ambiente y Dirección de Proyectos, del Departamento de Explotación y Prospección de Minas de la Universidad de Oviedo – España, como parte de los requisitos para la obtención del título de Doctor.

**Por**

**PEDRO EDGARDO SARQUÍS - INGENIERO DE MINAS**

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**Año: 2012**

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor desea agradecer:

A los profesores Dra. Rosa Dzioba y Dr. Juan Maria Menéndez por las orientaciones seguras y constantes estímulos en la ejecución y conclusión de este trabajo de investigación, mi agradecimiento muy especial.

A la Universidad de Oviedo, departamento de Explotación y Prospección de Minas por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado en esta prestigiosa Universidad.

A los profesionales y técnicos del Instituto de Investigaciones Mineras de la Universidad Nacional de San Juan que participaron de los trabajos de laboratorio.

A las empresas mineras de Argentina, Chile y Perú que aportaron las muestras utilizadas en este trabajo y que además facilitaron las instalaciones de las plantas para realizar experimentación.

A las empresas que proporcionaron las muestras de reactivos y que además brindaron su apoyo para la ejecución de la presente tesis.

A la Universidad Nacional de San Juan por brindar su decidido estímulo para realizar este doctorado.

A mi familia por su comprensión y firme apoyo.



## Índice

	Tema	Página
<b>1.</b>	<b>Introducción y objetivos</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Introducción</i>	1
1.2	<i>Objetivos</i>	5
<b>2.</b>	<b>Flotación de sulfuros complejos</b>	<b>6</b>
2.1	<i>Estructura y propiedades de los minerales</i>	8
2.2	<i>Flotación de los sulfuros</i>	9
2.2.1	<i>Tiempo de inducción</i>	10
2.3	<i>Adsorción de colectores sulfidrílicos sobre los sulfuros</i>	10
2.4	<i>Práctica de la flotación de sulfuros</i>	12
2.5	<i>Minerales de Cu-Mo, agentes modificadores</i>	12
2.5.1	<i>Sales depresoras que se aplican a la separación Cu-Mo</i>	12
2.5.2	<i>Depresores orgánicos</i>	15
2.5.3	<i>Extractos de quebracho</i>	17
2.5.3.1	<i>Clasificación</i>	17
2.5.3.2	<i>Taninos condensados</i>	18
2.5.3.3	<i>Propiedades químicas del extracto usado en flotación</i>	19
2.5.3.4	<i>Molécula de los extractos de quebracho e interacción con los minerales</i>	19
2.5.3.5	<i>Los extractos de quebracho en la flotación de minerales</i>	20
2.5.3.6	<i>Uso de los extractos de quebracho como dispersante de arcillas</i>	21
2.5.3.7	<i>El quebracho como floculante</i>	22
<b>3.</b>	<b>Flotación de minerales de cobre y de cobre-molibdeno</b>	<b>24</b>
3.1	<i>Introducción</i>	25
3.2	<i>Selección de reactivos</i>	25
3.3	<i>Datos de plantas de flotación de minerales diseminados de Cu-Mo</i>	27
3.4	<i>Procesos de separación de los sulfuros de cobre y de la molibdenita</i>	29
3.4.1	<i>Depresión con cianuro</i>	30
3.4.2	<i>Proceso con el reactivo de Nokes</i>	31
3.4.3	<i>Separación con sulfuro ácido de sodio</i>	31
3.5	<i>Flotación de la molibdenita</i>	33
3.6	<i>Uso de depresores orgánicos en el tratamiento de sulfuros complejos</i>	33
3.6.1	<i>Antecedentes sobre el uso de extractos de quebracho</i>	34
3.6.2	<i>Mecanismo de adsorción de los polisacáridos</i>	34
3.6.3	<i>Efecto del pH en la adsorción de los polisacáridos</i>	35
3.6.4	<i>Relación entre el pH, el potencial de oxido reducción y la flotabilidad</i>	37
3.6.5	<i>Separación de piritita y calcopiritita con el depresor orgánico CTP</i>	40
3.6.6	<i>Otras referencias de depresores orgánicos para separar sulfuros</i>	42
3.6.7	<i>Reactivos orgánicos depresores de la molibdenita</i>	43
<b>4.</b>	<b>Materiales y procedimientos</b>	<b>48</b>
4.1	<i>Introducción</i>	49
4.2	<i>Muestras</i>	49
4.2.1	<i>Muestras de Minera Alumbra</i>	49
4.2.1.1	<i>Caracterización mineralógica de la muestra de piritita</i>	51
4.2.1.2	<i>Caracterización mineralógica de la muestra de sulfuros primarios de Minera Alumbra</i>	52
4.2.2	<i>Muestras del yacimiento El Pachón de Argentina</i>	59
4.2.2.1	<i>Características mineralógicas de las muestras del yacimiento El Pachón</i>	60
4.2.3	<i>Muestras de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno del sur de Chile</i>	64
4.2.3.1	<i>Características de las muestras del yacimiento diseminado del sur de Chile</i>	64



4.2.3.1.2	<i>Muestra de concentrado global</i>	69
4.2.4	<i>Muestras de un yacimiento del norte de Chile</i>	71
4.2.5	<i>Muestras de un yacimiento del Perú</i>	71
4.3	<i>Procedimientos y equipos</i>	72
4.3.1	<i>Ensayos de microflotación en tubo de Hallimond</i>	72
4.3.2	<i>Ensayos de flotación en batch en celda Denver</i>	73
4.3.3	<i>Reactivos utilizados</i>	76
<b>5.</b>	<b>Resultados experimentales</b>	<b>77</b>
5.1	<i>Introducción</i>	78
5.2	<i>Depresión selectiva de la pirita mediante el uso de extractos de quebracho</i>	78
5.2.1	<i>Ensayos sobre muestras monominerales en tubo de Hallimond</i>	79
5.2.1.1	<i>Ensayos comparativos del efecto depresor de diferentes extractos de quebracho sobre la pirita</i>	79
5.2.1.2	<i>Efecto del consumo del extracto FT1 sobre la flotabilidad de la pirita pura</i>	80
5.2.1.3	<i>Efecto del pH</i>	82
5.2.1.4	<i>Efecto de la presencia de iones cobre sobre la acción depresora de los extractos de quebracho</i>	87
5.2.1.5	<i>Efecto de la presencia de ion calcio en la acción depresora de los extractos de quebracho</i>	89
5.2.1.5	<i>Efecto del extracto de quebracho sobre la calcopirita</i>	88
5.2.2	<i>Ensayos sobre mineral de cobre de mina El Pachón</i>	92
5.2.2.1	<i>Efecto del pH en la acción depresora de los extractos de quebracho sobre la pirita. Muestra de mineral de El Pachón</i>	92
5.2.2.2	<i>Efecto del consumo del extracto de quebracho sobre la depresión de la pirita. Ensayos sobre mineral de El Pachón</i>	94
5.2.2.3	<i>Efecto del punto de agregado en la acción depresora del extracto de quebracho</i>	95
5.2.3	<i>Ensayos sobre muestras del yacimiento diseminado de cobre y oro de Minera Alumbra</i>	96
5.2.3.1	<i>Ensayos sobre muestras representativas varios sectores de la mineralización del yacimiento diseminado de cobre y oro Bajo de la Alumbra</i>	97
5.2.3.2	<i>Ensayos modificando el consumo de una combinación de dos extractos de quebracho. Resultados de ensayos con una muestra de la zona andesítica del yacimiento diseminado de cobre y oro de Minera Alumbra</i>	98
5.2.3.3	<i>Efecto de los extractos de quebracho sobre una muestra con baja alteración del yacimiento Bajo de la Alumbra. Ensayos comparativos con y sin depresores y con repasos de los concentrados</i>	99
5.2.3.4	<i>Ensayos modificando el tiempo de espumación sobre una muestra de la zona andesítica con yeso del yacimiento Bajo de la Alumbra. Efecto de los extractos de quebracho</i>	101
5.2.3.5	<i>Ensayos modificando el tiempo de espumación sobre una muestra de la zona andesítica con yeso del yacimiento Bajo de la Alumbra. Efecto de los extractos de quebracho. Ensayos usando agua de proceso</i>	104
5.2.3.6	<i>Efecto de los extractos de quebracho en la depresión selectiva de la pirita. Mineral del yacimiento Bajo de la Alumbra de la zona andesítica. Efecto del consumo y de la combinación de reactivos usando agua de proceso</i>	108
5.2.4	<i>Ensayos sobre muestras del yacimiento de cobre y molibdeno diseminados de una mina del sur de Chile</i>	111
5.2.4.1	<i>Ensayos con diferentes consumos de extractos de quebracho sobre el mineral de cabeza de una mina de cobre diseminado del sur de Chile</i>	112
5.2.4.2	<i>Ensayos modificando el consumo de los extractos de quebracho sobre una mineral de cobre diseminado del sur de Chile</i>	112
5.2.5	<i>Ensayos modificando el consumo de los extractos de quebracho y con dos tiempos de espumación. Muestra de mineral de cobre diseminado del sur de Chile</i>	115



5.2.6	<i>Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno norte de Chile</i>	116
5.2.6	<i>Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno de Perú</i>	118
5.3	<i>Aplicación de los extractos de quebracho a la separación de la molibdenita a partir del concentrado global de sulfuros de los yacimientos diseminados</i>	121
5.3.1	<i>Análisis del efecto depresor de los extractos de quebracho sobre la molibdenita</i>	123
5.3.1.1	<i>Efecto del pH</i>	123
5.3.1.2	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho</i>	125
5.3.1.3	<i>Efecto de la secuencia en el acondicionamiento de los reactivos</i>	127
5.3.1.4	<i>Estudio cinético de la flotación de los sulfuros de cobre a partir del concentrado global tratado con extracto de quebracho a pH 4,5. Muestra de mina El Pachón, sector de baja alteración</i>	128
5.3.2	<i>Ensayos sobre una muestra de concentrado global del sur de Chile</i>	130
5.3.2.1	<i>Efecto del pH en el tratamiento con extracto de quebracho de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile</i>	131
5.3.2.2	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho en la depresión de la molibdenita de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile</i>	130
5.3.2.3	<i>Efecto del consumo de espumante en la depresión de la molibdenita de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile</i>	134
5.3.2.4	<i>Efecto del orden de acondicionamiento del colector y del extracto de quebracho en la depresión de la molibdenita de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile</i>	135
5.3.2.5	<i>Aplicación de las mejores condiciones de trabajo a la separación de molibdenita usando extracto de quebracho. Muestra de concentrado global de un yacimiento del sur de Chile</i>	136
5.3.3	<i>Ensayos sobre una muestra de concentrado de Minera Alumbreira</i>	137
5.3.3.1	<i>Efecto del pH en el tratamiento con extracto de quebracho del concentrado global del yacimiento Bajo de la Alumbreira</i>	137
5.3.3.2	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho en el tratamiento del concentrado global del yacimiento Bajo de la Alumbreira</i>	140
5.3.3.3	<i>Ensayos usando diferentes extractos de quebracho de origen comercial sobre el concentrado global de Minera Alumbreira</i>	143
5.3.3.4	<i>Ensayos modificando el consumo de extracto FT5 en la separación de la molibdenita. Muestra concentrado global de mineral Alumbreira</i>	144
5.3.3.5	<i>Efecto del acondicionamiento en dos etapas del extracto de quebracho en la depresión de la molibdenita. Mineral de Minera Alumbreira</i>	145
5.3.3.6	<i>Estudio mineralógico de la muestra de concentrado global y de la fracción no-flotada de la separación con extracto de quebracho. Mineral de Minera Alumbreira</i>	148
5.3.3.7	<i>Ensayos de separación de la molibdenita con extracto de quebracho realizados en la planta de Minera Alumbreira. Muestra de concentrado global tomada del circuito y uso de agua de proceso</i>	150
5.3.3.8	<i>Ensayos de separación de la molibdenita con extracto de quebracho realizados en la planta de Minera Alumbreira. Ensayos usando colectores sobre la base de ditiofosfatos. Muestra de concentrado global tomada del circuito y uso de agua de proceso</i>	152
5.3.4	<i>Depuración del concentrado de molibdeno</i>	155
5.3.4.1	<i>Estudio del retratamiento del concentrado de molibdeno. Muestra de concentrado global de un yacimiento del sur de Chile</i>	157
5.3.4.2	<i>Estudio del retratamiento del concentrado de molibdeno separado mediante extracto de quebracho a partir de la muestra de concentrado global de Minera Alumbreira</i>	158
5.3.4.2.1	<i>Análisis de diferentes procedimientos para la reactivación de la molibdenita.</i>	159



---

5.3.4.2.2	<i>Muestra de concentrado global de Minera Alumbreira</i> <i>Aplicación de diferentes depresores inorgánicos en ensayos de flotación para reducir el contenido de cobre en el concentrado de molibdeno.</i> <i>Muestra de concentrado global de Minera Alumbreira</i>	161
5.3.4.2.3	<i>Aplicación de NaSH para reducir el contenido de cobre en el concentrado de molibdeno manteniendo la concentración del reactivo por control de la fem.</i> <i>Muestra de concentrado global de Minera Alumbreira</i>	163
<b>6.</b>	<b>Análisis de resultados y conclusiones</b>	<b>167</b>
6.1	<i>Análisis de los resultados de los estudios de depresión de la pirita con extracto de quebracho</i>	168
6.1.1	<i>Ensayos de microflotación en tubo de Hallimond sobre especies puras</i>	168
6.1.2	<i>Estudios con mineral de la mina El Pachón</i>	170
6.1.3	<i>Ensayos con mineral de Minera Alumbreira</i>	171
6.1.4	<i>Ensayos sobre un mineral diseminado de cobre y molibdeno del sur de Chile</i>	173
6.1.5	<i>Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno norte de Chile</i>	174
6.1.6	<i>Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno de Perú</i>	175
6.2	<i>Proceso de separación de los componentes del concentrado global cobre-molibdeno</i>	175
6.2.1	<i>Ensayos sobre mineral del yacimiento El Pachón de Argentina</i>	175
6.2.2	<i>Ensayos sobre una muestra de concentrado global del sur de Chile</i>	176
6.2.3	<i>Ensayos sobre una muestra de concentrado de Minera Alumbreira</i>	177
6.2.4	<i>Depuración del concentrado de molibdeno</i>	179
6.2.5	<i>Discusión final del proceso de separación de los sulfuros de Cu y Mo usando extracto de quebracho</i>	180
6.3	<i>Conclusiones</i>	182
<b>7.</b>	<b>Líneas futuras de investigación</b>	<b>185</b>
<b>8.</b>	<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>187</b>

**Índice de tablas**

Tabla 2-1:	<i>Cuadro de los reactivos depresores orgánicos (polímeros)</i>	16
Tabla 3-1:	<i>Características de los concentrados en plantas de flotación de diseminados de Cu-Mo</i>	28
Tabla 3-2:	<i>Consumo de reactivos en la flotación de diseminados de Cu-Mo</i>	28
Tabla 3-3:	<i>Adsorción del ion SH<sup>-</sup> sobre calcosina y molibdenita al cambiar el pH</i>	32
Tabla 3-4:	<i>Efecto depresor de varios agentes orgánicos sobre marmatita, jamesonita y pirita e índices (i) de hidrofóbico/hidrofílico de los reactivos</i>	41
Tabla 4-1:	<i>Composición mineralógica porcentual. Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera</i>	53
Tabla 4-2:	<i>Análisis granulométrico de la muestra "concentrado global" de un yacimiento del sur de Chile</i>	70
Tabla 5-1:	<i>Ensayos comparativos de microflotación en tubo de Hallimond sobre una muestra monomineral de pirita. Pruebas con 0,5g/l de los extractos de quebracho FT1, FT5 y FM3 y sin depresor</i>	80
Tabla 5-2:	<i>Resultados de ensayos de flotación de una muestra del yacimiento El Pachón. Efecto del cambio en la secuencia de agregado del extracto de quebracho y el colector</i>	96
Tabla 5-3:	<i>Ensayos de flotación con diferentes muestras del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Evaluación del efecto de los extractos de quebracho en la depresión de la pirita y en el control de los minerales arcillosos</i>	97
Tabla 5-4:	<i>Resultados aplicando extractos de quebracho en la flotación de muestras de la zona andesítica del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Ensayos con distintos consumos y modificando el punto de agregado del extracto. Ensayos con agua de proceso</i>	110
Tabla 5-5:	<i>Resultados aplicando extractos de quebracho en la flotación de muestras de la zona andesítica del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Ensayos con distintos consumos y modificando el punto de agregado del extracto. Agua de red</i>	111
Tabla 5-6:	<i>Ensayos de flotación de una muestra de mineral de un yacimiento diseminado de Cu-Mo del sur de Chile. Uso de extractos de quebracho para la depresión de la pirita y para el control de los minerales arcillosos</i>	112
Tabla 5-7:	<i>Resultados de ensayos de flotación rougher sobre una muestra de mineral de cabeza de un yacimiento de cobre diseminado del sur de Chile. Efecto del acondicionamiento con extractos de quebracho</i>	113
Tabla 5-8:	<i>Resultados de ensayos con dos tiempos de espumación sin extracto de quebracho y con diferentes consumos de FM3 y FT5. Muestra de mineral diseminado de cobre del sur de Chile</i>	113
Tabla 5-9:	<i>Resultados de ensayos de flotación rougher sobre un mineral diseminado de Cu-Mo del norte de Chile. Efecto de los extractos de quebracho en la recuperación de Cu y en la relación Cu/Fe</i>	117
Tabla 5-10:	<i>Resultados de ensayos de flotación rougher sobre una muestra de mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno del Perú. Efecto del acondicionamiento con distintos consumos de extractos de quebracho FM3 y FT5 en una proporción 1:1</i>	119
Tabla 5-11:	<i>Resultados de ensayos de flotación de una muestra del yacimiento El Pachón zona de sulfuros primarios. Efecto del cambio en la secuencia de agregado del extracto de quebracho y del colector</i>	127
Tabla 5-12:	<i>Efecto del pH en el tratamiento del concentrado global con 300g/t de extracto de quebracho. Muestra de concentrado de una mina del sur de Chile</i>	132
Tabla 5-13:	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho en la flotación del concentrado global a pH 4,35. Muestra de concentrado global de una mina</i>	133



	<i>del sur de Chile</i>	
Tabla 5-14:	<i>Efecto del consumo de espumante en el tratamiento de un concentrado global de Cu-Mo con 700g/t de extracto de quebracho. Ensayos a pH 4,35</i>	134
Tabla 5-15:	<i>Ensayos en donde se analizó el orden de acondicionamiento de los reactivos, extracto de quebracho y el colector</i>	135
Tabla 5-16:	<i>Ensayo de depresión de la molibdenita con extracto de quebracho aplicando las siguientes condiciones de trabajo: pH 4,2-4,5; Quebracho 400g/t, en dos partes y por 15'; PAX 20g/t; MIBC 25g/t; tiempo de espumación 11'40". Muestra de concentrado global</i>	136
Tabla 5-17:	<i>Efecto del pH en el tratamiento del concentrado global de Minera Alumbreira. Ensayos con 500g/t de extracto de quebracho</i>	138
Tabla 5-18:	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho en el tratamiento del concentrado global de Minera Alumbreira. Ensayos a dos niveles de pH; 4,0 y 7,3</i>	141
Tabla 5-19:	<i>Ensayos comparativos con 200g/t de diferentes extractos de quebracho de origen comercial. Tratamiento del concentrado global de Minera Alumbreira</i>	143
Tabla 5-20:	<i>Ensayos comparativos con 300g/t de extracto de quebracho agregado en una sola etapa y en dos partes. Tratamiento del concentrado global de Minera Alumbreira</i>	147
Tabla 5-21:	<i>Resultados de ensayos de depresión de la molibdenita con 200, 300, 500 y 600g/t de extracto de quebracho. Muestra de concentrado global tomada en el momento de los ensayos del circuito y uso de agua de recirculación de la planta</i>	151
Tabla 5-22:	<i>Resultados de ensayos de depresión de la molibdenita con extracto de quebracho. Uso de la misma fórmula de reactivos colectores aplicada en la planta, sobre la base de ditiofosfatos. Muestra de concentrado global tomada del circuito en el momento de realizar los ensayos y uso de agua de recirculación de la planta</i>	152
Tabla 5-23:	<i>Resultados de ensayos de depresión de la molibdenita con extracto de quebracho. Uso de la fórmula de reactivos colectores aplicada en la planta, sobre la base de ditiofosfatos. Muestra de concentrado global tomada en el momento del circuito y uso de agua de recirculación de la planta. Ensayo con 25g/t de espumante</i>	153
Tabla 5-24:	<i>Resultados de un ensayo de separación inicial con 400g/t de extracto de quebracho y luego dos limpiezas del concentrado de Mo usando NaSH como depresor de los sulfuros de Cu. Muestra de concentrado global de un yacimiento del sur de Chile</i>	158
Tabla 5-25:	<i>Resultados de ensayos de separación inicial con 400g/t de extracto de quebracho, reactivación de la molibdenita aplicando diferentes procedimientos y luego una flotación de limpieza del concentrado de Mo. Muestra de concentrado global de Minera Alumbreira de Junio del 2010</i>	160
Tabla 5-26:	<i>Resultados de ensayos de separación del concentrado global de Minera Alumbreira con extracto de quebracho y posterior reactivación de la molibdenita y flotación con fuel oil. Uso de depresores inorgánicos para reducir el contenido residual de cobre en el concentrado de molibdeno</i>	162
Tabla 5-27:	<i>Resultados de un ensayo de separación del concentrado global de Minera Alumbreira con extracto de quebracho, posterior reactivación de la molibdenita y flotación con fuel oil. Uso de sulfuro ácido de sodio en dos flotaciones de limpieza para reducir el contenido residual de cobre en el concentrado de molibdeno. Consumo de NaSH controlado mediante de la fem</i>	165



## Índice de figuras

Figura 2-1:	<i>Efecto depresor de varios tipos de quebracho sobre pirita pura</i>	21
Figura 3-1:	<i>Influencia del pH en la adsorción de dieltilditiofosfato y de xantato butílico (30 mg/l) sobre distintos sulfuros</i>	26
Figura 3-2:	<i>Efecto del pH en la adsorción de dextrina y goma guar sobre la pirita, según Rath</i>	37
Figura 3-3:	<i>Efecto del pH en la flotación de pirita con y sin el agregado de dextrina y de goma guar, según Rath</i>	36
Figura 3-4:	<i>Recuperación de pirita, arsenopirita y pirrotira en función del pH, según Peres</i>	39
Figura 3-5:	<i>Flotación de pirita, arsenopirita y pirrotina en función del potencial de oxido-reducción, según Peres</i>	39
Figura 3-6:	<i>Efecto depresor del reactivo orgánico CTP sobre la pirita y calcopirita a diferentes pH, según Jianhua</i>	40
Figura 4-1:	<i>Difractograma de la muestra de Pirita obtenida del yacimiento Bajo la Alumbreira mediante selección manual</i>	51
Figura 4-2:	<i>Difractograma de la muestra de Pirita depurada para los ensayos de microflotación</i>	52
Figura 4-3:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de partícula de ganga (Gg) ligada a calcopirita (Cp) y Calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	54
Figura 4-4:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de partícula de Calcosina-covelina (Cs-Cv) ligada a calcopirita (Cp) y a ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	54
Figura 4-5:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de partículas de pirita (Py) y Óxidos de hierro (Fe) con inclusiones de calcopirita (Cp). Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	55
Figura 4-6:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	55
Figura 4-7:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) y a ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	56
Figura 4-8:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	56
Figura 4-9:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a pirita (Py) y a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	57
Figura 4-10:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de una partícula de ganga (Gg) con una inclusión de calcopirita (Cp). Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	57
Figura 4-11:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	58
Figura 4-12:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100 µm.</i>	58
Figura 4-13:	<i>Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Difractograma de la muestra "Cabeza BLA - Sulfuros – Porción 1", donde: Mo = Molibdenita, C = Calcopirita y P = Pirita.</i>	59



Figura 4-14:	Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Difractograma de la muestra "Cabeza BLA – Porción 2", donde: m = Mica, Cl = Clorita, Mo = Molibdenita, Q = Cuarzo, F = Feldespato, C = Calcopirita y P = Pirita.	59
Figura 4-15:	Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a molibdenita (Mo) y a calcosina-covelina (Cs). Objetivo 16x. Escala 100 µm.	61
Figura 4-16:	Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a calcosina-covelina (Cs) y a minerales de la ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100 µm.	61
Figura 4-17:	Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a Bornita (Bn), óxidos de hierro (Fe) y minerales de la ganga (Gg).	62
Figura 4-18:	Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partícula de óxido de hierro (Fe), ligada a minerales de la ganga (Gg), calcosina-covelina (Cs) y calcopirita (Cp).	62
Figura 4-19:	Mineral del yacimiento El Pachón, zona de baja alteración. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a bornita (Bn) y otra ligada a minerales de la ganga (Gg) cuarzo.	63
Figura 4-20:	Mineral del yacimiento El Pachón, zona de baja alteración. Microfotografía de partículas de calcopirita (amarillo), ligadas a minerales de la ganga (gris).	63
Figura 4-21:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado de sur Chile. Distribución de cobre y molibdeno en las fracciones granulométricas	65
Figura 4-22:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur Chile	65
Figura 4-23:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a escalerita (Sl) y minerales de la ganga (Gg).	66
Figura 4-24:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a molibdenita (Mo).	66
Figura 4-25:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partículas de calcopirita (amarillo) ligadas a calcosina-covelina (azul), óxidos de hierro (gris claro) y minerales de la ganga (gris oscuro).	67
Figura 4-26:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partícula de calcosina-covelina (Cs) ligada a pirita (Py) y otra partícula de óxido de hierro (Fe) ligada a calcopirita (Cp).	67
Figura 4-27:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partícula de calcopirita (Cp) ligada a molibdenita (Mo).	68
Figura 4-28:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partículas de calcopirita (amarillo) ligadas a calcosina-covelina (azul) y ganga (gris).	68
Figura 4-29:	Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de calcopirita (Cp), ligada a molibdenita (Mo).	69
Figura 4-30:	Muestra de mineral de concentrado Cu-Mo de un yacimiento diseminado de Chile. Difractograma, donde: m = Mica, Mo = Molibdenita, Q = Cuarzo, P = Pirita y C = Calcopirita.	70
Figura 4-31:	Equipo utilizado para los ensayos de microflotación en tubo de Hallimond	73



Figura 4-32:	Celda de flotación con recipiente de 2 litros	75
Figura 5-1:	Efecto del consumo de extracto de quebracho (Reactivo FT1) en la flotabilidad de la Pirita. Microflotaciones en tubo de Hallimond	81
Figura 5-2:	Efecto del pH en la acción depresora del extracto de quebracho (0,25g/l de FT1) sobre la pirita. Los datos se comparan con dos curvas de la relación entre el pH y la flotabilidad, usando como regulador en un caso cal y NaOH en el otro	82
Figura 5-3:	Relación entre la flotabilidad de la pirita pura y el pH. Ensayos sin activador ni depresor, pH regulado con NaOH; con 30mg/l de $\text{CuSO}_4$ ; con 30mg/l de $\text{CuSO}_4$ y además 0,3g/l de extracto de quebracho y con 0,3g/l de quebracho y sin $\text{CuSO}_4$	88
Figura 5-4:	Relación entre la flotabilidad de la pirita pura y el pH. Ensayos sin activador ni depresor; con 60mg/l de $\text{CuSO}_4$ ; con 60mg/l de $\text{CuSO}_4$ y además 0,3g/l de extracto de quebracho y con 0,3g/l de quebracho y sin $\text{CuSO}_4$	89
Figura 5-5:	Efecto de los iones calcio en la depresión con extractos de quebracho. Ensayos en donde el pH fue regulado con NaOH, sin activador ni depresor y con 30mg/l de $\text{CuSO}_4$ . Series con el pH regulado con cal, con 30mg/l de $\text{CuSO}_4$ y además 0,3g/l de extracto de quebracho y con 0,3g/l de quebracho y sin $\text{CuSO}_4$	88
Figura 5-6:	Relación entre la flotabilidad de la pirita y calcopirita puras con el pH. Ensayos sin depresor y con 0,3g/l de extracto de quebracho	91
Figura 5-7:	Efecto del extracto de quebracho en la flotación del mineral de cobre diseminado de mina El Pachón. Ensayos a diferentes pH con 300g/t de quebracho y sin el depresor	93
Figura 5-8:	Efecto del consumo de extracto de quebracho en la flotación del mineral de cobre diseminado de mina El Pachón	95
Figura 5-9:	Efecto del consumo de extracto de quebracho sobre la depresión de la pirita en la flotación del mineral de cobre diseminado del yacimiento Bajo de la Alumbra, zona andesítica. Cálculo de la relación cobre:hierro	99
Figura 5-10:	Efecto del número de repasos del concentrado en los indicadores metalúrgicos y en la relación cobre:hierro. Ensayos con y sin el agregado de 80g/t de extracto de quebracho	100
Figura 5-11:	Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de oro y en el contenido de cobre de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho y con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de red	102
Figura 5-12:	Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de cobre y en la relación Cu/Fe de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho, con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de red	103
Figura 5-13:	Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de oro y en el contenido de cobre de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho y con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de proceso	107
Figura 5-14:	Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de cobre y en la relación Cu/Fe de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho, con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de proceso	108
Figura 5-15:	Efecto del consumo de extracto de quebracho en la depresión de los sulfuros en ensayos de flotación rougher. Mineral de cobre diseminado del sur de Chile	114
Figura 5-16:	Efecto del consumo de extracto de quebracho en la depresión selectiva de la pirita. Mineral diseminado de cobre y molibdeno del Perú	120
Figura 5-17:	Efecto del extracto de quebracho en las recuperaciones de cobre y de molibdeno. Flotación de mineral de mina El Pachón zona de sulfuros	124



---

	<i>primarios. Ensayos a diferentes pH con 300g/t de quebracho y sin el depresor</i>	
Figura 5-18:	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho en las recuperaciones de cobre y de molibdeno. Flotación de mineral de mina El Pachón zona de sulfuros primarios. Ensayos a pH 10</i>	126
Figura 5-19:	<i>Estudio cinético de la flotación de los sulfuros de cobre y de la pérdida de molibdeno en la espuma. Ensayos con 150g/t de extracto de quebracho a pH 4,5. Muestra de mineral de mina El Pachón zona de baja alteración</i>	129
Figura 5-20:	<i>Efecto del pH en la separación de los sulfuros de cobre y de molibdeno con extracto de quebracho. Flotación de mineral de Minera Alumbreira. Ensayos con 500g/t de quebracho. Las recuperaciones de cobre corresponden a los productos flotados y las de Mo a los no-flotados</i>	139
Figura 5-21:	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho en la recuperación de cobre, de molibdeno y en el peso del concentrado de Mo. Ensayos a pH 4 y pH 7, ensayos sobre concentrado de Minera Alumbreira</i>	142
Figura 5-22:	<i>Efecto del consumo de extracto de quebracho FT5 en la recuperación de cobre, en la recuperación de molibdeno y en el peso de la fracción no-flotado. Flotación de muestra de concentrado global de Minera Alumbreira tomada en el año 2010</i>	143
Figura 5-23:	<i>Estudio por difracción de rayos X de la fracción no-flotada de la separación con extracto de quebracho del concentrado global de Minera Alumbreira</i>	149
Figura 5-24:	<i>Estudio por difracción de rayos X de la muestra de concentrado global de Minera Alumbreira</i>	149



## **CAPITULO 1**

### **Introducción y objetivos**



## **1. Introducción y objetivos**

### **1.1 Introducción**

Los yacimientos diseminados de sulfuros de cobre y de cobre-molibdeno constituyen actuadamente los recursos más importantes para la extracción tanto del cobre como el molibdeno [76].

En la minería moderna la explotación de yacimientos porfídicos se realiza a gran escala, en plantas donde diariamente se tratan hasta 150.000 toneladas por día [137]. Las operaciones en general y los detalles de los procesos metalúrgicos aplicados, se han estandarizado siguiendo criterios relacionados a lograr la máxima eficiencia metalúrgica con los menores costos [144].

Hay varias definiciones para los yacimientos porfídicos de cobre, en general los procesos de alteración y los de mineralización que los formaron están íntimamente ligados; una forma de interpretarlos es el modelo formulado por Lowell y Guilbert [99]. Para presentar este modelo los autores se basaron en la estructura del yacimiento de San Manuel-Kalamazoo [49], donde se pueden observar en forma clara las relaciones espaciales entre las fases sulfuradas y silicatadas de un depósito diseminado.

En general, los pórfidos de cobre comprenden aquellas mineralizaciones diseminadas en rocas ácidas o medianamente ácidas. Según Mc Kinstry [104] esta mineralización puede ocurrir en granos o en vetas, pero siempre ocupa un gran volumen de roca. En los yacimientos porfídicos se reconocen estas dos características, gran volumen y baja ley.

Si se revisan los proyectos más importantes, se encuentran similitudes en cuanto a los circuitos de flotación, etapas de molienda y remolienda, esquemas de reactivos, operaciones complementarias, etc. [6]. Dos problemas metalúrgicos se identifican en casi todas las plantas, lograr selectividad respecto de la pirita y de otros sulfuros de hierro que constituyen minerales de ganga; y obtener una separación eficiente de los sulfuros de cobre de la molibdenita partiendo del concentrado global Cu-Mo [29].

Para resolver estas dificultades de la flotación se utilizan varios reactivos inorgánicos y con consumos importantes. El uso de estos agentes está seriamente cuestionado por que se trata de compuestos tóxicos que en alguna medida se vuelcan en los efluentes o en diques de colas. En las hojas de seguridad de estos reactivos se advierten ciertas restricciones para su uso por que crean ambientes de trabajo insalubres. Entre estos reactivos se puede mencionar al cianuro en sus diferentes formas, los sulfuros e hidrosulfuros, los denominados reactivos de Nokes, los oxidantes y otros [33].



En la bibliografía hay varios trabajos que dan cuenta de investigaciones y de procesos patentados sobre la utilización de depresores orgánicos en la flotación diferencial de los sulfuros. En algunos casos se trata de reactivos naturales o en su forma más simple. En otros, se presentan formulaciones preparadas con varios compuestos y que han sido desarrolladas para flotaciones específicas [88, 89, 95].

En 1980, Inskra; Fleming y Kitchener [77] publicaron el informe de una investigación sobre el uso de los extractos de quebracho en la flotación de minerales. En este trabajo se presentan algunos resultados de ensayos donde se evaluó el efecto depresor de estos reactivos naturales en la flotación diferencial de los sulfuros. El fundamento para el presente trabajo de tesis está asentado en profundizar en el conocimiento del efecto de los extractos de quebracho en la separación de polisulfuros metálicos. El trabajo experimental se ha concentrado en evaluar la posible utilización de estos extractos en la depresión de sulfuros que constituyen una parte de los minerales de ganga, tal como la pirita y también en la separación secuencial de los sulfuros de cobre de la molibdenita a partir del concentrado global.

Los extractos de quebracho son mezclas complejas de polifenoles naturales extraídos mediante agua caliente del corazón del árbol de quebracho [78]. El quebracho es un árbol que crece en la zona norte de Argentina y en sectores del Paraguay. Este árbol pertenece al género de *Schinopsis Balsanae*. El extracto es un producto clasificado como no-tóxico y es biodegradable, en algunos países ha sido aprobado para su uso como floculante en plantas de agua potable [94].

Existe cierta experiencia en el uso de depresores orgánicos, especialmente en el campo de la flotación de minerales no metalíferos. Los reactivos más conocidos son los almidones, dextrina, CMC y los extractos de quebracho [89].

Por lo antes expuesto, se revisó experimentalmente la aplicación de extractos de quebracho en distintas etapas del procesamiento por flotación de minerales diseminados de cobre-molibdeno y de cobre-oro-molibdeno. Estas asociaciones mineralógicas son comunes en los yacimientos actualmente en explotación.

Los resultados contenidos en esta tesis aportan nuevos conocimientos sobre posibles aplicaciones para estos extractos de origen vegetal y se compara su eficiencia con los reactivos inorgánicos usados en las separaciones más comunes.

Se trabajó con muestras de minerales complejos. Estas se obtuvieron de yacimientos tanto de Argentina como de Chile y Perú, fueron extraídas por los geólogos de las empresas propietarias de los proyectos mineros.

Para realizar un diagnóstico correcto del estado del conocimiento del tema se revisó la bibliografía específica sobre los minerales y su flotación y se efectuó un análisis crítico, en particular sobre el uso de agentes orgánicos en la flotación de sulfuros. El contenido de la tesis se ha ordenado en los siguientes capítulos:

En el **Capítulo 2**, titulado “**Flotación de sulfuros complejos**” se desarrolla una revisión actualizada de aspectos físico-químicos de la flotación de los sulfuros. Se analizan las



teorías de fijación de los colectores sulfidrílicos y conceptos de cristalografía y de electroquímica de la interacción, tanto de los agentes colectores como de los reguladores. También se repasa la práctica actual de la flotación de sulfuros complejos y el empleo de diferentes agentes inorgánicos que podrían ser reemplazados por los extractos de quebracho. Además se revisa la química, las propiedades, la preparación y los usos actuales de los extractos de quebracho.

El **Capítulo 3**, titulado “**Flotación de minerales de cobre y de cobre – molibdeno**”, contiene una revisión de la flotación de los sulfuros complejos de cobre y molibdeno y de las operaciones de las plantas de más importantes. Contiene un análisis de los reactivos usados para la flotación global y diferencial y de los métodos aplicados para la separación Cu-Mo.

Además se hace una revisión actualizada de antecedentes tanto de trabajos de laboratorio como en plantas de la aplicación de agentes orgánicos para el tratamiento selectivo de sulfuros complejos.

En el **Capítulo 4**, titulado “**Materiales y procedimientos**”, se describen las características químicas y mineralógicas de las muestras minerales y se indica en cada caso los procedimientos seguidos para la preparación de estas muestras.

Se detallan los procedimientos y materiales utilizados en el trabajo de investigación y las técnicas aplicadas en la evaluación de los productos de las flotaciones.

El **Capítulo 5**, titulado “**Resultados experimentales**”, presenta los resultados de los trabajos de laboratorio y de los estudios complementarios. La investigación consistió sobre todo en ensayos de flotación a escala de banco, donde se evaluaron distintas variables. Este capítulo está ordenado en base a los objetivos parciales del trabajo, que comprende estudios de depresión de la pirita y del tratamiento del concentrado global Cu-Mo con extractos de quebracho. Con los resultados de los ensayos y de las determinaciones se confeccionaron tablas y curvas y se contrastó esta información con la de los antecedentes revisados y que se indican en la bibliografía consultada.

En el **Capítulo 6** titulado “**Análisis de los resultados y Conclusiones**”, se resumen y evalúan en forma crítica los resultados y aportes del trabajo y se indican las conclusiones relacionadas a los objetivos planteados.

El **Capítulo 7**, titulado “**Líneas de investigación futuras**”, contiene una propuesta de trabajos de investigación que se formulan para mejorar el nivel de conocimiento sobre el tema y ajustar procesos industriales.

El **Capítulo 8**, “**Bibliografía**”, es un listado de las referencias consultadas.



## **2. Objetivos**

El trabajo de tesis estuvo enfocado a cumplir los siguientes objetivos:

1. Investigar el efecto de extractos naturales como depresores en la flotación selectiva de sulfuros polimetálicos.
2. Desarrollar un nuevo método para la separación Cu-Mo con reactivos de bajo impacto ambiental, sobre la base del uso de los extractos de quebracho.
3. Estudiar la depresión selectiva de pirita en relación a los sulfuros de cobre.
4. Evaluar las condiciones de trabajo en que los depresores orgánicos puedan ser más eficientes.
5. Avanzar en el tema del uso de depresores orgánicos en flotación.



## **CAPITULO 2**

### **Flotación de sulfuros complejos**



## 2. Flotación de sulfuros complejos

El desarrollo actual de la flotación y en particular la existencia de reactivos muy selectivos, ha permitido el aprovechamiento de grandes masas mineralizadas de baja ley como son los yacimientos de cobre diseminado. La flotación es un proceso fisicoquímico, por esta razón es importante revisar tanto los fenómenos físicos como los químicos involucrados.

Los fenómenos químicos incluyen las reacciones de interfase que acontecen entre las tres fases: sólida, líquida y gaseosa [160]. En estas reacciones intervienen:

- a. Los reactivos químicos utilizados; colectores, espumantes, activadores, depresores, reguladores del medio
- b. La química del agua
- c. La química de los minerales
- d. La química de los gases que componen el aire u otra fase gaseosa que participe

Entre los fenómenos físicos, físico-mecánicos y operacionales se puede mencionar:

- a. Los factores mecánicos de los equipos (diseño de la celda, hidrodinámica, configuración del banco y el control de operaciones).
- b. Factores operacionales (flujo de alimentación, granulometría, liberación, problemas de lamas, densidad de pulpa, temperatura, agitación, aireación, extracción de los productos, etc.).

Aunque la flotación es conceptualmente un proceso muy simple, la cantidad y complejidad de las variables que intervienen generalmente una dependiente de la otra, hacen que la aplicación de este método sea extremadamente compleja. Por tal motivo se requiere de un buen dominio de bases científicas y de ingeniería, pero por sobre todo experiencia y manejo del arte.

La diversidad de las variables del proceso hace que sea muy difícil optimizar una variable en particular. Por ejemplo, si se logra ajustar y optimizar los parámetros físicos, un cambio químico en el sistema puede ocasionar desajustes que conduzcan a modificaciones en los indicadores metalúrgicos y que se requiera una nueva corrección de las condiciones de trabajo. Estos cambios pueden no ser inmediatos o no manifestarse claramente, solo a través de numerosas mediciones o de un seguimiento estadístico se puede ponderar una modificación en el sistema.

Dado que en las plantas de flotación los cambios más difíciles de instrumentar son los físico-mecánicos, relacionados con los equipos, se recurre a ajustes en la fórmula de reactivos y de los factores operativos para optimizar la separación o para contrarrestar



las frecuentes modificaciones en las características del mineral que se procesa. Como ejemplo se puede mencionar que un cambio solamente en el pH puede conducir a drásticas modificaciones en los indicadores metalúrgicos.

## 2.1 Estructura y propiedades de los minerales

La interacción entre las partículas minerales y las otras dos fases, agua y aire, no solo depende de la composición química de las especies, sino que también importa su estructura mineralógica. Las propiedades de flotación de los minerales son determinadas por sus características superficiales más que por las de la masa cristalina, pero las propiedades superficiales dependen sobre todo del ordenamiento en la celda unitaria.

Entre los sulfuros con afinidad natural por la fase gaseosa se identifica a la **molibdenita**. Se describe como formada por capas de hojas de sulfuro de molibdeno donde los átomos de molibdeno dispuestos en un plano, están unidos por enlaces covalentes a dos capas adyacentes, una superior y otra inferior de átomos de azufre. Esta estructura se extiende en forma ilimitada en el plano. Las capas están unidas entre sí por enlaces residuales definiendo planos de debilidad por donde se exfolia preferentemente dando lugar a partículas de forma aplanada y con caras no reactivas, salvo los extremos donde se rompen enlaces covalentes. Cada átomo de molibdeno está rodeado por seis azufres en los vértices de un prisma triangular. Su marcada hidrofobicidad natural permite flotarla con solamente un espumante o con la ayuda de un aceite neutro como refuerzo. La hidrofobicidad natural de los sulfuros está restringida a la molibdenita [41].

El resto de los sulfuros comerciales están formados por un anión ( $S^{2-}$ ) y cationes como el  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^+$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , metales de transición como el  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ ; metales nobles y metales raros como  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Mo^{4+}$ . Sobre la base de su estructura cristalina y el tipo de enlace entre los átomos y las unidades poliédricas en el espacio, Povarennyk [120] introdujo la clasificación cristaloquímica de los sulfuros.

La mayoría de los sulfuros no tiene hidrofobicidad natural, pero adquieren flotabilidad inducida por algunos colectores específicos. Es necesario destacar que bajo ciertas condiciones favorables del potencial de oxidación, algunos sulfuros muestran algún grado de hidrofobicidad natural, según la siguiente escala: calcopirita > galena > pirrotina > pentlandita > covelina > bornita > esfalerita > pirita > arsenopirita [69, 150]. Hay coincidencia entre un grupo de autores de que en ambiente moderadamente oxidante, es posible flotar parcialmente a los sulfuros sin usar colectores. Por otro lado, la flotación de los sulfuros inducida por reactivos, también se muestra fuertemente relacionada al potencial de oxidación a nivel superficial [170].



## 2.2 Flotación de los sulfuros

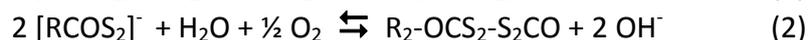
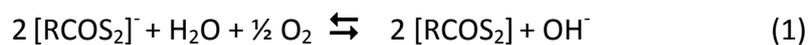
En los primeros días de la flotación se consideró que el oxígeno era perjudicial para la flotación de los sulfuros. Luego de una larga controversia se ha establecido que, salvo en muy pocas excepciones, los sulfuros no oxidados y no contaminados no flotan. Gaudin, Miaw y Spedden [62], han estudiado la relación entre la estructura cristalina de los sulfuros y la flotabilidad nativa de los pocos minerales que tienen esta propiedad.

Otro aspecto de análisis, es la naturaleza de la superficie donde se produce la interacción con los reactivos sulfidrílicos [15]. El problema es definir si los xantatos se fijan sobre superficies frescas o si previamente es necesaria la participación del oxígeno. Para algunos autores, la intervención del oxígeno es fundamental para la colección [54, 57, 118, 143].

En otros trabajos de Gaudin [63] se llega a las siguientes conclusiones:

- En ausencia del oxígeno la superficie de los sulfuros tiene afinidad por el agua.
- El oxígeno se adsorbe sobre la superficie de los sulfuros antes que otros gases como el nitrógeno o el bióxido de carbono.
- El proceso de adsorción del oxígeno se produce en varias etapas.
- La duración de estas etapas es variable para los distintos sulfuros, dependiendo de la afinidad del mineral por el gas.
- En la superficie fresca de un sulfuro primero se adsorbe el oxígeno y luego el xantato.
- El requerimiento de oxígeno para posibilitar la colección aumenta en el siguiente orden: galena, pirita, esfalerita, calcopirita, pirrotita y arsenopirita.
- Aparentemente la adsorción de oxígeno promueve la deshidratación de la superficie y facilita la adsorción del colector.
- Si el contacto de la superficie con el oxígeno se prolonga, se deteriora la afinidad por el colector.

Según el trabajo de Gaudin el oxígeno juega un rol fundamental en la interacción entre los sulfuros y los colectores sulfidrílicos. La participación del oxígeno en la fijación del colector queda resumida en las siguientes ecuaciones de las reacciones superficiales:



En general, se reconoce que la oxidación de los sulfuros progresa más rápidamente en potenciales altos que en bajos. El orden de tendencia de la oxidación es: pirrotita > pirita > calcopirita > esfalerita > galena [85]. La reducción del oxígeno como un proceso catódico, es esencial para la reacción electroquímica en la superficie de los sulfuros y es diferente para cada sulfuro. La reducción del oxígeno interviene en la oxidación de los sulfuros y en la interacción con los colectores [81, 100, 148, 149, 168].



### 2.2.1 Tiempo de inducción

Se ha definido el **tiempo de inducción** como el periodo necesario para la adhesión de una partícula a una burbuja, este parámetro es una medida de la mojabilidad de los minerales. Si el tiempo es demasiado largo se puede considerar que la partícula es totalmente hidrofílica. Para la práctica de la flotación, este tiempo debe ser del orden de  $5 \times 10^{-3}$  segundos. En ausencia de oxígeno y de colector, los tiempos de inducción de los sulfuros muestran la imposibilidad de su flotación. La reacción entre el oxígeno disuelto en el agua y la galena es muy rápida, mientras que otros sulfuros como la calcopirita, requieren de un tiempo más prolongado [50, 157].

Ensayos sobre calcopirita muestran que en ausencia de oxígeno y usando un xantato de cadena corta como colector, la flotación es de solo el 10%. En presencia de oxígeno, la calcopirita llega a flotar en más del 80%, estos estudios fueron realizados sobre especies puras.

En relación a estas ecuaciones, se midió la solubilidad de los xantatos de distintos metales y se estableció el siguiente orden de solubilidad: oro, cobre, níquel, cinc y hierro [145].

Debe haber una cierta concentración del colector en el medio para asegurar la interacción, se han dado resultados que indican que el tiempo de equilibrio disminuye al aumentar la concentración del colector [59, 64, 75, 117, 136, 146].

### 2.3 Adsorción de los colectores sulfidrílicos sobre los sulfuros

En general existen tres modelos de la adsorción en la interfase sólido:líquido. Estos son la adsorción física, la química y la reacción química. La adsorción física involucra un bajo intercambio de energía, reversibilidad rápida y la no especificidad.

La quimisorción se caracteriza por una alta energía de adsorción (diez o más kilocalorías), además la reacción es mayormente irreversible y si hay reversibilidad, ésta es muy lenta. Por otro lado, la quimisorción es un proceso específico.

La reacción química en la interfase es también un fenómeno de alto intercambio de energía y progresa hasta la desaparición del sólido si el producto de la reacción es un compuesto soluble. Un ejemplo de una reacción química es el proceso de sulfidización, donde el sulfato de plomo (anglesita) se trata con sulfuro de sodio para formar una capa de sulfuro de plomo, que es un compuesto insoluble.

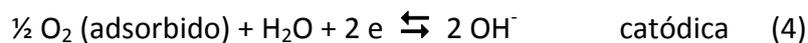
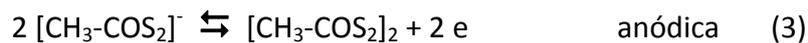
En la colección de los sulfuros con reactivos sulfidrílicos, se puede decir que en principio debe existir una quimisorción o la formación de un compuesto superficial. Pero la reacción entre los metales de la superficie y las moléculas del colector solamente se puede explicar por relaciones cualitativas. Esta falta de precisión también existe en la interpretación de otros tipos de adsorción iónica; la adsorción de un ion común con los de la celda cristalina y el intercambio de iones entre la doble capa y los iones presentes en la solución.



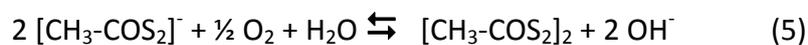
En 1934 Taggart [146], formuló una teoría para la adsorción de los colectores sobre los sulfuros. Afirmó que los reactivos en solución en la pulpa de una flotación afectan tanto a las partículas que flotan como a las que no lo hacen, lo que es una consecuencia de reacciones químicas. Años después esta teoría fue varias veces revisada y puesta en duda por otros autores, señalaron que existen reacciones más complejas como las que ocurren en la doble capa.

En el trabajo de Cook [45] se estudió la acción de los colectores y se postuló que puede ocurrir por la adsorción de un compuesto no disociado, en forma ácida, por hidrólisis de las sales del colector. Hoy en día no es posible hacer estas distinciones entre interacciones iónicas o moleculares debido a que los productos superficiales finales que se forman son los mismos. En realidad ninguna teoría por sí misma puede explicar todas las situaciones en forma cuantitativa.

En el caso de la **pirita**, existen evidencias de que el responsable de la colección puede ser un xantato doble. La formación del dixantógeno se produciría por la oxidación del xantato relacionado a la reducción del oxígeno adsorbido [168]. La reacción sería la siguiente:



Donde  $[\text{CH}_3\text{-COS}_2]^-$  es la molécula de xantato y  $[\text{CH}_3\text{-COS}_2]_2$  la de dixantógeno. Dado que los sulfuros son conductores eléctricos, la reacción final es la siguiente:



Según esta ecuación, la flotación de la pirita es solamente posible a un pH inferior a 11, sobre todo con los xantatos de cadena corta. En la práctica se observa que la flotación de la pirita se puede dar a un valor del potencial arriba del valor reversible de la formación del xantato doble. En esta región, el responsable de la hidrofobicidad sería un xantato de hierro. Por oxidación anódica en medio acuoso, la pirita se convierte superficialmente en óxido de hierro, este óxido se puede formar también sobre pirita expuesta al aire [152, 168]. El intercambio iónico podría tener lugar entre el óxido y el xantato sin otro tipo de intercambio de cargas. También se ha supuesto que existe una reacción entre el hidróxido de hierro y el xantato dando lugar a la formación de un monotiocarbonato [71].

La **calcopirita** es un mineral de alta flotabilidad con los xantatos, en pH 2 a 12 [83]. Por esta razón se supone que tanto la oxidación electroquímica de los xantatos a xantatos dobles como la quimisorción de los xantatos, participan en la colección de la calcopirita. Los dixantógenos son inestables cuando el pH es mayor que 11. En el caso de la **calcosina** ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) los trabajos de investigación suponen que la adsorción se produce en dos etapas como en el caso de la pirita. Primero se forma una capa de xantatos insolubles por quimisorción y luego esto daría lugar a la constitución de multicapas de xantato de cobre [41, 129].



## 2.4 Práctica de la flotación de sulfuros

La flotación de los minerales diseminados de cobre depende de una serie de condiciones que son determinadas por las características propias del mineral, estas son [147]:

- La relación entre el cobre contenido en la calcopirita y en minerales secundarios tales como calcosina, covelina, bornita, etc.
- La tendencia a la flotación de los sulfuros de hierro (pirita, marcasita y pirrotita).
- La presencia de minerales que aportan elementos que se penalizan en el concentrado de cobre: arsénico, antimonio y bismuto.
- Si el mineral tiene contenidos recuperables de minerales accesorios como: oro, plata, molibdeno y como están estos minerales relacionados a los sulfuros de cobre o a otros componentes (pirita).
- La presencia de lamas primarias, tales como arcillas y minerales talcosos.
- El pH natural del mineral molido.
- El grado de liberación de los elementos valiosos y de los minerales de ganga.

## 2.5 Minerales de cobre-molibdeno, agentes modificadores.

Para resolver la flotación de casi todos los minerales y sobre todo de las menas complejas, se utilizan numerosos agentes modificadores. De acuerdo a sus características los modificadores pueden reaccionar tanto con la superficie de los minerales como con los iones disueltos en la pulpa. Uno de los requisitos que debe cumplir un modificador es que debería actuar con relativa selectividad.

Un ejemplo es la acción del cianuro de sodio que se aplica en la flotación de minerales que contienen sulfuros tales como galena, esfalerita y minerales de ganga. Los xantatos interactúan en alguna medida sobre todos los sulfuros presentes, incluidos además de los de Pb y Zn a la pirita. Aplicando solamente el colector sería posible separar al conjunto de los sulfuros de los minerales de ganga. El uso del cianuro crea condiciones de selectividad para separar una espuma donde se concentra preferentemente el sulfuro de plomo.

### 2.5.1 Sales depresoras que se aplican en la separación cobre-molibdeno

#### SULFURO DE SODIO ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ).

Es una sal sólida soluble en agua que sufre dos reacciones en medio acuoso; hidrólisis y oxidación. En medio alcalino el ion  $\text{SH}^-$  es un fuerte reductor, por lo que tiende a ser oxidado por el oxígeno disuelto en el agua. Tiene una función múltiple en la flotación, si el consumo es elevado presenta un efecto depresor sobre los sulfuros, lo que se atribuye a que el ion  $\text{SH}^-$  es capaz de destruir el recubrimiento del colector sobre las partículas. Otra de sus aplicaciones es como activador en el proceso de sulfidización para minerales secundarios de plomo, cobre y cinc [35].



El sulfuro de sodio es un depresor en la flotación diferencial de sulfuros complejos de cobre-plomo-cinc y cobre-cinc, actúa en conjunto con el sulfito de sodio [26]. Al aumentar la concentración del sulfuro de sodio en solución disminuye la adsorción del xantato. Este efecto es variable para cada sulfuro y puede establecerse una serie. Este ordenamiento en cierto modo concuerda con el orden de reducción de la cantidad de iones sulfuro, con la cual es posible la formación de compuestos entre los cationes y el xantato [24]. Hay estudios que indican que la galena es el sulfuro más afectado por la acción del sulfuro de sodio luego le siguen: calcopirita, bornita, covelina, pirita y la calcocita [25]. La esfalerita activada con iones cobre, se sitúa entre la galena y los sulfuros de cobre [33, 92].

El sulfuro de sodio se disocia en agua generando una cierta concentración de iones  $\text{SH}^-$ . El proceso se desarrolla en dos etapas y las constantes de equilibrio de las reacciones muestran que siempre hay una cierta disponibilidad de este ion que actúa como depresor de los sulfuros. En forma general, y tomando en consideración diferentes trabajos, se puede afirmar en relación al efecto depresor del ión  $\text{SH}^-$  sobre la galena, que [92]:

1. Hay una proporcionalidad crítica entre la concentración del colector y el ion  $\text{SH}^-$  para la flotabilidad de los sulfuros.
2. La concentración de colector debe ser aproximadamente 10 veces mayor que la del depresor para que floten los sulfuros.
3. Si se analiza la situación a pH 13,1, donde la concentración de iones  $\text{OH}^-$  es de 200 milimoles/litro y el efecto depresor equivalente obtenido con  $\text{SH}^-$ , lo que equivale a 60 micromoles, se podría establecer que la relación del efecto depresor del este ion es una 3.000 veces más enérgico que el del  $\text{OH}^-$ .
4. La acción depresora del ion  $\text{SH}^-$  es reversible. Luego de 4 minutos de contacto se verifica que su efecto se va atenuando y la flotabilidad de los sulfuros se restablece gradualmente.

A pesar de que los sulfuros de cobre y la pirita no son los más afectados por la presencia de este reactivo depresor, el  $\text{Na}_2\text{S}$  también es usado en el tratamiento de minerales de cobre-molibdeno como depresor de los sulfuros de cobre y de hierro [33].

### **SULFURO ÁCIDO DE SODIO (NaSH).**

Si bien también se usa como activador en el tratamiento por flotación de minerales oxidados de plomo y cobre, actualmente es reconocido como el reactivo más utilizado en la separación diferencial de cobre-molibdeno por su acción depresora sobre los sulfuros de cobre. Se comercializa en forma líquida en soluciones del 20 al 45%. Debido a su rápida descomposición por oxidación, los consumos son altos y se prefiere inyectar a las celdas de flotación nitrógeno o  $\text{CO}_2$  en lugar de aire. Esta misma dificultad se presenta cuando se pretende hacer una flotación diferencial de sulfuros complejos usando cantidades controladas de NaSH, la rápida oxidación hace difícil mantener un nivel constante en la pulpa.



En cuanto a su función como activador de minerales secundarios de cobre, en el trabajo de Bosse y Conejeros [10] se da cuenta de ensayos usando sulfuro ácido de sodio para el proceso de sulfidización de minerales oxidados de cobre. Aplicaron un pH de 10 donde los iones  $S^{2-}$  y  $SH^-$  presentan mayor estabilidad. Además se controló el potencial de oxireducción por que encontraron que la activación es más efectiva en un estrecho límite del potencial eléctrico. El agregado de NaSH buscó una optimización de su uso en relación a las especies mineralógicas presentes, el tipo de roca portadora y las alteraciones de cada sector [138].

#### **PERMANGANATO DE POTASIO ( $KMnO_4$ ).**

Es un oxidante con propiedades depresoras sobre varios sulfuros. Es un depresor de la pirrotita y de la arsenopirita. También se aplica en la separación de pirita-arsenopirita. Hay referencias de su uso en la separación cobre-molibdeno pero no se indica el rango de pH donde es más efectiva su acción.

#### **FERROCIANURO $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ .**

Es utilizado en la depresión de los sulfuros de cobre y de hierro en el proceso de separación de los concentrados de Cu-Mo. Los sulfuros de cobre se deprimen por la acción conjunta del ferrocianuro y del hipoclorito a un pH de 7,5 a 8,5 o con solo el ferrocianuro a un pH un poco más ácido [138].

#### **CIANURO ( $NaCN$ ).**

Los cianuros son depresores enérgicos de los sulfuros y se usan mayormente sobre la blenda en la flotación diferencial de los sulfuros de plomo. Otra aplicación importante es la depresión de la pirita, pirrotita y arsenopirita. También se emplean en la depresión de sulfuros de cobre en la flotación de minerales complejos de plomo-cobre. El cianuro y el complejo cinc-cianuro se usan en la separación cobre-molibdeno. El consumo llega a los 10.000 g/t.

Los sulfuros de cobre, de hierro y la esfalerita activada con iones cobre son los minerales más afectados por la acción del cianuro, este efecto depende del pH. La pirita es la que requiere menor concentración de  $CN^-$  para que sea deprimida; luego le siguen: calcopirita, marcasita, bornita, tetraedrita, covelina y calcosina [52, 55, 118]. El mecanismo por el que se produce esta depresión es mayormente por competencia entre el ion  $CN^-$  y el colector por la superficie de los sulfuros, en forma adicional, forma complejos con iones como cobre o plata que actúan como activadores [60, 110]. Entre los sulfuros complejos tratados con cianuro para su flotación diferencial se destacan los minerales de galena/esfalerita, pirita/esfalerita y calcopirita/esfalerita [111, 159]. Es sabido que el oro y la plata se disuelven en soluciones diluidas de cianuro formando complejos dobles solubles con la fórmula genérica  $Me(CN)_4^-$ . Si los metales preciosos aparecen como accesorios a sulfuros complejos, el cianuro se agrega en un compuesto con sulfato de cinc para evitar las pérdidas por disolución.

**REACTIVO DE NOKES Y ANAMOL D.**

Son productos de nombre comercial usados en la depresión de los sulfuros de Cu y de Fe en la flotación de minerales de Cu-Mo.

El Anamol D, también conocido como reactivo de Nokes, se prepara disolviendo 15-20% de trióxido de arsénico en sulfuro de sodio, formándose compuestos de S y As, llamados tioarsenatos que se complementan como depresores con el NaSH residual. Los tiarsenatos y los tiofosfatos potencian el efecto depresor del ión  $\text{SH}^-$  [33, 39]. El reactivo identificado más comúnmente como reactivo de Nokes es el resultado de una reacción entre el pentasulfuro de fósforo e hidróxido de sodio. Los productos finales son sulfuro ácido de sodio (30%) y compuestos portadores de azufre y fósforo, tiofosfatos. El reactivo Tiofos, es una mezcla comercial de este agente con NaSH. La composición del Tiofos es una solución de hidróxido de sodio, sulfuro de sodio y tiofosfato de sodio, este último es un producto no restringido. La base del Tiofos son ditiofosfatos orgánicos en solución [39]. El componente más importante es un pentasulfuro de fósforo, que mezclado con hidróxido de sodio, forma una mezcla de tiofosfatos inorgánicos.

El principal uso es como depresor de los sulfuros de cobre en procesos de flotación selectiva de molibdenita. Esta acción es efectiva en un amplio rango de pH (entre 8 y 12,5). En relación al NaSH, es un producto más estable y con menos problemas en relación a la emanación de gas sulfhídrico en las plantas. Según sus fabricantes se podría usar en combinación con otros depresores. Su consumo está en el rango de 3 a 5Kg/t. En algunas plantas se ha probado en combinación con el NaSH. Hay una referencia de la planta de Minera del Valle Central, Chile [106] donde se trata un concentrado global de cobre-molibdeno con 0,8-1,2% de Mo y 28-32% de Cu. Luego del espesamiento este concentrado se envía a la planta de molibdenita. La pulpa se acondiciona a un pH de 8,5, se agrega ácido sulfúrico y el depresor Tiofos. Posteriormente hay un circuito de separación y limpiezas en contracorriente donde se van recirculando los productos intermedios, excepto en la primera separación, donde las colas constituyen el concentrado de cobre. El concentrado final de molibdeno se trata por lixiviación con sulfúrico para eliminar los restos de fósforo. El producto final tiene un contenido de 48% de molibdeno.

**2.5.2 Depresores orgánicos**

Los depresores orgánicos se pueden clasificar en dos grupos, los polímeros orgánicos y los ácidos orgánicos. El primer grupo es el mayoritario dentro de los depresores. Las moléculas de estos agentes contienen un gran número de grupos con fuerte afinidad por el agua (OH, COOH, CO, COH,  $\text{NH}_2$ , NH,  $\text{SO}_3\text{H}$  y otros).

**Polímeros orgánicos**

En la tabla 2-1 se da una clasificación de los polímeros orgánicos. En este cuadro puede haber alguna imprecisión en cuanto al carácter aniónico o catiónico de los reactivos, muchos de estos agentes cambian su carácter cuando reciben algún tratamiento



previo a su utilización. Por ejemplo los almidones modificados pueden tener un carácter no-iónico o catiónico, lo mismo que el quebracho que tratado con amins puede convertirse en anfotérico.

El mecanismo de interacción de los polímeros orgánicos con la superficie de los minerales, depende del carácter de los grupos funcionales, lo que también condiciona la fuerza de esta adsorción. Los grupos funcionales no-iónicos son (-OH), (=CO) y (-COOH); los aniónicos pueden ser (-COOH), (-SO<sub>3</sub>H) y (-OSO<sub>3</sub>H) y los catiónicos (-NH<sub>2</sub>) y (=NH) [67]. El grado de afinidad de estos grupos varía para los distintos minerales y condiciones del medio, por ello, aunque son menos específicos que los reactivos inorgánicos, los depresores orgánicos son particulares para cada aplicación.

Por esta diferencia de carácter, algunos de estos reactivos cumplen diversas funciones, pueden ser usados en algunos casos como dispersantes, como coagulantes o como depresores. Un buen ejemplo es el tanino que se desarrolla más adelante.

En cuanto a la composición química de los depresores orgánicos, la mayoría no está formado por un compuesto bien definido, otros por el contrario tienen una mezcla de compuestos y su formulación es en general variable [79].

Si se comparan los depresores orgánicos con la acción de los colectores y con los moduladores inorgánicos, se puede decir que los polímeros tienen una química más compleja y su mecanismo de interacción no está bien entendido. Sus posibles aplicaciones dependen mucho de sus grupos polares activos.

**Tabla 2-1: Cuadro de los reactivos depresores orgánicos (polímeros)**

Grupo	Polímero activo	Grupo polar
No iónicos	Almidones Dextrina Goma arábiga Taninos Oxigelulosa Alcohol polivinílico	-OH, =CO
Catiónicos	Aminas polivinílicas Poliaminas Ácidos amínicos	-NH <sub>2</sub> , =NH
Aniónicos	Carboxil metil celulosa Gomas celulósicas Gomas guar Poliacrilatos Lignin sulfonatos	-COOH -OSO <sub>3</sub> H
Anfotéricos	Colas animales  Quebrachos amínicos	Grupos catiónicos + aniónicos



### 2.5.3 Extractos de quebracho

Los reactivos derivados de la madera del quebracho colorado se identifican en la industria minera como Tanino, Ácido tánico y Extracto de quebracho. Existen otros extractos derivados de árboles como la Mimosa que también se reconocen como tanino.

Los Taninos químicamente son metabolitos secundarios, son compuestos fenólicos, no nitrogenados, solubles en agua y que forman soluciones coloidales. También son solubles en alcohol y en acetona pero son insolubles en solventes apolares. Reaccionan con numerosos reactivos: sales de: hierro, plomo, cobre y también alcaloides y proteínas. Abundan en las cortezas de los robles, (donde están especialmente concentrados en las agallas), en el quebracho y castaño, entre otros árboles [58, 94].

El extracto de quebracho es un polvo de color variable entre el amarillo y el castaño oscuro, comúnmente de color marrón-rojizo. Es una sustancia amorfa que además de presentarse en polvo puede comercializarse en forma de escamas y en algunos casos como solución concentrada. La solución en agua tiene reacción ácida y es astringente al gusto.

#### 2.5.3.1 Clasificación

En cuanto a las características sobresalientes que identifican a los extractos de quebracho se pueden señalar las siguientes [78]:

- Solubilidad en agua
- Peso molecular entre 500 y 3.000-5.000
- Estructura y carácter polifenólico (12–16 grupos fenólicos y 5–7 anillos aromáticos por cada 1000 unidades de masa molecular relativa).
- Complejación intermolecular (astringencia)
- Características estructurales, proantocianidinas (taninos condensados) y taninos hidrolizables.

La fórmula monomérica  $C_{14} H_{14} O_{11}$ , considerada en algunos libros como la del tanino común es sólo aproximada ya que son polímeros complejos. Hay dos categorías de taninos, clasificados en base a su vía de biosíntesis y sus propiedades químicas: los **taninos condensados** y los **taninos hidrolizables** [65].

- Los taninos condensados (a veces también llamados proantocianidinas) son polímeros de un flavonoide llamado antocianidina. Es común encontrarlos en la madera de las plantas leñosas [30].
- Los taninos hidrolizables son polímeros heterogéneos formados por ácidos fenólicos, en particular ácido gálico y azúcares simples. Sus moléculas son más



pequeñas que las de los taninos condensados y se hidrolizan con más facilidad, sobre todo en soluciones diluidas y en medio ácido [70].

Según Bulatovic [16] el quebracho se comercializa de tres formas:

- **Quebracho**, extracto obtenido por tratamiento de la madera con agua caliente (220-240°C) a baja presión; es un producto soluble en agua.
- El **Quebracho aminado**, donde los grupos amino se introducen en el extracto natural para formar un polímero anfotérico con un punto isoeléctrico a pH 7. Este tipo de quebracho tiene un efecto depresor diferente al anterior.
- El **Quebracho sulfatado**, es el tratado con disulfato de sodio (NaHSO<sub>4</sub>). Con este tratamiento se logra un producto soluble en agua fría y a cualquier pH.

Los extractos de quebracho, usados en flotación de minerales, son mezclas complejas de polifenoles naturales extraídos mediante agua caliente del corazón del árbol de quebracho [40]. El quebracho es un árbol que crece en la zona norte de Argentina y en sectores del Paraguay. Este árbol pertenece al género de *Schinopsis balansae* y también *Schinopsis Lorenzisi*. La madera, de color castaño a rojizo, es muy dura y pesada, su peso específico alcanza 1,25. Es sumamente resistente a la humedad, por lo que se emplea en vigas y columnas en la industria de la construcción y ha sido la principal madera para confeccionar "durmientes" que soportan los rieles de los ferrocarriles en gran parte de Argentina.

