



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Optimización del diseño en planta de la recuperación de óxidos de cobre por medio de flotación espumante.

Carlos Miguel Morelly Osorio

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de minas - Departamento de materiales y minerales.
Medellín, Colombia
2022

Optimización del diseño en planta de la recuperación de óxidos de cobre por medio de flotación espumante.

Carlos Miguel Morelly Osorio

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Recursos Minerales.

Director (a):
PhD. Moisés Oswaldo Bustamante Rúa.

Línea de Investigación:
Beneficio mineral
Grupo de Investigación:
Instituto de minerales CIMEX.



Universidad Nacional de Colombia.
Facultad de minas, Departamento de materiales y minerales.
Medellín, Colombia
2022

A un ejemplo de vida, Yaneth Ortiz, tu recuerdo siempre será motivo de aliento y esperanza.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Nombre: Carlos Miguel Morelly Osorio.

Fecha: 01/08/2022

Agradecimientos

Quiero agradecerle principalmente a Dios, quien me ha permitido lograr este importante paso en mi vida profesional y académica. A mi padre, Alex Rafael, todo este logro es para ti porque me has formado con ese sentido esencial de compromiso y responsabilidad en todo lo que me propongo en la vida. A mi abuela, María Valentina Ortiz, por todos tus años de sacrificio y entrega en pro de mi formación académica. A mis hermanos y toda mi familia, por ser ese pilar que me ha ayudado a pasar los difíciles caminos que me han traído hoy hasta aquí. A mis compañeros de batalla académica, Napoleón Ruiz, Cristian Daza, Juan Pablo Cedillo, Gabriela Contreras y Yesica Botero, por su incondicional apoyo y comprensión constante. A María José por ser parte del proceso y nunca desfallecer.

Especialmente agradezco al profesor Oswaldo Bustamante Rúa por ser el hombro que me permitió ver más allá y al instituto de minerales CIMEX, por su incondicionalidad y espíritu de enseñanza que me ayudo a desarrollar y fortalecer mis conocimientos en el área del beneficio mineral y metalurgia extractiva.

Resumen

En una planta de beneficio, se efectúan todos los procesos que requiere un mineral para su extracción. Partiendo de la etapa primaria de trituración y molienda hasta la etapa final de concentración. Uno de los aspectos más relevantes en el proceso de beneficio, es el método de concentración que sea seleccionado para extraer un mineral, ya que, esto permite que el proceso logre resultados óptimos y la recuperación del mineral sea la deseada en términos de extracción.

En este caso específico, el método en planta para la concentración de minerales oxidados de cobre es la flotación espumante. En el diseño inicial que se aplicó en planta, no se tenían en cuenta ciertos criterios técnicos de gran relevancia para el proceso de recuperación, lo que originaba que la flotación no tuviera los resultados esperados y, por ende, el mineral enriquecido se iba a las colas.

Esta optimización permitió aumentar los índices metalúrgicos de planta. En recuperación, paso de 4,9 a 67%, la razón de concentración paso de 2,79 a 6,4 y por último la razón de enriquecimiento paso de 0,4 a 5,4. Esto evidencia que el nuevo circuito de flotación establecido en planta, permitió la mejoría en todos los procesos de recuperación y concentración en óxidos de cobre, partiendo de modificaciones en diferentes variables en la etapa de molienda, aireación y, por último, cambios en los reactivos y dosificaciones para la etapa de flotación espumante.

Palabras clave: Flotación, Óxidos de cobre, Geometalúrgico, Índices metalúrgicos, Sulfidización.

Abstract

OPTIMIZATION OF PLANT DESIGN FOR COPPER OXIDE RECOVERY BY FROTH FLOTATION

In a beneficiation plant, all the processes that an ore requires for its extraction are carried out. Starting from the primary stage of crushing and grinding to the final stage of concentration, by the most appropriate method depending on the geometallurgical characteristics of the ore treated. One of the most relevant aspects in the beneficiation process is the concentration method selected at the moment of extracting an ore, since this allows the metallurgical indexes to comply with the desired percentages, thus achieving an optimum process.

In this specific case, the in-plant method for the concentration of oxidized copper ores is froth flotation. In the initial design that was applied in the plant, certain technical criteria of great relevance for the recovery process were not taken into account, which caused the flotation to not have the expected results and therefore, the enriched ore went to the tailings.

This optimization allowed to increase the plant metallurgical indexes. In recovery, it went from 4.9% to 67%, the concentration ratio went from 2.79 to 6.4 and finally the enrichment ratio went from 0.4 to 5.4. This shows that the new flotation circuit established in the plant, allowed the improvement in all the recovery and concentration processes in copper oxides, starting from modifications in different variables in the grinding stage, aeration and, finally, changes in the reagents and dosages for the froth flotation stage.

Keywords: Flotation, Copper oxides, Geometallurgical, Metallurgical indexes, Sulfidization.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XIII
Lista de imágenes	XIV
Lista de tablas	XV
Lista de Símbolos y Abreviaturas	17
Introducción	18
1. Estado del arte	20
1.1 Mena de cobre	20
1.2 Flotación Espumante.....	22
1.2.1 Variables del proceso de flotación	26
1.2.2 pH.....	26
1.2.3 Tipo y dosificación de reactivos	28
1.3 Índices metalúrgicos.....	30
1.4 Flotación de óxidos de cobre.....	32
1.4.1 Proceso de sulfidización en óxidos de cobre	34
2. Materiales y métodos	38
2.1 Caracterización Geometalúrgica	38
2.1.1 Muestra mineral.....	38
2.1.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX)	39
2.1.3 Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y cobre total por absorción atómica 40	
2.1.4 Ensayo de liberación	41
2.1.5 Ensayo de Bond	41
2.1.6 Potencial Z de la malaquita.....	42
2.1.7 Ángulo de contacto	43
2.2 Análisis de las variables que influyen en el proceso de flotación en planta	44
2.2.1 Aireación.....	44
2.2.2 Tamaño de partícula.....	45
2.2.3 Reactivos de flotación.....	48
2.3 Pruebas de flotación y cálculo de índices metalúrgicos iniciales	51
2.3.1 Índices metalúrgicos iniciales en planta	57
3. Resultados y discusión	59
3.1 Análisis de DRX	59
3.2 Análisis de FRX y cobre total por absorción atómica.....	60
3.3 Ensayo de liberación	61
3.4 Ángulo de contacto.....	63
3.4.1 Efecto del sulfuro de sodio sobre la hidrofobicidad de la malaquita	64
3.5 Potencial Z	65

3.6	Implementación del nuevo circuito de flotación y cálculo de índices metalúrgicos	66
3.6.1	Optimización de los índices metalúrgicos iniciales de planta	69
4.	Conclusiones y recomendaciones	71
4.1	Conclusiones	71
4.2	Recomendaciones	73
A.	Anexo 1: Trabajo en planta	74
B.	Anexo 2: Control de variables de proceso	79
C.	Anexo 3: Caracterización del mineral.....	81
	Bibliografía	86

Lista de figuras

Figura 1. Esquema de la interface aire-agua-sólido, mostrando el ángulo de contacto..	18
Figura 2. Mineralizaciones de cobre.	21
Figura 3. Proceso de flotación en una celda con agitación mecánica.	23
Figura 4. Efecto del pH en la recuperación de malaquita.	27
Figura 5. Modelo doble capa eléctrica.	28
Figura 6. Tipos de colectores.	29
Figura 7. Proceso de sulfidización de malaquita. A. Superficie inicial B. Reemplazo iónico entre oxígeno y azufre.	35
Figura 8. Efecto de los diferentes sulfidizantes en la recuperación de cobre.	36
Figura 9. Efecto de los colectores en relación ley-recuperación de Cu.	37
Figura 10. Angulo de contacto.	43
Figura 11. DTP del producto inicial del molino.	48
Figura 12. DTP producto final del molino.	53
Figura 13. Difractograma obtenido en el análisis de la muestra por DRX.	59
Figura 14. Espectrograma obtenido luego de realizar el FRX mineral de cabeza.	61
Figura 15. Efecto del Na ₂ S sobre el carácter hidrófobo en la superficie de la malaquita.	65
Figura 16. Potencial Z de la malaquita.	66

Lista de imágenes

Imagen 1. Mineral Mixto de cobre presentes en la muestra. A. Cuprita B. Malaquita y Azurita.	39
Imagen 2. Instalación de aireación asistida.	45
Imagen 3. Espuma mineralizada inicial.....	50
Imagen 4. Bolas en el molino.	52
Imagen 5. Secuencia de ángulo de contacto en superficie de malaquita.	63
Imagen 6. Espuma producto del nuevo circuito de flotación.	69

Lista de tablas

Tabla 1. Minerales de cobre.....	22
Tabla 2. Reactivos para flotación de óxidos de cobre.	30
Tabla 3. Minerales de oxidados de cobre.....	33
Tabla 4. Equipos usados en la caracterización geometalúrgica.	38
Tabla 5. Parámetros del molino.	46
Tabla 6. Distribución inicial de bolas en el molino.	47
Tabla 7. Dosificación inicial de reactivos en planta.	49
Tabla 8. Contenido de cobre en los concentrados iniciales en planta.	51
Tabla 9. Distribución de bolas final en el molino.....	51
Tabla 10. Parámetros de celda, prueba 1.	54
Tabla 11. Dosificación de reactivos prueba 1.....	54
Tabla 12. Contenido de cobre del concentrado prueba 1.....	54
Tabla 13. Parámetros de celda, prueba 2.	55
Tabla 14. Dosificación de reactivos prueba 2.....	55
Tabla 15. Contenido de cobre del concentrado prueba 2.....	55
Tabla 16. Parámetros de la celda, prueba 3.....	56
Tabla 17. Dosificación reactivos prueba 3.....	56
Tabla 18. Contenido de cobre del concentrado prueba 3.....	56
Tabla 19. Resultados FRX mineral de cabeza.	60
Tabla 20. Cobre total en la muestra.	61
Tabla 21. Resultado análisis de liberación del mineral.	62
Tabla 22. Dosificación teórica reactivos flotación de óxidos de cobre.	67
Tabla 23. Puntos de dosificación de reactivos en planta.	68
Tabla 24. Contenido de cobre del concentrado final.	68

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Subíndices

Subíndice	Término
Cu	Cobre
g	Gramo
Kg	Kilogramo
m ³	Metro cúbico
L	Litros
T	Tonelada
Hr	Hora
S	Azufre
O	Oxígeno

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>FRX</i>	Fluorescencia de rayos X
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>Z6</i>	Xantato amílico de potasio
<i>Na₂S</i>	Sulfuro de sodio

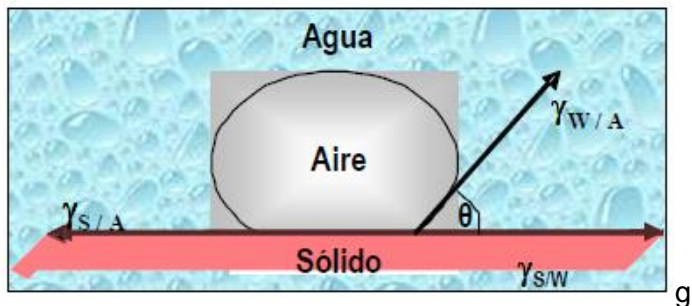
Introducción

Las operaciones en plantas metalúrgicas para la extracción de metales, han sido un desafío en la minería contemporánea que ha permitido el desarrollo de metodologías novedosas con el fin de obtener el mejor resultado posible en cuanto al procesamiento de minerales.

