

Flotabilidad natural de la calcopirita bajo diferentes condiciones de óxido-reducción

Por

Javier González Ocampo *

Antonio Eduardo Clark Peres**

RESUMEN

En el presente trabajo se realizaron pruebas de microflotación, en tubo modificado de Hallimond, y medidas de potencial de reposo, con electrodo de platino, para estudiar la flotabilidad, sin la presencia de colector, de muestras de calcopirita natural. Se determinó que la flotabilidad natural depende fuertemente del pH de la suspensión, alcanzándose un máximo en el rango de pH 6 a 8 y cayendo bruscamente en el rango alcalino. A un valor del pH de 11 la flotabilidad es prácticamente nula. La elevada flotabilidad natural, a pH 8, no es suprimida por la adición de agentes reductores, ni por cantidades moderadas de agentes oxidantes. Grandes cantidades de oxidantes deprimen la flotación, siendo tal efecto irreversible.

INTRODUCCION

Entre los muchos minerales presentes en la naturaleza, pocos pueden ser colectados por burbujas gaseosas, en el proceso de flotación, sin el auxilio de surfactantes conocidos como colectores. Esta propiedad, conocida como flotabilidad natural, es bien comprendida en el caso de algunos minerales importantes como molibdenita, grafito y talco. A pesar de presentar características mineralógicas completamente distintas, los tres poseen una propiedad común peculiar, a lo largo de planos que exponen solamente ligaciones saturadas, apolares, sin avidez por el agua, compuesto altamente polar.

La flotabilidad natural de algunos sulfuros, diferentes a la molibdenita, tales como calcopirita, pirita y esfalerita activada por cobre, ha sido reportada por diversos investigadores. La importancia industrial de la calcopirita, como uno de los principales portadores de cobre, justifica este estudio sobre su flotabilidad natural bajo diferentes condiciones de óxido-reducción.

REVISION DE LA LITERATURA

Finkelstein y colaboradores (1) argumentan que la superficie de minerales sulfurados debe ser menos hidrofílica que aquella de óxidos y silicatos, debido a la incapacidad de los sulfuros para formar enlace de hidrógeno, principales responsables por el alto grado de hidrofilicidad de

los óxidos y silicatos. La flotabilidad natural de los sulfuros depende fuertemente de la presencia de impurezas superficiales. Estos autores concluyen además que el azufre elemental no parece ejercer papel importante en la flotabilidad de sulfuros.

Lepetic (2) estudió, a escala de banco, la flotabilidad natural de muestras de calcopirita, después de molienda autógena en seco. Una comparación con el método convencional de flotación, reveló las siguientes ventajas en favor de la flotación sin colector:

Mayor tenor de cobre en el concentrado y mejor recuperación;

Reducción en el costo de reactivos de 25% en relación al del método convencional;

Eliminación de reactivos como el cianuro de sodio con reducción del impacto ambiental de la operación;

Viabilidad del proceso en condiciones de alta densidad de pulpa, con disminución del número de celdas de flotación;

El proceso no requiere acondicionamiento o ajuste del pH, lo que facilita su control.

Fuerstenau y Sabacky (3), utilizando un montaje de tubo de Hallimond modificado, con control de atmósfera con menos de 10^{-6} M de oxígeno y agua con menos de 5 ppb de oxígeno, consiguieron excelente flotabilidad natural para diversos sulfuros.

Los ensayos fueron realizados a pH 6,8 sin adición de colector o espumante, con muestras de 4 procedencias diferentes. Para galena y esfalerita activada con iones de cobre el porcentaje flotado alcanzó 100% para todas las muestras. Para los demás minerales fueron obtenidos los siguientes porcentajes de flotado:

Calcopirita:	100,	100,	97,	93
Calcosita:	100,	88,	86,	83
Pirita:	92,	85,	83,	82
Esfalerita:	56,	47,	46	41

La flotabilidad natural de la esfalerita activada con iones de cobre fue estudiada, entre otros, por Finkelstein y Stewart (4) utilizando muestras naturales, y Baldwin y colaboradores (5) empleando muestras sintéticas. Los primeros concluyeron que la extensión de la oxidación superficial es el principal factor del proceso, siendo la flotación suprimida por agentes oxidantes fuertes tales como $KMnO_4$ y $K_2Cr_2O_7$. Según estos autores el azufre elemental no es

* Ingeniero Químico, M. S. C. Instructor Asociado. Universidad Nacional de Colombia, Facultad Nacional de Minas, Medellín, Colombia. Investigador, Centro de Investigación del Cobre Facultad Nal. de Minas.