Es posible extraer de 200 a 300kg/t de tanino de la madera, lo que significa un rendimiento de un 28% de su peso total. Otros extractos similares tienen propiedades distintas, esto es debido a que el producto de cada especie de árbol tiene características particulares.

### **2.5.3.2 Taninos condensados**

Los taninos condensados, también conocidos como proantocianidinas, son los polímeros de 2 a 50 (o más) unidades de flavonoides ensambladas entre sí por enlaces carbón-carbón, que no son susceptibles a la separación por hidrólisis. Se conocen también como no-hidrolizables, ya que se hidrolizan con dificultad y, por el contrario, el tratamiento con calor y ácidos minerales origina polímeros de alto peso molecular (flobáfenos). Este tipo de taninos se producen en el metabolismo normal de los vegetales por lo que se consideran fisiológicos y se encuentran ampliamente repartidos en el reino vegetal [105].

Químicamente, se forman por condensación de catequinas o catecoles (flavanoles) con uniones directas de enlace C-C entre las moléculas, generalmente en las posiciones 4-8 o en las 4-6 y no contienen azúcares en su estructura. Biogenéticamente, proceden del metabolismo de los flavonoides y se forman a partir de una flavanona por hidroxilación en la posición C-3. Las propiedades más interesantes de los taninos se relacionan a su



capacidad de combinarse con diversas sustancias formando complejos. El empleo más antiguo conocido, como ya se ha comentado, es en la industria de los curtidos.

Los taninos presentan también propiedades antioxidantes, comportándose como captadores de radicales libres. En un vino, el tanino brinda la sensación de astringencia y aspereza que viene a detectarse en la cata sensorial de éste, concretamente en la boca. Así mismo, el tanino tiene un papel fundamental en el contenido de color de los vinos. Se combina con otras sustancias, los antocianos, potenciando que el color en el vino sea más estable [46].

### **2.5.3.3 Propiedades químicas del extracto usado en flotación**

El Tanino usado como reactivo en plantas de procesamiento de minerales es el de tipo no-hidrolizable, condensado o catéquico. Estas sustancias no son hidrolizables por los ácidos ni por las enzimas. Estos taninos no son derivados del ácido gálico sino que derivan de los catecoles, a los que se los considera protaninos.

Los taninos solubles en agua son precipitados de sus soluciones por sales de metales pesados (Cu, Fe, Hg, Pb, Zn, Sn), rara vez se los obtiene cristalinos y los agentes oxidantes los transforman en productos de color oscuro llamados Flobafenos. Por poseer grupos hidroxilos (-OH) fenólicos se colorean con las sales férricas, los galotaninos y elegitaninos dan coloración azul-negro, mientras que los taninos catéquicos dan coloración marrón-verdoso. Precipitan con los alcaloides, molibdato de amonio, tungstato de sodio y soluciones de albúmina (gelatina). El quebracho tiene reconocidas propiedades como surfactante sobre partículas sólidas en suspensión en agua. Uno de sus usos es como dispersante en la preparación de lodos de perforación.

### **2.5.3.4 Molécula de los extractos de quebracho e interacción con los minerales**

El tipo de molécula y su peso molecular le imparten su propiedad característica de adsorción sobre las superficies de los minerales. No hay coincidencia en cual es el mecanismo predominante en los procesos de adsorción, se postula que ocurre por una unión tipo puente de hidrógeno con oxígeno superficial u otros átomos tales como azufre o flúor. También podría ocurrir por la formación de complejos entre los grupos hidroxilos ( $\text{HO}^-$ ) de los núcleos catecol/pirogalol con iones accesibles di y tri valentes tales como: calcio, bario, cobre, plomo, cinc, hierro, aluminio, etc. Otra posibilidad es la neutralización de cargas superficiales positivas a pH alcalino por parte del ion  $\text{HO}^-$ . Por otro lado, la adsorción puede resultar por atracción electrostática entre coloides con carga negativa y superficies de partículas cargadas positivamente [77].



### **2.5.3.5 Los extractos de quebracho en la flotación de minerales**

Los componentes del quebracho son mayormente compuestos de alto peso molecular. Estos juegan un rol muy importante en la acción depresora de estos extractos sobre algunos minerales. Hay varias aplicaciones para estos reactivos; en algunos casos se usa como depresor tanto de sulfuros como de minerales no-metalíferos; en otros casos se usa como dispersante, en particular en lodos de perforación; y finalmente tiene aplicación como floculante.

Entre los antecedentes como depresor se puede mencionar la depresión de calcita, dolomita y otros minerales de ganga. También se usa en la separación de hematita de calcita; de minerales de uranio de su ganga y de óxidos de manganeso de su ganga. Se postula que la acción depresora del quebracho sobre los no-sulfuros se debe al hecho de que desplaza al colector de la superficie de los minerales. En casos particulares como el de la calcita, se puede suponer la formación de complejos entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y los grupos OH del quebracho en los anillos catecol/pirogalol.

El quebracho también tiene aplicación en la flotación de sulfuros cuando se usan xantatos como colector [132]. En este caso aparentemente no hay un desplazamiento del colector por parte del tanino. Las moléculas del tanino interactúan con la superficie de algunos sulfuros mediante enlaces puente de hidrógeno y la presencia de grupos OH afines por el agua vuelven hidrofílicas a las partículas. Esta suposición está basada en la relación entre el pH y la acción depresora de los taninos. A diferencia de los depresores inorgánicos que actúan preferentemente en el rango alcalino, el tanino muestra su efecto depresor también en medio ácido y en algunos casos, se acentúa en pH por debajo de 4,5. Un ejemplo mencionado en varias referencias es la acción depresora del tanino sobre la pirita. En la figura 2-1 se muestra una curva tomada del trabajo de Inskra y otros [77] donde se relaciona el efecto depresor de diferentes tipos de taninos sobre pirita pura y en función del pH. La depresión es más acentuada en el rango de pH entre 6 y 8. Los ensayos fueron realizados con 50mg/l de etil xantato. Sin quebracho la pirita flota muy bien en el rango ácido y neutro, hasta pH 11. El quebracho A tiene un fuerte efecto depresor, con un óptimo en pH 7-8. Las otras dos formas del quebracho presentan un efecto más suave como depresores.

Cualquiera sea el mecanismo de interacción con las superficies minerales, lo que se verifica en la práctica es que se modifica la reacción con los colectores y por lo tanto su flotabilidad. También es importante la vinculación de este efecto con el pH, aunque se debe tener presente que la concentración de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  se suma al efecto depresor de los taninos y es difícil evaluar el alcance de cada uno independiente del efecto del otro.

La adsorción del quebracho sobre la superficie de los minerales es afectada además por otros factores, como por ejemplo las características superficiales y la naturaleza del mineral. Estos factores tienen relación directa con la presencia de ciertos iones superficiales que pueden interactuar con las moléculas del quebracho. Otro elemento



a considerar es la presencia en el medio de iones tales como,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc., que son capaces de formar compuestos insolubles con el quebracho, lo que conduce a inhibir o disminuir su actividad superficial. Finalmente, se debe considerar la presencia o no de condiciones oxidantes que tienen también efecto en la flotabilidad.

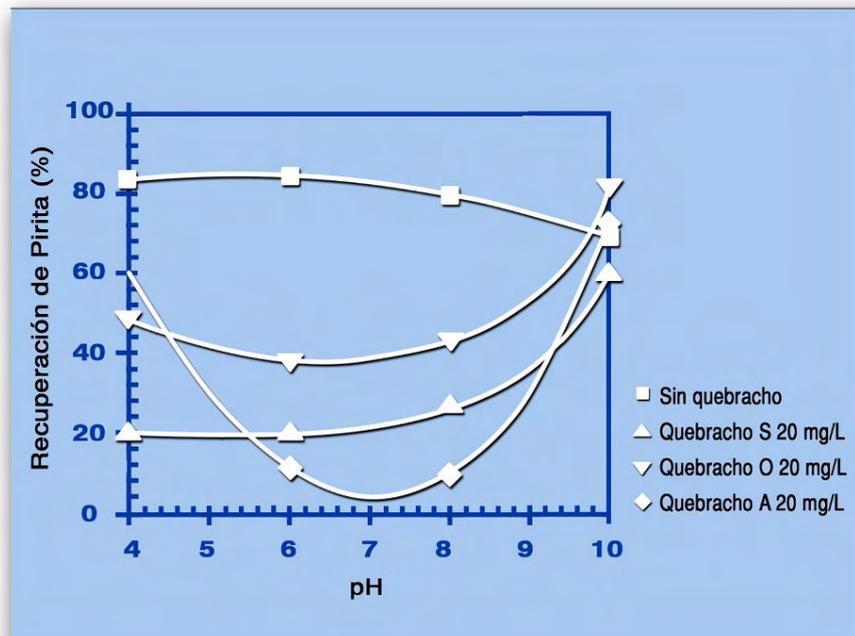


Figura 2-1: Efecto depresor de varios tipos de quebracho sobre pirita pura

El análisis de los antecedentes permite suponer que el quebracho tiene un gran potencial como depresor para distintas aplicaciones. La cuestión a investigar, se relaciona con las condiciones donde se verifica la depresión selectiva entre los componentes de los minerales. La naturaleza no tóxica del quebracho le da un importante potencial, sobre todo en el campo de la flotación de los sulfuros, teniendo particularmente en cuenta que los depresores usados para la separación diferencial son mayormente cuestionados por su toxicidad.

### 2.5.3.6 Uso de los extractos de quebracho como dispersante de arcillas

Los extractos de quebracho también se comercializan como dispersantes de arcillas. Este efecto es más pronunciado en medio alcalino. Aprovechando esta propiedad, existen varias aplicaciones entre las que se puede mencionar la preparación de lodos de perforación sobre la base de la bentonita, donde el tanino permite bajar la viscosidad y la tixotropía. Otro caso similar es el uso en la industria del papel.

Diferentes estudios dan cuenta de que en caso de minerales de cobre o sectores de mineralización con la presencia de arcillas, en particular zonas oxidadas, o con alteraciones argílicas y propilíticas; el uso de tanino conduce a una mejora en las condiciones de flotación y por lo tanto en los resultados metalúrgicos [44].



Las referencias del uso del quebracho como dispersante muestran pocos datos de estudios sistemáticos. En un trabajo se menciona la aplicación en la flotación de un mineral de baritina en Tynagh. En este caso cuando se usa quebracho se crean condiciones donde se evita la formación de una espuma demasiado persistente y no selectiva, especialmente en las operaciones de limpieza.

Una de las aplicaciones más conocidas es la dispersión de arcillas de tipo aluminosilicatos en un pH alrededor de 8. En cuanto a la acción en la estabilidad de lodos de perforación hay información en el trabajo de Wakins y Whyne [161] de 1957, donde se reportan consumos hasta de 30.000 toneladas por año de extracto.

En el caso concreto del uso como dispersante en procesamiento de minerales las referencias son escasas, lo que puede ser debido a que con los consumos normales de reactivos, de 50 a 500g/t, es posible que en la mayoría de los casos los efectos sean poco evidentes, sobre todo comparado con otros reactivos más específicos para este fin. En las aplicaciones mencionadas más arriba, se reportan consumos del orden de 0,5 a 1,5% en relación al contenido de arcillas. Estos niveles de gasto son demasiado altos comparados con los consumos de reactivos dispersantes.

### **2.5.3.7 El quebracho como floculante**

Los extractos de quebracho también tienen aplicación como floculantes. Mediante un tratamiento con aminas primarias, los extractos se convierten en compuestos anfotéricos que presentan grupos con cargas positivas en la molécula. Esto se logra por la reacción conocida como de Mannich [68]. Por la acción del formaldehído para polimerizar la reacción se llega a la formación de moléculas con un peso molecular de 30.000 a 40.000 g/g-mol. Los quebrachos anfotéricos son los más efectivos como floculantes y su efecto se relaciona con el punto isoeléctico de las moléculas que está cerca de la neutralidad [27].

En el trabajo de Watkins y otros [94] se da información sobre las propiedades floculantes del quebracho condensado luego del tratamiento con derivados de las aminas (reacción Mannich). El producto fue patentado en 1962 pero no publicaron datos tecnológicos por la necesidad de resguardar el secreto industrial. El reactivo floculante obtenido de este modo tiene la presencia tanto de grupos fenólicos anfotéricos. Su acción como floculante es comparable con la de los polímeros de cadena larga, tal como las poliacrilamidas. Pero estas últimas tienen aplicaciones más específicas.

El quebracho aminado podría competir como reactivo floculante con agentes como el sulfato de aluminio o el cloruro férrico. Las aplicaciones pueden ser en la eliminación de partículas en suspensión en el agua en plantas de potabilización. El quebracho está permitido en general para este fin y tiene la ventaja de requerir un consumo más bajo que los reactivos inorgánicos, del orden de 5–20ppm. Datos de una aplicación concreta se dan en el trabajo de Rice y otros [128].



Industrialmente se recomienda dosificarlo en forma de una solución diluida y asegurar su efectiva dispersión para un mejor aprovechamiento del reactivo [1]. Indican como más adecuado un pH del orden de 6 a 8, que corresponde al punto isoeléctrico de las partículas arcillosas en suspensión.

En cuanto al posible uso en plantas potabilizadoras de agua, luego de varios estudios biológicos, se ha aprobado su uso en Inglaterra, Sudáfrica y Argentina.



## **CAPITULO 3**

### **Flotación de minerales de cobre y de cobre-molibdeno**



### **3.1 Introducción**

En la práctica de la flotación de los minerales de cobre se reconoce dos tipos de mineralizaciones bien definidas: los yacimientos de sulfuros masivos, con contenidos del 10 al 90% de pirita donde el cobre generalmente está en menos del 6%; y los yacimientos de cobre diseminado, que constituyen actualmente la mayor parte de la producción del cobre.

La pirita es en ambos casos el sulfuro más abundante, representando del 5 al 20% en la composición mineralógica de los yacimientos diseminados. En los depósitos en explotación actualmente el cobre varía del 0,5 al 2%.

Si se analiza la práctica operativa de las plantas de flotación de minerales de cobre diseminado, se puede advertir que los esquemas de procesamiento y el menú de reactivos empleados son bastante similares. Esto ocurre a pesar de que puedan existir diferencias en las características de los minerales. Los ajustes en la formulación de los reactivos y algunos cambios en los esquemas estándares de proceso se deben a diferencias en el tipo de mineralización, problemas de oxidación, la proporción de minerales secundarios de cobre, la composición de la ganga, el porcentaje de pirita y su flotabilidad, la presencia de lamas arcillosas y otras características [29].

### **3.2 Selección de reactivos**

El esquema de reactivos de las plantas de cobre y de cobre-molibdeno diseminado es bastante simple. La cal, es el agente usado mayormente para alcalinizar; entre los colectores en primer lugar figura el xantato y como reactivo auxiliar un ditiocarbamato, un ditioposfato y muy excepcionalmente un mercaptano o un dixantato; como espumante lo común es usar un reactivo sintético ya sea un alcohol o un éster.

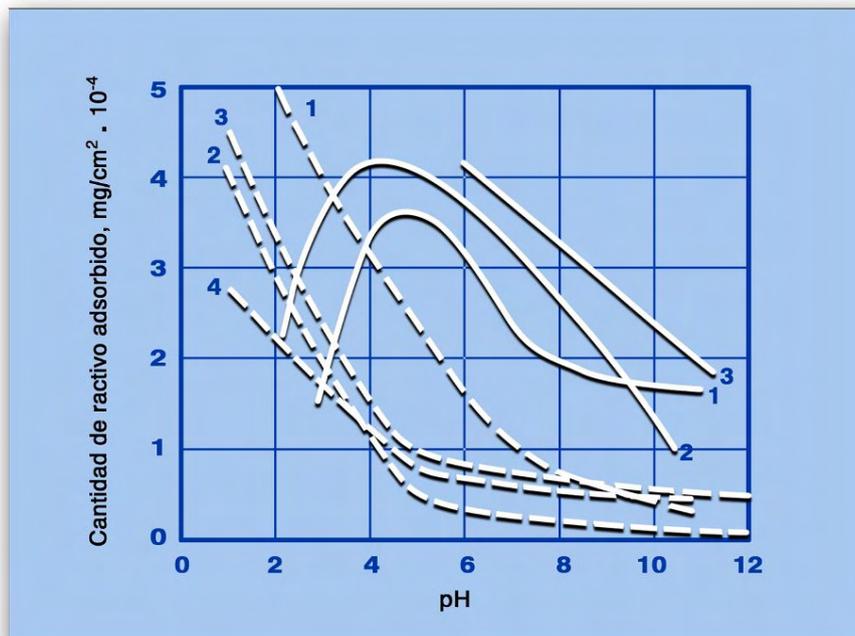
Una práctica usual es la combinación dos colectores y también la de dos espumantes. La mezcla de reactivos con distinto largo de cadena o de diferente parte polar ha demostrado ventajas metalúrgicas para resolver los cambios en la composición mineralógica y mejorar la recuperación cuando están presentes varios minerales portadores de cobre [144].

Se han hecho numerosos trabajos orientados a definir experimentalmente cual es el consumo óptimo de cal en la flotación de cobre [23, 48, 107]. Entre las conclusiones se señalan a los siguientes factores como determinantes del rango más adecuado de pH.



1. La flotabilidad del cobre a diferentes pH se relaciona con el tipo de espumante utilizado. Con algunos pocos espumantes la recuperación aumenta significativamente al bajar el pH, mientras que en general se necesita un pH alcalino para mejorar la capacidad de transporte en la espuma.
2. En cuanto al comportamiento de las partículas ligadas que tienen un tamaño mayor que  $200\mu\text{m}$ , se comprobó que su flotabilidad aumenta con el pH alcalino.

El pH tiene una fuerte influencia en la adsorción de los colectores sobre la superficie de los sulfuros. En la figura 3-1 se muestran datos de la adsorción de dos colectores sulfidrílicos sobre diferentes sulfuros [53]. Los reactivos ensayados fueron el dietil ditiofosfato y xantato butílico y los minerales calcopirita, pirita, esfalerita activada y galena. El máximo de adsorción del xantato sobre la calcopirita se produce a pH 4,5-5. El ditiofosfato tiene una mayor adsorción a pH más bajo. Por otro lado la pirita muestra mayor adsorción de xantato a pH 4 y de ditiofosfato por debajo de pH 2.



Referencias: 1. Calcopirita, 2 Pirita, 3 Esfalerita activada, 4 Galena. Curvas en línea de trazos para el dietil ditiofosfato y curvas línea continua corresponde a xantato butílico.

Figura 3-1: Influencia del pH en la adsorción de dietilditiofosfato y de xantato butílico (30 mg/l) sobre distintos sulfuros

La cal no siempre es efectiva para la depresión de la pirita, en algunos casos se aplican otros depresores específicos [19, 28]. El almidón oxidado y la dextrina también han mostrado ser efectivos para elevar la ley del concentrado de cobre.



Los xantatos son los colectores universalmente usados en las plantas de cobre y Cu-Mo diseminado. La elección del colector secundario no obedece a ninguna regla clara, en general se puede hacer las siguientes consideraciones:

- Si el mineral presenta problemas por la presencia de minerales arcillosos o de lamas primarias, el uso de mercaptanos muestra ciertas ventajas para la recuperación tanto del cobre como del molibdeno.
- Los tiocarbamatos como colectores secundarios presentan claras ventajas cuando el cobre está presente en varios minerales portadores (calcosina, covelina, calcopirita, etc.). Para asegurar una buena recuperación de la molibdenita se completa la fórmula con un aceite emulsionado o incorporado en la molienda, como refuerzo de la colección.
- Cuando la liberación es baja, con demasiadas partículas ligadas, una combinación de xantatos y mercaptanos ayuda a mejorar la recuperación [47].
- La selección del espumante está condicionada por las características de los colectores usados. En ciertos casos se usan colectores con propiedades espumantes.

Existe una tendencia muy reciente a darle mayor importancia a la selección del espumante y a utilizar una combinación de espumantes. De estos reactivos, no solamente se pretende que brinden una buena calidad de espuma y sino que además deben ofrecer una alta capacidad de transporte de las partículas. Es necesario también que ayuden a los colectores en la captación de partículas gruesas y ligadas.

En algunos trabajos se citan las exigencias que deben cumplir los espumantes [73]. Entre estas características se destaca tener una baja sensibilidad a los cambios de pH, no ser afectados por la presencia de arcillas [22, 51], no ser afectados por la presencia de sales en solución, entre otras.

### **3.3 Datos de plantas de flotación de minerales diseminados de Cu-Mo**

En la tabla 3-1 se indican algunos datos significativos de la operación de plantas de flotación de minerales diseminados tomados de Bassarear [6].

En los números de la tabla 3-1 se observa que la ley del concentrado varía en porcentajes cercanos al 30%, este contenido está relacionado directamente a la mineralogía de los yacimientos. Los concentrados tienen de 0,20 a 0,80% de Mo y de 15 a 30% de Fe. La recuperación de cobre es del orden del 85%. Los concentrados de molibdeno contienen de 40 a 55% de Mo, con 0,5 a 2% de Cu y una recuperación final que varía de 30 a cerca del 80%.

En la tabla 3-2, tomada de Sutulov [144], se resumen información de los reactivos usados por las principales plantas de flotación.

Esta información corresponde al año 1975 y posiblemente en la actualidad se deben haber modificado los esquemas de reactivos, sobre todo teniendo presente los cambios en la calidad del mineral tratado. El colector más utilizado es el xantato y el



espumante más popular es el MIBC. En general se observa que se trabaja a un pH muy alto, superior a 11, salvo en casos puntuales de minerales oxidados o parcialmente oxidados.

**Tabla 3-1: Características de los concentrados en plantas de flotación de diseminados de Cu-Mo**

Compañía	Concentrado de cobre				Concentrado de Molibdeno		
	Cu %	Mo %	Recup. %	Fe %	Mo %	Cu %	Recup. %
Anaconda	32	0,14	75	25	--	--	--
Asarco	28	0,29	90	28	52	0,66	43
Kennecott	18	0,30	76	30	50	1,15	66
Magma	28	0,54	86	28	56	0,90	69
Noranda	30	0,20	86	18	55	0,30	78
Cy. Pina	27	0,24	87	27	40	1,9	31
S. Perú	28	0,40	86	27	53	1,2	30
Utah M.	24	0,80	88	25	52	0,5	30
Codelco	34	0,20	85	20			54
Disputada	31	0,30	82	15			52

**Tabla 3-2: Consumo de reactivos en la flotación de diseminados de Cu-Mo**

Compañía	Colectores				Espumantes		pH
	Xantato	Ditiofosfato	Dixantógeno	Ditiocarbamato	MIBC	Ester	
Utah		x			x	x	8,5
Butte	x	x	x	28	x		10,5
Morenci	x			x		x	10,5
Sierrita	x				x		11,0
Pima	x			x	x		11,5
Twin Buttes	x			x	x		11,0
Inspiration	x				x		11,5
Mission	x				x		11,5
Bagdad	x				x		11,5
Chuquicamata	x	x			x	x	11,0
El Teniente			x			x	4,2
Bougainville	x				x		8,5
Lornex	x				x		9,5



### **3.4 Procesos de separación de los sulfuros de cobre y de la molibdenita**

La flotabilidad de la molibdenita en la etapa de obtención del concentrado global depende sobre todo de los siguientes factores:

- Tipo y consumo de colectores
- Tipo y consumo de espumantes
- pH de la pulpa
- Tipo y consumo de reactivos no-iónicos

El efecto de los reactivos no-polares ha sido muy estudiado y se analizó su acción tanto en la recuperación de cobre y molibdeno como en el posterior proceso de separación diferencial [74, 153]. Se señalan las siguientes conclusiones:

- Los aceites de alta viscosidad permiten obtener una mejor recuperación del molibdeno, superior a las obtenidas con reactivos de menor viscosidad. La ley en el segundo caso es un poco mayor.
- La recuperación de la molibdenita en las operaciones de obtención del concentrado global y de separación diferencial, depende en gran medida del espumante usado. Siendo mayor cuando se usan alcoholes aromáticos en relación los reactivos sintéticos.

Los aceites con una viscosidad de entre 2 a 10cSt (Centistoke) a 40°C producen concentrados globales con una recuperación de entre 81 y 85% de Mo y con una ley que varía de 10 a 14% de Mo. La aplicación de aceites con viscosidades de entre 15 y 22cSt a 40°C, resulta en concentrados de 9 a 11% de Mo con una recuperación también entre 81 y 85%. Esta viscosidad, conocida como viscosidad dinámica o viscosidad cinemática, es la viscosidad absoluta dividida por la densidad del aceite. En la práctica es determinada midiendo el tiempo necesario para que pase una cantidad específica de aceite por gravedad por un tubo capilar a 40°C.

Hay varios métodos para recuperar a la molibdenita como subproducto a partir del concentrado final de cobre. De éstos, el más utilizado en la actualidad es aquél en que se deprimen a los sulfuros de cobre y de hierro y se flota a la molibdenita aprovechando su flotabilidad natural. Este método consiste en las siguientes operaciones:

1. Espesamiento del concentrado final de cobre para eliminar el exceso de reactivos y lograr una mayor concentración de los nuevos agentes a agregar.
2. Depresión de los sulfuros de cobre y de hierro mediante un reactivo inorgánico. Puede haber algún tratamiento previo, por ejemplo con vapor.
3. Flotación rougher de la molibdenita bajo condiciones controladas de tratamiento químico.
4. Retratamiento del concentrado rougher de molibdenita con una sucesión de operaciones de limpieza y de remoliendas en circuito cerrado.
5. Si es necesario, lixiviación del concentrado final de molibdenita con cianuro para bajar el exceso de cobre.



En general los procesos para el tratamiento del concentrado global se pueden resumir en de la siguiente manera [164]:

1. Depresión de los sulfuros de cobre y de hierro mediante hidrosulfuro de sodio, sulfuro de sodio o hidrosulfuro de amonio. La tendencia moderna es utilizar el hidrosulfuro de sodio como el método más efectivo en la separación Cu-Mo. En algunas plantas se usa nitrógeno en lugar de oxígeno para bajar el consumo de NaSH. Si es necesario se complementa el tratamiento con el agregado de cianuro en las operaciones finales de limpieza para deprimir contenidos residuales de cobre. También el concentrado final suele tratarse hidrometalúrgicamente con cloruro férrico o cianuro.
2. Uso del reactivo de Nokes, se trata de compuestos tiofosfóricos y tioarseniacales como depresores de los sulfuros de cobre y de hierro. Usualmente es necesario en forma complementaria el uso de cianuro de sodio en las etapas finales de la depuración.
3. Depresión de los sulfuros de cobre y de hierro mediante ferrocianuro de sodio bajo condiciones oxidantes. Los reactivos oxidantes son el hipoclorito de sodio y el peróxido de sodio que permiten mejorar la eficiencia de la separación. Otra opción es el uso del vapor o de tostación para asegurar la eliminación de los reactivos adsorbidos sobre los sulfuros a deprimir. El cianuro se aplica en forma complementaria en las etapas finales para alcanzar la pureza exigida en Mo.
4. Depresión de la molibdenita con dextrina o con otros reactivos orgánicos y flotación del sulfuro de cobre. Espesamiento y tostación de las colas de la separación inicial para eliminar al agente depresor de la molibdenita, refluotación y operaciones de limpieza con la ayuda de algún depresor complementario.
5. Tratamientos térmicos o con vapor para eliminar los reactivos de flotación y lograr una oxidación parcial de los sulfuros de cobre, flotación de la molibdenita con algún aceite neutro y un espumante. Uso de depresores complementarios como ferrocianuro o cianuro o de agentes oxidantes para llegar al concentrado final de Mo.

En dos operaciones de los Estados Unidos, Utah Copper y Silver Bell, se aplica un procedimiento novedoso. El método consiste en la depresión de la molibdenita con dextrina y la recuperación del Mo a partir de las colas. Junto con la molibdenita se concentran componentes de fácil flotabilidad, se trata minerales talcosos propios del mineral de cobre, los que luego son eliminados por flotación catiónica, previa tostación. El tratamiento térmico se hace a una temperatura de entre 260 y 320°C y tiene como consecuencia la eliminación de la dextrina de la superficie de la molibdenita. La molibdenita se somete luego a varias flotaciones de limpieza para llegar al producto comercial [151, 155].

### **3.4.1 Depresión con cianuro**

El uso del ion cianuro y en particular del ferrocianuro, como depresores de cobre se basa en las observaciones de Gaudin quien señaló que son fuertes depresores



especialmente de la calcosina [55]. Esto dio lugar a la patente de Barker y Young sobre un proceso que hoy se identifica como proceso Morenci [122].

Según este proceso, los sulfuros de cobre y de hierro pueden ser deprimidos eficientemente con el ferrocianuro de sodio en una pulpa al 20% de sólidos a un pH de 7,5–8,5. El mecanismo de esta reacción es una consecuencia de la rápida desorción de los xantatos de la superficie de los sulfuros de cobre. Castro [37] reporta estudios de la depresión de la calcopirita y de la pirita con cianuro cuando se flotan estos sulfuros con colectores tales como xantatos y dixantatos. Se encontró que cuando se usan reactivos de cadena corta la pirita se deprime más fácilmente que la calcopirita.

### **3.4.2 Proceso con el reactivo de Nokes**

Los denominados reactivos de Nokes se aplican en varias plantas de Norteamérica y de Sudamérica porque son agentes que actúan efectivamente sobre los sulfuros de cobre y de hierro. El efecto depresor de estos compuestos se produce en forma instantánea y con menores consumos que el sulfuro ácido de sodio. Se preparan mezclando cantidades estequiométricas de hidróxido de sodio y pentasulfuro de sodio y fueron desarrollados por Nokes alrededor del año 1944 [32].

La patente norteamericana original reseña que las sales de fósforo, arsénico o antimonio juntamente con el hidróxido de sodio y otros forman compuestos mediante una reacción exotérmica, los que actúan como depresores selectivos de los sulfuros acompañantes de la molibdenita. Entre las características se destacan: la presencia de sulfuro divalente, la presencia de oxígeno y la participación ya sea del fósforo, arsénico o antimonio en las formulaciones. No se conoce acabadamente que tipo de compuestos complejos se forman entre los componentes ni cuáles son las reacciones superficiales con las partículas. Se piensa que en la formulación existen varios compuestos. En la mina Kennecott el reactivo se prepara en la planta mezclando pentasulfuro de fósforo e hidróxido de sodio y se denomina LR-744. Su nombre comercial es Tiofos. Inicialmente se pensó que los reactivos de Nokes ejercen una acción como detergente y desorben al colector. Actualmente esta suposición ha sido dejada de lado. Se ha determinado experimentalmente que los sulfuros permanecen deprimidos y que luego es difícil volver a flotarlos.

### **3.4.3 Separación con sulfuro ácido de sodio**

En 1941, en Rusia Vartanian y Gomelauri patentaron el proceso de separación usando sulfuro de sodio (patente Nº 63.803, 1941). Luego de este descubrimiento se hicieron muchos trabajos de investigación que aportaron información sobre el proceso. Se aplicó en primer lugar en varias plantas rusas y luego en los Estados Unidos en la planta de Mission de Arizona.

Wark y Cox [153] observaron que la adsorción de los colectores sobre la superficie de los sulfuros depende críticamente de la concentración del ion  $\text{SH}^-$  en solución. Si la



concentración supera cierto límite, variable para cada sulfuro, no habría interacción con el colector sulfidrílico. Esto significa que si la concentración es lo suficientemente alta, el ion impide la flotación de cualquier sulfuro que requiera de un colector para ser hidrofóbico. Por otro lado esta presencia en el medio del ion  $\text{SH}^-$  produce la desorción del colector que pueda estar en la superficie.

Glazunov y Ratnikova [56], demostraron que esta acción depresora del sulfuro de sodio está relacionada al pH del medio. Estos cambios del pH significan la interacción con diferentes iones depresores, al modificar el pH también cambian las concentraciones de los iones  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Como se sabe la máxima velocidad de desorción del colector ocurre sobre la galena, luego sobre la pirita, esfalerita y finalmente la calcopirita. Esto significa que los consumos del depresor para el cobre deben ser necesariamente elevados.

Respecto de la molibdenita, la adsorción del ion  $\text{SH}^-$  es marcadamente menor. Mitrofanov y Kurochkina presentaron datos experimentales que relacionan la adsorción del depresor sobre la calcosina y la molibdenita a diferentes pH [14]. Estos se muestran en la tabla 3-3.

**Tabla 3-3: Adsorción del ion  $\text{SH}^-$  sobre calcosina y molibdenita al cambiar el pH**

pH	Adsorción de $\text{SH}^-$ en mg/l	
	Calcosina	Molibdenita
3	350	1,6
5	380	1,6
7	480	1,7
9	520	1,1
11	620	0,7
12	700	0,5

En la tabla 3-3 se observa la gran diferencia entre la cantidad del ion adsorbido por el sulfuro de cobre el de molibdeno, este último prácticamente no adsorbe al depresor. La clave de la flotación selectiva de molibdenita radica en que el ión  $\text{HS}^-$  es capaz de destruir el recubrimiento de colector sobre los sulfuros de Cu y Fe, resultando en pérdida de su flotabilidad. En cambio, la molibdenita mantiene su flotabilidad natural.

El mecanismo de destrucción del recubrimiento opera principalmente por desorción química del colector. Sin embargo, este es un fenómeno temporal y reversible. El efecto es transitorio, después de un tiempo la flotación del Cu tiende a restablecerse según Castro [33]. En las plantas se mantiene una concentración de iones  $\text{HS}^-$  suficientemente alta para evitar la re-adsorción del colector. Para controlar la concentración del ión  $\text{HS}^-$  en la pulpa se mide el potencial Eh. Este debe mantenerse en valores suficientemente negativos durante todo el proceso (-400 a - 700mV) [3].



### **3.5 Flotación de la molibdenita**

La presencia de molibdenita en el concentrado de cobre es notoriamente minoritaria, por eso en la práctica se utiliza una pulpa diluida para su flotación, de entre 25 y 35% de sólidos. En algunos casos excepcionales se tratan pulpas del 45%. Esta etapa del proceso se realiza con agua fresca, la eliminación de una gran parte de los reactivos de la flotación global contribuye a la selectividad y a reducir el consumo del depresor de cobre. El pH en el circuito de flotación de Mo se regula entre 7,5 y 11, dependiendo del reactivo usado. Si se trata de ferrocianuro, se mantiene entre 7 y 8. El reactivo de Nokes también trabaja mejor en un pH cercano a 8,5, salvo en algunas plantas como la de El Salvador donde se trabaja a pH 11.

En la gran mayoría de los casos el fuel oil se usa para reforzar la hidrofobicidad natural de la molibdenita, a veces se emplea un aceite más liviano y sobre todo se usa un emulsionante para tener una buena dispersión del aceite. Los espumantes al igual que en el circuito de cobre son alcoholes sintéticos, en especial MIBC. Uno de los factores de pérdida en la recuperación de la molibdenita es una consecuencia del denominado “efecto de los bordes”, se manifiesta en una mayor afinidad por el agua a medida que aumenta la molienda [36, 38, 66] El concentrado final debe ser muy bajo en cobre, el límite es del 1,5% de Cu. Si no es posible llegar a este límite mediante procesos físicos, se recurre a la lixiviación con cianuro.

### **3.6 Uso de depresores orgánicos en el tratamiento de sulfuros complejos**

Los reactivos de tipo polisacáridos son mayormente solubles en agua y presentan la capacidad de adsorberse sobre las partículas minerales. Dado que en su estructura las moléculas poseen varios grupos con marcado efecto hidrofílico, su adsorción sobre determinados minerales tiene como consecuencia un efecto depresor.

En relación con la flotación diferencial de sulfuros, en la bibliografía hay varios trabajos que dan cuenta de investigaciones y de procesos patentados sobre la utilización de estos reactivos. En algunos casos se trata de reactivos naturales o en su forma más simple. En otros, se presentan formulaciones preparadas con varios compuestos y que han sido desarrolladas para flotaciones específicas.

Con respecto a los extractos de quebracho, Inskra y otros [77] afirman que no se han publicado datos concretos de investigaciones sobre el posible uso de estos reactivos en la separación diferencial de sulfuros y que existe el preconcepto de que son demasiado enérgicos y poco selectivos para ser utilizados como depresores de los sulfuros. Asimismo, expresan que por tratarse de agentes no-tóxicos y actúan en un rango razonable del pH, cumplen mejor que los agentes inorgánicos con los requerimientos en cuanto a la calidad de los efluentes de las plantas. Otro aspecto destacado por los autores es que aseguran que la interacción con las partículas es una función sobre todo de sus grupos hidroxilos (-OH) y no de grupos fenólicos o carboxílicos (-COOH) como se indica en otros trabajos previos.



### **3.6.1 Antecedentes sobre el uso de extractos de quebracho**

El Ing. Juan Zegarra W. [169] presentó un artículo donde analiza algunas referencias de la aplicación de los extractos de quebracho en la flotación diferencial de sulfuros complejos. Con relación a la depresión de la pirita comunican resultados de ensayos realizados por el Imperial Collegue [77] donde se analizó el agregado de iones férricos en la flotación de la pirita fresca. Se estableció que la presencia de iones  $Fe^{3+}$  deteriora el efecto depresor del tanino sobre la pirita. También se menciona que a pH ligeramente ácido, 6 a 7, se acentúa la adsorción del tanino sobre la pirita, pero en valores extremos del pH, tanto en el rango ácido, como alcalino, la depresión es menos evidente.

### **3.6.2 Mecanismo de adsorción de los polisacáridos**

Los polisacáridos son polímeros condensados de alto peso molecular que están basados en unidades de azúcares. Los reactivos usados en flotación son los almidones, la dextrina, las gomas guar, el tanino y la carboxil metil celulosa. La mayoría son derivados de origen natural, mientras que la CMC se obtiene a partir de procesos industriales.

Como antecedente de la utilización de este tipo de reactivos en la flotación de sulfuros, se puede mencionar a los estudios sobre un mineral de cobre-plomo en Kidd Creek [133]. En un medio alcalino se procesó un concentrado de cobre que tenía un tenor demasiado alto de plomo. La dextrina fue el reactivo empleado para deprimir a la galena. En otro trabajo, publicado por Lui [97], se dan resultados de ensayos de flotación en medio ácido en donde la dextrina se usó para la depresión de la calcopirita, en tanto que la galena se pudo flotar con un xantato de cadena corta. En medio alcalino ocurre lo contrario, la galena se deprime mientras que es posible llevar a la calcopirita a la espuma. En la publicación de Lui, la adsorción de la dextrina sobre la superficie de los sulfuros fue interpretada como una consecuencia de la interacción entre los grupos oxidrilos de las moléculas de los reactivos con los cationes superficiales de los sulfuros. Esta suposición también se alude en un trabajo de Angyal [2], en donde con estudios de espectroscopía de rayos X se encontró que los grupos hidroxilos C-2 y C-3 de la glucosa interactúan con cationes metálicos multivalentes mediante la formación de complejos.

En otros trabajos de Lui y Laskowski [88, 89] se dan resultados que demuestran la formación de complejos entre los cationes de los sulfuros y los átomos de oxígeno de los grupos C-2 y C-3 de los polisacáridos. También se analizó la floculación de partículas de óxidos de hierro con almidón y se concluyó que en este caso se presenta el mismo mecanismo de interacción [163].

En los trabajos mencionados anteriormente y en otras publicaciones [1, 4, 5, 124, 140], la interacción y por lo tanto la acción depresora es atribuida a uniones de los grupos hidroxilos de los reactivos con cationes en la superficie de los minerales. Diferentes determinaciones no pudieron precisar la existencia de otras reacciones que se puedan



relacionar, además de este mecanismo, con las impurezas presentes en los depresores. Respecto de las reacciones superficiales se señala la existencia de uniones de tipo puente de hidrógeno [4, 5, 162]. Somasundaran y otros [139], propusieron también la existencia de otro mecanismo como la complejación, que fue identificada en reacciones entre el almidón y los cationes sobre la superficie de la calcita y de la hematita.

La falta de un conocimiento acabado sobre el mecanismo de interacción entre los depresores orgánicos y los minerales, especialmente los sulfuros, llevó a realizar estudios de las reacciones que se producen entre la dextrina y algunas sales metálicas en solución. Se encontró que las reacciones entre la dextrina y los cationes metálicos son dependientes del pH. El pH óptimo para la interacción varía con la sal metálica en cuestión y coincide con el punto isoeléctrico del hidróxido metálico precipitado [96]. Como resumen se afirmó que la interacción se produce entre la dextrina y las especies metálicas en forma de hidróxido superficial [13, 80, 89, 135].

### **3.6.3 Efecto del pH en la adsorción de los polisacáridos**

El análisis del apartado anterior lleva a afirmar que la interacción entre los polisacáridos y los minerales, en particular los sulfuros, es dependiente del pH del medio. Uno de los trabajos que informa de esta relación es el de Iwasaki [80], quien midió la adsorción de almidón sobre la hematita. Perry y Aplan [116], estudiaron la adsorción de diferentes polisacáridos sobre la pirita y determinaron que el máximo ocurre a un pH cercano a 7. Este pH se corresponde con el punto isoeléctrico de varios óxidos de hierro. Estos antecedentes confirman el concepto de que la adsorción superficial de los polisacáridos sobre la pirita ocurre por interacción con el hierro en forma de hidróxidos. Es necesario tener presente que el punto isoeléctrico de la pirita fresca está en un pH de 2 a 3. Si existe oxidación superficial, el punto de carga cero de la pirita va aumentando hasta situarse en un pH de cercano a 7 cuando la oxidación es acentuada.

En otros casos se verificó que la adsorción de los polisacáridos es independiente del pH, por ejemplo en la interacción de la dextrina sobre minerales hidrofóbicos, grafito y talco [109, 125].

Özlem Bicak [8], en el año 2006 se publicó un trabajo de tesis de la Universidad de Hacettepe. En esta tesis donde se da cuenta de estudios de la depresión de la pirita usando polisacáridos, arribó a las siguientes conclusiones:

- Las gomas guar ejercen una fuerte acción depresora, aun con bajos consumos. Esto indicaría que existe un máximo recubrimiento sobre la pirita y que este se alcanza con un consumo reducido de las gomas. La adsorción se ve afectada por el peso molecular del reactivo y por el acondicionamiento previo con aireación. Bajo condiciones de no-aireación la adsorción es más pronunciada, esto puede ser debido a que la falta de oxígeno en el medio no posibilita la formación superficial del dixantato, necesario para la flotación de la pirita. Este



concepto está de acuerdo con lo postulado por Laskowski [88, 89] sobre el mecanismo de interacción que involucra uniones de tipo puente de hidrógeno a un pH 5.

- En tanto que, bajo las mismas condiciones, la CMC tiene reducidas propiedades como depresor. La cinética de la interacción de la CMC sobre una superficie mineral con carga negativa es muy baja, lo que es una consecuencia de fuerzas de rechazo entre la carga superficial de las partículas y la de las micelas de CMC. Solo cambia esta situación si el consumo es alto o si las mediciones se hacen bajo condiciones de pH que modifiquen significativamente las cargas. El calcio en solución afecta a la adsorción de CMC, probablemente debido a un efecto esteárico, pero el mecanismo no es del todo claro.
- Bajo ambiente no-oxidante la flotación de la pirita se ve inhibida probablemente a causa una menor formación de dixantógeno o por una mayor adsorción del depresor. Las diferencias no son significativas en cuanto al ambiente oxidante o no-oxidante del medio. Una fuerte aireación durante 30 minutos no significó cambios en la acción depresora de los polisacáridos.
- Las gomas guar poseen una mayor cantidad de grupos hidroxilos en su molécula con respecto a la CMC. Estos grupos se asocian al mecanismo de interacción con los cationes, más precisamente con los hidróxidos de los cationes a nivel superficial. Otro factor a tener presente son las fuerzas de repulsión debidas a cargas eléctricas de las partículas minerales y de las micelas de los depresores orgánicos, esto podría ocasionar una menor interacción de la CMC con la pirita.
- La presencia en el medio de iones calcio cambia el comportamiento de la CMC. Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  producen centros de carga positiva sobre la superficie de la pirita y permiten una interacción electrostática con la CMC.

Los trabajos de Laskowski [90] y de Liu [95], sobre la interacción de la dextrina con diferentes sulfuros y óxidos han destacado la importancia de los compuestos superficiales de los metales para que tenga lugar la adsorción. Se estableció una correlación entre la interacción con parámetros tales como el pH y el punto isoeléctrico de los hidróxidos de los metales. Estas relaciones llevaron a proponer que el mecanismo de fijación de estos reactivos se produce entre los hidróxidos metálicos y la dextrina a través de la complejación. Bhaskar [7], remarcó que la adsorción de la dextrina sobre la pirita se incrementa en presencia de iones metálicos.

Rath [126], estudió el efecto de la dextrina y de la goma guar sobre la flotabilidad de los sulfuros, especialmente la pirita. Se emplearon diferentes determinaciones, tales como el grado de adsorción, parámetros electrocinéticos y ensayos de flotación, entre las variables estudiadas está el pH. Además Rath realizó ensayos agregando dextrina y goma guar y midió la adsorción de estos agentes orgánicos sobre la pirita. Los resultados se muestran en la figura 3-2. Se encontró que la máxima adsorción se verifica en un rango de pH de entre 7 y 11. Superado el valor de 11 la adsorción decrece, lo que puede relacionarse con el aumento de carga negativa de las partículas y la repulsión electrostática con las micelas de reactivos. En las curvas se observa que la goma guar muestra una mayor adsorción respecto de la dextrina.

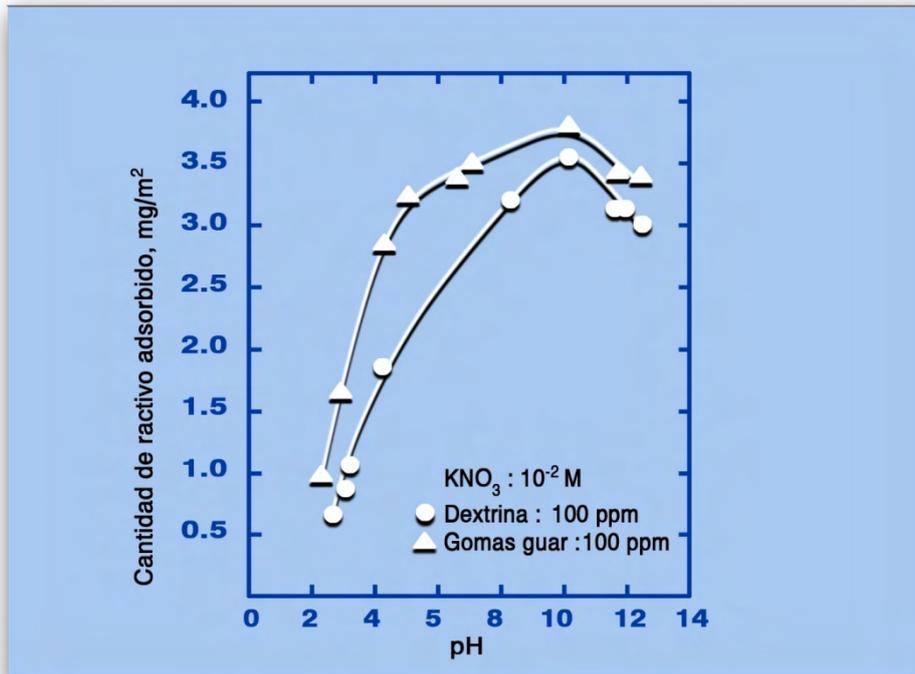


Figura 3-2: Efecto del pH en la adsorción de dextrina y goma guar sobre la pirita, según Rath

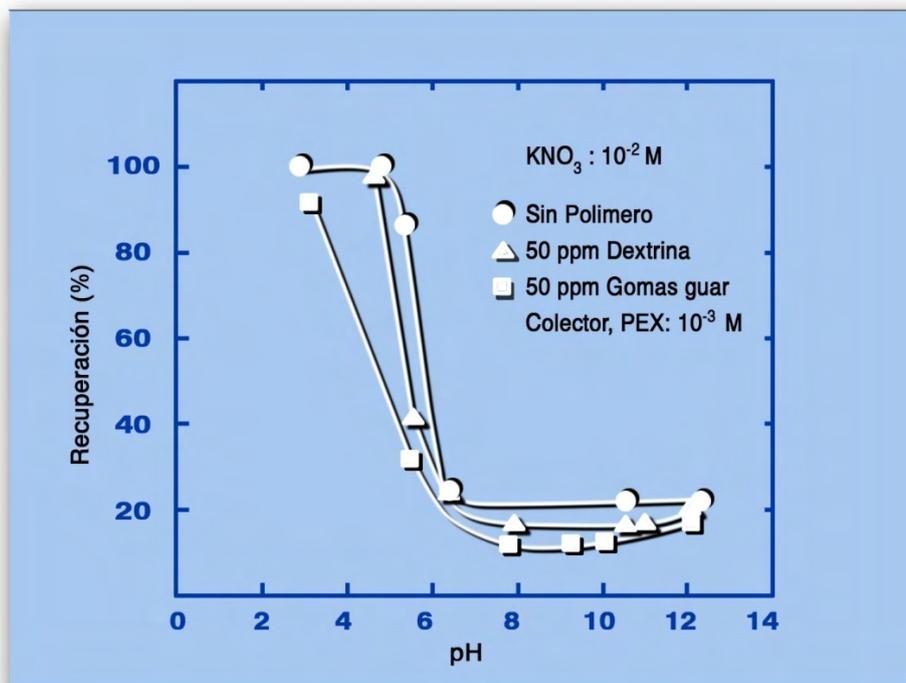


Figura 3-3: Efecto del pH en la flotación de pirita con y sin el agregado de dextrina y de goma guar, según Rath



Ensayos de flotación sobre la pirita sin el agregado de los polisacáridos y con 50ppm de dextrina y de goma guar muestran que la flotabilidad decrece rápidamente al superar el pH 6 lo que ocurriría sobre todo por el efecto de competencia de los iones  $\text{OH}^-$ . Fuera del efecto propio del pH, los dos reactivos tienen una acción depresora sobre la pirita, siendo la goma guar la más efectiva. Estos resultados se observan en la figura 3-3 y son concordantes con los de las mediciones de adsorción de los depresores.

En resumen, se puede señalar que la máxima adsorción tanto de la dextrina como de la goma guar sobre la pirita se produce en un rango de pH de entre 7,5 y 11; siendo la interacción de la goma guar algo mayor. Determinaciones electrocinéticas evidencian que los valores de movilidad de las partículas de pirita disminuyen en forma proporcional a la adsorción de los polisacáridos.

En cuanto al mecanismo de interacción, se postula que intervienen los hidróxidos férricos a nivel superficial y la reacción es mayor en un pH de entre 5,5 y 8,5. Se puede observar que hay cierta coincidencia entre la información que brindan las determinaciones de densidad de adsorción, de co-precipitación y los ensayos de flotación donde se evaluó la depresión de la pirita en presencia de los polisacáridos. Las determinaciones por espectroscopía XPS y FTIR dan evidencias que confirman la idea de que existe una interacción química entre compuestos de tipo hidróxido de hierro en la superficie de la pirita y los grupos hidroxilos de los polímeros.

#### **3.6.4 Relación entre el pH, el potencial de oxido-reducción y la flotabilidad**

Peres [114], ha dado a conocer estudios donde se relaciona el pH y el potencial de oxido-reducción con la flotabilidad de sulfuros tales como la pirita, la pirrotita y la arsenopirita cuando se emplean colectores sulfidrílicos. En la figura 3-4, se muestra el efecto del pH en la recuperación de los tres sulfuros y en la figura 3-5 su vinculación con el potencial de oxido-reducción.

En la figura 3-4 se observa una máxima flotabilidad a pH neutro, la pirita presenta un entorno más amplio para su flotación que comprende valores de pH de 3 a 9.

En cuanto a las condiciones de oxido-reducción, se verifica una situación de estabilidad que decae cuando el medio presenta condiciones extremas de oxidación o de reducción. La pirita flota bien entre los 0 y 200mV.

En general los tres sulfuros exhiben un comportamiento bastante parecido a la flotación. En el caso particular de la pirita, a pH mayor que 7, un potencial anódico crea condiciones de no-flotabilidad, mientras que la pirrotita y la arsenopirita mantienen su nivel de flotación. En medio ácido la pirita flota bastante bien, inclusive a un pH cercano a 3, en tanto que la pirrotita y la arsenopirita se vuelven hidrofílicas.

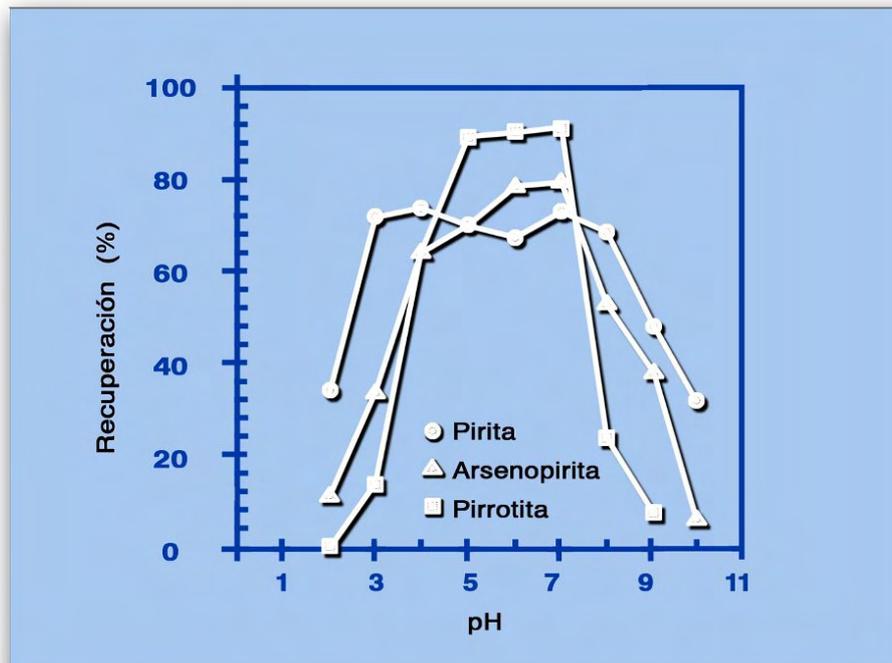


Figura 3.4: Recuperación de pirita, arsenopirita y pirrotira en función del pH, según Peres

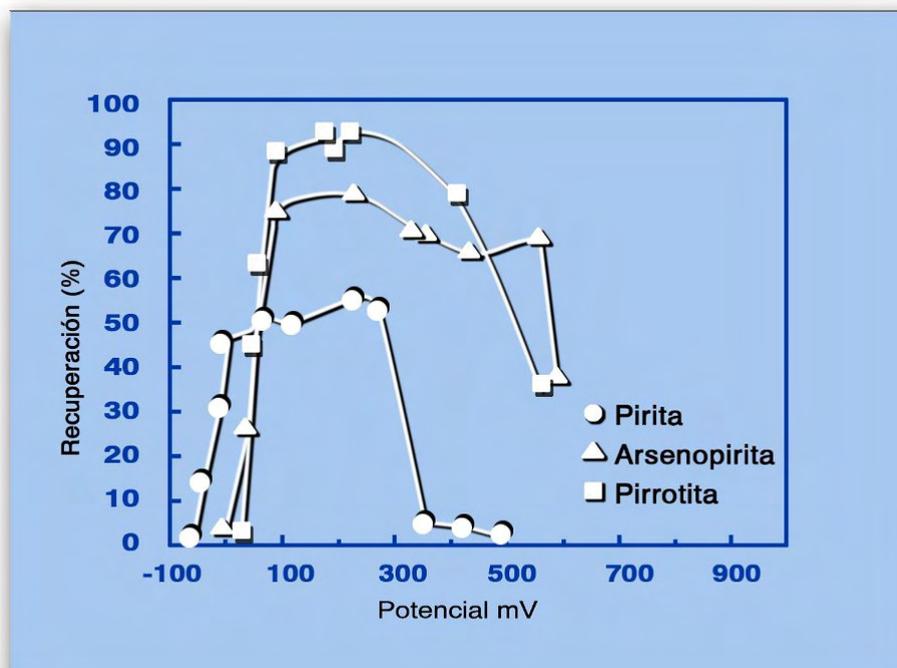


Figura 3.5: Flotación de pirita, arsenopirita y pirrotina en función del potencial de oxido-reducción, según Peres



### 3.6.5 Separación de pirita y calcopirita con el depresor orgánico CPT

En varios trabajos [80, 101, 112, 113] se ha revisado la utilización de diferentes reactivos orgánicos para la depresión de minerales con flotabilidad natural y que se presentan como componentes de la ganga, como por ejemplo: talco, grafito, carbón, azufre, arcillas, materia carbonosa, sulfuros, etc. Pero la función específica de los depresores orgánicos en la flotación de menas de sulfuros es la de lograr una separación diferencial [108, 121].

En el Department of Mineral Engineering de Chagsha-China, se desarrolló un nuevo agente que fue denominado como Depresor CTP. El reactivo posee una estructura molecular con radicales especiales y una masa molecular que le confieren propiedades depresoras sobre algunos sulfuros [82]. Se trata de un reactivo soluble en agua con una estructura de anillos de benceno con numerosos grupos polares. El peso molecular es de 500 a 1.000 y los grupos con posibilidad de interactuar con los minerales son los grupos carboxilos ( $-\text{COOH}$ ) y amino ( $-\text{NH}_2$ ).

En ensayos estándares de flotación se observó que el reactivo CTP tiene efecto depresor tanto sobre la pirita como sobre la calcopirita en un rango de pH de 2 a 6. Mientras que en condiciones alcalinas, la calcopirita no muestra un deterioro en su flotabilidad pero la pirita si es afectada. Esta situación llevó a proponer el uso de este reactivo orgánico para la separación diferencial en un medio alcalino. Estos resultados se muestran en la figura 3-6.

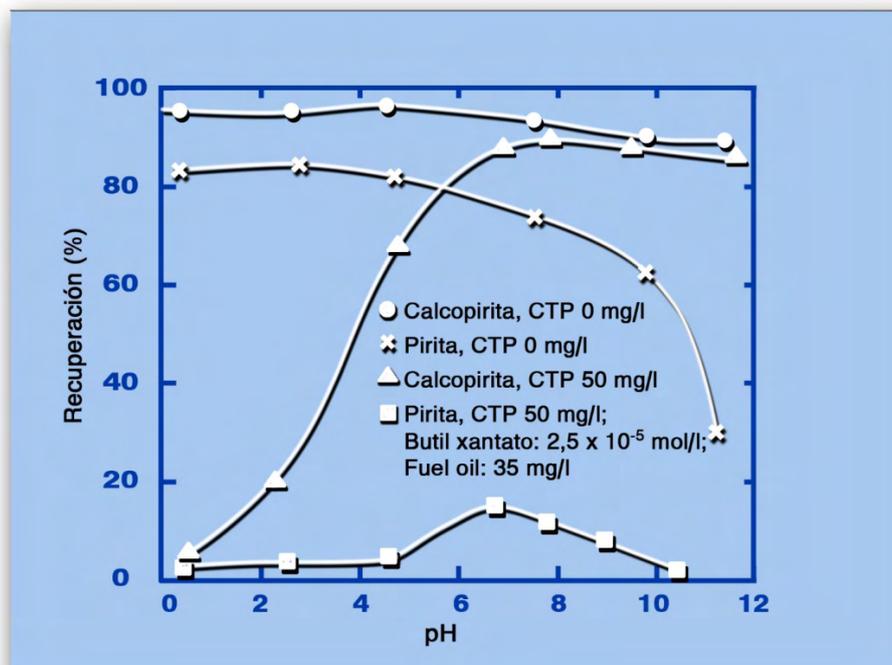


Figura 3-6: Efecto depresor del reactivo orgánico CTP sobre la pirita y calcopirita a diferentes pH, según Jianhua



En cuanto al mecanismo de interacción del CTP sobre los sulfuros, también Jianhua y sus coautores postulan que toma lugar un mecanismo de interacción química. En el caso específico de la pirita ocurre en forma de anión con los hidróxidos, tanto ferroso como férrico sobre la superficie. El mecanismo sería una interacción química. Dado que se ha observado una baja tendencia a formar reacciones superficiales sobre la calcopirita, esta sería la causa de la adsorción selectiva del reactivo en estos sulfuros.

Otros trabajos ofrecen resultados del efecto depresor de la dextrina sobre la pirita. Valdivieso [153], sugiere que la dextrina puede substituir a los depresores inorgánicos en la eliminación de la pirita.

Nuevos estudios [42, 43] concluyen en que la actividad depresora de los agentes orgánicos sobre los sulfuros no está relacionada solamente con la hidrofobicidad o con la afinidad por el agua, sino que además hay que tener en cuenta las propiedades electroquímicas.

Lo dicho anteriormente llevó a Chen [42], a investigar el efecto de varios depresores orgánicos con diferente estructura molecular y grupos funcionales. Los minerales estudiados fueron la pirita y la marmatita. Los resultados de este trabajo se resumen en la tabla 3-4, conjuntamente con los índices hidrofóbicos/hidrofílicos (i) correspondientes.

**Tabla 3-4: Efecto depresor de varios agentes orgánicos sobre marmatita, jamesonita y pirita e índices (i) de hidrofóbico/hidrofílico de los reactivos**

Depresor orgánico	Grupo funcional	Índice, i Hidrofóbico/ hidrofílico	Efecto depresor		
			Marmatita	Jamesonita	Pirita
Glicerina	-OH	4,0	0	0	0
Ácido Oxálico	-COOH	4,1	0	0	0
Melocol	-NH <sub>2</sub>	3,6	0	0	0
Ácido Láctico	-COOH	4,1	0	0	0
Ácido Nitrilotriacético	-COOH	4,0	0	0	0
Ácido Tioglicólico	-SH	2,6	3	0	2
Congo Rojo	-NH <sub>2</sub>	2,7	3	1	0
4-amino-Hidroxibenceno	-NH <sub>2</sub>	3,2	2	3	0
4-Aminobenceno-ácido sulfónico	-NH <sub>2</sub>	3,8	0	0	3
Ácido Pirogálico	-OH	3,8	1	3	3

**Nota:** 0: sin efecto depresor; 1: Efecto suave; 2: Efecto intermedio; 3: Efecto depresor pronunciado.

En la tabla 3-4 se observa que los reactivos que poseen solamente grupos hidroxílicos, carboxílicos o aminos en su estructura molecular no son efectivos como depresores de



los tres minerales investigados. Esto se verifica con los reactivos glicerina, ácido oxálico y melocol. La combinación de los grupos funcionales anteriormente mencionados tampoco mejora notoriamente las propiedades depresoras de los reactivos. Lo que se verifica con el ácido láctico y el ácido nitrilo-triacético.

El ácido tioglicólico que contiene grupos sulfhidrilos ( $-SH$ ) sí tiene propiedades depresoras destacadas. La presencia de anillos bencénicos en la molécula mejora notablemente la capacidad depresora de los reactivos orgánicos, es el caso del: Congo rojo, 4-aminohidroxibenceno y el ácido pirogálico. En la tabla 3-4 también se incluye el índice de hidrofobicidad,  $i$ , propuesto por Wang [156]. Los reactivos que tienen un índice menor que 3, son los que podrían usarse como depresores. Por otro lado, los reactivos con índices superiores a 3 no muestran actividad como depresores. Pero en términos generales el índice  $i$ , no parece ser un buen indicador del poder depresor de un reactivo.

### **3.6.6 Otras referencias de depresores orgánicos para separar sulfuros**

En el año 1989 Bulatovic [17] presentó un proceso para mejorar la selectividad de la flotación de polisulfuros. El proceso se basa en la depresión selectiva de la pirita con un nuevo reactivo. La base del agente es un almidón de tipo catiónico. Se prepara como es usual mediante el calentamiento a una temperatura inferior a la de ebullición en un medio cáustico, pH 12 a 14. El almidón cáustico es luego tratado con disulfuro de carbono y dietilentriamina. Este tratamiento vuelve al almidón una pasta espesa.

La pasta es entonces tratada con ácido poliacrílico de bajo peso molecular. El peso molecular del reactivo queda entre 3.000 y 4.000g/g-mol. Un tratamiento posterior con lignin sulfonato de sodio permite eliminar los azúcares del reactivo. La mezcla química final tiene una estructura compleja de polímeros que evidencia un efecto depresor sobre la pirita, pirrotita y marcasita. El producto no tendría ningún efecto sobre los sulfuros valiosos. Los autores denominan a este agente como PK. Bulatovic [17] resume algunos resultados para demostrar la eficiencia del reactivo sobre varios minerales, sobre todo sulfuros de cobre y níquel. En este caso el depresor es efectivo para disminuir el contenido de sulfuros que están presentes como minerales de ganga, sobre todo pirita y pirrotita. No se informa si el agente orgánico tiene efecto depresor sobre la molibdenita.

También en el año 1989 Bulatovic [19], presentó una patente con otro reactivo orgánico depresor aplicable a minerales de sulfuros complejos de plomo y cinc. El reactivo es una solución preparada mediante una mezcla de quebracho y dextrina o quebracho y goma guar. Primeramente se mezcla el quebracho modificado con lignin sulfonato. Luego se agrega alguno de los siguientes reactivos inorgánicos, cianuro, sulfato de cinc o sulfuro de sodio. El producto resultante es un agente que puede usarse en forma conjunta con otros reactivos de flotación. Se supone que cuando se mezclan los extractos de quebracho con la dextrina, los grupos oxidrilos de los grupos fenólicos de las moléculas del quebracho reaccionan con la dextrina. En una segunda reacción con lignin sulfonato de sodio o de calcio, resulta en un compuesto soluble que



contiene dextrina o goma guar, quebracho modificado y ligno sulfonato. Este compuesto polimérico se denomina LS. Las proporciones son; 42% de extracto de quebracho, 16% de ligno sulfonato de calcio y 42% de cianuro de sodio.

El compuesto LS es parcialmente monomerizado mediante el agregado de cianuro de sodio o de calcio o con un sulfito. Según el tipo de mineral, el consumo varía de 50 a 350 g/t. El reactivo depresor tiene aplicación en la flotación de minerales complejos de sulfuros de Cu-Zn, sulfuros de Pb-Zn y sulfuros de Cu-Ni. El reactivo LS se presenta como un agente selectivo para los sulfuros de cinc en la flotación diferencial, reemplazando la mezcla  $ZnSO_4$ -NaCN. También se remarca que el depresor LS es efectivo como depresor de la pirita.

Rajic en el año 2007 [123], anotó una patente con un nuevo agente depresor que es producto de una mezcla de reactivos. El compuesto se diseñó para reemplazar al cianuro de sodio de la separación de sulfuros complejos y se reporta un consumo de 20 a 300g/t. Tal depresor es preparado por la mezcla de una sal de mercaptobenzotiazol y metasilicato de sodio en una proporción de 50% para el primero y 10% para el segundo, un 5 % de aminas y 5 a 20% de ditiofosfato. El reactivo está formulado para ser aplicado en la flotación de sulfuros de cobre, plomo y cinc en sustitución de depresores inorgánicos, especialmente cuando es necesaria la depresión selectiva de la pirita y presenta adicionalmente una acción colectora de los sulfuros valiosos.

### **3.6.7 Reactivos orgánicos depresores de la molibdenita**

Buza y coautores, [31] poseen una patente sobre un proceso para el tratamiento del concentrado global de cobre-molibdeno utilizando lignin sulfonato como depresor. Luego del agregado del reactivo orgánico, se separan en la espuma los sulfuros de cobre y de hierro y los minerales insolubles; dejando un concentrado purificado de molibdenita. En la fundamentación del proceso se hace referencia de que la mayor parte de los procesos de separación contemplan la depresión de los sulfuros de cobre y de la pirita con algún reactivo inorgánico. Se indica que también existen métodos donde se deprime a la molibdenita, estos incluyen el uso de dextrina soluble y otros agentes orgánicos. Otras opciones de reactivos depresores de la molibdenita son; almidón, colas, dextrosa, gelatina, caseína, etc. En general, son sustancias orgánicas que actúan por recubrimiento de las partículas hidrofóbicas de la molibdenita. Estos reactivos además, inhiben la flotación de silicatos con flotabilidad nativa, mica, talco, etc. que quedan como impurezas en el producto donde se concentra el sulfuro de Mo.

Unas de las técnicas para separar a los materiales de la ganga que tienen algún grado de flotabilidad nativa y que quedan con la molibdenita es mediante el tratamiento en horno a temperatura relativamente baja, o el secado mediante el proceso espray, que tiene como objetivo modificar las propiedades superficiales de los minerales de la ganga.



El proceso patentado se inicia a partir del concentrado global y ajustando el pH a un valor alcalino de alrededor de 10, preferentemente con cal. Luego se incorpora el lignin sulfonato, mayormente de amonio o metálico, con un peso molecular de 1.000 a 20.000g/g-mol, con un consumo de 250 a 2.000g/t. El tiempo de contacto del depresor orgánico debe ser grande, del orden de los 30 minutos. A esta pulpa acondicionada se le agregan reactivos para la flotación de los sulfuros de cobre y de hierro. Estos últimos agentes son xantatos y espumantes sintéticos. La pulpa se pasa a espumación donde se separa un concentrado con los sulfuros de cobre y de hierro y parte de los insolubles, quedando en las colas la molibdenita.

Entre los ejemplos que se mencionan como aplicaciones se puede resumir el siguiente. Un concentrado global de Cu-Mo es acondicionado con cal para ajustar el pH en 11. Luego se agrega 1500g/t de ligno sulfonato con un peso molecular de 2.000 a 15.000g/g-mol con un tiempo de contacto de 30 minutos. En seguida se acondiciona el colector de los sulfuros de cobre y de hierro y un espumante. Se flotan los sulfuros de cobre y de hierro y los minerales talcosos que acompañan al concentrado global, quedando en las colas la mayor parte del molibdeno. Para que la separación sea efectiva se deben hacer varias operaciones de flotación, refluotación y repasos de productos intermedios. En el desarrollo de la patente no se dan detalles que permitan reproducir el proceso ni información de cómo purificar al concentrado de Mo, que queda en las colas, para llegar a un producto comercial.

