

1. Importancia y efecto de la correlación pH-oxidación superficial-depresores en la flotación selectiva pirita-calcopirita

El informe que sigue es un extracto de las memorias de trabajo que verifican la ejecución de la Meta 5 del Subproyecto No. 2 del Proyecto Especial de Desarrollo Tecnológico en el Sector del Cobre (Programa de Colombia), desarrollada en el CENTRO DE INVESTIGACION DEL COBRE de la Facultad Nal. de Minas de la Universidad Nacional de Colombia Seccional Medellín, bajo el auspicio del PROYECTO ESPECIAL DE TECNOLOGIAS METALURGICAS DE LA OEA (Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico) y COLCIENCIAS.

Por
José Vicente Rincón*

RESUMEN

Se revisan los mecanismos depresores de pirita basados en pH, oxidación superficial y reactivos, especialmente cianuros, y se analizan los efectos colaterales sobre calcopirita. Se demuestra la existencia e importancia de una estrecha correlación, a nivel de causas y/o efectos, entre los tres mecanismos citados.

A la luz de tales mecanismos y de la correlación sugerida, se postulan explicaciones básicas de algunos resultados obtenidos, en experiencias de laboratorio y en la práctica industrial de la pequeña y mediana minería, en la flotación selectiva pirita-calcopirita a partir de sulfuros masivos. Se sugiere eliminar los cianuros de los circuitos básicos de flotación selectiva por sus probables efectos sobre la calcopirita, su inutilidad en la depresión de piritas y su contribución injustificable al incremento de los costos de operación. Se propone implementar fórmulas de flotación selectiva simples con base en colectores sulfhídrico selectivos, pH básico regulado con cal y moderada aireación. Se demuestra la mayor efectividad de la cal respecto a los demás reguladores básicos del pH.

INTRODUCCION

En la separación selectiva por flotación de calcopirita y pirita, deprimiendo pirita, el pH es uno de los factores de mayor influencia. En algunas circunstancias es posible que el nivel de pH, por sí solo, no sea suficiente para alcanzar un alto grado de depresión, siendo necesario coadyuvarla con la introducción de depresantes específicos (cal, cianuros, sulfuro de sodio, etc.). La relación nivel de pH/cantidad de depresante debe controlarse estrictamente, pues la interacción entre los dos factores tiene efectos quizás más importantes que cada factor por separado, como se demostrará posteriormente. En principio el metalurgista se ve tentado a operar con niveles de pH tan básicos como sea posible

(> 10,0) combinando la acción de depresión con un nivel también alto de depresante. Sin embargo, tal combinación antes que mejorar las eficiencias de separación, se puede traducir en recuperaciones de cobre muy bajas.

De otro lado, Cea y Castro¹ demostraron que el tipo de regulador del pH tiene a su vez un efecto fundamental, encontrando que el calcio es un depresor más fuerte que el sodio y postulan un posible mecanismo para explicar su efecto depresor.

Igualmente Cea y Castro¹ probaron que los mecanismos tanto de adsorción como de depresión sobre la pirita son altamente dependientes del grado de oxidación superficial. Por su parte Alvarez y Castro² y antes otros investigadores como Soto y Abramov (citados por Alvarez y Castro²) estudiaron las propiedades superficiales de los minerales sulfurados en medio acuoso, de cuyos estudios se puede concluir que tanto la pirita como la calcopirita se oxidan superficialmente y que dicha oxidación muestra una clara dependencia del pH, acelerándose a pH básicos.

De otra parte, en la literatura no abundan las experiencias de depresión de piritas, como acción de depresión principal, por el hecho de que los minerales de cobre de más frecuente manejo a nivel universal son los de tipo porfirítico donde el problema principal es lograr la separación selectiva Cu(calcopirita, calcocita)—Mo (molibdenita) y no la de Cu—Fe, puesto que los contenidos de piritas son siempre muy bajos y sólo se requiere una depresión secundaria que en algunas ocasiones se hace con cianuros. Por la misma consideración los efectos colaterales de los mecanismos de depresión de pirita sobre la calcopirita no han sido suficientemente estudiados. Esta circunstancia es justificable ya que los desarrollos tecnológicos se han hecho sobre todo con base en los cobres porfiríticos que son los más abundantes en el mundo, y no con base en cobres masivos, más ricos en cobre y hierro y donde las especies sulfuradas son calcopirita y pirita y cuyas fórmulas de flotación necesariamente deben desviarse de las normalmente usadas en aquellos de tipo porfirítico.

* Director CENTRO DEL COBRE, Fac. Nal. de Minas Univ. Nal. de Colombia Secc. Medellín.

Las anteriores circunstancias, sumadas a que en Colombia existen importantes yacimientos de cobre de tipo masivo de altos contenidos de cobre ($\geq 4\%$) y abundancia de hierro (tan alto como 30%), con calcopirita y pirita como especies sulfuradas, además de valores importantes de metales preciosos (Au, Ag) asociados a los sulfuros, algunos de los cuales se explotan y benefician con la implementación de fórmulas de flotación que incluyen pH básico y cianuros alcalinos* como coadyuvantes de depresión, con resultados que significan purezas y recuperaciones relativamente bajas**, justifican estudios a fondo del efecto, sobre la recuperación y la pureza del cobre, de la correlación pH-depresante-oxidación superficial. En tal sentido va esta contribución. Sin embargo, el objetivo esencial es demostrar la necesidad de un control más rígido de los parámetros de operación de la flotación de este tipo de minerales.

ALGUNAS EXPERIENCIAS

A continuación se anotan algunos resultados de flotación selectiva obtenidos a nivel de laboratorio, muy similares y quizás mejores a los de la práctica industrial en nuestro medio, con base en un mineral masivo del 5,0% de Cu y 30% de hierro en promedio, con calcopirita y pirita como especies sulfuradas y una ganga simple silíceo-carbonática*.