Debido a la complejidad que representa la puesta en marcha de las mismas, para la extracción de cobre particularmente, en el país solo se cuenta con los datos de la minera El Roble, la cual realiza su proceso de concentración por medio de flotación espumante para menas de cobre en su configuración de sulfuros metálicos, lo que implica que la flotación está orientada principalmente a la hidrofobización y separación en espumas de calcopirita (CuFeS_2), a partir de la roca encajante formada por un “complejo depósito de alto tenor de cobre y oro, asociadas a rocas volcánicas y sedimentarias cretácicas de la cordillera occidental” colombiana en su flanco occidental (Ortiz, 1986).

Por otro lado, la flotación es un proceso de concentración de minerales, que tiene como objetivo la recuperación y enriquecimiento de menas metálicas y no metálicas (Servicio Geológico Colombiano, 2018). Este proceso fisicoquímico que involucra las fases líquido/sólido, líquido/gas, y sólido/gas (ver figura 1) además de un complejo sistema de reactivos, parámetros de mineral y parámetros de equipos a usar (Bustamante Rúa et al., 2008).

Figura 1. Esquema de la interface aire-agua-sólido, mostrando el ángulo de contacto.



Fuente: (Bustamante Rúa et al., 2008; Wills & Finch, 2016).

La flotación muchas veces requiere cierta inducción por reactivos, aunque inicialmente era una operación recomendada solo para minerales sulfurados; hoy por hoy, y desde hace mucho tiempo, es posible flotar minerales oxidados debido a la aplicación y uso de reactivos que dan características superficiales que admiten la interacción con los colectores a los elementos de interés en la mena. (Servicio Geológico Colombiano, 2018).

Los sulfuros de cobre son especies fácilmente flotables, gran parte de la producción de cobre en el mundo se genera a partir del proceso de concentración de éstos. Los minerales de óxidos de cobre por lo regular no responden a los métodos tradicionales de concentración, su recuperación por el método de flotación requiere de un tratamiento especial, al igual que las especies alteradas o intemperizadas (Garduño, 2015).

En general, los métodos de flotación para óxidos los podemos dividir en dos: flotación directa con colectores de cadena larga de carbón y la otra flotar con colectores tipo tícolectores como Xantato previa sulfidización. Para ello es necesario analizar también los factores físico-químicos y termodinámicos del proceso con aplicación práctica a un mineral complejo que contiene cupritas, malaquitas, tenoritas, minerales durante su fractura; como resultado de la adsorción de moléculas de agua en la superficie se forman grupos hidroxilo, siendo la superficie mucho más hidrofílica comparada con la superficie de los sulfuros. (Vilca Cazuela, 2019).

Cabe resaltar que, en la selección de reactivos para la flotación, se debe contar con una caracterización geometalúrgica del mineral que permita conocer la composición intrínseca del mismo. Esta caracterización es uno de los factores más importantes a la hora de realizar los diseños procesamiento el mineral en planta. Según un reporte hecho por la Société Générale de Surveillance (SGA, 2007), la caracterización geometalúrgica permite obtener diferentes datos de un mineral, con el fin de disminuir la incertidumbre que se tiene al momento de hallar un yacimiento. También permite cuantificar la variabilidad, en términos de los parámetros evaluados, de un depósito mineral, consiguiendo que se definan los siguientes aspectos:

- Diseño de la planta procesamiento etapa por etapa.
- Optimización del rendimiento en los procesos de obtención mineral.
- Minería eficiente en toda la vida de la mina.
- Pronóstico de los parámetros de producción tales como capacidad de procesamiento de la planta, ley, recuperación, P_{80} y ley del concentrado trimestral o anualmente, con un intervalo de confianza estadístico.

Estas son las razones principales de realizar los estudios preoperacionales para las plantas, ya que, una vez entren en operación, ya sea continua, semi continua o en lote, se hace muy complejo aplicar estas consideraciones. Para este trabajo de investigación, una de las variables con mayor impacto en la optimización del proceso de flotación, fue la implementación del sulfuro de sodio, ya que, permitió la hidrofobización de la malaquita, ocasionando que la selectividad del proceso aumentara y, a su vez, la concentración del mineral tuviera mejores resultados.

1. Estado del arte

1.1 Mena de cobre

El cobre (Cu), es un elemento químico metálico y de número atómico 29, que compone junto con el oro, la plata y el roentgenio a la denominada familia del cobre de la Tabla periódica de los elementos químicos (Ondarse, 2021). Suele presentarse de manera nativa en la naturaleza. Tiene un color rojo bastante brillante, con alto grado de dureza, elasticidad y ductilidad.

El promedio de cobre en la corteza terrestre es de 50 g/t, notablemente por encima del oro y la plata, 0,005 g/t y 0,07 g/t respectivamente. (Molerio Leon, 2002; Osorio Botero, 2019).

Según (Codelco, 2018) se pueden clasificar los minerales de cobre de la siguiente manera:

- Cobre nativo: Es el cobre que se presenta de manera pura en la naturaleza sin asociarse con ninguna partícula de otros minerales.
- Óxidos de cobre: Se originan en la descomposición y oxidación de los minerales sulfurados. Pero esto, no significa que no sean valiosos o útiles; de hecho, fueron los primeros tipos de cobres en ser explotados por los seres humanos. En las minas chilenas el cobre oxidado se encuentran la malaquita, azurita, crisocola, cuprita y brochantita.
- Sulfuros de cobre: Suelen ser mezclas de sulfuros de cobre y fierro, combinados con compuestos de diferentes elementos. Entre estos podemos encontrar, calcopirita, bornita, enargita y tetraedrita.

Figura 2. Mineralizaciones de cobre.



Fuente: (Merino, 2019).

El Servicio Geológico Colombiano se encuentra profundizando el conocimiento geológico en diferentes regiones del país, generando nueva información geocientífica que, junto con las campañas exploratorias adelantadas por compañías mineras en diferentes zonas de la cordillera de Los Andes, han corroborado el alto potencial cuprífero del país. Actualmente solo se explota el depósito de sulfuros masivos volcánicos en la mina subterránea El Roble, ubicada en el municipio de Carmen de Atrato en el departamento del Chocó, que produce concentrados de cobre, oro y plata (Agencia Nacional Minera, 2020).

Según la (Agencia Nacional Minera, 2020) Colombia cuenta con ambientes geológicos favorables para la formación de cobre, con presencia de por lo menos 3 cinturones metalogénicos como:

- Cinturón occidental de edad eoceno, con presencia en departamentos como Antioquia, Choco, y Nariño.
- Cinturón oriental de edad jurásica, con presencia en departamentos como Tolima, Huila, Santander y Putumayo.
- Cinturón central de edad mioceno, con presencia en el departamento del Cauca.

Estos ambientes pueden contener los siguientes minerales de cobre:

Tabla 1. Minerales de cobre.

Nombre	Formula química	% de Cu
Calcopirita	CuFeS_2	34,5
Calcosina	Cu_2S	79,8
Bornita	Cu_5FeS_4	55,5
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,3
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,1
Cuprita	Cu_2O	88,8
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37,9

Fuente: Elaboración propia.

La flotación de cobre solo era eficiente en los minerales sulfurados, dada su afinidad con los colectores de tipo xantato (Bulatovic, 2010). La alta solubilidad que presentan los óxidos de cobre, inicialmente, limitó la aplicación de la flotación espumante como método para su extracción. El estudio de esta fenomenología logró el planteamiento de alternativas para recuperar estas especies oxidadas, proponiendo el uso de colectores del tipo ácido graso, los cuales tienen el inconveniente de no ser muy selectivos en el proceso. Es así como la sulfidización se presenta como una de las mejores alternativas para recuperar óxidos de cobre (Romero, 2014; Delgado A, 2016; Merino, 2019).

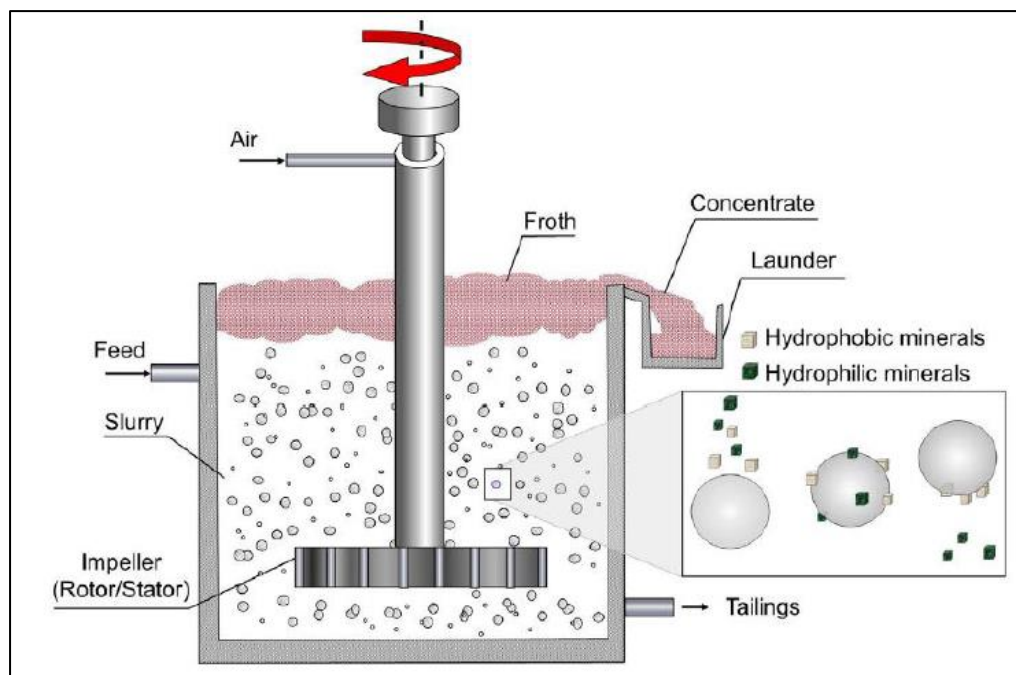
1.2 Flotación Espumante

La flotación es un proceso de concentración de minerales que es promovido por cambios en las propiedades superficiales de los minerales, por medio de los cuales se pretende generar hidrofobicidad, esto es, eliminar la interacción de la superficie del mineral con los grupos iónicos del agua, lo que se conoce como evitar la mojabilidad del mineral. El proceso, gobernado por la fisicoquímica de superficies, interactúan tres fases; agua, aire (o vapor) y sólido. El estado de hidrofobicidad es controlado por las variables químicas, (pH, concentración de reactivos, fenómenos de quimisorción, etc.) y las variables físicas en el proceso de flotación se ven afectadas por las características de la mena, tales como el tamaño de partícula y el grado de liberación, y las condiciones de operación de la maquinaria, tales como el caudal de aire y el tamaño de las burbujas generadas (Wills & Finch, 2016).

El proceso se describe por medio de tres mecanismos principales 1) el ataque selectivo de las burbujas al sólido en suspensión dentro de la pulpa, el cual es el mecanismo principal y el objeto del proceso de flotación, 2) la unión de mineral valioso a las burbujas de aire por medio de colisiones debidas a la turbulencia de la pulpa, este mecanismo generalmente es el que produce la mayor cantidad de partículas recuperadas en el concentrado, 3) algunas partículas de mineral de interés y ganga son atrapadas y arrastradas hacia la superficie por el movimiento agitado en el que se encuentra el sólido en suspensión dentro del tanque de flotación. El drenaje de estas partículas se da a menudo en la fase de espuma, por lo cual, controlar ésta variable en el proceso es importante para tener buenos porcentajes de recuperación (Wills & Finch, 2016).