** Eng. Metalurgista, M. S. C. Ph. D. Profesor Adjunto. Departamento de Engenharia de Minas, EE UFMG. Belo Horizonte, Brasil.

una especie responsable por la hidrofobicidad. Se notó una drástica reducción en la flotabilidad con el burbujeo de aire, en vez de nitrógeno, durante la activación. Tal efecto no fue detectado por Baldwin y colaboradores (5), en sus pruebas con muestras sintéticas, siendo la diferencia en el comportamiento atribuida a la presencia de impurezas, tales como hierro, en la muestra natural.

El efecto de las condiciones de óxido-reducción en la flotabilidad natural de calcopirita fue estudiado, a escala de banco por Heyes y Trahar (6), y en tubo modificado de Hallimond, por Gardner y Woods (7). Los primeros controlaron químicamente el potencial de la interfase mineral solución, al paso que los últimos lo hicieron potenciosistáticamente. En ambos casos se concluye que el mineral exhibe elevada flotabilidad natural a potenciales de oxidación, siendo la misma casi totalmente suprimida a potenciales de reducción. Gardner y Woods sugieren que, por ser una especie hidrofóbica, y producto de las reacciones de oxidación, el azufre elemental es el responsable por la flotabilidad natural.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y EQUIPOS

En el presente trabajo se realizaron, básicamente, pruebas de micro-flotación y medidas de potencial de reposo con electrodo de platino.

EQUIPOS

Las medidas de potencial de reposo fueron realizadas en una celda cilíndrica de vidrio, en la cual fueron introducidos 1 electrodo de platino ennegrecido, un electrodo de calomel y un electrodo combinado. El electrodo de platino y el calomel (empleado como electrodo de referencia) fueron conectados a un pH - metro operando en la escala de ± 1400 mV; el electrodo combinado fue conectado a un pH - metro, operando en el modo pH. El electrodo de platino fue reactivado con papel de lija e introducido en una solución Zobell, con el fin de chequear su adecuado funcionamiento, inmediatamente antes de cada medición. El potencial reportado para la citada solución es de 430 mV (8), habiendo sido obtenido en este trabajo el valor de 424 mV. El volumen de solución en la celda fué de 130 ml, el mismo del tubo de Hallimond.

Los ensayos de micro-flotación fueron realizados en el tubo modificado de Hallimond presentado por Fuerstenau y colaboradores (9). El tubo es ilustrado en la figura 1. Se destaca en el una placa de vidrio poroso para la dispersión del gas, un agitador magnético y una junta de vidrio esmerilado que simplifica el manejo. La instalación completa se ilustra en la figura 2.

MATERIALES

La muestra de calcopirita provenía de Jaguarari, Bahía, Brasil, presentando como principales impurezas silicatos y magnetita. La preparación se inició con la trituración en mortero de hierro hasta obtener una fracción en el rango granulométrico entre $-14 + 35$ mallas Tyler, de la cual se retiró el material magnético con imán de mano. La fracción no magnética fue entonces molida a un tamaño $-65 + 150$