En las tablas 1 a 4 se consignan una serie de ensayos escogidos efectuados con variaciones del pH, cantidad de depresante de pirita (NaCN) y cantidad y tipo de colector. Los ensayos se efectuaron en los rangos de pH, nivel de depresante y cantidad de colector recomendados por las casas fabricantes de reactivos para flotación de sulfuros de cobre y con colectores selectivos como Z-11 y Z-200.

De dichos resultados se desprende que:

- Las leyes de cobre de los concentrados están entre 19-27%, siendo 24% la promedia.
- Las colas muestran leyes de cobre entre 0,63 a 2,35, siendo 1,1% el promedio.
- Las recuperaciones de cobre caen en el rango de 61-89%, con un valor promedio de 80%.

Así pues la ley y la recuperación se muestran bajas y las pérdidas de cobre en las colas altas, si se comparan con algunas experiencias industriales universales que muestran leyes y recuperaciones más altas partiendo de minerales más complejos y de muy baja ley en cobre.

Varias pueden ser las causas de tal comportamiento. Entre ellas:

- En nuestro medio tradicionalmente se ha adoptado una fórmula de flotación cuyas características la hacen muy próxima a aquellas utilizadas en minerales de muy baja ley en cobre y muy bajo contenido de hierro que son los más comunes en el mundo. Los niveles de reactivos se definen con base en los rangos propuestos por las casas fabricantes, que bien se sabe han desarrollado las fórmulas con base en los minerales de cobre más abundantes: los pórfidos. Es muy probable pues que una fórmula de tal naturaleza se quede corta para minerales ricos tanto en cobre como en hierro.
- Debido al alto contenido metálico de los minerales de tipo masivo, es posible también que los tiempos de flotación adoptados (con base en la experiencia en los pórfidos) resulten bajos. En la práctica industrial significa la necesidad de mayores volúmenes en los circuitos de flotación.

TABLA 1. Influencia de la variación del pH con una cantidad fija de cianuro (15 g/ton.)*

pH	Concentrado			Peso, g	Colas			
	Peso, g	Cu, %	Fe, %		Cu, %	Fe, %	R, %	K
10,0	151,9	25,81	37,63	848,1	0,70	—	6,58	
10,5	136,3	26,00	34,68	863,1	0,78	26,48	7,34	
11,0	146,0	27,06	31,07	854,0	0,63	28,13	6,85	

* Los reactivos adicionados en g/ton, de mena fueron: depresantes (NaCN): 15, colector (Z-11): 150, espumante (aceite de pino): 15.

* Bajo relaciones no estrictamente controladas.

** Si se tiene en cuenta que son minerales ricos en cobre y de composición mineralógica simple.

* Además Au y Ag (3,0 y 10,8 g/ton respectivamente).

- En tercer lugar, puede plantearse el desconocimiento del efecto de la correlación pH-depresante-oxidación superficial, lo que no ha hecho exigente un estricto control de la misma en las operaciones industriales.

De otro lado, en algunos estudios efectuados en el CENTRO DEL COBRE^{3, 4} buscando definir el efecto de las va-

TABLA 2. Efecto del cianuro en la depresión de pirita*

NaCN g/ton.	Concentrado			Colas				
	Peso, g	Cu, %	Fe, %	Peso, g	Cu, %	Fe, %	R, %	K
5,0	176,0	19,25	40,77	824,0	2,35	12,15	61,72	5,68
10,0	148,9	22,14	43,60	848,6	1,72	—	72,07	6,72
15,0	161,9	25,81	37,63	838,1	0,63	—	89,91	6,18
20,0	142,2	22,64	32,40	858,2	1,56	—	74,74	7,03
25,0	100,8	26,82	30,28	898,5	1,49	17,59	75,12	9,92

* Acondicionando la pulpa con cal, se ajustó el pH a 10 y se adicionaron luego 150 g/ton. de Z-11 y 15 g/ton. de aceite de pino.

TABLA 3. Efecto del colector (isopropil xantato de sodio, Z-11)*

Colector g/ton.	Concentrados		Colas			
	Peso, g	% Cu	Peso, g	% Cu	R, %	K
80	142,4	19,91	857,5	2,35	61,44	7,02
100	145,2	22,83	854,8	1,64	73,29	6,89
120	164,0	25,49	838,1	0,63	89,94	6,10
150	161,9	25,81	835,0	0,72	88,43	6,18

* pH 10, 15 g/ton. de NaCN y 15 g/ton de aceite de pino.

TABLA 4. Efecto del tipo de colector*

Colector g/ton.	Concentrados		Colas			
	Peso, g	Cu, %	Peso, g	Cu, %	R, %	K
Z-11/150	136,3	26,00	863,1	0,78	87,42	7,34
Z-6/150	138,5	24,94	855,2	1,25	79,62	7,22
Z-200/150	149,2	25,38	849,2	0,98	84,15	6,70

* pH 10,5, 15 g/ton. de NaCN y 15 g/ton. de aceite de pino.

riables en la flotación selectiva Cu-Fe, nos hemos encontrado con resultados inesperados: en medio alcalino acondicionado con cal, el depresante (NaCN) no muestra efectos significativos.

En lo que sigue se plantearán algunos aspectos que pueden dar claridad a dichos fenómenos. Planteamientos así mismo de gran utilidad en la flotación de minerales de cobre porfirítico, como los existentes en Colombia.