El principio del fenómeno de flotación en una celda con agitación mecánica puede describirse como sigue. En primer lugar, el agitador provee la turbulencia para que se produzca una colisión entre burbujas y partículas. En segundo lugar, ocurre una aglomeración entre las partículas hidrofóbicas y las burbujas. Por último, las burbujas transportan el mineral hacia la fase de espuma la cual es extraída del proceso por rebalse o por algún medio mecánico, tal y como se observa en la Figura 3. La granulometría en el proceso es importante debido a que en caso de que las partículas no sean lo suficientemente finas, el fenómeno de adhesión entre partícula y burbuja no se lleva a cabo, ya sea por colapso de la burbuja o por el peso de la partícula (Wills & Finch, 2016).

Figura 3. Proceso de flotación en una celda con agitación mecánica.



Fuente: (Wills & Finch, 2016).

La termodinámica de interfaces juega un papel preponderante en la explicación de la en la hidrofobicidad de las partículas en el proceso de flotación, siendo la energía libre superficial la que permite relacionar la energía libre superficial con el área de las partículas y la tensión superficial del líquido, a temperatura, presión y número de moles constantes, siendo entonces la tensión superficial una medida del trabajo requerido para aumentar la superficie en 1 cm² y la cual puede observarse por medio de la ecuación (1.1) (Bustamante Rúa et al., 2008; Wills & Finch, 2016).

$$\gamma = dG/dA, P, n \quad (1.1)$$

Los cambios de la energía libre superficial son los que permiten interacción entre los reactivos solubilizados en medio acuoso y las partículas de sólido. El uso de los reactivos se induce la hidrofobicidad y la posterior adhesión selectiva de las partículas sólidas a la fase gaseosa, con el propósito de generar la separación selectiva. La intensidad de la adhesión burbuja – sólido generada puede ser medida a través de la medición del ángulo de contacto, el cual es formado por ambas fases y es comúnmente llamado ángulo de contacto Θ , este es un parámetro a tangente de la interfase líquido-vapor con la interface sólido-líquido, pasando por el punto trifásico (Aplan & Fuerstenau, 1962; Chryssoulis & McMullen, 2005; Gupta & Yan, 2006; Nguyen, 2007; Chandra & Gerson, 2010; Osorio Botero, 2019). El ángulo de contacto Θ , también se puede relacionar con la tensión interfacial sólido-líquido, la cual determina un balance de fuerzas en las tres fases presentes (agua, sólido y aire) por medio de la ecuación (1.2) propuesta por Thomas Young en su publicación *Philosophical Transactions of the Royal Society* (Bustamante Rúa et al., 2008; Wills & Finch, 2016).

$$\gamma_{S/A} = \gamma_{S/W} + \gamma_{W/A} \cos\theta \quad (1.2)$$

donde $\gamma_{S/A}$, $\gamma_{S/W}$, $\gamma_{W/A}$ son las energías superficiales entre las fases sólido – aire, agua – aire y sólido – agua, respectivamente, de las cuales solo se puede medir de forma directa la tensión líquida – gas.

La primera ecuación de Young está dada como se muestra a continuación (1.3):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{S/A} - \gamma_{S/W}}{\gamma_{W/A}} \quad (1.3)$$

A partir de la ecuación (1.3) se dice entonces que cuando $\gamma_{S/A} - \gamma_{S/W} = \gamma_{W/A} \rightarrow \cos\theta = 1 \rightarrow \theta = 0^\circ$ el mineral es hidrófilo completamente, cuando $\gamma_{S/A} - \gamma_{S/W} < \gamma_{W/A} \rightarrow \cos\theta < 1 \rightarrow \theta > 0^\circ$ el sólido es hidrófilo parcialmente y cuando se obtiene que $\gamma_{S/A} - \gamma_{S/W} = 0 \rightarrow \cos\theta = 0 \rightarrow \theta = 90^\circ$ el sólido es hidrófobo. De esta conclusión se puede obtener

medidas de tensión superficial en el laboratorio que permiten determinar la afinidad del mineral al líquido (Tobón, 2013).

A la diferencia entre $\gamma S/A - \gamma S/W$ se le llama fuerza de adhesión, la cual sirve para tener un criterio experimental para conocer la mojabilidad de un sólido (ecuación (1.4)).

$$Fadh = \gamma S/A - \gamma S/W \quad (1.4)$$

Tomando en cuenta la ecuación de Dupré (1.5), la cual dice que la energía de adhesión partícula – burbuja ($\Delta Gadh$) es:

$$\Delta GADH = \gamma S/A - \gamma S/W - \gamma W/A \quad (1.5)$$

Se puede hallar el resultado de la fuerza de adhesión desde el laboratorio encontrando el ángulo (θ) de la ecuación (1.6):

$$\Delta Gadh = \gamma S/A - \gamma S/W - \gamma W/A$$

$$\Delta Gadh = \gamma S/A - \gamma S/W - \gamma W/A = \gamma W/A \cos\theta - \gamma W/A$$

$$\Delta Gadh = \gamma W/A(\cos\theta - 1) \quad (1.6)$$

Se tiene entonces que si:

$$\theta = 0^\circ \rightarrow \cos\theta = 1, \Delta Gadh = 0$$

$$\theta = 90^\circ \rightarrow \cos\theta = 0, -\Delta Gadh = \gamma W/A$$

Se concluye que cuando el ángulo de contacto (Θ) es igual a 0° , el trabajo de adhesión ($\Delta Gadh$) es nulo y por lo tanto el sólido es hidrófilo debido a que no tiene adhesión a la burbuja; y cuando el ángulo de contacto es 90° , el trabajo de adhesión es espontáneo y ocurre debido a que la energía libre de Gibbs tiene un valor negativo, convirtiendo al mineral en hidrofóbico y generando un trabajo de adhesión a la burbuja. (Osorio Botero, 2019).

Se puede decir entonces que, las sustancias tensoactivas (colectores) al adsorberse sobre los minerales induce la hidrofobicidad en la superficie de las partículas sólidas al e incrementan el ángulo de contacto y favorece la adsorción de burbujas (Bustamante Rúa et al., 2008).

Generalmente para la flotación espumante es necesario adicionar a la pulpa una concentración de colector, espumante y regulador de pH que cree un escenario adecuado para que el proceso de flotación tome lugar. Cada uno de estos reactivos posee un tiempo diferente de acción por lo cual es necesario que cada uno tenga su respectivo tiempo de acondicionamiento y su adecuada dosificación (Bustamante Rúa et al., 2008).

1.2.1 Variables del proceso de flotación

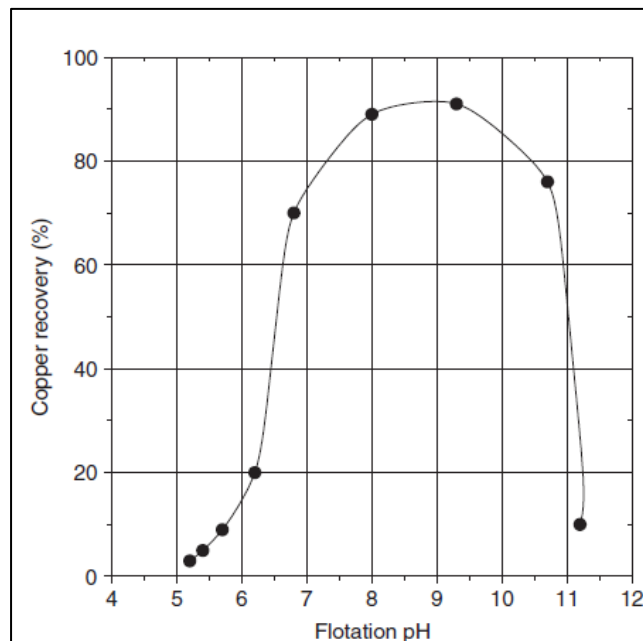
Las variables analizadas en el proceso de flotación fueron seleccionadas dependiendo de su efecto en la extracción de óxidos de cobre. Estas fueron investigadas y aplicadas de manera directa en los procesos de flotación en planta. Las variables estudiadas fueron:

1.2.2 pH

La alcalinidad de la pulpa juega un papel preponderante en la flotación espumante de sulfuros, sin embargo, es un sistema complejo. En los procesos fisicoquímicos de flotación en la realidad, la selectividad depende del equilibrio entre las concentraciones de reactivo y el pH (Merino, 2019).

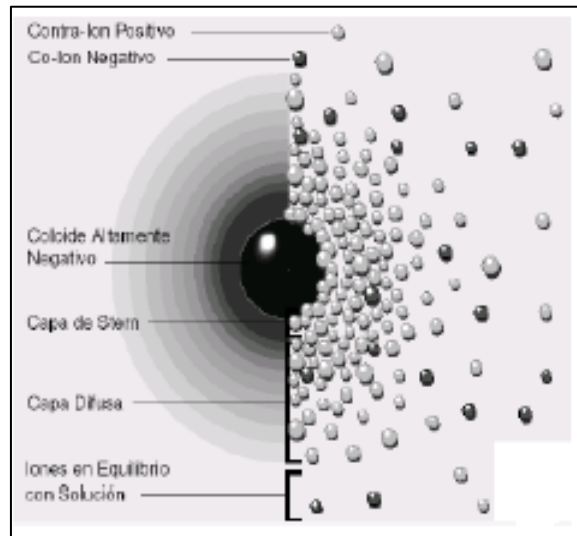
El pH es una variable que permite el aumento en la eficiencia de los reactivos de flotación. Se sabe que el pH se ajusta a unos rangos específicos y son contralados por la adición de bases (cuando se necesitan rangos altos) o ácidos (cuando se necesitan rangos bajos). En el caso de los óxidos de cobre, se utiliza un pH que va entre los 8-10, utilizando a la cal como modificador. A demás, la cal permite la depresión de la pirita la cual es la principal ganga sulfurada, mediante la creación de un recubrimiento de iones calcio sobre la superficie de las partículas de pirita. (Merino, 2019).

Figura 4. Efecto del pH en la recuperación de malaquita.



Fuente: (Bulatovic, 2010).

Una teoría importante que tiene estrecha relación con el pH es la de doble capa eléctrica, la cual explica la separación de carga eléctrica en una interfaz. El coloide se carga superficialmente y es necesario que se genere una neutralidad eléctrica en el sistema, por lo cual el exceso de contraiones a los de la superficie cargada y que están adsorbidos sobre ésta, generan una diferencia eléctrica con la solución del fluido, donde se asume el potencial de referencia o cero (Bustamante Rúa et al., 2008).

Figura 5. Modelo doble capa eléctrica.