Ray en 1992 [127], anotó una patente de un proceso para la separación diferencial de los sulfuros de cobre y de molibdeno con el uso de un depresor que es una mezcla de bisulfito y almidón cáustico. En el proceso patentado, se describe que el método de uso generalizado es la depresión de los sulfuros de cobre y de hierro y la flotación de la molibdenita con un aceite neutro y un espumante. En las etapas finales del proceso se recurre a otros depresores, todos inorgánicos, tales como agentes oxidantes, (hipoclorito o permanganato), también ferrocianuro, cianuro o el complejo cinc-cianuro. En algunos casos y en las operaciones finales se sugiere un tratamiento con vapor para eliminar reactivos. En el proceso de Ray, el concentrado global se acondiciona con el ion bisulfito y almidón cáustico, lo que produce una pulpa con un pH de 5,2 a 6,2. Luego se agrega el colector, una mezcla de ditiofosfatos. Como condición se menciona que el mineral no debe tener minerales secundarios de cobre.

En la pulpa acondicionada con la mezcla depresora se crean condiciones para la depresión de la molibdenita. El agregado de una mezcla de colectores poco enérgicos permite flotar a los sulfuros de cobre, dejando a la molibdenita en las colas. Las colas de esta separación se acondicionan con un colector para la molibdenita, kerosene, aceite de pino y un aceite pesado. Después de la flotación de la molibdenita en varias etapas, se combinan las espumas en un solo producto. La mezcla de las espumas que contiene a la molibdenita es tratada con diferentes depresores inorgánicos para eliminar el contenido residual de sulfuros de cobre y de hierro. Estos reactivos son, cianuro de cinc, oxidantes o ferrocianuro.



No se informa de la necesidad de remover a la mezcla depresora antes de intentar reflotar a la molibdenita ni de los consumos de depresores secundarios para llegar a un producto comercial. En un ejemplo se informa una recuperación del 76% del molibdeno en su concentrado y del 73% del cobre en el concentrado separado en la etapa inicial. Tampoco hay referencias a los mecanismos de interacción de la mezcla depresora y su posible efecto sobre minerales con flotabilidad nativa que pueden estar presentes, tales como ganga talcosa o arcillosa.

Brown en el año 1937 [13], inscribió la patente U. S. 2.095.967. En ella presenta un proceso que comprende el tratamiento del concentrado global Cu-Mo para la separación de los sulfuros mediante la depresión selectiva de la molibdenita con un depresor de origen orgánico. Brown [13], señala que pequeñas cantidades de algún reactivo con la base de un colorante, actúan en forma temporal como depresor de la molibdenita. Este depresor no afecta a la flotabilidad de los sulfuros de cobre que pueden espumarse con los reactivos usuales. Luego de flotar a los sulfuros de cobre queda en las colas la mayor parte del molibdeno.

Se probaron distintas sustancias orgánicas conocidos como colorantes y se encontró que la mayoría tiene algún grado de depresión sobre la molibdenita. Estos agentes son: Eosina azul (un derivado de la pirona), Eosina amarilla (un derivado de la pirona), Congo rojo (compuesto colorante con una estructura -N=N-), Ácido pícrico (un colorante nitrogenado), Ácido de Fuchsin (un derivado de trifenil metano), Metil eosina (un derivado de la pirona), Anilina azul (un derivado del trifenil metano), Indulina azul (un derivado de la azina), Erie negro (compuesto colorante con una estructura -N=N-), Wool verde S (un derivado del trifenil metano), Ácido verde (un derivado del trifenil metano), Ácido naranja (un derivado del trifenil metano), y varios más. En general estos colorantes pueden actuar en un rango amplio de pH, pero es recomendable que en cada caso, se defina un entorno donde sea más efectiva su acción depresora sobre la molibdenita. Generalmente es preferible el pH alcalino. También el consumo del depresor depende del agente orgánico utilizado.

En la patente se mencionan varios ejemplos de aplicación. Un mineral de Arizona Molybdenum Corporation fue tratado con 100g/t de anilina azul (un colorante azul obtenido con anilina y amino-azo-benceno). Luego se flotaron los sulfuros de cobre con los colectores y espumantes específicos. Las colas de esta operación se dejaron en reposo para atenuar el efecto del colorante y finalmente se flotaron con un aceite y espumante. El concentrado de molibdeno fue tratado con cianuro y otros depresores para eliminar por flotaciones de limpieza la presencia residual de sulfuros de cobre y de hierro. Las recuperaciones finales son del orden del 72% del cobre y del 79% del Mo en sus respectivos concentrados.

La patente contiene una importante nómina de minerales donde se probó el nuevo proceso. Pero se debe señalar que los concentrados de molibdeno tienen un contenido por debajo de la ley comercial, entre 4 y 66% de  $\text{MoS}_2$ , con recuperaciones que varían del 50 al 90%. Para llevar estos concentrados a leyes superiores al 90% hay que hacer varios retratamientos y usar cantidades adicionales de depresores específicos de cobre, como los derivados del cianuro o el NaSH. No se dan precisiones respecto de la



eliminación de los agentes depresores de la molibdenita para su refluotación ni de los pasos a seguir para obtener un producto comercial. Los concentrados de Mo están acompañados de contenidos residuales de sulfuros de cobre y de hierro que requieren de depuración y el agregado de agentes depresores inorgánicos.

En el año 2008 se inscribió una patente por parte de Kuhn [87], que presenta un proceso de separación de los sulfuros de cobre y molibdeno mediante la depresión de la molibdenita. También en este caso se flotan los sulfuros de cobre y la pirita con colectores sulfidrílicos y un espumante, quedando en las colas el sulfuro de molibdeno y algunos silicatos que acompañan al concentrado global. El agente orgánico depresor de la molibdenita es un polisacárido, tal como la caboxil metil celulosa de sodio. El consumo del depresor orgánico es de 450g/t. Para la reactivación de la molibdenita se propone un tratamiento térmico de la pulpa a una temperatura comprendida en 65 y 95°C y en un autoclave. Este tratamiento debería degradar y desprender las moléculas del polisacárido adsorbida sobre los minerales hidrofóbicos. El tiempo de tratamiento térmico de la pulpa es de una hora. Luego del proceso de desprendimiento y degradación del depresor orgánico, se requiere de reactivos específicos para extraer por flotación a la molibdenita, estos son un aceite como fuel oil y un espumante.

Después de varias limpiezas del concentrado de molibdeno todavía quedan como impurezas silicatos de la ganga que pueden tener flotabilidad nativa. En este caso el concentrado se trata en un horno a una temperatura de 250°C por 30 minutos. El tratamiento térmico debería oxidar tanto a la molibdenita como a algún otro sulfuro remanente y a restos del depresor orgánico CMC. Luego de la tostación, la pulpa se trata para la flotación de los silicatos. El proceso en general contempla varias etapas, incluidos dos tratamientos térmicos, uno de ellos con secado previo. No parece ofrecer ventajas para una aplicación industrial.

En la patente inscrita en el año 1967 por Martínez [102], se presenta un proceso para la flotación diferencial de Cu y Mo a partir del concentrado global. En cuanto al uso de agentes orgánicos para esta operación se menciona el uso del almidón. En resumen, el proceso contempla la depresión de la molibdenita con una forma soluble de los almidones, la dextrina, y la flotación de los sulfuros de cobre con xantato. Las colas de esta separación son tostadas a una temperatura de alrededor de 250°C para eliminar a la dextrina y producir una ligera oxidación de los sulfuros residuales de cobre y de hierro. El producto de la tostación se flota nuevamente con fuel oil y un espumante para separar un concentrado de Mo depurado. La patente brinda detalles del tratamiento térmico pero poca información respecto de la acción de los depresores orgánicos sobre la molibdenita y la forma de interacción.

Como casos de aplicación en plantas de cobre porfídico de depresores orgánicos para el tratamiento del concentrado global Cu-Mo, se puede mencionar a la planta de Silver Bell, Asarco en los Estados Unidos [154]. El concentrado es espesado hasta un 60% de sólidos y luego repulpado con agua fresca a 20% de sólidos. Luego es acondicionado con 1.000g/t de dextrina y cal y con reactivos para la flotación de los sulfuros de cobre, xantato y espumante. Se procede a la flotación de los sulfuros, quedando en las colas la mayor parte de la molibdenita. El proceso se repite y luego se reúnen ambas colas y



son filtradas, tostadas, repulpadas y acondicionadas con cal, fuel oil y espumante. De esta segunda espumación se separa un concentrado rougher de molibdenita. El concentrado se limpia en dos etapas, se remuele, se repasa cinco veces más y luego se lixivia con cianuro para obtener un concentrado con 52% de Mo y 0,5% de Cu. En las etapas de limpieza se recurre al cianuro para la depresión de los sulfuros de Cu que acompañan a la molibdenita. El reciclado de los productos intermedios tiene cierta complejidad en el circuito, se procura no diluir al concentrado de molibdenita ni retornar partículas que dificulten la posterior separación.

Otra planta que tiene un proceso similar es la de Utah Div., de la empresa Kennecott Copper Cor [154]. El concentrado global es espesado y se repulpa con agua fresca. Se acondiciona con 500g/t de dextrina, xantato y un espumante. Se pasa a la flotación donde se recupera en la espuma a los sulfuros de Cu y Fe, quedando en las colas la molibdenita. Las colas son espesadas, filtradas y tostadas. Luego se procede a la flotación de los silicatos que tienen cierta flotabilidad nativa. Posteriormente se acondiciona con fuel oil y un espumante y se separa una espuma rougher de molibdeno. La espuma se repasa tres veces con la asistencia de los reactivos depresores de Nokes para reducir el contenido de cobre en el concentrado. Finalmente se llega a un producto con 54% de Mo y el 1% de Cu. En el circuito existe otra etapa de tostación y una segunda flotación de los silicatos insolubles.



## **CAPITULO 4**

### **Materiales y procedimientos**



## **4.1 Introducción**

La estrategia experimental consistió básicamente en realizar ensayos de flotación estándar a escala de banco. En estas pruebas se utilizaron porciones de muestras de entre 250 y 1.000 gramos. Se utilizó una celda de laboratorio normalizada e instrumental auxiliar para mediciones y control de las variables más importantes. Algunas investigaciones especiales se hicieron a través de microflotaciones en tubo de Hallimond.

Para las microflotaciones se emplearon muestras monominerales seleccionadas de cristales masivos y luego depuradas sin alterar sus propiedades superficiales. La mayor parte de los ensayos fueron sobre muestras naturales extraídas de yacimientos en explotación y representativas de diferentes sectores de la mineralización. También se trabajó con muestras de concentrado global tomadas en las plantas de flotación de los yacimientos muestreados. Estas últimas fueron utilizadas en los estudios del método de separación Cu-Mo mediante el uso del tanino.

Las muestras y los productos de los ensayos fueron caracterizados mediante métodos volumétricos e instrumentales de análisis químico y por observación microscópica, difracción de rayos X y microscopía electrónica para las determinaciones mineralógicas.

## **4.2. Muestras**

Se manejaron diferentes muestras de mineral de cobre y molibdeno diseminado de los yacimientos “Bajo de la Alumbraera” y “El Pachón”, de Argentina y de dos de los proyectos mineros más importantes de Chile. En este último caso la empresa CODELCO facilitó las muestras e información adicional pero puso como condición no identificar a las minas. También se hicieron ensayos con una muestra de mineral diseminado de cobre y molibdeno del Perú.

### **4.2.1 Muestras de Minera Alumbraera**

Minera Alumbraera facilitó diferentes muestras, estas son:

- Muestra de cristales masivos de pirita seleccionados a mano.
- Concentrado global Cu-Mo extraído de la planta en octubre de 2009, enero del 2010 y junio del 2010.
- Muestra representativa de la mineralización de la zona de sulfuros primarios.
- Muestras de las zonas: andesítica, andesítica con yeso, de baja alteración y de mineralización secundaria.



La **muestra de pirita** fue extraída por profesionales del Departamento Exploración de Minera Alumbraera, corresponde a un sector de la mineralización donde este sulfuro aparece en forma de individuos masivos y prácticamente libres de minerales de cobre. Estos cristales fueron triturados en seco en el laboratorio y luego procesados por métodos gravitacionales para eliminar las impurezas de modo de contar con una muestra monomineral. En las operaciones de depuración se evitó introducir cambios a nivel superficial, tales como el uso de reactivos o condiciones de oxidación. Esta muestra que una vez purificada quedó con un peso de alrededor de 350 gramos, se utilizó para pruebas de flotación especiales en tubo de Hallimond para investigar el efecto depresor de los extractos de quebracho sobre la pirita.

Después de la depuración gravitacional la muestra se pasó por un separador magnético de alta intensidad en seco para eliminar materiales magnéticos como el hierro de molienda y magnetita. Y finalmente se lo sometió a una limpieza de superficie con agua acidulada (pH 3) y repetidos lavados con agua pura, decantado y filtrando. La pirita así obtenida se guardó bajo agua bi-distilada y des-ionizada para evitar la oxidación y el envejecimiento de la superficie.

Aplicando el mismo procedimiento se preparó una **muestra de calcopirita** monomineral que fue utilizada también en ensayos de de microflotación para tener datos comparativos entre ambos sulfuros frente a los depresores orgánicos y a distintas condiciones de flotación.

Las **muestras de concentrado global** fueron tomadas del espesador de la planta de flotación de Minera Alumbraera. La Empresa las envió en forma de pulpa para evitar cambios por oxidación superficial de los sulfuros. Se recibió en baldes cerrados y con un contenido de humedad del 18%.

Las muestras se conservaron con su humedad original y se evitó el contacto con el aire. Para los ensayos se extrajeron porciones mediante cuarteo en húmedo.

La **muestra compuesta de alimentación a la planta** está formada por mineralización de la zona de sulfuros primarios. Se recibió en un tambor de 200 litros, seca y con un tamaño máximo de 200mm. Es mineral es de color gris y no presenta a simple vista minerales secundarios, minerales oxidados ni ganga arcillosa.

Esta muestra se trituró en varias etapas hasta un tamaño por debajo de 1,7mm y luego por cuarteo se separaron porciones de 1kg para los ensayos metalúrgicos y se extrajo una porción representativa para la caracterización química y mineralógica.

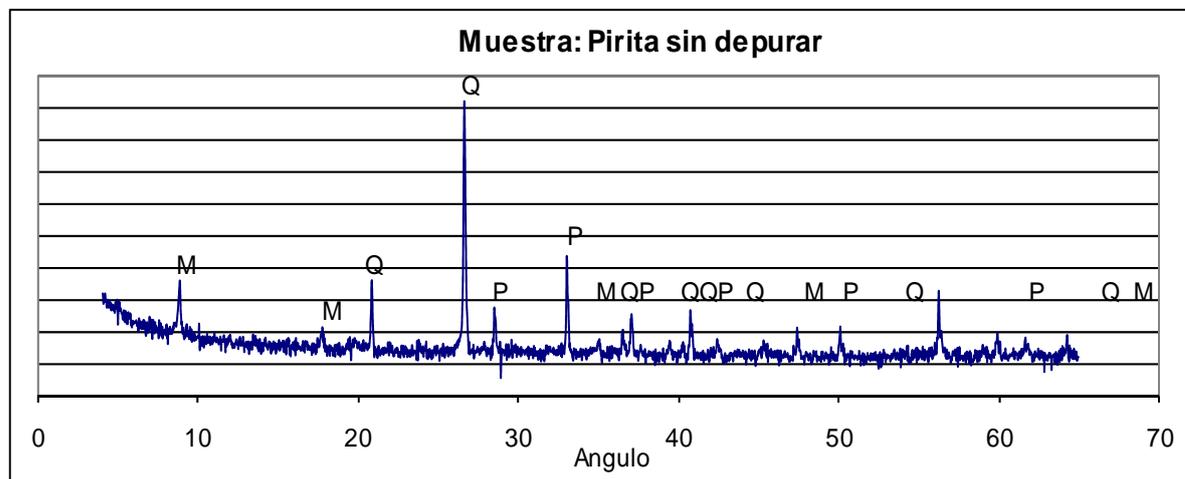
Las muestras de distintos **sectores de la mineralización, andesítica, andesítica con yeso, de baja alteración y de mineralización secundaria**; fueron enviadas por Minera Alumbraera en bolsas y con un tamaño máximo de 1,7mm. Estas muestras se recibieron sin humedad y con un peso de alrededor de 5kg cada una. En el laboratorio fueron cuarteadas en porciones de 250g para los ensayos de flotación.



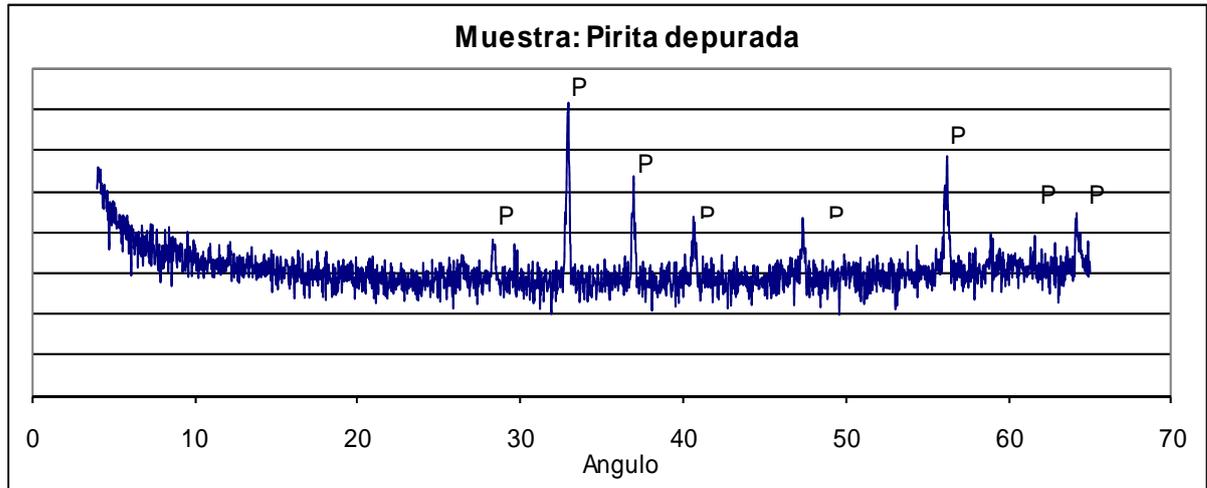
Además de estas muestras que se recibieron en los laboratorios donde se realizó la mayor parte del trabajo, algunos ensayos se ejecutaron en el laboratorio metalúrgico de Minera Alumbrera en diferentes oportunidades. En este caso para los trabajos se hicieron sobre muestras tanto de mineral como de concentrado tomados en el momento de la experimentación.

#### 4.2.1.1 Caracterización mineralógica de la muestra de pirita

Luego del proceso de depuración de la muestra monomineral de pirita se hicieron estudios mineralógicos mediante difracción de rayos X. Se analizaron dos muestras, una tomada antes de las operaciones de depuración y otra sobre la fracción depurada y destinada a las microflotaciones. Los resultados se muestran en los siguientes difractogramas.



**Figura 4-1:** Difractograma de la muestra de Pirita obtenida del yacimiento Bajo la Alumbrera mediante selección manual, donde: M = Mica, Q = Cuarzo y P = Pirita



**Figura 4-2:** Diffractograma de la muestra de Pirita depurada para los ensayos de microflotación, donde: P = Pirita

Las determinaciones por difracción de rayos X muestran que la única especie mineral que se identifica en el producto destinado a las microflotaciones es la pirita. Pueden estar presentes otros minerales, en particular sulfuros, el método aplicado individualiza minerales que se encuentren presentes en una proporción mayor al 5% en peso.

#### 4.2.1.2 Caracterización mineralógica de la muestra de sulfuros primarios de Minera Alumbra

Este mineral se utilizó en gran parte de los estudios y en los ensayos preliminares para el desarrollo de la metodología de investigación. En cuanto a sus características mineralógicas se pueden hacer las siguientes observaciones generales:

- Los minerales portadores de cobre mayoritarios en la muestra son: calcopirita y calcosina-covelina.
- Las fracciones de tamaño que tienen un mayor contenido de calcopirita son las -100 +150 y -150 + 200 mallas, con alrededor del 2%.
- El grado de liberación de la calcopirita en los tamaños inferiores a 150 mallas es de alrededor del 84%.
- El tipo de ligadura más común de la calcopirita es a calcosina-covelina, con ligadura de tipo de recubrimiento o aureola con distinto grado de alteración, aunque también se ha observado calcopirita como pequeñas inclusiones en pirita, ganga y óxidos de hierro.



- La fracción de tamaño que presenta mayor contenido de calcosina-covelina es la -200 + 325 mallas (0,46%), con un grado de liberación de alrededor del 50%.
- Las clases granulométricas estudiadas contienen más del 80% de minerales de la ganga (fundamentalmente silicatos).
- La fracción de tamaños en la que se observa mayor contenido de pirita es la -100 + 150 mallas con alrededor del 15%.
- La fracción de tamaños que tiene mayor contenido de óxidos de hierro (hematina-magnetita-limonita) es la -150 + 200 mallas.
- El grado de liberación de la pirita es de alrededor del 98% en tamaños inferiores a 100 mallas.
- La asociación más abundante de la pirita es a minerales de la ganga y a los óxidos de hierro y en menor grado a calcopirita.
- Otros minerales observados, en muy pequeña proporción, son: esfalerita, molibdenita, galena, rutilo y apatita.

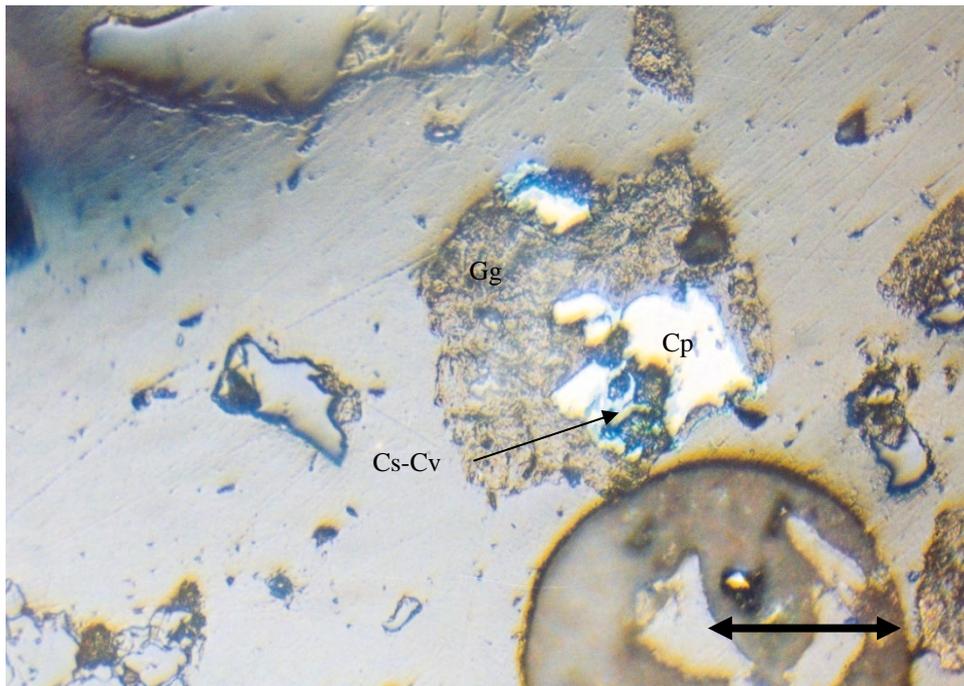
La composición mineralógica porcentual se resume en la tabla 4-1.

**Tabla 4-1: Composición mineralógica porcentual. Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbra**

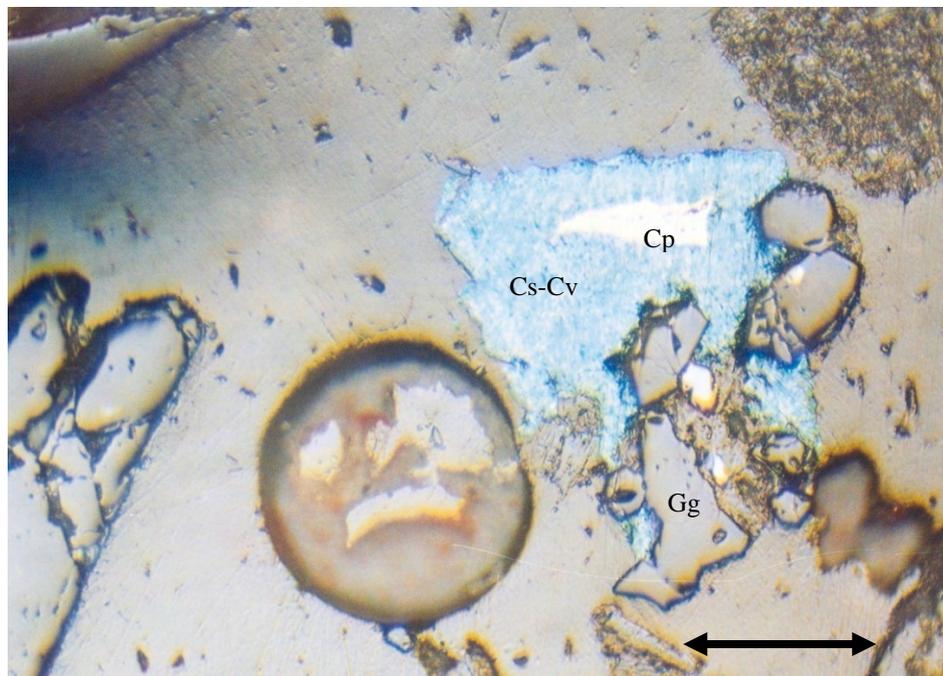
Fracción		Contenido determinado por microscopía (%)				
Mallas	Py	Cp	Sl	Cs-Cv	Ox.Fe	Ganga
+100	11,3	0,6	tr	tr	2,8	85,5
+150	15,6	2,1	tr	tr	2,7	79,5
+200	10,95	2,3	tr	tr	3,9	82,9
+325	9,81	0,9	tr	0,46	3,0	86,6

**Abreviaturas:** Py = Pirita; Cp = Calcoirita; Sl = Esfalerita; Cs-Cv = Calcosina-cebellina; Ox. Fe = Óxidos de hierro; Tr = Trazas

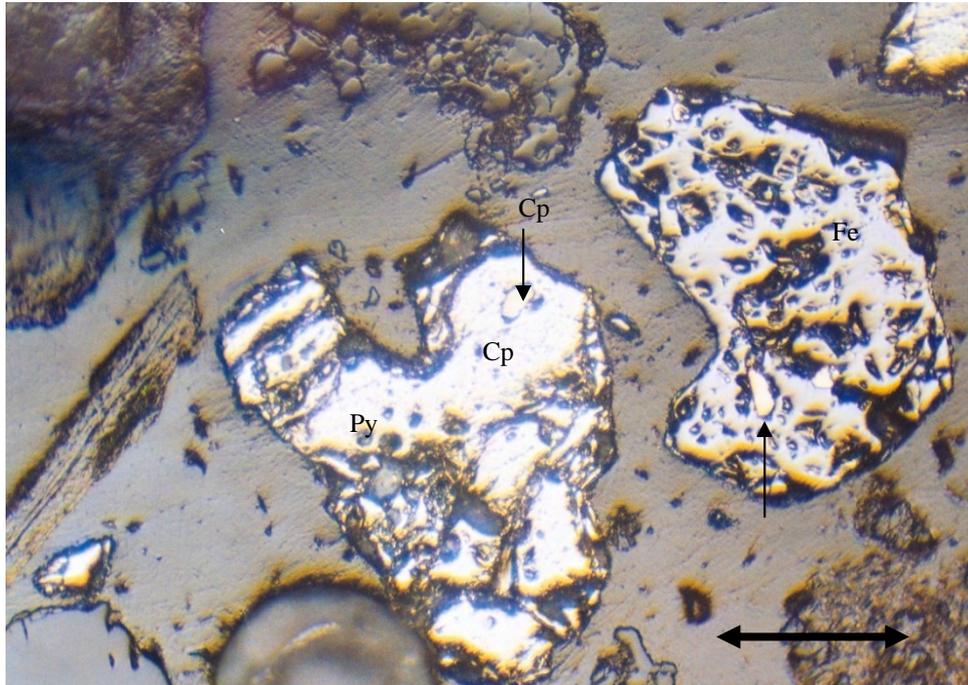
Las observaciones en el microscopio óptico, en microscopio electrónico y por difracción de rayos X se muestran en las siguientes figuras.



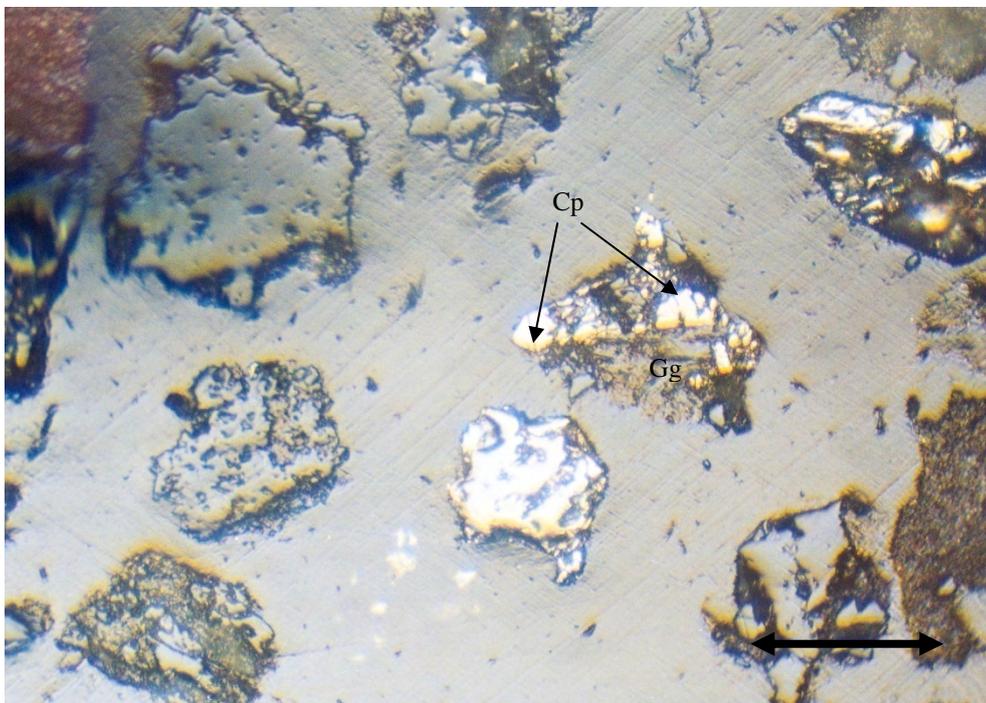
**Figura 4-3:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbrera. Microfotografía de partícula de ganga (Gg) ligada a calcopirita (Cp) y Calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



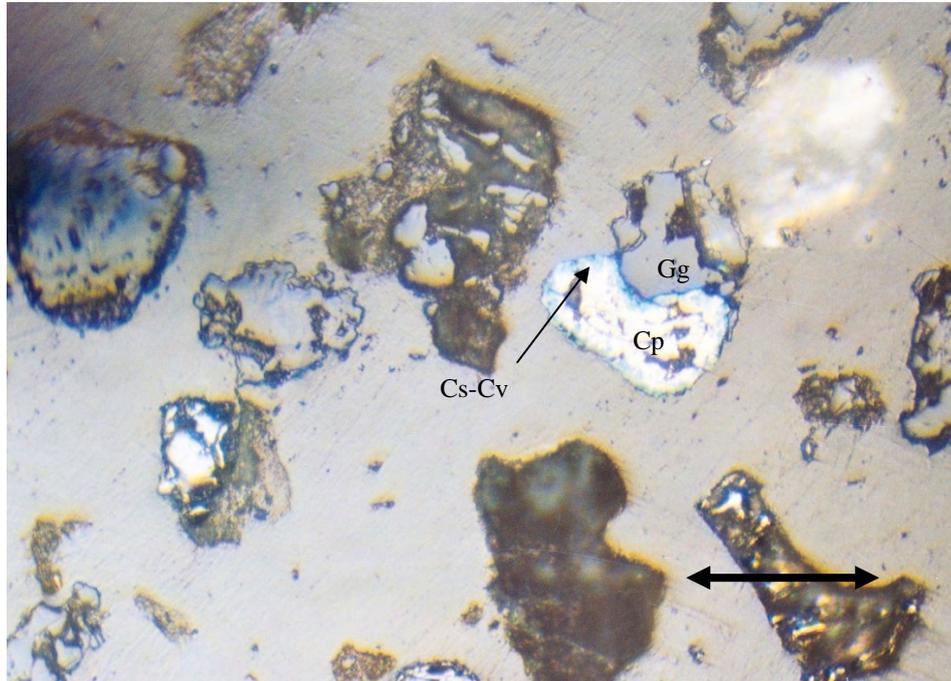
**Figura 4-4:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbrera. Microfotografía de partícula de Calcosina-covelina (Cs-Cv) ligada a calcopirita (Cp) y a ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



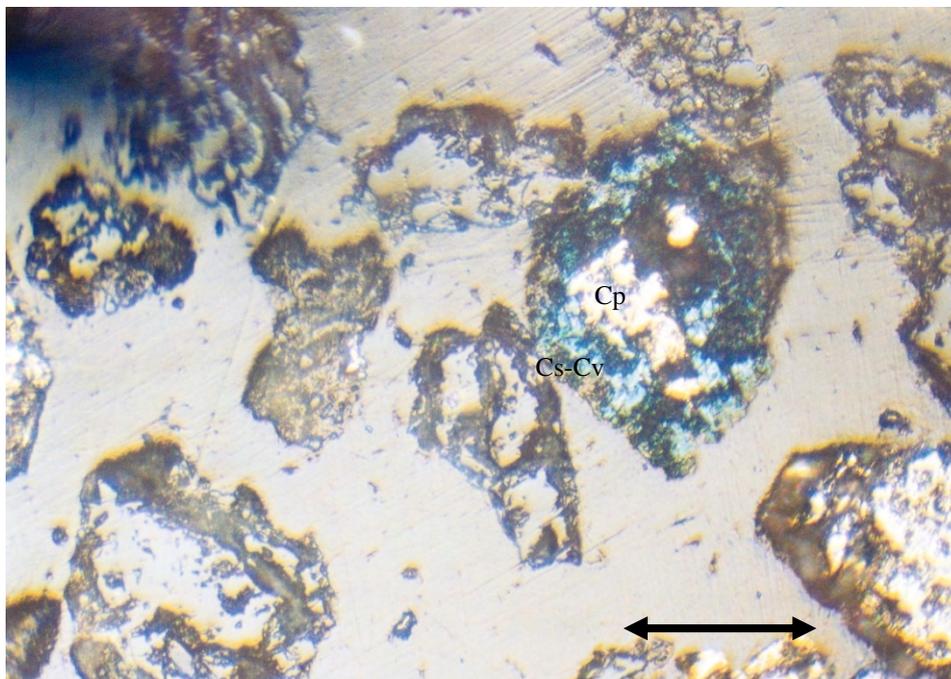
**Figura 4-5:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbrera. Microfotografía de partículas de pirita (Py) y Óxidos de hierro (Fe) con inclusiones de calcopirita (Cp). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



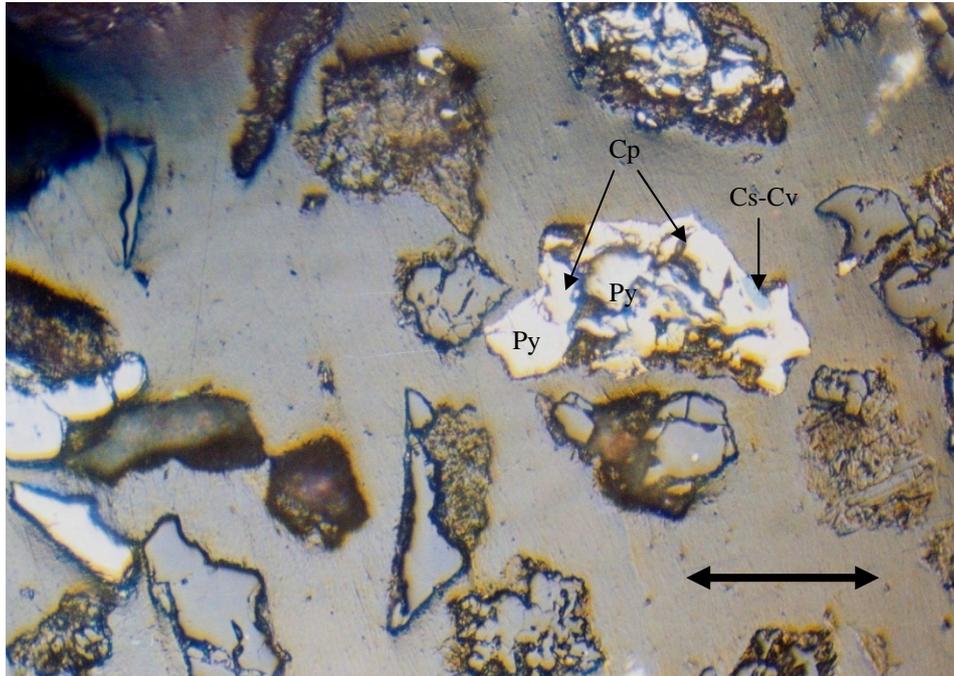
**Figura 4-6:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbrera. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-7:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) y a ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



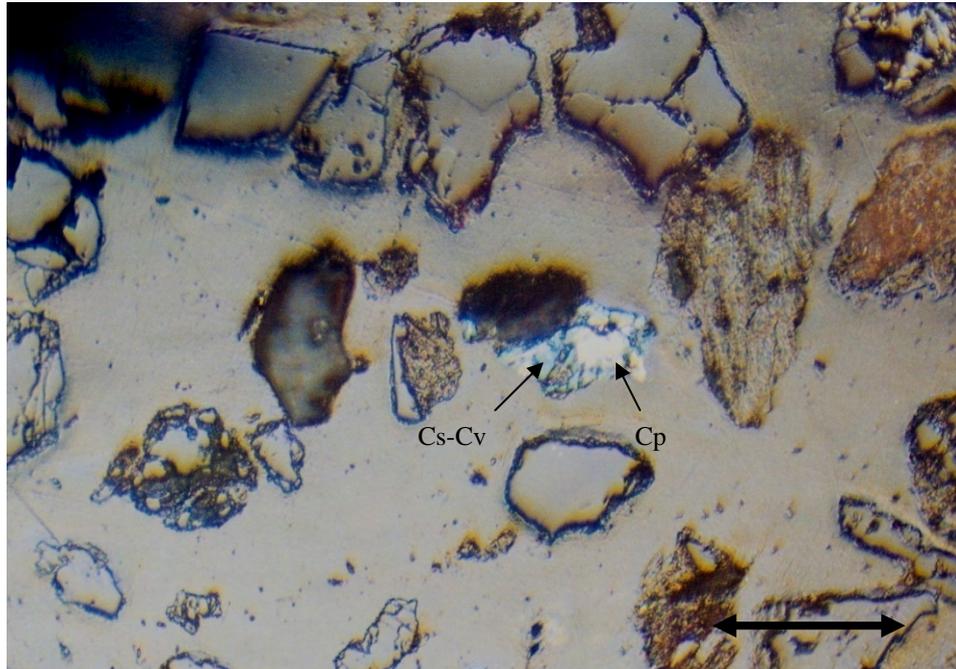
**Figura 4-8:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



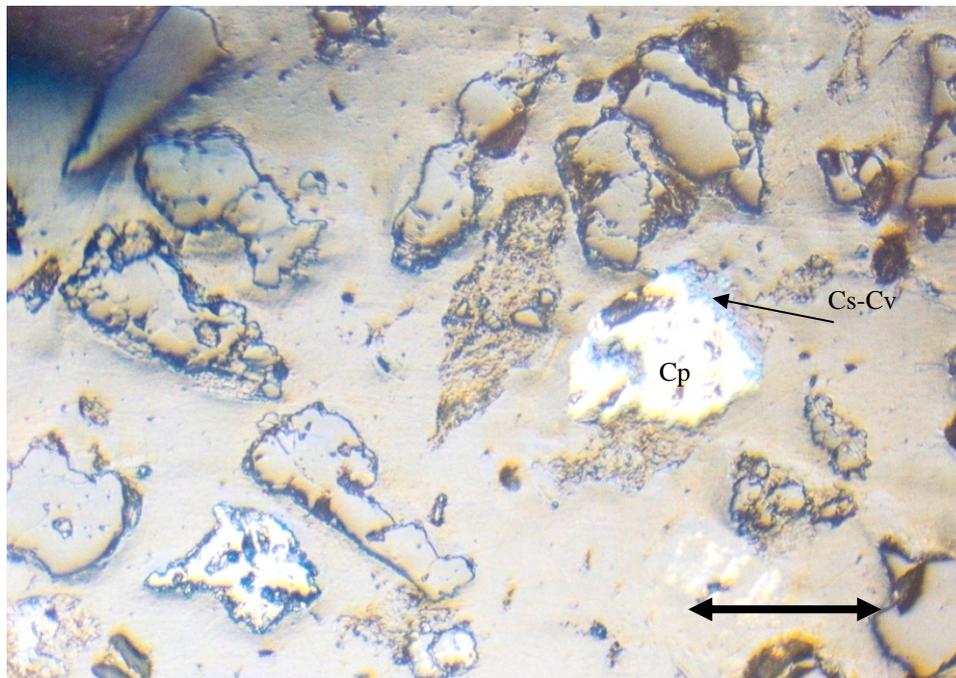
**Figura 4-9:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a pirita (Py) y a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



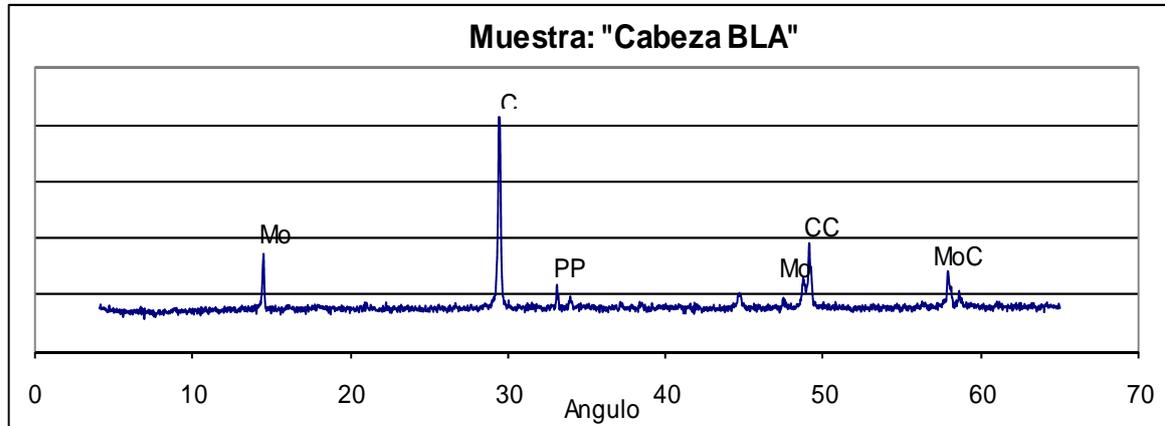
**Figura 4-10:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Microfotografía de una partícula de ganga (Gg) con una inclusión de calcopirita (Cp). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



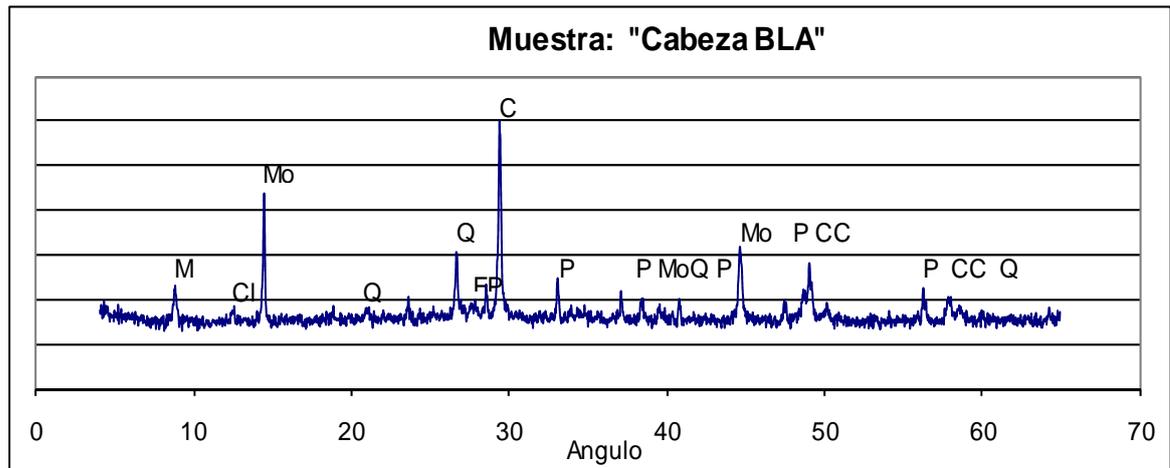
**Figura 4-11:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-12:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a calcosina-covelina (Cs-Cv) de color azul. Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-13:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Difractograma de la muestra "Cabeza BLA - Sulfuros – Porción 1", donde: Mo = Molibdenita, C = Calcopirita y P = Pirita.



**Figura 4-14:** Muestra de sulfuros primarios del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Difractograma de la muestra "Cabeza BLA – Porción 2", donde: m = Mica, Cl = Clorita, Mo = Molibdenita, Q = Cuarzo, F = Feldespato, C = Calcopirita y P = Pirita.

#### 4.2.2 Muestras del yacimiento El Pachón de Argentina

La empresa Xstrata Copper – Pachón SA Minera facilitó una muestra de aproximadamente 30kg, identificada por el Departamento Exploración de la Empresa como perteneciente a la zona de sulfuros primarios. También se realizaron ensayos con otra muestra de mineral de la mina. Esta segunda muestra corresponde al sector denominado de Baja Alteración y es de aproximadamente 10kg. Ambas muestras son similares en cuanto a sus características mineralógicas y aspecto físico. Difieren sobre



todo en el contenido de los metales de interés, en la muestra de sulfuros primarios se determinaron contenidos 0,52% de Cu y 0,08% de Mo mientras que la muestra de baja alteración acusa valores de 0,76% de cobre y 0,006% de molibdeno.

Las dos muestras están formadas por media caña de testigos de perforación y fueron preparadas mezclando tramos de distintos sectores, formando comunes representativos de la mineralización primaria y de baja alteración del yacimiento, respectivamente. Los trozos más grandes tienen un tamaño máximo de 60mm.

Las muestras fueron trituradas en etapas hasta un tamaño por debajo de 1,7mm y luego por cuarteos se separaron porciones de 1kg para los ensayos y una muestra para determinaciones químicas y mineralógicas.

#### **4.2.2.1 Características mineralógicas de las muestras del yacimiento El Pachón**

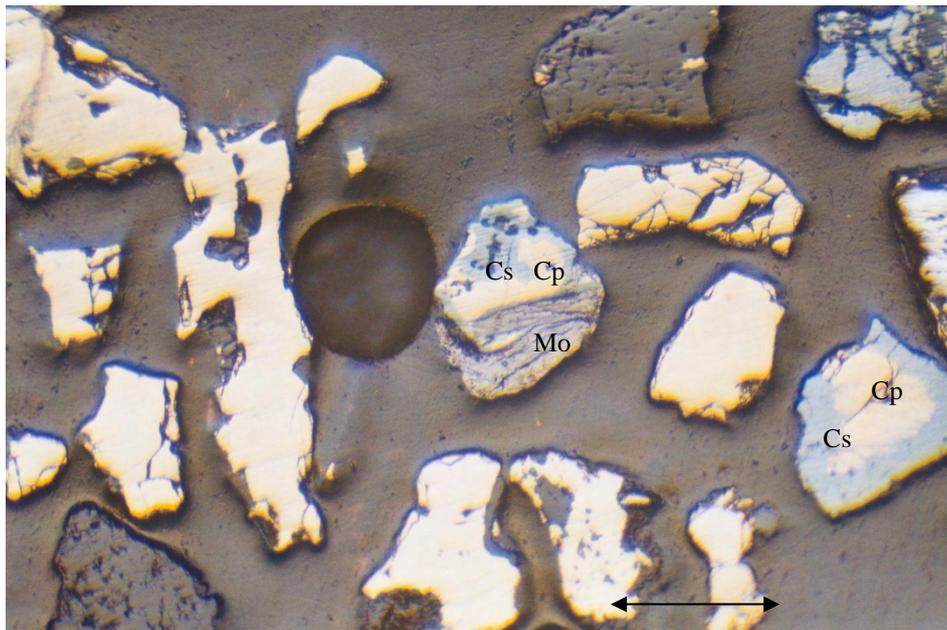
Las principales especies minerales presentes son calcopirita, bornita, calcosina-covelina, cobre nativo, pirita, óxidos de hierro y minerales de ganga. Los tipos de ligadura más abundantes son del tipo simple y también como inclusiones, fundamentalmente de dos especies minerales. En observaciones realizadas en microscopio electrónico de barrido se pudo confirmar la presencia de Silicio (cuarzo), Hierro (hematina-goethita-magnetita), Calcio (calcita), Azufre-Cobre (Calcosina-covelina), Azufre-cobre-hierro (calcopirita-bornita), Azufre-Hierro (pirita), Cobre (cobre metálico – cuprita?), Aluminio-silicio-calcio (Feldespatos), Silicio-Calcio-Hierro (granate?) y Bismuto-Teluro (Telurbismuto?) como pequeñas inclusiones inferiores a 20x 50µm dentro de la calcopirita. Varias partículas de calcopirita se presentan con alteraciones superficiales propias de una oxidación incipiente.

En microscopio óptico se observa la presencia de sulfuros primarios de cobre donde prevalece la calcopirita. Además, y en menor abundancia se observa bornita y calcosina-covelina. Los otros sulfuros determinados son pirita y molibdenita. En las secciones pulidas se determinan también minerales de la ganga y óxidos de hierro.

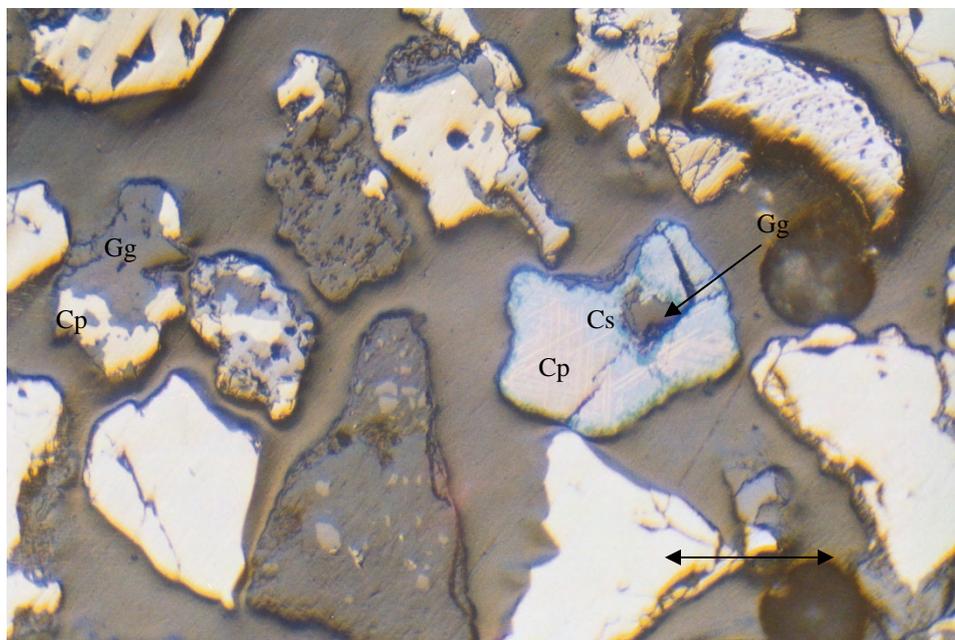
En el mineral molido se comprobó que la mayor parte de la calcopirita se presenta en estado libre. También se individualizan partículas de calcopirita ligadas a minerales de la ganga con ligadura de tipo simple y también como pequeñas inclusiones.

Se estima que el contenido de calcopirita está en el orden del 1%. La pirita representa aproximadamente el 18%.

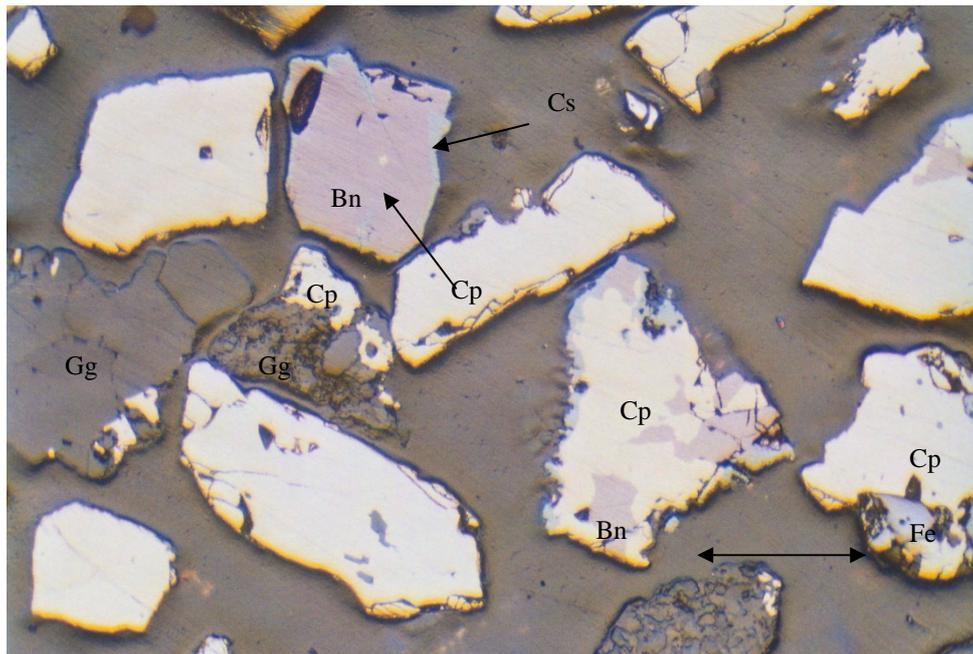
Los minerales identificados se muestran en las siguientes microfotografías.



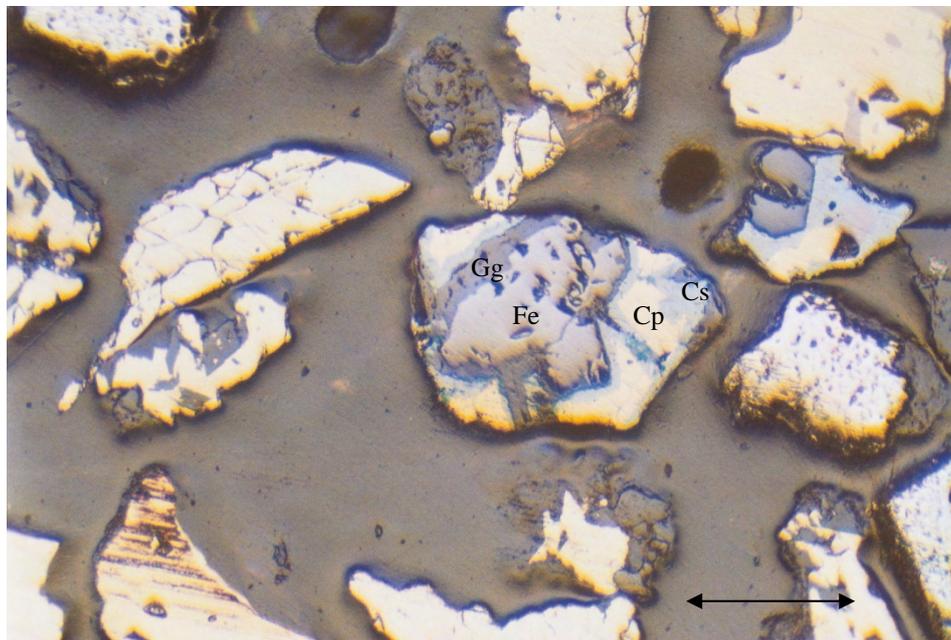
**Figura 4-15:** Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a molibdenita (Mo) y a calcosina-covelina (Cs). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



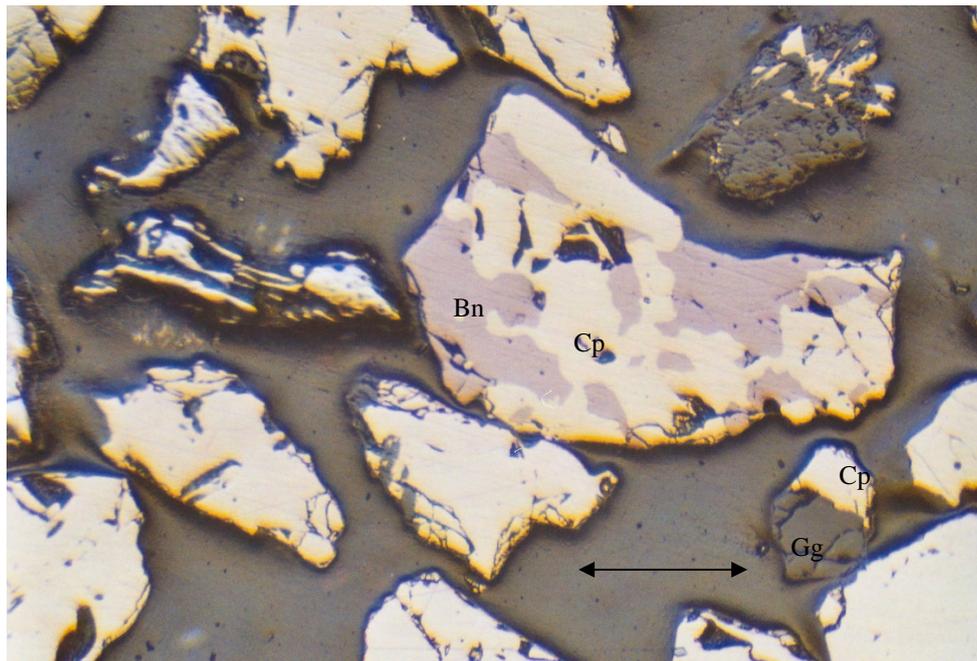
**Figura 4-16:** Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a calcosina-covelina (Cs) y a minerales de la ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



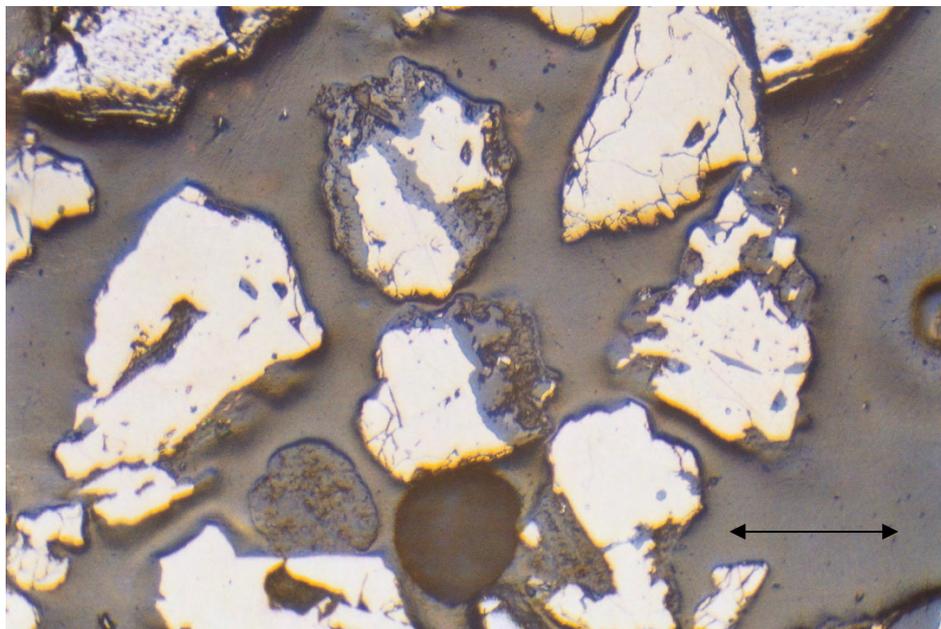
**Figura 4-17:** Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a Bornita (Bn), óxidos de hierro (Fe) y minerales de la ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-18:** Mineral del yacimiento El Pachón, zona de sulfuros primarios. Microfotografía de partícula de óxido de hierro (Fe), ligada a minerales de la ganga (Gg), calcosina-covelina (Cs) y calcopirita (Cp). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-19:** Mineral del yacimiento El Pachón, zona de baja alteración. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a bornita (Bn) y otra ligada a minerales de la ganga (Gg) cuarzo. Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-20:** Mineral del yacimiento El Pachón, zona de baja alteración. Microfotografía de partículas de calcopirita (amarillo), ligadas a minerales de la ganga (gris). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



### **4.2.3 Muestras de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno del sur de Chile**

Se trabajó con dos muestras de la mina. Una de las muestras fue tomada en la alimentación a la planta en noviembre del año 2009. Corresponde a mineral de la zona de sulfuros primarios. La muestra tiene un tamaño máximo de 12,5mm y un peso aproximado de 10kg. El mineral fue triturado a 1,7mm y luego por cuarteos se separaron porciones de 500g para los ensayos de flotación.

La otra muestra fue tomada en el filtro del concentrado global y es representativa del concentrado final producido en la fecha del muestreo. La muestra fue embasada de modo de conservar su humedad original y evitar el contacto con el aire. Tiene un peso de alrededor de 12kg y un contenido de humedad del 25%. La muestra fue separada en porciones para los ensayos de flotación mediante cuarteos en húmedo y estas fracciones se conservaron en bolsas cerradas para evitar cambios superficiales.

#### **4.2.3.1 Características mineralógicas de las muestras del yacimiento diseminado de Chile.**

##### **4.2.3.1.1 Muestra de mineral de mina**

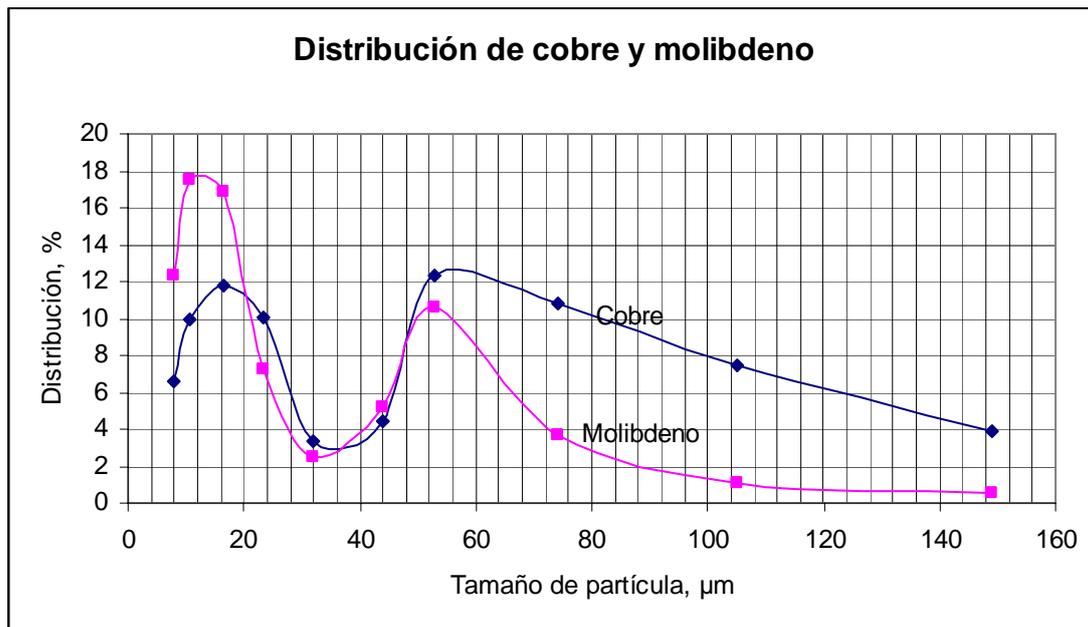
La muestra está constituida principalmente por sulfuros tales como: calcopirita, pirita, bornita, calcosina-covelina, molibdenita y escasa cantidad de esfalerita y galena, También se encuentran presentes óxidos de hierro (hematina-goethita-magnetita) y entre los minerales de ganga se identifican: silicatos (cuarzo, feldespatos y silicatos de calcio-magnesio-hierro, posiblemente granate), calcita y apatita, estos dos últimos en muy pequeñas cantidades. En algunas de las clases granulométricas se ha observado la presencia de cobre nativo y posiblemente cuprita asociada.

Los estudios por microscopía y microscopía electrónica muestran que la calcopirita es el principal mineral de cobre y representa el 81% del cobre contenido en la mena.

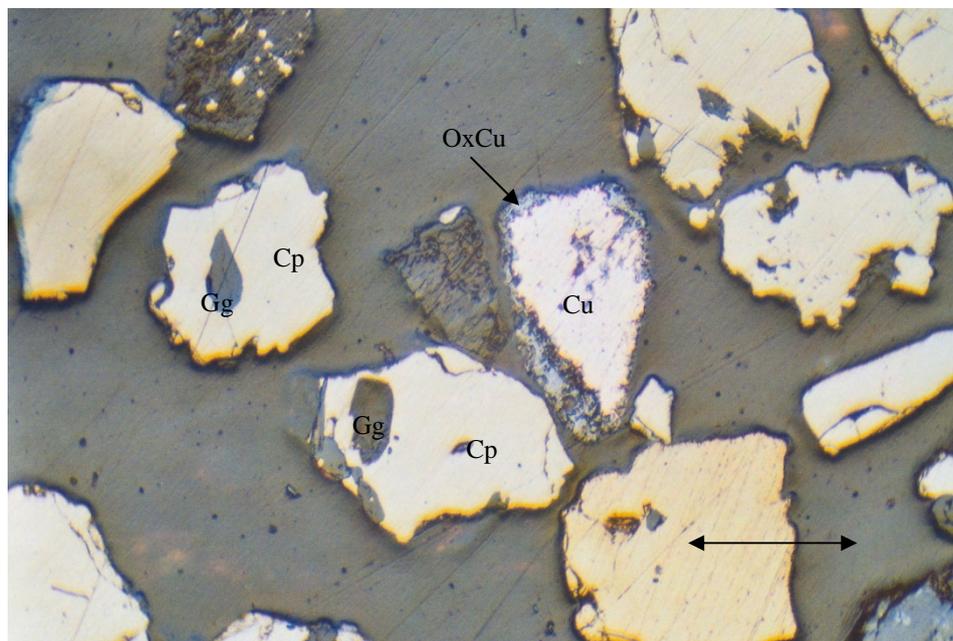
Otros minerales de cobre detectados en la muestra son la calcosina-digenita que aportan el 5% del Cu y la bornita el 11%.

La calcopirita constituye el 43% de los sulfuros mientras que la pirita el 38%. El resto de los sulfuros mayoritarios son; un 13% de bornita, 1% de covelina, 2% de digenita y 1% de bornita.

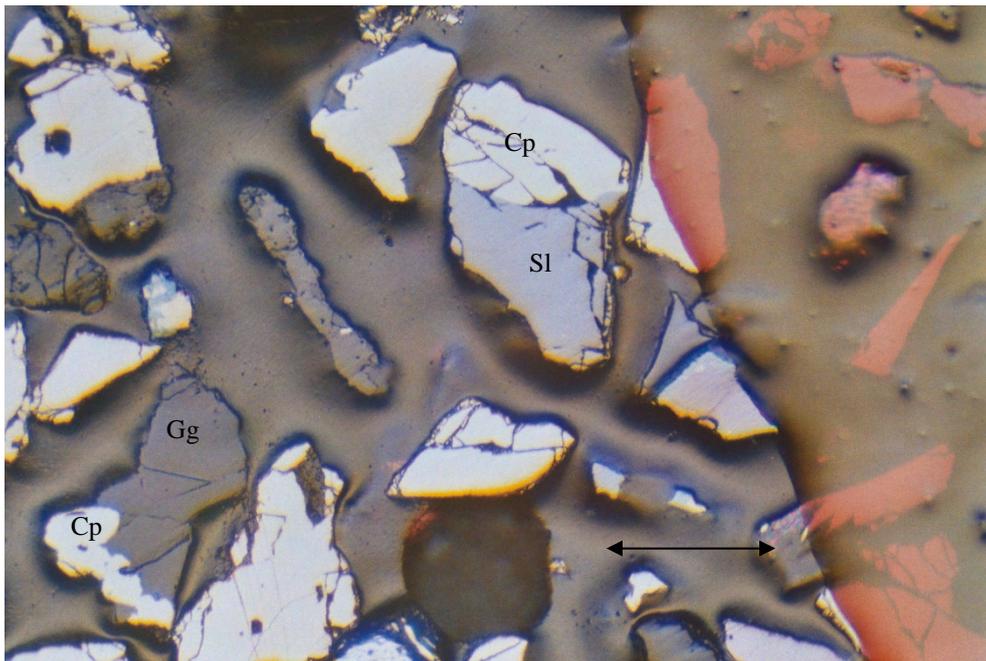
Los principales tipos de ligadura observados son del tipo simple y también como inclusiones. En las figuras siguientes se muestran la distribución de los elementos de interés por tamaño de partícula y microfotografías en las que se apoyó el estudio mineralógico.