EL pH COMO MECANISMO DEPRESOR

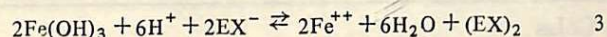
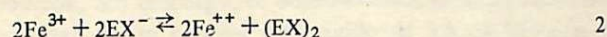
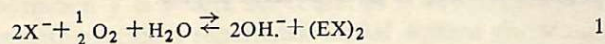
Cuando la pirita y la calcopirita están juntas y se someten a flotación en un sistema en presencia de xantatos, ambas tienen una fuerte tendencia a hidrofobizarse por la acción del colector y por lo tanto a flotar. La hidrofobización podría pensarse asociada a la adsorción sobre la super-

ficie del anión negativo del xantato. Sin embargo autores como Gaudin, Abramov, Fuerstenau, Majima, Takeda y otros* "han demostrado que el efecto hidrofobizante en la pirita se debe a la formación de dixantógeno directamente sobre el mineral, lo cual tendría lugar a través de un mecanismo de electrocatálisis"¹. Por lo tanto los mecanismos de depresión de la pirita deben estar asociados al impedimento de dicha reacción, por ejemplo mediante su oxidación superficial, con la que ya el sulfuro pierde sus propiedades catalíticas a la reacción de formación de dixantógeno. El pH es precisamente un mecanismo que contribuye a la oxidación superficial de los sulfuros, y a través de tal acción puede explicarse su efecto depresor. En los casos de regulación con cal, la adsorción del ion calcio sobre la pirita ha

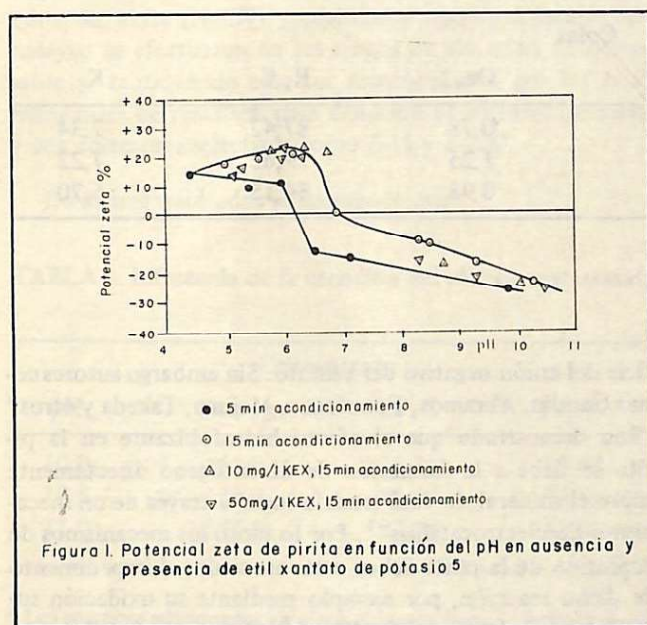
* Citados por Cea y Castro¹

sido postulada por Cea y Castro¹ como coadyuvante de la depresión.

La piritita tiene un carácter electroquímico tal que muestra simultáneamente sitios anódicos y catódicos que le permiten una amplia adsorción de reactivos de flotación. Este carácter le da también propiedades catalíticas a la formación de dixantógeno; esta bien establecido que el xantato se oxida a dixantógeno en presencia de piritita y oxígeno, pero no en presencia de oxígeno solamente⁵. Fuerstenau y otros* han propuesto tres posibles mecanismos.



Una discusión amplia de tales mecanismos, que no es el objeto de este papel, puede encontrarse en el A.M. Gaudin Memorial Vol. 1⁵. Así pues, darle otro "aspecto" superficial a la piritita, como por ejemplo de $Fe(OH)_3$, mediante oxidación, que no presente propiedades catalíticas a la formación de dixantógeno, resulta un mecanismo de depresión muy eficiente. Si tal oxidación se da naturalmente, la piritita ya estará acondicionada para ser deprimida: si no lo está podrá inducirse a través del control del pH.



Como se ve de la Figura 1 a pH inferior a 7 la piritita muestra una superficie positiva, que le da gran posibilidad de adsorber el anión negativo del xantato; sin embargo a esos niveles la cantidad de aniones presentes es muy poca

comparada con el dixantógeno formado. Se da pues la flotación de piritita. Por encima de 7 la superficie es negativa, lo que reduce, de un lado, la posibilidad de adsorción de aniones negativos del xantato, y, de otro, la formación de dixantógeno, por la rápida oxidación de la superficie que impide la acción catalítica⁵. Se da entonces la depresión. A pH superior a 7, sin embargo, podría flotarse la piritita con colectores catiónicos (aminas, por ejemplo), si fuese necesario.

Existe pues un pH crítico por encima del cual la piritita no flotará en presencia de colectores aniónicos. Sin embargo este pH crítico tiene valores distintos según sea el tipo de colector aniónico utilizado⁵, tal como se muestra en la Tabla 5.

TABLA 5. Valores de pH críticos para algunos colectores aniónicos.

Colector	pH crítico
Na - Dietil ditioposfato	3,5
k - Etil xantato	10,5
Na - Dietil ditiocarbamato	10,5
k - Iso amyl xantato	12,3
k - di-n-amyl-ditiocarbamato	12,8

El bajo pH crítico para el ditioposfato se debe a que por su alta resistencia a la oxidación, la colección se da por la adsorción de los aniones negativos del colector sobre la superficie del mineral, lo que sólo es posible a pH ácido cuando la piritita muestra superficie positiva (Ver Figura 1).

El mecanismo de adsorción para el ditiocarbamato es similar al del xantato (es decir, por oxidación), de ahí la similitud de sus pH críticos. El pH crítico es alto debido a que la oxidación del colector sólo se frena a pH muy básicos⁵.

El amyl-xantato y el n-amyl-ditiocarbamato, tienen un pH crítico elevado debido a que por el largo de sus cadenas hidrocarburadas muestran un más alto poder de adsorción⁵.

Bajo ciertas condiciones fijas no puede aspirarse a variar el valor de pH crítico con base en variaciones de la concentración del colector, como se ve en la Figura 2. Nótese que para las tres curvas el pH crítico es el mismo.