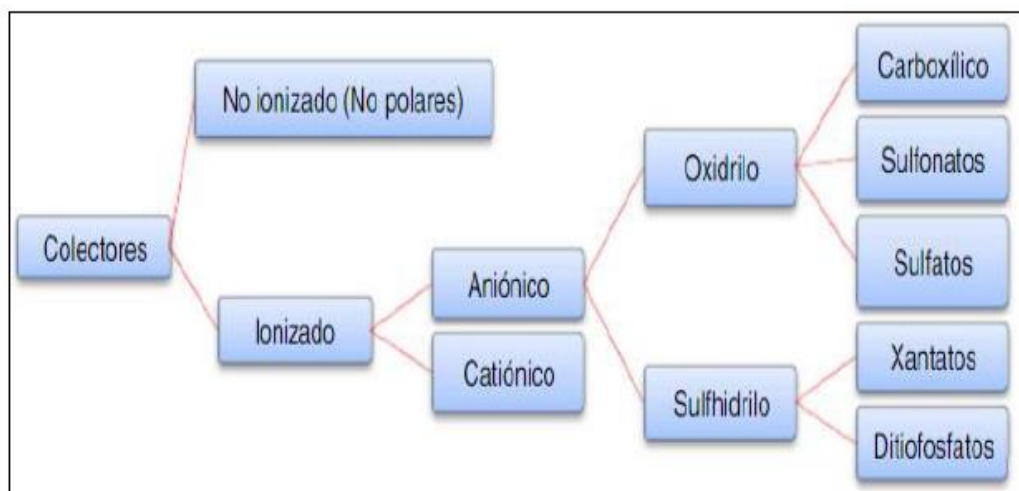
Fuente: (Bustamante Rúa et al., 2008).

1.2.3 Tipo y dosificación de reactivos

Los reactivos deben ser adicionados en una dosis adecuada ya que un exceso o déficit en su adición pueden alterar de forma perjudicial el proceso de concentración de minerales (Merino, 2019).

- **Colectores:** Los colectores o surfactantes son a menudo compuestos orgánicos heteropolares con un grupo polar cargado y un grupo no polar descargado, utilizados para inducir la hidrofobicidad de una gran mayoría de minerales, estos colectores son ionizables y solubles. Para que los colectores se adsorban sobre la superficie del sólido, necesitan de un tiempo de acondicionamiento que permita que la cinética de la reacción tome lugar. El grupo no polar es habitualmente una cadena de hidrocarburos (R), el grupo polar es quién le da la solubilidad a la molécula y reacciona con la superficie del sólido generando la adsorción (fisisorción o quimisorción). En los años veinte del siglo XX se comenzó a desarrollar compuestos orgánicos selectivos tales como los xantatos y los ditiofosfatos (Osorio Botero, 2019).

Figura 6. Tipos de colectores.



Fuente: (Abarca Rodriguez, 2011).

Según (Vilca Cazuela, 2019) los reactivos podemos definirlos de la siguiente manera;

- **Espumante:** Los espumantes son reactivos tenso activos, que modifican la tensión superficial del agua y que producen una espuma estable, aumenta la recuperación de partículas gruesas y de baja liberación, también aumenta el énfasis sobre la velocidad cinética de flotación. Por ejemplo: Aceite de pino, Metil Isobutil Carbinol (MIBC). Los espumantes específicos son elegidos para dar propiedades físicas adecuadas a la espuma, mientras que el segundo espumante interactúa con los colectores para controlar la dinámica del proceso de flotación. El propósito principal del espumante es la creación de una espuma capaz de mantener las burbujas cargadas de mineral hasta que se remuevan de la máquina de flotación. Sin embargo, una vez sacado de la máquina de flotación, la espuma debe romperse rápidamente.
- **Modificadores:** La función específica de los reactivos modificadores es precisamente preparar las superficies de los minerales para la adsorción o desorción de un cierto reactivo sobre ellas y crear en general en la pulpa condiciones propicias para que se pueda efectuar una flotación satisfactoria. O sea, se encargan de cambiar o modifica la superficie de los sulfuros o de la ganga, para favorecer o impedir que los reactivos colectores actúen sobre ellos, evitando de esta manera que floten.
- **Activadores:** Estos aumentan la flotabilidad de ciertos minerales, mejorando o ayudando a la adsorción de un colector. Los agentes reactivadores, restablecen la flotabilidad de un mineral oxidado o que ha sido deprimido. La función activante es

contraria a la función depresora y los reactivos de este tipo sirven para aumentar la adsorción de los colectores sobre la superficie de los minerales o para fortalecer el enlace entre la superficie y el colector.

- **Depresores:** Generalmente son compuestos inorgánicos que modifican la superficie de las partículas volviéndolas hidrófilas o inhibe la absorción del colector. Por ejemplo, el sulfato de zinc, usado en la depresión de esfalerita, cianuro de sodio, cal, dicromato de potasio, permanganatos, silicato de sodio, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico y dióxido de azufre.
- **Reguladores de pH:** El pH indica el grado de acidez o de alcalinidad de la pulpa, lo cual tiene como propósito incrementar o decrecer la adsorción del colector como se desee salvo raras excepciones, la efectividad de todos los agentes de flotación, depende grandemente de la concentración de hidrógeno o ion hidroxilo en la pulpa. El pH 7 es neutro (ni alcalino, ni ácido) y corresponde al agua pura de 0 a 6 es ácido y de 8 a 14 es alcalino, el pH se mide con un aparato llamado potenciómetro o con un papel tornasol. Cada sulfuro tiene su propio pH de flotación, donde puede flotar y adaptarse mejor.

Este estudio permitió determinar una serie de reactivos específicos partiendo de la caracterización geometalúrgica inicial del mineral, obteniendo el siguiente esquema;

Tabla 2. Reactivos para flotación de óxidos de cobre.

Reactivos	
Modificador de pH	Cal (CaO)
Colector primario	Xantato amílico de potasio (Z6)
Colector secundario	Aero MX 5160
Sulfidizante	Sulfuro de sodio (Na_2S)
Espumante	Aerofroth 65

Fuente: Elaboración propia.

1.3 Índices metalúrgicos

Los índices metalúrgicos son números adimensionales que precisan la calidad de la separación efectuada en una o varias etapas de concentración, y además proporcionan información para el escalamiento en el dimensionamiento de equipos y/o plantas de concentración (Bustamante Rúa et al., 2008).

Estos relacionan calidad y capacidad, lo cual es fundamental para determinar si se está cumpliendo una óptima separación del mineral de interés con su ganga. Entre estas variables podemos encontrar:

Índices que relacionan calidad:

Estos son los que proporcionan información acerca de la calidad de los productos obtenidos, bien sea en la etapa de concentración o globalmente en la planta.

- Recuperación (R): Se define la recuperación como la relación que existe en una operación de concentración entre el peso de material útil o de interés que hay en el concentrado con respecto a la cantidad de ese mismo mineral que hay en la alimentación, o que ingreso en la operación.

$$R = \frac{\text{Peso del mineral de interes en concentrado}}{\text{Peso del mineral de interes en el alimento}} \quad (1.7)$$

- Razón de enriquecimiento: Se define como la relación que existe entre el tenor (o porcentaje) de mineral útil en el concentrado respecto al tenor (o porcentaje) del mismo mineral en la alimentación.

$$Re = \frac{\text{Tenor de mineral util en el concentrado}}{\text{Tenor de mineral util en el alimento}} \quad (1.8)$$

- Índice de selectividad: Este índice compara la calidad de separación entre dos especies (A) y (B) que se desean separar en el proceso de concentración.

$$I.S = \frac{\text{tenor del alimento*esepecie A*tenor de colas*especie B}}{\text{tenor del alimento*especie B*tenor de colas*especie A}} \quad (1.9)$$

Índices que relacionan capacidad:

Estos índices permiten la información necesaria para escalamiento, dimensionamiento y selección de equipos de concentración.

- Razón de concentración (RC): Se define como la razón entre el flujo masico de sólidos en la alimentación A con respecto al flujo de sólidos en el concentrado.

$$RC = \frac{\text{Alimento}}{\text{Concentrado}} \quad (2.0)$$

- Rendimiento de concentración (V): Se define como la relación entre flujo másico en el concentrado respecto al flujo másico de sólidos en la alimentación.

$$V = \frac{\text{Concentrado}}{\text{Alimento}} = \frac{1}{\text{Razon de concentración}} \quad (2.1)$$

- Eficiencia en la separación (E): Es un índice que combina a información obtenida en los anteriores numerales, el cual se define así:

$$E = \frac{\text{Recuperacion} - \text{Rendimiento de concentracion}}{1 - \text{Rendimiento de concentracion ideal}} \quad (2.2)$$

1.4 Flotación de óxidos de cobre

La práctica de la flotación de minerales de óxido de cobre se remonta a hace casi 60 años, y ha sido aplicada en África Central (Congo) por Unión Minière (Bélgica) (Bulatovic, 2010). El proceso incluye dos métodos básicos de flotación: (a) la flotación con ácidos grasos de los minerales de óxido de cobre a partir de minerales silíceos, y (b) la sulfidización de los minerales de óxido de cobre seguida de la flotación con colectores sulfhídricos, como el xantato a partir de minerales carbonatados (Saquet, J.J & Mining, 1962; Bulatovic, 2010)

En los últimos 50 años, se ha llevado a cabo una amplia investigación sobre una variedad de minerales de óxido de cobre, y sólo unos pocos de los muchos procesos innovadores se han introducido en plantas operativas. No ha sido hasta hace poco que se ha desarrollado una nueva tecnología y se ha introducido en algunas plantas operativas de todo el mundo. Esta tecnología consiste en la sulfidización superficial de los óxidos de cobre. Uno de los principales problemas de la flotación de los minerales de óxidos de cobre a escala industrial, es que la flotabilidad de estas menas depende en gran medida de la mineralogía de la mena y de la composición y tipo de la ganga. La flotabilidad de los minerales de óxidos de cobre presentes en la mena que contiene ganga carbonosa y dolomítica es significativamente diferente de las propiedades de flotación de los minerales de óxido de cobre que contienen ganga silícea (Bulatovic, 2010).

Estudios de microflotaciones realizados por (Wang et al., 2022) demuestran que se mejoró la hidrofobicidad de la malaquita aplicando controladamente iones de cobre y sulfuro de sodio, permitiendo de esta manera, aumentar la recuperación de este mineral. Cabe resaltar que este análisis parte del estudio del ángulo de contacto en la superficie de la malaquita.

Según (Bulatovic, 2010), se han identificado más de 120 minerales que contienen óxidos, principalmente de las regiones de África Central y del Sur, pero sólo unos pocos de estos minerales tienen valor económico. Algunos de los minerales de óxido de cobre más importantes son:

Tabla 3. Minerales de oxidados de cobre.

Mineral	Fórmula	Contenido de Cu	Gravedad específica	Color
Cuprita	Cu_2O	88,8	5,9	Rojo ladrillo
Tenorita	CuO	80	6,5	Negra
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57,3	3,9	Verde
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55,1	3,7	Azul
Atacamita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$	44,6	3,8	Verde, Azul
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37,9	2-2,4	Azul

Fuente: (Bulatovic, 2010).