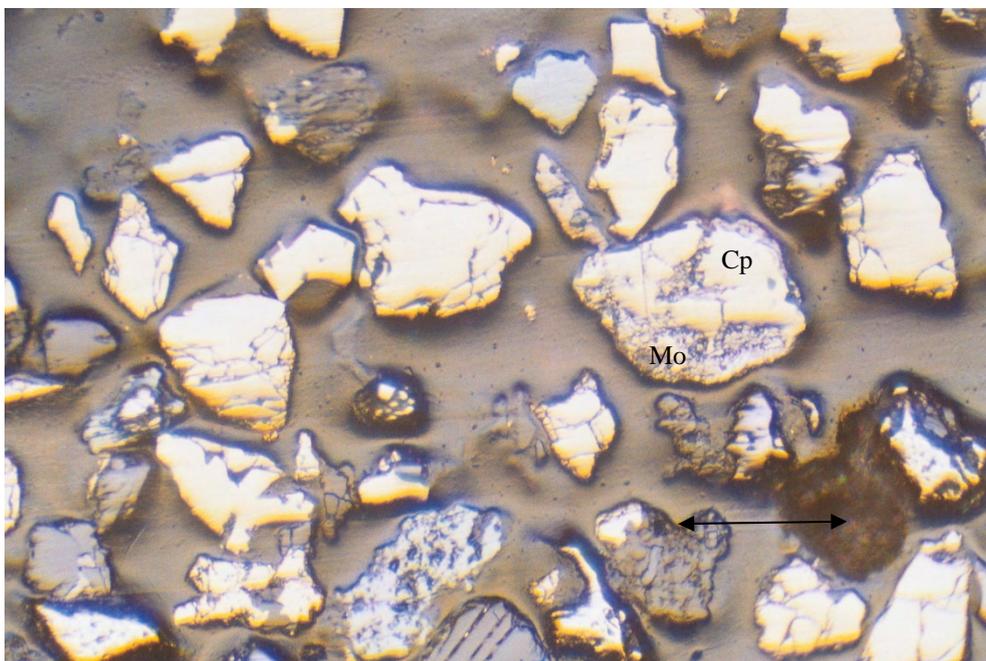
**Figura 4-21:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado de sur Chile. Distribución de cobre y molibdeno en las fracciones granulométricas.



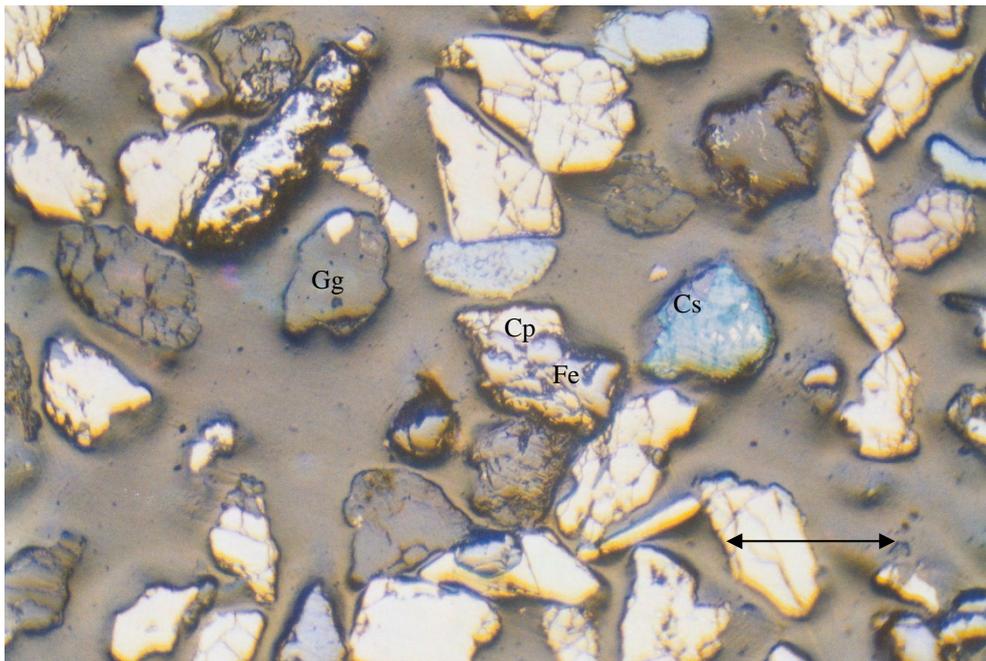
**Figura 4-22:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur Chile. Microfotografía de partícula de cobre nativo (Cu), ligada posiblemente a cuprita (OxCu) y partículas de calcopirita (Cp) con inclusiones de minerales de la ganga (Gg). Objetivo 16 x. Escala 100 μm.



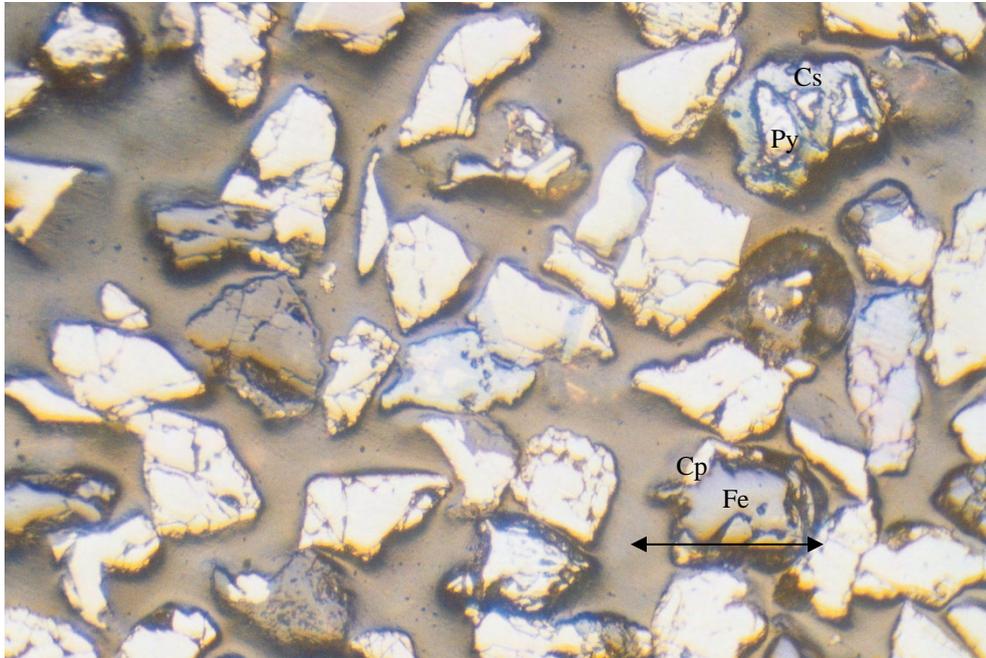
**Figura 4-23:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partículas de calcopirita (Cp) ligadas a escalerita (Sl) y minerales de la ganga (Gg). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



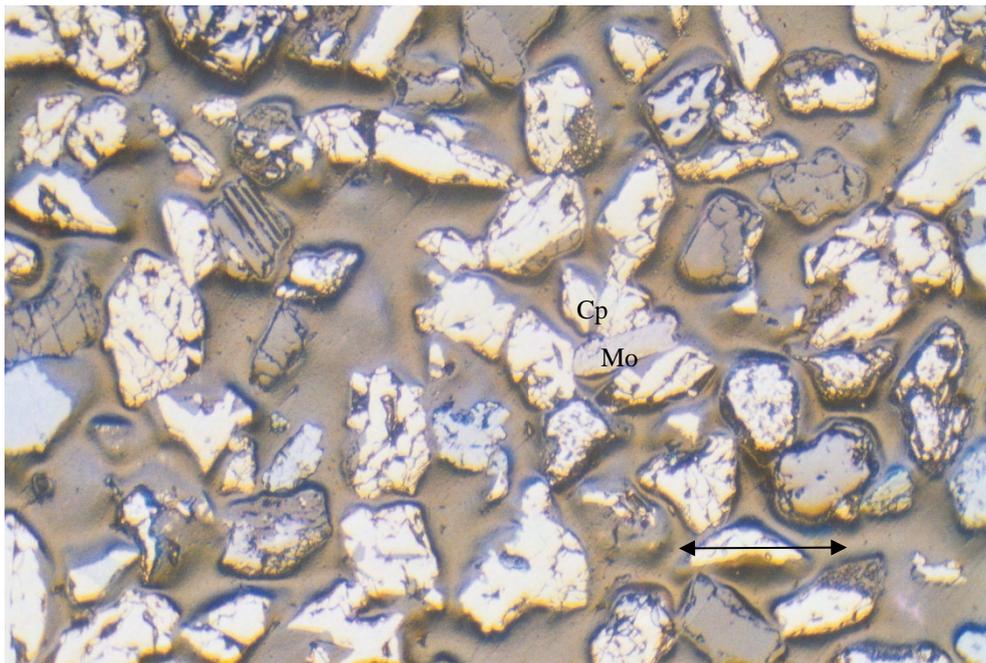
**Figura 4-24:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de una partícula de calcopirita (Cp) ligada a molibdenita (Mo). Objetivo 16 x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



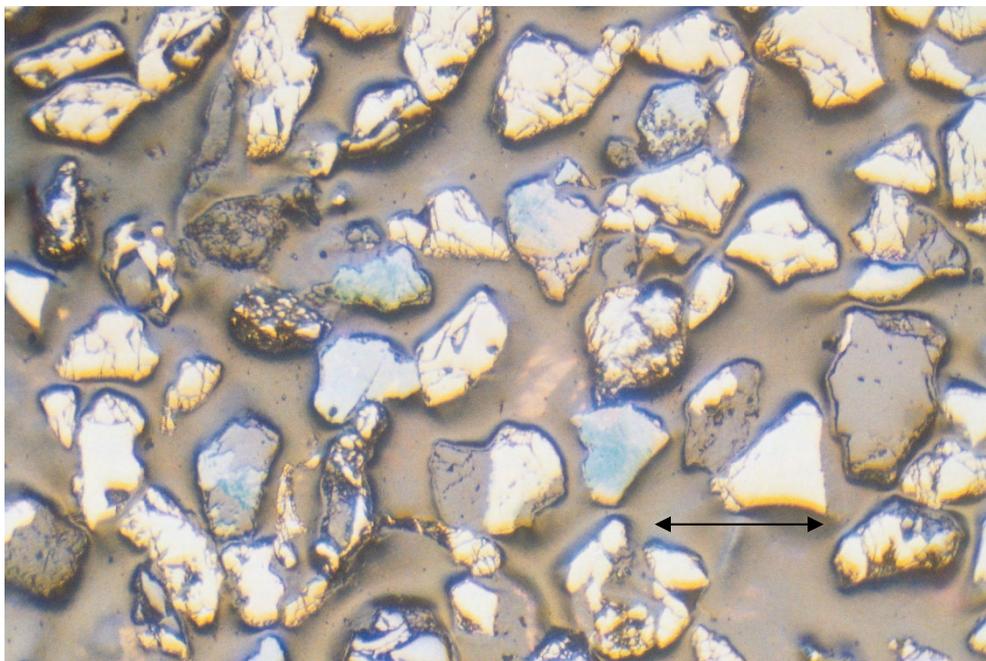
**Figura 4-25:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partículas de calcopirita (amarillo) ligadas a calcosina-covelina (azul), óxidos de hierro (gris claro) y minerales de la ganga (gris oscuro). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu$ m.



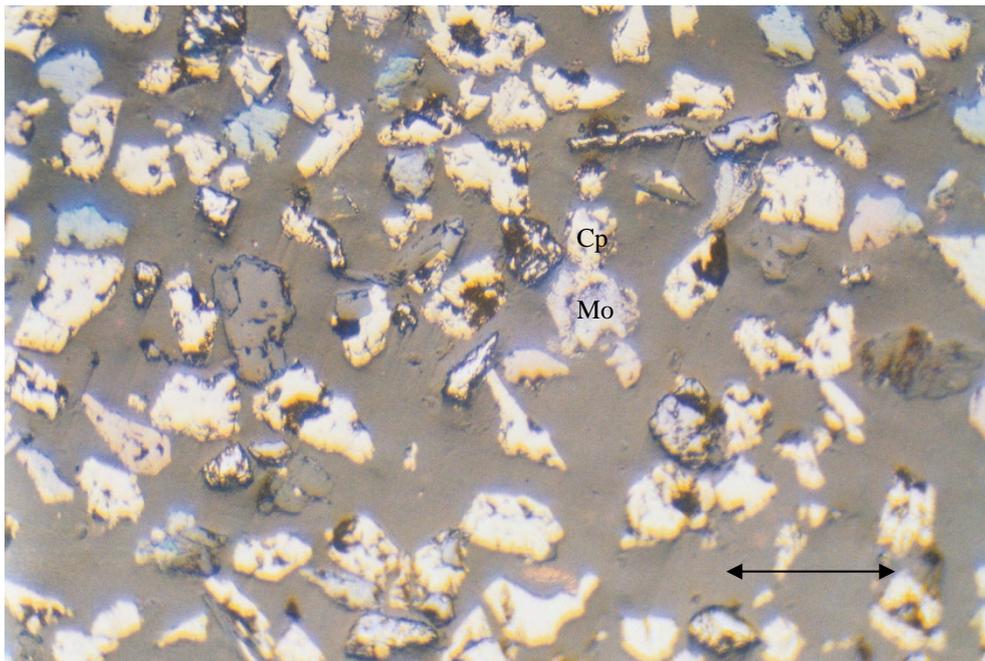
**Figura 4-26:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partícula de calcosina-covelina (Cs) ligada a pirita (Py) y otra partícula de óxido de hierro (Fe) ligada a calcopirita (Cp). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu$ m.



**Figura 4-27:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partícula de calcopirita (Cp) ligada a molibdenita (Mo). Objetivo 16 x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-28:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de partículas de calcopirita (amarillo) ligadas a calcosina-covelina (azul) y ganga (gris). Objetivo 16x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4-29:** Muestra de mineral de la zona de sulfuros primarios de un yacimiento diseminado del sur de Chile. Microfotografía de calcopirita (Cp), ligada a molibdenita (Mo). Objetivo 16 x. Escala 100  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.3.1.2 Muestra de concentrado global

La muestra está es de granulometría fina y color marrón oscuro con tintes amarillentos. Se observa la presencia de calcopirita y posiblemente pirita, calcosina-covelina y bornita, con tamaño de partícula inferior a 250 micrones. La calcopirita aporta el 79% del cobre del concentrado y la bornita el 11%.

La Molibdenita se presenta en partículas comprendidas entre 5 y 15 $\mu\text{m}$ . Algunas de estas partículas aparecen asociadas a la calcopirita.

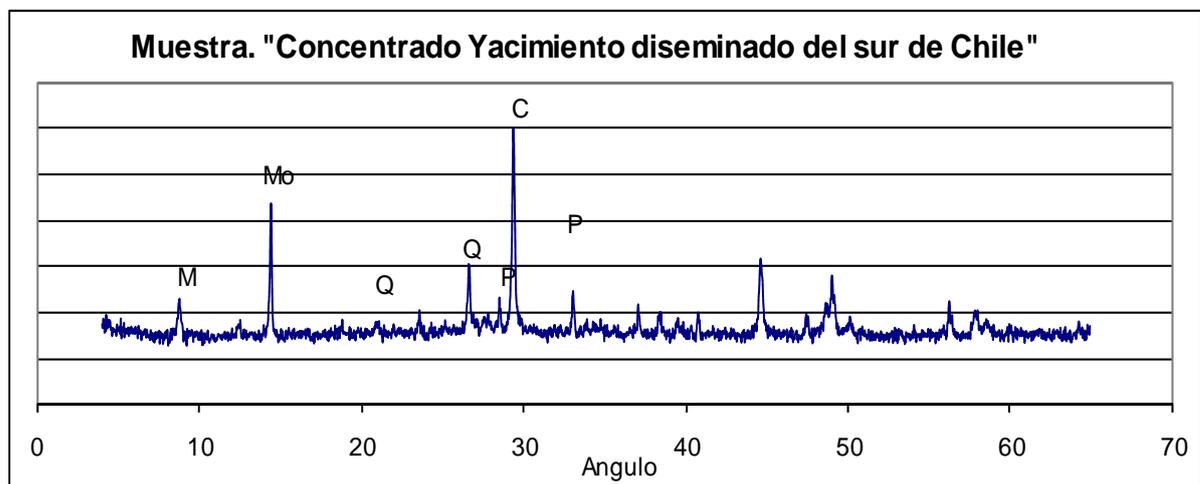
El concentrado está constituida principalmente por calcopirita que representa un 51% en peso. Los otros minerales de cobre son; calcosina un 0,5%, digenita un 2%, covelina un 3%, bornita un 10%. La pirita está presente en un 22%, el resto de los minerales de ganga aparecen en un 11% y la molibdenita constituye el 1% del concentrado.

En cuanto al análisis químico del concentrado dio como resultado que contiene un 26,6% de cobre, 27% de hierro, 0,56% de Mo, 29% de azufre y 10% de insolubles. En la tabla 4-2 se da el análisis granulométrico de la muestra y en la figura 4-30 el estudio por difracción de rayos X.



**Tabla 4-2: Análisis granulométrico de la muestra "concentrado global" de un yacimiento del sur de Chile**

Clase Granulométrica	Tamaño		Retenido	Acumulado retenido	A Través
	Mallas	Micrones	%	%	%
+ 100	+ 100	149	4,5	4,5	95,5
- 100 + 140	+ 140	105	7,9	12,3	87,7
- 140 + 200	+ 200	74	11,0	23,3	76,7
- 200 + 270	+ 270	53	12,3	35,6	64,4
- 270 + 325	+ 325	44	4,4	40,0	60,0
cono 1	-44 + 32 $\mu\text{m}$	32	3,1	43,1	56,9
cono 2	- 32 + 23,5 $\mu\text{m}$	23,5	9,2	52,3	47,7
cono 3	- 23,5 + 16,5 $\mu\text{m}$	16,5	11,1	63,4	36,6
cono 4	- 16,5 + 10,8 $\mu\text{m}$	10,8	9,8	73,2	26,8
cono 5	- 10,8 + + 8 $\mu\text{m}$	8	6,7	79,9	20,1
- cono 5	- 8 $\mu\text{m}$	-8	20,1		



**Figura 4-30:** Muestra de mineral de concentrado Cu-Mo de un yacimiento disseminado de Chile. Difractograma, donde: m = Mica, Mo = Molibdenita, Q = Cuarzo, P = Pirita y C = Calcopirita.



#### **4.2.4 Muestra de un yacimiento del norte de Chile.**

Se recibieron dos muestras representativas de los sectores de la mineralización que presentan serios problemas metalúrgicos a causa sobre todo de la presencia de minerales secundarios y alterados. El mineral pertenece al yacimiento diseminado más importante de cobre y molibdeno del norte de Chile, las muestras fueron identificadas por los geólogos de la empresa como Expansiones 34 y 40, respectivamente.

La muestra Expansión 34 tiene un contenido de 1,32% de cobre total, 0,10% de cobre soluble, 1,89% de hierro total y 0,59% de hierro soluble. En la denominada Expansión 40 se determinaron contenidos de 1,12% de cobre total, 0,08% de cobre soluble, 2,29% de hierro total y 0,68% de hierro soluble.

Los estudios calcográficos permitieron identificar a los siguientes minerales portadores de cobre: calcopirita, bornita, calcosina-covelina, cobre nativo. Como minerales de ganga se destacan la pirita, óxidos de hierro y silicatos. Estadísticamente las partículas ligadas muestran una predominancia de la ligadura de tipo simple. También se encontraron inclusiones, en algunos casos de pirita en calcopirita. Estas inclusiones tienen un tamaño de entre 20 y 50 micrones.

La roca muestra una importante alteración argílica. Además de los minerales arcillosos se observa la presencia de yeso.

El mineral fue triturado en etapas a un tamaño inferior a 10 mallas y luego por cuarteo se separaron porciones de 1kg para la molienda en molino de barras a 60% - 200 mallas, previo a los ensayos de flotación.

#### **4.2.5 Muestra de un yacimiento del Perú.**

La muestra de mineral fue tomada del rajo de explotación y corresponde a un compósito representativo de las reservas más importantes del cuerpo mineralizado. En el mineral preparado para los ensayos de flotación se determinó la siguiente composición de los metales de interés metalúrgico: 0,675% de cobre, 0,037% de molibdeno y 3,49% de hierro.

La roca portadora es de composición ácida (toba riolítica y pórfido dacítico), aparecen sectores de alteración tipo fílico, caracterizados por abundante sericita, pirita y cuarzo.

La mineralización primaria consiste casi exclusivamente en calcopirita con una proporción menor de partículas de bornita y de molibdenita. Los sulfuros de cobre aparecen asociados con distintas proporciones de pirita, sin que se haya observado partículas de pirita incluidas en la calcopirita. En el microscopio óptico se identificaron algunas partículas de cobre metálico. La observación mediante microscopía óptica y electrónica produjeron las siguientes observaciones:

Los minerales portadores de cobre mayoritarios son: calcopirita y calcosina-covelina.



El grado de liberación de la calcopirita, en los tamaños inferiores a 150#, es de alrededor del 72%. La fracción de tamaños en la que se ha observado mayor contenido de pirita es la -150+200 # con alrededor del 18%. El grado de liberación de la pirita es de alrededor del 82% en tamaños inferiores a 150 micrones.

### **4.3 Procedimientos y equipos**

#### **4.3.1 Ensayos de microflotación en tubo de Hallimond**

La muestra de pirita fue colectada en un sector del rajo del yacimiento Bajo la Alumbraera, en donde la pirita se presenta en forma de individuos cristalinos masivos. La muestra fue triturada en etapas hasta un tamaño por debajo de 0,2mm. El mineral fino se procesó en varias operaciones mediante un equipo de concentración gravitacional Haultein Superpanner para su depuración. Para los ensayos de microflotación se separó en húmedo la fracción granulométrica comprendida entre 0,15 y 0,1mm. La muestra depurada se conservó en un recipiente bajo agua destilada y las porciones para los ensayos se sacaron con un cuchara fabricado para este fin.

Se utilizó un equipo de microflotación tubo Hallimond modificado de 200cm<sup>3</sup>. Si hicieron series de ensayos diseñados para analizar la flotabilidad de la pirita bajo distintas condiciones de trabajo, composición iónica del medio y de acondicionamiento con extractos de quebracho.

En cada prueba se utilizó una porción de 1 gramo separada por cuarteo. La muestra se colocó en un vaso de precipitación con 100ml de agua destilada y se agitó a 800rpm mediante un agitador magnético con variador de velocidad y regulación de la temperatura [61].

En primer lugar se ajustó el pH mediante agregados de NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, según corresponda y se dejó en agitación por 5 minutos. Posteriormente se agregaron sales para modificar la composición iónica del medio, en los casos en que se analizó esta variable y se agitó por otros 5 minutos. Luego se incorporó el reactivo depresor orgánico y se mantuvo en agitación por 5 minutos y finalmente el agente colector que se agitó por 2 minutos. La concentración de colector fue en todos los caso de 1 x 10<sup>-4</sup> M.

Finalmente se trasvasó la pulpa a la microcelda donde se mantuvo una aireación suave para evitar la sedimentación de las partículas. La flotación de las partículas hidrofóbicas se realizó en todos los casos con un tiempo constante de 1 minuto y con un flujo de aire 100cm<sup>3</sup>/min, medido con un rotámetro Brooks Rotametr Co. (USA). El tamaño medio de las burbujas fue medido en 3mm.

Los productos fueron recolectados en dos vasos de precipitación para el secado y pesado de las fracciones.

En la figura 4-31 se muestra un esquema del equipo utilizado para estos ensayos.

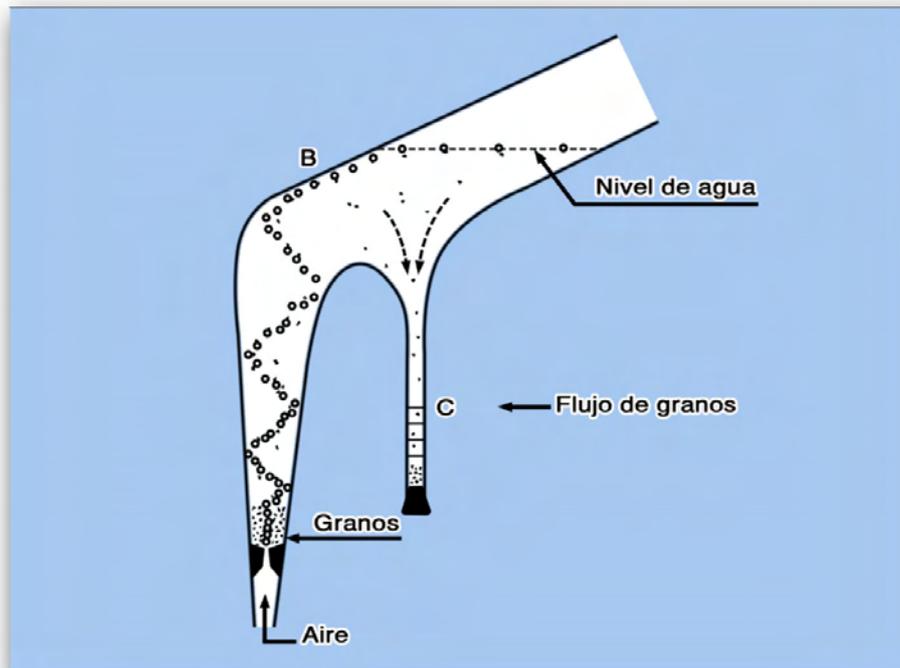


Figura 4-31: Equipo utilizado para los ensayos de microflotación en tubo de Hallimond

### 4.3.2 Ensayos de flotación en batch en celda Denver

Las pruebas de flotación a escala de banco se hicieron en una celda de flotación de laboratorio marca Denver, provista con recipientes de distintos volúmenes, según el tamaño de la muestra. La selección del recipiente se estableció respetando el criterio de formar una pulpa con un porcentaje de sólidos de entre 20 y 35%. Para mantener las condiciones hidrodinámicas, el número de revoluciones del rotor se modificó en función del volumen del recipiente instalado.

En todos los casos las muestras se trituraron en etapas hasta un tamaño máximo de – 1,7mm. La molienda se realizó en un molino de barras con 1.000g de muestra y 700cc de agua de red. En los ensayos realizados a pH alcalino también se cargó el molino con 1g de cal viva (85% de CaO activo, determinado volumétricamente).

La jarra del molino es de acero inoxidable y tiene un diámetro de 200mm y un largo de 320mm. Su volumen es de 9,2 litros. La carga de barras, también de acero inoxidable, es de 11.000g, los elementos moledores tienen un diámetro variable, siendo las más grandes de 22mm de diámetro y las menores de 8mm de diámetro. El largo de las barras es de 300mm. La carga de barras ocupa el 50% del volumen y está balanceada para obtener una curva de molienda regular. El detalle de la carga es el siguiente:



- 3 barras de 22mm
- 3 barras de 21mm
- 5 barras de 17mm
- 2 barras de 15mm
- 1 barra de 14mm
- 6 barras de 10mm
- 2 barras de 10,5mm
- 1 barra de 11mm
- 1 barra de 11,5mm
- 2 barras de 9mm
- 4 barras de 8mm

La pulpa se extrajo del molino y se colocó en el recipiente de la celda, poniendo cuidado en que el nivel del agua se encuentre a 25mm por debajo del labio de rebalse. Con la válvula de ingreso del aire cerrada se ajustó en las revoluciones del rotor en 1200rpm para el recipiente de 4 litros (1 kg de muestra); 1000rpm para el recipiente de 2 litros (500 gramos de muestra) y 800rpm para el recipiente de 1 litro (utilizado en las operaciones de limpieza) [165].

Luego de 1 minuto de agitación se midió el pH y se ajustó al nivel requerido para el ensayo con cal en el rango alcalino y  $H_2SO_4$  para el ácido. En algunos casos se utilizó NaOH como regulador.

Posteriormente se acondicionaron los reactivos en forma secuencial, modificadores, colectores y espumantes, según el programa de ensayos previsto. Los tiempos de acondicionamiento fueron variables de acuerdo al tipo de interacción de los agentes con el mineral o variable cuando se analizó este parámetro.

Finalizado el acondicionamiento de los reactivos se inició la espumación, midiendo el tiempo con un cronómetro y extrayendo la espuma de manera sistemática. El nivel de la pulpa se mantuvo durante esta etapa con agregado de agua con un pH similar al requerido para la prueba.

Finalizado el ensayo se colocaron los dos productos, concentrado y colas en recipientes identificados para su secado en una estufa con corriente convectiva de aire y con una temperatura de 80°C.

Los reactivos se prepararon diariamente para evitar su descomposición y la celda y elementos utilizados se lavaron con agua y detergente para evitar la contaminación de los ensayos.

En los ensayos con remolienda del concentrado rougher, se utilizó un molino de bolas de porcelana con carga de bolas también de porcelana. El recipiente tiene un diámetro de 110mm y un largo de 165mm; su volumen es de 1250cc.



La carga de elementos molidores es de 900g y tiene la siguiente distribución de tamaños:

- 149 bolas de 18,5mm
- 19 bolas de 19,5mm
- 59 bolas de 14,2mm

Los tiempos de remolienda fueron variables para las distintas muestras estudiadas, en general en esta operación se procuró alcanzar una granulometría de un 95% por debajo de 43 micrones. Finalizada la molienda se extrajo la pulpa y se colocó en una celda de 1000cc para las flotaciones de limpieza. Los reactivos utilizados en estas operaciones se ajustaron según las características de las muestras y el plan de experimentación correspondiente.

En los ensayos de flotación se controlaron el pH, el potencial de oxireducción y la temperatura. Una vez ajustadas estas variables a las condiciones del ensayo, se mantuvieron las condiciones de trabajo durante toda la flotación.

En la figura 4-32 se muestra una fotografía de la celda de flotación con recipiente de 2 litros.



**Figura 4-32: Celda de flotación con recipiente de 2 litros**



### 4.3.3 Reactivos utilizados

Se utilizaron los siguientes agentes de flotación:

- **Cal.** Cal viva con 85% de CaO activo
- **Ácido sulfúrico.**  $H_2SO_4$ , de calidad pro-análisis.
- **Carbonato de sodio.**  $Na_2CO_3$ , de calidad pro-análisis.
- **Hidróxido de sodio.** NaOH, de calidad pro-análisis.
- **Sulfuro ácido de sodio.** NaSH, de calidad industrial.
- **Sulfuro de sodio.**  $Na_2S$ , de calidad industrial
- **Ferrocianuro sódico.**  $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ , de calidad industrial
- **Sulfato de cobre.**  $CuSO_4$ , de calidad industrial.
- **Cloruro férrico.**  $FeCl_3$ , de calidad pro-análisis.
- **Fuel Oil.** Aceite no polar, combustible regular.
- **Metil isobutil carbinol.** MIBC, Espumante sintético, de calidad industrial.
- **Etil xantato de sodio.** SEX, colector de los sulfuros, de calidad industrial.
- **Amil xantato de potasio.** PAX, colector de los sulfuros, de calidad industrial.
- **Reactivo de Nokes.** Compuestos tiofosfóricos y tioarseniacaes, de calidad industrial.
- **Dietil ditiocarbamato de sodio.** Reactivo colector oleoso, de calidad industrial.
- **FT5.** Extracto de quebracho modificado, reactivo depresor de calidad industrial.
- **FT1.** Extracto de quebracho modificado, reactivo depresor de calidad industrial.
- **FM3.** Extracto de quebracho modificado, reactivo dispersante de calidad industrial.

Los reactivos solubles en agua se agregaron en forma de solución al 1 o al 5%. Los reactivos sólidos y poco solubles se incorporaron en su estado natural, pesando la cantidad necesaria. Los reactivos oleosos y poco solubles se agregaron mediante agujas hipodérmicas contando las gotas, cuyo peso fue determinado mediante la media del peso de 10 gotas.



## **CAPITULO 5**

### **Resultados experimentales**



## 5.1 Introducción

El plan de investigación fue diseñado para cumplir dos objetivos principales:

- Indagar si los extractos de quebracho pueden actuar como depresores selectivos de la pirita en la flotación de los minerales de cobre y al mismo tiempo reunir suficientes datos de laboratorio de manera de dar generalidad a los resultados.
- Analizar si el quebracho puede ser utilizado para la separación diferencial de los sulfuros de cobre de la molibdenita a partir del concentrado global y desarrollar un nuevo método que pueda ser competitivo con los que están basados en el uso de reactivos inorgánicos.

Los resultados de laboratorio y su interpretación en relación a los estudios de otros investigadores, se han ordenado teniendo presente estas dos hipótesis.

## 5.2 Depresión selectiva de la pirita mediante el uso de los extractos de quebracho.

En el capítulo 3 se examinan los trabajos de varios autores que investigaron sobre la acción de los polisacáridos como depresores de los sulfuros y en particular sobre la pirita. Entre estos reactivos se puede mencionar: a las gomas guar; a la dextrina; a la carboxil metil celulosa; al depresor orgánico CTP [82]; al depresor compuesto LS [18]; y varios otros.

Para determinar si los extractos de quebracho pueden actuar como depresores selectivos de la pirita se hicieron distintos tipos de ensayos. En general, los estudios se llevaron a cabo mediante:

- Microflotaciones en tubo de Hallimond sobre muestras puras de pirita y de calcopirita.
- Ensayos de flotación en batch de minerales de diferentes sectores de los yacimientos: Bajo de la Alumbreira y de la mina El Pachón, de Argentina; de un yacimiento de Perú; de un yacimiento diseminado del norte de Chile y de un yacimiento diseminado del sur de Chile.



### **5.2.1 Ensayos sobre muestras monominerales en tubo de Hallimond.**

Los ensayos consistieron en microflotaciones en tubo de Hallimond siguiendo el procedimiento estándar descrito en el capítulo 4. Esta técnica de laboratorio permite estudiar parámetros de la flotación sobre sistemas simplificados y con un bajo consumo de la fase sólida.

Se utilizó una muestra de pirita pura, extraída mediante selección manual y depurada según el procedimiento detallado en el capítulo 4. En la misma sección se reseñan las características químicas y mineralógicas de esta muestra. También se hicieron microflotaciones con una muestra de calcopirita pura con el fin de determinar si los extractos de quebracho modifican su flotabilidad y si existe selectividad respecto de la pirita.

En estas series de ensayos se utilizaron distintos extractos de quebracho de origen comercial. Estos son productos se denominan FT1, FT5 y FM3. Los dos primeros están indicados como depresores en la flotación de sales polares de los alcalinos térreos y de los sulfuros, respectivamente. El reactivo FM3 está formulado para mejorar las condiciones de flotación cuando se tratan minerales alterados con presencia de gangas arcillosas. Según catálogos de los fabricantes, el FM3 es tratado con disulfato de sodio y ácido fórmico para decolorarlo. Los reactivos FT1 y FT5 pertenecen al grupo de los polifenoles derivados de extractos vegetales. Los fabricantes identifican a estos productos como extractos de quebracho modificados, sin precisar qué tipo de tratamiento químico recibe el extracto natural para adaptarlo mejor para su uso como agente depresor. En la información suministrada se señala solamente el campo de utilización y las normas seguridad de aplicación de los productos. Además se menciona que son completamente solubles en agua y estables en un amplio rango de pH.

#### **5.2.1.1 Ensayos comparativos del efecto depresor de diferentes extractos de quebracho sobre la pirita.**

Esta serie de ensayos se condujo manteniendo invariables las condiciones de trabajo, se agregaron en cada caso 0,5g/l de los extractos FT1, FT5 y FM3. Dado que en este tipo de ensayos el mineral representa solo el 1% de la pulpa, el reactivo depresor se dosificó en función del volumen de líquido. Para contar con un dato de referencia se realizó además un ensayo en el que no se agregó ningún extracto.

En todos los casos el pH se ajustó en 8 con carbonato de sodio. Luego se añadió el agente depresor que se acondicionó durante 5 minutos. Se utilizó un consumo de  $1 \times 10^{-4}$  M de amil xantato de potasio como colector, reactivo que fue acondicionado por 1 minuto. El tiempo de espumación fue de también 1 minuto. Los resultados se muestran en la tabla 5-1.



**Tabla 5-1: Ensayos comparativos de microflotación en tubo de Hallimond sobre una muestra monomineral de pirita. Pruebas con 0,5g/l de los extractos de quebracho FT1, FT5 y FM3 y sin depresor**

Depresor de la Pirita	Flotabilidad de la Pirita %	Contenido en FeS <sub>2</sub> del concentrado %
FT1	50.2	83.7
FT5	60.9	88.8
FM3	59.2	88.0
Sin depresor	88.6	91.9

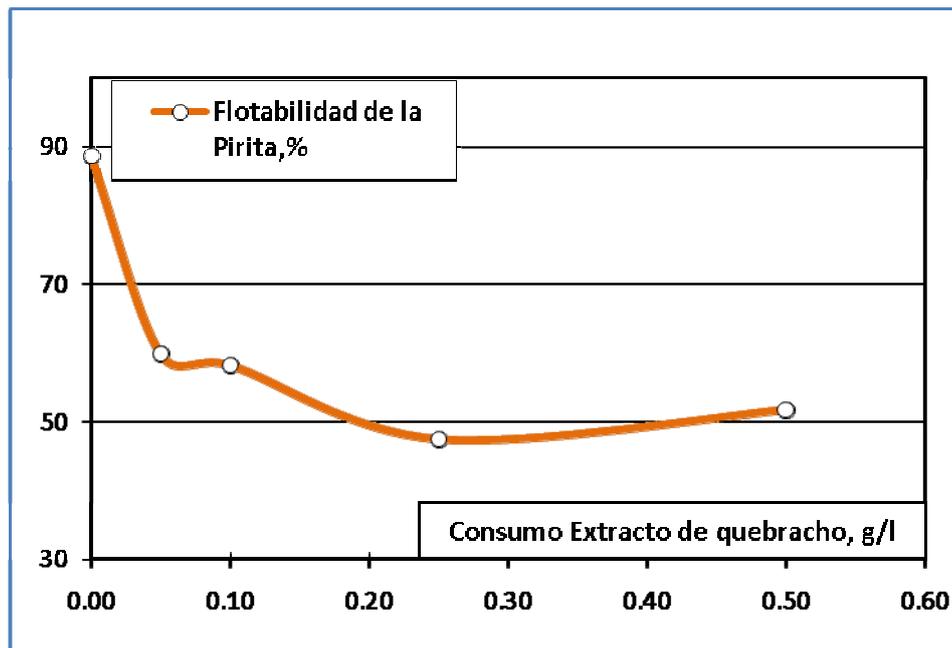
En las condiciones en que se realizaron estos ensayos, los depresores no impiden completamente la flotación de la pirita, no obstante esto hay una fuerte disminución de la presencia del sulfuro en la fracción flotada. De los tres reactivos usados el FT1 es el que produce el menor porcentaje de pirita en el concentrado.

El análisis del contenido de FeS<sub>2</sub> en la fracción flotada muestra que el proceso de depuración previo de la pirita no ha sido del todo exitoso y que la muestra contiene algunas impurezas que se segregan en la flotación. En el ensayo sin el agregado de los extractos de quebracho se observa un mayor contenido de sulfuro de hierro en la fracción **flotado**.

En resumen, en estos ensayos sobre cristales de pirita y sin la presencia de otros minerales ni de iones en el medio, los extractos de quebracho disminuyen en un 32%, en promedio, el porcentaje de pirita flotada. Estos resultados indican que los extractos de quebracho actúan como depresores de la pirita.

### **5.2.1.2 Efecto del consumo del extracto FT1 sobre la flotabilidad de la pirita pura.**

En otra serie de ensayos se evaluó el efecto del consumo del FT1 en microflotaciones donde el pH se ajustó en todos los casos en 8 con carbonato de sodio y se aplicó una concentración de colector igual a la de la serie anterior. Los ensayos se hicieron con consumos variables de FT1 de entre 0 y 0,5g/l y los resultados se muestran en la figura 5-1.



**Figura 5-1: Efecto del consumo de extracto de quebracho (Reactivo FT1) en la flotabilidad de la Pirita. Microflotaciones en tubo de Hallimond**

En la gráfica se observa que a medida que aumenta el consumo del depresor se produce una disminución del porcentaje de pirita flotada, esto ocurre hasta un gasto del orden de los 0,25g/l, luego la curva se aplana. Este consumo corresponde a la flotación de pirita pura y no puede considerarse como el más indicado en el caso de un mineral de cobre. Los yacimientos de cobre actualmente en explotación tienen un contenido normal de pirita de entre 2 a 25% [144].

En un sistema de flotación de un mineral de sulfuros complejos el efecto del consumo del depresor está también relacionado a la composición iónica del medio y con la presencia de otros minerales que pueden adsorber superficialmente a los extractos. Si el aguase contiene iones hierro o cobre en solución, se producen compuestos insolubles con el extracto de quebracho que disminuyen su disponibilidad para actuar superficialmente sobre la pirita [77].

Con respecto al consumo de los depresores orgánicos, Jianhua, Qiming, y Leming [82] estudiaron las consecuencias del tratamiento con una formulación depresora sobre la pirita y la calcopirita. Este reactivo fue denominado depresor CTP, posee moléculas con radicales y una masa molecular que le confieren propiedades depresoras y habilidad para actuar selectivamente sobre algunos sulfuros. El agente CTP es soluble en agua y tiene una estructura de anillos de benceno con numerosos grupos polares. En ensayos con consumos crecientes de hasta 0,1g/l se determinó una gradual depresión de la pirita sin pérdidas importantes en la recuperación de cobre.



### 5.2.1.3 Efecto del pH

El pH es una de las variables de mayor incidencia en la flotabilidad de los sulfuros, en particular en el caso de la pirita. Es muy difícil definir cuál es el rango de pH donde es más efectiva la acción de reactivos depresores orgánicos, como los extractos de quebracho, en forma independiente de la incidencia de la concentración de iones  $\text{OH}^-$ . Además, como se dijo en los capítulos anteriores, si se utiliza cal también es importante considerar la presencia en el medio de iones  $\text{Ca}^{++}$  que participan en la depresión del sulfuro. Los ensayos se hicieron en un rango de pH de entre 4 y 10, utilizando cal como regulador en el rango alcalino y HCl en el ácido. En todos los casos se agregó 0,25g/l del extracto FT1, además del colector como en los ensayos anteriores.

Los resultados se indican en la figura 5-2, donde además se muestran curvas del efecto de solamente el pH en la flotabilidad de la pirita, el que fue regulado con carbonato de sodio en un caso y con cal en el otro. Estos últimos datos fueron tomados del trabajo de Castro [34].

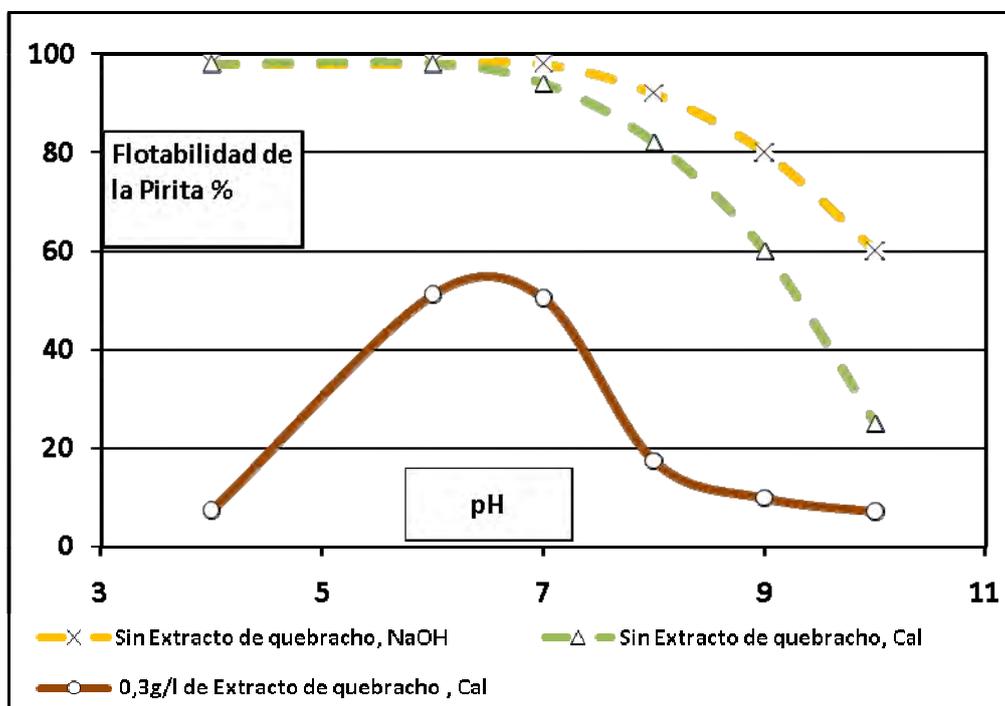


Figura 5-2: Efecto del pH en la acción depresora del extracto de quebracho (0,25g/l de FT1) sobre la pirita. Los datos se comparan con dos curvas de la relación entre el pH y la flotabilidad, usando como regulador en un caso cal y NaOH en el otro



Las dos curvas con líneas de trazos, que corresponden a resultados de ensayos sin el agregado del extracto de quebracho y que fueron determinadas por Castro, muestran una disminución en la flotabilidad de la pirita pura con el aumento del pH cuando este se hace mayor que 7. Si el reactivo regulador es la cal el efecto del pH se hace más acentuado por que además de la acción de los iones  $\text{OH}^-$ , que compiten con el colector por la superficie del sulfuro, los iones calcio también son adsorbidos sobre la pirita como se dijo en el capítulo 2. Hoy se sabe que los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{CaO}$  pueden ser fijados sobre la pirita aumentando su afinidad por el agua [82].

En el rango alcalino existe cierta correspondencia entre las tres curvas, aunque el agregado del quebracho disminuye fuertemente a la flotabilidad de la pirita, con una reducción de entre un 50 y 60%.

En medio ácido el depresor orgánico igualmente muestra su efectividad con una marcada pérdida en el porcentaje de pirita recuperada en la fracción **flotado**. La depresión aumenta con la disminución del pH, a pH 4 flota menos del 10%.

Es interesante comparar estos resultados con los dados a conocer por Inskra; Fleming & Kitchener [77]. En su publicación presentan un análisis del efecto de los extractos de quebracho sobre la flotabilidad de la pirita cuando se modifica el pH entre 4 y 11. Encontraron que existe una diferencia en el comportamiento de la pirita fresca respecto de la parcialmente oxidada. En el primer caso, el máximo efecto depresor se produce en un rango de pH entre 6 y 8. Por arriba de pH 8 la curva de la flotabilidad de la pirita con colectores sulfidrílicos parece no ser afectada por el acondicionamiento con 5, 10 o 20mg/l de extractos de quebracho. Entre 6 y 8 se comprueba una importante reducción en la flotabilidad, del orden del 50-60%, pero en el rango ácido nuevamente las curvas de los ensayos con depresor orgánico tienden a aproximarse a la de los ensayos donde solamente se agregó el colector.

En otra serie de ensayos, esta vez sobre pirita parcialmente oxidada, los resultados son algo diferentes. Las curvas obtenidas por Inskra en microflotaciones tienen una notable coincidencia con las de la figura 5-2. Presenta una curva de ensayos sin quebracho y esta es igual a la mostrada en línea de trazos y de color amarillo en la figura 5-2, que igualmente corresponde a ensayos sin el depresor y con el pH regulado con carbonato de sodio. Las curvas donde se agregó 10, 20 y 40mg/l de extractos de quebracho que presentan Inskra; Fleming & Kitchener, tienen un paralelismo notable con la curva marrón de la figura 5-2, con 300mg/l de extracto de quebracho. Por debajo de pH 6 hay una importante depresión de la pirita y lo mismo ocurre en el rango alcalino, aunque la disminución en el efecto depresor en la figura 5-2 se produce en pH superior a 7-8, mientras que en los resultados del Imperial College esto se verifica recién superando el pH 10-11. Otra observación importante de la acción de los extractos de quebracho sobre los sulfuros, es que en general que la depresión se hace más acentuada en un estrecho rango de pH.



Una interpretación de este comportamiento fue realizada por Laskowski y Liu [88] relacionando el punto isoeléctrico de la pirita con la acción depresora de los polisacáridos. Según estos autores la pirita fresca tiene un punto de carga cero en un pH entre 2 y 3, este punto cambia en función del grado de oxidación y de la presencia de hidróxido férrico en la superficie. Para la pirita oxidada este punto de carga cero se localiza en un pH alrededor de 7, en este ambiente se dan las mejores condiciones para la interacción de extractos como el quebracho y el hidróxido férrico superficial en la pirita oxidada superficialmente.

Considerando estos resultados se puede suponer que la muestra de pirita monomineral utilizada en el presente estudio tiene un bajo grado de oxidación superficial que se ve reflejada en la curva de la flotabilidad. También es posible que la aireación en el tubo de Hallimond para la extracción del flotado, proceso que duró 1 minuto, más los tiempos de acondicionamiento de los reactivos, puedan tener algún efecto sobre la oxidación superficial y la interacción con iones férricos.

Inskra y otros [77] concluyen que el efecto del quebracho sobre algunos sulfuros, por ejemplo la pirita y la calcosina, es fuertemente dependiente del pH y que en el caso de la pirita fresca se alcanza un máximo en un pH de 6. También postulan que los extractos de quebracho no compiten con los xantatos por la superficie de los sulfuros, proponen que el mecanismo es la adsorción sobre la superficie en sitios no cubiertos por el colector, promoviendo afinidad preferencial por el agua.

Perry y Aplan [115] estudiaron la adsorción de numerosos polisacáridos sobre la pirita y encontraron un máximo de adsorción para casi todos los reactivos en un entorno de pH cercano a 7. Los autores afirman que el punto isoeléctrico de los óxidos de hierro se encuentra en un rango entre 5 y 8,6. Estas consideraciones se complementan con lo propuesto por Laskowski y Liu [88] en el mismo sentido.

Bogusz y otros [8], realizaron estudios sobre la adsorción de otro polisacárido sobre la pirita, la dextrina. Entre los resultados da cuenta de ensayos donde la pirita fresca fue tratada previamente con diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno. Encontraron que cuando se acondiciona la pirita fresca con dextrina no hay prácticamente adsorción del reactivo orgánico y que esta adsorción se relaciona directamente con el grado de oxidación superficial del sulfuro. Esto pudo verificarse en series de flotaciones con el acondicionamiento previo de la pirita con cantidades crecientes de peróxido de hidrógeno. Se encontró, dentro de los límites de los ensayos realizados, una relación directa entre el grado de oxidación superficial y la adsorción del polisacárido sobre el sulfuro de hierro.

Bogusz identificó evidencias de que los cationes superficiales son fundamentales para la adsorción de los polisacáridos sobre ciertos sulfuros, como la pirita. El problema es que pueden participar diferentes cationes, tales como plomo, hierro, etc. Este hecho atenta contra la selectividad por la falta de especificidad de la formación de complejos y por la tendencia de algunos sulfuros de adsorber diferentes cationes del medio. Estos cationes pueden ser los propios del sulfuro a través de los procesos de oxidación superficial, esta sería la situación óptima para la depresión selectiva.



En otras pruebas realizadas por Bogusz [9] acondicionó pirita fresca con diferentes concentraciones de iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  y midió la adsorción de la dextrina. Obtuvo curvas muy similares en ambos casos, siendo los iones  $\text{Fe}^{3+}$  los que produjeron una mayor adsorción del polisacárido. En base a estos avances propuso el uso de un complejante en conjunto con el depresor.

También Rath, Subramanian y Pradeep [126], investigaron el efecto del pH en la depresión de la pirita, los reactivos de tipo polisacáridos fueron la dextrina y las gomas guar. Entre otras determinaciones midieron el grado de adsorción de los reactivos al cambiar el pH y encontraron un máximo en un amplio rango, de entre 7,5 y 11. Ellos atribuyeron estos resultados a la observación de que en la región alcalina es mayor la presencia de los hidróxidos y de óxidos hidratados, especialmente el férrico producto de la oxidación superficial de la pirita. Por arriba de pH 11 debería ocurrir una precipitación total de los hidróxidos, con una marcada disminución de la adsorción de los depresores orgánicos.

Asimismo corresponde considerar el efecto de fuerzas repulsivas entre las partículas de pirita cargadas negativamente, lejos del rango del punto isoeléctrico, y las micelas de los polímeros también de carga negativa. Rath [126], midió la movilidad electroforética de la pirita para distintos pH, sin la presencia de depresores orgánicos en el medio y con 1 y 10ppm de dextrina y gomas guar. El punto isoeléctrico en todos los casos fue determinado a pH 6,8, pero la presencia de los reactivos condujo a una disminución de la movilidad electroforética, más acentuada en las pruebas donde se utilizaron las gomas guar. Este efecto se vinculó con el hecho de que las macromoléculas de los reactivos modifican la ubicación del plano de deslizamiento respecto de la interface. Esto también fue considerado por los autores como un factor adicional en el aumento de las propiedades hidrofílicas de la pirita al usar una mayor concentración de polisacáridos.

En otras series de ensayos Rath efectuó microflotaciones de pirita pura y también tratada con dextrina y con gomas guar. Desarrolló una familia de curvas que muestran una marcada caída en la flotabilidad a pH superior a 6-6,5, figura 3-2 del capítulo 3. El acondicionamiento con depresores orgánicos no modificó la forma de las curvas pero si condujo a una menor flotabilidad de la pirita, del orden del 10% para un consumo de 50ppm, la mayor depresión la produjo la goma guar. Como conclusión de estos resultados y de otras microflotaciones a varios pH y modificando el consumo de los depresores, se afirmó que en el rango alcalino los depresores orgánicos acentúan el efecto depresor propio del pH (acción de competencia de los iones  $\text{OH}^-$  con el xantato) con una marcada pérdida de flotabilidad de la pirita.

Respecto a la adsorción de los polisacáridos sobre la pirita, Rath pudo medir los espectros de interacción entre el hidróxido férrico y polisacáridos como la dextrina y la goma guar. En base a estas determinaciones afirmó que la máxima adsorción superficial ocurre en un rango de pH entre 7,5 y 11. Por otro lado se descubrió una fuerte interacción entre los polisacáridos y las especies férricas en un pH entre 5,5 y 8. Si bien estos rangos no coinciden exactamente con los mostrados por la figura 5-2 ni con los señalados por Laskowski y Liu [88], se puede decir que las conclusiones



mencionados son concordantes en todos los casos y que las pequeñas diferencias en los resultados son una consecuencia del estado superficial de la pirita, de las condiciones en que se realizaron las determinaciones y de otros factores conocidos y los no determinados.

En la muestra de pirita que utilizó Rath se estableció un punto isoeléctrico en 6,8 lo que es un síntoma de una importante oxidación superficial. Este grado de oxidación se confirmó mediante mediciones por Rayos X y estudios espectroscópicos. Para este autor la oxidación superficial de pirita produce valores del punto isoeléctrico que varían entre 7,4 y 8,4, en este entorno se determinó asimismo un alto grado de adsorción.

Otro dato muy importante relacionado a este análisis, es una serie de ensayos realizados por Jianhua y otros [82]. En la tanda de ensayos modificando el pH entre 2 y 11 (figura 3-5, capítulo 3) se presenta una curva de la flotabilidad de la pirita con una notable coincidencia con los resultados de la figura 5-2, en ambas se puede observar una acentuada depresión en pH por debajo de 6 y por arriba de 10 y un máximo de flotabilidad en pH 7.

Last y Cook [91], revisaron los mecanismos de adsorción del ácido tánico y del extracto de quebracho sobre la galena. Postularon que el quebracho se adsorbe como ácido libre sobre la superficie de la galena. En este sentido propuso que el mecanismo de esta interacción es similar al de los depresores iónicos. En cuanto a la interacción con los sulfuros en general, se formuló que tanto los grupos fenólicos como los grupos carboxil pueden ser los responsables, debido a sus propiedades ácidas que permiten la interacción con los cationes superficiales. La adsorción es fuertemente dependiente del pH, según las curvas de adsorción levantadas por los autores con la técnica de la burbuja cautiva. Las curvas de la depresión de la galena muestran un máximo de adsorción en un rango de pH entre 8 y 11.

Los resultados de la figura 5-2 y las conclusiones de los trabajos mencionados, parecen acordar en que existe una superposición de manifestaciones tales como la adsorción de los polisacáridos sobre la pirita, menor flotabilidad del sulfuro y el punto isoeléctrico de las especies de hidróxidos de férrico superficial. En el rango de pH donde se produce la mayor oxidación superficial de la pirita se verifica un fuerte efecto depresor de los agentes orgánicos. Todos los trabajos también concuerdan en postular que la interacción se produce entre los grupos  $\text{OH}^-$  de los polisacáridos y las especies de hidróxidos férricos superficiales.



#### **5.2.1.4 Efecto de la presencia de iones cobre sobre la acción depresora de los extractos de quebracho.**

El ion cobre es un activador de la pirita y modifica ciertamente el comportamiento en la flotación de este sulfuro, sobre todo en el rango alcalino. Por otro lado, y como se señaló anteriormente, el cobre forma compuestos insolubles con los extractos de quebracho que podrían disminuir su disponibilidad como depresor.

Se hicieron ensayos acondicionando a la pirita con extracto de quebracho y con la presencia de distintas concentraciones de cobre en el medio. El pH se modificó entre 8 y 11 con hidróxido de sodio.

En estas series de ensayos después de ajustar el pH y antes de acondicionar el extracto de quebracho, la muestra de pirita pura se puso en contacto con dos concentraciones diferentes de iones cobre. Este ion se añadió en forma de una sal soluble el  $\text{CuSO}_4$  y los agregados fueron de 30 y 60mg/l, equivalentes a 12 y 24mg/l de ión Cu, respectivamente. El mineral luego se acondicionó con 0,3g/l de quebracho y finalmente se incorporó el colector.

Los resultados se muestran en las figuras 5-3 y 5-4, en un caso con 30 y en otro con 60mg/l de sulfato de cobre.

La figura 5-3 muestra una ligera disminución en la flotabilidad de la pirita causada por la presencia de los iones cobre, la que es algo más acentuada en pH 8. Esta situación podría interpretarse como una consecuencia de la formación de compuestos entre el ion cobre y el colector, esta posible reacción deja una menor disponibilidad de xantato para interactuar con el mineral [72]. Además la muestra de pirita usada proviene de un yacimiento de cobre, la pirita podría estar levemente activada, de ese modo el agregado de una sal de cobre no modificaría su comportamiento en forma significativa.

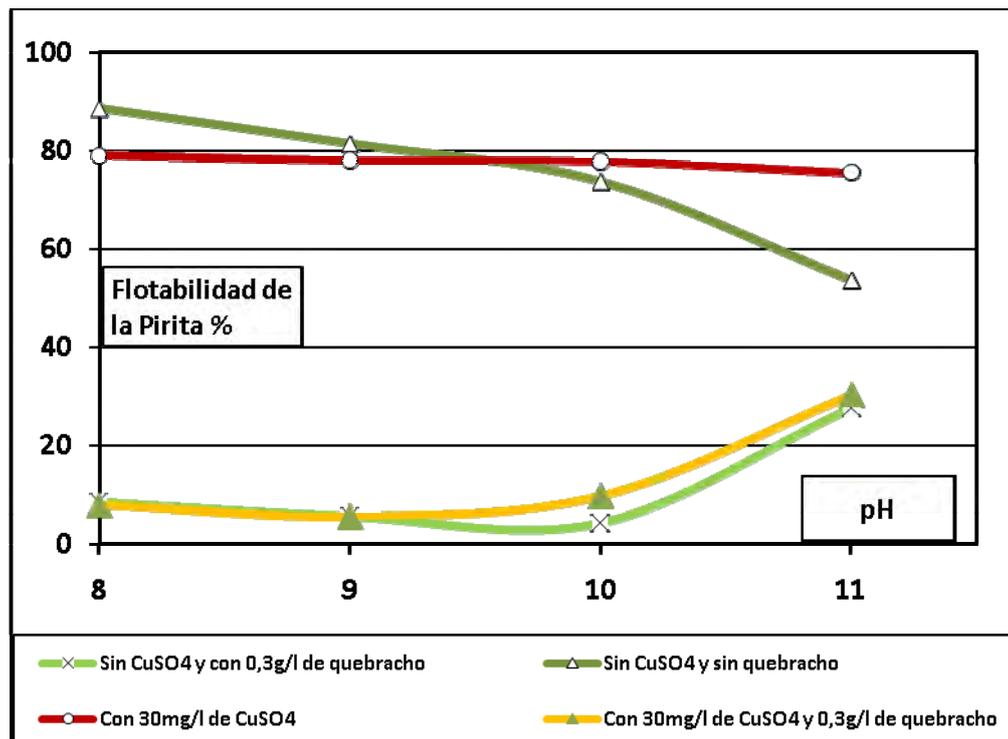


Figura 5-3: Relación entre la flotabilidad de la pirita pura y el pH. Ensayos sin activador ni depresor, pH regulado con NaOH; con 30mg/l de CuSO<sub>4</sub>; con 30mg/l de CuSO<sub>4</sub> y además 0,3g/l de extracto de quebracho y con 0,3g/l de quebracho y sin CuSO<sub>4</sub>

El Extracto de quebracho deprime a la pirita en forma independiente a la presencia de 30mg/l de sulfato de cobre. Las dos curvas que muestran los resultados de ensayos donde se agregó el extracto de quebracho tienen un trazado bastante similar, aunque en uno de los casos previamente se ha incorporado al medio un ion activador de la pirita. La pequeña disminución en el efecto depresor del quebracho que se observa a pH entre 9 y 11, puede relacionarse con la formación de complejos entre el extracto y el cobre, con una disminución del reactivo disponible para la adsorción sobre la pirita.

La figura 5-4 presenta curvas similares a las de la figura 5-3. El acondicionamiento con un consumo dos veces mayor de sulfato de cobre no modifica los resultados significativamente. Nuevamente el extracto de quebracho demuestra su efectividad como depresor de la pirita. En este caso la diferencia entre las curvas del efecto del extracto con y sin tratamiento con iones cobre presentan una mayor separación. Fenómeno que puede asociarse a la formación de complejos con el cobre en solución.

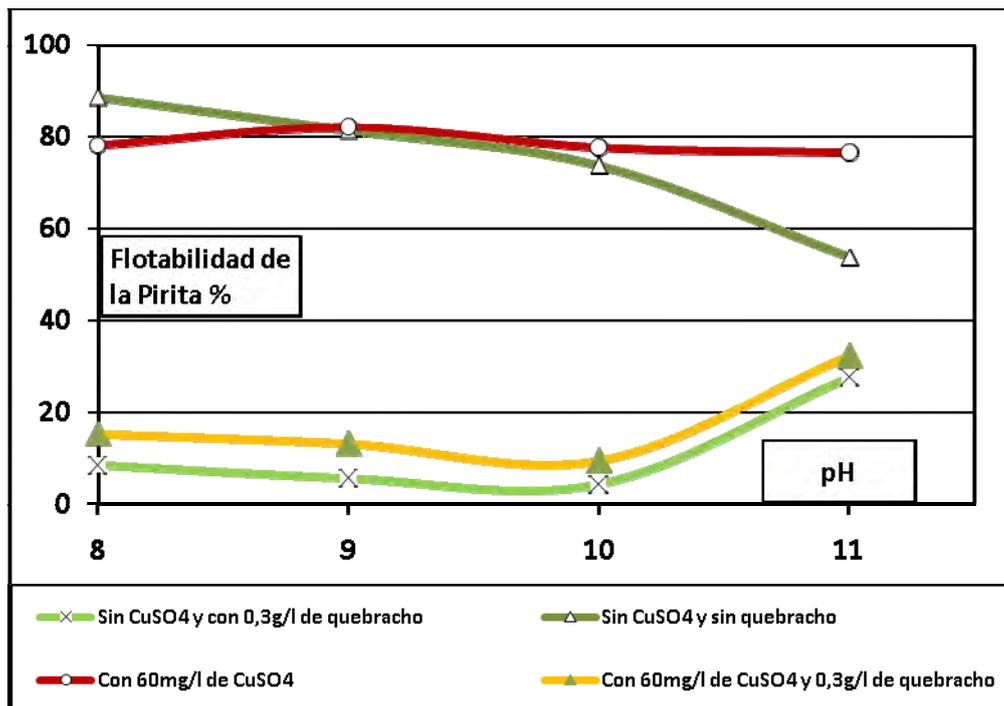


Figura 5-4: Relación entre la flotabilidad de la pirita pura y el pH. Ensayos sin activador ni depresor; con 60mg/l de CuSO<sub>4</sub>; con 60mg/l de CuSO<sub>4</sub> y además 0,3g/l de extracto de quebracho y con 0,3g/l de quebracho y sin CuSO<sub>4</sub>

### 5.2.1.5 Efecto de la presencia de ion calcio en la acción depresora de los extractos de quebracho

En la figura 5-5 se presentan resultados de ensayos donde se evaluó el efecto depresor de los extractos de quebracho con una concentración en el medio de 30mg/l de CuSO<sub>4</sub> y en los que se utilizó cal para regular el pH.

El efecto de la presencia de iones calcio tiene como consecuencia una mayor reducción en la flotabilidad de la pirita a pesar de la disponibilidad de iones cobre, este cambio es del orden del 16%.

El efecto de los extractos de quebracho en conjunto con la cal conduce a una efectiva depresión de la pirita, según muestra la curva donde se combinó la acción depresora del reactivo orgánico, de la cal y también la activación con iones cobre.

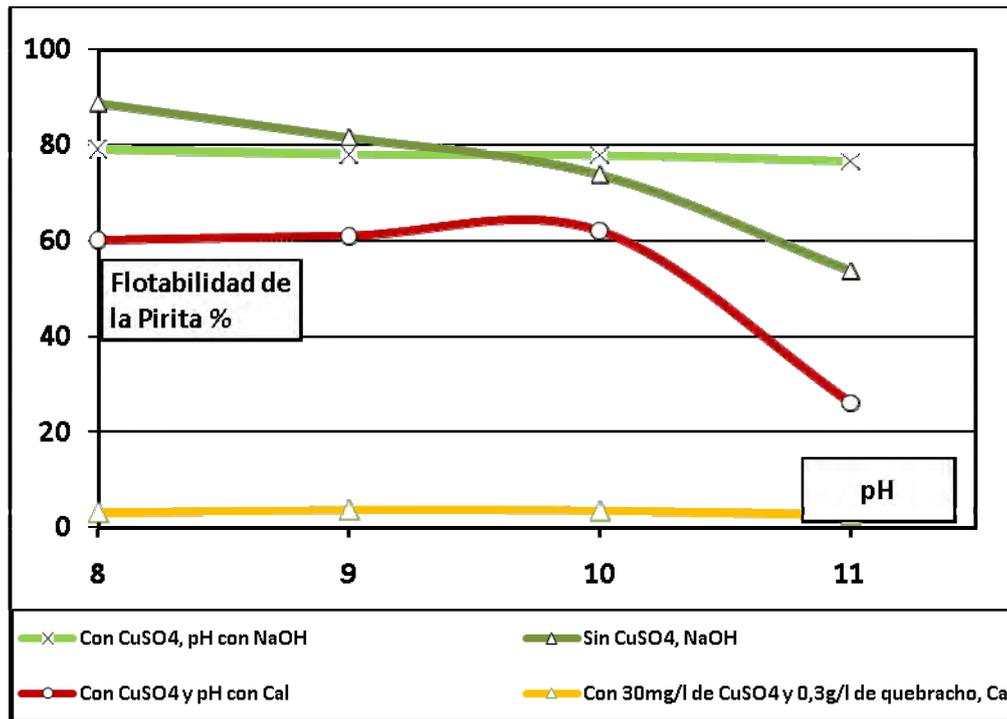


Figura 5-5: Efecto de los iones calcio en la depresión con extractos de quebracho. Ensayos en donde el pH fue regulado con NaOH, sin activador ni depresor y con 30mg/l de CuSO<sub>4</sub>. Series con el pH regulado con cal, con 30mg/l de CuSO<sub>4</sub> y además 0,3g/l de extracto de quebracho y con 0,3g/l de quebracho y sin CuSO<sub>4</sub>

### 5.2.1.5 Efecto del extracto de quebracho sobre la calcopirita

Para determinar si existe un efecto depresor diferencial entre la pirita y la calcopirita, se realizaron ensayos de flotación en tubo de Hallimond sobre una muestra de calcopirita monomineral preparada siguiendo el procedimiento detallado en el capítulo 4. Los ensayos se condujeron modificando el pH entre 8 y 11, utilizando carbonato de sodio. En las mismas condiciones se hicieron otras microflotaciones pero con un acondicionamiento previo con 0,3g/l de extracto de quebracho. Estas curvas se comparan con las correspondientes a los ensayos sobre la pirita manteniendo las mismas condiciones de trabajo.

Las dos curvas de las flotaciones sobre calcopirita muestran cierta correspondencia. El extracto de quebracho produce una ligera pérdida en la recuperación del sulfuro de cobre, del orden del 1-2% y esta disminución se mantiene constante en todo el rango de pH analizado.

La pirita tiene un comportamiento marcadamente diferente, con una fuerte depresión, especialmente en pH inferior a 10, donde el efecto se hace más evidente. Estos resultados señalan que los extractos de quebracho actúan con relativa selectividad sobre los dos sulfuros.