Respecto al tipo de regulador más apropiado para lograr una máxima depresión, se ha demostrado el mayor efecto de la cal en comparación con el hidróxido o el carbonato de sodio¹, tal como se ve en la Figura 3. Gaudin y Charles* encontraron que la adsorción de iones Ca y Na se incrementa con el contenido de oxígeno en la solución, y la de calcio se

* Citados por Ball y Rickard⁵

* Citados por Ball y Rickard⁵

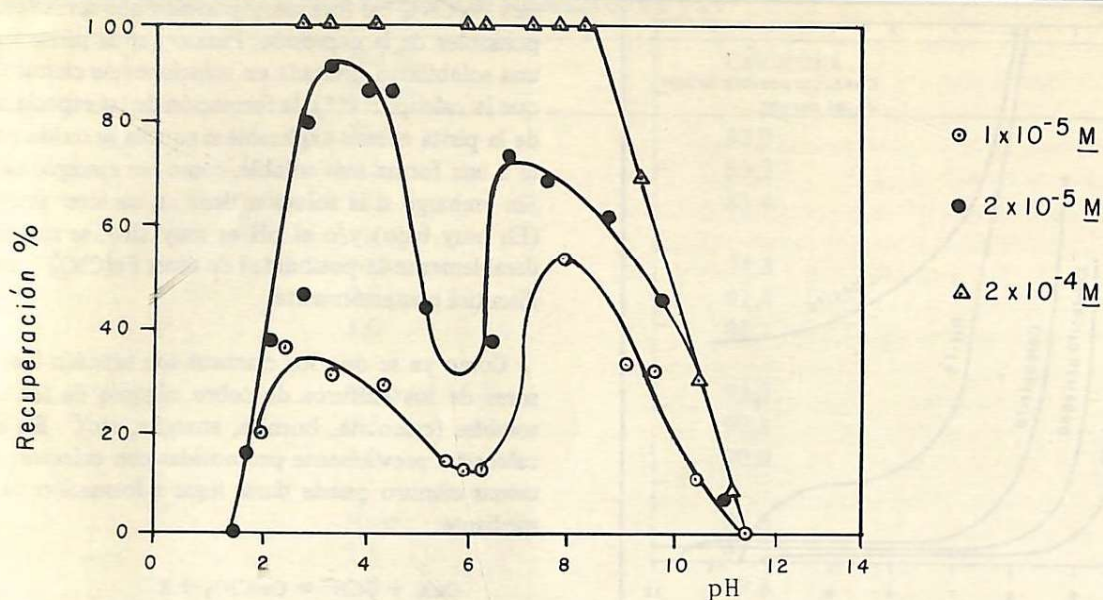


Figura 2. Recuperación de pirita en función del pH para variaciones en las adiciones de etil xantato de potasio⁵

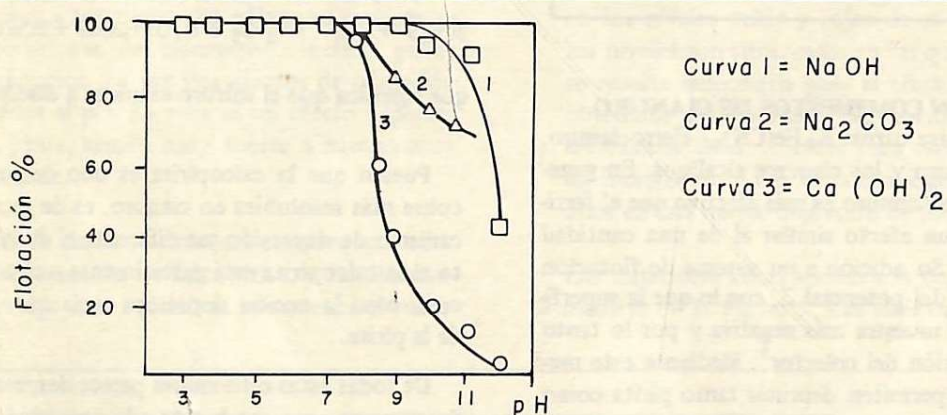


Figura 3. Efecto del tipo de regulador de pH sobre la flotación de pirita¹

incrementa además con el incremento de su concentración y del pH.

Puesto que la flotabilidad de la calcopirita se incrementa con el incremento del nivel de pH, mientras la pirita se acomoda a un comportamiento inverso, la separación selectiva sólo se dará a pH básicos y la eficiencia de separación deberá ser mayor si se regula con cal y se permite una introducción suficiente de aire a la pulpa.

EL EFECTO DE LOS DEPRESORES

Depresores de pirita de amplio uso en la industria son los compuestos de cianuro, el sulfuro de sodio y el ión calcio,

entre otros. Trataremos por ahora sobre los dos primeros, pues al ión calcio le daremos un tratamiento particular posteriormente.

DEPRESION CON SULFURO DE SODIO

De la Figura 4 se puede concluir que con Na₂S · 9H₂O, la depresión de piritas desde minerales polimetálicos conteniendo calcopirita y esfalerita es bastante difícil y sólo es posible a pH entre 10,5–11,5, y usando dosis muy bajas de sulfuro. Un incremento aún leve de sulfuro coloca el sistema en las zonas de contacto posible (flotabilidad) para la esfalerita y calcopirita. Bajo esta circunstancia es preferible ensayar la depresión sólo a través del pH, si es que un control estricto de la cantidad de sulfuro no es posible.