Los factores principales en la flotación según (Gaudin, 1957; Bulatovic, 2010) de estos minerales oxidados de cobre son:

1. La composición química y la estructura física de los minerales de óxido de cobre, así como la composición iónica de la fase de lodos, desempeñan un papel importante en la flotabilidad de los distintos minerales de óxido. Los minerales de óxido de cobre suelen ser porosos y, en algunos casos, solubles en agua. Algunos de los minerales de óxido tienden a formar limos durante la molienda, y la flotación de los minerales de óxido finos es bastante difícil.
2. Los componentes de la ganga y su naturaleza son a veces factores determinantes en la selección de un proceso de tratamiento para el beneficio de los minerales de óxidos de cobre. Los minerales con mucho metamorfismo, suelen contener una cantidad bastante grande de limos, lo que tiene un efecto negativo en la flotabilidad de los minerales de óxidos de cobre. Unido a que la literatura reporta una diferencia apreciable entre la flotabilidad de los minerales oxidados procedentes de minerales carbonosos y frente a minerales tipo silíceos.
3. La resistencia mecánica de las capas superficiales de muchos de los minerales de óxido de cobre es baja y por lo tanto, la flotación de minerales de óxido de cobre

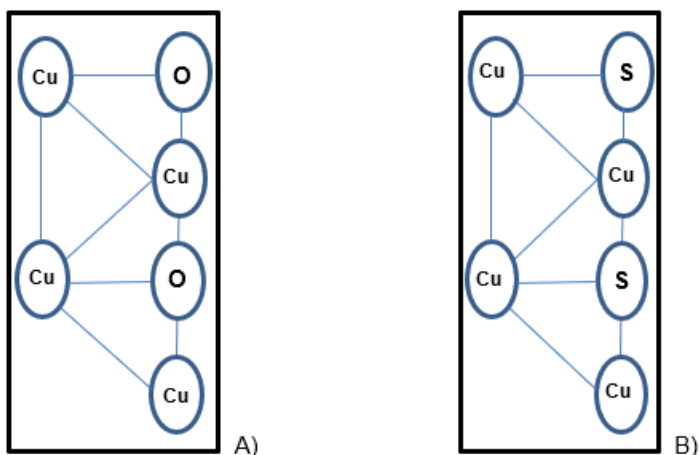
utilizando el método de sulfidización, puede mejorar al reducir la turbulencia y el desgaste dentro de la celda de flotación.

1.4.1 Proceso de sulfidización en óxidos de cobre

El proceso de sulfidización, que se aplicó por primera vez con éxito a escala comercial en minerales de carbonato de plomo, actualmente es el método más popular utilizado en el tratamiento de minerales de óxido de cobre que contienen malaquita y ganga carbonosa. Los sulfidizantes comúnmente utilizados son sulfuro de sodio y sulfhidrato de sodio. Los esquemas de reactivos utilizados para tratar estos minerales, los minerales mixtos de óxido de cobre y los minerales de óxido de cobre y cobalto, varían de un tipo de mineral a otro, principalmente por el tipo de colector y de sulfidizante aplicado (Bulatovic, 2010).

Inicialmente la superficie del mineral oxidado de cobre se encuentra con enlaces entre los átomos de oxígeno y cobre respectivamente. El método de sulfidizar esta superficie consiste en el reemplazamiento iónico superficial de un ion de oxígeno por un ion de azufre, logrando de esta manera que la malaquita se comporte como un sulfuro de cobre y los colectores aniónicos tipo sulfhídricos como los xantatos, tengan una mayor afinidad con estas partículas, permitiendo que el proceso de adhesión se efectúe y se obtenga una espuma mineraliza muy enriquecida. En la figura 7 se muestra la superficie inicial de la malaquita (antes de ser sulfidizada) y posteriormente el cambio de la superficie al ser sulfidizada.

Figura 7. Proceso de sulfidización de malaquita. A. Superficie inicial B. Reemplazo iónico entre oxígeno y azufre.



Fuente: Elaboración Propia.

Al solubilizarse el sulfuro de sodio en el proceso de flotación, libera los iones de sodio y azufre permitiendo que sean más susceptibles a cualquier intercambio atómico superficial con el mineral tratado en la solución. Es en este momento donde el ion de oxígeno es reemplazado por el ion de azufre, dado la alta electronegatividad que posee este elemento.

En la ecuación 2.3 se observa el cambio que ocurre del compuesto químico.



Al quedar liberados los iones de S^{2-} , permite el intercambio con los iones de oxígeno presentes en la superficie de la malaquita, generando de esta manera un sulfuro de cobre.

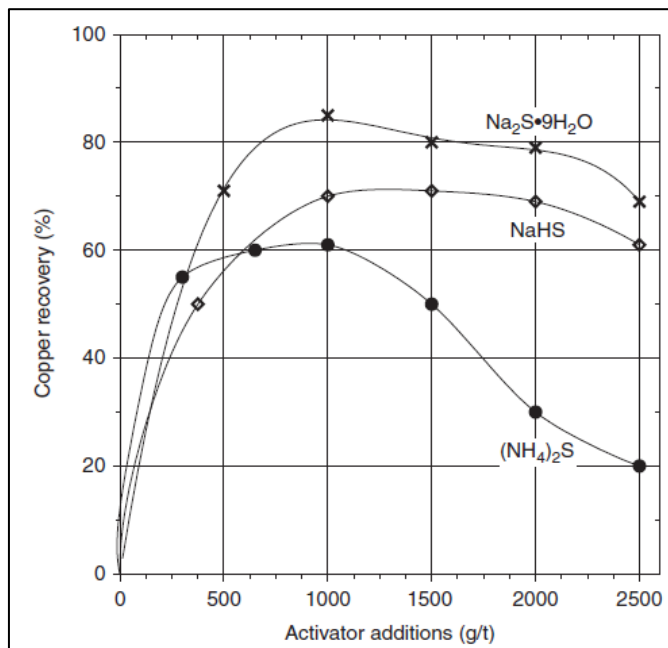
Elección del sulfidizante y su efecto en la flotación:

El sulfidizante más utilizado en la flotación de minerales de óxido de cobre es el Na_2S . Otros sulfidizantes utilizados en las plantas en funcionamiento son el NaHS y el $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. En realidad, la selección de un sulfidizante se basa en el consumo necesario para la flotación de cobre oxidado de determinados tipos de mineral. Por ejemplo, en algunos casos el consumo requerido de NaHS es mucho mayor que el de Na_2S . La figura 8 muestra el efecto de diferentes niveles de sulfidizante en la recuperación de malaquita utilizando el colector de xantato (Bulatovic, 2010).

Según (Bulatovic, 2010) el xantato es sensible a los siguientes factores principales:

- La tasa de adición de sulfidizantes debe ser cuidadosamente controlada para obtener una sulfidización óptima y evitar un exceso de iones SH^- que puedan causar depresión.
- A veces se requieren mayores adiciones de sulfidizante, especialmente si el mineral contiene cantidades excesivas de limos.

Figura 8. Efecto de los diferentes sulfidizantes en la recuperación de cobre.



Fuente: (Bulatovic, 2010).

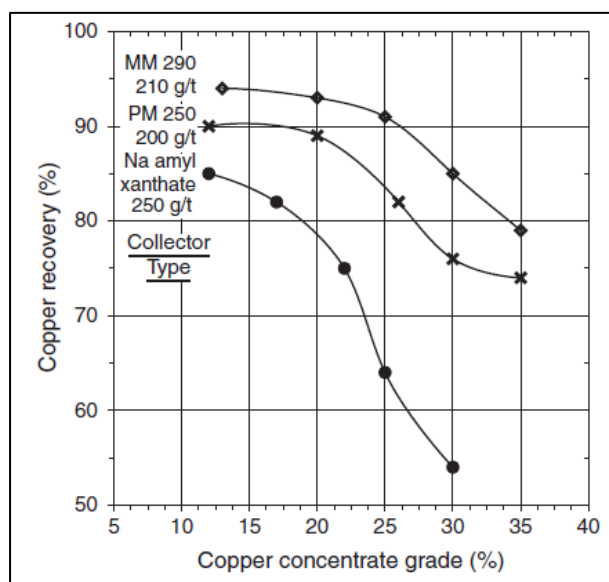
La tasa de consumo de sulfidizante también depende del tipo de colector utilizado. Cuando se utiliza sólo Xantato, la tasa de sulfidización es mucho mayor que cuando se utilizan ciertos colectores secundarios, como los ditiofosfatos (Bulatovic, 2010).

Elección del colector:

La elección del colector depende en gran medida del tipo de minerales de cobre, así como del tipo de minerales de ganga presentes en el mineral natural. Si la mena contiene minerales de ganga silíceos, se pueden utilizar diversas modificaciones de ácidos grasos como colector principal en la práctica de la planta. Los minerales que contienen minerales de ganga carbonosos y dolomíticos, cuando se utiliza el método de sulfidización, el colector de Xantato se utiliza como colector principal (Bulatovic, 2010).

Se observa en la figura 9 la dosificación del Xantato para la recuperación de óxidos de cobre:

Figura 9. Efecto de los colectores en relación ley-recuperación de Cu.



Fuente: (Bulatovic, 2010).

2. Materiales y métodos

2.1 Caracterización Geometalúrgica

Para obtener los datos presentados a continuación, se utilizaron diferentes equipos y procesos de medición que permitieran la confiabilidad en los mismos y asegurando la representatividad de las muestras analizadas. Los siguientes análisis fueron realizados en el instituto de minerales CIMEX, de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

Con base en la caracterización obtenida en este capítulo, se determinarán diferentes variables de gran importancia para lograr mejoras en el proceso de flotación de malaquita. Los equipos utilizados para dicho fin se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Equipos usados en la caracterización geometalúrgica.

Prueba/Análisis	Equipo o técnica
FRX	Scanning Electronic Microscope (Phemon World)
DRX	Difractómetro de rayos X (PANalytical model EMPYREAM)
Análisis granulométrico	ASTM (+6/-200)
Ángulo de contacto	OCA 14 (SCA 20)
Potencial Z	Zetasizer nano ZS90 (Malvern Panatycal)
Absorción atómica	Espectrofotómetro de absorción atómica.

Fuente: Elaboración propia

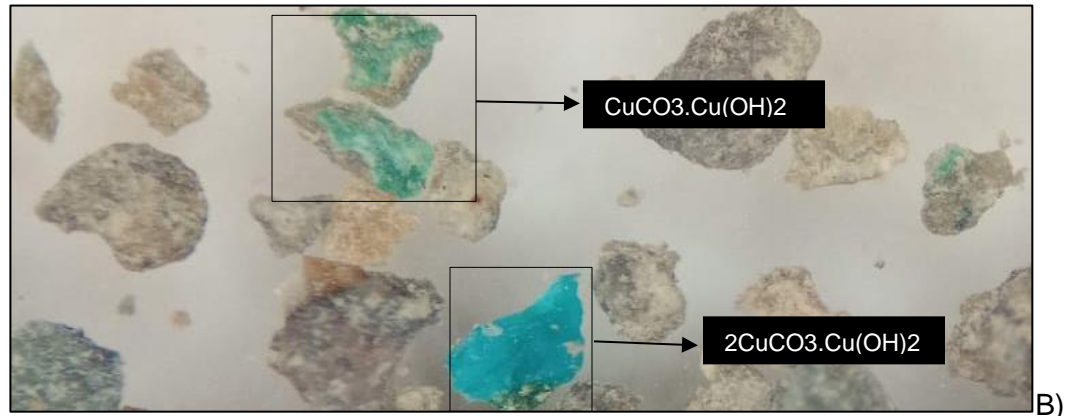
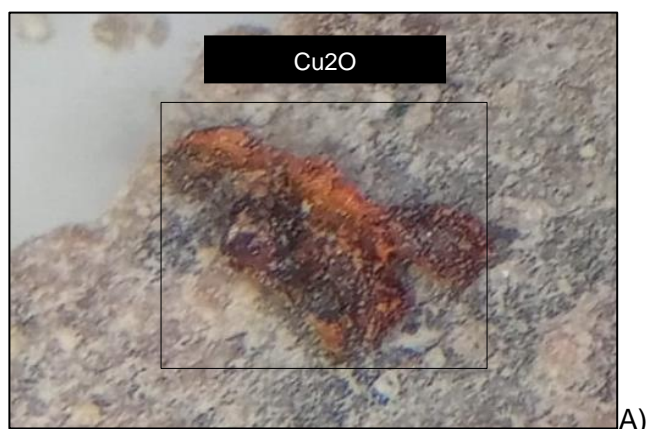
2.1.1 Muestra mineral

Para los análisis que componen la caracterización geometalúrgica del mineral, se utiliza una muestra proveniente del municipio de Caracolí, Cesar, Colombia, y corresponden a un yacimiento de pórfido cuprífero existente en la zona. Cabe resaltar que en planta se

procesaba el mismo mineral que fue objeto de estudio en las pruebas realizadas en el instituto de minerales CIMEX.