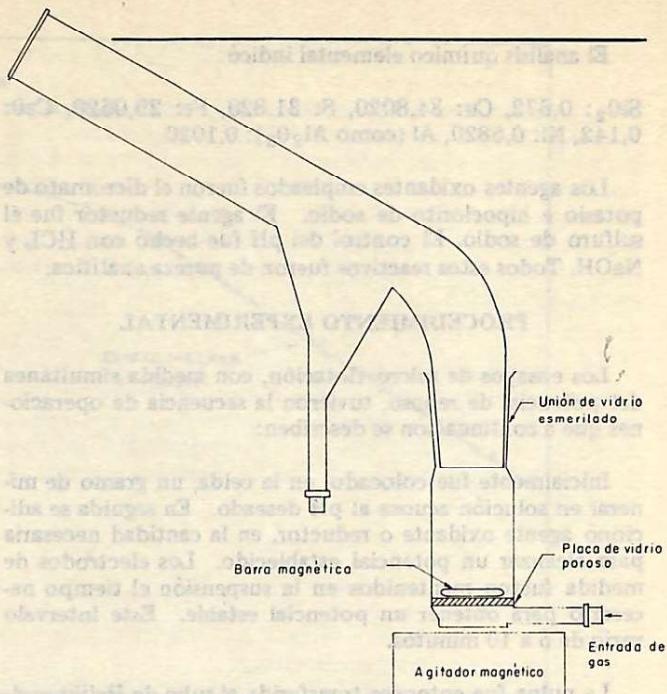


FIGURA 1 Tubo modificado de Hallimond

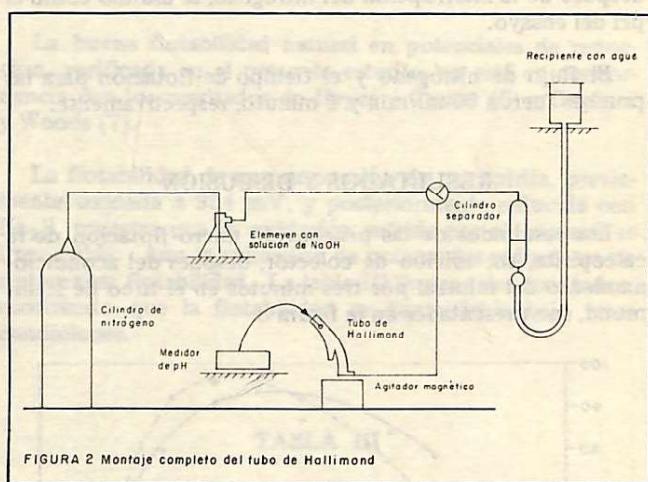


FIGURA 2 Montaje completo del tubo de Hallimond

mallas Tyler.* Este material fue nuevamente purificado con la ayuda del tubo de Davis y un imán de mano. Finalmente la muestra fue lavada sucesivamente con agua destilada, acetona y agua destilada.

En el análisis por difracción de rayos X, la única fase de detectada fue calcopirita. La espectrometría cualitativa reveló:

- Elementos mayores: Cu, S, Fe
- Elementos menores: Ca, Ni, Si
- Elementos en trazas: Al

* Este rango granulométrico fue escogido para evitar arrastre mecánico en el tubo de Hallimond.

El análisis químico elemental indicó:

SiO_2 : 0,672, Cu: 34,8020, S: 31,820, Fe: 29,0620, CaO: 0,142, Ni: 0,5820, Al (como Al_2O_3): 0,1020.

Los agentes oxidantes empleados fueron el dicromato de potasio e hipoclorito de sodio. El agente reductor fue el sulfuro de sodio. El control del pH fue hecho con HCl y NaOH. Todos estos reactivos fueron de pureza analítica.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos de micro-flotación, con medida simultánea del potencial de reposo, tuvieron la secuencia de operaciones que a continuación se describen:

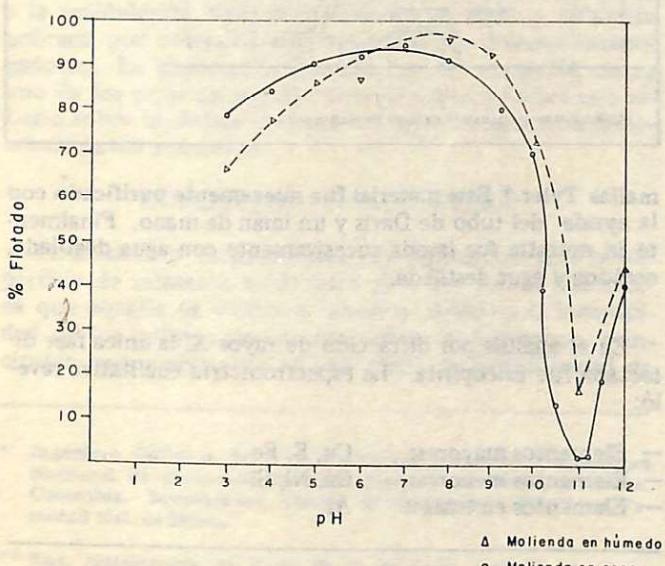
Inicialmente fue colocado, en la celda, un gramo de mineral en solución acuosa al pH deseado. En seguida se adicionó agente oxidante o reductor, en la cantidad necesaria para alcanzar un potencial establecido. Los electrodos de medida fueron mantenidos en la suspensión el tiempo necesario para obtener un potencial estable. Este intervalo varió de 5 a 10 minutos.

La pulpa fue entonces transferida al tubo de Hallimond, donde fue mantenida bajo agitación, e iniciada la inyección de nitrógeno. Al interrumpir el flujo se midió el pH y se recogieron el material flotado y el no flotado. Despues de filtrar y secar, estas fracciones fueron pesadas y se calculó el porcentaje flotado. El pH final medido inmediatamente después de la interrupción del nitrógeno, se asumió como el pH del ensayo.

El flujo de nitrógeno y el tiempo de flotación para las pruebas fueron 50 ml/min y 1 minuto, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las pruebas de micro-flotación de la calcopirita, sin adición de colector, después del acondicionamiento del mineral por tres minutos en el tubo de Hallimond, son presentados en la figura 3.



Estos resultados muestran claramente que la flotabilidad natural de la calcopirita depende del pH de la pulpa, siendo máxima en el rango de pH 6 a 8, y disminuyendo con el aumento del pH en la región alcalina, hasta obtenerse flotabilidad prácticamente nula a pH 11.

Medidas del potencial de reposo de suspensiones acuosas de calcopirita (Fig. 4) muestran que la disolución del mineral es diferente para el rango ácido, neutro y alcalino de pH. También se puede observar que el rango del pH en el cual la flotabilidad natural es máxima, corresponde a aquel donde se presenta un cambio en la relación lineal potencial pH. En el rango de pH 3 a 6, la relación entre el potencial y el pH es representada por la ecuación:

$$Eh = 783,6 - 39,9 \text{ pH} \quad (1)$$

En el rango de pH entre 8 y 12 los resultados se ajustan a la ecuación:

$$Eh = 972,1 - 62,4 \text{ pH} \quad (2)$$

Peres (10) reporta, para suspensiones de calcopirita de Shivateki, Japón, expresiones que se aproximan a las ecuaciones (1) y (2).

Una posible explicación para los resultados obtenidos es la siguiente:

Durante el proceso de preparación del mineral, este debe haberse oxidado con la formación, en la superficie, de alguna especie hidrofóbica que sería estable en las regiones de pH ácido y neutro, pero no en la región alcalina.

La curva en trazos discontinuos de la figura 3 fue obtenida con muestras preparadas mediante molienda y tamizado, ambas en agua destilada, siendo utilizadas inmediatamente después de su preparación. Los resultados de los ensayos realizados indican que el comportamiento de esas muestras es similar a aquel de las muestras preparadas por molienda en seco.

Puede concluirse, por lo tanto, que el tipo de molienda empleado en la preparación de la muestra, y el proceso de secado, no son los responsables directos por la hidrofobicidad del mineral. La oxidación es del mismo tipo, independientemente de la molienda empleada. Tal resultado es importante, pues la molienda en seco, necesaria para la flotación sin colector sugerida por Lepetic (2), presenta evidentes problemas industriales.

En el presente trabajo los potenciales de oxidación y reducción son definidos en referencia al potencial al cual la suspensión alcanzó el equilibrio, o llamado potencial de reposo. Así potenciales más anódicos que el potencial de reposo de la suspensión serán denominados de oxidación, y potenciales más catódicos serán denominados de reducción. Todas las medidas de potencial de reposo fueron hechas con relación al electrodo de calomel. Los valores obtenidos fueron entonces convertidos a la escala normal de hidrógeno, suponiéndose que el electrodo de calomel es 244 mV más anódico que el de hidrógeno.