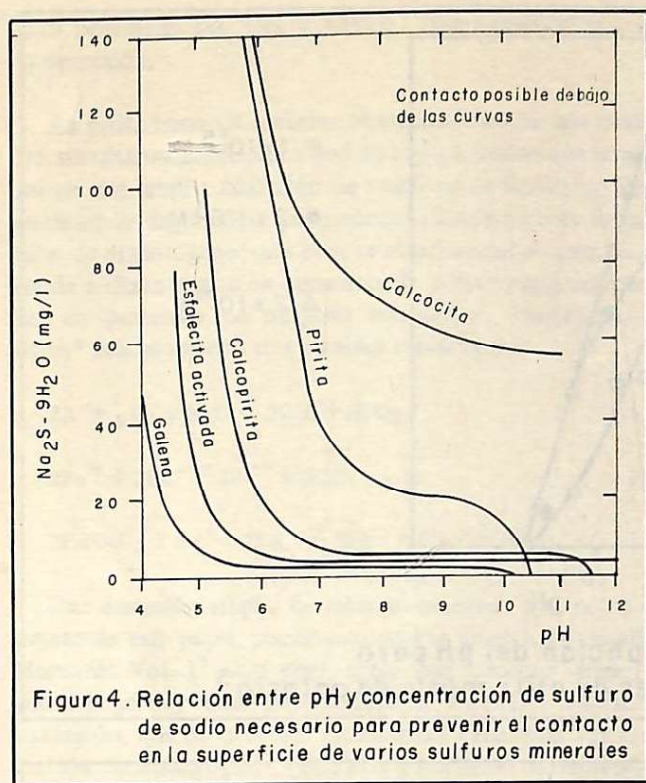


Figura 4. Relación entre pH y concentración de sulfuro de sodio necesario para prevenir el contacto en la superficie de varios sulfuros minerales

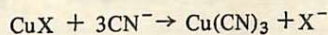
DEPRESION CON COMPUESTOS DE CIANURO

Puede utilizarse entre otros: $K_3Fe(CN)_6$ —Ferrocianuro, $K_4Fe(CN)_6$ —ferricianuro y los cianuros alcalinos. En general se habla que el ferrocianuro es más efectivo que el ferricianuro y que tiene un efecto similar al de una cantidad equivalente de KCN. Su adición a un sistema de flotación produce un descenso del potencial Z, con lo que la superficie de los sulfuros se muestra más negativa y por lo tanto menos ávida por el anión del colector⁵. Mediante este mecanismo los cianuros permiten deprimir tanto piritita como calcopirita. Si se tiene que los cianuros alcalinos son más efectivos en medio básico y el ferro y ferricianuro en medio ácido⁵, entonces una separación selectiva pretendiendo flotar calcopirita y deprimir piritita deberá hacerse con cianuros alcalinos como depresor ya que la flotabilidad relativa de la calcopirita es mayor a pH básico mientras la piritita muestra el comportamiento inverso. De tal forma se minimiza el efecto depresor del cianuro sobre la calcopirita. Sin embargo debe mantenerse un control estricto de la relación pH-cianuro, como se discutirá luego, con el fin de evitar llevar el sistema nuevamente a la zona de contacto (flotabilidad) de piritita.

El mecanismo de depresión con cianuros no está aún bien establecido. Algunos investigadores como Majumdar, Grönder y Born (citados por Ball y Rickard⁵), proponen la formación de $Fe(CN)_2$ o $K_2Fe(II)Fe(CN)_6$ en la superficie de la piritita y en la interfase respectivamente, que serían los responsables de la depresión. Ball y Rickard⁵ informan que cuando la piritita se adiciona a una solución de cianuro, espe-

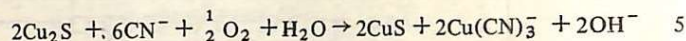
cies $Fe(CN)_6^{4-}$ se forman, y postulan que serían éstas las responsables de la depresión. Puesto que la piritita fresca tiene una solubilidad limitada en soluciones de cianuro* (al igual que la calcopirita**), la formación de tal especie a expensas de la piritita es más explicable si aquella se oxida parcialmente a una forma más soluble, como por ejemplo el $Fe(OH)_3$. Sin embargo si la solución tiene un carácter muy oxidante (Eh muy bajo) y/o el pH es muy alto, se restringe considerablemente la posibilidad de tener $Fe(CN)_6^{4-}$, tal como se discutirá posteriormente.

Como ya se dijo los cianuros son también fuertes depresores de los sulfuros de cobre, algunos de los cuales son solubles (calcocita, bornita, enargita, etc)⁶. En el caso de calcocitas previamente promovidas con colector, al acondicionar cianuro puede darse lugar a formación de $Cu(CN)_3^-$ mediante:



4

Reacción a través de la cual se da la desorción del colector, estimulándose la depresión de la calcocita, más aún si queda cianuro residual, a través de la reacción:



5

que significa que el sulfuro empieza a disolverse.

Puesto que la calcopirita es uno de los compuestos de cobre más insolubles en cianuro, es de esperarse que el mecanismo de depresión sea diferente al de la calcocita, excepto si la calcopirita está parcialmente oxidada a $Fe(OH)_3$, en cuyo caso la acción depresora sería muy similar a aquella de la piritita.

De todas estas reflexiones parece desprenderse que el uso de cianuros para coadyuvar a la depresión de pirititas puede provocar también depresión de la calcopirita, sobre todo si los sulfuros están parcialmente oxidados. Un control muy estricto deberá mantenerse para la dosificación del cianuro con el fin de evitar cantidades residuales que actúen sobre la calcopirita.

EL EFECTO DEPRESOR DE LA COMBINACION pH — CIANURO

En la Tabla 6 se muestra el efecto de dicha combinación, que puede sintetizarse así:

*No hay un acuerdo al respecto de la solubilidad de la piritita en soluciones de cianuro. Taggart (citado por Ball y Rickard⁵) habla de "solubilidad relativa del mineral"; Cadwell⁶ deja entrever su insolubilidad.