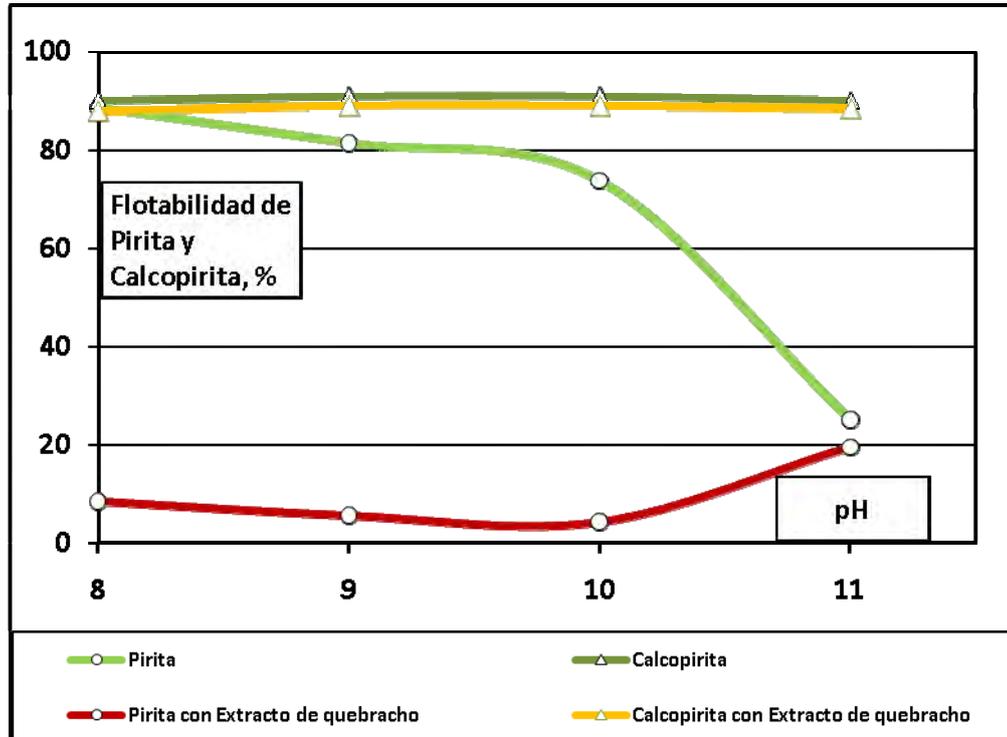


Figura 5-6: Relación entre la flotabilidad de la pirita y calcopirita puras con el pH. Ensayos sin depresor y con 0,3g/l de extracto de quebracho

Respecto del la posible acción depresora de los extractos de quebracho sobre los sulfuros de cobre, Inskra; Fleming & Kitchener [77] lo estudiaron en ensayos sobre calcosina y no sobre calcopirita que es el sulfuro de cobre más abundante. En sus resultados plantean que estos extractos afectan en alguna medida a la flotabilidad de la calcosina en un pH entre 6 y 8, por arriba de pH 8, y sobre todo más allá de 10, la flotabilidad del sulfuro de cobre no se ve afectada.

En la figura 5-6 no se observa este efecto, si bien hay una ligera pérdida en la recuperación, esta se mantiene prácticamente constante en un rango de pH entre 8 y 11. Pero en los ensayos que se exponen más adelante en el punto 5.2.2 hay otras evidencias que en este caso son más próximas a las conclusiones de Inskra; Fleming & Kitchener.

También se debe analizar lo señalado por Lui y Laskowski [96] respecto de que la depresión de la calcopirita con dextrina es fuertemente dependiente del pH, y que este efecto es mucho más notable en el rango ácido, mientras que en pH alcalino la dextrina no parece afectar a la flotabilidad del sulfuro de cobre. Es posible que en el rango en que se realizaron los ensayos, pH de 8 a 11, los extractos de quebracho no modifiquen en forma significativa la hidrofobicidad de la calcopirita cuando se usa xantato como colector pero que en medio ácido promuevan algún grado de afinidad por el agua.



Jianhua [82], señala que la formulación depresora CTP, sobre la base de polisacáridos, no afecta mayormente a la flotación de la calcopirita para consumos por debajo de los 80g/t. Con respecto al pH determinó una menor flotabilidad del sulfuro de cobre al superar el pH 8. Este comportamiento es algo diferente a los resultados presentados por Lui, a lo publicado por Inskra y lo mostrado en las curvas de la figura 5-6.

En general los cambios señalados en todos estos trabajos son menores y pueden ser una consecuencia de las características de las muestras usadas o de las condiciones de trabajo. En general, se observa una coincidencia en que los depresores orgánicos, sobre la base de polisacáridos, no parecen afectar demasiado a la flotación de los sulfuros de cobre.

### **5.2.2 Ensayos sobre mineral de cobre de mina El Pachón**

Las conclusiones de los estudios realizados mediante microflotaciones en tubo de Hallimond se aplicaron a un plan de ensayos de flotación en batch de un mineral diseminado de cobre-molibdeno del yacimiento El Pachón de Argentina.

En la composición mineralógica de este mineral la pirita representa un 18% y se encuentra muy activada debido a la presencia de iones cobre. Estos iones son aportados por los minerales secundarios de cobre que a pesar de ser minoritarios, modifican la composición iónica del medio debido a su fragilidad en la molienda. Las características de la muestra se exponen en el capítulo 4.

La técnica de los ensayos está descrita en el capítulo 4, lo mismo que las características de los reactivos utilizados.

Se usó como colector principal al amil xantato de potasio, con un consumo de 20g/t. El colector secundario fue dietil ditio carbamato de sodio, 15g/t. El espumante fue el metil isobutil carbinol, con un gasto de 20g/t.

En las flotaciones donde se analizó el efecto de los extractos de quebracho, el depresor se agregó en forma de una solución al 5% en agua y con un tiempo de acondicionamiento de 10 minutos. Se empleó el extracto FT1.

#### **5.2.2.1 Efecto del pH en la acción depresora de los extractos de quebracho sobre la pirita. Muestra de mineral de El Pachón**

En la figura 5-7 se exponen los resultados de ensayos de flotación sobre porciones de 1kg de mineral y modificando el pH con ácido sulfúrico y cal. Estos ensayos se hicieron cambiando el pH entre 5,5 y 10,5. El valor de pH usado en la confección de la gráfica es la media de las mediciones realizadas antes de la espumación y después de esta operación, la que se prolongó por un tiempo de 5 minutos. En el lapso mencionado se registra un cambio del pH de 0,5, como término medio.

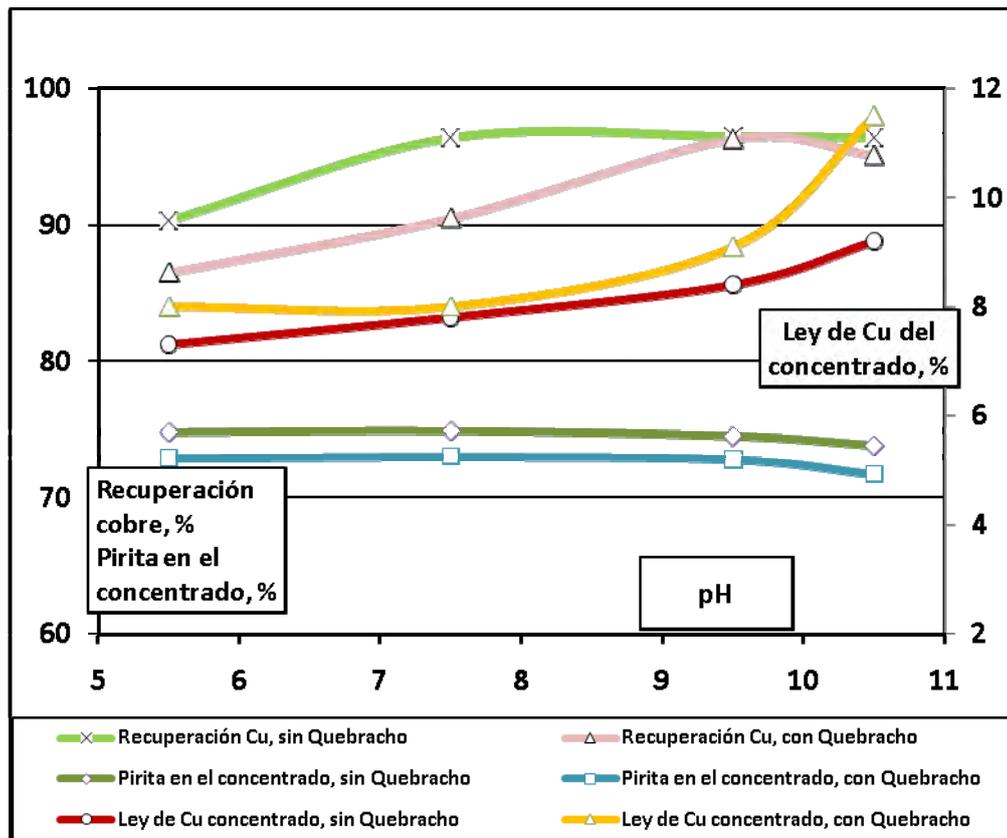


Figura 5-7: Efecto del extracto de quebracho en la flotación del mineral de cobre diseminado de mina El Pachón. Ensayos a diferentes pH con 300g/t de quebracho y sin el depresor

Se presentan dos curvas de la recuperación de cobre, una corresponde a la serie de los ensayos sin el agregado del extracto de quebracho y otra con un consumo constante de 300g/t. En otras curvas se muestran los contenidos de cobre de los concentrados obtenidos en las dos tandas. También se grafican los contenidos de pirita en los concentrados de las dos series de ensayos. Estos últimos datos se determinaron mediante conteo de partículas en observaciones mineralógicas sobre clases cerradas montadas sobre briquetas pulidas.

Sin el acondicionamiento con quebracho se obtiene una curva de la recuperación de cobre con un aumento progresivo hasta pH 8 y luego la curva se aplana. En este rango la recuperación crece de 90 a 96%. En los ensayos con quebracho, en el rango de pH entre 5,5 y 9 hay una menor recuperación del Cu. La pérdida varía entre 5 y 6%. Se observa que al aumentar el pH por arriba de 9 las dos curvas se superponen, lo que indica que en este entorno se atenúa el efecto depresor del quebracho sobre la calcopirita. En alguna medida estos resultados coinciden los de la figura 5-6, en el sentido de un menor efecto depresor del quebracho sobre la calcopirita a pH por arriba de 9,5. También corresponde tener en cuenta lo señalado por Lui y Laskowski [96], respecto de que los polisacáridos, en particular la dextrina que fue el depresor



usado por estos autores, producen una ligera depresión de los sulfuros de cobre y que este efecto tiende a disminuir al hacerse alcalino el pH.

Lo destacado anteriormente demuestra que en el rango de pH en que se realizan las flotaciones de cobre en la mayoría de las plantas, pH entre 9,5 y 11, el extracto de quebracho no parece afectar demasiado a la recuperación de los sulfuros de cobre.

Si se revisan las curvas de los contenidos de cobre en los concentrados, se observa que el uso del extracto de quebracho produce en todos los casos un concentrado de mayor ley. En pH 10 se verifica una diferencia del 2% en el tenor de Cu.

Esto se confirma al analizar las curvas del contenido de pirita en los concentrados, las dos curvas, con y sin acondicionamiento con 0,3g/t de quebracho, son notoriamente paralelas. La diferencia en todos los puntos tiene una media de 2% en los porcentajes de pirita entre los ensayos sin quebracho y la serie con el depresor. Esto confirma lo observado anteriormente de que estos reactivos actúan como depresores de la pirita.

En cuanto a la selectividad, en pH por encima de 9,5 el reactivo muestra una acción diferencial entre el sulfuro de hierro y los minerales de cobre.

A pH 10,5 se identifica un aumento en el contenido de cobre en el concentrado que pasa de 9,2 a 11,5 por la acción depresora del quebracho sobre los minerales de ganga, en particular sobre la pirita. El efecto combinado del quebracho con el de la cal conduce a una flotación más selectiva.

Los resultados en cuanto al efecto de los extractos sobre la flotabilidad de los sulfuros de cobre es coincidentes con los propuesto por Inskra; Fleming & Kitchener [77], quienes observaron que en pH por arriba de 10 el quebracho no parece afectar a la recuperación de los sulfuros de cobre. Inskra también realizó mediciones de adsorción del quebracho sobre la calcosina y sus datos son concordantes con estos resultados. Por arriba de pH 10 la adsorción es mínima. En el mismo trabajo se informa de que no se encontró evidencia de que la adsorción sobre los sulfuros de cobre pueda tener alguna relación con el potencial Zeta de las partículas. La interacción parece estar más relacionada con la formación de compuestos entre los grupos OH<sup>-</sup> de la molécula de los extractos y los iones cobre superficiales o en algunos casos por unión puente de hidrógeno con los átomos de azufre de estos minerales.

### **5.2.2.2 Efecto del consumo del extracto de quebracho sobre la depresión de la pirita. Ensayos sobre mineral de El Pachón**

En la figura 5-8 se exponen los resultados de ensayos de flotación sobre el mineral de mina El Pachón aplicando distintos consumos de quebracho, entre 0 y 600g/t. Las flotaciones se hicieron con el pH constante de 10, regulado con cal.

Al aumentar el gasto de quebracho se verifica una ligera pérdida en la recuperación de cobre, ésta es del orden del 1%. En cuanto a la ley de cobre, esta aumenta



progresivamente con el consumo, la mejora es del 0,5% para un consumo de 300g/t y del 2% si se aplican 600g/t.

El aumento en la ley de cobre se relaciona directamente con la depresión de la pirita. Cuando el consumo del depresor pasa de 50 a 300g/t, el contenido de pirita del concentrado se reduce en 7%. Si se usa un consumo mayor la presencia de pirita disminuye en un 12%.

Estas curvas confirman que el extracto de quebracho actúa superficialmente sobre la pirita y limita su flotación, mejorando la calidad del concentrado.

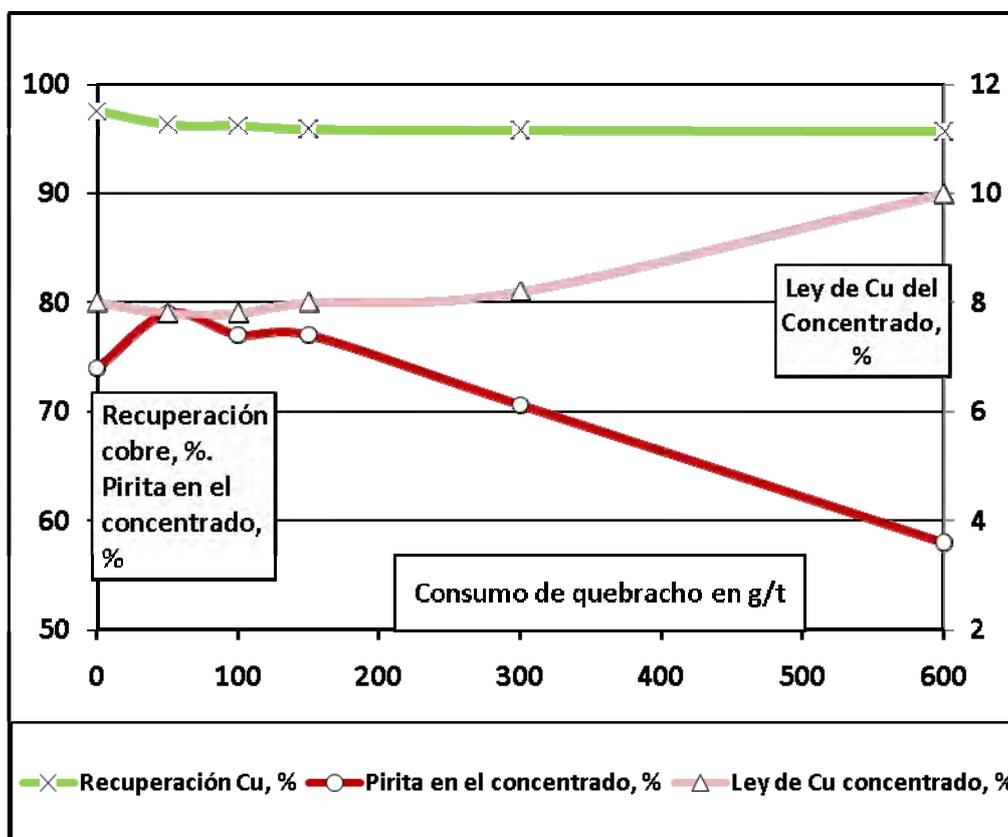


Figura 5-8: Efecto del consumo de extracto de quebracho en la flotación del mineral de cobre diseminado de mina El Pachón

### 5.2.2.3 Efecto del punto de agregado en la acción depresora del extracto de quebracho

Se investigó el efecto del cambio en la secuencia de agregado de los reactivos. En un caso se acondicionó el extracto de quebracho antes que el colector, en segundo término se estudió su agregado luego del colector y como una tercera opción repartiendo el consumo en dos partes, la mitad antes y otro 50% después del colector. Estos ensayos se condujeron a pH 10, con un consumo constante de 200g/t de



quebracho y manteniendo invariables el resto de los parámetros. Las flotaciones se hicieron por duplicado y los resultados se resumen en la tabla 5-2.

**Tabla 5-2: Resultados de ensayos de flotación de una muestra del yacimiento El Pachón. Efecto del cambio en la secuencia de agregado del extracto de quebracho y el colector**

Quebracho Punto de agregado	Recuperación Cu, %	Contenido de Cu del concentrado, %	Contenido de Pirita del concentrado, %
Antes del colector	96,6	6,7	75
Antes del colector	96,7	6,2	76
Después del colector	96,6	4,8	82
Después del colector	96,6	4,6	83
50% antes y el resto después del colector	96,7	6,0	78
50% antes y el resto después del colector	96,6	6,0	79

En todos los casos la recuperación de cobre es prácticamente constante en un valor de alrededor de 96,6%. Con relación a la depresión de la pirita, los porcentajes sugieren que los mejores resultados corresponden a los ensayos donde el extracto de quebracho se acondicionó antes del colector. Esta secuencia en el agregado de los reactivos da como resultado una ley de cobre en la flotación rougher mayor en un 1,5% y una presencia de pirita en este producto de 4 a 5% menor.

Según las referencias revisadas en los puntos precedentes de este mismo capítulo, se supone que los polisacáridos no desplazan al colector de la superficie sino que se adsorben promoviendo sitios marcadamente hidrofílicos y reducen su flotabilidad. El acondicionamiento previo del extracto probablemente permite una mayor adsorción superficial sobre sitios activados por cationes polivalentes,  $Fe^{3+}$  en este caso.

### 5.2.3 Ensayos sobre muestras del yacimiento diseminado de cobre y oro de Minera Alumbra

Se analizó experimentalmente el efecto de los extractos de quebracho sobre varias muestras con características bien diferenciadas del yacimiento Bajo de la Alumbra. Las muestras pertenecen a sectores de la mina particulares por su composición mineralógica, minerales asociados y problemática metalúrgica. El detalle de las muestras se indica en el capítulo 4.

Las muestras se denominan como mineral perteneciente a las zonas: andesítica, andesítica con yeso, oxidada y de baja alteración. Los depresores probados fueron los extractos de quebracho FT5 y FM3. Se estudiaron diferentes consumos, combinaciones



de los reactivos y puntos de agregado en la secuencia del proceso. El uso del reactivo FM3 responde a las características mineralógicas de algunas de estas muestras que contienen minerales arcillosos o lamas primarias que ofrecen dificultades a la flotación con alguna pérdida de la selectividad.

### 5.2.3.1 Ensayos sobre muestras representativas varios sectores de la mineralización del yacimiento diseminado de cobre y oro Bajo de la Alumbraera

Los ensayos consistieron en flotaciones rougher y se analizó el efecto de bajos consumos de los extractos. Los reactivos se agregaron en la etapa de acondicionamiento, previo al colector y con un tiempo de contacto de 10 minutos.

Las muestras de mineral representan las tipologías más importantes de la mineralización que ofrecen algún grado de complejidad para su flotación selectiva. Se probaron distintas combinaciones de los extractos de quebracho FT5 y FM3. Los resultados se muestran en la tabla 5-3.

Las condiciones de trabajo fueron similares a las que se aplican en la planta de flotación de la empresa. La molienda se realizó con tiempos variables de modo de tener en todos los casos una granulometría de alimentación a la flotación rougher con un 55% por debajo de 74 micrones.

Los ensayos se realizaron sobre porciones de 1.000g de muestra. Luego de la molienda el pH se reguló con cal en 10,5. Se usó como colector principal al Amil xantato de potasio, con un consumo de 20g/t. El colector secundario fue Dietil ditio carbamato de sodio, 15g/t. El espumante fue el Metil isobutil carbinol con un gasto de 20g/t.

**Tabla 5-3: Ensayos de flotación con diferentes muestras del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Evaluación del efecto de los extractos de quebracho en la depresión de la pirita y en el control de los minerales arcillosos**

Muestra Zona de la mineralización	Extracto de quebracho		Mejora en Recuperación de Cu, % *	Mejora en la relación Cu/Fe*
	FT5	FM3		
Andesítica	30		0,5	0,2
Andesítica		30	1,55	0,04
Baja alteración	30		1,7	0,44
Baja alteración		30	1,8	0,04
Oxidada	30		0,87	0,06
Oxidada		30	- 0,3	0,06

(\*) **Nota:** Los datos de las dos últimas columnas se calcularon por diferencia con los indicadores de la flotación estándar o de base, que corresponden ensayos realizados sin el agregado de los extractos de quebracho, sobre las mismas muestras.



En los datos de la tabla 5-3 se observa que los extractos de quebracho permiten obtener un incremento en la recuperación de Cu y la vez una menor flotabilidad de la pirita, reflejada en la relación Cu:Fe. El aumento en la recuperación es causado por el efecto dispersante de los extractos de quebracho que promueven mejores condiciones para la acción de los colectores en minerales con un cierto grado de alteración.

El aumento del indicador Relación Cu:Fe en la última columna de la tabla, se relaciona a la propiedad de los extractos de quebracho de actuar como depresores sobre la pirita, sin afectar mayormente a la flotación de los sulfuros de cobre, en particular cuando el consumo es relativamente bajo.

Si se revisan en conjunto los resultados sobre las 3 muestras, se observa que el extracto FT5 es un depresor más efectivo de la pirita para estos minerales.

### **5.2.3.2 Ensayos modificando el consumo de una combinación de dos extractos de quebracho. Resultados de ensayos con una muestra de la zona Andesítica del yacimiento diseminado de cobre y oro de Minera Alumbreira**

En la figura 5-9 se muestran los resultados de ensayos de flotación rougher sobre una muestra perteneciente a la zona Andesítica del yacimiento Bajo la Alumbreira. Se probaron distintos consumos de los extractos de quebracho FT5 y FM3 combinados en una relación 1:1. Los gastos indicados en la gráfica son el valor total de consumo de los dos depresores y también se incluyen los resultados de un ensayo sin estos extractos orgánicos.

Las curvas muestran un ligero aumento en la recuperación de cobre para bajos consumos de la mezcla de los dos extractos de quebracho. El incremento es una consecuencia del efecto dispersante de los extractos que crea mejores condiciones de flotación. Esto fue detectado en ensayos con un consumo relativamente bajo, 50g/t. Este efecto se pone en evidencia sobre este mineral que presenta minerales alterados y lamas primarias, aunque la presencia de estos componentes de la ganga es minoritaria.

El tenor de cobre de los concentrados aumenta levemente con el mayor gasto de los depresores, cuando el consumo se extiende más allá de los 160g/t, el incremento tiende a atenuarse.

Por otro lado, el contenido en hierro de los concentrados disminuye con el mayor agregado de los extractos. Como consecuencia de este efecto, mejora la relación Cu:Fe. Este último indicador también tiende a estabilizarse al llegar al máximo consumo aplicado en esta serie.

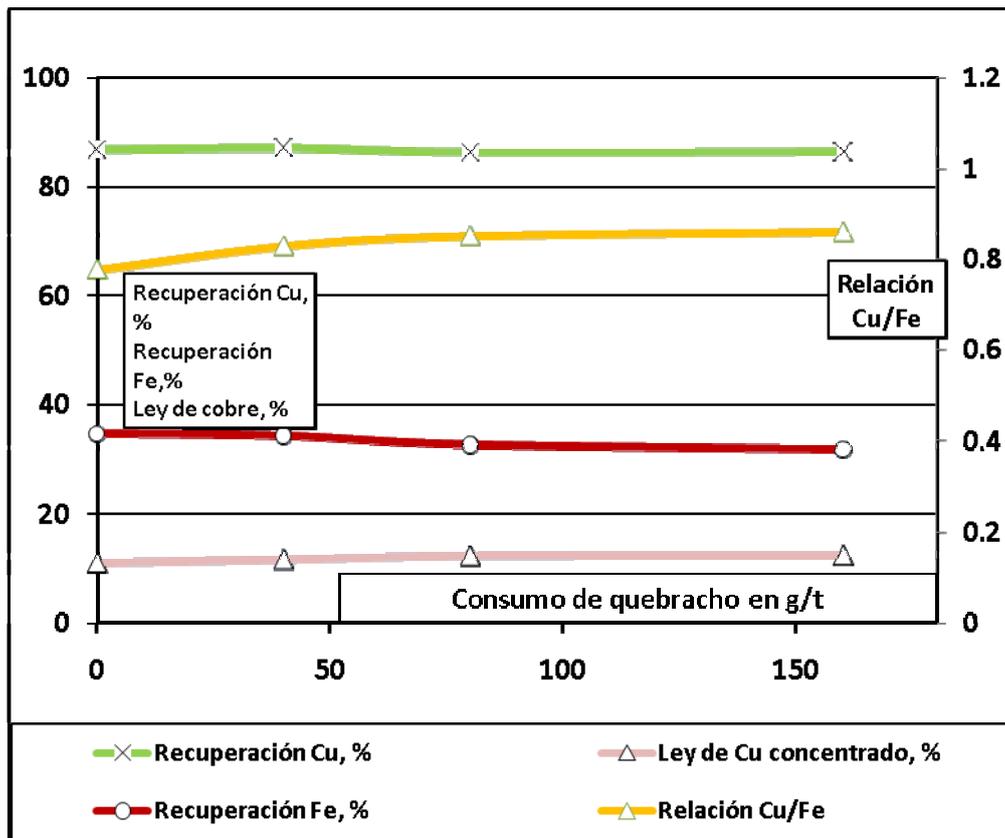


Figura 5-9: Efecto del consumo de extracto de quebracho sobre la depresión de la pirita en la flotación del mineral de cobre diseminado del yacimiento Bajo de la Alumbraera, zona Andesítica. Cálculo de la relación cobre:hierro

Estos resultados reafirman lo evidenciado por los datos de los apartados anteriores respecto de que los extractos de quebracho actúan selectivamente sobre la pirita, mejoran la calidad de los concentrados y crean condiciones de mayor selectividad. La recuperación de la calcopirita muestra una pérdida del 0,4% para el máximo consumo de los extractos aplicado en esta serie, 200g/t.

### 5.2.3.3 Efecto de los extractos de quebracho sobre una muestra con baja alteración del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Ensayos comparativos con y sin depresores y con repasos de los concentrados

La figura 5-10 muestra los resultados de ensayos de flotación rougher y con una y dos limpiezas del concentrado. Se utilizó para estos ensayos una muestra de la zona Andesítica del yacimiento Bajo de la Alumbraera.

Se hicieron dos series de ensayos, uno con una fórmula de flotación estándar, sin el agregado de los extractos de quebracho y la otra con un consumo de 80g/t de una mezcla de los extractos FT5 y FM3 en partes iguales. Este consumo se repartió de la



siguiente manera; un 60% en el rougher, un 20% en la primera limpieza y el restante 20% en la segunda limpieza. En todos los casos se aplicó un tiempo de acondicionamiento de 10 minutos para los depresores.

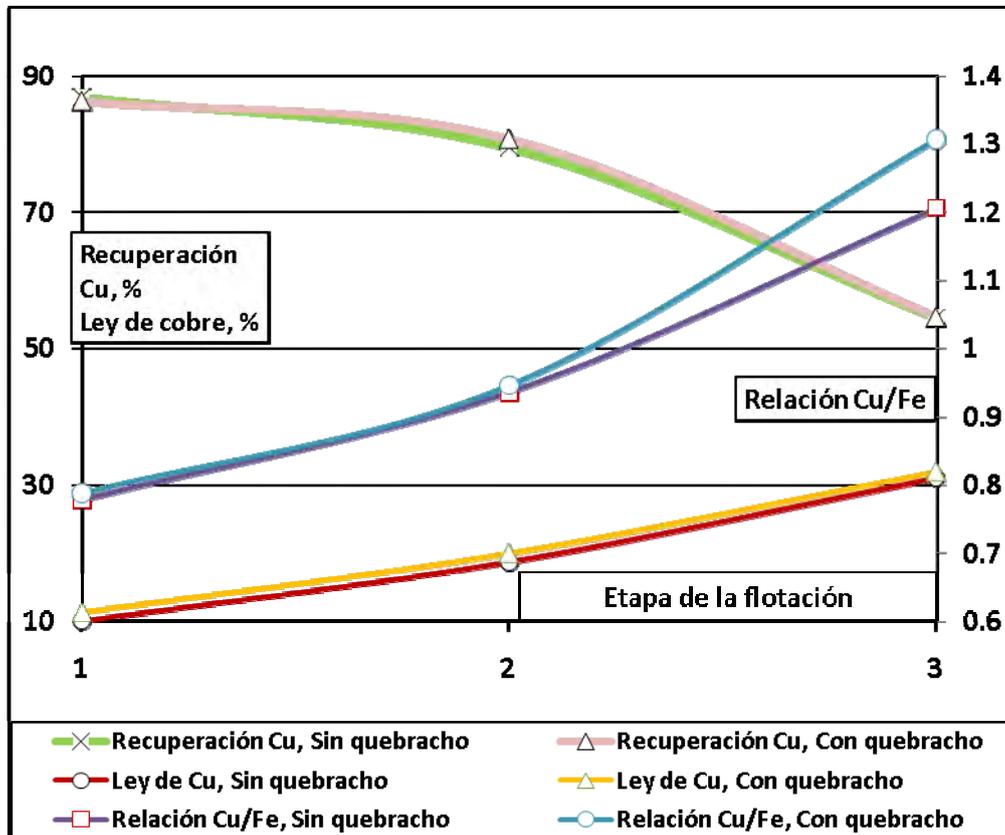


Figura 5-10: Efecto del número de repasos del concentrado en los indicadores metalúrgicos y en la relación cobre:hierro. Ensayos con y sin el agregado de 80g/t de extracto de quebracho

Las dos series de ensayos producen curvas muy similares, en algunos puntos casi superpuestas por la escala de la gráfica. En todas las condiciones los ensayos con el agregado de extracto de quebracho muestran una mejora en los resultados; la recuperación de cobre es levemente mayor, los concentrados tienen una mayor contenido de cobre y la relación cobre:hierro es más favorable.

Este último indicador tiene para el ensayo sin quebracho valores de; 0,778, 0,936 y 1,206 para la etapa rougher y con una y dos limpiezas, respectivamente. En los ensayos con el agregado de los extractos, las determinaciones de la relación Cu:Fe fueron; 0,788, 0,936 y 1,306, lo que confirma el efecto depresor selectivo de estos reactivos sobre la pirita.



Si se toma en consideración la recuperación del cobre, se observa que con el bajo consumo aplicado en esta serie, 80g/t no hay pérdidas en la recuperación, por el contrario, la flotabilidad del cobre aumenta levemente.

#### **5.2.3.4 Ensayos modificando el tiempo de espumación sobre una muestra de la zona andesítica con yeso del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Efecto de los extractos de quebracho**

Las figuras 5-11 y 5-12 presentan los resultados de ensayos cinéticos, con espumas secuenciales entre 2 y 8 minutos. Las pruebas se hicieron con una muestra identificada por el Departamento Geología de Minera Alumbraera como perteneciente a la zona andesítica con yeso.

En la gráfica 5-11 se observan curvas de ensayos con la fórmula estándar de flotación de la planta de la Empresa y otras donde se agregó un consumo de 60g/t del extracto de quebracho FT5. En una serie el depresor se incorporó en la operación de molienda y en la otra serie en el acondicionamiento, previo al colector y con un tiempo de contacto de 10 minutos. En estos ciclos de ensayos se usó agua fresca de red.

La figura 5-11 muestra las curvas de la recuperación de oro en el concentrado rougher y el contenido de cobre. En la figura 5-12 se grafica la evolución de la recuperación de cobre y de la relación Cu/Fe en el concentrado rougher.

Tomando en consideración la recuperación de oro, las curvas muestran que las dos series de ensayos con el agregado de 60g/t de extracto de quebracho en la molienda, producen una mayor recuperación. Esta diferencia varía entre un 2 y un 3% para los distintos puntos de la serie si se compara con los ensayos sin el depresor. Los ensayos en donde el quebracho se agregó en la operación de acondicionamiento también evidencian una mayor recuperación de oro, en este caso el efecto es menor y el indicador presenta aumentos entre 0,5 y 1,5% respecto de los ensayos de referencia.

Estudios realizados por Jianhua [82] con el depresor orgánico CTP sobre una muestra de sulfuros complejos, también reveló un incremento en la recuperación de oro para un consumo del orden de 60g/t. La recuperación de oro subió en algunos casos hasta un 10%, aunque según la interpretación de estos investigadores esto puede ser una consecuencia del menor uso de cal, que deprime a las partículas de oro libre. Sin embargo en los resultados de la figura 5-11 se refleja solamente el efecto de los extractos de quebracho y no se hicieron cambios en la dosificación de la cal.

Si se analizan las gráficas del contenido de cobre de los concentrados se verifica también un aumento en este parámetro. En este caso los mejores resultados corresponden al agregado del depresor en el acondicionamiento, los incrementos en la ley varían entre un 1 y el 2%, respecto de los ensayos si el depresor. En las flotaciones donde el extracto se agregó en la molienda se verifica una mejora en la ley de Cu de entre 0,5 y el 1,5%.

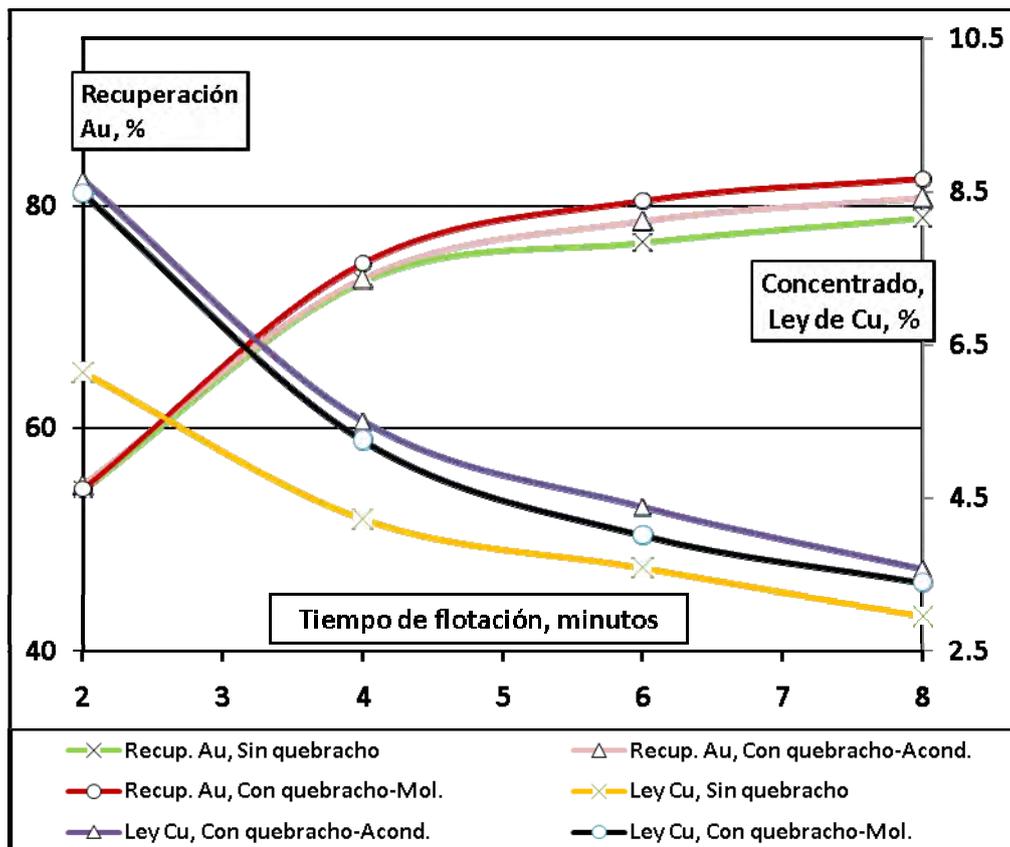


Figura 5-11: Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de oro y en el contenido de cobre de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho y con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de red

Los resultados de la figura 5-12 revelan que el efecto de los extractos de quebracho sobre las condiciones de flotación conduce a un aumento notable en la recuperación de cobre. La serie de ensayos donde el extracto se agregó en la etapa de molienda tiene recuperaciones con un 5 a 6% superiores a los ensayos de referencia. Cuando el depresor se agrega en el acondicionamiento la recuperación es de 2 a 5% mayor. Esto reafirma la idea de que bajos consumos de los extractos de quebracho no solo no afectan a la flotabilidad de los minerales de cobre sino que conducen a aumentos en su recuperación. Esto ocurre especialmente en pH alcalino, mayor que 10.

Respecto del indicador de selectividad, la relación Cu/Fe, las tres curvas mantienen un paralelismo y una disminución del coeficiente con el aumento del tiempo de espumación. Esto permite concluir que a medida que se prolonga el tiempo de flotación aumenta la presencia de pirita en el concentrado. Esta tendencia demuestra que la cinética de la flotación de la pirita es menor que la de los sulfuros de cobre, sobre todo de la calcopirita. Al aumentar el tiempo de espumación los concentrados tienen una mayor dilución por la presencia de pirita, fundamentalmente.

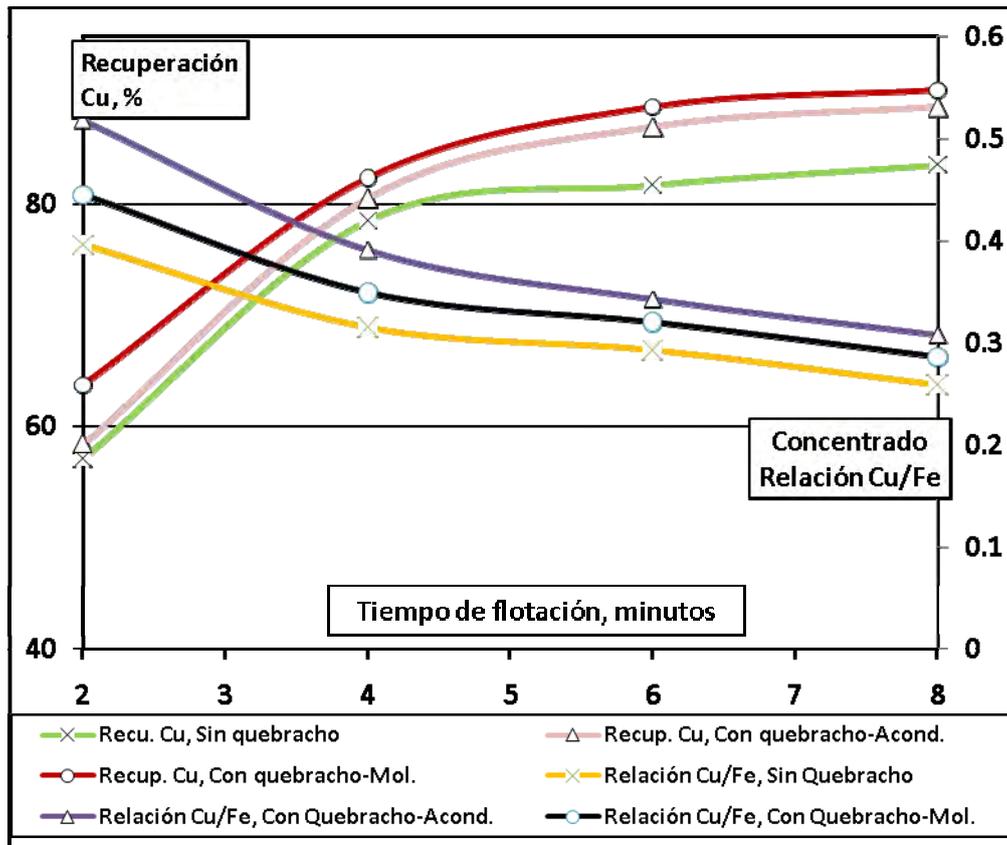


Figura 5-12: Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de cobre y en la relación Cu/Fe de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho, con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de red

Los ensayos con el agregado de los extractos de quebracho evidencian nuevamente mejores indicadores de selectividad. La relación Cu/Fe es siempre mayor con relación a la serie donde no se utilizó este reactivo. La serie en donde el quebracho se agregó en el acondicionamiento tiene indicadores de selectividad superiores a las flotaciones donde el reactivo se agregó en la molienda y sobre todo respecto a los ensayos de referencia.

Generalizando se puede decir que el uso de bajos consumos de extracto de quebracho conducen a mejoras en los indicadores metalúrgicos. Si el reactivo se agrega en la molienda aumentan marcadamente las recuperaciones de cobre y de oro. Este efecto de los extractos sobre las recuperaciones se mantiene constante al aumentar el tiempo de espumación.

El quebracho tiene una fuerte influencia en la selectividad, pero los incrementos tanto en la ley de cobre de los concentrados como en la relación cobre/hierro se hacen menos significativos a medida que crece el tiempo de espumación. Esta tendencia se puede relacionar con una diferencia en la velocidad específica de flotación de la pirita y de la calcopirita en presencia del depresor orgánico.



En cuanto a la selectividad, el efecto del quebracho se hace más notable cuando se incorpora en el acondicionamiento respecto del agregado en el molino. Esto podría señalar que un menor tiempo de contacto favorece a la selectividad y un mayor tiempo de contacto crea condiciones para producir mejores recuperaciones.

### **5.2.3.5 Ensayos modificando el tiempo de espumación sobre una muestra de la zona andesítica con yeso del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Efecto de los extractos de quebracho. Ensayos usando agua de proceso**

Los estudios reseñados en el punto anterior se repitieron empleando agua de proceso. El agua de proceso fue captada en el circuito de flotación y se caracteriza por un importante contenido residual de reactivos de flotación. Además esta agua tiene una alta concentración de iones hierro, cobre y calcio producto de los procesos de molienda, del aporte de los minerales secundarios de cobre y del elevado consumo de cal en la planta, 4kg/t. Los resultados se muestran en las figuras 5-13 y 5-14.

Si se analizan las curvas de la figura 5-13 se concluye que el uso de agua con alto contenido de iones en solución modifica notablemente el efecto depresor del quebracho sobre la flotación de los sulfuros. Probablemente una parte del quebracho forma compuestos con los iones hierro, cobre y calcio del agua, disminuyendo su disponibilidad para actuar como depresor. Como se dijo en el capítulo 2 los taninos solubles en agua son precipitados de sus soluciones por sales de metales pesados tales como cobre y hierro.

Por otro lado, el exceso de agentes colectores, los contenidos en el agua de proceso más los agregados en el laboratorio, atenúan el efecto del quebracho sobre la selectividad de la flotación y la creación de condiciones para una mayor recuperación tanto del oro como del cobre.

Con relación al efecto de la presencia de iones férrico en el agua, en el trabajo del Imperial Collegue [77] se analizan resultados de ensayos de depresión de la pirita usando extracto de quebracho en donde se agregó en forma deliberada iones férricos en forma de cloruro. Los ensayos se realizaron en un rango de pH entre 7,8 y 8,0 con el agregado al agua con bajas concentraciones de  $\text{FeCl}_3$ , variables entre 0 y 10mg/l de  $\text{Fe}^{3+}$ . El reactivo colector fue el etil xantato (50mg/l).

Los autores encontraron que a medida que aumenta la concentración de iones férricos en el medio se deteriora el efecto depresor de los quebrachos sobre la pirita. Los resultados fueron relacionados con la tendencia de los extractos a formar complejos con el ion férrico. Esta conclusión se vinculó también con la diferencia encontrada en el efecto depresor del quebracho de la pirita fresca y sobre la pirita oxidada. En este segundo caso existe una mayor facilidad para el aporte de iones férricos al medio. En el mismo trabajo se afirma que el hierro ferroso no forma complejos con el quebracho, pero que se oxida rápidamente en un rango de pH por arriba de 6 y por lo tanto en ese



entorno también se determinó que amortigua el efecto depresor de los extractos sobre la pirita.

Con respecto al efecto de los iones cobre en el medio, Inskra; Fleming & Kitchener [77] estudiaron el efecto de los extractos de quebracho sobre la calcosina, como se dijo en los apartados anteriores, y analizaron el agregado de sales solubles de cobre,  $10^{-5}$  M de iones  $\text{Cu}^{++}$ . Encontraron una ligera disminución en el efecto depresor de los extractos sobre los sulfuros por la presencia de iones cobre. Este efecto fue relacionado con la formación de complejos entre el quebracho y el cobre en solución, lo que ocasiona un gasto del polisacárido y una disminución de su efecto depresor.

En el trabajo de S. J. Angyal [2], se analiza la posible formación de complejos entre los polisacáridos y los cationes, especialmente se estudiaron los complejos con el ion calcio. Como conclusión de sus investigaciones demostró que los polisacáridos tienen tendencia a formar compuestos con los cationes disueltos en el agua, en particular con el calcio. Mediciones mediante resonancia magnética parecen mostrar que los grupos oxidrilos de los polisacáridos forman complejos con los cationes multivalentes. También Saladini y otros [131] analizaron la formación de complejos entre los polisacáridos y cationes como el calcio. Si bien los compuestos con el cobre son más estables, se destaca la formación de complejos con el ion calcio.

Bogusz y otros [9], examinaron el efecto del tratamiento previo de pirita fresca con sales solubles de hierro y de plomo sobre la adsorción de la dextrina. Las mediciones del grado de adsorción, realizadas mediante estudios de infrarrojo dieron evidencias de que la presencia de estos cationes promueve la adhesión superficial de la dextrina sobre la pirita. Los trabajos de laboratorio les permitieron concluir que la adsorción de los polisacáridos sobre la pirita solamente es posible si actúan algunos iones metálicos superficiales que funcionan como sitios de reacción. En la discusión de los resultados estos autores hacen mención a las conclusiones obtenidas por Laskowski y Liu [88] respecto de la necesaria participación de cationes en la fijación superficial de los depresores orgánicos, cationes que pueden provenir del propio mineral, previo proceso de oxidación superficial o ser aportados por la fase acuosa. En ese sentido Bogusz planteó la duda respecto a la selectividad de los depresores orgánicos porque es posible que cationes como cobre, hierro o plomo puedan promover la interacción entre los polisacáridos y diferentes sulfuros que tengan afinidad superficial por estos iones. Algunos trabajos hacen referencia a la tendencia de varios sulfuros a fijar cationes del medio, Kant y otros [84].

La participación de los iones férricos en la adsorción de los polisacáridos sobre la pirita llevó a Xu y Aplan [167] a proponer la utilización de sales férricas para una mejor depresión de la pirita y de otros componentes sulfurosos de las cenizas de carbón cuando son tratadas por flotación. Los agentes depresores fueron complejos orgánicos.

Según algunos antecedentes citados por Inskra [77] la pirita contenida en el carbón está con un distinto grado de oxidación respecto a la de minerales sulfurosos y bajos consumos de extractos de quebracho, 25 a 50g/t pueden deprimirla sin afectar a la



flotabilidad del carbón. Inskra planteó la diferencia de comportamiento de la pirita contenida en menas de sulfuros y la pirita que aporta azufre en los carbones. La diferencia no está solamente en el grado de oxidación superficial del sulfuro, también hay que considerar que en la flotación de minerales de sulfuros complejos, existe una mayor concentración de cationes que actúan activamente en la selectividad, ya sea promoviendo la adsorción del quebracho sobre las partículas como facilitando la fijación del colector sulfidrílico.

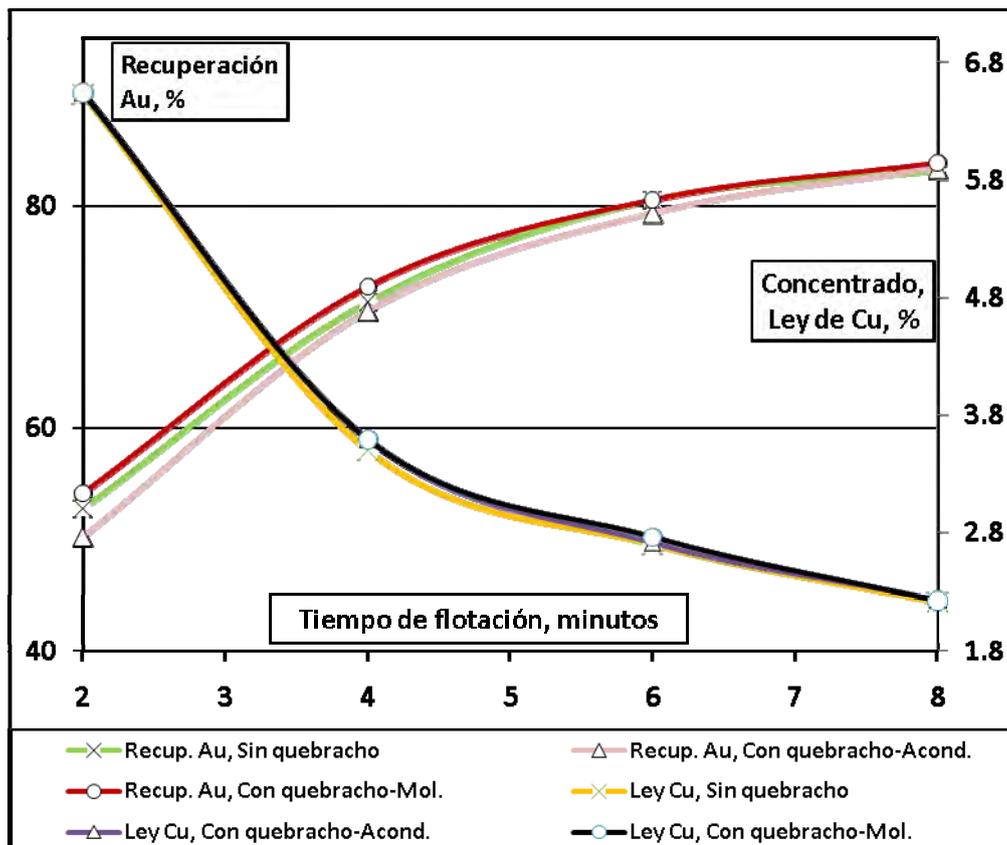
Bogusz [9], propone el uso de agentes complejantes en forma conjunta con los polisacáridos. La función de estos agentes, por ejemplo la dietilene triamina (DETA) es la de remover selectivamente a ciertos cationes, excepto al férrico, el que luego actúa formando sitios de adsorción superficial sobre sulfuros como la pirita y pirrotita. Esta conjetura está basada en el hecho de que el  $\text{Fe}^{3+}$  tiene una menor movilidad en relación a otros cationes, Sui y otros [142].

Esta última conclusión ha dado lugar posteriormente a la patente de una formulación que combina un polisacárido y un agente complejante, este reactivo se denominó PKD-Unimin, Bulatovic [17]. La nueva formulación es la combinación de una amina quelante con un polisacárido y ha sido propuesta como un depresor selectivo para algunos sulfuros. Esta formulación que tienen una estructura de complejos poliméricos se propone como un depresor selectivo de la pirita, pirrotina y de la marcasita sin que modifique la flotación de los sulfuros valiosos como los de cobre.

También Bulatovic [19] patentó un depresor específico para sulfuros basado en una mezcla de extractos de quebracho y dextrina o extracto y goma guar, este compuesto se denominó Depresor LS. En la patente U. S. 8.880529 se presenta a esta formulación como aplicable a la separación selectiva de sulfuros complejos por flotación. La adhesión superficial específica es relacionada por los autores a la formación de complejos con los cationes polivalentes en la superficie de algunos sulfuros. Se sugiere un consumo de 50 a 350g/t y se dan varios ejemplos de aplicación de esta mezcla que contiene un 42% de extractos de quebracho y otros polisacáridos. Aunque a la formulación también se le agrega cianuro u otros depresores inorgánicos.

Con respecto a la recuperación de oro, las curvas de las tres series de ensayos de la figura 5-13 son muy semejantes, con una ligera ventaja para las flotaciones en donde el extracto se agregó en la molienda.

Lo mismo se observa en las curvas de la recuperación de cobre de la figura 5-14, con una leve ventaja inicial del agregado del reactivo depresor en la molienda para los primeros 6 minutos y después para los ensayos con agregado en el acondicionamiento.



**Figura 5-13: Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de oro y en el contenido de cobre de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho y con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de proceso**

Las curvas de la relación cobre:hierro de la figura 5-14 muestran también una mínima diferencia a favor de los ensayos con el agregado del depresor en la molienda, aunque las tres curvas aparecen casi superpuestas.

En resumen, la calidad del agua tiene mucha incidencia en el efecto depresor de los extractos de quebracho sobre los sulfuros y también en la selectividad del proceso de flotación en general. Cuando las flotaciones se conducen con agua de recirculación de una planta, con un alto contenido de iones en solución, hierro férrico, cobre y calcio, se produce como consecuencia de la interacción de los depresores orgánicos con estos iones una marcada atenuación de su efecto depresor sobre la pirita.

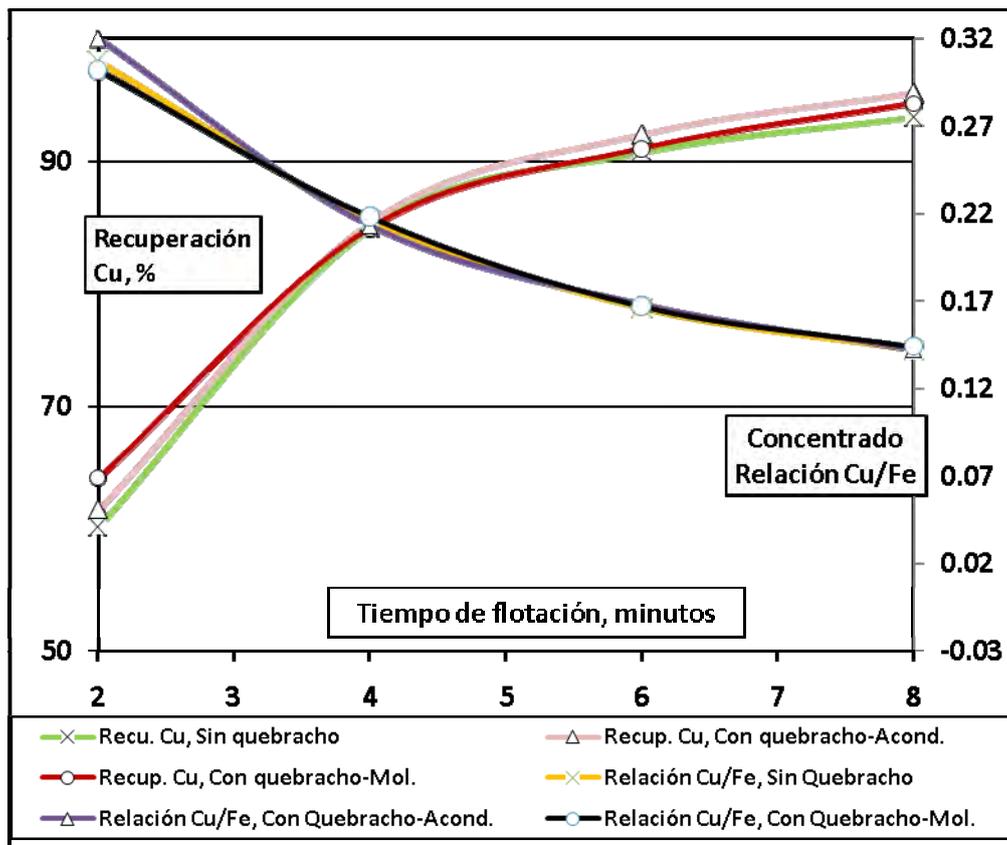


Figura 5-14: Efecto del tiempo de espumación en la recuperación de cobre y en la relación Cu/Fe de los concentrados. Ensayos sin el agregado de extracto de quebracho, con 60g/t incorporados tanto en la molienda como en el acondicionamiento. Flotaciones con agua de proceso

### 5.2.3.6 Efecto de los extractos de quebracho en la depresión selectiva de la pirita. Mineral del yacimiento Bajo de la Alumbra de la zona Andesítica. Efecto del consumo y de la combinación de reactivos usando agua de proceso

En el análisis global de los resultados reseñados en el punto anterior, se observa que el efecto de los extractos de quebracho como depresores selectivos de la pirita muestra una importante diferencia según cuál sea la calidad del agua utilizada en los ensayos. Cuando se usa agua fresca los reactivos actúan con una aceptable selectividad, deprimiendo a la pirita y sin afectar en gran medida a los sulfuros de cobre. Además se observa que en las flotaciones con agua de red se crean mejores condiciones de flotación que conducen a incrementos tanto en la recuperación del cobre como en la del oro.

Por el contrario, cuando se usa agua de proceso, esto es agua de recirculación de la planta, la presencia de reactivos y de iones disueltos en el agua se producen resultados



diferentes. Los cambios en la recuperación son mínimos y lo mismo puede afirmarse sobre la acción depresora diferencial sobre la pirita.

Se realizaron una nueva serie de ensayos sobre otra muestra que también presenta inconvenientes en la flotación por sus particularidades mineralógicas. Esta muestra se identifica en la mina como Andesítica. Tiene como característica, además de la presencia de algunos minerales secundarios de cobre y de componentes arcillosos de la ganga, de que es representativa de una parte importante de las reservas, desde este punto de vista es más significativa que la muestra de la zona Andesítica con yeso.

Las pruebas de flotación se hicieron con distintos consumos de los extractos de quebracho FT5 y FM3, como dato de comparación también se hicieron flotaciones sin el acondicionamiento con estos depresores.

La metodología de trabajo fue igual a la de los ensayos de los puntos anteriores, en algunos casos los depresores se agregaron en la molienda y en otros ensayos durante el acondicionamiento, con un tiempo de contacto de 10 minutos. Los resultados se resumen en la tabla 5-4.

De la comparación entre los valores medios del ensayo estándar, sin el uso de quebracho, con los promedio de varios ensayos con un consumo total de 40g/t, se observa que en general hay un efecto positivo por la presencia de estos reactivos. El contenido de cobre de los concentrados rougher aumenta de 1,82 a 2,06%; el de oro baja de 1,60 a 1,53g/t y el de hierro cambia de 10,1 a 9,86%. La recuperación de cobre es prácticamente igual en cambio la de oro sube un 3%. En cuanto al aspecto específico de la depresión de la pirita la relación cobre/hierro cambia de 0,180 a 0,209 lo que indica que los reactivos tienen un efecto depresor selectivo sobre este sulfuro.

Si se analiza el efecto del punto se agregado de los extractos en la secuencia de la flotación y el tipo de agente usado, los resultados no muestran una tendencia definitiva hacia ninguna de las opciones.

Estos ensayos se repitieron usando agua de red y los resultados se agrupan en la tabla 5-5.

Al usar agua de red en los ensayos se determina un mayor incremento en los contenidos de cobre y de oro de los concentrados. La recuperación de cobre acusa una pérdida de 1,2% y la de oro un aumento del 3%.

En cuanto al índice de selectividad se evidencia un cambio notable por que sube de 0,227 a 0,345.

Tampoco en este caso se puede definir cuál es mejor reactivo ni donde debe agregarse para un mejor aprovechamiento. Para esta muestra, el uso de agua fresca en lugar de la de recirculación de la planta, no conduce a cambios importantes como los señalados en los puntos 5.2.3.4 y 5.2.3.5.



**Tabla 5-4: Resultados aplicando extractos de quebracho en la flotación de muestras de la zona Andesítica del yacimiento Bajo de la Alumbraera. Ensayos con distintos consumos y modificando el punto de agregado del extracto. Ensayos con agua de proceso**

Prueba N°	Dosificación Extracto de Quebracho, g/t		Contenido en			Recuperación			Relación
	FT5	FM3	Cu	Au	Fe	Cu	Au	Fe	Cu/Fe del
			%	g/t	%	%	%	%	Concentrado
1	0	0	1,77	1,66	9,89	85,3	69,0	34,0	0,179
2	0	0	1,82	1,57	10,0	84,5	67,3	29,3	0,182
3	0	0	1,86	1,56	10,3	85,8	67,2	32,2	0,180
<b>Promedio ensayos sin quebracho</b>			1,82	1,60	10,1	85,2	67,8	31,9	0,180
4	40 (1)		2,23	1,66	10,54	85,0	67,8	30,8	0,212
5		40 (2)	2,35	1,63	11,07	85,3	68,5	32,1	0,212
6	20	20 (2)	2,42	1,80	11,26	84,9	69,2	31,3	0,215
7	20	20 (2)	1,86	1,50	9,30	86,6	70,6	33,6	0,200
8	20	20 (2)	2,07	1,45	9,16	84,9	71,4	31,8	0,226
9	20	20 (2)	1,95	1,51	10,17	87,4	74,6	37,7	0,192
10	20	20 (2)	1,83	1,41	9,24	85,7	74,6	34,3	0,198
11	20	20 (2)	1,98	1,52	9,38	85,5	74,2	31,9	0,211
12	20	20 (1)	1,87	1,30	8,62	83,3	66,5	30,1	0,217
<b>Promedio con 40g/t Quebracho</b>			2,06	1,53	9,86	85,4	70,8	32,5	0.209

(1) Quebracho agregado en la molienda

(2) Quebracho agregado en el acondicionamiento (10')

Estos ensayos se repitieron usando agua de red y los resultados se agrupan en la tabla 5-5.

Al usar agua de red en los ensayos se determina un mayor incremento en los contenidos de cobre y de oro de los concentrados. La recuperación de cobre acusa una pérdida de 1,2% y la de oro un aumento del 3%.

En cuanto al índice de selectividad se evidencia un cambio notable por que sube de 0,227 a 0,345.

Tampoco en este caso se puede definir cuál es mejor reactivo ni donde debe agregarse para un mejor aprovechamiento. Para esta muestra, el uso de agua fresca en lugar de la de recirculación de la planta, no conduce a cambios importantes como los señalados en los puntos 5.2.3.4 y 5.2.3.5.



**Tabla 5-5: Resultados aplicando extractos de quebracho en la flotación de muestras de la zona Andesítica del yacimiento Bajo de la Alumbreira. Ensayos con distintos consumos y modificando el punto de agregado del extracto. Agua de red**

Prueba N°	Dosificación Extracto de Quebracho, g/t		Contenido en			Recuperación			Relación
	FT5	FM3	Cu	Au	Fe	Cu	Au	Fe	Cu/Fe del
			%	g/t	%	%	%	%	Concentrado
1	0	0	4,43	5,20	18,23	71,2	54,3	20,4	0,226
2	0	0	5,23	6,60	21,02	67,9	55,3	19,1	0,228
<b>Promedio ensayos sin quebracho</b>			4,83	5,90	19,62	69,5	54,8	10,6	0,227
4		50 (2)	5,57	6,34	20,67	69,5	63,0	17,6	0,239
5	50 (2)		4,98	5,82	15,90	70,4	57,8	16,2	0,278
6	50 (2)		7,19	8,07	16,32	67,2	62,2	10,2	0,399
7		50 (2)	8,12	8,86	15,15	66,9	50,1	8,7	0,490
8	50 (2)		6,18	9,56	19,01	66,9	54,0	13,5	0,311
<b>Promedio 50g/t Quebracho</b>			6,41	7,73	17,41	68,2	57,4	11,5	0,345

(1) Quebracho agregado en la molienda

(2) Quebracho agregado en el acondicionamiento (10')

#### 5.2.4 Ensayos sobre muestras del yacimiento de cobre y molibdeno diseminados de una mina del sur de Chile

Para estudiar el comportamiento del mineral de este yacimiento se dispuso de muestras del mineral alimentado a la planta y que pertenece a la zona de sulfuros primarios. Las características químicas y mineralógicas de estas muestras se indican en el capítulo 4.

Las muestras de mineral de cabeza fueron obtenidas en el mes de noviembre del año 2009 y corresponden a la zona de sulfuros con baja presencia de minerales alterados. Las características y la preparación de este mineral se detallan en el capítulo 4.



### 5.2.4.1 Ensayos con diferentes consumos de extractos de quebracho sobre el mineral de cabeza de una mina de cobre diseminado del sur de Chile

El procedimiento de laboratorio y esquema de reactivos utilizado es similar al detallado en el punto anterior.

Se estudió el efecto de distintos consumos y combinaciones de extractos de quebracho. Los resultados se indican en la tabla 5-6 donde se incluye un ensayo en blanco, sin el agregado de los depresores.

**Tabla 5-6: Ensayos de flotación de una muestra de mineral de un yacimiento diseminado de Cu-Mo del sur de Chile. Uso de extractos de quebracho para la depresión de la pirita y para el control de los minerales arcillosos**

Condición	Extracto de quebracho		Mejora en la Recuperación de Cu, %	Relación Cu/Fe
	FT5	FM3		
Blanco				1,087
Con Quebracho	15	15	0	1,090
Con Quebracho	30	30	0,4	1,195
Con Quebracho	20	20	0,3	1.119
Con Quebracho	30	30	0,1	1,161

Los datos de la tabla muestran que los extractos de quebracho actúan como depresores de la pirita sobre este mineral con características diferentes a los informados en los puntos precedentes. Esto se pone en evidencia por la mejora en la relación cobre:hierro de los concentrados que es un indicador de la presencia de pirita en este producto.

Las condiciones dispersantes de los extractos de quebracho crean condiciones para una separación más selectiva lo que se traduce en un aumento en la recuperación de cobre. Estos cambios están indicados en la tabla.

### 5.2.4.2 Ensayos modificando el consumo de los extractos de quebracho sobre una mineral de cobre diseminado del sur de Chile

El objetivo de los ensayos fue realizar una evaluación del comportamiento de los extractos de quebracho FM3 y FT5 sobre los componentes de este mineral y determinar el efecto del consumo. Estos resultados se cotejan con los obtenidos bajo las condiciones estándar de flotación, sin el agregado del depresor.

Los ensayos de flotación se hicieron por duplicado y consistieron en flotaciones rougher. Se usó un esquema de reactivos según se indicó en el capítulo anterior y



respetando las condiciones de trabajo de la mina. Los resultados se indican en la tabla 5-7.

Estos resultados se han volcado en las curvas de la figura 5-15.

**Tabla 5-7: Resultados de ensayos de flotación rougher sobre una muestra de mineral de cabeza de un yacimiento de cobre diseminado del sur de Chile. Efecto del acondicionamiento con extractos de quebracho**

Prueba N°	Dosificación Extracto de Quebracho, FM3-FT5, g/t	Contenido en			Recuperación			Relación Cu/Fe del Concentrado
		Cu %	Mo ppm	Fe %	Cu %	Mo %	Fe %	
1	0	8,86	1056	11,52	86,71	67,76	34,58	0,769
2	0	9,25	1088	11,78	86,97	67,14	34,62	0,785
Media 1-2	0-0	9,06	1072	11,65	86,84	67,45	34,60	0,777
3	20-20	9,72	1162	12,22	87,02	68,28	34,20	0,795
4	20-20	9,58	1123	11,63	87,25	68,55	34,15	0,824
Media 3-4	20-20	9,65	1143	11,93	87,14	68,42	34,18	0,809
5	40-40	10,21	1152	11,99	86,41	66,62	32,70	0,852
6	40-40	10,36	1188	12,18	86,12	66,94	32,53	0,851
Media 5-6	40-40	10,29	1170	12,09	86,27	66,78	32,62	0,851

Los ensayos de flotación rougher realizados bajo las condiciones estándar dan una recuperación promedio de cobre total de 86,84 %, con una ley de concentrado de 9,06 %. La prueba con 20g/t de los reactivos FM3 y FT5 (40 g/t en total) producen una recuperación promedio de cobre de 87,14%, con una ley de concentrado de 9,65%. La prueba con 40g/t de los reactivos depresores (80g/t en total) da una recuperación promedio de cobre de 86,27%, con una ley de concentrado de 10,29%.

Como se puede ver en estos resultados, al agregar una dosificación más alta de los depresores la ley de cobre aumenta considerablemente, pero comienza a notarse un efecto depresor sobre los sulfuros de cobre, por lo que no se debería trabajar con dosificaciones muy altas. Bajo la modalidad de aplicar 20g/t de cada uno de los reactivos, se aprecia un leve aumento en la recuperación de cobre, pero este aumento es de solo un 0,3% en promedio.



Para el hierro, la situación cambia considerablemente en el análisis, por cuanto la mejor condición se da, como es lógico, para la dosificación mayor de los depresores, ya que en este caso, la depresión de este elemento llega a un 5,7%, respecto de las pruebas de referencia. Esta mejora es del 1,5% cuando la dosificación llega a 20g/t de cada uno de los extractos.