El contenido de mineral mostraba la presencia de diferentes minerales tipo óxido, como malaquita, azurita, cuprita, etc.

Imagen 1. Mineral Mixto de cobre presentes en la muestra. A. Cuprita B. Malaquita y Azurita.



2.1.2 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite identificar las fases cristalinas como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de cada fase para determinar materiales inorgánicos, minerales, etc. A continuación, se presenta la mineralogía obtenida para la muestra mineral de interés.

Con el propósito de identificar las especies minerales que se encuentran en baja concentración, se seleccionan granos de mineral libre de cada especie y se analizan bajo esta técnica, y los resultados se enseñan en la imagen 1. Una vez identificadas las especies se analiza una muestra mineral de alimento al circuito de beneficio y se hace la cuantificación de las especies ya identificadas.

Para este análisis se tomaron 10 g de muestra, debidamente cuarteados por rifles tipo Denver, de la muestra general. El equipo usado fue un D2 PHASER. Al momento de tener la cantidad de muestra, fue ingresada al equipo y sometida al bombardeo de los rayos X. El tamaño de partícula tenido en cuenta para este procedimiento es menor o igual a 75 μm .

2.1.3 Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y cobre total por absorción atómica

Caracterización química, efectuada en espectrómetro de fluorescencia de rayos X Epsilon 1 de Malvern Panalytical, consta de: a) Un tubo de rayos X, voltaje máximo de 50kV, con un ánodo de plata; b) Un detector de estado sólido construido con un cuerpo de silicio (145 eV), el cual permite identificar elementos en un rango que abarca desde el sodio (Na), hasta el americio (Am), mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, método analítico que permite determinar de forma cualitativa y semicuantitativa la composición química de rocas, minerales, sedimentos y fluidos. La fuente irradia la muestra, y los elementos presentes emiten radiación fluorescente de rayos-X con energías discretas (equivalentes al color en la luz visible) características para cada elemento.

Con el fin de obtener resultados precisos, el espectrómetro es ajustado para los elementos a ser analizados, mediante el uso de la radiación que pasa a través de 4 filtros, reduciendo la intensidad de las líneas interferentes y de fondo.

Para este análisis se tomaron 10 gramos de muestra, debidamente cuarteados por rifles tipo Denver, de la muestra general. El tamaño de partícula tenido en cuenta para este procedimiento es menor o igual a 75 micrones.

- *Cobre total por absorción atómica:*

Los minerales de cobre muestran diferente grado de solubilidad en función de la especie mineral como sigue: a) Minerales de cobre tipo óxidos, se caracterizan por tener un alto grado de solubilidad en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y b) sulfuros de cobre primarios y secundarios, solubles en medios altamente oxidantes, véase cianuro de sodio (NaCN), ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido perclórico ($HClO_4$) y ácido fluorhídrico (HF); las lecturas de las soluciones enriquecidas en cobre se realizan mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica (EAA) proceso que involucra la absorción de átomos libres de un elemento a través de una longitud de onda característica de cada elemento, permitiendo obtener la concentración de metales.

2.1.4 Ensayo de liberación

Este ensayo es llevado a cabo con el propósito de determinar el grado de liberación de las partículas de mineral de cobre presentes en una muestra, según la distribución granulométrica arrojada por el proceso de molienda; equivalente a conocer el tamaño en el que está presente el mineral de cobre en la muestra mineral. La prueba consiste en realizar un análisis granulométrico a la muestra mediante tamizado por 5 mallas, donde el material retenido en cada malla es sometido a un proceso lixiviación y a un posterior análisis por FRX, obteniendo la concentración de elementos mayoritarios (Cu, Fe, Si) por malla.

2.1.5 Ensayo de Bond

Para este ensayo, se tomaron 5 kg de material, previamente cuarteados de la muestra general, con el fin de tener material fresco para cuando se requiriera en cada etapa del procedimiento, esto se realiza bajo el protocolo del ensayo de Bond según (Lamorú Urgelles, 2012).

El índice de trabajo a partir de los ensayos se determina por la fórmula propuesta por el propio Bond (ecuación 2.4), válida para los molinos de dimensiones estándar (Lamorú Urgelles, 2012).

$$W_i = \frac{44,5}{(P_{100})^{0,23} (Gbp)^{0,82} \left[\frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right]} \quad (2.4)$$

Donde:

Wi: Índice de trabajo kWh/t.

P₁₀₀: Abertura en micras de la malla de corte utilizada para cerrar el circuito.

Gbp: índice de molturabilidad del material en los molinos de bolas.

F₈₀: tamaño correspondiente al 80 % de pasante de la alimentación fresca, en micras.

P₈₀: tamaño correspondiente al 80 % de pasante del producto final, en micras.

Este ensayo permitió conocer el índice de trabajo del mineral analizado, obteniendo como resultado de la ecuación (2.4) un Wi igual a 17,91 lo que significa que la roca que contiene el mineral de cobre tiene alta dureza.

2.1.6 Potencial Z de la malaquita

Varios fenómenos electrocinéticos tienen en común la característica del movimiento relativo entre una superficie cargada y la solución a granel. Esencialmente, una superficie cargada experimenta una fuerza en un campo eléctrico y, a la inversa, el movimiento relativo de dicha superficie induce un campo. En cada caso, los resultados de las mediciones pueden interpretarse en términos de su densidad de carga. El potencial z no es estrictamente un potencial de frontera de fase porque se desarrolla totalmente dentro de la región del fluido. Puede considerarse como la diferencia de potencial en un medio prácticamente uniforme entre un punto a cierta distancia de la superficie y un punto en el plano de cizallamiento (Adamson & Gast, 1997).

Según (Rojas Reyes, 2013), cuando una partícula cargada se mueve relativa a una solución electrolítica, o una solución se mueve relativa a una superficie cargada, efectos viscosos establecen que solamente esa porción de la doble capa eléctrica sobre la capa de Stern se moverá.

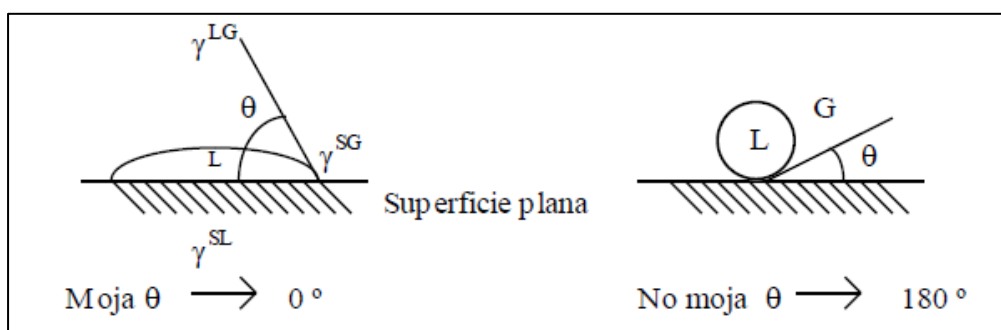
El potencial zeta se determina a través de movilidad electroforética que utiliza como fundamento teórico la ecuación Henry; la medida se obtiene con un experimento de electroforesis en la muestra y midiendo la velocidad de las partículas usando velocimetría

de láser doppler (LDV), utilizando como equipo Zetasizer Nano Series marca Malvern Instruments (Instrument, 2009).

2.1.7 Ángulo de contacto

Según (Castro, 2003) el ángulo de contacto es el parámetro que define la mojabilidad y se forma entre la tangente a la gota y la superficie plana.

Figura 10. Ángulo de contacto.



Fuente: (Castro, 2003).

Para obtener un valor del ángulo de contacto sobre la superficie de la malaquita se utiliza el método de la gota colocada (*sessile drop*) en el que se deposita una gota de un líquido determinado sobre el centro de la superficie de la muestra.

Las mediciones de ángulo de contacto fueron realizadas mediante un goniómetro OCA14 con el software SCA 20 con precisión $\pm 1^\circ$. Las muestras seleccionadas manualmente fueron partículas de malaquita del municipio de Caracolí Cesar, con pureza de 88%, montadas en briquetas, manteniendo expuesta una superficie mineral cada una pulida con una solución de diamante.

El objetivo de este ensayo es analizar el efecto de las interacciones superficiales del sulfuro de sodio sobre la malaquita, tomando primeramente el ángulo de contacto de la superficie sin aplicar el reactivo y luego se procede a tomar otra medida ya con la superficie sulfidada. Esta medición se realiza de manera controlada, calculando la concentración

de este reactivo a diferentes niveles para determinar qué tan efectiva es la sulfidización con base en el efecto hidrofobizante sobre la malaquita.

2.2 Análisis de las variables que influyen en el proceso de flotación en planta

Se realizó un análisis de las variables que se consideran como de influencia directa sobre los resultados en la concentración de cobre por medio de flotación espumante en la planta de beneficio, obteniendo los siguientes datos:

2.2.1 Aireación

La aireación de la pulpa en la celda es una variable importante que normalmente se puede controlar, lo cual, permite aumentar o disminuir el flujo de aire en cada prueba de flotación, acelerando o retardando con ello la flotación en beneficio de la recuperación metalúrgica o de la ley de elemento útil (Pavez, 2012).

Los bancos de flotación están conformados por seis celdas tipo Denver, a las cuales se les realizó una revisión mecánica y se encontró que no eran capaces de generar un flujo de aire suficiente para el proceso requerido, ocasionando que la espumación se diera de manera insuficiente, por ende, las partículas hidrófobas no se adherían al concentrado.

Se dispone entonces la modificación mecánica de las celdas (ver imagen 2) que permitiera una mejoría significativa en el flujo de aire por medio de compresores de alta capacidad, permitiendo que la generación y consistencia en la espumación, tuviese mejores resultados.

Imagen 2. Instalación de aireación asistida.



Fuente: Elaboración propia.

En este orden de ideas, luego de la instalación de la aireación asistida, se logró obtener mayor aireación en la pulpa, generando de esta manera la espumación necesaria para el proceso de flotación. Ver anexo 1-C Trabajo en planta.

2.2.2 Tamaño de partícula

Para lograr el tamaño deseado de partícula ($\leq 75 \mu\text{m}$), debido a que el porcentaje de liberación de minerales de cobre es mayor, se procede a realizar el cálculo de bolas presentes en el molino. Inicialmente se encontró que el proceso de molienda no estaba logrando llevar a la mena de cobre al tamaño ideal.

Se tomaron datos tanto del producto del molino, como el diseño de bolas presentes del mismo para analizar su efecto en la conminución del mineral de cabeza.

Los parámetros iniciales fueron los siguientes:

Tabla 5. Parámetros del molino.