** Cadwell⁶ deja notar su insolubilidad al decir: "Existía algo de calcopirita, la que es insoluble en cianuro".

TABLA 6. Efecto del Cianuro y la Cal en la Flotación de Minerales de Cu y Fe*

Alcalinidad	NaCN lb/ton.	Calcopirita	Pirita
Neutro	Nulo	92,0	70,0
	0,5	89,2	21,0
	1,0	85,4	19,0
0,0005% CaO	Nulo	94,3	36,0
	0,5	91,4	14,0
	1,0	88,1	13,0
0,003% CaO	Nulo	93,3	23,0
	0,5	92,1	11,0
	1,0	90,0	11,0
0,02% CaO	Nulo	91,6	2,0
	0,5	91,2	1,0
	1,0	89,3	2,0

* PRYOR. Mineral Processing p. 494.

- En ausencia de cianuro, y en los rangos de cal consignados, un incremento sustancial del pH no se traduce en mejores recuperaciones de calcopirita. Incluso puede darse una disminución tal vez por efectos de oxidación superficial debidos al pH. Se nota sí un efecto depresor drástico en la pirita, siendo muy fuerte a niveles muy altos de cal agregada.
- La introducción de cianuro desmejora un poco, en todos los casos, la recuperación de calcopirita, y tal disminución se acentúa algo más cuando se incrementa el cianuro.

ro. La depresión de la pirita se incrementa radicalmente en los niveles nulos y bajos de cal, pero no así cuando los niveles son altos, casos en los que la adición de cianuro resulta innecesaria pues el efecto es similar a aquellos obtenidos sólo mediante la regulación del pH hasta niveles básicos altos. Además para cada caso de la Tabla 2, un incremento doble de la cantidad de cianuro no se traduce en una mayor depresión de pirita.

Las anteriores conclusiones son congruentes con lo que se muestra en la Figura 5. Las zonas de contacto (flotabili-

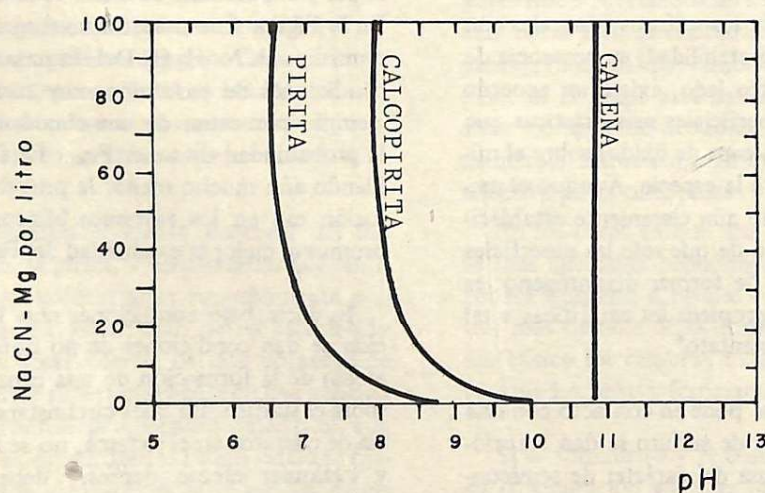


Figura 5. Influencia de la concentración de cianuro de sodio sobre la flotabilidad de algunos sulfuros (con 25 mg/l de etil xantato de potasio)

dad) se dan a la izquierda de las curvas. Se observa que en presencia de etil xantato de potasio, y en ausencia de cianuro, la piritita es flotable hasta el pH 10,5* y la calcopiritita hasta pH 12,5. En otras palabras una separación selectiva eficiente, en ausencia de cianuro, sólo podrá lograrse entre pH 10,5 – 12,5. A pH mayores que 9, si se va a usar cianuro, éste debe controlarse estrictamente y dosificarse en cantidades muy bajas, inferiores a 5 mg/l, siendo la cantidad permisible cada vez menor en la medida en que se incrementa el pH; mínimos incrementos se traducen en depresión de calcopiritita, pues se cae en la región de no contacto (no flotabilidad). Una operación entre 7–9 permite una mayor flexibilidad en el uso del cianuro. De otro lado, la pulpa no puede ser ácida porque la flotabilidad de piritita se incrementa, y si se usa cianuro éste se disocia muy débilmente por lo que su trabajo efectivo resulta muy bajo.

Así pues, desde el punto de vista práctico una separación selectiva muy buena puede lograrse a $10,5 \leq \text{pH} \leq 12,5$. Claro está, con un costo alto por cal si el pH natural de la pulpa es bajo. La introducción de cianuro además de ser innecesaria resulta contraproducente e incrementa, también, inútilmente los costos. Si una combinación pH-cianuro llega a resultar más económica, el pH de la pulpa deberá estar entre 7–9 con el fin de permitir una mayor flexibilidad en la dosificación del depresante sin que se den efectos colaterales de depresión de calcopiritita. Aún en el rango de 7–9, excesos de cianuro son absolutamente innecesarios; es decir existe un nivel óptimo por encima del cual la depresión de piritita ya no se incrementa.

LA OXIDACION SUPERFICIAL COMO MECANISMO DE DEPRESION Y SU RELACION CON EL pH

Algunos investigadores han demostrado la necesidad de una leve oxidación superficial de los sulfuros minerales con el fin de promover el contacto (flotabilidad) en presencia de colectores sulfhídricos². De otro lado, existe un acuerdo respecto a que oxidaciones superficiales más drásticas que signifiquen la formación de una capa de óxidos sobre el mineral promueven la depresión de la especie. Aunque el mecanismo de depresión no ha sido aún claramente establecido, se cree que se debe al hecho de que sólo las superficies sulfuradas tienen la capacidad de formar dixantógeno; es decir, los óxidos no presentan propiedades catalíticas a tal reacción de descomposición del xantato⁸.

Cuando un sulfuro mineral se pone en contacto con una solución acuosa, en la superficie de sulfuro se dan reacciones de oxido-reducción por causa del carácter de semiconductores con que se distinguen. LasKowski y McGlashan (citados por Merino y Castro⁸) y Alvarez y Castro² comprobaron que el carácter de la reacción superficial está fuerte-

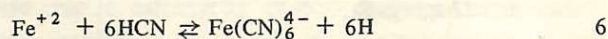
mente influenciado por el pH, en tal forma que en medio alcalino se da la oxidación, siendo mayor cuando se aumenta el pH.