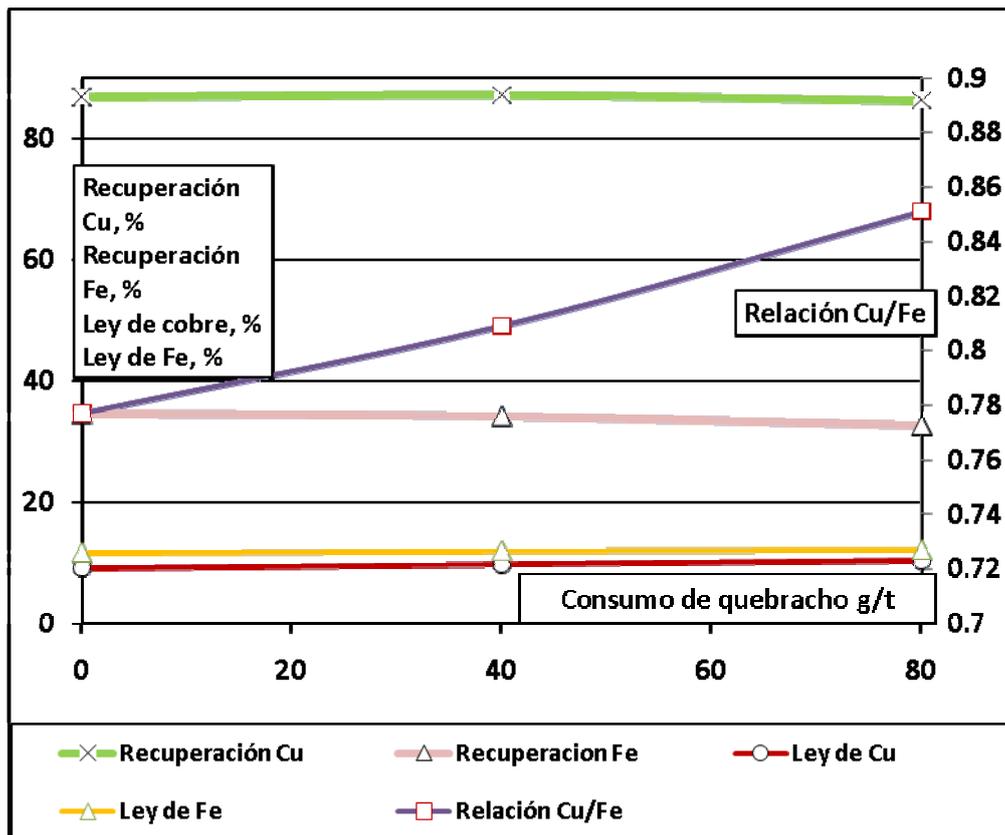


Figura 5-15: Efecto del consumo de extracto de quebracho en la depresión de los sulfuros en ensayos de flotación rougher. Mineral de cobre diseminado del sur de Chile

Con respecto a la relación cobre/hierro en el concentrado, se puede apreciar que a medida que aumenta la dosificación de los reactivos depresores, aumenta la relación Cu:Fe. Es así que para la flotación realizada bajo condiciones estándar, sin el acondicionamiento con los extractos de quebracho, se aprecia que esta relación es de 0,777, mientras que cuando se utilizan 20g/t de cada uno de estos reactivos, esta relación sube a 0,809 y cuando esta dosificación sube a 40g/t de cada uno de los reactivos, este coeficiente sube a 0,851, lo que indica claramente el efecto selectivo sobre la pirita con relación a los sulfuros de cobre.



### 5.2.5 Ensayos modificando el consumo de los extractos de quebracho y con dos tiempos de espumación. Muestra de mineral de cobre diseminado del sur de Chile

Con la misma muestra de mineral del yacimiento de cobre diseminado del sur de Chile se hicieron series de ensayos de flotación con dos tiempos de espumación, 5 y 10 minutos para verificar los cambios en el índice Cu/Fe con el tiempo.

Las condiciones de trabajo fueron similares a las de los ensayos anteriores. Los únicos cambios fueron la separación de dos espumas secuenciales a los 5 y 10 minutos. Los resultados se resumen en la tabla 5-8. Los primeros datos, sin el agregado de extractos de quebracho, son promedios de 5 ensayos, resultados que se toman como parámetros de referencia. Al final de la tabla se colocaron los cálculos de los valores medios de los ensayos en los que se agregó extracto de quebracho.

**Tabla 5-8: Resultados de ensayos con dos tiempos de espumación sin extracto de quebracho y con diferentes consumos de FM3 y FT5. Muestra de mineral diseminado de cobre del sur de Chile**

Prueba	Dosificación Extracto de Quebracho, g/t		Contenido en			Recuperación			Relación	
	N°/ Tiempo	FT5	FM3	Cu %	Mo %	Fe %	Cu %	Mo %	Fe %	Cu/Fe del Concentrado
1/5'		0	0	9,34	0,190	12,00	87,6	85,2	31,4	0,778
1/10'				6,96	0,141	9,88	89,9	87,2	35,6	0,704
2/5'		0	60	9,23	0,180	11,60	88,6	84,8	32,6	0,796
2/10'				6,48	0,127	9,19	90,8	87,2	37,7	0,705
3/5'		60	0	9,36	0,190	11,6	85,9	81,8	30,0	0,809
3/10'				6,72	0,136	9,32	88,6	84,2	34,6	0,721
4/5'		20	20	9,41	0,190	11,80	86,4	85,0	30,8	0,797
4/10'				6,82	0,135	9,45	89,9	86,9	35,5	0,723
5/5'		40	40	8,76	0,180	11,10	85,3	84,6	31,8	0,789
5/10'				6,65	0,135	9,22	88,4	86,90	36,0	0,722
<b>Media/5'</b>		<b>24</b>	<b>24</b>	<b>9,20</b>	0,185	11,52	<b>86,5</b>	84,6	31,3	<b>0,798</b>
<b>Media/10'</b>				<b>6,67</b>	0,133	9,29	<b>89,4</b>	86,3	35,9	<b>0,718</b>



Si se comparan los valores medios de las últimas dos filas con los promedios de los ensayos de referencia, se puede concluir que los extractos de quebracho son depresores selectivos de la pirita. Los índices de selectividad Cu/Fe son mayores en un 2% para los 2 tiempos de flotación. La pérdida en la recuperación de cobre por la acción del quebracho es como promedio de un 0,5%. También esta serie de pruebas muestra que la pirita tiene una velocidad específica de flotación menor a la de los sulfuros de cobre, al aumentar el tiempo baja el indicador de selectividad en un 10%. Esto ya fue observado en la flotación de mineral de la zona andesítica de Minera Alumbraera.

Si se considera el efecto del consumo y del tipo de extracto agregado, se advierte que los resultados más favorables desde el punto de vista de la selectividad corresponden a los ensayos con bajo consumo de extracto. El ensayo 4, con 20g/t de cada extracto tiene un alto índice de selectividad y sin pérdidas en la recuperación de cobre.

### **5.2.6 Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno norte de Chile**

Se estudiaron dos muestras de un importante yacimiento diseminado de cobre y molibdeno del norte de Chile. Los minerales son representativos de dos sectores de la mineralización que están identificadas por presentar serios problemas metalúrgicos en la planta de flotación. La causa de este comportamiento es sobre todo debido a la presencia de minerales secundarios de cobre y componentes de la ganga con alteración argílica-propilítica. Las muestras fueron identificadas por los geólogos de la empresa como Expansiones 34 y 40, respectivamente.

La muestra Expansión 34 tiene un contenido de 1,32% de cobre total, 0,10% de cobre soluble, 1,89% de hierro total y 0,59% de hierro soluble. En la denominada Expansión 40 se determinaron contenidos de 1,12% de cobre total, 0,08% de cobre soluble, 2,29% de hierro total y 0,68% de hierro soluble. De acuerdo a la experiencia de los metalurgistas de la empresa minera, la presencia en estas mineralizaciones de un alto porcentaje de hierro soluble tiene una relación directa con bajas recuperaciones de cobre, como término medio este indicador está en 70-75%.

Sobre estas muestras que presentan sulfuros con yeso y algunos minerales arcillosos como minerales de ganga, se analizó el efecto de los extractos de quebracho FM3 y FT5 en la depresión de la pirita. Los extractos se aplicaron en forma individual y combinados, siempre con un consumo total de 100g/t. En todos los ensayos los depresores se agregaron exclusivamente en la etapa de molienda para tener un mayor tiempo de contacto.

Se utilizó un esquema de reactivos de flotación básico, como en los ensayos anteriores, con 20g/t de amil xantato de potasio como colector principal, 15g/t de dietil ditiocarbamato de sodio y 20g/t de metil isobutil carbinol como espumante; todos incorporados en el acondicionamiento. El tiempo de espumación fue de 9 minutos, el pH se ajustó en 10,2 mediante el agregado de 2g de cal en la molienda. El tiempo de



molienda fue de 12,5 minutos, controlado para obtener un producto con el 57% -74 micrones.

Los resultados de los ensayos se resumen en la tabla 5-9.

Los ensayos con ambas muestras dan resultados similares, con la muestra Expansión 34 hay un aumento importante en el coeficiente Cu/Fe el que crece en un 31,5%, pasando de 1,334 a una media de 1,754. En el caso de la muestra Expansión 40 la mejora en el indicador de selectividad es del 41,8%, cambia de 0,825 a un promedio de 1,754.

**Tabla 5-9: Resultados de ensayos de flotación rougher sobre un mineral diseminado de Cu-Mo del norte de Chile. Efecto de los extractos de quebracho en la recuperación de Cu y en la relación Cu/Fe**

Prueba N°	Dosificación Extracto de Quebracho, g/t		Contenido en			Recuperación			Relación Cu/Fe del Concentrado
	FT5	FM3	Cu %	Mo %	Fe %	Cu %	Mo %	Fe %	
<b>Muestra Expansión 34</b>									
1	0	0	15,20	0,194	11,39	75,7	46,6	35,0	1,334
2	0	100	17,26	0,202	8,83	74,6	43,9	23,2	1,955
3	50	50	15,30	0,179	10,77	75,0	39,6	31,9	1,421
4	100	0	17,44	0,200	9,25	75,5	39,8	24,9	1,885
<b>Media de ensayos con Expansión 34</b>			16,67	0,194	9,62	75,0	41,1	26,7	1,754
<b>Muestra Expansión 40</b>									
5	0	0	12,20	0,106	14,79	73,5	46,9	40,3	0,825
6	0	100	15,10	0,136	11,58	71,2	46,4	24,7	1,304
7	50	50	12,60	0,109	15,04	73,8	46,4	39,5	0,838
8	100	0	15,35	0,132	11,21	71,9	45,4	23,5	1,369
<b>Media de ensayos con Expansión 40</b>			14,35	0,127	12,61	72,3	46,1	29,2	1,170

Los ensayos con ambas muestras dan resultados similares, con la muestra Expansión 34 hay un aumento importante en el coeficiente Cu/Fe el que crece en un 31,5%, pasando de 1,334 a una media de 1,754. En el caso de la muestra Expansión 40 la mejora en el indicador de selectividad es del 41,8%, cambia de 0,825 a un promedio de 1,754.



No se puede establecer con precisión una relación entre el tipo de extracto de quebracho utilizado y los resultados. Con la primera muestra es más efectivo como depresor de la pirita el extracto FM3, en el segundo caso hay una ligera superioridad para el reactivo FT5.

En cuanto a la recuperación de cobre, la primera serie de ensayos muestra una pérdida en promedio del 0,7% mientras que en el segundo caso es del 1,2%. En la flotación de estos minerales con la presencia de sulfuros secundarios de cobre y minerales de ganga alterados, se evidencia un cierto efecto depresor sobre algunos de los minerales portadores de cobre. El extracto FM3 parece afectar en mayor medida a la recuperación de los sulfuros de cobre, conclusión que ya fue observada sobre otras muestras.

Sobre este mineral, que debido a sus características mineralógicas tiene recuperaciones de cobre relativamente bajas, los extractos de quebracho muestran un marcado efecto depresor sobre la pirita con importantes mejoras en la relación cobre/hierro de los concentrados. También se verifica una disminución en la recuperación de cobre que varía entre un 0,7 y un 1,2%, para un consumo de los extractos de 100g/t. Nuevamente se debe analizar el efecto del consumo en la posible depresión de los sulfuros de cobre, los resultados sobre distintos minerales parecen mostrar coincidencia en que bajos consumos de los extractos de quebracho, inferiores a 60-80g/t no modifican demasiado la flotabilidad de la calcopirita y de otros sulfuros de cobre. Por el contrario, cuando este consumo es de 100g/t o más, se hace evidente un cierto efecto depresor sobre los sulfuros de cobre con pérdidas en la recuperación del 1 al 6%.

### **5.2.6 Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno de Perú**

Una muestra de mineral diseminado de cobre y molibdeno de la zona central del Perú fue sometida a diferentes ensayos de flotación en batch para investigar el efecto de los extractos de quebracho sobre los componentes mineralógicos más importantes. La muestra pertenece a la zona identificada por la empresa propietaria del proyecto como "Compósito AP 3302". Mediante absorción atómica se determinaron contenidos de 0,675% de cobre, 0,037% de molibdeno y 3,49% de hierro.

Los ensayos se hicieron sobre porciones de 1kg molidas en molino de barras a un tamaño de 56% -74 $\mu$ m. En el molino también se agregó 3g de cal, lo que dio como resultado un pH de 11,6, determinado en la pulpa cuando el mineral molido se colocó en la celda (con un 33% de sólidos). En el líquido se comprobó una fuerza electromotriz de -283mV, este valor no cambió por el agregado de distintos consumos de los extractos de los quebracho.



El esquema de reactivos fue similar a los ensayos detallados en los puntos anteriores. Los agentes colectores fueron el amil xantato de potasio (20g/t) y el dietil ditiocarbamato de sodio (15g/t); como espumante se usó el metil isobutil carbinol (20g/t). Este esquema de reactivos se mantuvo constante, los únicos cambios en los distintos ensayos fueron los agregados de consumos variables de extractos de quebracho en la etapa de acondicionamiento y con un tiempo de contacto de 10 minutos.

En todos los ensayos se realizó una sola etapa de espumación, separándose un concentrado rougher y una cola, productos que se analizaron por los elementos de interés. El tiempo de espumación fue de 8 minutos. Los resultados se resumen en la tabla 5-10. En las últimas filas se indican los valores medios de los ensayos con el mismo consumo del extracto y sin el depresor.

**Tabla 5-10: Resultados de ensayos de flotación rougher sobre una muestra de mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno del Perú. Efecto del acondicionamiento con distintos consumos de extractos de quebracho FM3 y FT5 en una proporción 1:1**

Prueba N°	Dosificación Extracto de Quebracho, g/t		Contenido en			Recuperación			Relación
	FT5	FM3	Cu	Mo	Fe	Cu	Mo	Fe	Cu/Fe
			%	%	%	%	%	%	del Concentrado
1	100	100	11,66	0,478	23,13	89,05	66,68	34,68	0,504
2	100	100	11,51	0,491	23,00	89,62	69,43	34,71	0,500
3	60	60	10,90	0,489	23,23	90,87	76,60	37,77	0,469
4	40	40	10,50	0,490	23,53	91,56	79,41	39,64	0,446
5	60	60	11,76	0,476	23,41	88,97	67,98	34,28	0,502
6	60	60	11,51	0,496	23,53	89,36	71,18	34,69	0,489
7	40	40	10,70	0,491	23,10	90,60	74,76	37,67	0,463
8	60	60	11,40	0,487	23,75	91,41	77,44	37,54	0,480
9	100	100	11,71	0,477	23,27	89,01	67,33	34,48	0,505
10	80	80	11,51	0,494	23,27	89,49	70,30	34,70	0,495
11	60	60	10,80	0,490	23,17	90,73	75,68	37,72	0,466
12	--	--	10,45	0,489	23,64	91,48	78,43	40,09	0,442
13	--	--	10,50	0,478	23,54	89,55	73,08	41,16	0,446
<b>Media</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	11,62	0,482	23,1	<b>89,2</b>	67,8	34,6	<b>0,503</b>
<b>Media</b>	<b>80</b>	<b>80</b>	11,51	0,494	23,3	<b>89,5</b>	70,3	34,7	<b>0,495</b>
<b>Media</b>	<b>60</b>	<b>60</b>	11,27	0,488	23,4	<b>90,3</b>	73,8	36,4	<b>0,481</b>
<b>Media</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	10,6	0,490	23,3	<b>91,1</b>	77,1	38,6	<b>0,454</b>
<b>Media</b>	<b>--</b>	<b>--</b>	10,47	0,483	23,6	<b>90,5</b>	75,7	40,6	<b>0,444</b>



Los datos de la tabla 5-10 muestran que también sobre este mineral se determina un efecto depresor selectivo sobre la pirita. Al aumentar el consumo de la combinación de extractos FM3 y FT5 se estableció un aumento en coeficiente cobre/hierro y en el contenido de cobre del concentrado.

Para realizar un mejor análisis de estos resultados se ha confeccionado la figura 5-16 con los valores medios de los indicadores metalúrgicos.

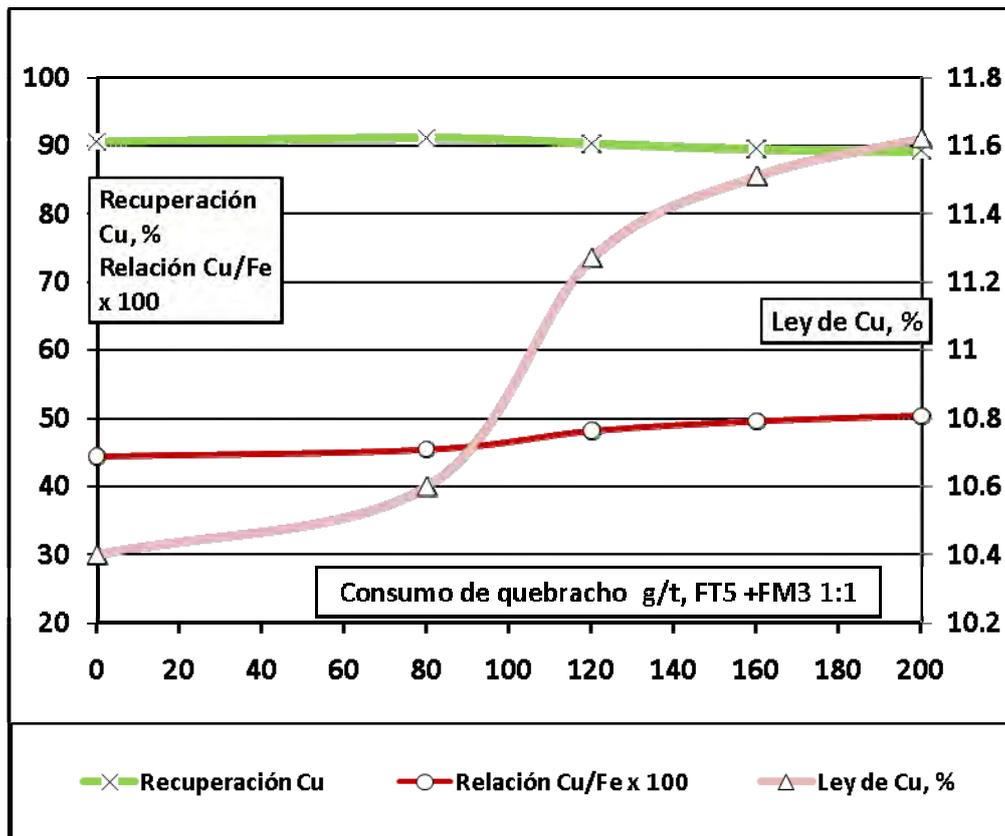


Figura 5-16: Efecto del consumo de extracto de quebracho en la depresión selectiva de la pirita. Mineral diseminado de cobre y molibdeno del Perú

La curva de la recuperación de cobre muestra una ligera caída al superar un consumo combinado de FM3 y FT5 los 100g/t. Esta pérdida es del 1%. Con el agregado de 80g/t de los depresores se verifica un aumento en la recuperación del 0,6%.

Nuevamente sobre esta muestra de un mineral diseminado de cobre y molibdeno se comprueba que el extracto de quebracho no actúa como depresor de los sulfuros de cobre cuando el consumo es menor a unos 80g/t. Si el gasto supera los 100g/t se evidencia un cierto efecto depresor sobre la calcopirita que conduce a pérdidas en la recuperación del orden del 1% o menos.



En cuanto a la depresión de la pirita, se observa que el contenido de cobre de los concentrados rougher aumenta progresivamente aunque se advierte que al superar un gasto de 160g/t, esta tendencia tiende a atenuarse.

Si se considera la relación cobre/hierro, se observa un aumento creciente, salvo alguna variación propia del error experimental. Estos resultados permiten confirmar el efecto depresor de los extractos sobre la pirita y concluir que dentro de ciertos límites, los extractos actúan con selectividad sobre los sulfuros presentes, deprimen preferentemente a la pirita y afectan en grado mucho menor a los sulfuros de cobre.

### **5.3 Aplicación de los extractos de quebracho a la separación de la molibdenita a partir del concentrado global de sulfuros de los yacimientos diseminados**

Uno de los problemas más difíciles de resolver en la flotación diferencial de sulfuros es la separación de la molibdenita a partir del concentrado final de cobre. Este proceso afecta a la mayoría de las plantas de cobre diseminado y en los últimos años ha cobrado mayor importancia por los fuertes aumentos que ha tenido el precio del molibdeno y también por cuestionamientos a causa a la toxicidad de los reactivos inorgánicos usados en la separación. La separación de la molibdenita es un proceso de cierta complejidad que involucra varios pasos y la aplicación de importantes consumos de reactivos.

Los métodos de separación Cu-Mo mediante agentes inorgánicos fueron analizados en detalle en el capítulo 3. Los compuestos del cianuro, el sulfuro ácido de sodio, el reactivo de Nokes, entre otros, son o han sido usados para la separación de la molibdenita. En muchos casos los tratamientos químicos se complementan con operaciones tales como filtración, tratamiento con vapor, tostación y cambio del agua de proceso por agua fresca para completar la separación.

Como ocurre con la mayor parte de las rutinas en las plantas de flotación de cobre diseminado, el método de separación de los sulfuros de Cu y Mo se ha estandarizado en los últimos años buscando reducir los costos y alcanzar la máxima selectividad posible. El proceso en general sigue los siguientes pasos:

- Obtención de un concentrado final de cobre-molibdeno con alrededor del 27% de cobre.
- Tratamiento en una planta anexa del concentrado global para la separación de la molibdenita en un concentrado con cerca del 95% de  $\text{MoS}_2$ , que corresponde a 50% de Mo. Queda en las colas el concentrado final de cobre, usualmente acompañado de otros valores tales como oro, plata, etc. La planta de separación diferencial suele tener una capacidad menor al 3% del tonelaje que recibe la planta de procesamiento global.



En algunos pocos casos se utilizan depresores para la molibdenita y se flota al cobre, pero en la mayoría de las plantas se aplican diferentes agentes o procedimientos térmicos para deprimir a los sulfuros de cobre y luego se flota a molibdenita con un reactivo no-polar.

La tendencia de los últimos años es al tratamiento del concentrado global con sulfuro ácido de sodio, este depresor desprende a los reactivos fijados sobre los sulfuros de cobre. El consumo de NaSH debe ser lo suficientemente alto para asegurar en el medio una concentración de iones  $\text{SH}^-$  que permita la depresión prácticamente completa de los minerales de cobre y los de hierro que pueden estar presentes.

La molibdenita se flota aprovechando su hidrofobicidad natural, reforzada con la ayuda de reactivos no-iónicos. Son necesarios varios repasos del concentrado para alcanzar la ley requerida. Las operaciones de limpieza suelen ser de 5 a 8 incluyendo remoliendas que aseguren la liberación de las finas partículas de molibdenita.

Los consumos de NaSH son importantes, entre 5 y 15kg/t y las recuperaciones de molibdeno en general varían entre un 45 y un 85%, dependiendo de la complejidad del mineral, como se reseñó en el capítulo 3. El NaSH es un reactivo muy tóxico y produce emanaciones que contaminan a los ambientes de trabajo.

Se han propuesto numerosos métodos alternativos, algunos están basados en la depresión de la molibdenita con agentes orgánicos y en la flotación de los sulfuros de cobre, estos fueron analizados en detalle en el capítulo 3. A pesar de que se presentan resultados que parecen competitivos con el proceso de separación con NaSH, estos nuevos procesos no han tenido una aceptación destacada en la industria.

Tomando en consideración los resultados desarrollados en el apartado 5.2, que muestran que los extractos de quebracho no afectan en gran medida a la flotación de los sulfuros de cobre y que este tipo de reactivos podrían actuar como depresores de los minerales con hidrofobicidad natural, se investigó a los extractos de quebracho como posibles agentes para la separación de los sulfuros.

La investigación de este tipo de separación ofrece cierta complejidad, esto es debido a que la molibdenita se presenta en muy bajos contenidos en los yacimientos y en forma de partículas extremadamente finas, esto limita la posibilidad de trabajar sobre muestras monominerales. Por otro lado el proceso es complicado y hay que seguir una serie de pasos, estas circunstancias obligan a hacer ensayos de flotación en batch sobre muestras grandes, reduciendo la incidencia de errores experimentales.

Otro factor que complica este tipo de investigación es la cantidad de variables involucradas y la existencia de factores no bien conocidos, los que hacen que en algunos casos se obtengan resultados inesperados o difíciles de interpretar.

Se analizaron en el laboratorio algunas de las variables más importantes que afectan a esta separación, por ejemplo el pH, el consumo de los extractos de quebracho, el tiempo de contacto, la calidad del agua, etc. Los resultados obtenidos se verificaron en



ensayos sobre distintos minerales diseminados de cobre y molibdeno con el fin de obtener conclusiones con un aceptable grado de respaldo experimental.

### **5.3.1 Análisis del efecto depresor de los extractos de quebracho sobre la molibdenita**

#### **5.3.1.1 Efecto del pH**

Para investigar el efecto de los extractos de quebracho en la flotación diferencial de los sulfuros se realizaron ensayos sobre porciones de 1000 gramos de mineral diseminado de cobre y molibdeno. La muestra utilizada en estos ensayos fue extraída de la mina El Pachón de Argentina y corresponde a la zona de identificada como de sulfuros primarios. Sus características químicas y mineralógicas, así como su preparación para los ensayos se desarrollan en el capítulo 4.

Las pruebas consistieron en flotaciones en batch según la metodología indicada en el capítulo 4 y en el apartado 5.2.2. Una de las series se realizó con la fórmula estándar de reactivos colectores y espumantes para sulfuros de cobre y la otra con un acondicionamiento previo con 300g/t de extracto de quebracho. En las flotaciones donde se analizó el efecto de los extractos de quebracho este depresor se agregó en forma de una solución al 5% en agua, con un tiempo de contacto de 10 minutos y antes de acondicionar al colector. Se empleó el extracto FT5.

Los resultados se muestran en la figura 5-17. Las dos series presentadas en la figura corresponden a flotaciones modificando el pH con ácido sulfúrico y cal, el rango de trabajo varió entre 5,5 y 10,5. El valor de pH usado en la confección de la gráfica es la media de las mediciones realizadas antes de la espumación y después de esta operación, la que se prolongó por un tiempo de 5 minutos. En el lapso mencionado se registra un cambio del pH de 0,5 como término medio.

Si se analizan las curvas de la figura 5-17 se observa que la recuperación de cobre en los ensayos sin el agregado de quebracho y en la serie con el acondicionamiento con este depresor son bastantes similares. En el rango ácido hay una ligera merma en la flotabilidad del cobre por la acción depresora del quebracho. Esta se manifiesta en una pérdida en la recuperación de 5-6%. Cuando el pH es mayor que 9,5 no se determinaron cambios en la recuperación de cobre, lo que indicaría que en el medio alcalino el quebracho no se adsorbe sobre los sulfuros de cobre y no modifica su hidrofobicidad. Estos datos se condicen con el análisis realizado en el apartado 5.2.

La molibdenita muestra un cambio importante por el acondicionamiento con extracto de quebracho. Sin este reactivo la recuperación es casi invariable en un valor de 90%, salvo una ligera disminución a pH de 10,5, lo que es una consecuencia de la menor flotabilidad del sulfuro de molibdeno a pH demasiado alcalino. En los ensayos en donde se trató la pulpa con extracto de quebracho se observa una marcada disminución en las recuperaciones, especialmente a pH ácido. En pH de 5,5 flota



solamente el 10%. La recuperación sube un poco a pH neutro, 13% y en el rango alcalino el efecto depresor es menor, con una merma del 39% en la recuperación.

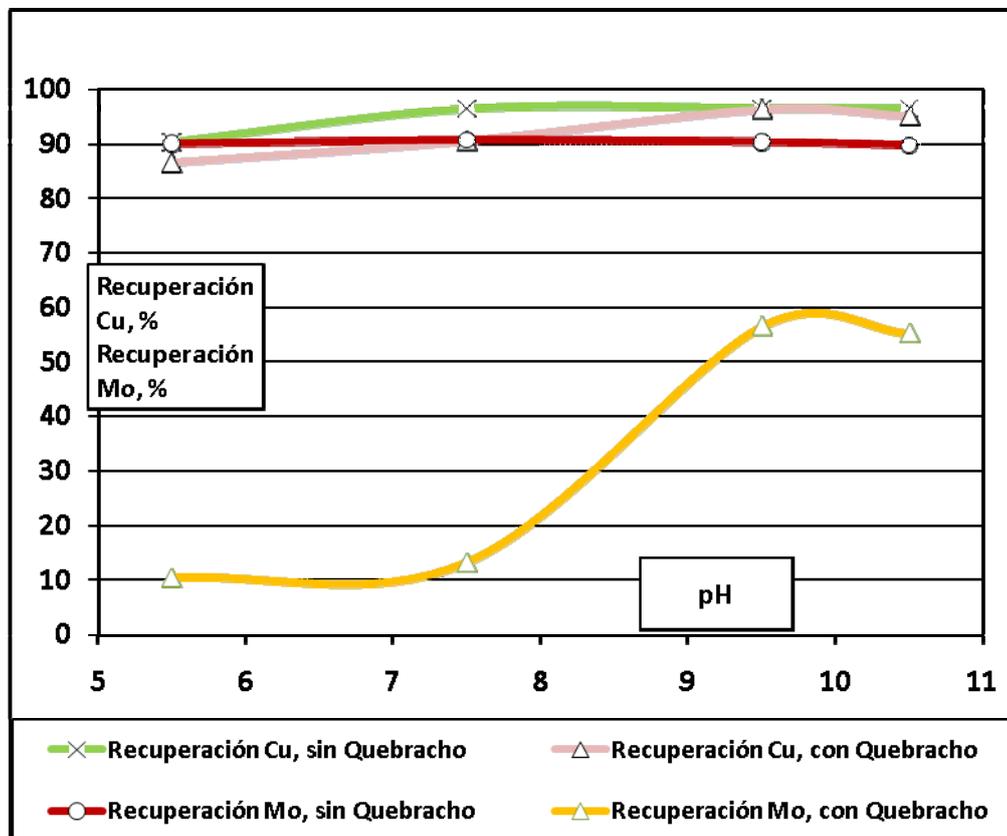


Figura 5-17: Efecto del extracto de quebracho en las recuperaciones de cobre y de molibdeno. Flotación de mineral de mina El Pachón zona de sulfuros primarios. Ensayos a diferentes pH con 300g/t de quebracho y sin el depresor

Estos resultados señalan que los extractos de quebracho poseen un fuerte efecto depresor sobre la molibdenita, especialmente en medio ácido.

Según Inskra [77] los extractos de quebracho pueden actuar como depresores de los sulfuros, acción se produce en un estrecho rango de pH. Este comportamiento de los extractos daría la posibilidad de una separación selectiva de distintos sulfuros. Posiblemente el mecanismo de interacción entre los extractos de quebracho y sulfuros como la pirita pueda darse por la formación de compuestos con hidróxidos superficiales de cationes metálicos, como se explicó antes al estudiar su acción sobre la pirita. En el caso de minerales hidrofóbicos como la molibdenita, el mecanismo puede ser diferente. Inskra presenta en su trabajo datos de ensayos tanto sobre talco como de grafito y demuestra que los extractos de quebracho son fuertes depresores de los minerales con flotabilidad nativa. Encontró que en algunos casos este efecto se verifica hasta un pH cercano a 10, en un medio más alcalino se reduce la acción depresora.



Inskra aplicó consumos relativamente bajos, menores a 50g/t y los ensayos se hicieron con agua destilada.

En base a este efecto sobre los minerales con flotabilidad nativa Inskra sugiere que sería interesante investigar si los extractos actúan como depresores de la molibdenita y de ser así, que se podría desarrollar un método para la separación del  $\text{MoS}_2$  a partir de sulfuros polimetálicos.

Estos autores también realizaron mediciones del grado de adsorción del quebracho sobre la superficie de minerales con hidrofobicidad natural, tales como el talco y el grafito. Sobre el segundo mineral se determinaron adsorciones de 0,4 y 1,2mg/m<sup>2</sup>, mediciones que corresponden a soluciones de 20 y de 150mg/l de extracto, respectivamente. Otro dato importante que se brinda en este trabajo es que con una adsorción de 20mg/l habría un recubrimiento del 50% de la superficie de las partículas de grafito. En tanto que a pH alcalino, por arriba de 11-12 se comprobó que esta adsorción es casi nula. Para un mineral naturalmente hidrofóbico como el grafito se estableció que la máxima adsorción ocurre a pH 8, entorno que coincide con el punto isoeléctrico de este mineral.

Sobre el mecanismo de adsorción de los extractos de quebracho sobre los minerales naturalmente hidrofóbicos, Inskra postula que debe ocurrir por uniones puente de hidrógeno de los grupos -OH de las moléculas del quebracho sobre las caras hidrofóbicas de estos minerales. De todas formas, no se presenta un análisis claro ni datos de laboratorio que fundamenten este posible mecanismo de adsorción.

### **5.3.1.2 Efecto del consumo de extracto de quebracho**

En otra serie de ensayos se investigó el efecto del consumo de extracto de quebracho sobre la depresión de la molibdenita y de los sulfuros de cobre. Las pruebas se condujeron a pH 10 regulado con cal y modificando el agregado de extracto entre 0 y 600g/t. El resto de las condiciones de trabajo se mantuvieron constantes y similares a los ensayos del punto anterior. Los resultados se indican en la figura 5-18.

En las curvas de la figura 5-18 se observa que a pH 10 la flotación de los sulfuros de cobre no parece ser afectada por el acondicionamiento con altos consumos de extractos de quebracho. La pérdida en la recuperación está entre el 1 y el 2%. Estos resultados son concordantes con los desarrollados en el apartado 5.2.

El comportamiento de la molibdenita es diferente, con un gasto superior a 100g/t empieza a notarse un fuerte efecto depresor, a pesar de que como se señaló en el punto anterior este resultado es más pronunciado a pH ácido. Con 500-600g/t hay una pérdida del 50% en la recuperación.

Si se analiza el consumo de extracto de quebracho necesario para una efectiva depresión de la molibdenita, es oportuno revisar a patente anotada por Kuhn [87] sobre un proceso para el tratamiento del concentrado global utilizando un polisacárido



como depresor del sulfuro de molibdeno. El reactivo sugerido en la patente es la carboxil metil celulosa de sodio.

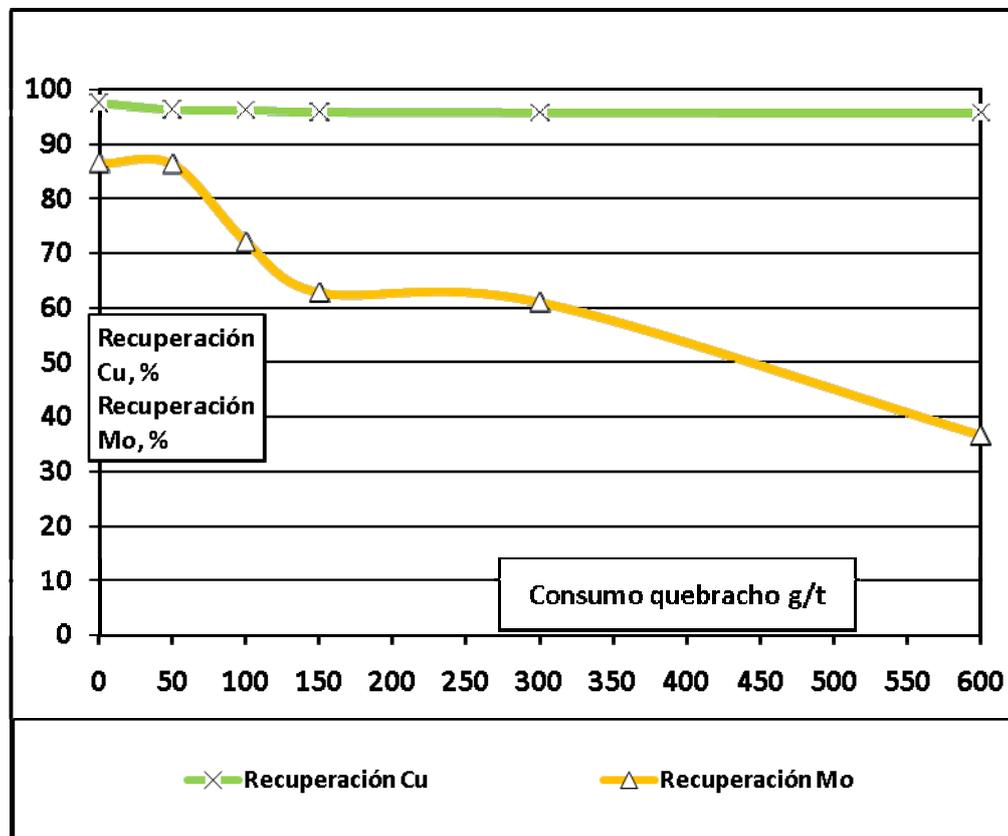


Figura 5-18: Efecto del consumo de extracto de quebracho en las recuperaciones de cobre y de molibdeno. Flotación de mineral de mina El Pachón zona de sulfuros primarios. Ensayos a pH 10

Respecto del consumo, Kuhn indica que este no debería superar los 450g/t, también señala que el consumo debe relacionarse sobre todo con el contenido porcentual de minerales micáceos o talcosos que son muy abundantes en el concentrado global y consumidores del polisacárido. Estos componentes de la mena son silicatos con algún nivel de flotabilidad nativa y se presentan como minerales acompañantes de los sulfuros que quedan junto con la molibdenita en la fracción no-flotada. El proceso de depresión de la molibdenita con CMC se hace en un entorno del pH entre 11 y 12, muy distinto del medio en donde actúan selectivamente los extractos de quebracho.

Para depurar al concentrado de molibdenita en la patente de Kuhn se remarca la necesidad de reactivar al sulfuro de molibdeno eliminado el recubrimiento del reactivo orgánico. Esto se logra mediante un tratamiento térmico en autoclave a una temperatura comprendida entre 65-95°C y durante 30 a 60 minutos. Este último proceso debería actuar con una relativa selectividad respecto a los silicatos con



flotabilidad nativa y sólo flotarían parcialmente en el proceso de limpieza del concentrado de molibdeno. Otra alternativa que se menciona en la patente para eliminar el recubrimiento del depresor sobre la molibdenita, es el tratamiento ultrasónico, proceso del que no se ofrecen resultados. Luego del procedimiento de reactivación se utiliza un reactivo no-polar para flotar a la molibdenita y así alcanzar su depuración.

### 5.3.1.3 Efecto de la secuencia en el acondicionamiento de los reactivos

Se investigó si existe algún efecto relacionado con la secuencia en el acondicionamiento de los reactivos. En un caso se acondicionó el extracto de quebracho antes que el colector, en segundo término se estudió su agregado luego del colector y como una tercera opción repartiendo el consumo en dos partes, la mitad antes y otro 50% después del colector. Estos ensayos se condujeron a pH 10, con un consumo constante de 200g/t de quebracho y manteniendo invariables el resto de los parámetros. Las flotaciones se hicieron por duplicado y sus resultados se dan en la tabla 5-11.

**Tabla 5-11: Resultados de ensayos de flotación de una muestra del yacimiento El Pachón zona de sulfuros primarios. Efecto del cambio en la secuencia de agregado del extracto de quebracho y del colector**

<b>Quebracho Punto de agregado</b>	<b>Recuperación Cu, %</b>	<b>Recuperación Mo, %</b>
Antes del colector	96.6	61,3
Antes del colector	96.7	59,6
Después del colector	96.6	58,8
Después del colector	96.6	60,2
50% antes y el resto después del colector	96.7	60,1
50% antes y el resto después del colector	96.6	59,7

En todos los casos la recuperación de cobre es prácticamente constante en un valor de alrededor de 96,6%. En relación con la recuperación de la molibdenita no se observan cambios significativos, sobre todo si se tiene presente que para que exista una separación aceptable debe producirse una segregación mayor al 80% en la flotabilidad de este sulfuro.



#### **5.3.1.4 Estudio cinético de la flotación de los sulfuros de cobre a partir del concentrado global tratado con extracto de quebracho a pH 4,5. Muestra de mina El Pachón, sector de baja alteración**

El tiempo de espumación es una variable de mucha importancia en la flotación diferencial de los sulfuros. Si el tiempo es muy corto hay una recuperación deficiente de los sulfuros de cobre y si es excesivo las pérdidas de molibdenita en la espuma aumentan a porcentajes inadecuados para este proceso. En los ensayos desarrollados en los puntos anteriores se aplicó un tiempo de espumación de 5 minutos. En esta serie se separaron espumas con tiempos variables entre 1 y 8 minutos.

Para esta serie de ensayos se utilizó una segunda muestra de mineral de mina del yacimiento El Pachón de Argentina, corresponde a la zona identificada como de baja alteración. Las características químicas y mineralógicas y la preparación de este mineral se desarrollan en el capítulo 4. Entre las particularidades de esta muestra se destaca el bajo contenido de molibdeno, del 0,0062%, en tanto que el tenor de cobre es de 0,762%.

Los pasos seguidos en la ejecución de estos ensayos fueron los siguientes:

- Molienda de 1000 gramos del mineral en molino de barras con un tiempo de 30 minutos. Con esta molienda se produce una reducción de tamaño del 65% por debajo de 74 micrones; 42% - 37 micrones.
- Ajuste del pH con cal a 10,5 en una celda de 4 litros de capacidad, pulpa al 25% de sólidos. Acondicionamiento con 40g/t de amil xantato de potasio y 25g/t de metil isobutil carbinol, con 2 minutos de contacto. Espumación del concentrado global durante 8 minutos. El pH final de la pulpa es de 9,9 y el valor medio del pH en la espumación de 10,2. Se separa una cola que representa un 86,4% en peso.
- La espuma de concentrado global que tiene un peso de 150 gramos se pasa a una celda de 1 litro de capacidad, pulpa al 15% de sólidos. El pH se regula en 10 con cal y se realiza una limpieza del concentrado, sin nuevos agregados de reactivos. Esta operación se repitió una vez más y las dos fracciones no-flotadas se juntaron en un solo producto que se identificó como Medianías y representa un peso del 6,4%. El tiempo de espumación en las dos operaciones de limpieza fue de 8 minutos y el único reactivo utilizado fue la cal para mantener el pH entre 9,7 y 10.
- El concentrado global, con un peso de 87 gramos se coloca en la celda de 1 litro y se acondiciona con ácido sulfúrico a pH 4,5, se deja en agitación a este pH por 10 minutos para permitir su estabilización.
- Se agrega 150g/t de extracto de quebracho en dos etapas (50% en cada caso) con tiempos de agitación de 10 minutos para cada paso. Luego se adiciona a la pulpa 40g/t de amil xantato de potasio y 25g/t de metil isobutil carbinol y se acondiciona por 2 minutos.
- Se hacen espumaciones con tiempos variables entre 1 y 8 minutos, sin nuevos agregados de reactivos, solamente manteniendo el pH entre 4,5 y 4,8 mediante



la dosificación de ácido sulfúrico. Se separan diferentes espumas quedando como colas de estas operaciones un producto no-flotado donde se concentra la molibdenita.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 5-19.

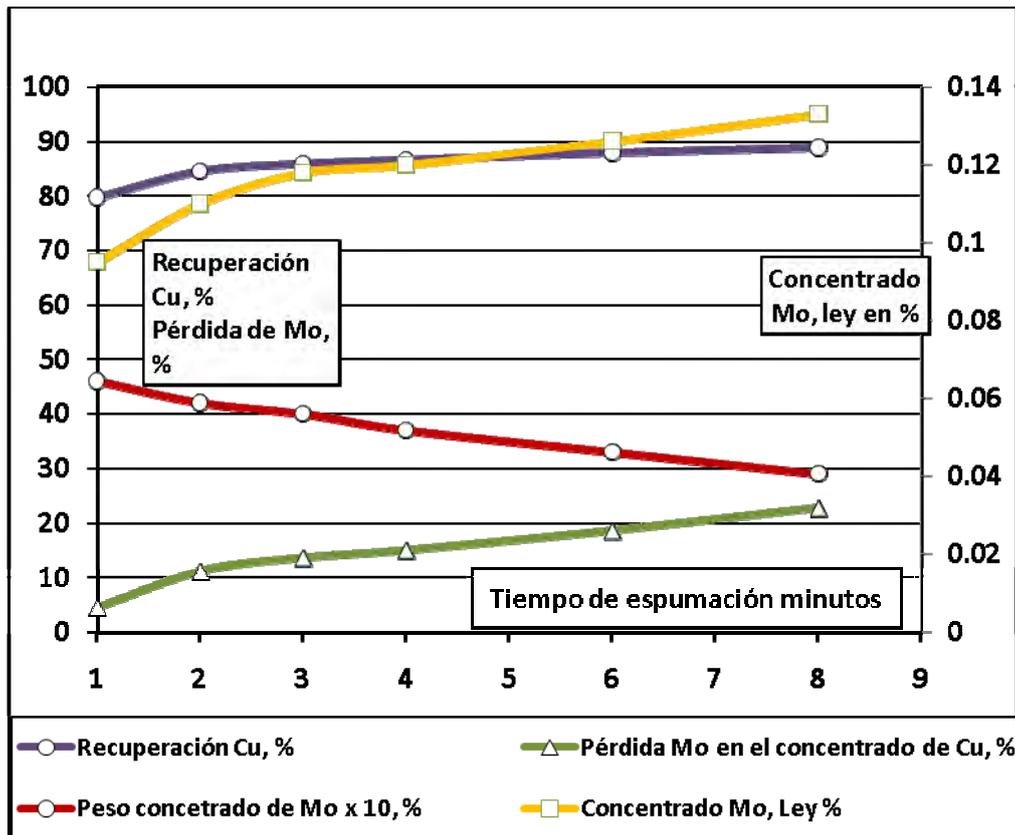


Figura 5-19: Estudio cinético de la flotación de los sulfuros de cobre y de la pérdida de molibdeno en la espuma. Ensayos con 150g/t de extracto de quebracho a pH 4,5. Muestra de mineral de mina El Pachón zona de baja alteración

Del análisis de las curvas de la figura 5-19 se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- La recuperación de cobre tiene un rápido aumento en los minutos iniciales, sobre todo en el primer minuto en donde flota el 80%. A partir del minuto 2 o 3 la velocidad específica de flotación del cobre tiende a atenuarse. En el lapso de 7 minutos, entre el minuto 1 y el 8 en que se extrajeron diferentes espumas, se registra un cambio del 10%, pasando el acumulado de 80 a 90%.
- La pérdida de molibdeno en el concentrado de cobre aumenta en forma más lenta y contante respecto de la de recuperación de cobre. Con un minuto de espumación se pierde el 4,6% y este porcentaje aumenta al 22,7 luego de los 8



minutos. Las dos curvas del porcentaje de Cu y Mo en la espuma indican que el cobre tiene una velocidad específica de flotación mucho más alta que la del molibdeno en el primer minuto, después la extracción ocurre a menor velocidad, mientras que la del molibdeno tiene una velocidad prácticamente constante y esa tendencia no cambia durante los primeros 8 minutos. En el primer minuto de espumación, y como consecuencia la acción depresora del extracto de quebracho, se recupera solo el 4,6% del Mo. Estos resultados demuestran la importancia de encontrar una fórmula de agentes colectores y de condiciones de espumación que permitan una mayor cinética de la flotación de los minerales de cobre sin dar lugar a una alta transferencia de partículas de molibdenita a la espuma.

- La curva de la evolución del peso del concentrado de Mo, que se presenta multiplicada por 10 en la figura para poder visualizarla, también muestra una disminución constante con el tiempo llegando a representar solo un 2,9% al cabo de los 8 minutos. Este parámetro tiene la significancia de que el peso se relaciona luego con el consumo de agentes depresores del cobre para la depuración del concentrado de molibdeno y debe ser el menor posible.
- El progreso de la ley en Mo en la fracción no-flotado presenta una curva algo irregular pero, en general responde a una tendencia de incrementarse con el tiempo. Este aumento podría relacionarse con la disminución de la presencia de los sulfuros de cobre que diluyen a este producto.
- Dadas las características de este mineral el tiempo de 8 minutos es el adecuado para la espumación diferencial. En ese lapso el molibdeno queda en un producto que representa solamente el 2,9% en peso y la recuperación de molibdeno en el no-flotado es del 74%, respecto del Mo presente en el concentrado global.

### **5.3.2 Ensayos sobre una muestra de concentrado global del sur de Chile**

Dado que este proceso en estudio debería aplicarse sobre el concentrado global de Cu-Mo y no sobre mineral fresco, se investigó el efecto depresor de los extractos de quebracho sobre una muestra de concentrado final de un yacimiento de sulfuros diseminados del sur de Chile. La muestra fue tomada en una planta de flotación en operación en noviembre de 2009 y corresponde al producto final, el concentrado global. La muestra de concentrado global Cu-Mo se filtró y se conservó con una humedad del 11% en un recipiente cerrado para evitar cambios por oxidación o secado. En este producto se determinó un contenido de 26,6% de cobre y 0,56% de molibdeno.

Para los ensayos se separaron porciones de 1000 gramos mediante cuarteos en húmedo. Las características de esta muestra se indican en el capítulo 4.

Los ensayos consistieron en flotaciones en batch sobre una pulpa formada con una porción de concentrado y agua de red de modo de constituir una mezcla al 33% de sólidos. Tanto la superficie de las partículas de concentrado como la humedad que



acompaña a esta muestra presentan un contenido residual de reactivos de la planta de flotación. Estos agentes no fueron eliminados antes de los ensayos con extractos de quebracho, tampoco se determinó el contenido de estos agentes colectores.

En general el método de trabajo consistió en ajustar el pH, acondicionar el concentrado global al pH del ensayo por un lapso de 15 minutos para permitir el equilibrio de los cambios superficiales. Posteriormente se agregó el extracto de quebracho en forma de solución en agua y se acondicionó por un tiempo de 10 minutos, salvo en los ensayos en donde se analizó la variable tiempo de contacto. Luego se agregaron reactivos para la flotación de los sulfuros de cobre, amil xantato de potasio, 20g/t y dietil ditiocarbamato de sodio, 10g/t que se acondicionaron por 2 minutos y finalmente el espumante, metil isobutil carbinol, 20g/t y se procedió a flotar durante un tiempo de 8 minutos.

### **5.3.2.1 Efecto del pH en el tratamiento con extracto de quebracho de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile**

La muestra de concentrado global tiene un pH de 8,8 cuando se forma una pulpa al 33% con agua de red. Se hicieron ensayos para analizar el efecto del pH en la depresión de los sulfuros de cobre y de molibdeno. Tomando en consideración los resultados de la figura 5-17 se trabajó mayormente en el rango ácido, el reactivo usado para regular el pH fue el ácido sulfúrico. En todos los ensayos se usó un consumo de 300g/t de extracto de quebracho que se acondicionó durante 10 minutos, luego se agregaron el resto de los reactivos de flotación con los tiempos de contacto antes señalados y se procedió a la espumación. Los resultados se resumen en la tabla 5-12.

En estos resultados se observa que en medio ácido aumenta el efecto depresor del extracto de quebracho sobre la molibdenita. El ensayo a pH 4,35 muestra un indicio de selectividad, si bien hay una pérdida significativa en la recuperación de cobre, esto podría resolverse mediante un ajuste de las condiciones de trabajo. En esta prueba es en la única que se verifica una segregación de la molibdenita en la fracción no flotada.

El comportamiento de este concentrado es algo diferente al del mineral crudo cuyos resultados se desarrollan en el punto anterior. Con esta segunda muestra es menos efectiva la acción depresora del quebracho sobre la molibdenita, al menos en las condiciones en que se realizaron los ensayos. Es posible que las partículas de molibdenita tengan un cierto grado de adsorción de reactivos oleosos como los que se usan en la planta, por ejemplo los ditiocarbamatos.

**Tabla 5-12: Efecto del pH en el tratamiento del concentrado global con 300g/t de extracto de quebracho. Muestra de concentrado de una mina del sur de Chile**

Condición: pH Inicial 8,8; final 7,5: Valor medio pH 8,15

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	94,2	27,8	0,48	95,6	96,9
Colas	6,8	17,9	0,1	4,4	3,1

Condición: pH Inicial 5,5; pH final 6,6: Valor medio pH 6,05

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	67,4	29,9	0,61	78,7	86,3
Colas	32,6	16,7	0,20	21,3	13,7

Condición: pH Inicial 4,2; pH final 4,5: Valor medio pH 4,35

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	60.0	31.3	0.33	72.8	36.0
Colas	40.0	17.6	0.88	27.2	64.0

### 5.3.2.2 Efecto del consumo de extracto de quebracho en la depresión de la molibdenita de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile

El consumo de extracto de quebracho aplicado en la serie de ensayos del punto anterior parece ser insuficiente para la depresión del sulfuro de molibdeno. Se hicieron flotaciones modificando el gasto de quebracho para analizar su efecto en la depresión de la molibdenita y en el comportamiento de los sulfuros de cobre. Las condiciones de trabajo fueron similares a las de la serie anterior. En esta tanda se introdujo un cambio que modificó los resultados en general, se aumentó el consumo de espumante (metil isobutil carbinol) a 25g/t. En todas las flotaciones el pH inicial fue de 4,2 y el final de 4,5, pH medio de 4,35. Los resultados se resumen en la tabla 5-13.

Con el mayor consumo de extracto de quebracho aumenta el porcentaje de molibdeno en el no-flotado, alcanzándose recuperaciones de molibdeno satisfactorias para este tipo de separación 85-90%. La recuperación de cobre disminuye con el mayor gasto de quebracho, pero este es un factor secundario, por que debe tomarse en cuenta que el cobre que acompaña a la molibdenita luego se recupera en el proceso de depuración de la MoS<sub>2</sub> y reúne con el concentrado flotado.

**Tabla 5-13: Efecto del consumo de extracto de quebracho en la flotación del concentrado global a pH 4,35. Muestra de concentrado global de una mina del sur de Chile**

Condición: Con <b>300g/t</b> de Extracto de quebracho.					
Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	84,8	27,9	0,15	90,9	24,4
Colas	15,2	15,4	2,45	9,1	74,6

Condición: Con <b>500g/t</b> de Extracto de quebracho.					
Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	78,3	28,7	0,14	87,4	20,7
Colas	21,7	15,1	1,97	12,6	79,7

Condición: Con <b>700g/t</b> de Extracto de quebracho.					
Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	69,6	32,4	0,10	82,3	13,9
Colas	30,4	16,0	1,41	17,7	86,1

Condición: Con <b>1000g/t</b> de Extracto de quebracho.					
Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	67,1	32,9	0,09	84,3	12,5
Colas	32,9	12,5	1,27	15,7	87,5

Un dato importante es el porcentaje en peso de la fracción no-flotada, este producto debe ser retratado para aumentar la ley de Mo de 1-2% a más del 50%. El peso de este producto debería ser lo más bajo posible para facilitar la operación y bajar los costos de reactivos depresores de cobre. Una condición favorable sería que el porcentaje en peso del no-flotado fuera inferior al 10%. Los ensayos con más de 300g/t de extracto de quebracho producen pesos del 15 a más del 30%. Los resultados con 700 y con 1000g/t son satisfactorios en cuanto a la recuperación de Mo pero es necesario mejorar la flotación de los sulfuros de Cu para que baje el peso del no-flotado.

Si se analizan los cambios en los contenidos de cobre del concentrado se advierte el efecto depresor de los extractos de quebracho sobre la pirita discutido en el punto 5.2. La muestra de concentrado de cobre tiene un contenido de 26,6% de Cu, el tratamiento con quebracho produce aumentos significativos en la ley, la que pasa a valores superiores al 30%. Esta es una consecuencia de la depresión de la pirita que acompaña y diluye al concentrado global.



### 5.3.2.3 Efecto del consumo de espumante en la depresión de la molibdenita de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile

Las series de ensayos de los apartados anteriores muestran la importancia del agregado de espumante en esta separación. Se investigó el efecto del consumo de metil isobutil carbinol en ensayos en donde el consumo de extracto de quebracho se mantuvo constante en 700g/t. Los ensayos se ejecutaron con un pH inicial de 4,2 y final de 4,5, media de 4,35. Los resultados se indican en la tabla 5-14.

**Tabla 5-14: Efecto del consumo de espumante en el tratamiento de un concentrado global de Cu-Mo con 700g/t de extracto de quebracho. Ensayos a pH 4,35**

Condición: **15g/t** de MIBC

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	45,5	30,2	0,11	55,4	8,3
Colas	54,5	20,5	1,01	44,6	91,7

Condición: **25g/t** de MIBC

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	68,2	29,8	0,1	78,2	12,5
Colas	31,8	17,8	1,5	21,8	87,5

Condición: **35g/t** de MIBC

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	95,8	26,8	0,48	97,1	93,9
Colas	4,2	16,6	0,75	2,9	6,1

Los resultados confirman la importancia que tiene el consumo del reactivo espumante en este proceso de separación. Si es bajo, 15 a 20g/t, hay una deficiente flotación de los sulfuros de cobre. Si es excesivo, 35g/t, la separación no es selectiva y en este caso la mayor parte del cobre y también de la molibdenita se reportan en la espuma. El sistema demuestra ser muy sensible al aumento de espumante, cuando pasa de 25 a 35g/t e pierde la selectividad y no se promueve el proceso de separación de los sulfuros.

Para las condiciones en que se realizaron estos ensayos de laboratorio el valor adecuado del consumo de reactivo espumante está en el entorno de los 25g/t. El ensayo en donde se agregó 25g/t de espumante presenta una segregación aceptable de los sulfuros.



### 5.3.2.4 Efecto del orden de acondicionamiento del colector y del extracto de quebracho en la depresión de la molibdenita de un concentrado global de un yacimiento del sur de Chile

Se analizó el efecto del orden en que se acondicionan los reactivos en la separación del concentrado global. En un caso, se agregó primero el extracto de quebracho, se acondicionó por 10 minutos y luego se incorporó el colector que se agitó por 1 minuto. En otro ensayo se invirtió el orden de esta secuencia. Los resultados se resumen en la tabla 5-15.

En ambos ensayos el pH se ajustó con un valor medio de 4,35, el consumo de extracto de quebracho fue de 300g/t y el de espumante de 20g/t.

**Tabla 5-15: Ensayos en donde se analizó el orden de acondicionamiento de los reactivos, extracto de quebracho y el colector**

Condición: 300g/t de extracto de quebracho (10') y luego 20g/t de PAX (1'), pH 4,35

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	88,4	26,8	0,17	93,6	30,0
Colas	11,6	14,0	3,01	6,4	70,0

Condición: 20g/t de PAX (1') y luego 300g/t de extracto de quebracho (10'), pH 4,35

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	86,7	28,08	0,30	93,9	47,3
Colas	13,3	11,9	2,20	6,1	52,7

Los resultados de esta tabla revelan que el efecto depresor del extracto de quebracho sobre la molibdenita se hace más efectivo si se acondiciona antes que el reactivo colector. En los ensayos desarrollados en el punto 5.3.1.3 no se verificaron cambios importantes debidos a modificaciones en la secuencia del acondicionamiento de los reactivos, pero con la muestra de concentrado global se evidencia cierta ventaja cuando se incorpora primero al agente depresor.



### 5.3.2.5 Aplicación de las mejores condiciones de trabajo a la separación de molibdenita usando extracto de quebracho. Muestra de concentrado global de un yacimiento del sur de Chile

Las conclusiones parciales de los resultados reseñados en los puntos anteriores fueron tomados en consideración para realizar una separación de los sulfuros de cobre y de molibdeno buscando la máxima selectividad en el proceso. La pulpa se acondicionó con ácido sulfúrico a un pH inicial de de 4,2 y final de 4,5. Posteriormente se agregó 400g/t de extracto de quebracho y se acondicionó por un tiempo de 15 minutos. Para una mejor interacción entre el reactivo y las partículas de molibdenita, el depresor se agregó en dos etapas, 50% en cada caso. La primera porción se acondicionó por 10 minutos y la segunda 5´.

Luego se agregó el reactivo colector, amil xantato de potasio, 20g/t y el espumante, MIBC, 25g/t. El tiempo de espumación de los sulfuros de cobre fue de 11´40". Los resultados se indican en la tabla 5-16.

**Tabla 5-16: Ensayo de depresión de la molibdenita con extracto de quebracho aplicando las siguientes condiciones de trabajo: pH 4,2-4,5; Quebracho 400g/t, en dos partes y por 15´; PAX 20g/t; MIBC 25g/t; tiempo de espumación 11´40". Muestra de concentrado global**

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	85,1	28,0	0,12	92,1	16,5
Colas	15,9	15,35	3,14	8,6	83,5

La optimización de los parámetros más importantes de esta separación permite alcanzar una mayor selectividad en la aplicación de los extractos de quebracho. Se produce una separación bastante satisfactoria de los componentes del concentrado global, por un lado se segrega más del 92% de cobre, quedando en el no-flotado el 83% del molibdeno. El parámetro que no es del todo satisfactorio es el porcentaje en peso del producto donde está la molibdenita, que debería representar una proporción más baja, en lo posible por debajo del 10%, en esta prueba el peso fue del 16%.



### **5.3.3 Ensayos sobre una muestra de concentrado de Minera Alumbraera**

En noviembre del año 2009 se realizó un muestreo en la planta de flotación del yacimiento de cobre, oro y molibdeno diseminados de la empresa Minera Alumbraera. La muestra se tomó en la salida del espesador de concentrados y representa el producto final, el concentrado global de la mina. La muestra fue filtrada y embasada en un recipiente hermético para limitar los cambios por oxidación o secado. En el concentrado se determinaron contenidos de 27% de cobre, 25g/t de oro y 0,43% de molibdeno.

Sobre esta muestra se hicieron ensayos de flotación para analizar el efecto del extracto de quebracho sobre los minerales sulfurosos. Las porciones para los ensayos se separaron por cuarteo en húmedo teniendo cuidado en no provocar cambios superficiales en los minerales.

El procedimiento fue similar al aplicado con la muestra de concentrado de la mina del sur de Chile. Primero se ajustó el pH, generalmente con el agregado de ácido sulfúrico y se dejó en agitación por 15 minutos para asegurar la estabilidad del sistema. Luego se agregó el extracto de quebracho y se acondicionó por 15 minutos. Finalmente se agregó 20g/t de amil xantato de potasio y 25g/t de metil isobutil carbinol. Concluido el acondicionamiento de los reactivos se procedió a espumar para flotar a los sulfuros de cobre por un lapso de 9 minutos.

#### **5.3.3.1 Efecto del pH en el tratamiento con extracto de quebracho del concentrado global del yacimiento Bajo de la Alumbraera**

Se realizaron ensayos de flotación en batch sobre porciones de 1.000 gramos de concentrado para estudiar el efecto del pH sobre la depresión de la molibdenita. La muestra de concentrado global tiene un pH de 8,2 cuando se forma una pulpa al 33% con agua de red. Las pruebas se condujeron en el rango ácido y se usó ácido sulfúrico para regular el pH. Los resultados se indican en la tabla 5-17 y figura 5-20.

Los resultados de la tabla, especialmente la distribución del cobre y de molibdeno en los productos, confirman las conclusiones de los trabajos anteriores. Los extractos de quebracho actúan como depresores selectivos de la molibdenita. Este efecto se relaciona fuertemente con el pH del medio, verificándose la mayor depresión en pH ácido. Si bien la flotación del cobre con colectores sulfidrílicos se hace más dificultosa en medio ácido, se comprueba una separación del 88,5% del molibdeno en un producto y del 95,1% del cobre en el otro.

**Tabla 5-17: Efecto del pH en el tratamiento del concentrado global de Minera Alumbarrera. Ensayos con 500g/t de extracto de quebracho**Condición: pH Inicial 6,8; final 7,2: Valor medio **pH 7,0**

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	91,0	28,3	0,16	97,7	34,1
Colas	9,0	6,8	3,13	2,3	65,9

Condición: pH Inicial 6,3; final 6,7: Valor medio **pH 6,5**

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	88,6	29,0	0,13	96,0	26,8
Colas	11,4	9,5	3,0	4,0	73,2

Condición: pH Inicial 5,0; final 5,8: Valor medio **pH 5,4**

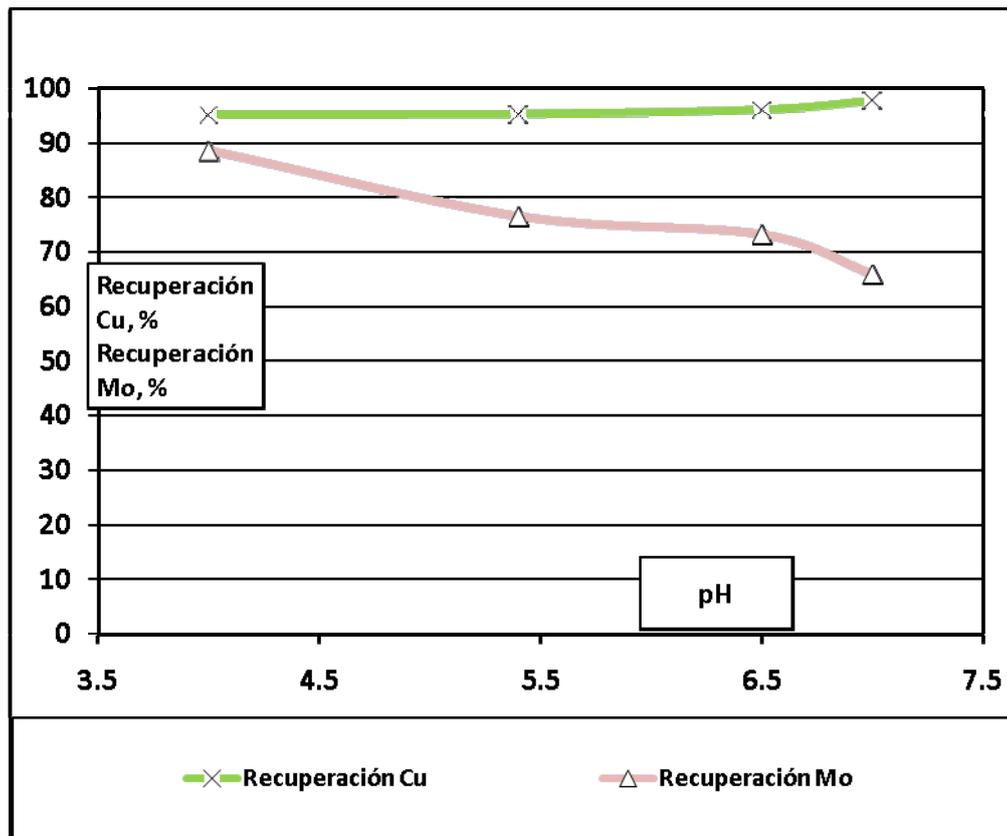
<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	89,1	28,8	0,15	95,2	34,1
Colas	10,9	11,9	3,6	4,8	76,5

Condición: pH Inicial 3,8; pH final 4,2: Valor medio **pH 4,0**

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	90,7	28,8	0,06	95,1	11,5
Colas	9,3	11,4	4,52	3,9	88,5

Las curvas de la figura 5-20 permiten observar que a medida que el pH se hace más ácido mejora la depresión de la molibdenita y por consecuencia aumenta el porcentaje de Mo en la fracción no-flotada. La recuperación de cobre se ve afectada parcialmente por el pH, esta es una consecuencia de que los colectores se hidrolizan en medio ácido y a su vez en este entorno se aumenta el efecto depresor de los extractos de quebracho sobre la calcopirita.

Las características mineralógicas de este mineral, desarrolladas en el capítulo 4, son propicias para una separación más selectiva de los sulfuros, sobre todo si se comparan con los resultados determinados sobre el concentrado de la mina del Sur de Chile. Esta conclusión se puede establecer comparando los porcentajes en peso de las fracciones separadas y las distribuciones del cobre y molibdeno.



**Figura 5-20: Efecto del pH en la separación de los sulfuros de cobre y de molibdeno con extracto de quebracho. Flotación de mineral de Minera Alumbreira. Ensayos con 500g/t de quebracho. Las recuperaciones de cobre corresponden a los productos flotados y las de Mo a los no-flotados**

Con respecto al efecto de los minerales portadores de cobre, su composición mineralógica porcentual y estado superficial, es conveniente revisar el trabajo de Ray [127] que igualmente se analiza más adelante en esta sección. Ray patentó un método para deprimir a los sulfuros de molibdeno y flotar a los de cobre mediante el uso de un polisacárido. En su análisis Ray afirma que el nuevo proceso no parece actuar bien si hay cierta presencia de minerales secundarios de cobre. Esta observación también se verificó en los ensayos de laboratorio donde se investigó el efecto del quebracho. Se observan diferencias en el comportamiento de los concentrados globales correspondientes a los yacimientos del sur de Chile y el de Minera Alumbreira de Argentina. Los estudios mineralógicos de estas muestras que se desarrollan en el capítulo 4, revelan que en el primer concentrado hay una mayor presencia de minerales secundarios de cobre o de partículas con algún grado de alteración superficial, este factor trae como consecuencia diferencias en los indicadores de la selectividad de la separación. La muestra de concentrado global de Minera Alumbreira



permite una separación más eficiente, con mayores recuperaciones de cobre y además el concentrado de molibdenita representa un porcentaje menor al 10% en peso.

En base a este análisis se puede afirmar que si el proceso se aplica sobre minerales o sectores de la mineralización con algún grado de oxidación superficial o con la presencia de un cierto porcentaje del cobre contenido en minerales secundarios, la separación pierde selectividad y se deterioran los indicadores metalúrgicos de la flotación. Se remarca la importancia de que haya una baja concentración de iones cobre en solución, iones que son aportados por los sulfuros cobre parcialmente oxidados. En el tratamiento de este tipo de mineralización secundaria hay una menor recuperación de cobre en la espuma y un mayor porcentaje de peso en el producto no-flotado donde queda la molibdenita.

### **5.3.3.2 Efecto del consumo de extracto de quebracho en el tratamiento del concentrado global del yacimiento Bajo de la Alumbra**

Con la muestra de concentrado global de Minera Alumbra se investigó el efecto del consumo de extracto de quebracho en la separación selectiva de los sulfuros de molibdeno y de cobre. En los ensayos se aplicaron consumos de 100, 200 y 500g/t. Estas flotaciones se hicieron a dos niveles del pH, 4,0 y 7,3. Los resultados se indican en la tabla 5-18 y figura 5-21.