La flotabilidad natural presentada por la calcopirita a pH 8 no se vió afectada por los agentes reductores; lo es solamente a potenciales extremadamente elevados, ya en

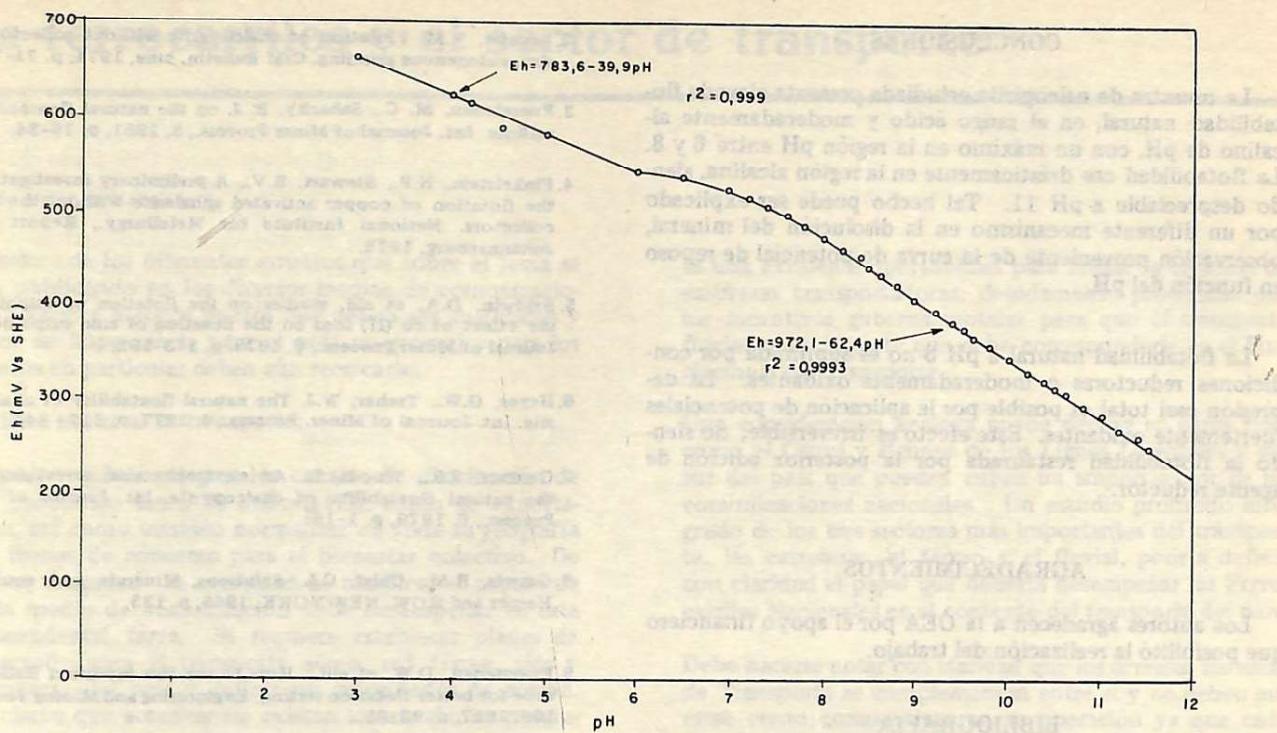


FIGURA 4 Potencial de reposo de suspensiones de calcopirita a diferentes valores de pH

el rango de la disolución electroquímica del mineral. Las tablas I y II muestran la correlación entre el porcentaje flotado (flotación sin colector) y el potencial de la pulpa, para condiciones oxidantes y reductoras, respectivamente.

TABLA I

Oxidación de calcopirita con dicromato de potasio combinado con hipoclorito de sodio a pH 8. Flotación sin colector.