Estudios hechos por Alvarez y Castro², haciendo mediciones de potencial de electrodo, potencial electrocinético y potencial de oxidación de la solución acuosa en el rango alcalino, utilizando electrodos fabricados con base en cristales puros de mineral, sugieren que la calcopiritita se oxida superficialmente a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mientras que la piritita lo hace a $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Así pues, una oxidación drástica, ya sea natural o por efecto de una alta alcalinidad de la pulpa, contribuye a la depresión tanto de la piritita como de la calcopiritita, la que con mayor probabilidad ocurrirá si la pulpa está fuertemente aireada* y agitada y el tiempo de acondicionamiento es alto. Sin embargo una oxidación leve es deseable para coadyuvar a la flotación de la calcopiritita con xantatos.

EFFECTO COMBINADO pH + OXIDACION SUPERFICIAL + DEPRESANTE

Aunque se considera que la piritita tiene una solubilidad limitada en soluciones de cianuros, se ha postulado⁵ que $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ se puede formar y que la distribución del hierro presente como ferroso y ferricianuro se puede calcular en función del pH mediante:



Por encima de pH 6,4 casi todo el hierro existe en forma de ferricianuro, lo que ha conducido a los autores a proponer que el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es la especie responsable de la depresión. Sin embargo la estabilidad del anión está afectada por el pH y el potencial de óxido-reducción (Eh) de la solución. En la Figura 6 se muestra un diagrama Eh–pH para un sistema Fe–HCN–H₂O. Del diagrama se desprende que bajo condiciones de oxidación muy fuertes (Eh negativos), por ejemplo por causa de una abundante aireación, disminuye la probabilidad de tener $\text{Fe}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ }_3(\text{s})$ en el sistema. Siendo aún mucho menor la probabilidad si el pH de la solución cae en los extremos básicos, rangos en los que se promueve mejor la estabilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Es decir, bajo condiciones muy básicas y de fuerte aireación se dan condiciones de no flotabilidad de piritita por el efecto de la formación de una capa superficial de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre el sulfuro. En tales circunstancias, si se tiene la presencia de cianuros en el sistema, no se formará $\text{Fe} \text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ }_3$ y cualquier efecto depresor debería explicarse entonces sólo con base en la oxidación. Si hay además calcopiritita

* Congruente con lo discutido en el ítem de Efecto del pH.

* Alvarez y Castro², postulan que en medio acuoso alcalino la oxidación superficial de la piritita y calcopiritita, está fuertemente influenciada no sólo por el pH sino además por la presión parcial de O₂.

DISCUSION

Ha quedado ampliamente establecida la existencia de una estrecha correlación, a nivel de causas y/o efectos, entre el pH, la oxidación superficial y los depresantes más comunes de pirita. Así mismo se ha demostrado la necesidad de ejercer un control estricto de los tres parámetros con el fin de garantizar una máxima depresión de pirita sin provocar efectos colaterales de depresión sobre la calcopirita. Igualmente se demostró que con base en esos tres parámetros se pueden lograr diversas combinaciones que funcionan como mecanismos de presión y que algunas de ellas son más efectivas y de más fácil control que otras.

Aunque una oxidación superficial de la pirita por causa de una acción natural (muy usual en las minas pequeñas y medianas, donde por problemas de discontinuidad, las pilas de mineral están expuestas, muchas veces durante largos periodos, al ambiente-aire y agua) podría resultar provechosa ya que se estaría aplicando un mecanismo de depresión natural, sin embargo no es aconsejable ya que afecta igualmente a la calcopirita, promoviendo también su depresión. Los operadores de circuito de flotación, cuyos minerales estén sometidos a dichos fenómenos, no deben pues mostrar extrañeza por los cambios tan bruscos en la eficiencia y recuperación de sus procesos, si continúan operando con la misma fórmula de flotación.

Una oxidación provocada por acción del pH más aireación, en forma controlada con el fin de minimizar la oxidación de la calcopirita, podría ser recomendable con el fin de lograr la depresión de la pirita. El pH no deberá ser superior en ningún caso a 12,5, y, con el fin de lograr una mejor depresión de los sulfuros de hierro, se debería regular con cal y no con soda. Si se trabaja a pH básicos altos, mayores que 9, el cianuro no sólo no es necesario sino que además causa efectos contrarios a los esperados (depreca calcopirita), fuera de que también encarece los costos de operación. Si la pulpa está sometida a una fuerte aireación y a altos tiempos de acondicionamiento, es aún menos recomendable introducir cianuros en las fórmulas de flotación selectiva pirita-calcopirita.

En los casos en que una combinación pH-cianuro resulte más adecuada económicamente que un pH básico alto, deberá operarse a niveles entre 7-9 que permiten un control más flexible de la dosificación del cianuro. En ese medio básico los cianuros alcalinos (Na, K, Ca) son más efectivos que los ferro y ferricianuros.

Si el suministro y el costo de la cal no son coyunturales, en la separación selectiva pirita-calcopirita se deberá, hasta donde sea posible, implementar una fórmula de flotación sencilla con base en un colector sulfhidrúlico (xantatos) selectivo, pH básico alto (entre 9-11), procurando un control estricto para impedir niveles extremos superiores a 12, y una aireación moderada y debidamente controlada.