Parámetro	Valor
Diámetro	900 cm
Longitud	210 cm
Velocidad del molino	36 rpm
Tiempo de residencia	7 min

Fuente: Elaboración propia.

La capacidad de alimentación del molino es de 2,75 t/h con un porcentaje de sólidos del 60%.

El éxito de la concentración de minerales por medio de flotación, en gran medida depende de la liberación de partículas enriquecidas contenidas en la mena. Gran parte de esta responsabilidad la tiene el molino y la distribución de bolas que sus dimensiones de fábrica le permitan contener.

Teniendo en cuenta las especificaciones técnicas del molino de bolas se tomó un estimado de alimentación al molino de 2,75 t/h, de las cuales 1,65 t/h deben ser de mineral de cobre y 1,1 m³/h de agua con el fin de mantener el porcentaje de sólidos deseado para el proceso (60%).

El molino de bolas cuenta con un volumen efectivo de 1,1 m³, por lo que tomando un porcentaje de carga del 35% (Valores normales entre 25-45%) la suma de los volúmenes tanto del material como de las bolas ocupan 0,385 m³, una vez determinado el volumen total se estableció que el volumen de las bolas debe estar alrededor del 60% del volumen de carga (Heurística), obteniendo un valor de 0,23 m³ de bolas.

Normalmente la densidad de las bolas empleadas para la conminución de minerales oscila entre 7-9 t/m³. Este dato permitirá calcular la masa total de bolas que estará dentro del molino. Aplicando la fórmula (2.5) se obtiene el dato de esta masa:

$$\text{Masa de bolas} = \text{Densidad de bolas} * \text{Volumen de bolas} = 0.23\text{m}^3 * 8\frac{\text{Ton}}{\text{m}^3} = 1.84\text{Ton} \quad (2.5)$$

La distribución de bola se realiza con la formula (2.6) donde se obtiene el tamaño de bola ideal dentro del molino. A partir de ese dato, se deben tener bolas de menor tamaño para poder fracturar de manera ideal el mineral.

$$B_S = \left(\frac{F_{80}}{k}\right)^{0,5} \left[\frac{\rho_{ore} W_{iB}}{\%N_C D^{0,5}}\right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

Donde:

F80: Tamaño del 80% de la alimentación mm.

K: Constante de diseño que es 350 para molienda húmeda, circuito abierto o cerrado con descarga por rebalse.

Ps: Densidad específica del sólido (g/cm³).

Wi: Índice de trabajo (KWh/tcorta).

D: Diámetro del molino (cm).

%cs: Velocidad crítica del molino.

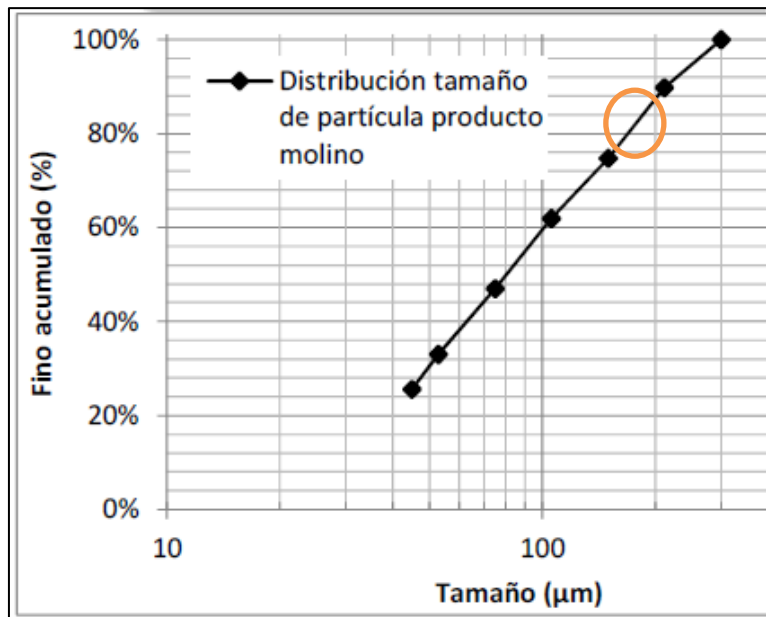
Se encontró en planta inicialmente un tamaño de bola ideal de 3" con la siguiente distribución:

Tabla 6. Distribución inicial de bolas en el molino.

Diámetro de bola (in)	Peso unitario (kg)	Peso total en molino (kg)	% de distribución	Número de bolas
3	1,395	1110	48	688
2	0,525	790	38,8	1477
1	0,08	91	12,7	3185
0,5	0,015	8,6	0,45	600

Fuente: Elaboración propia.

El mineral producto de la molienda a partir de los medios moledores presentes en el molino, no estaba cumpliendo con el tamaño requerido para el proceso. Luego de un ensayo granulométrico, se obtuvo que el P₈₀ del molino era de 162 μm como se muestra a continuación:

Figura 11. Distribución de tamaño de partícula (DTP) del producto inicial del molino.

Fuente: Elaboración propia.

Se observa que el P_{80} del mineral no cumple con el tamaño óptimo de liberación ($\leq 75 \mu\text{m}$), por ende, el proceso de concentración se veía afectado, obteniendo tenores de muy baja calidad.

2.2.3 Reactivos de flotación

La manera en la que se aplicaban los reactivos de flotación, no permitía que las partículas de interés se acondicionaran de una manera ideal para el proceso. Las pruebas de flotación realizadas inicialmente, daban como resultado una espuma que no contenía la mena, quiere decir, el proceso no estaba dando los resultados esperados.

Aunque se trabajaba con los reactivos indicados para realizar el proceso, la manera de dosificarlos no era la indicada. La tabla 7, muestra la información específica de los

reactivos usados, su dosificación, tiempo de acondicionamiento y pH usados en el proceso.

Otro aspecto importante y que en planta no se estaba teniendo en cuenta correctamente, era el pH de flotación, ya que, estaba a niveles ácidos, todo lo contrario de lo requerido para la flotación de estos minerales oxidados 8 y 9 respectivamente.

Tabla 7. Dosificación inicial de reactivos en planta.

Reactivo	Dosificación (gr/t)	Tiempo de acondicionamiento (min)	pH
Xantato (Z6)	20	35	6,5
Aero MX 5160	10	35	
Aerofroth 65	70	30	
Sulfuro de sodio (Na ₂ S)	0	N/A	

Fuente: Elaboración propia.

La no aplicación del sulfuro de sodio en los reactivos del circuito de flotación, daba como resultado una espuma pobre en minerales oxidados. Por lo general, se obtenía una espuma color gris clara como se muestra a continuación:

Imagen 3. Espuma mineralizada inicial.



Fuente: Elaboración propia.

Las celdas de flotación generaron una espuma de apariencia turbulenta e inestable, y fue adquiriendo la forma deseada después de la primera hora de agitación, no tuvieron en cuenta los tiempos de residencia y la cinética de flotación, ya que, según bibliografía expuesta por (Bulatovic, 2010) determina que para una flotación óptima de malaquita los tiempos de acondicionamiento entre 10-15 minutos por reactivos y tiempos de flotación de 15-20 minutos. Además, la espuma no fue generada de manera homogénea, se le atribuye a una aparente falta de colectores y espumantes en las celdas o al efecto de succión impropio de las celdas ante la falta de las compuertas de separación.

Los resultados obtenidos en los ensayos de absorción atómica hechos al concentrado de esta flotación muestran resultados desfavorables en términos de concentración como se muestra a continuación:

Tabla 8. Contenido de cobre en los concentrados iniciales en planta.

Peso (g)	Concentración Cu (ppm)	Contenido de Cu	% de Cu	Desviación estándar
0,30050	23,3532	0,7771	0,75	0,07
0,30096	20,1529	0,6696		
0,30011	23,7259	0,7906		

Fuente: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta la información contenida en la tabla 19, se puede observar la diferencia entre el tenor del alimento y el del concentrado posterior al proceso de flotación evidenciando los resultados negativos en concentración que se presentaban en planta, por ende, la implementación de un nuevo circuito de flotación debía aplicarse con prioridad.

2.3 Pruebas de flotación y cálculo de índices metalúrgicos iniciales

Antes de iniciar con el cambio en la dosificación de los reactivos y pruebas de flotación respectivas, se realizó la modificación en la distribución de bolas dentro del molino, ya que, el proceso necesitaba un tamaño diferente de partícula ($\leq 75 \mu\text{m}$) producto de la molienda establecida en planta.

Para la realización de este proceso, se recalculó la cantidad de bolas dentro del molino con la fórmula 2.5 y se estableció una nueva distribución para cada tamaño. Como se muestra a continuación:

Tabla 9. Distribución de bolas final en el molino.

Diámetro de bola (in)	Peso unitario (kg)	Peso total en molino (kg)	% de distribución	Número de bolas
4	3,012	1001	63	335
3	1,375	485	30	373
2	0,514	70,09	4	134
1	0,07	12,5	1,8	156
0,5	0,015	8,6	1,2	573

Fuente: Elaboración propia.

Se observa que el tamaño de bola ideal cambió, ahora es de 4" y desde allí se realizó la modificación total de la distribución en el molino, como se aprecia en la imagen 4.

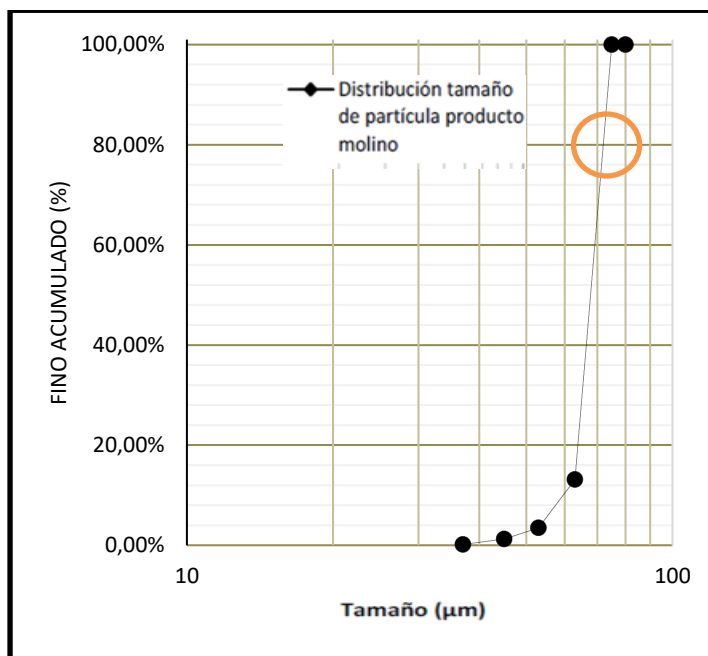
Imagen 4. Bolas en el molino.



Fuente: Elaboración propia.

De esta manera se realizó un nuevo análisis de distribución de tamaño obteniendo que el P_{80} de la nueva distribución, está por debajo de los $75 \mu\text{m}$, asegurando de esta manera un tamaño óptimo para el proceso de flotación.

Figura 12. Distribución de tamaño de partícula (DTP) del producto final del molino.



Fuente: Elaboración propia.

Con el tamaño de partícula deseado para el proceso, se procede a realizar las pruebas de flotación en el mineral. Para la implementación del nuevo circuito de flotación, se realizaron 3 pruebas iniciales en las cuales se modificaron algunas variables para ver su efecto en el concentrado final. Estas permitieron, además, establecer una dosificación estándar para el proceso de flotación.