Eh pulpa	Flotado (%)
954	11,0
784	51,0
634	92,0

TABLA II

Reducción de calcopirita con sulfuro de sodio a pH 8. Flotación sin colector.

Eh	Flotado (%)
364	95,0
304	98,0
194	98,0
144	98,0

La buena flotabilidad natural en potenciales de reducción, verificada en el presente estudio, no está en concordancia con los resultados de Heyes y Trahar (6) y Gardner y Woods (7).

La flotabilidad de una suspensión de calcopirita, previamente oxidada a 954 mV, y posteriormente reducida con Na₂S, muestra que la oxidación sufrida por el mineral es irreversible. Aún la aplicación de potenciales reductores no restaura su flotabilidad. La tabla III ilustra tales resultados, mostrando que la flotabilidad es despreciable bajo estas condiciones.

TABLA III

Oxidación a 954 mV con dicromato de potasio combinado con hipoclorito de sodio y posterior reducción con sulfuro de sodio a pH 8. Flotación sin colector.

Eh pulpa	% Flotado
504	1,5
414	4,9
354	2,6
234	3,3
54	2,4

CONCLUSIONES

La muestra de calcopirita estudiada presenta elevada flotabilidad natural, en el rango ácido y moderadamente alcalino de pH, con un máximo en la región pH entre 6 y 8. La flotabilidad cae drásticamente en la región alcalina, siendo despreciable a pH 11. Tal hecho puede ser explicado por un diferente mecanismo en la disolución del mineral, observación proveniente de la curva de potencial de reposo en función del pH.

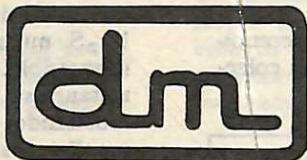
La flotabilidad natural a pH 8 no es suprimida por condiciones reductoras o moderadamente oxidantes. La depresión casi total es posible por la aplicación de potenciales fuertemente oxidantes. Este efecto es irreversible, no siendo la flotabilidad restaurada por la posterior adición de agente reductor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la OEA por el apoyo financiero que posibilitó la realización del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Finkelstein, N.P., et alii. Natural and induced hydrophobicity in sulfide mineral systems. AICHE Symp, Ser. Vol. 71, No. 150, 1975, p. 165 - 175.
2. Lepetic, V.M. Flotation of chalcopyrite without collector after dry, autogenous grinding. CIM Bulletin, june, 1974, p. 71-77.
3. Fuerstenau, M. C., Sabacky, B. J. on the natural floatability of sulfides. Int. Journal of Miner Process., 8, 1981, p. 79-84.
4. Finkelstein, N.P., Stewart, B.V., A preliminary investigation of the flotation of copper activated sphalerite Without the use of collectors. National Institute for Metallurgy., Report 1587, Johannesburg, 1973.
5. Baldwin, D.A. et alii, studies on the flotation of sulphides I. the effect of cu (II) ions on the flotation of zinc sulphide. Int. Journal of Miner Process., 6, 1979, p. 173-192.
6. Heyes, G.W., Trahar, W.J. The natural floatability of chalcopyrite. Int. Journal of Miner. Process., 4, 1977, p. 317 - 344.
7. Gardner, J.R., Woods, R. An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite. Int. Journal of Miner Process., 6, 1979, p. 1-16.
8. Garrels, R.M., Chist, C.L. Solutions, Minerals, and equilibria. Harper and ROW. NEW YORK, 1965, p. 135.
9. Fuerstenau, D.W. et alii. How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. Engineering and Mining Journal., 158, 1957, p. 93-95.
10. Peres, A.E.C. The interaction between Xanthate and sulphur dioxide in the flotation of nickel-copper sulphide ores. The University of British Columbia Tesis de doctorado, 1979, p. 68.



DE AÑAT

DEPOSITOS MIRANDA

"32 años contribuyendo al progreso de Medellín"

NOS ESPECIALIZAMOS EN LA DISTRIBUCION DE
MATERIALES PARA LA CONSTRUCCION

Dirección: Carrera 52 N° 59-49

Teléfonos Nos. 455883 — 424377