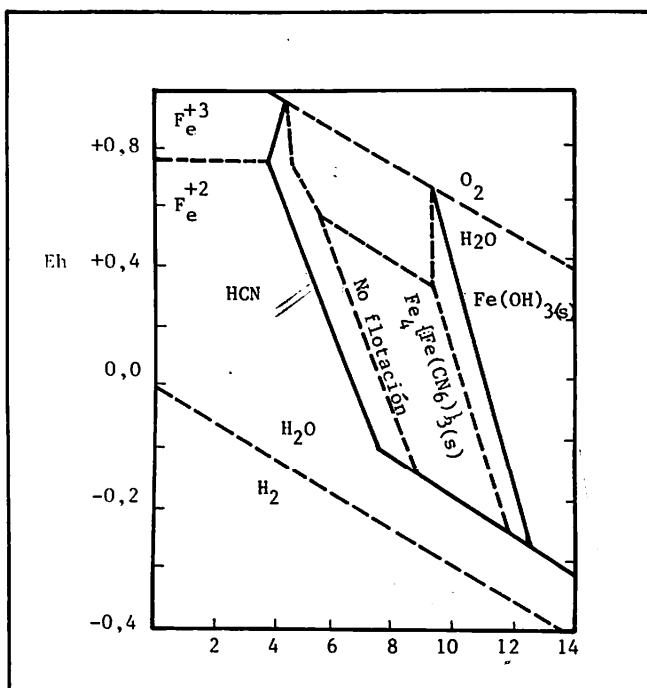


Figura 6. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-HCN-H₂O⁵

presente, entonces las probabilidades de que se dé su depresión son también muy altas, ya sea porque también se da su oxidación o por causa del cianuro en exceso. Se vuelve a confirmar así lo que ya se postuló en la discusión del efecto pH-cianuro: a pH de trabajo básicos altos, en la flotación selectiva pirita-calcopirita, el uso del cianuro además de innecesario puede resultar contraproducente.

EFFECTO COMBINADO OXIDACION SUPERFICIAL + ION CALCIO

Ya se ha mostrado, por un lado, cómo el regular el pH con cal resulta en un mayor efecto depresor de la pirita y, por el otro, que la oxidación superficial es también un mecanismo depresor. Es de esperarse pues que una combinación de los dos se traduzca en un efecto depresor muy significativo.

Cea y Castro¹ estudiaron el efecto depresor del ión calcio sobre la flotación de pirita, y encontraron que tanto la adsorción como la depresión estaban estrechamente asociadas al nivel de oxidación superficial. Se ha establecido ya que en soluciones acuosas básicas de alto potencial de oxidación, la pirita se cubre superficialmente en una película de Fe(OH)₃ que no muestra propiedades catalíticas a la reacción de formación de dixantógeno. El ión calcio se fijará sobre esta capa oxidada, depositándose al interior de los poros en la forma de Ca(OH)₂, disminuyendo la porosidad de la película y contribuyendo así a un bloqueo mayor de la reacción catalítica de formación de dixantógeno. Así pues la capa superficial que recubre la pirita sería una película mixta de hidróxidos de hierro y calcio.

A la luz de las teorías expuestas no es pues extraño que los estudios efectuados en el CENTRO DEL COBRE^{3, 4} procurando determinar la importancia de las variables en la flotación selectiva pirita-calcopirita, mostraran un muy bajo efecto de la cantidad de depresante (cianuro) sobre la recuperación de cobre. En el rango de pH estudiado (8-12) la depresión se debe más a los efectos de oxidación superficial (pH + aireación) y a la oxidación natural misma del mineral que al efecto del cianuro.

A la luz de las teorías desarrolladas se da también claridad a los resultados consignados en las Tablas 1 a 4. La Tabla 1 indica que para una cantidad fija de cianuro, las recuperaciones no se afectan significativamente en el rango de pH entre 10 y 11; en ningún caso es superior a 90%, quizás el cianuro contribuyó a la depresión de calcopirita. En la Tabla 2 se ve cómo a un pH básico (10) el uso del cianuro resultó contraproducente (recuperaciones muy bajas y colas ricas en cobre); puesto que una recuperación tan baja se obtiene tanto a niveles bajos como altos de cianuro, se demuestra la inutilidad de su uso. En un principio se pensó que el nivel 15 g/ton significaba un máximo permisible (y por eso se fijó para los demás ensayos cuyos resultados se consignan en esas tablas), sin embargo las experiencias posteriores demostraron su no reproducibilidad. Las Tablas 3 y 4 tienen explicaciones similares a la 1.

REFERENCIAS

1. CEA Z., CASTRO, S. Efecto Depresor del Ión Calcio Sobre la Flotación de Pirita. Avances en Flotación, Vol. 1. Universidad de Concepción, Chile. pp 97-106. 1975.
2. ALVAREZ J., CASTRO S. Estudio de las Propiedades Superficiales de Minerales Sulfurados en Medio Acuoso. Avances en Flotación, Vol 3. Universidad de Concepción, Chile. pp. 33-46. 1977.
3. MARAN J., LOPESIERRA R. Pruebas Dosificadas de Flotación de un Mineral de Cobre. Tesis Univ. Nal de Col., Fac. Nal. de Minas, Medellín. pp. 114-118. 1979.
4. RINCON J., SALINAS A. Ensayos no publicados. Centro de Cobre, Fac. Nal. de Minas Medellín. 1980.
5. BALL B., RICKARD, R. The Chemistry of Pyrite Flotation and Depression. Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, Volume 1. M. C. Fuerstenau Editor. pp. 458-484. 1976.
6. CADWELL E. El uso del Cianuro en la Metalurgia del Cobre. Investigaciones Mineras y Metalúrgicas CIMM, Chile. pp 115-117. 1976.
7. GAUDIN A. M. Principles of Mineral Dressing Mc Graw Hill Book Company. p. 390. 1939.
8. MERINO J., CASTRO S. Interacciones Moleculares en el Sistema Calcosina-Dixantógeno (Mecanismos de Depresión de Sulfuros Parcialmente Oxidados). Avances en Flotación Vol. 1. Universidad de Concepción, Chile. pp. 24-35. 1975.



VIVIENDA

para todos.



Urbanal
LA SOLUCIÓN