Si se consideran los resultados de los ensayos en medio ácido, pH ajustado en 4,0, se observa que en los tres casos (100, 200 y 500g/t) hay una separación selectiva de los sulfuros. La depresión de la molibdenita aumenta con el mayor consumo de extracto de quebracho. La fracción no-flotado, donde se concentra el molibdeno representa de 8 a 10% en peso, este porcentaje también crece con el aumento del consumo de quebracho. En el entorno de pH 4 la separación es satisfactoria sobre todo cuando el consumo de quebracho es cercano a los 500g/t.

En cuanto a la recuperación de cobre a pH 4 se comprueba que este indicador es algo menor que los porcentajes determinados a pH 7. Esta pérdida es una consecuencia de la acción depresora del extracto de quebracho sobre la calcopirita en medio ácido y de la hidrólisis parcial del colector. La reducción en la recuperación del cobre tiene una media del 4,5% a pH 4 y de 1,7 a pH neutro.

Para este concentrado y trabajando en medio ácido, se observa que un consumo de extracto de quebracho del orden de los 500g/t posibilita una separación selectiva de los sulfuros.

**Tabla 5-18: Efecto del consumo de extracto de quebracho en el tratamiento del concentrado global de Minera Alumbreira. Ensayos a dos niveles de pH; 4,0 y 7,3**Condición: **100g/t** de extracto de quebracho; pH medio 4,0

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	92,1	28,2	0,105	96,21	23,8
Colas	7,9	13,1	3,93	3,82	76,2

Condición: **200g/t** de extracto de quebracho; pH medio 4,0

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	90,3	28,3	0,093	94,3	19,2
Colas	9,7	15,2	2,85	5,58	80,8

Condición: **500g/t** de extracto de quebracho; pH medio 4,0

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	90,0	28,1	0,11	95,83	14,1
Colas	10,0	11,0	4,94	4,19	85,9

Condición: **100g/t** de extracto de quebracho; pH medio 7,0

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	88,3	30,1	0,347	98,62	75,4
Colas	11,7	12,0	0,855	1,40	24,6

Condición: **200g/t** de extracto de quebracho; pH medio 7,0

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	90,7	29,7	0,26	98,8	55,9
Colas	9,3	4,5	2,12	1,2	44,1

Condición: **500g/t** de extracto de quebracho; pH medio 7,0

<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado	94,0	28,7	0,15	97,7	34,1
Colas	6,0	10,5	4,62	2,3	65,9

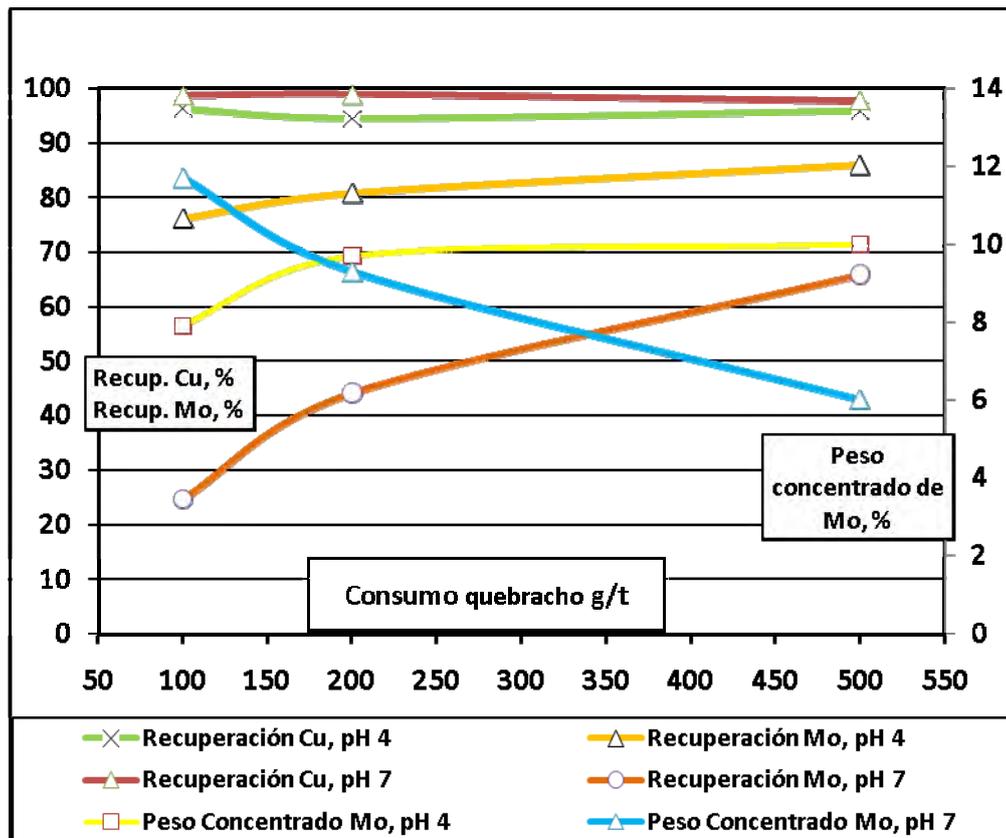


Figura 5-21: Efecto del consumo de extracto de quebracho en la recuperación de cobre, de molibdeno y en el peso del concentrado de Mo. Ensayos a pH 4 y pH 7, ensayos sobre concentrado de Minera Alumbreira

Los tres ensayos realizados en pH neutro también exhiben modificaciones por el efecto del aumento del consumo de extracto de quebracho. En este caso los porcentajes de molibdeno que permanecen en la fracción no-flotada muestran cambios más amplios con el mayor consumo de quebracho. De todos modos la depresión de la molibdenita es parcial, la distribución porcentual de los productos confirma que la separación es incompleta a pH neutro, al menos con los consumos aplicados en esta serie.

Los tres ensayos realizados a pH 7 presentan una variación del peso de la fracción no-flotado diferente a lo que se determina en medio ácido. El porcentaje en peso del producto donde se concentra la molibdenita disminuye con el mayor consumo de quebracho, dentro de las condiciones en que se trabajó en esta serie. Esto podría relacionarse con algún efecto secundario de aumento en la flotabilidad de los sulfuros de cobre por el agregado de quebracho en medio alcalino, como se comprobó en el apartado 5.2. Aunque este fenómeno se manifestó sobre todo cuando se aplican bajos consumos de quebracho, inferiores a 100g/t.



### 5.3.3.3 Ensayos usando diferentes extractos de quebracho de origen comercial sobre el concentrado global de Minera Alumbreira

Se analizó el efecto de distintos extractos de quebracho de origen comercial sobre la depresión de la molibdenita. Para estas flotaciones se utilizó una muestra de concentrado global de Minera Alumbreira. Los ensayos se hicieron a pH neutro, regulado con ácido sulfúrico. En primer lugar se acondicionó el extracto de quebracho con un consumo de 200g/t por un lapso de 10 minutos. Posteriormente se acondicionó el colector, amil xantato de potasio, 25g/t y el espumante, 25g/t de MIBC. Finalmente se procedió a la espumación por un tiempo de 9 minutos.

En esta serie de ensayos se utilizó una nueva muestra de concentrado global, la que fue tomada en la planta en enero del año 2010. Las características mineralógicas y contenidos del concentrado global difieren de la muestra utilizada en los ensayos anteriores. Los resultados se indican en la tabla 5-19.

**Tabla 5-19: Ensayos comparativos con 200g/t de diferentes extractos de quebracho de origen comercial. Tratamiento del concentrado global de Minera Alumbreira**

Condición: 200g/t de extracto FT5; pH medio 7,0					
Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	71,3	31,7	0,045	88,3	11,4
Colas	28,7	10,5	0,678	11,7	88,6

Condición: 200g/t de extracto FT1; pH medio 7,0					
Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	71,5	31,4	0,06	86,1	20,9
Colas	28,5	12,7	0,57	13,9	79,1

Condición: 200g/t de extracto FM3; pH medio 7,0					
Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	45,2	32,0	0,04	53,2	6,7
Colas	57,5	20,8	0,41	46,8	93,3

Del análisis de los resultados de los ensayos comparativos con distintos extractos de quebracho de origen comercial, se concluye que estos no se han realizado en las condiciones óptimas para lograr una flotación satisfactoria de los sulfuros de cobre, las recuperaciones de cobre son menores que las de los ensayos de los apartados anteriores y además el porcentaje en peso del no-flotado es demasiado alto. A pesar de estas diferencias, los ensayos se ejecutaron sobre una base de condiciones de



trabajo que permiten extraer conclusiones del efecto comparativo de los extractos sobre los sulfuros.

El extracto FM3 parece afectar demasiado a la flotación de los sulfuros de cobre y su recuperación está en el orden del 50%, este resultado señala que este producto no es adecuado para una separación selectiva de los sulfuros. Al flotar un bajo porcentaje en peso del producto, menos del 50%, la mayor parte de la molibdenita queda en no-flotado.

El quebracho FT5 produce los mejores resultados con una mayor selectividad que el resto de los ensayos. A pesar de que las condiciones de trabajo de estas flotaciones no corresponden a los valores donde se puede lograr la máxima separación, se produce una separación selectiva con el 88% del cobre en un producto y el 88,6% del Mo en el no-flotado.

#### **5.3.3.4 Ensayos modificando el consumo de extracto FT5 en la separación de la molibdenita. Muestra concentrado global de mineral Alumbreira**

Con la muestra de concentrado global de Minera Alumbreira tomada en enero del año 2010 se realizó una nueva serie de ensayos modificando el consumo del extracto de quebracho FT5. Las flotaciones se condujeron a un pH de 4,6 y se aplicaron los mismos consumos de reactivos y tiempos de contacto aplicadas en los ensayos anteriores. En la figura 5-22 se muestran los resultados en cuanto a la recuperación de cobre en el producto flotado, recuperación de molibdeno en el no-flotado y el peso de esta última fracción.

Las curvas señalan que cuando el consumo de extracto de quebracho es mayor a 500g/t se produce una caída en la recuperación del cobre flotado del orden del 3 al 5%. La recuperación de molibdeno en las colas de esta separación aumenta con el mayor gasto de quebracho, cuando se superan los 700g/t esta tendencia tiende a neutralizarse en el entorno de 86-87%.

El peso del producto en donde se concentra el molibdeno también aumenta con el consumo, el cambio se hace notorio entre los 400 y los 700g/t, luego tiende a mantenerse en el 30%. Este peso es excesivo si se tiene en cuenta que luego es necesario el tratamiento del producto con depresores de cobre para lograr un producto con más del 95% de  $\text{MoS}_2$ .

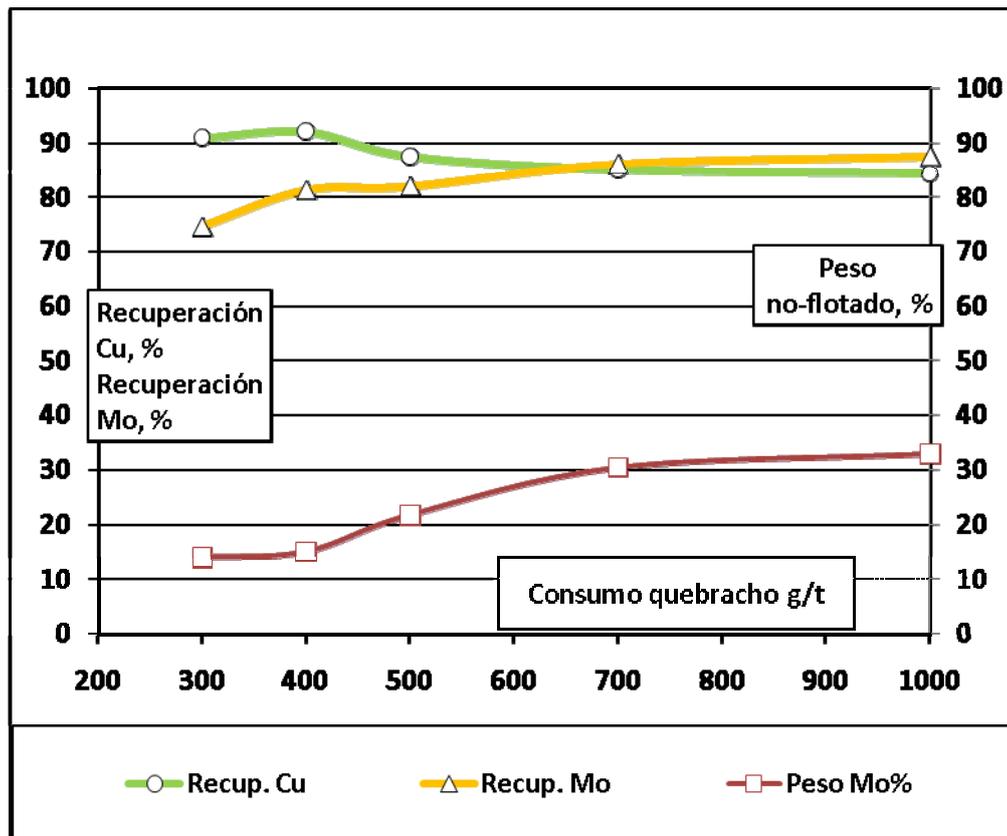


Figura 5-22: Efecto del consumo de extracto de quebracho FT5 en la recuperación de cobre, en la recuperación de molibdeno y en el peso de la fracción no-flotado. Flotación de muestra de concentrado global de Minera Alumbreira tomada en el año 2010

Para las condiciones de trabajo aplicadas en estas series de flotaciones se concluye que un gasto de quebracho del orden de los 400g/t es satisfactorio. Con este consumo la recuperación de Mo es superior al 80% y el metal está contenido en un producto con un 15% en peso. Este peso es todavía excesivo y es posible aumentar la selectividad ajustando las condiciones de trabajo, por ejemplo consumo de reactivos, tiempos de espumación, etc.

### 5.3.3.5 Efecto del acondicionamiento en dos etapas del extracto de quebracho en la depresión de la molibdenita. Mineral de Minera Alumbreira

Si se analiza el conjunto de los resultados de los ensayos sobre el concentrado global de Minera Alumbreira y los obtenidos con muestras de a otros yacimientos de cobre diseminado, se observa que en general existen conclusiones parciales concordantes en



cuanto al efecto de los extractos de quebracho sobre los sulfuros que componen estas mineralizaciones. Estos puntos comunes se manifiestan tanto en los ensayos sobre mineral fresco como en el tratamiento del concentrado global que es el producto final de las plantas.

Los resultados de las flotaciones ponen en evidencia que cuando se trata el concentrado global de cobre y molibdeno con extractos de quebracho, se produce una depresión selectiva de la molibdenita y que luego de un acondicionamiento con colectores sulfidrílicos es posible flotar a los sulfuros de cobre quedando en las colas más del 80% del molibdeno. Esto ocurre sobre todo cuando se aplican bajos consumos de quebracho, de entre 100 y 500g/t. También se comprobó que el efecto depresor sobre la molibdenita es más acentuado en pH ácido, en el rango de 4 a 6.

Dado que estos reactivos orgánicos toman un cierto tiempo en interactuar con la superficie de los sulfuros, por lo que necesario acondicionarlos por un espacio comprendido entre los 10 y los 15 minutos, se analizó el agregado en etapas del depresor buscando un mejor aprovechamiento del reactivo.

Los ensayos se hicieron por duplicado y en todos los casos con un consumo de 300g/t de extracto de quebracho. En un caso el extracto se agregó en una sola operación y se agitó por un lapso de 15 minutos. En otros ensayos, el reactivo se dosificó en dos partes, primero 200g/t que se acondicionaron por 10 minutos y luego 100g/t agitando otros 5 minutos. El resto de las condiciones de trabajo se mantuvieron constantes. Los resultados se muestran en la tabla 5-20.

En relación con el tiempo de contacto necesario para la interacción de los reactivos de tipo polisacáridos sobre minerales con hidrofobicidad natural como la molibdenita, es importante mencionar lo publicado en la patente de Buza [31] en donde propone el uso del lignin sulfonato como depresor. Buza analiza el efecto de varios depresores que podrían actuar selectivamente sobre la molibdenita, tales como la dextrina, almidón, dextrosa, gelatina, caseína, etc. Buza hace referencia de que se conocen antecedentes de que muchos de estos polisacáridos pueden deprimir a la molibdenita y permitir la flotación de los sulfuros de cobre y de hierro. Uno de los inconvenientes de este proceso es que los reactivos también actúan sobre algunos silicatos como la mica, talco, etc., que como consecuencia diluyen al concentrado de Mo. El sugiere el uso del lignin sulfonato y que este reactivo es más efectivo en un pH alcalino, cercano a 10. El consumo del polisacárido debe ser de 250 a 3.500g/t. Buza destaca la importancia de tiempo de contacto prolongado entre el depresor y el sulfuro de molibdeno de hasta 45 minutos, recomendando un lapso de 30 minutos como mínimo.

Si se comparan los parámetros del proceso propuesto por Buza se puede observar que hay una diferencia importante en el rango de pH en donde es más efectiva la acción del depresor de su patente, pH 10, y el óptimo para la acción del extracto de quebracho, que es en medio ácido, 4,5. El tiempo de contacto del quebracho puede ser de 15 minutos, la mitad del tiempo que propone Buza y la otra diferencia es el consumo, en el caso del extracto de quebracho el consumo debe ser de 100 a 300g/t en tanto que en el proceso con lignin sulfonato el gasto puede llegar a los 3,5kg/t.



**Tabla 5-20: Ensayos comparativos con 300g/t de extracto de quebracho agregado en una sola etapa y en dos partes. Tratamiento del concentrado global de Minera Alumbrera**

Condición: **300g/t** de extracto de quebracho en una sola operación, tiempo de contacto 15'; pH medio 4,3. Ensayo 1.

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	88,4	29,6	0,105	95,8	21,2
Colas	11,6	9,3	2,99	4,2	78,8

Condición: **300g/t** de extracto de quebracho en una sola operación, tiempo de contacto 15'; pH medio 4,3. Ensayo 2.

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	89,0	28,9	0,095	96,1	19,7
Colas	11,0	10,0	3,13	3,9	80,3

Condición: **300g/t** de extracto de quebracho en dos partes: 200/t (10') y luego 100g/t (5'); pH medio 4,3. Ensayo 3.

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	90,3	29,01	0,091	96,7	19,2
Colas	9,7	9,18	3,54	3,3	80,8

Condición: **300g/t** de extracto de quebracho en dos partes: 200g/t (10') y luego 100g/t (5'); pH medio 4,3. Ensayo 4.

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	90,0	28,89	0,090	96,3	18,9
Colas	10,0	9,99	3,49	3,7	81,1

Los cuatro ensayos dan resultados semejantes, flota una espuma donde se concentra un promedio del 96,2% del cobre, quedando en las colas el 80% del molibdeno. El peso del no-flotado tiene un valor medio de 10,6%.

Las flotaciones en donde el quebracho se acondicionó en dos partes con tiempos de contacto intermedios de 10 y 5 minutos, respectivamente, producen resultados con una leve mejora en los indicadores metalúrgicos. La recuperación de la molibdenita aumenta un 0,5% y existe una leve reducción del peso de este concentrado. Esto es una consecuencia del tiempo de interacción entre el quebracho y los sulfuros y del mejor aprovechamiento del reactivo al ser incorporado en etapas.



### **5.3.3.6 Estudio mineralógico de la muestra de concentrado global y de la fracción no-flotado de la separación con extracto de quebracho. Mineral de Minera Alumbreira**

Los estudios se realizaron mediante difracción de rayos X. En la muestra de no-flotado, donde se concentra la molibdenita, las especies minerales identificadas son: molibdenita, calcopirita, pirita, mica (muscovita) y posiblemente cuarzo y caolinita, como puede observarse en el difractograma de la figura 5-23.

La presencia de pirita en este producto obedece al efecto depresor de los extractos de quebracho sobre este sulfuro. La pirita aparece en alguna medida diluyendo al concentrado global de la planta y su depresión se refleja en los contenidos de cobre. El concentrado global tiene entre 26 y 27% de cobre, el producto flotado en el tratamiento con quebracho tiene un tenor de 28 a más del 30% de cobre mientras que la fracción que fue afectada por la acción del quebracho (colas de la separación) contiene de 6 a 20% de Cu.

Fuera de los sulfuros de cobre, el mayor constituyente de estos productos es la pirita, la que luego del tratamiento con quebracho se reporta sobre todo en la fracción que contiene a la molibdenita. Por otro lado la presencia de cobre en este producto es una consecuencia de la acción depresora parcial de los extractos de quebracho sobre los sulfuros de cobre. Esta depresión sobre el cobre se acentúa en el rango ácido. Según se pudo determinar en otros estudios desarrollados en el apartado 5.2.2.1.

La fracción no-flotada que contiene a la molibdenita también concentra a los minerales talcosos y a la mica que, como se señaló en el capítulo 3 son deprimidos por los agentes de tipo polisacáridos.

En la figura 5-24 se presenta el análisis mineralógico de la muestra de concentrado global. Corresponde a la muestra utilizada para los ensayos de separación de la molibdenita con extractos de quebracho. Se observa que predomina la calcopirita, la pirita y la molibdenita. Los picos de molibdenita son muchos más bajos que los detectados en el difractograma de la figura 5-23. En este segundo análisis se destaca la calcopirita como predominante y en parte la pirita.

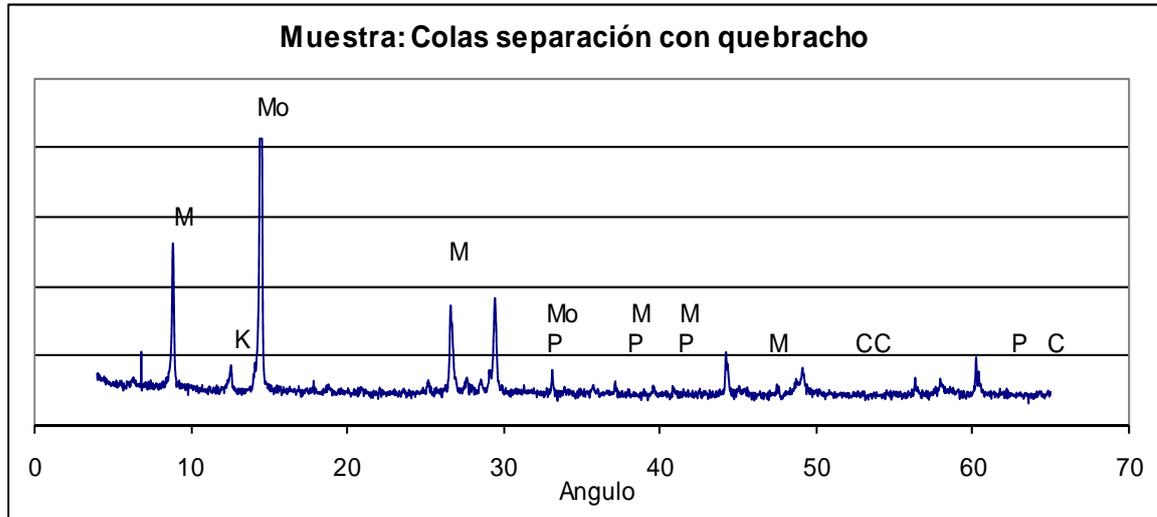


Figura 5-23: Estudio por difracción de rayos X de la fracción no-flotada de la separación con extracto de quebracho del concentrado global de Minera Alumbreira

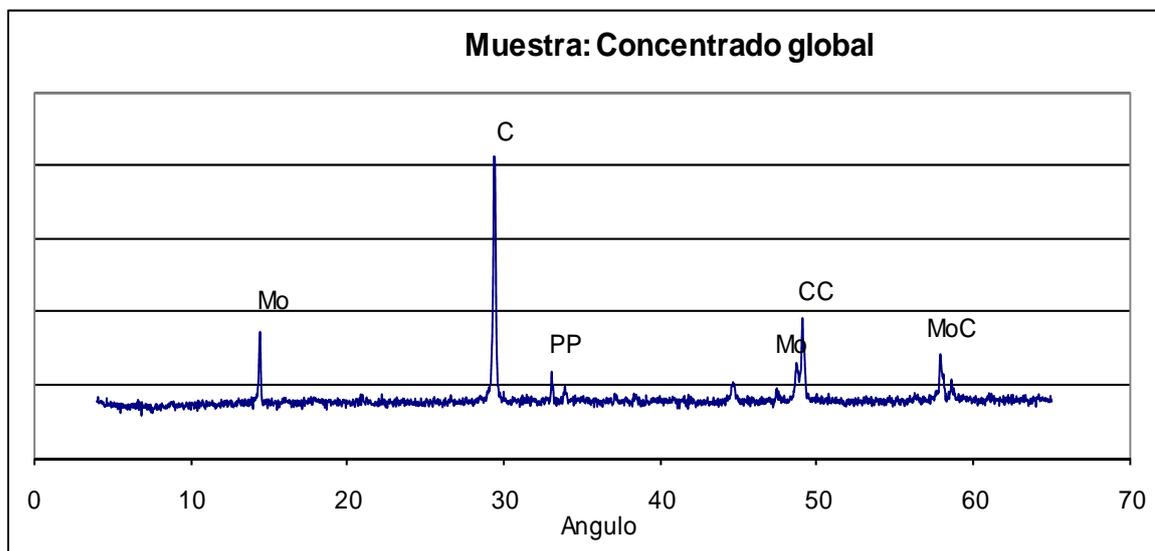


Figura 5-24: Estudio por difracción de rayos X de la muestra de concentrado global de Minera Alumbreira



### **5.3.3.7 Ensayos de separación de la molibdenita con extracto de quebracho realizados en la planta de Minera Alumbreira. Muestra de concentrado global tomada del circuito y uso de agua de proceso**

Las conclusiones de los ensayos de los puntos anteriores se verificaron en nuevas pruebas que se realizaron en el laboratorio metalúrgico de la planta de Minera Alumbreira sobre una muestra de concentrado global tomada para este fin del circuito. Esta nueva muestra de concentrado global tiene contenidos de 27,6% de cobre y 0,147% de molibdeno.

El objetivo de estas pruebas fue determinar si se producen cambios en los resultados cuando se utiliza una muestra de concentrado global fresca tomada al momento de los ensayos y establecer el efecto sobre las flotaciones de la utilización de agua de recirculación de la planta. Como se explicó en los ensayos del punto 5.2, el uso de agua del circuito de la planta (agua de proceso) produce cambios en los resultados por la composición iónica (alto concentración de iones cobre, hierro y calcio) y por la presencia de contenidos residuales de reactivos de flotación.

Se siguió el mismo procedimiento de los ensayos descritos anteriormente en esta sección. La pulpa formada por el concentrado global y el agua de recirculación, con un 33% de sólidos, tiene un pH de 8,3. Se agregó ácido sulfúrico hasta regular el pH en 4,7, el consumo de ácido fue de 350g/t. La pulpa se agitó por 10 minutos en el nuevo pH para lograr un equilibrio en las condiciones de trabajo. Posteriormente se agregó el extracto de quebracho en forma de solución acuosa al 5%, los consumos fueron de 200, 300, 500 y de 600g/t. El quebracho se acondicionó por 10 minutos. Posteriormente se agregó 20g/t de amil xantato de potasio y 20g/t de MIBC. Finalmente se procedió a espumar por un lapso de 8,5 minutos. En la pulpa se determinó un potencial de oxireducción de 147mV inicial y 98mV final. Los resultados se resumen en la tabla 5-21.

Los resultados de estos ensayos realizados sobre una muestra de concentrado global tomada en el momento de las pruebas y el uso de agua de recirculación de la planta, con una alta carga de iones en solución y reactivos de flotación, no produce cambios apreciables en la separación, salvo un aumento en el peso del no-flotado.

Cuando se agrega 200 o 300g/t se obtienen resultados con indicadores metalúrgicos similares a los verificados en el laboratorio. Hay una buena segregación del cobre y del molibdeno en los productos, 85 a 89% de cobre en la espuma y 80 a 84% de Mo en el no-flotado. El porcentaje en peso del producto donde se concentra el molibdeno es algo alto, 14 a 19%, pero este indicador se puede modificar mediante ajustes en la dosificación de los reactivos de flotación que conduzcan a una mayor flotabilidad de los sulfuros de cobre. Estos ajustes pueden ser del consumo de espumante, como se verificó en los ensayos con el concentrado de una mina del sur de Chile.



**Tabla 5-21: Resultados de ensayos de depresión de la molibdenita con 200, 300, 500 y 600g/t de extracto de quebracho. Muestra de concentrado global tomada en el momento de los ensayos del circuito y uso de agua de recirculación de la planta**

Condición: **200g/t** de extracto FT5; pH medio 4,7

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	78,2	31,3	0,036	88,8	19,4
Colas	14,2	22,2	0,826	11,2	80,6

Condición: **300g/t** de extracto FT5; pH medio 4,7

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	81,1	28,9	0,03	84,8	16,3
Colas	18,9	22,2	0,65	15,2	83,7

Condición: **500g/t** de extracto FT5; pH medio 4,7

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	73,7	27,8	0,024	75,9	10,8
Colas	26,3	24,7	0,510	24,1	89,2

Condición: **600g/t** de extracto FT5; pH medio 4,7

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	61,7	28,6	0,03	65,5	9,0
Colas	38,3	24,3	0,49	34,5	91,0

Los ensayos con 500 y con 600g/t de extracto de quebracho muestran una muy buena depresión de la molibdenita con un 90 a 91% del Mo en el no-flotado. Este consumo puede ser excesivo por que la flotabilidad de los sulfuros de cobre se reduce demasiado y solamente flota el 76 a 65% del cobre.

En resumen, esta serie de ensayos confirma el efecto depresor selectivo de los extractos de quebracho sobre la molibdenita. También se ratifica que es posible utilizar a estos reactivos orgánicos para el proceso de separación diferencial de la molibdenita a partir del concentrado global. Es necesario identificar las condiciones de trabajo que permitan mejorar la selectividad de la separación, sobre todo con una mayor recuperación de los sulfuros de cobre y por consiguiente un menor porcentaje en peso de la fracción no-flotada.



### 5.3.3.8 Ensayos de separación de la molibdenita con extracto de quebracho realizados en la planta de Minera Alumbreira. Ensayos usando colectores sobre la base de ditiofosfatos. Muestra de concentrado global tomada del circuito y uso de agua de proceso

Por sugerencia de los metalurgistas de la planta de Minera Alumbreira se hicieron otros ensayos. En esta serie de pruebas se utilizaron nuevos reactivos colectores, sobre la base de los ditiofosfatos. La selección de estos agentes colectores se realizó sobre tomando en consideración las características del mineral alimentado a la planta al momento de realizarse los ensayos. Estos colectores demostraron mayor selectividad con mejores indicadores metalúrgicos en la operación de la planta de Minera Alumbreira. Los resultados se muestran en la tabla 5-22.

**Tabla 5-22: Resultados de ensayos de depresión de la molibdenita con extracto de quebracho. Uso de la misma fórmula de reactivos colectores aplicada en la planta, sobre la base de ditiofosfatos. Muestra de concentrado global tomada del circuito en el momento de realizar los ensayos y uso de agua de recirculación de la planta**

Condición: **300g/t** de extracto FT5; pH medio 4,7.

Reactivos colectores: AERO-7249A 14g/t; AP-405, 3 g/t; y PAX 1g/t. MIBC, 20g/t.

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	89,1	26,0	0,03	94,5	14,4
Colas	10,9	12,2	0,85	5,3	85,6

Condición: **600g/t** de extracto FT5; pH medio 4,7.

Reactivos colectores: AERO-7249A 14g/t; AP-405, 3 g/t; y PAX 1g/t. MIBC, 20g/t.

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado	83,2	30,1	0,023	90,9	12,9
Colas	16,8	14,9	0,762	9,1	87,1

Los ensayos con una mezcla de reactivos colectores sobre la base de ditiofosfatos y con los mismos consumos que se emplearon en la planta de Minera Alumbreira en el momento de ejecución de estas pruebas, presentan una flotación más selectiva y con mayor recuperación de los sulfuros de cobre.



Aplicando 300g/t de extracto de quebracho se comprueba una separación más selectiva respecto a la utilización de la combinación de xantato y ditiocarbamato. La nueva mezcla de colectores produce una mayor recuperación de los sulfuros de cobre que se reportan en un 94,5% en la espuma. El porcentaje de molibdeno contenido en la fracción no-flotado también es satisfactorio con un 85,6%. El uso de estos nuevos agentes colectores permite realizar una separación más eficiente, la fracción que contiene a la molibdenita representa alrededor del 11% en peso lo que facilitaría su tratamiento posterior.

Cuando se aplican 600g/t de extracto de quebracho es mayor la depresión de la molibdenita, un 87,1 del molibdeno queda en el no-flotado. Este cambio en el consumo de quebracho tiene como efecto adverso con una menor recuperación de cobre, que baja un 3% y a su vez aumenta el porcentaje en peso del no-flotado en un 6%. El consumo de 600g/t resulta excesivo para estas condiciones de trabajo.

Del análisis de estos resultados se programó un nuevo ensayo aumentando el consumo de espumante de 20 a 25g/t y también con mayor tiempo de espumación, de 8,5 a 9,5 minutos. Los resultados se indican en la tabla 5-23.

**Tabla 5-23: Resultados de ensayos de depresión de la molibdenita con extracto de quebracho. Uso de la fórmula de reactivos colectores aplicada en la planta, sobre la base de ditiofosfatos. Muestra de concentrado global tomada en el momento del circuito y uso de agua de recirculación de la planta. Ensayo con 25g/t de espumante**

Condición: **300g/t** de extracto FT5; pH medio 4,7.

Reactivos colectores: AERO-7249A 14g/t; AP-405, 3 g/t; y PAX 1g/t. MIBC, 25g/t.

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación	
				Cu %	Mo %
Concentrado	88,4	27,2	0,019	98,1	14,1
Colas	11,6	6,28	0,885	1,9	85,9

El ajuste de las condiciones de la espumación conduce a cambios en los indicadores metalúrgicos con una separación más selectiva de los sulfuros. La recuperación de cobre en la espuma y la de molibdeno en las colas son muy satisfactorias e indican una alta selectividad por el efecto del extracto de quebracho.

El ligero aumento en el consumo de espumante y con 1 minuto más de espumación conduce a una mayor recuperación de cobre que es de un 98% sin modificar la presencia de molibdeno en el no-flotado. Estos resultados confirman el efecto depresor selectivo del extracto de quebracho y demuestran que mediante un ajuste de las condiciones de la flotación es posible realizar una separación selectiva de los sulfuros.



Respecto de los resultados que se analizan en este apartado es oportuno considerar las conclusiones del trabajo de Ray [127], patente U. S. 5.078.860. En esta patente se presenta un nuevo proceso para el tratamiento del concentrado global de Cu-Mo mediante el uso de una combinación de almidón cáustico y bisulfito. Los autores informan que esta mezcla de depresores que incluye a un polisacárido, actúa selectivamente deprimiendo a la molibdenita y como en el proceso que se analiza en este capítulo, se flotan a los sulfuros de cobre.

En la patente de Ray se plantea que para la flotación de los sulfuros de cobre es necesario usar colectores suaves y más selectivos, se propone la mezcla de alquil ditiofosfatos y dialquil ditiofosfatos. Esta afirmación es coincidente con lo que muestran los resultados de las tablas 5-22 y 5-23 respecto de que el empleo de reactivos colectores sobre la base de ditiofosfatos conduce a mejores resultados en cuanto a la separación de los sulfuros de cobre y molibdeno con excelentes indicadores metalúrgicos de selectividad.

Otro aspecto que se destaca en la patente de Ray es que luego del acondicionamiento del concentrado global de Cu-Mo con la mezcla depresora y antes de la flotación de los sulfuros de cobre, el pH de la pulpa se debe ajustar en un rango comprendido entre 5,2 y 5,6 por que en ese estrecho entorno del pH se produce la separación de los sulfuros. Si bien el método estudiado en esta tesis con la utilización de extractos de quebracho parece funcionar mejor en un rango más ácido, cercano a 4,5, hay coincidencia en que el proceso de depresión de la molibdenita con un polisacárido se produce en un entorno estrecho del pH.

Respecto del consumo de los depresores en el proceso patentado se informa de un consumo de 1 a 3kg/t de bisulfito y de 100 a 250g/t de almidón caustico. El consumo del polisacárido está en el rango de los gastos de extracto de quebracho que producen la separación selectiva de los sulfuros, 100 a 300g/t. Para depurar al producto donde queda la molibdenita y llegar a la ley comercial, se propone el uso de un agente no polar y de un espumante, fórmula que con algunos cambios también se plantea más adelante. Otro aspecto que se rescata de esta publicación es la necesidad de usar algún reactivo depresor de los sulfuros de cobre en las últimas etapas de la depuración del concentrado de molibdeno, esto está justificado en la necesidad de dar cumplimiento a la especificación de que el concentrado debe tener un tenor de cobre menor al 2% de Cu.

En el trabajo de Vincent [154] se describe el proceso aplicado en Silver Bell, Asarco en 1985. El concentrado global de cobre y molibdeno es tratado con 1kg/t de dextrina para deprimir a la molibdenita y luego se flotan los sulfuros de cobre con reactivos sulfidrílicos. Para mantener la selectividad de la operación se utilizan colectores sobre la base de ditiofosfatos. Si se utilizan colectores más enérgicos no se asegura que parte de la molibdenita acompañe a los sulfuros de cobre en la espuma. Esta operación se hace en medio alcalino regulado con cal.



Para la posterior depuración del concentrado de molibdenita se debe remover el recubrimiento de la dextrina sobre el mineral hidrofóbico, lo que se consigue con lavados y tratamientos térmicos. En las etapas finales de limpieza se recurre al uso de cianuro para reducir la presencia de cobre en el concentrado de Mo.

En una patente inscrita por Brown [13] se informa de otro proceso para la depresión selectiva de la molibdenita con reactivos de la familia de los colorantes. En el análisis del nuevo proceso se dice que el consumo del depresor debe ser bajo y que de este modo no se altera en gran medida a la flotación de los sulfuros de cobre, además se remarca que el efecto de estos reactivos es temporal y que luego la molibdenita puede reflotarse con la asistencia reactivos apropiados para lograr su reactivación.

Se enumeran diferentes colorantes y se afirma que el efecto de estos agentes es variable, también se comenta de que cada uno de ellos actúa en forma más afectiva en un rango de pH específico. Para flotar a los sulfuros de cobre se indica que debe usarse un colector sulfidrílico, ya sea un xantato o un ditiofosfato. Pero es importante remarcar que en los ejemplos de aplicación que contiene la patente se detalla el uso de colectores suaves y selectivos.

Posteriormente para reflotar a la molibdenita debería utilizarse un agente no-iónico y depresores de sulfuros de cobre. Entre estos depresores complementarios se menciona a los compuestos del cianuro.

En cuanto al consumo de los depresores orgánicos se recomienda agregar de 100 a 300g/t y agitar la pulpa por tiempos superiores a los 5 minutos. El tratamiento con los depresores de tipo colorante se realizó mayormente a pH alcalino, se menciona el acondicionamiento previo con 1k/t de cal o más. En otros ejemplos se trabajó a pH ácido con un gasto de más de 10kg/t de ácido sulfúrico. En ningún caso se especifica el pH en que es más efectivo el tratamiento con estos depresores.

#### **5.3.4 Depuración del concentrado de molibdeno**

En los apartados anteriores se analiza el comportamiento de los componentes del concentrado global de cobre-molibdeno frente al tratamiento con extracto de quebracho. Varios trabajos de laboratorio, algunos realizados en las salas metalúrgicas de plantas en operación, producen suficiente base experimental para afirmar que el quebracho actúa como depresor selectivo de la molibdenita. Mediante un tratamiento del concentrado global con este extracto y acondicionando luego la pulpa con colectores sulfidrílicos y un espumante es posible separar una espuma con un alto porcentaje de los sulfuros de cobre presentes, quedando en las colas más del 80% del a molibdenita.

Las condiciones en que se produce esta separación han sido revisadas sobre varios minerales y también con muestras de concentrado global diferentes proyectos mineros y se determinó en cada caso las condiciones de mejor ajuste de las variables para optimizar esta separación.



El concentrado de cobre queda en muchos casos con un contenido mayor que el del concentrado de origen, este aumento es una consecuencia de la depresión de la pirita y de silicatos con algún grado de flotabilidad nativa que diluyen al producto de la planta. La recuperación de cobre que generalmente es superior al 90% se debería completar reuniendo la espuma con la fracción de rechazo separada en el proceso de depuración de la molibdenita.

En cuanto al concentrado de molibdeno, este representa entre el 5 y el 15% en peso y tiene un contenido de Mo variable entre fracciones del 1% a más del 3%, dependiendo de los contenidos del concentrado de origen y de sus características mineralógicas. Este producto está diluido por una parte de los sulfuros de cobre que no flotan por la acción depresora parcial del quebracho y porque esta espumación se realiza en un medio ácido que no es el más propicio para la recuperación de los sulfuros de cobre. Según se expuso en el punto 5.3.3.6 el concentrado de molibdeno también está diluido por otros sulfuros como la pirita y algunos silicatos con cierto grado de flotabilidad nativa que sufren algún grado de depresión por la acción del quebracho, son minerales talcosos, micáceos, etc.

Los concentrados de cobre reúnen las especificaciones de los procesos de fundición por que provienen de productos finales de la planta, mientras que el concentrado de molibdeno debe ser retratado para aumentar su contenido de Mo a porcentajes superiores a 45%, preferentemente 50%. En esta fracción final el contenido de cobre debería reducirse a menos del 2% para ajustarse a los requerimientos exigidos para los concentrados de Mo.

En la sección 5.3 se revisan algunas patentes de procesos y también antecedentes de plantas en los que mediante la aplicación de depresores de tipo polisacáridos se proponen o se aplican procesos en que se deprime a la molibdenita y se flotan a los sulfuros de cobre como método para el tratamiento del concentrado global. En estos antecedentes hay coincidencia que la fracción no-flotado, en la que se concentra la molibdenita debe ser retratada por flotación y procesos complementarios para aumentar la ley en Mo. En estos antecedentes se utilizan colectores no-polares para reforzar las propiedades hidrofóbicas de la molibdenita y con la ayuda de un espumante se hacen varias flotaciones de limpieza para aumentar en forma gradual el contenido de Mo. Otro aspecto común en estas operaciones es el uso de depresores inorgánicos de los sulfuros de cobre, mayormente los reactivos de Nokes y compuestos del cianuro. Entre las operaciones complementarias están el tratamiento en horno para remover el recubrimiento de agentes orgánicos sobre las partículas de molibdenita, filtración y cambio del agua de proceso por agua fresca y otros procedimientos físicos.

Se investigó el proceso de retratamiento del concentrado de molibdeno mediante su reactivación y flotación con limpiezas para aumentar la ley con el objetivo de llevarla al 50% de Mo. Para los ensayos de esta parte del proceso se utilizaron muestras de concentrado global de los yacimientos Bajo de la Alumbrera y del sur de Chile. En esta parte del estudio se evitó aplicar operaciones complementarias que involucren



tratamientos térmicos o químicos que limiten la posibilidad de utilización del nuevo proceso.

#### **5.3.4.1 Estudio del retratamiento del concentrado de molibdeno. Muestra de concentrado global de un yacimiento del sur de Chile**

En el punto 5.3.2.5 se presentan resultados de un ensayo de separación de los sulfuros de Cu y Mo a partir del concentrado global usando extracto de quebracho. El producto donde queda la molibdenita tiene las siguientes características: El contenido de cobre es del 14,9%, el de molibdeno de 3,14% y este producto representa un 14,9% en peso del concentrado global y contiene al 83,5% del molibdeno. Para separar este producto el concentrado global fue tratado mediante el acondicionamiento con 400g/t de extracto de quebracho que se incorporó en dos etapas con un tiempo de contacto de 15 minutos. El pH fue regulado en 4,2 con ácido sulfúrico. Para flotar a los sulfuros de cobre posteriormente se agregó a la pulpa 20g/t de amil xantato de potasio y 25g/t de metil isobutil carbinol. El tiempo de espumación de los sulfuros de Cu fue de 11' 40". Con este tratamiento se separó un concentrado con 28.0% de Cu, 85.1% en peso y una pérdida del 16,5 del Mo.

Para el retratamiento del concentrado de molibdeno se utilizó al sulfuro ácido de sodio como depresor de los sulfuros de cobre que acompañan a este producto. El procedimiento consistió en dejar decantar a las colas de la separación con quebracho y remover el agua de proceso por sifonado con una manguera de latex. La pulpa se colocó en una celda de flotación de 1 litro de capacidad y se llevó al nivel de operación con agua fresca, formando una pulpa al 1,5% de sólidos. Este bajo porcentaje de sólidos es una consecuencia del bajo contenido de molibdeno que tiene el concentrado global.

La pulpa resultante tiene un pH de 7,5, se agregó sulfuro ácido de sodio en forma líquida utilizando una aguja hipodérmica monitoreando la fuerza electromotriz. El potencial de oxireducción se ajustó en -520mV lo que significó un gasto de 3,5kg/t de NaSH respecto de la alimentación original de 1000 gramos de concentrado global con que se inició el ensayo, equivalente a 0,5kg/t en relación con el concentrado de Mo. El agregado de este depresor de los sulfuros de cobre significó un cambio en el pH, determinándose un valor de pH 10,9.

Posteriormente para reactivar a la molibdenita se agregó 100g/t de fuel oil que se acondicionó por 2 minutos, no se agregó un reactivo espumante porque en ensayos preliminares se comprobó que se produce una espuma adecuada en esta pulpa sin incorporar un reactivo específico. El tiempo de espumación fue de 8 minutos.

La espuma de la operación anterior se colocó en una celda de 1 litro y se llevó nuevamente a volumen con agua fresca. Mediante el agregado gradual de sulfuro ácido de sodio se ajustó el potencial de oxireducción en -250mV, lo que significó un gasto de 1,7kg/t, respecto del peso del concentrado global. Esta pulpa tiene un pH de 9,6. Se volvió a espumar, esta vez con un tiempo de 7 minutos.



En ambas flotaciones la espumación se realizó inyectando nitrógeno gaseoso en lugar de aire para evitar la inestabilidad en el sistema por la destrucción del NaSH por oxidación. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla 5-24.

**Tabla 5-24: Resultados de un ensayo de separación inicial con 400g/t de extracto de quebracho y luego dos limpiezas del concentrado de Mo usando NaSH como depresor de los sulfuros de Cu. Muestra de concentrado global de un yacimiento del sur de Chile**

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado Mo	0,97	1,38	44,9	0,05	72,5
Medianía 2	0,26	13,7	8,17	0,14	3,5
Medianía 1	13,6	14,7	0,33	8,4	7,5
Concentrado Cu	85,1	28,0	0,12	92,1	17,0

Los resultados de la tabla muestran que el proceso empleado ha sido exitoso en la depuración del concentrado de molibdeno. Aplicando solamente dos operaciones de limpieza se separa un producto con casi el 45% de Mo y un contenido de cobre inferior al 2%. Otro dato importante de destacar es que este concentrado contiene el 72,5% del molibdeno incluido en el concentrado global, lo que es un alto porcentaje de recuperación. Un 10% del molibdeno está contenido en las medianías que son productos intermedios que se recirculan en el proceso y que pueden incrementar la recuperación final de Mo.

El proceso aplicado es un esquema sencillo y utiliza un muy bajo consumo de un depresor inorgánico de los sulfuros de cobre, el sulfuro ácido de sodio. Los parámetros metalúrgicos muestran una buena selectividad en la separación. El resultado del ensayo expone la factibilidad del proceso, por otro lado se debe señalar que los resultados pueden ser mejorados mediante un ajuste de las condiciones de trabajo. El cambio de agua de proceso y el acondicionamiento con un reactivo no-iónico permiten reactivar a la molibdenita y separarla en la espuma.

#### **5.3.4.2 Estudio del retratamiento del concentrado de molibdeno separado mediante extracto de quebracho a partir de la muestra de concentrado global de Minera Alumbreira**

Esta parte del trabajo se realizó sobre una muestra de concentrado global producido en la planta de Minera Alumbreira y tomada a mediados del año 2010. Los procedimientos de muestreo y las características de la muestra son similares a las detalladas en el apartado 5.3.3. En la muestra de concentrado global se determinaron los siguientes contenidos: 25,87% de cobre, 26,12g/t de oro y 0,604% de molibdeno.



En el manejo de esta nueva muestra y en los ensayos de flotación se siguieron los procedimientos indicados en el apartado 5.3.3.

#### 5.3.4.2.1 Análisis de diferentes procedimientos para la reactivación de la molibdenita. Muestra de concentrado global de Minera Alumbreira

Se investigó la aplicación de diferentes procedimientos para remover el recubrimiento del extracto de quebracho sobre las partículas de molibdenita y la posterior flotación del sulfuro de molibdeno para su depuración. Los ensayos consistieron en varias operaciones de flotación. En primer lugar se aplicó el procedimiento para la separación de los sulfuros desarrollado en los apartados precedentes. Como segundo paso el producto no-flotado donde se concentra la molibdenita fue tratado con distintos procedimientos con el fin de remover el recubrimiento de la molibdenita. Finalmente este producto se acondicionó con 100g/t de fuel oil para reactivar a la molibdenita y se realizó una sola operación de espumación. El objetivo de estos estudios fue investigar la aplicación de un método que sea efectivo para la reactivación del sulfuro de molibdeno.

La primera etapa, común a todos los ensayos, consistió en ajustar el pH de la pulpa del concentrado global en 4,5; acondicionamiento con 400g/t de extracto de quebracho, agregado en dos etapas y con un tiempo de contacto de 15 minutos; finalmente se incorporó el colector y el espumante y se procedió a separar a los sulfuros de cobre en una espuma con un tiempo de 9 minutos para esta operación.

A la pulpa de la fracción no-flotado se le aplicaron diferentes tratamientos para reactivar a la molibdenita, estos fueron:

- **Procedimiento 1:** Filtración - repulpado con agua fresca - acondicionamiento a pH 2,5 (con ácido sulfúrico) por 10 minutos - neutralización a pH 7 aplicando ciclos de filtración y repulpado con agua fresca (3 ciclos) – acondicionamiento con 100g/t de fuel oil (2 minutos) – espumación (7 minutos).
- **Procedimiento 2:** Acondicionamiento a pH 2,5 (con ácido sulfúrico) por 10 minutos - neutralización a pH 7 aplicando ciclos de filtración y repulpado con agua fresca (3 ciclos) – acondicionamiento con fuel oil (2 minutos) – espumación (7 minutos).
- **Procedimiento 3:** Filtración – repulpado con agua fresca – filtración – repulpado con agua fresca - acondicionamiento con fuel oil (2 minutos) – espumación (7 minutos).

Los resultados de estos ensayos se indican en la tabla 5-25.

Respecto de los datos contenidos en la tabla se pueden hacer las siguientes consideraciones. Las series de ensayos aplicando tres procedimientos diferentes de reactivación de la molibdenita conducen a resultados similares. En general se comprueba que es posible la refluotación de la molibdenita mediante la remoción del



recubrimiento por parte del extracto de quebracho y que los valores finales parecen no ser afectados demasiado por los pasos seguidos en cada caso.

**Tabla 5-25: Resultados de ensayos de separación inicial con 400g/t de extracto de quebracho, reactivación de la molibdenita aplicando diferentes procedimientos y luego una flotación de limpieza del concentrado de Mo. Muestra de concentrado global de Minera Alumbraera de Junio del 2010**

<b>Procedimiento 1</b>					
<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado Mo	6,8	12,51	6,923	3,3	78,2
Medianía 1	2,9	5,23	1,001	0,7	4,8
Concentrado Cu	90,3	27,62	0,114	96,0	17,0

<b>Procedimiento 2</b>					
<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado Mo	3,6	15,10	12,933	2,1	77,6
Medianía 1	6,4	2,02	0,533	0,5	5,6
Concentrado Cu	90,0	28,92	0,113	97,4	16,8

<b>Procedimiento 3</b>					
<b>Producto</b>	<b>Peso %</b>	<b>Cu %</b>	<b>Mo %</b>	<b>Recuperación Cu %</b>	<b>Recuperación Mo %</b>
Concentrado Mo	4,4	12,95	11,091	2,2	80,8
Medianía 1	4,5	2,27	2,616	0,4	1,9
Concentrado Cu	91,1	27,47	0,114	97,4	17,3

El procedimiento 3 que es el más sencillo y donde no se agregaron agentes químicos, permite a una segregación eficiente de los sulfuros y una separación satisfactoria de la molibdenita en una espuma con 11,1% de Mo. La recuperación es del 80%, sin considerar el contenido del producto intermedio, Medianía 1 que puede ser sometido a retratamiento o recirculación en el caso de un procedimiento industrial o de un ensayo en ciclos.

La reactivación con 100g/t de fuel oil también ha resultado adecuada para la flotación de la molibdenita.

En los 3 ensayos se observa un factor común que es necesario prestar atención, es el contenido de cobre en el concentrado de molibdeno que es demasiado alto, entre 12 y 15%. Esta característica de los concentrados sugiere la necesidad de utilizar depresores específicos para los sulfuros de cobre de modo de bajar este indicador. El uso de estos agentes es un elemento frecuente en todos los procedimientos revisados en la bibliografía donde se utilizan depresores orgánicos para la separación de los sulfuros a partir del concentrado global. En este caso se presenta la ventaja de que el



tratamiento con depresores de los sulfuros de cobre se debería aplicar a un producto que representa solo el 4 a 6% del peso del concentrado global.

#### **5.3.4.2.2 Aplicación de diferentes depresores inorgánicos en ensayos de flotación para reducir el contenido de cobre en el concentrado de molibdeno. Muestra de concentrado global de Minera Alumbraera**

Las conclusiones parciales de los resultados del punto anterior demuestran que es viable remover el recubrimiento del extracto de quebracho sobre las partículas de molibdenita con un simple procedimiento de dos operaciones de lavado con agua fresca que incluyen el repulpado y la filtración; luego se procede a la flotación de este mineral mediante el acondicionamiento con fuel oil.

Otra consideración que se puede hacer de estos resultados es que es necesario utilizar un depresor específico para los sulfuros de cobre de modo de aumentar el contenido de molibdeno de los concentrados y a su vez reducir el de cobre a menos de 2%.

Se hicieron series de ensayos empleando diferentes agentes reconocidos por sus propiedades depresoras sobre los minerales de cobre. Un ensayo se efectuó sin el agregado de depresores inorgánicos, en los otros casos se probaron varios reactivos, tales como el ferrocianuro, el reactivo de Nokes, el sulfuro de sodio y el sulfuro ácido de sodio.

En cada serie de ensayos se siguieron los siguientes pasos:

- Acondicionamiento del concentrado global a pH 4,5 con  $H_2SO_4$  y agitación por 10 minutos para permitir el equilibrio del sistema.
- Acondicionamiento con 400g/t de extracto de quebracho incorporado en dos etapas, con 200 y luego otros 200g/t, con tiempos de acondicionamiento de 10 y 5 minutos respectivamente.
- Acondicionamiento de un colector sulfidrílico para los minerales de cobre, 20g/t de amil xantato de potasio y de 25g/t de metil isobutil carbinol.
- Flotación de los sulfuros de cobre por un tiempo de 9 minutos.
- Remoción del recubrimiento del depresor orgánico sobre la molibdenita de las colas de la flotación anterior mediante cambio del agua de proceso por agua fresca mediante decantación.
- Ajuste del pH en 8,5 con cal y acondicionamiento con el reactivo inorgánico depresor de los sulfuros de cobre con un consumo de 2kg/t y un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos.
- Acondicionamiento con 100g/t de fuel oil y espumación por 10 minutos.
- Dos operaciones de limpieza del concentrado de molibdeno ajustando el pH de la pulpa en 8,5 con cal y utilizando la misma agua de la operación anterior, sin nuevos agregados de reactivos.

En la tabla 5-26 se indican los resultados de estas series de ensayos.

**Tabla 5-26: Resultados de ensayos de separación del concentrado global de Minera Alumbreira con extracto de quebracho y posterior reactivación de la molibdenita y flotación con fuel oil. Uso de depresores inorgánicos para reducir el contenido residual de cobre en el concentrado de molibdeno**

Ensayos sin el uso de un depresor inorgánico

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado Mo	3,1	15,7	7,37	1,9	38,1
Medianía 3	0,3	9,1	6,42	0,2	3,2
Medianía 2	1,0	6,5	4,13	0,3	6,7
Medianía 1	5,6	2,0	3,73	0,5	34,9
Concentrado Cu	90,0	27,2	0,113	97,1	16,9

Ensayos con el agregado de 2kg/t de Ferrocianuro de sodio

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado Mo	3,1	10,1	9,74	1,2	50,1
Medianía 3	0,3	11,0	6,42	0,1	3,2
Medianía 2	1,0	10,3	7,23	0,4	12,0
Medianía 1	5,6	9,6	1,84	2,1	17,2
Concentrado Cu	90,0	27,8	0,116	96,2	17,5

Ensayos con el agregado de 2kg/t de Sulfuro de sodio

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado Mo	3,7	13,2	9,12	1,9	56,3
Medianía 3	0,7	9,1	4,88	0,2	5,7
Medianía 2	1,1	7,0	1,64	0,3	6,6
Medianía 1	2,6	12,8	2,88	1,3	12,5
Concentrado Cu	91,8	27,2	0,113	96,3	18,9

Ensayos con el agregado de 2kg/t de Reactivo de Nokes

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado Mo	2,6	12,9	14,13	1,3	52,5
Medianía 3	0,5	10,3	5,52	0,2	3,9
Medianía 2	2,3	12,3	4,28	1,1	14,0
Medianía 1	6,0	8,2	1,72	1,9	14,7
Concentrado Cu	88,6	27,6	0,121	95,5	15,3

Ensayo con el agregado de 2kg/t de Sulfuro ácido de sodio

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado Mo	2,6	3,9	17,05	0,4	73,9
Medianía 3	0,7	11,0	5,14	0,3	0,6
Medianía 2	1,1	11,7	1,30	0,5	2,4
Medianía 1	6,8	8,3	0,55	2,2	6,2
Concentrado Cu	88,8	28,1	0,121	96,6	16,9



De los resultados de estos ensayos se pueden hacer el siguiente análisis:

- Hay un cierto grado de reproducción de los resultados lo que ofrece una confirmación las conclusiones parciales enunciadas en los puntos anteriores en relación a los procedimientos generales aplicados.
- Si se comparan todos estos resultados con los indicados en la tabla 5-25 se puede observar que una sola operación de lavado con cambio del agua de proceso por agua fresca no es suficiente para remover el recubrimiento del depresor orgánico, sobre todo si la separación se hace por decantación en lugar de filtración.
- El contenido de cobre en los concentrados de molibdeno sigue siendo muy alto, entre 10 y 15%. Estos porcentajes indican que en la composición mineralógica porcentual del concentrado de molibdeno la calcopirita representa alrededor del 40%. La molibdenita constituye entre un 18 y un 20% y el restante 40% está constituido por pirita y por algunos silicatos con flotabilidad nativa, tales como los minerales talcosos y la mica.
- La aplicación de varios depresores inorgánicos no conduce a resultados con cambios apreciables respecto del ensayo en donde no se agregaron estos reactivos y solamente se realizó el cambio de agua de proceso.
- En general se separa un concentrado que representa un 3,5% en peso con un contenido de 10% de Mo y del 13% en cobre. La recuperación de molibdeno en este producto tiene como valor medio un 54%.
- El ensayo en donde se observa un mayor efecto depresor de los sulfuros de cobre es en el que se utilizó sulfuro ácido de sodio. En este caso se verifica el mayor contenido de Mo en el concentrado y con una recuperación del 74%.
- La serie de operaciones de limpieza no produce cambios significativos por qué no se hicieron nuevos agregados de agentes depresores y su nivel en el medio se fue reduciendo por la reposición con agua fresca para mantener el nivel de la pulpa y por la descomposición de los reactivos por reacciones con los componentes minerales y por oxidación.

#### **5.3.4.2.3 Aplicación de NaSH para reducir el contenido de cobre en el concentrado de molibdeno manteniendo la concentración del reactivo por control de la fem. Muestra de concentrado global de Minera Alumbreira**

Los ensayos del punto anterior muestran la necesidad de mantener en el medio una concentración del reactivo depresor de modo de asegurar una baja presencia de los sulfuros de cobre en la espuma de molibdeno. El reactivo más efectivo en estas pruebas fue el sulfuro ácido de sodio. En la patente original del proceso de depresión con este reactivo se remarca la necesidad de que esta concentración sea de al menos 200mg/l. Una forma de controlar el nivel del agente depresor en el agua es midiendo el potencial de oxireducción. El NaSH se descompone rápidamente debido a su



oxidación la que se acelera por la necesidad de incorporar aire a la pulpa para la espumación.

Según Castro [33] el proceso de remoción superficial de los agentes colectores sulfidrílicos por parte del ion  $\text{SH}^-$  es un proceso reversible. Por lo tanto debe mantenerse una concentración de iones  $\text{HS}^-$  suficientemente alta para evitar la re-adsorción del colector. Para asegurar la concentración del ión  $\text{HS}^-$  es necesario un control permanente del potencial Eh en la pulpa. Este debe mantenerse en valores suficientemente negativos (-400 a -700mV) durante todo el proceso. El registro de la dosificación del reactivo depresor se hace a menudo por métodos electroquímicos, es decir, utilizando la técnica potenciométrica, midiendo el potencial de un electrodo de Pt (potencial redox); o el potencial de un electrodo Ag/AgS específico al ión  $\text{HS}^-$ .

Este criterio se mantuvo en un nuevo ensayo en donde se hicieron solamente dos limpiezas pero con un control permanente de la fem utilizando un electrodo sumergido en la pulpa y dosificando sulfuro ácido de sodio en forma líquida mediante goteo desde una bureta.

Otra modificación importante fue en el proceso de remoción del recubrimiento de las partículas de molibdenita por el extracto de quebracho, en este caso se realizaron dos operaciones consecutivas de recambio del agua de proceso por agua fresca y la separación sólido-líquido que se realizó por filtración.

Para contar con un sistema estable y evitar cambios permanentes en las condiciones de la pulpa dado el limitado volumen de líquido en la celda (1000 ml) se utilizó nitrógeno gaseoso para la espumación en lugar de oxígeno. El gas nitrógeno se administró desde un cilindro de gas con una válvula de regulación de la presión. El uso de este gas fue solamente en las etapas de limpieza del concentrado de molibdeno en donde se utilizó NaSH como depresor.

El resto de las condiciones de trabajo fue similar a las aplicadas en los ensayos precedentes.

La fuerza electromotriz se mantuvo en -520mV durante las dos limpiezas, el consumo total de NaSH en estas operaciones fue de 2,5kg/t respecto del peso de concentrado de Mo. Este producto representa un peso aproximado de 3,5%, lo que significa que el consumo de NaSH en relación al concentrado global es de 150 a 300g/t. Este gasto no puede establecerse con precisión ya que en las operaciones mencionadas se trabajó con una pulpa muy diluida con un porcentaje de sólidos variable entre un 3 y un 5% y la mayor parte del reactivo se ocupó en crear las condiciones reductoras en el medio.

Los resultados del ensayo se resumen en la tabla 5-27.



**Tabla 5-27: Resultados de un ensayo de separación del concentrado global de Minera Alumbreira con extracto de quebracho, posterior reactivación de la molibdenita y flotación con fuel oil. Uso de sulfuro ácido de sodio en dos flotaciones de limpieza para reducir el contenido residual de cobre en el concentrado de molibdeno. Consumo de NaSH controlado mediante de la fem**

Producto	Peso %	Cu %	Mo %	Recuperación Cu %	Recuperación Mo %
Concentrado Mo	0,97	1,38	44,9	0,05	71,5
Medianía 2	0,26	13,7	8,17	0,14	3,5
Medianía 1	9,7	9,67	0,56	4,11	8,9
Concentrado Cu	89,1	28,0	0,12	95,7	16,1

Los cambios metodológicos aplicados en este ensayo producen modificaciones apreciables en los resultados. Con solo dos limpiezas del concentrado de molibdeno se llega a un producto que reúne las exigencias de un concentrado comercial, el contenido de molibdeno es del 45% y con 1,4% de cobre. La recuperación final de molibdeno también es aceptable y está en 71,5%.

En general se puede concluir que la separación inicial utilizando extracto de quebracho produce una segregación selectiva de los sulfuros con una pérdida del 16-17% de la molibdenita en la espuma de los sulfuros de cobre. Este porcentaje es aceptable si se toman en cuenta los indicadores tanto de referencias de procesos industriales como de trabajos de laboratorio. El efecto depresor del quebracho sobre los sulfuros de cobre es limitado en este mineral donde el cobre se presenta mayormente como calcopirita y hay una reducida presencia de minerales secundarios de cobre. El porcentaje de pérdida de cobre en esta operación está entre un 4-5%. El cobre que acompaña a la molibdenita se separa luego en las operaciones de depuración del concentrado y este rechazo puede agregarse a la espuma de cobre con una pérdida mínima de este componente del concentrado.

El proceso de remoción del recubrimiento de las partículas de molibdenita por parte del extracto de quebracho puede realizarse sin incorporar nuevos reactivos al proceso. Las operaciones de filtración y repulpado con agua fresca han resultado efectivas para este fin, posibilitando la reactivación del sulfuro de molibdeno. La reactivación se complementó con un acondicionamiento con 100g/t de fuel oil, tratamiento que resultó suficiente. No se investigaron las variables ni la optimización del proceso de refuerzo de las propiedades hidrofóbicas de la molibdenita utilizando un agente no-polar para centrar la atención de los trabajos en los objetivos centrales planteados en esta tesis.



Finalmente, las operaciones de limpieza del concentrado de molibdenita con la asistencia de un depresor específico para sulfuros de cobre, el sulfuro ácido de sodio, permiten una efectiva depuración del producto con una recuperación alta para este tipo de proceso. Para asegurar la depresión de los minerales de cobre es necesario mantener como lo indican varios autores, una concentración de iones  $\text{SH}^-$  en el medio para evitar la re-activación de estos minerales. Esto se consiguió manteniendo una fuerza electromotriz lo suficientemente electronegativa,  $-500\text{mV}$  como lo señala Castro [33] en su trabajo.

En cuanto al consumo del sulfuro ácido de sodio es difícil de definir este parámetro en este tipo de ensayos sobre muestras originales de  $1\text{kg}$  en donde el concentrado de molibdeno tiene un peso  $10$  gramos y forma una pulpa muy diluida en un litro de agua. De todas formas se puede estimar que es de alrededor de  $300\text{g/t}$  en relación al concentrado global, lo que es un consumo muy reducido.



## **CAPITULO 6**

### **Análisis de los resultados y conclusiones**



## **6.1 Análisis de los resultados de los estudios de depresión de la pirita con extracto de quebracho**

### **6.1.1 Ensayos de microflotación en tubo de Hallimond sobre especies puras**

#### **Sobre pirita**

Los extractos de quebracho actúan como depresores sobre la pirita. El acondicionamiento con bajos consumos del depresor, menores de 0,25g/l produce una pérdida en la flotabilidad del sulfuro de hierro del orden del 30%. Estos resultados se verificaron a pH 8. La depresión de la pirita se relaciona con el consumo del extracto, se observa una disminución en el porcentaje de mineral flotado a medida que aumenta el gasto, cuando se supera los 0,25g/l el aumento de la acción depresora tiende a atenuarse.

Al revisar el efecto del extracto de quebracho sobre la pirita cuando se modifica el pH se comprobó que en el rango alcalino, pH mayor que 8, el agregado del quebracho reduce fuertemente la flotabilidad, con una disminución de entre un 50 y 60%, con relación al efecto puro del pH. Este resultado se ve más acentuado cuando el pH es regulado con cal, la combinación entre el extracto de quebracho y la cal conduce a una fuerte reducción en la flotabilidad de la pirita. Esta observación fue también realizada por Rath [126], quien señaló que en medio alcalino los polisacáridos acentúan el efecto depresor propio de la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  y de la cal.

En medio ácido el depresor orgánico igualmente muestra su efectividad con una marcada reducción en la recuperación de la pirita. La depresión aumenta con la disminución del pH, a pH 4 flota menos del 10%, frente a un 90% sin el tratamiento con el reactivo depresor.

El comportamiento de la pirita frente a los extractos de quebracho al cambiar el pH depende del estado superficial del sulfuro. El grado de oxidación modifica los resultados de la acción depresora y también el entorno donde es más evidente su acción hidrofílica. Esto podría relacionarse con la presencia de hierro férrico en forma de hidróxido que propiciaría la adsorción del polisacárido. La máxima acción depresora se produce en un estrecho rango de pH y esta región se corresponde con el punto isoeléctrico de la pirita. A su vez el punto de carga cero cambia con el grado de oxidación superficial del sulfuro, cuando la oxidación es muy acentuada este punto se encuentra en un pH entre 6 y 7.



Algunos autores postulan que los polisacáridos, y en particular el quebracho, no compiten con los xantatos por la superficie de los sulfuros, proponen que el mecanismo es la adsorción superficial sobre sitios libres, promoviendo afinidad preferencial por el agua. La adsorción se produciría por la formación de complejos entre los depresores orgánicos y el  $\text{Fe}^{3+}$  en forma de hidróxido superficial, con menos frecuencia participan otros cationes propios del medio. La presencia de cationes multivalentes en forma de hidróxidos proveería sitios de anclaje para los reactivos, que interactúan con los grupos  $\text{OH}^-$  de sus moléculas. Estas observaciones fueron formuladas por Laskowski y Liu [88].

Los resultados de esta tesis y diferentes estudios con depresores de tipo polisacáridos que son revisados en los capítulos precedentes, indican que existe una superposición de manifestaciones tales como la adsorción de los polisacáridos sobre la pirita, menor flotabilidad del sulfuro y el punto isoeléctrico de las especies de hidróxidos férrico superficial. En el rango de pH donde se produce la mayor oxidación superficial de la pirita, se verifica un fuerte efecto depresor de los agentes orgánicos.

Las observaciones de Perry y Aplan [115], quienes investigaron la adsorción de diferentes polisacáridos sobre la pirita modificando el pH, muestran asimismo puntos de coincidencia con las conclusiones de la presente tesis. Estos autores encontraron máximos de adsorción en un rango de pH cercano a la neutralidad.

Otro dato muy importante relacionado a este análisis, es una serie de ensayos realizados por Jianhua y otros [82]. En la tanda de flotaciones modificando el pH entre 2 y 11 se presenta una curva de la recuperación de la pirita con una notable coincidencia con los resultados presentados en el apartado 5.2. En ambos casos se puede observar una acentuada depresión en pH por debajo de 6 y por arriba de 10 y un máximo de flotabilidad en pH 7.

En una serie de ensayos de microflotación sobre pirita en donde se acondicionó la pulpa con 30mg/l de sulfato de cobre se comprobó que el extracto de quebracho deprime a la pirita en forma independiente a la presencia iones cobre en el medio. Se produce una disminución en el efecto depresor del quebracho que se manifiesta a pH entre 9 y 11, este resultado puede relacionarse con la formación de complejos entre el extracto y el cobre, con una disminución del reactivo disponible para la adsorción sobre la pirita. Esta suposición se comprobó luego en trabajos usando agua de recirculación de una planta en operación y sobre flotaciones en batch, con muestras de mineral de cobre.

### **Sobre calcopirita**

El acondicionamiento de extractos de quebracho sobre calcopirita pura produce un ligero efecto depresor que se manifiesta en una pérdida del 1-2% en la flotabilidad. Los ensayos de microflotación de calcopirita en pH entre 8 y 11 no muestran cambios en la recuperación en ese entorno.



El efecto depresor del quebracho sobre los sulfuros de cobre, cuando se flota un mineral de cobre, parece estar más relacionado con el pH. A pH alcalino, superior a 9, disminuye la acción depresora de los extractos sobre los minerales de cobre. No existen referencias que vinculen este ligero efecto depresor con el potencial Zeta de minerales como la calcopirita o la calcosina. Se postula que podría ocurrir por interacción entre los grupos OH de las moléculas con iones cobre superficiales a través de enlaces puente de hidrógeno, por ejemplo. Los resultados de los ensayos realizados permiten extraer observaciones que concuerdan con lo indicado por varios autores: Inskra; Fleming & Kitchener [77], Lui y Laskowski [96] y Jianhua [82]. En todos estos trabajos se concluyó que los polisacáridos tienen un ligero efecto depresor sobre los sulfuros de cobre en medio ácido y neutro, mientras que en el rango alcalino este resultado se atenúa o desaparece. El pH por arriba del cual no hay depresión de los minerales de cobre es variable según el autor, pero puede ubicarse entre pH 9,5 y 11.

### **6.1.2. Estudios con mineral de la mina El Pachón**

La flotación de mineral de cobre de mina El Pachón de Argentina aplicando extractos de quebracho, confirma el efecto depresor del reactivo sobre la pirita. Este efecto se hace más acentuado en pH alcalino, donde aumenta la ley del concentrado y disminuye el contenido de pirita en la espuma.

En cuanto a la depresión de los minerales de cobre, en medio ácido y neutro se observó una pérdida en la recuperación del 5%. Cuando el pH supera el valor de 9,5 no se detecta ningún efecto depresor sobre los sulfuros de cobre. En el rango de pH en que se realizan las flotaciones de cobre en la mayoría de las plantas, pH entre 9,5 y 11, el extracto de quebracho no parece afectar demasiado a la recuperación de los sulfuros de cobre.

El efecto depresor sobre los sulfuros de cobre se relaciona directamente con la composición mineralógica del mineral y sobre todo con el grado de alteración o de oxidación superficial de los sulfuros. Si el mineral mayoritario es la calcopirita y si ésta se encuentra con un bajo grado de alteración superficial, los extractos de quebracho no modifican demasiado su flotabilidad. Esta observación se pudo generalizar al realizar ensayos con diferentes muestras de yacimientos diseminados de cobre.

En cuanto a la depresión de la pirita, en el rango de pH entre 5,5 y 10,5 se observó una menor presencia de este sulfuro en la espuma por el efecto del extracto de quebracho. Esto se manifestó en un importante aumento en la ley de cobre sobre todo en medio alcalino, superando el pH 9, en donde la espuma rougher, pasa de 9 a 11% de cobre.

En ensayos de flotación a pH 10 en donde se modificó el consumo de extracto de quebracho entre 0 y 600g/t se observó una pérdida en la recuperación de cobre de 1% para los consumos altos. En tanto que la ley de Cu de la espuma aumenta por el efecto del extracto, la mejora se relaciona directamente con la depresión de la pirita. Cuando el consumo del depresor pasa de 50 a 300g/t, el contenido de pirita del concentrado se reduce en 7%. Si se usa un consumo mayor la presencia de pirita disminuye en un 12%.



La acción depresora del extracto es más notoria cuando el reactivo se acondiciona antes del colector, en relación a ensayos donde se invirtió el orden de agregado de los reactivos. En este caso el contenido de pirita en el concentrado es un 4 a 5% menor.

### **6.1.3 Ensayos con mineral de Minera Alumbraera**

Resultados de ensayos sobre diferentes muestras del yacimiento de cobre y oro diseminado Bajo de la Alumbraera muestran que la aplicación de bajos consumos de extracto de quebracho producen una depresión selectiva de la pirita que se refleja en un aumento en la relación cobre/hierro de los concentrados y en la ley. Como término medio la relación entre los contenidos de cobre y hierro en el concentrado aumenta en un 13%. Como efecto adicional se observa un ligero aumento en las recuperaciones tanto de cobre como de oro, esto puede ser asociado al efecto dispersante de los agentes que promueve mejores condiciones de selectividad en minerales con presencia arcillosa o de lamas primarias.

Ensayos sobre una muestra representativa de la zona andesítica del yacimiento, con consumo de extracto de quebracho variable entre 0 y 160g/t, evidencian que el tenor de cobre de los concentrados aumenta levemente con el mayor gasto de los depresores, cuando el consumo se extiende más allá de los 160g/t, el incremento tiende a atenuarse.

Por otro lado, el contenido en hierro de los concentrados disminuye con el mayor agregado de los extractos. Como consecuencia de este efecto, mejora la relación Cu:Fe. Este último indicador también tiende a estabilizarse al llegar al máximo consumo aplicado en esta serie

En otra tanda de flotaciones en donde se agregó 80g/t de extracto de quebracho en el rougher y luego se hicieron dos limpiezas del concentrado de cobre, se verificó que tanto la recuperación de cobre como la ley de los concentrados presentan un cierto grado de mejora por la acción de los extractos. El indicador de selectividad, la relación cobre/hierro presenta un aumento del 8% luego de las tres etapas de flotación. Estos cambios confirman el efecto depresor selectivo del quebracho sobre la pirita.

Un estudio de la cinética de la flotación sobre una muestra de la zona andesítica con yeso del yacimiento Bajo de la Alumbraera, demuestra que el agregado de 60g/t de extracto de quebracho trae como consecuencia un incremento en la recuperación de oro de entre 2 y 3% para tiempos de espumación de entre 2 y 8 minutos. Esta mejora corresponde a ensayos en donde el depresor se agregó en la molienda, si el reactivo se ingresa en el acondicionamiento el indicador presenta aumentos entre 0,5 y 1,5% respecto de los ensayos de referencia.

Estudios realizados por Jianhua [82] con el depresor orgánico CTP sobre una muestra de sulfuros complejos, también reveló un incremento en la recuperación de oro para un consumo del orden de 60g/t. La recuperación de oro subió en algunos casos hasta



un 10%, aunque según la interpretación de estos investigadores esto puede ser una consecuencia del menor uso de cal, que deprime a las partículas de oro libre. Sin embargo en los resultados de esta tesis se analizó solamente el efecto de los extractos de quebracho y no se hicieron cambios en la dosificación de la cal.

En cuanto al contenido de cobre de los concentrados se determinó también un aumento en este parámetro. En este caso los mejores resultados corresponden al agregado del depresor en el acondicionamiento, los incrementos en la ley varían entre un 1 y el 2%, respecto de los ensayos si el depresor. En las flotaciones donde el extracto se agregó en la molienda se verifica una mejora en la ley de Cu de entre 0,5 y el 1,5%.

La relación Cu/Fe aparece con importantes aumentos por el efecto del quebracho, estos cambios varían entre el 18 y el 25%. Se observa que al aplicar un mayor tiempo de espumación disminuye el efecto del extracto sobre este indicador, esto es una consecuencia de la menor velocidad específica de flotación de la pirita respecto a la de los sulfuros de cobre. Con tiempos prolongados, aumenta la proporción de pirita en la espuma.

En cuanto a la selectividad, el efecto del quebracho se hace más notable cuando se incorpora en el acondicionamiento respecto del agregado en el molino. Esto podría señalar que un menor tiempo de contacto favorece a la selectividad y un mayor tiempo de contacto crea condiciones para producir mejores recuperaciones de cobre y oro.

La calidad del agua tiene mucha incidencia en el efecto depresor de los extractos de quebracho sobre los sulfuros y también en la selectividad del proceso de flotación en general. Cuando las flotaciones se conducen con agua de recirculación de una planta, con un alto contenido de iones en solución, hierro férrico, cobre y calcio, se produce como consecuencia de la interacción de los depresores orgánicos con estos iones una marcada atenuación de su efecto depresor sobre la pirita. Esto ha sido comprobado también por algunos investigadores que agregaron en forma intencional sales solubles de hierro o de cobre y analizaron la acción de los polisacáridos sobre los sulfuros.

El agua de proceso tiene además un contenido residual de agentes de la flotación, que sumados a los dosificados en el laboratorio, limitan la selectividad. Esta condición y la posible interacción entre el polisacárido y los cationes que contiene el agua de proceso, sobre todo el cobre y el hierro, hace que los cambios positivos en los indicadores metalúrgicos sean menores. La presencia de iones cobre en el agua depende mucho de la mineralogía, cuando aumenta la presencia de minerales secundarios o la oxidación superficial, hay una mayor concentración de cobre en el medio. Lo mismo ocurre con el hierro aportado por los elementos moledores, su contenido en el agua depende por otro lado de las condiciones óxido-reductoras del pulpa.



#### **6.1.4 Ensayos sobre un mineral diseminado de cobre y molibdeno del sur de Chile**

Ensayos sobre un mineral diseminado de cobre y molibdeno del sur de Chile con distintos consumo y combinaciones de extractos de quebracho señalan que en general se verifica un cambio en el indicador de la presencia de pirita, la relación cobre/hierro. Este parámetro aumenta de 6 a 10% por el efecto del tratamiento con el extracto. Con agregados de entre 30 y 60g/t. Hay en forma adicional un aumento en la recuperación de cobre de un 0,2%, como término medio.

En un programa de ensayos destinado a evaluar la influencia del consumo de extracto de quebracho en las propiedades del concentrado rougher y en los indicadores metalúrgicos, se comprobó que:

- a. Los ensayos en condiciones estándar, sin el agregado de quebracho tienen una recuperación promedio de cobre total de 86,84 %, con una ley de concentrado de 9,06 %. Cuando se incorporan 40g/t del extracto se verifica una recuperación promedio de cobre de 87,14%, con una ley de concentrado de 9,65%. La prueba con 80g/t del depresor da una recuperación promedio de cobre de 86,27%, con una ley de concentrado de 10,29%.
- b. Estos resultados muestran que al agregar una dosificación más alta del depresor la ley de cobre aumenta considerablemente, pero comienza a notarse un efecto depresor sobre los sulfuros de cobre. Bajo la modalidad de aplicar 40g/t del reactivo, se aprecia un leve aumento en la recuperación de cobre, pero este aumento es de solo un 0,3% en promedio.
- c. Para el hierro, la situación cambia considerablemente en el análisis, por cuanto la mejor condición se da, como es lógico, para la dosificación mayor de los depresores, ya que en este caso, la depresión de este elemento llega a un 5,7%, respecto de las pruebas de referencia. Esta mejora es del 1,5% cuando la dosificación es de 40g/t de los extractos.
- d. Con respecto a la relación cobre/hierro en el concentrado, se puede apreciar que a medida que aumenta la dosificación de los reactivos depresores, aumenta la relación Cu:Fe. Es así que para la flotación realizada bajo condiciones estándar, sin el acondicionamiento con los extractos de quebracho, se aprecia que esta relación es de 0,777, mientras que cuando se utilizan 40g/t de extracto de quebracho, esta relación sube a 0,809 y cuando la dosificación sube a 80g/t, este coeficiente sube a 0,851, lo que indica claramente el efecto selectivo sobre la pirita con relación a los sulfuros de cobre.



En otras pruebas, con tiempos de espumación de 5 y 10 minutos y consumos de extracto de quebracho variable entre 0 y 80g/t, se concluyó que los índices de selectividad Cu/Fe son mayores en un 2% para los 2 tiempos de flotación. Este aumento es un valor medio de diferentes resultados realizados en condiciones variables. La pérdida en la recuperación de cobre por la acción del quebracho es como promedio de un 0,5%. También esta serie de pruebas muestra que la pirita tiene una velocidad específica de flotación menor a la de los sulfuros de cobre, al aumentar el tiempo baja el indicador de selectividad en un 10%, tanto en los ensayos sin el agregado de extracto de quebracho como en las pruebas con el reactivo. Esto ya fue observado en la flotación de mineral de la zona andesítica de Minera Alumbraera.

Si se considera el efecto del consumo y se advierte que los resultados más favorables desde el punto de vista de la selectividad, corresponden a los ensayos con bajo consumo de extracto. El ensayo con 40g/t tiene un alto índice de selectividad y sin pérdidas en la recuperación de cobre.

### **6.1.5 Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno norte de Chile**

Los estudios sobre este mineral de cobre diseminado del norte de Chile, caracterizado por que como consecuencia a su composición mineralógica, presenta recuperaciones de cobre relativamente bajas del orden del 70%, los extractos de quebracho muestran un marcado efecto depresor sobre la pirita con importantes mejoras en la relación cobre/hierro de los concentrados, este indicador mejora entre un 31 y el 42% para distintas muestras. Asimismo se verifica una disminución en la recuperación de cobre que varía entre un 0,7 y un 1,2%, para un consumo de los extractos de 100g/t.

Nuevamente se debe analizar el efecto del consumo en la depresión de los sulfuros de cobre, los resultados sobre distintos minerales parecen mostrar coincidencia en que bajos consumos de los extractos de quebracho, inferiores a 60-80g/t no modifican demasiado la flotabilidad de la calcopirita y de otros sulfuros de cobre. Por el contrario, cuando este consumo es de 100g/t o más, se hace evidente un cierto efecto depresor sobre los sulfuros de cobre, con pérdidas en la recuperación del 1 al 6%. También se observa cierta correspondencia entre el tipo de mineralización y el efecto depresor de los extractos sobre los minerales portadores de cobre. El mineral menos sensible es la calcopirita, cuando existe algún grado de alteración superficial o parte del cobre aparece en otros sulfuros, se comprueba que hay una ligera reducción en la recuperación de cobre.



### **6.1.6 Ensayos sobre mineral de un yacimiento diseminado de cobre y molibdeno de Perú**

Otras investigaciones, sobre una muestra de mineral diseminado de cobre y molibdeno del Perú señalan que la recuperación de cobre presenta una ligera caída al superar los 100g/t de consumo de extractos de quebracho, esta pérdida es del 1%. Con el agregado de 80g/t de los depresores se determinó por el contrario un aumento en la recuperación del 0,6%.

Nuevamente sobre esta muestra de un mineral diseminado de cobre y molibdeno se comprueba que el extracto de quebracho no actúa como depresor de los sulfuros de cobre. El consumo del depresor es el factor determinante, cuando el agregado es menor a un límite de entre 60 y 80g/t no se observan pérdidas en la recuperación de cobre. Si el gasto supera los 100g/t se evidencia un cierto efecto depresor sobre la calcopirita y otros sulfuros que conduce a pérdidas en la recuperación del orden del 1% o menos.

En cuanto a la depresión de la pirita, se observa que el contenido de cobre de los concentrados rougher aumenta progresivamente con el gasto, aunque se advierte que al superar un consumo de 160g/t, esta tendencia tiende a atenuarse. El indicador de selectividad, la relación cobre/hierro también aumenta con el mayor agregado hasta un límite de 160g/t, esta mejora es del 13%.

## **6.2 Proceso de separación de los componentes del concentrado global cobre-molibdeno**

### **6.2.1 Ensayos sobre mineral del yacimiento El Pachón de Argentina**

En ensayos de flotación rougher modificando el pH entre 5,5 y 10,5 se observa que la recuperación de cobre en los ensayos sin el agregado de quebracho y en la serie con el acondicionamiento con 300g/t este depresor son bastantes similares. En el rango ácido hay una ligera merma en la flotabilidad del cobre por la acción depresora del quebracho. Esta se manifiesta en una pérdida en la recuperación de 5-6%. Cuando el pH es mayor que 9,5 no se determinaron cambios en la recuperación de cobre, lo que indicaría que en el medio alcalino el quebracho no se adsorbe sobre los sulfuros de cobre y no modifica su hidrofobicidad. Estos datos se condicen con el análisis realizado en el apartado 5.2.

La molibdenita muestra un cambio importante por el acondicionamiento con extracto de quebracho. Sin este reactivo la recuperación es casi invariable en un valor de 90%, salvo una ligera disminución a pH de 10,5, lo que es una consecuencia de la menor flotabilidad del sulfuro de molibdeno a pH demasiado alcalino. En los ensayos en donde se trató la pulpa con extracto de quebracho se observa una marcada disminución en las recuperaciones, especialmente a pH ácido. En pH de 5,5 flota



solamente el 10%. La recuperación sube un poco a pH neutro, 13% y en el rango alcalino el efecto depresor es menor, con una merma del 39% en la recuperación.

En otra serie de flotaciones se evaluó el efecto del consumo de extracto de quebracho en ensayos a pH 10, se observa que con un gasto superior a 100g/t empieza a notarse un fuerte efecto depresor, a pesar de que como se señaló en el párrafo anterior este resultado es más pronunciado a pH ácido. Con 500-600g/t hay una pérdida del 50% en la recuperación.

Respecto del consumo Kuhn [87], estudió el efecto de la carboxil metil celulosa y determinó que este no debería superar los 450g/t. Kuhn enunció que el consumo debe relacionarse sobre todo con el contenido porcentual de minerales micáceos o talcosos que son muy abundantes en el concentrado global y consumidores del polisacárido.

Ensayos de flotación con tiempos variables de espumación entre 1 y 8 minutos evidencian que la recuperación de cobre es muy rápida en los minutos iniciales, sobre todo en el primer minuto en donde flota el 80%. A partir del minuto 2 o 3 la velocidad específica de flotación del cobre tiende a atenuarse.

La pérdida de molibdeno en la espuma de cobre aumenta en forma más lenta y constante respecto de la de recuperación de cobre. Con un minuto de espumación se pierde el 4,6% y este porcentaje aumenta al 22,7 luego de los 8 minutos. Estos resultados demuestran la importancia de encontrar una fórmula de agentes colectores y de condiciones de espumación que permitan una mayor cinética de la flotación de los minerales de cobre sin dar lugar a una alta transferencia de partículas de molibdenita a la espuma.

Dadas las características de este mineral el tiempo de 8 minutos es el adecuado para la espumación diferencial. En ese lapso el molibdeno queda en un producto que representa solamente el 2,9% en peso y la recuperación de molibdeno en el no-flotado es del 74%, respecto del Mo presente en el concentrado global.

### **6.2.2 Ensayos sobre una muestra de concentrado global del sur de Chile**

La muestra de concentrado global tiene un comportamiento algo diferente que el mineral de mina, en parte esto es causado por la historia previa de la muestra y el contenido residual de reactivos de flotación, otro factor es la composición mineralógica de este nuevo mineral.

Ensayos modificando el pH en la etapa del acondicionamiento con extracto de quebracho y espumación de los sulfuros de cobre dan evidencias de que la mayor diferenciación de los sulfuros ocurre en pH 4,35 donde se segrega un producto 64% de la molibdenita en el no-flotado y el 74% del cobre en la espuma.

En flotaciones donde se analizó el efecto del consumo de quebracho y con un ligero aumento del gasto de espumante, se determinó que con consumo de entre 300 y



700g/t de extracto, las colas de la separación retienen el 70 al 86% del molibdeno y la espuma contiene entre el 91 y el 82% del cobre.

En estos ensayos se observa que por el efecto depresor de los extractos sobre la pirita y sobre algunos silicatos con flotabilidad nativa que integran el concentrado global, se determina un aumento en el contenido de cobre que pasa de 26,6 a 30%.

Respecto de la secuencia de acondicionamiento de los reactivos, sobre esta muestra de concentrado global se verificó que el acondicionamiento del extracto de quebracho antes de los colectores de cobre es más efectivo que invertir el orden de estos agregados. El tratamiento previo con el extracto impide que los agentes colectores de los sulfuros puedan reforzar la hidrofobicidad de la molibdenita, sobre todo los colectores oleosos.

Ajustando los parámetros más importantes de esta separación se produce una separación bastante satisfactoria de los componentes del concentrado global, por un lado se segrega más del 92% de cobre, quedando en el no-flotado el 83% del molibdeno. El parámetro que no es del todo satisfactorio es el porcentaje en peso del producto donde está la molibdenita, que debería representar una proporción más baja, en lo posible por debajo del 10%, en esta prueba el peso fue del 16%.

### **6.2.3 Ensayos sobre una muestra de concentrado de Minera Alumbreira**

Los estudios sobre el mineral de Minera Alumbreira, en particular sobre diferentes muestras del concentrado global, obtenidas de la planta en diferentes oportunidades, señalan la importancia de las características mineralógicas de la mena en el proceso de separación Cu-Mo con extracto de quebracho. En ensayos iniciales en condiciones de trabajo similares a las aplicadas sobre el concentrado de la mina del sur de Chile, producen una separación del 88,5% del molibdeno en un producto y del 95,1% del cobre en el otro.

Con respecto al efecto de los minerales portadores de cobre, su composición mineralógica porcentual y estado superficial, es conveniente revisar el trabajo de Ray [127]. Ray patentó un método para deprimir a los sulfuros de molibdeno y flotar a los de cobre mediante el uso de un polisacárido. En su análisis Ray afirma que el nuevo proceso no parece actuar bien si hay cierta presencia de minerales secundarios de cobre. Esta observación también se comprobó en los ensayos de laboratorio donde se investigó el efecto del quebracho. Hay diferencias en el comportamiento de los concentrados globales correspondientes a los yacimientos del sur de Chile y el de Minera Alumbreira de Argentina, diferencias que pueden relacionarse claramente con sus características mineralógicas.

En base a este análisis se puede afirmar que si el proceso se aplica sobre minerales o sectores de la mineralización con algún grado de oxidación superficial o con la presencia de un cierto porcentaje del cobre contenido en minerales secundarios, la separación pierde selectividad y se deterioran los indicadores metalúrgicos de la flotación. Se remarca la importancia de que haya una baja concentración de iones



cobre en solución, iones que son aportados por los sulfuros cobre parcialmente oxidados. En el tratamiento de este tipo de mineralización secundaria hay una menor recuperación de cobre en la espuma y un mayor porcentaje de peso en el producto no-flotado donde queda la molibdenita.

Ensayos de separación Cu-Mo con consumos de extractos de quebracho de entre 100 y 500g/t permiten observar que la depresión de la molibdenita aumenta con el mayor consumo de extracto de quebracho. La fracción no-flotado, donde se concentra el molibdeno representa de 8 a 10% en peso, este porcentaje también crece con el mayor consumo de quebracho. En el entorno de pH 4 la separación es satisfactoria sobre todo cuando el consumo de quebracho es cercano a los 500g/t, flota el 96% del cobre y en el no-flotado queda el 85,5% del molibdeno.

En cuanto a la recuperación de cobre, a pH 4 se comprueba que este indicador es algo menor que los porcentajes determinados a pH 7 en las mismas condiciones de trabajo. Esta pérdida es una consecuencia de la acción depresora del extracto de quebracho sobre la calcopirita en medio ácido y de la hidrólisis parcial del colector. La reducción en la recuperación del cobre por el efecto del quebracho tiene una media del 4,5% a pH 4 y de 1,7 a pH neutro.

Trabajos sobre una nueva muestra de concentrado global de la planta de Minera Alumbreira dan resultados que indican que con un gasto de quebracho del orden de los 400g/t y acondicionamiento a pH 4,6 se obtienen resultados satisfactorios. Con este consumo la recuperación de Mo es superior al 80% y el metal está contenido en un producto con un 15% en peso. El cobre contenido en la espuma representa un 93%.

En otras pruebas sobre esta nueva muestra de concentrado global y aplicando un consumo de 300g/t de extracto de quebracho se estudió el efecto del tiempo de contacto y la dosificación del reactivo depresor en dos etapas. En un caso el extracto se agregó en una sola operación y se agitó por un lapso de 15 minutos. En otros ensayos, el reactivo se dosificó en dos partes, primero 200g/t que se acondicionaron por 10 minutos y luego 100g/t agitando otros 5 minutos. El acondicionamiento en dos etapas conduce a un mejor aprovechamiento del extracto, lográndose una espuma que contiene al 96% del cobre y queda un no-flotado que representa un 10% en peso contiene el 81% de la molibdenita.

En relación con el tiempo de contacto necesario para la interacción de los reactivos de tipo polisacáridos sobre minerales con hidrofobicidad natural como la molibdenita, es importante mencionar lo publicado en la patente de Buza [31] en donde propone el uso del lignin sulfonato como depresor. Buza analiza el efecto de varios depresores que podrían actuar selectivamente sobre la molibdenita, tales como la dextrina, almidón, dextrosa, gelatina, caseína, etc. Buza destaca la importancia de tiempo de contacto prolongado entre el depresor y el sulfuro de molibdeno de hasta 45 minutos, recomendando un lapso de 30 minutos como mínimo.



El estudio de la separación de los componentes del concentrado global de Minera Alumbreira se verificó en nuevos estudios realizados en los laboratorios de la planta de flotación de Minera Alumbreira sobre una muestra de concentrado global tomada del circuito y usando agua de proceso. Por sugerencia de los metalurgistas de la planta se utilizó una fórmula de reactivos colectores adoptada en esos días en la planta y que está basada en colectores más selectivos, sobre la base de ditiofosfatos. Aplicando 300g/t de extracto de quebracho se determinó una separación más selectiva respecto a la utilización de la combinación de xantato y ditiocarbamato. La nueva mezcla de colectores produce una mayor recuperación de los sulfuros de cobre que se reportan en un 94,5% en la espuma. El porcentaje de molibdeno contenido en la fracción no-flotado también es satisfactorio con un 85,6%. El uso de estos nuevos agentes colectores permite realizar una separación más eficiente, la fracción que contiene a la molibdenita representa alrededor del 11% en peso lo que facilitaría su tratamiento posterior.

Cuando se aplican 600g/t de extracto de quebracho es mayor la depresión de la molibdenita, un 87,1 del molibdeno queda en el no-flotado. Este cambio en el consumo de quebracho tiene como efecto adverso con una menor recuperación de cobre, que baja un 3% y a su vez aumenta el porcentaje en peso del no-flotado en un 6%. El consumo de 600g/t resulta excesivo para estas condiciones de trabajo.

Si se aumenta el agregado de espumante de 20 a 25g/t y se aplica con mayor tiempo de espumación de 9,5 minutos, se verifica la separación de una espuma que contiene el 98% del cobre y el molibdeno queda en un 86% en un producto que tiene una proporción en peso del 11%.

En una patente de Ray [127], sobre un proceso similar usando un compuesto que tiene almidón caustico, se plantea que para la flotación de los sulfuros de cobre es necesario usar colectores suaves y más selectivos, se propone la mezcla de alquil ditiofosfatos y dialquil ditiofosfatos. Esta afirmación es coincidente con los ensayos realizados en la planta de Minera Alumbreira respecto de que el empleo de reactivos colectores sobre la base de ditiofosfatos conduce a mejores resultados en cuanto a la separación de los sulfuros de cobre y molibdeno con excelentes indicadores metalúrgicos de selectividad.

#### **6.2.4 Depuración del concentrado de molibdeno**

El concentrado de molibdeno, separado de la muestra de concentrado global de la mina de cobre diseminado del sur de Chile, fue sometido a un proceso de depuración y limpieza con el fin de aumentar el contenido de Mo a valores lo más próximos posible a las exigencias de los concentrados comerciales.

Se utilizó para este fin al NaSH como depresor de los sulfuros de cobre. Los resultados muestran que el proceso resulta exitoso en la depuración del concentrado de molibdeno. Aplicando solamente dos operaciones de limpieza se separa un producto con casi el 45% de Mo y un contenido de cobre inferior al 2%. Otro dato importante de



destacar es que este concentrado contiene al 72,5% del molibdeno incluido en el concentrado global, lo que es un alto porcentaje de recuperación. Un 10% del molibdeno está contenido en las medianías que son productos intermedios que se reciclan en el proceso y que pueden incrementar la recuperación final de Mo.

El proceso aplicado es un esquema sencillo y utiliza un muy bajo consumo de un depresor inorgánico de los sulfuros de cobre, el sulfuro ácido de sodio. El resultado del ensayo expone la factibilidad del proceso. Se debe remarcar que los resultados pueden ser mejorados mediante un ajuste de las condiciones de trabajo. El cambio de agua de proceso por agua fresca y el acondicionamiento con un reactivo no-iónico permiten reactivar a la molibdenita y separarla en la espuma.

En trabajos de laboratorio sobre el producto de la separación del concentrado global de Minera Alumbrera se aplicaron diferentes procedimientos para remover a los depresores de la superficie de la molibdenita contenida en la fracción no-flotado y para luego reactivarla con un reactivo no-polar. Los resultados indican que es posible la reflotar de la molibdenita aplicando dos operaciones de filtración y cambio del agua de proceso por agua fresca y luego acondicionamiento con 100g/t de fuel oil.

En pruebas donde se estudió el efecto de distintos depresores inorgánicos con el fin de aumentar la ley de molibdeno del concentrado y bajar en tenor de cobre a menos del 2%, se encontró que el agente más efectivo es el sulfuro ácido de sodio. Para asegurar la efectividad de este producto es necesario mantener en el medio una concentración suficientemente alta, lo que se logra con un control del potencial de óxido-reducción, el que debe estar en el orden de -500mV. Bajo estas condiciones y con dos limpiezas se obtiene un concentrado de molibdeno con 45% de Mo y 1,38% de cobre que es un producto muy satisfactorio en cuanto a su composición. La recuperación de molibdeno en este producto es del 71,5% y sube al 78% si se considera la recirculación de los productos intermedios, medianías, con los criterios metalúrgicos estándares.

### **6.2.5 Discusión final del proceso de separación de los sulfuros de Cu y Mo usando extracto de quebracho**

En general se puede concluir que la separación inicial utilizando extracto de quebracho produce una segregación selectiva de los sulfuros con una pérdida del 16-17% de la molibdenita en la espuma de los sulfuros de cobre. Este porcentaje es aceptable si se toman en cuenta los indicadores tanto de referencias de procesos industriales como de trabajos de laboratorio. El efecto depresor del quebracho sobre los sulfuros de cobre es muy bajo en los minerales en donde el cobre se presenta mayormente como calcopirita y hay una reducida presencia de minerales secundarios. El porcentaje de pérdida de cobre en esta operación está entre un 2-5%. El cobre que acompaña a la molibdenita se separa luego en las operaciones de depuración del concentrado y este rechazo puede agregarse a la espuma de cobre con una pérdida mínima de este componente del concentrado.



El proceso de remoción del recubrimiento de las partículas de molibdenita por parte del extracto de quebracho puede realizarse sin incorporar nuevos reactivos al proceso. Las operaciones de filtración y repulpado con agua fresca han resultado efectivas para este fin, posibilitando la reactivación del sulfuro de molibdeno. La reactivación se complementó con un acondicionamiento con 100g/t de fuel oil, tratamiento que resultó suficiente. No se investigaron las variables ni la optimización del proceso de refuerzo de las propiedades hidrofóbicas de la molibdenita utilizando un agente no-polar, para centrar la atención de los trabajos en los objetivos centrales planteados en esta tesis.

Finalmente, las operaciones de limpieza del concentrado de molibdenita con la asistencia de un depresor específico para sulfuros de cobre, el sulfuro ácido de sodio, permiten una efectiva depuración del producto con una recuperación alta para este tipo de proceso. Para asegurar la depresión de los minerales de cobre es necesario mantener como lo indican varios autores, una concentración de iones  $\text{SH}^-$  en el medio para evitar la re-activación de estos minerales. Esto se consiguió manteniendo una fuerza electromotriz lo suficientemente electronegativa, -500mV como lo señala Castro [33] en su trabajo.

En cuanto al consumo del sulfuro ácido de sodio es difícil de definir este parámetro en este tipo de ensayos sobre muestras originales de 1kg en donde el concentrado de molibdeno tiene un peso 10 gramos y forma una pulpa muy diluida en un litro de agua. De todas formas se puede estimar que es de alrededor de 300g/t en relación al concentrado global, lo que es un consumo muy reducido.



### 6.3 Conclusiones

- Los extractos de quebracho actúan como depresores de la pirita. La acción depresora se relaciona con el consumo y con el pH. En el rango alcalino el efecto depresor del reactivo acentúa el propio de la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  y potencia el efecto de la cal, reduciendo hasta un 60% la flotabilidad de la pirita a pH 9. En el rango ácido también aumenta la depresión de la pirita tratada con quebracho.
- La depresión de la pirita por la acción del tanino puede relacionarse al estado de oxidación superficial del sulfuro. Hay evidencias de que la interacción se produce con cationes superficiales en forma de hidróxido, en particular los propios del mineral. Se puede establecer además alguna correspondencia entre el punto isoeléctrico de la pirita y la mayor o menor interacción con los polisacáridos. La mayor adsorción se produciría en el rango de mínima carga superficial.
- Los extractos de quebracho tienen un ligero efecto depresor sobre la calcopirita, esto se traduce en pérdidas en la flotabilidad del orden del 1-2%.
- Los extractos de quebracho también muestran su acción depresora selectiva sobre la pirita cuando se tratan minerales diseminados de cobre y molibdeno. La selectividad respecto de los sulfuros de cobre es más acentuada en el rango alcalino. Cuando el pH es mayor que 9,5 aumentan los contenidos de cobre de los concentrados por la menor presencia de pirita en este producto.
- Cuando se tratan minerales de cobre en medio ácido y neutro se observa un cierto efecto depresor sobre los sulfuros de cobre que se manifiesta en una pérdida en la recuperación que varía entre un 1 y un 5%. Este efecto tiende a desaparecer cuando el pH se hace alcalino.
- La adsorción de los extractos sobre los minerales de cobre y por consiguiente, las posibles pérdidas en su recuperación, se pueden relacionar con la composición mineralógica. Si el cobre se encuentra mayormente como calcopirita y este sulfuro no presenta alteración superficial, no se verifica ningún efecto depresor por parte del quebracho. Esta situación cambia levemente cuando las partículas de sulfuros de cobre presentan algún grado de alteración superficial, en este caso hay pérdidas en la recuperación que oscilan entre un 1 y un 5%, sobre todo en medio ácido o neutro.
- Diferentes trabajos sobre muestras de minerales de cobre de yacimientos de Argentina, Chile y Perú señalan que el efecto depresor selectivo de los extractos de quebracho sobre la pirita, en relación con los sulfuros de cobre, produce un aumento en el indicador de selectividad, la relación cobre/hierro. Este parámetro mejora entre un 8 y un 40% para distintas condiciones de trabajo y tipos de mineral.



- En algunos casos y sobre todo cuando se aplican bajos consumos de extracto de quebracho, menores que 100g/t, hay un aumento en las recuperaciones de cobre y de oro en el concentrado. Esto ocurre en medio alcalino y se puede relacionar con el efecto dispersante del reactivo que crea mejores condiciones de selectividad en la flotación.
- La calidad del agua tiene mucha incidencia en el efecto depresor. La presencia de iones cobre, aportados por los minerales secundarios de cobre y hierro, propios del proceso de molienda, disminuyen el efecto depresor sobre la pirita. Este comportamiento es una consecuencia de la formación de compuestos entre estos cationes y el extracto.
- Los extractos de quebracho son fuertes depresores de la molibdenita. El gasto de reactivo para una efectiva reducción en su flotabilidad debe ser del orden de los 300g/t.
- El efecto depresor del quebracho sobre la molibdenita se relaciona en forma directa con el pH. En medio ácido, pH 4,5, se determinó una mayor depresión con la presencia de solo el 10% del sulfuro en la espuma en lugar del 90% determinado en la flotación si aplicar el depresor.
- La velocidad específica de flotación de los sulfuros de cobre es muy alta, en el primer minuto flota el 80%, a pesar del tratamiento con extractos de quebracho, luego esta velocidad disminuye en forma gradual. En tanto que la molibdenita tiene una velocidad de transferencia mucho menor y esta permanece constante en los primeros 8 minutos de espumación en presencia de extracto de quebracho.
- Mediante un tratamiento del concentrado global de cobre-molibdeno con 300 a 400g/t de extracto de quebracho, acondicionado por 15 minutos a pH 4,5 y luego incorporando colectores específicos para sulfuros de cobre, es posible realizar una separación selectiva de los sulfuros. En la espuma se reporta en 92 al 98% del cobre y en las colas de flotación queda del 80 al 89% del molibdeno. Esta separación es más eficiente si el extracto de quebracho se acondiciona en dos etapas.
- Los indicadores metalúrgicos del proceso de separación de los sulfuros de cobre y molibdeno aumentan cuando la calcopirita es el mineral de cobre preponderante y si el nivel de oxidación o alteración superficial de las partículas es reducido. Por el contrario, sobre minerales parcialmente alterados y con la presencia sulfuros secundarios, las recuperaciones de ambos metales en la flotación diferencial disminuyen entre un 5 y 10%.
- La flotación diferencial de los sulfuros de cobre es más eficiente cuando se usan colectores más selectivos sobre la base de ditiofosfatos.
- La fracción no-flotada en la separación diferencial representa entre un 5 y un 15% en peso. Este producto debe ser tratado con depresores específicos para cobre de modo de aumentar el contenido de Mo a cerca del 50% y reducir la presencia de cobre en menos del 2%.



- Para la depuración del concentrado de molibdeno es necesario remover el recubrimiento del extracto de quebracho y reactivar al sulfuro. El procedimiento que resultó efectivo para este fin fue doble lavado con agua fresca, la separación sólido líquido se realizó por filtración. Para reactivar a la molibdenita fue suficiente un acondicionamiento con 100g/t de fuel oil.
- Luego de la reactivación, es posible depurar al concentrado de molibdeno y llegar a las especificaciones comerciales mediante dos flotaciones de limpieza. Estas operaciones se hicieron aplicando un bajo consumo de sulfuro ácido de sodio como depresor de los sulfuros de cobre. Para asegurar la presencia del ion  $\text{SH}^-$  en el medio, las flotaciones de limpieza se realizaron manteniendo el potencial de óxido-reducción en -500mV, regulado con el agregado de NaSH. Para mantener condiciones estables en estas operaciones se usó nitrógeno para la espumación.
- Aplicando el esquema de proceso propuesto se puede separar un concentrado de molibdeno con 45 a 50% de Mo y menos del 2% de cobre. La recuperación final de molibdeno es de 72 a 76% para los minerales estudiados.



## **CAPITULO 7**

### **Líneas futuras de investigación**



Se proponen los siguientes temas de investigación sin que este listado sea excluyente:

- Determinar el tipo de compuesto que forman los extractos de quebracho sobre la superficie de los sulfuros.
- Investigar sobre la estructura molecular de los extractos modificados y desarrollar un método para caracterizarlos y determinarlos cuantitativamente.
- Estudiar procedimientos químicos para degradar a los extractos o desprenderlos de las superficies minerales.
- Profundizar en el estudio de la interacción entre estos reactivos con iones presentes en el medio, tal como cobre, hierro férrico, calcio, etc.
- Desarrollar una fórmula de flotación de los sulfuros de cobre que aumente la selectividad, con menor presencia de molibdeno en la espuma de la flotación diferencial.
- Investigar la depresión de los sulfuros de cobre contenidos en el concentrado de molibdeno sin el uso de agentes tóxicos.
- Evaluar la reducción del consumo de cal en la flotación inicial usando quebracho como depresor de la pirita.
- Investigar el efecto depresor de los extractos de quebracho sobre silicatos con flotabilidad nativa que forman parte de los minerales diseminados de cobre, talco, mica, etc.
- Investigar la relación entre el grado de oxidación superficial de la pirita, el punto iso-eléctrico y la interacción con los extractos de quebracho.



Se indican a continuación las referencias utilizadas, ordenadas alfabéticamente:

1. Afenya, P. "Adsorption of xanthate and starch on synthetic graphite". *Int. J. Miner. Process.* 9, pp 303–319. 1982.
2. Angyal, S. "Complex formation between sugars and metal ions". *Pure Applied Chemistry* 35, pp 131–146. 1973.
3. Baki Yarar, "Flotation" in *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*" Wiley-VCH, Wienheim. 2005.
4. Bakinov, K.; Vaneev, I.; Gorlovski, S.; Eropkin, U.; Zashikhin, N.; Konev, A. "New methods of sulfide concentrate upgrading". In: *Arbiter, N. Ed. , Proc. 7th International Mineral Processing Congress, New York. 1964.*
5. Balajee, S.; Iwasaki, I. "Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores". *Trans. AIME* 244, pp 401–406. 1969.
6. Bassarear, J. Editor "Tabulation of operating data for copper flotation mills", *SME Mineral Processing Handbook; AIME; Section 14 C, pp 14-1- 14-31. 1985.*
7. Bhaskar R.; Holmgren, A.; and Forsling, W. *Colloid Interface Sci.* 200-1. 1998.
8. Bicak Ö. "Adsorption of polysaccharides on pyrite and their utilization as depressants". *Institute of Hacettepe University. Master of Science, thesis. 2006.*
9. Bogusz, S. R.; Brienne, I; Butler, S. & Finch, J "Metal ions and dextrin adsorption on pyrite" *Minerals Engineering, Vol. 10, pp 441-445. 1997.*
10. Bosse, M.; Conejeros, V. "Optimización del uso del NaSH en la flotación de minerales de cobre". *Departamento de Ingeniería Química, Universidad Católica del Norte, Antofagasta-Chile. 2011.*
11. Brien, F.; Kar, G. "An electrophoresis study of the flotation properties of talc minerals". *Trend Eng.* 20, pp 8–12. 1968.
12. *British Patent 899, 721. 1962.*
13. Brown, E. "Separation of molybdenite from copper sulphides". *U. S. Patent 2.095.967. 1937.*
14. Buckley, A.; Woods, R.; Wouterlood, H. "The deposition of sulfur on pyrite and chalcopyrite from sodium sulfide solutions". *Australian Journal of Chemistry,* 41 (7) pp 1003 – 1111. 1988.
15. Buckley, A. N.; Woods, R., *Adsorption of ethyl xanthate on freshly exposed galena surfaces". Colloids and Surfaces, Vol. 53, Issue 1, pp 33-45. 1991.*
16. Bulatovic S. M. "Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores". *Elsevier Science & Technology Books. pp 193-199. 2007.*



17. Bulatovic, et al. "Depressant for flotation separation of polymetallic sulphidic ores". U. S. Patent N° 4.877.517. 1989.
18. Bulatovic, et al. "Separation of polymetallic sulphides by froth flotation". International Patent WO 89/10792. 1989.
19. Bulatovic, et al. "Separation of polymetallic sulphides by froth flotation". Patent Number 4.880.529. 1989.
20. Bulatovic, et al. "Separation of polymetallic sulphides by froth flotation". U. S. Patent N° 4.952.329. 1990.
21. Bulatovic, S. "Evaluation of different frothers on Chuquicamata and Disputada plant and pulp", Private communication. 1996.
22. Bulatovic, S. "Evaluation of new HP frothers from Senmin on Escondida plant pulp, Chile", Report of Investigation, LR-5435, May 1999.
23. Bulatovic, S. "Evaluation of new reagent scheme for Mansa mina Chile ore", Report of Investigation 43824, January 1996.
24. Bulatovic, S. M. "An Investigation of the recovery of copper and gold from Batu Hijau (Indonesia) ore sample", Report of Investigation LR4440. 1995.
25. Bulatovic, S. M. "Plant improvement studies at San Martin concentrator, Mexico", Report of Investigation LR-4670, April 1996.
26. Bulatovic, S. M. "Process development for treatment of refractory Cu/Pb/Zn ores", Report of Investigation, LR-5397. 1998.
27. Bulatovic, S. M., "Evaluation of Different Amines in Flotation of Nickel Ores", Report of Investigation, LR029. June 1992.
28. Bulatovic, S.; Jessup, T.; Jackson, J. US Patent No. 5,049,612, Sept. 17. 1991.
29. Bulatovic, S.; Wyslouzil, D. "Operating practices in the beneficiation of major porphyry copper/molybdenum plants from Chile". Innovated Technology and Opportunities – A Review, Mineral Engineering, Vol. 11, No. 4, pp 313–331. 1998.
30. Butler, L. G. "Effects of condensed tannin on animal nutrition". En: RW Hemingway y JJ Carchesy (editores). Chemistry and significance of condensed tannins. Plenum, Nueva York. pp 391-402. 1989.
31. Buza, et al. "Flotation recovery of molybdenum". U. S. Patent 3.912.623. 1975.
32. Castro, S. "Flotation of molybdenite". International Molybdenum Encyclopedia. Vol. II. Internet Publications, (A. Sutulov, Editor). Santiago-Chile, pp 164-181. 1979.



33. Castro, S. "Selective flotation of molybdenite, depression mechanisms of chalcocite with sodium sulphide, Anamol-D and Nokes reagents". *Development in Mineral Processing* (J. Laskowski, Ed.), Elsevier, Vol 2, pp. 181. 1981.
34. Castro, S. *Curso panamericano de Metalurgia Extractiva*. Universidad de Concepción – Chile. 1983. pp 197–203.
35. Castro, S., Leppe, A., Goldfarb J. "Sulfidización de CuO en medio acuoso". *Minerales*, N° 118, pp 17-22. 1972.
36. Castro, S.; Correa, A. "The effect of particle size on the surface energy and wettability of molybdenite". *Processing of Hydrophobic Minerals and Fine Coal* (J. Laskowski and J. Poling, Eds.), CIM Society, pp 43. 1995.
37. Castro, S.; Larrondo, J. "An electrochemical study of depression of flotation of chalcocite by cyanide and iron-cyanide complexes". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume 118, 10, pp 317-326. 1986.
38. Castro, S.; Mayta, P. "A kinetic approach to the effect of particle size on the flotation of molybdenite". *Flotation*, Vol. 2, A Volume in Memory of A. Sutulov, *Proceedings of the IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology*, pp 1994.
39. Castro, S.; Pavez, O. "Mecanismos de acción de Anamol-D, Reactivo de Nokes y sulfhidrato de sodio en la flotación de MoS<sub>2</sub>". *Avances en Flotación*, Vol. 3, pp 111, Universidad de Concepción. 1977.
40. Cejas, E.; Pinto, S.; et. Al. "Evaluation of quebracho red wood (*Schinopsis Loresntzii*) polyphenolic vegetable extract for the reduction of coccidiosis in broiler chicks". *International Journal of poultry Science* 10 (5)pp 344-349. 2011.
41. Chander, S.; Fuerstenau, D. W. "Sulphide minerals with thiol collectors: the chalcocite diethyl dithiophosphate system". *11<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress*, pp 583- 603. 1975.
42. Chen J.; Feng Q.; Lu Y. "Energy band model of electrochemical flotation and its application (III)—Effects of organic depressants on structure of sulphide minerals". *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 10(4): pp 529–533. 2000.
43. Chen J.; Feng Q.; Lu Y. "Molecular structure design and interaction principle of sulphide mineral organic depressant". *Journal of Guangxi University (Nat Sci Ed)*, 27(4): pp 276–280. 2002.
44. Claridge, P. G.; Tenbergen, P. A. "Pipe Ore Processing Development in the Thompson Mill", *Canadian Mining Journal*, Vol. 6, pp 96–101. 1975.



45. Cook, M. A.; Nixon, C. "Theory of water-repellent films on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds 1". *Phys. Colloid Chern.*, 54: pp 445 – 459. 1950.
46. Corder, R.; Douthwaite, J.; Lees, D. "Endothelin-1 synthesis reduced by red wine". *Nature*. 414: pp 863-864. 2001.
47. Crozier, R. "Flotation, theory reagents and ore testing", Pergamon Press, New York. 1992.
48. Daniel, H.; Bulatovic, S. "Evaluation of new collectors for treatment of porphyry copper ore, Senmin, South Africa", Report of Investigation LR074, January 1995.
49. Davis, G. H.; Constenius, K. N.; Dickinson, W. R.; Rodriguez, P. and Cox, L. "Fault and fault-rock characteristics associated with Cenozoic extension and core-complex evolution in the Catalina-Rincon region, southeastern" *Arizona Geological Society of America Bulletin*, January 1; 116(1-2): pp 128 - 141. 2004.
50. De Kok, S. K. "Differential flotation of copper-zinc at Prieska Copper Mines (Pty)" limited: a Preliminary Report Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, pp 306-325. 1972.
51. Dippenaar, A., "The effect of particles on the stability of flotation froth", Report No. 81, IMM, South Africa. 1988.
52. Draskic, D. "Cyanide depression of naturally floating sphalerite in the presence of ferrous ions", In (M.J. Jones Ed.) *Complex Sulphide Ores*, IMM, October 1980.
53. Dudenkov, S.; Shubov, L.; Glazumov, L. "Fundamentos de la teoría y práctica de empleo de reactivos de flotación". Editorial MIR pp 252-258. 1980.
54. Eadington, P.; Prosser, A. P., "Oxidation of lead sulphides in aqueous suspensions". *Trans. IMM, Sect. C: Min. Pro. Ext. Metall.*, 78: 74 - 821969. 1982.
55. Elgillani, D. A.; Fuerstenau, D. W., "Mechanism involved in cyanide depression of pyrite", *Transactions of AIME*, No. 241, pp 437. 1968.
56. Eliseev, N.; Ogloblina, Z.; Nagirnyak, F. "Factors determining the consumption of sulfidizer". *Journal of Mining Science* Volume 4, Number 6, pp 663-666, DOI: 10.1007/BF02501671. 1968.
57. Esposito, M. C.; Chander, S.; Aplan, F. "Characterization of pyrite from coal source". In: *Process Metallurgy, VI, Transaction of Metallurgical Society/American Institute of Mining Engineers*, pp 475–493. 1987.
58. Felton, G.; Donato, K.; Del Vecchio, R.; Duffey, S. "Activation of plant foliar oxidizes by insect feeding reduces nutritive quality of foliage for noted herbivores". *Journal of Chemical Ecology* 15: pp 2667-2694. 1989.



59. Finkelstein, N. P.; Gould, L. A. "The reaction of sulphide minerals with thiol Compounds". National Institute of Metallurgy, South Africa, Reported No. 1439. 1972.
60. Fuerstenau, D. W. "Froth Flotation", 50th Anniversary Volume, AIMME, New York, pp 59. 1962.
61. Fuerstenau, D. W.; Metzger and Seele G.D. "How to Use this Modified Hallimond Tube". Engineering and Mining Journal. March 1957. pp 93 - 97.
62. Gaudin, A.; Miaw, H; Spedden, H. "Native floatability and crystal structure". Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Activity. III, Electrical phenomena and Solid/Liquid Interface. Butterworths London, pp 202–219. 1957.
63. Gaudin, A.M. "Flotation" (2nd ed.). McGraw-Hill Book Co., New York, 573. 1957.
64. George A.; Melvin A.; Cook J. "Last Collector-Depressant Equilibrium in Flotation". I. Inorganic Depressants for Metal Sulfides, Phys. Chem., 1952, 56 (5), pp 637–642, May 1952.
65. González Fresada, Y.; Peña Sánchez, M.; Sánchez Álvarez, R. Y; Santona, J. L. "Taninos de diferentes especies vegetales en la prevención del fotoenvejecimiento". Revista Cubana Investigación Biomed. 20 (1), pp 16-20. 2001.
66. González, V.; Castro, S. "The Rate of collectorless flotation of molybdenite". Froth Flotation, Elsevier, Amsterdam, pp 81. 1988.
67. Gorlovskii, C. I. "High molecular weight organic compounds as flotation depressants", Obogashenie Rud, No. 6, pp 26–33. 1956.
68. Guevara, J de D. "Química de las Reacciones Orgánicas". Ed: Alambra. México. 1992.
69. Guy, P.; Trahar, W. "The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation". In: Flotation of Sulphide Minerals, K. S. E. Forssberg (ed.), Elsevier, 6: pp 91-109. 1985.
70. Hager, Ann E. "Hydrolysable Tannin Structural Chemistry", pp 1-8. 2010.
71. Hamilton, I. C.; Woods, S. "Mechanism of Mineral Flotation", Journal of Analytical Chemistry, Vol. 118, pp 327. 1981.
72. Hanna H. S. and Somasundaran P. Flotation. A.M.Gaudin Memorial Volume. Volume 1. Ed. Fuerstenau, M. C. pp. pp 240-242.1976.
73. Harris, P. "Frothing phenomena and frothers", In (R.P. King ed) Principles of Flotation Froth, IMM, South Africa, pp 237–250. 1989.
74. Hernlund, R. "Flotation of porphyry copper ore", Quarterly Colorado School of Mines, Report 56, No. 3, pp 177. 1961.
75. Hitosi H. "Mono- and Multilayer Adsorption of Aqueous Xanthate on Galena Surfaces" J. Phys. Chem., 1952, 56 (5), pp 616–621 DOI: 10.1021/j150497a013, May 1952.



76. Hollings Peter, Cook, "The characteristics, distribution and controls of giant porphyry copper deposits" Centre for ore deposit research, University of Tasmania, Australia, *Gangue*, Nº 82. July 2004.
77. Inskra; Fleming & Kitchener; "Quebracho in Mineral Processing", Department of Mining & Mineral Technology, Imperial College, London. 1980.
78. Isaza M., José Hipólito "Taninos o polifenoles naturales", *Scientia et Technica*, Año XIII, Nº 33, pp 13-18. 2007.
79. Iwasaki, I.; Choi, H. "Use of starches and starch derivatives as depressants and flocculants in iron ore beneficiation", *Transactions of AIME*, Vol. 244, March 1969.
80. Iwasaki, I.; Lai, R.W., "Starches and starch products as depressants in soap flotation of activated silica from iron ores". *Trans. AIME* 232, pp 364–371. 1965.
81. Janetski, N. D.; Woodburn, S.; Woods, R. "An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression". *Inter. 1. Miner. Process*, 4: pp 227- 239, 1977.
82. Jianhua, C.; Qiming, F.; Leming, O. "Separation of pyrite from chalcopyrite with organic depressant CTP". *Central South University of Technology, China. Tran Nonferrous Met. Soc. China. Vol 8, Nº 1. 1998.*
83. Kakovsky, I.A., "Physiochemical Properties of Some Flotation Reagents", *Second International Congress of Surface Activity*, London. 1957.
84. Kant, C.; Rao, S. & Finch, J "Distribution of surface metal ions among the products of chalcopyrite flotation". *Minerals Engineering*, 7, pp 905-916. 1994.
85. Kelsall, G. H.; Yin, Q. et al. "Electrochemical oxidation of pyrite in aqueous electrolytes". *Electro-analytical Chemistry*, 471: pp 116–125. 1999.
86. Konev, B. A. "Separation of copper-zinc sulphides", *Gornii Journal*, No. 11, pp 66–73. 1973.
87. Kuhn, M. et al. "Methods from the recovery of molybdenum" U. S. Patent 2008/0067112 A1. 2008.
88. Laskowski, J.; Liu, Q. "Adsorption of polysaccharides onto sulfides and their use in sulfide flotation". *Polymers in Mineral Processing*, Laskowski, J. (Ed.), *Met Soc of CIM*, pp 71-89. 1999.
89. Laskowski, J.; Liu, Q. "On the Adsorption Mechanism of Carboxymethyl Cellulose". *Polymers in Mineral Processing*, Laskowski, J. (Ed.), *Met Soc of CIM*, pp 357-373. 1999.
90. Laskowski, J.; Subramanian, S.; and Nyamekye, G. in "Proceedings of XVIII International Mineral Processing Congress," pp 593. Sydney, The Aus IMM Publ. 1993.



91. Last, G. & Cook, M. "Collector-depressant equilibrium in flotation. II. Depressant action of tannic and quebracho". *J. Phys. Chem.*, 56 (5), pp 643–648. 1952.
92. Last, G. "The mechanism of collector-depressant equilibrium at mineral surfaces". Thesis. University of Utah. 1951.
93. Leja, J. "Surface chemistry of froth flotation", Plenum Press, New York. 1982.
94. Lincoln y Eduardo Zeiger. "Secondary Metabolites and Plant Defense". En: *Plant Physiology*, Fourth Edition. Sinauer Associates, Inc. Capítulo 13. 2006.
95. Liu, Q.; Laskowski, J. "Polymers in Mineral Processing" (J. Laskowski Ed.), p. 71. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Canada. 1999.
96. Liu, Q.; Laskowski, J. "The interactions between dextrin and metal hydroxides in aqueous solutions". *J. Colloid Interface Sci.* 130, pp 101–111. 1989.
97. Liu, Q.; Laskowski, J. "The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, I. Studies on modified quartz samples". *Int. J. Miner. Process.* 26, pp 297–316. 1989.
98. Liu, Q.; Laskowski, J. *Colloid Interface Sci.* 130, pp 101. 1989.
99. Lowell, J. D.; Guilbert, J. M., "Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits": *Economic Geology*, v. 65, pp 373–408. 1970.
100. Majima, H.; Takeda, M. "Electrochemistry studies of the xanthate-dixanthogen system on pyrite". *Trans. AIME*, 241: pp 431–436. 1968.
101. Marabini, A.; Barbaro, M.; Alesse V. *Int. J. Mineral Process.* 33, pp 291-306. 1991.
102. Martínez, R. "Recovery of molybdenite from copper-bearing ores". U. S. Patent 3.351.193. 1967.
103. Mashanyare, A. E. "The problem of talc and other gangue minerals in the flotation of nickel and copper sulphides", Master's Thesis, University of Zimbabwe, Harare. 1982.
104. Mc Kinstry "Mining Geology" Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, pp 650. 1948.
105. Morris P.; Robbins M. "Manipulating condensed tannins in forage legumes" en: BD Mc.Kersie, DCW Brown (editores). *Biotechnology and the improvement of Forage Legumes*, CAB International, Wallingford, Oxon, UK. pp 147-173. 1997.
106. Moss, R.; Poblete, R. "Technical review of operations at Minera Valle Central Rancagua region VI, Chile". Amerigo Resources Ltd. Informe Técnico. 2006.
107. Munoz, F. "Evaluation of Disputada high clay ore", Report of Investigation, LR Chile 2017, June 1993.
108. Nagaraj, D.; et al. *Transaction IMM*, 2: 7. 1986.



109. Nyamekye, G.; Laskowski, J. "The differential flotation of INCO matte with the use of polysaccharides". In: Dobby, G.S., Argyropoulos, S.A., Rao, S.R. Eds. , Proc. Copper '91 Int. Symp. vol. 2, Pergamon, pp 231–243. 1991.
110. Paterson, J. G.; Salman, R. "Use of cyanides as depressants", Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, No. 61, pp 74. 1968.
111. Paterson, J.; Prestidge, C.; Ralston, J. "The role of cyanide in the interaction of ethyl xanthate with galena". Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects. Volume 81, 13, pp 103-119. 1993.
112. Pattison, I. Australian Inst. Min. Metall., 250:25. 1974.
113. Paugh, R. International Journal of mineral processing, (25) pp 101-131. 1989.
114. Peres, C. "Fundamental studies on pyrite, pyrrhotite and arsenopyrite floatability". Turkiye XML Madencilik Kongresi, pp 513-518. 1993.
115. Perry, R. & Aplan, F. "Adsorption of polysaccharides and related compounds onto coal and their effect on the flotation of coal and pyrite". Separation Science and Technology 23 (12 y 13), pp 2098-2112. 1988.
116. Perry, R.; Aplan, F. "Polysaccharides and xanthated polysaccharides as pyrite depressants during coal flotation". In: Attia, Y. Ed., Proc. 1st Int. Conf. on Processing and Utilization of High Sulfur Coals. Elsevier, pp 215–238. 1985.
117. Plaksin, I. N.; Bessonov, S. V. "Role of gases in flotation reactions". Proceedings of the 2nd Inter. Congr. Surf. Activity (1. H. Schulmaned.). Butterworth & Co. Publisher, London, 3: 361-367. 1957.
118. Plaksin, I. N.; Miasnrkova, G. A. "Some data on depression of pyrite by lime", Academy of Science SSSR, No. 4. 1956.
119. Plaksin, I. N.; Shafeev, R. Sh. Bull IMM, 72, pp 715-722. 1963.
120. Povarennyk, A. S. "Crystal Chemical Classification of Minerals" (two vols.). New York: Plenum Press. 1972.
121. Quiang, L. Journal of central South Institute of Mining and Metallurgy, 22 (3) pp 37. 1991.
122. Raghavan, S.; Adamec, E.; Lee, L. "Sulfidization and flotation of chrysocolla and brochantite". International Journal of Mineral Processing Volume 12, Issues 1-3, January 1984, pp 173-191. 1984.
123. Rajic, et al. "Selective flotation agent and flotation method" U.S. Patent 7.165.680 B2. 2007.
124. Rath, R.; Subramanian, S. "Adsorption, electrokinetic and differential flotation studies on sphalerite and galena using dextrin". Int. J. Miner. Process. 57, pp 265–283. 1999.
125. Rath, R.; Subramanian, S. "Studies on the adsorption of guar gum onto biotite and mica". Miner. Eng. 10, pp 1405–1420. 1997.



126. Rath, R.; Subramanian, S.; Pradeep, T. "Surface chemical studies on pyrite in the presence of polysaccharide-based flotation depressants" *Journal of colloid and interface Science* 229, pp 82-91. 2000.
127. Ray, et al. "Sequential and selective flotation of sulfide ores containing copper and molybdenum". U. S. Patent 5.078.860. 1992.
128. Rice; Dnysschen; Stander. "Evaluation of tannin-base polyelectrolyte as a coagulant for turbid waters". National council for Water Research., C.S.I.R. (South Africa) Research Report 223. 1964.
129. Richardson, P. E. "Studies of Xanthate Adsorption on Minerals", *International Mineral Processing Journal*, No. 12, pp 73. 1984.
130. Robertson, C. "Development of a methodology to decouple the effects of dispersion and depression in batch floatation". Master thesis, Cape Town University, South Africa. 2003.
131. Saladini, M.; Menabue, L. & Ferrari, E. "Sugar complexes with metal ions: thermodynamic parameters of associations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  with galactaric acid". *Carbohydrate research* 336, pp 55-61. 2001.
132. Sarquís, P.; Bazán, V.; Moyano, A.; González, M. "Organic depressant reagents effect on pyrite in copper minerals flotation" *Procemin, Actas del 8vo. Seminario Internacional de procesamiento de minerales*. 2011.
133. Schnar, J. "Brunswick mining and smelting corporation. Mining practice in Canada", *CIM Bulletin*, Volume 16, pp 158-161. 1978.
134. Schofield, P.; Mbugua, D. & Pell, A. "Analysis of condensed tannins: A review". *Animal feed science and technology*, 91, pp 21-40. 2001.
135. Schulz, N.; Cooke, S. "Froth flotation of iron ores adsorption of starch products and laurylamine acetate". *Ind. Eng. Chem.* 45, pp 2767-2772. 1953.
136. Simard, G. L.; Burke, M.; Salley D. J. "Radiotracer Studies on the Interaction of Dithiophosphate with Galena The Depressant Action of Phosphate" Div., American Cyanamid Co., Stamford, Conn. 1951.
137. Singer, D.; Berger, V.; Moring, B. "Porphyry copper deposits of the world: Database, maps, and preliminary analysis". USGS Open-File Report 2005-1060. 2005.
138. Sobrez, B. M. "Evaluation of NaSH as a replacement for  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ", *Bulletin of the Institute of Information on Mineral Processing*, No. 10(39), Russia. 1954.
139. Somasundaran, P., "Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions". *J. Colloid Interface Sci.* 31, pp 557-565. 1969.



140. Steenberg, E. "The Depression of Natural Floatability of Talc: the Mechanism Involved in the Adsorption of Organic Reagents of High Molecular Mass". D Sc Thesis, Potchefstroom University of Christian Higher Education, Johannesburg, South Africa. 1982.
141. Subramanian, S.; Laskowski, J. "Adsorption of dextrin onto graphite". *Langmuir* 9, pp 1330–1333. 1993.
142. Sui, C.; Briene, S.; Rao, S. & Finch, J "Metal ion production and transfer among sulphide minerals". *Minerals Engineering*, 8, pp 1523-1539. 1995.
143. Sutherland, K. L.; Wark, I. W. "Principles of flotation". Austral-Asian Inst. Min. Metall., Melbourne, pp 489 – 499. 1955.
144. Sutulov, A. "Copper porphyries". Miller Freeman Publication, Inc. pp 113-121. 1975.
145. Szymulaa, M.; Kozió, A. E.; Szczypaa, J. "Effect of xanthate chain length on decrease of xanthate concentration in solutions in contact with copper sulphides" *International Journal of Mineral Processing* Vol. 46, Issues 1-2, pp 123-135, April 1996.
146. Taggart, A. F. "Handbook of Mineral Dressing". New York: John Wiley & Sons Co. 1945.
147. Thomas W (Editor) "Mining Chemical Handbook" Cyted, pp 146-151. Edition 2010.
148. Tolun, R.; Kitchener, A. "Electrochemical study of the galena-xanthate-oxygen flotation system". *Trans. Inst. Min. Metall.*, 73: pp 313- 322. 1963.
149. Toperi, D.; Tolun, R. "Electrochemical study and thermodynamic equilibrium of the galena-oxygen-xanthate flotation system". *Trans. IMM, Sec. C*, 78: pp 191 – 197. 1969.
150. Trahar, W. "The influence of pulp potential in sulphide flotation". In: *Principles of Mineral Flotation. The Wark symposium*. M. H. Jones and I. T. Woodcock (Eds.), Australa. Inst. Min. Metall. Parkville, Victoria, Australia, pp 117-135. 1984.
151. US Patent 3,912,623, October 14. 1975.
152. Usul, A. H.; Tolun, R. "Electrochemical Study of Pyrite Oxygen–Pyrite System", *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 1, pp 135. 1974.
153. Valdivieso, A.; Cervantes, T.; Song S; Cabrera, A.; Laskowski, J. "Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector". *Minerals Engineering*, 17(9/10): pp 1001–1006. 2004.
154. Vincent, J; Shirley, J. "Molybdenum"; *SME Mineral Processing Handbook*; AIME; Section 16 pp 16-1-16-30. 1985.
155. Von Hahn, H. "Flotation of molybdenite with various oil refinery fractions", *Conference of Metallurgists, CIMM, Vancouver BC*, August pp 25–28. 1968.



156. Wang, D. "Mineral flotation and reagent—Principle and application". Changsha: Central South University of Technology Press: 30–48, pp 146–153. 1986.
157. Wark I. W.; Cox, A. B. "The chemical basis of flotation". PAIMM, 90: pp 80–123. 1933.
158. Wark I.; Cox A., Trans. AIME 112:189: "Principles of flotation". I -112, pp 189–244. 1934.
159. Wark, I. W.; and Cox, A. B., "Principles of Flotation III – An experimental study on the influence of cyanide alkalis and copper sulphate on effect of sulphur-bearing collectors at the mineral surface", Transactions of AIME, Vol. B4. 1939.
160. Wark, I; Cox, A. : Technical Publication No. 732 Class B, Milling and Concentration, No. 59 Principles of Flotation, V-Conception of Adsorption Applied to Flotation Reagents The American Institute Of Mining And Metallurgical Engineers Technical Publication No. 7 3 2 Class B, Milling and Concentration, No. 59. 1942.
161. Watkins, S.; Whyne, T. "The use of tannin extracts to modify the physical properties of clay suspension". Proc. Ind., Int. Cong. Of. Surface activity. Butterworth (London), pp 183-196. 1957.
162. Weissenborn, P. "Selective flocculation of ultrafine iron ore", Ph. D. Thesis, Curtin University of Technology. 1993.
163. Wie, J.; Fuerstenau, D. "The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite". Int. J. Miner. Process. 1, pp 17–32. 1974.
164. Willard, T. Editor "Mining Chemical Handbook", pp 157–162. 2010.
165. Wood, R.; Dick, R. "Factors influencing batch flotation tests". Journal Water Pollution Control Federation, Vol. 45, No. 2 pp 304-315. 1973.
166. Woods, R., "Flotation", In (M.C. Fuerstenau Ed) A.M. Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, pp 298. 1976.
167. Xu, D. & Aplan, F. "Joint use of metal ion hydroxy complexes and organic polymers to depress pyrite and ash during coal flotation" Miner. Metall. Process. 11, pp 223-230. 1994.
168. Yuehua, Hu; Jingping, Dai Zhang Qin, "Electrochemical flotation of diethyl dithiocarbamate pyrrhotite system". Cent. SouthUniv. Technol., 11(3): pp 270- 274. 2004.
169. Zegarra, J. "Mecanismos de flotación selectiva en sulfuros, el quebracho como depresor". CIP 9338. pp 1-16. 2005.
170. Zhang Qin; Hu Yuehua; Gu Guohua; Nie Zhenyuan, "Electrochemical flotation of ethyl xanthate-pyrrhotite system". Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 14 (6): pp 1174 – 1179. 2004.