En planta se cuentan con 2 bancos de flotación, uno inicial compuesto por 4 celdas tipo Denver con capacidad de 800 L y un segundo banco que cuenta con 2 celdas tipo Denver con igual capacidad de procesamiento.

- Prueba 1.

Para esta prueba, en donde solo se estaban probando los equipos de flotación se hicieron ensayos pequeños, minimizando la cantidad de pulpa y aumentando la cantidad de agua en la celda. Para la prueba, estas variables se definieron de la siguiente manera:

Tabla 10. Parámetros de celda, prueba 1.

Cantidad de agua (L)	Cantidad de pulpa (L)
447	100

Fuente: Elaboración propia.

Cabe resaltar que el porcentaje de sólidos manejado en la pulpa es del 22%, con esto definido, se realiza la cuantificación de las dosificaciones correspondientes para los reactivos, los cuales quedaron así:

Cabe resaltar que estos datos de porcentajes de sólidos en pulpa eran tomados a partir de las mediciones realizadas en la balanza Marcy.

Tabla 11. Dosificación de reactivos prueba 1.

Reactivo	Cantidad (g)	Tiempo de Acondicionamiento (min)
Aerofroth 65	2	10
Sulfuro de sodio	146,36	10
Aero MX 5160	11,70	10

Fuente: Elaboración propia.

La prueba se realizó en condiciones normales, y se separaron 100 g de concentrado, los cuales fueron a laboratorio para análisis de contenido de cobre por absorción atómica, dando como resultado:

Tabla 12. Contenido de cobre del concentrado prueba 1.

Peso (g)	Concentración Cu (ppm)	Contenido de Cu	% de Cu	Desviación estándar
0,30040	28,3532	0,9771	0,91	0,09
0,30075	27,1529	0,9096		
0,30025	28,7259	0,9206		

Fuente: Elaboración propia.

- Prueba 2.

En esta prueba se procedió a aumentar la cantidad de pulpa dentro de la celda y de esta manera, los reactivos también aumentaron en dosificación. La relación agua-pulpa quedo de la siguiente manera:

Tabla 13. Parámetros de celda, prueba 2.

Cantidad de agua (L)	Cantidad de pulpa (L)
350	200

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 14. Dosificación de reactivos prueba 2.

Reactivo	Cantidad (g)	Tiempo de Acondicionamiento (min)
Aerofroth 65	15	10
Sulfuro de sodio	160	10
Aero MX 5160	15	10

Fuente: Elaboración propia.

La prueba se realizó en condiciones normales, y se separaron 100 gr de concentrado, los cuales fueron a laboratorio para análisis de contenido de cobre por absorción atómica, dando como resultado:

Tabla 15. Contenido de cobre del concentrado prueba 2.

Peso (gr)	Concentración Cu (ppm)	Contenido de Cu	% de Cu	Desviación estándar
0,37525	702,8232	18,7295	19,19	0,63
0,38975	776,0589	19,9117		
0,37491	710,1516	18,949		

Fuente: Elaboración propia.

- Prueba 3.

Para esta prueba se procedió a agregar el 95% de pulpa con respecto al agua fresca, esto permitió que se obtuviera una mayor cantidad de reactivos sobre el proceso. La relación de agua pulpa quedo de la siguiente manera.

Tabla 16. Parámetros de la celda, prueba 3.

Cantidad de agua (L)	Cantidad de pulpa (L)
28	522

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 17. Dosificación reactivos prueba 3.

Reactivo	Cantidad (g)	Tiempo de Acondicionamiento (min)
Aerofroth 65	20	10
Sulfuro de sodio	185	10
Aero MX 5160	20	10

Fuente: Elaboración propia.

La prueba se realizó en condiciones normales, y se separaron 100 gr de concentrado, los cuales fueron a laboratorio para análisis de contenido de cobre por absorción atómica, dando como resultado:

Tabla 18. Contenido de cobre del concentrado prueba 3.

Peso (gr)	Concentración Cu (ppm)	Contenido de Cu	% de Cu	Desviación estándar
0,37600	855,6997	22,7580	24,18	1,4
0,38350	979,8131	25,5492		
0,38001	920,6978	24,2283		

Fuente: Elaboración propia.

Para el nuevo circuito se estableció una dosificación estandarizada de reactivos, la cual, a través del cálculo con el porcentaje de sólidos como variable principal, se obtenía la cantidad exacta a agregar de cada uno. En los resultados de la aplicación de este nuevo circuito, se aprecia de mejor manera la aplicación de este diseño.

Cabe resaltar que solo se utilizó al Aero MX 5160 como colector principal, debido a que inicialmente fue muy efectivo en las pruebas, y que en planta no se contaba con la disponibilidad del xantato (Z6).

2.3.1 Índices metalúrgicos iniciales en planta

Para la optimización de los procesos en planta, se realizó el cálculo de los índices metalúrgicos iniciales, con el fin de que con la aplicación de este estudio se observaran las mejoras en los resultados obtenidos.

Para el cálculo de los índices metalúrgicos iniciales que se tenían en planta, se tuvieron en cuenta solo los porcentajes de concentración de cobre en el alimento, colas y concentrado, ya que, los datos masicos no estaban claros, dado que, no se sabía cuánto se procesaba en los procesos de producción en la planta hasta que se comenzó con la optimización.

Con el análisis de los datos iniciales, se obtuvieron los siguientes resultados:

Para la recuperación:

$$R = \left[\frac{ta-tt}{tc-tt} \right] \frac{tc}{ta} \quad (2.7)$$

Donde:

ta: tenor de alimento

tt: tenor de colas

tc: tenor de concentrado.

Aplicando la fórmula anterior se obtiene que la recuperación que se manejaba inicialmente en planta es:

$$R = \left[\frac{5,3 - 4,1}{0,75 - 4,1} \right] \frac{0,75}{5,3} = 0,049 * 100 = 4,9\%$$

Se observa que la recuperación está muy por debajo de los resultados esperados. Por otro lado, también se realizó el cálculo de la razón de concentración y la razón de enriquecimiento, esto con el fin de analizar qué tan efectivo era el proceso en planta antes de la optimización propuesta.

Para la razón de concentración:

$$RC = \frac{tc-tt}{ta-tt} \quad (2.8)$$

Aplicando la fórmula anterior se obtiene que la razón de concentración que se manejaba inicialmente en planta es:

$$RC = \frac{0,75 - 4,1}{5,3 - 4,1} = 2,79$$

Para la razón de enriquecimiento:

$$RE = \frac{tc}{ta} \quad (2.9)$$

Aplicando la fórmula anterior se obtiene que la razón de enriquecimiento que se manejaba inicialmente en planta es:

$$RE = \frac{0,75}{5,3} = 0,14$$

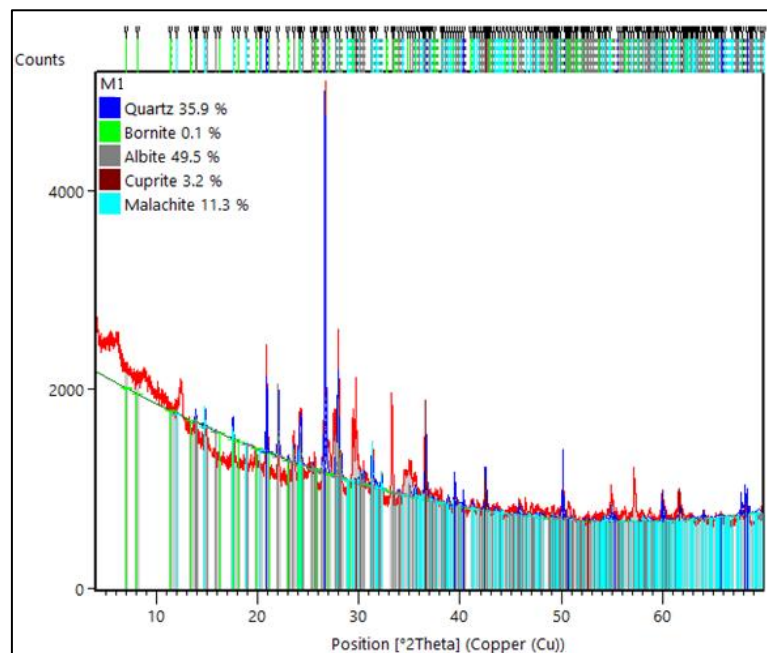
Se demuestra que los procesos de recuperación y concentración de minerales oxidados de cobre que tenían establecidos inicialmente en la planta estaban por debajo de los resultados esperados, lo que ocasionaba que el producto inicial de la planta (concentrados), no pudiesen ser comercializado, y además, la operabilidad de la planta originaba muchos tipos de pérdidas, tanto en el proceso técnico, como económicas, por ende, la aplicación de este estudio produjo un cambio de la situación de manera positiva ya que se obtuvieron muchas mejoras en los resultados.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis de DRX

El resultado del ensayo de DRX muestra la presencia de minerales oxidados de cobre, en los cuales predomina la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) con un porcentaje del 11,3%, seguido de cuprita (Cu_2O) con un porcentaje del 3,2%. Como lo muestra el espectro a continuación:

Figura 13. Difractograma obtenido en el análisis de la muestra por DRX.



Fuente: Elaboración propia.

Corroborando de esta manera que el mineral tratado en planta posee óxidos de cobre en su matriz y, además, ganga carbonosa, lo que permite aplicar el método de sulfidización para la recuperación con colectores tipo xantatos.

3.2 Análisis de FRX y cobre total por absorción atómica

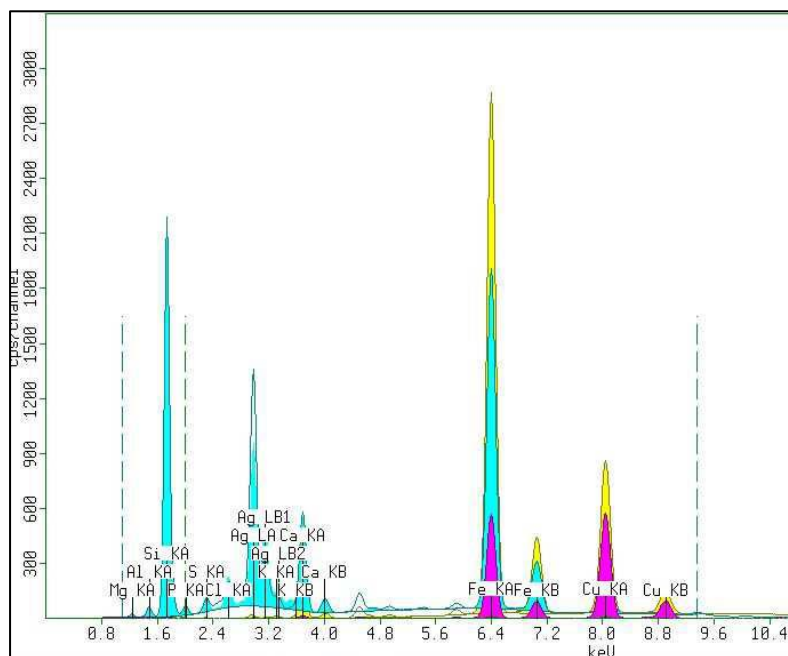
Los análisis por fluorescencia de rayos X dieron los siguientes resultados:

Tabla 19. Resultados FRX mineral de cabeza.

Elemento	Concentración %
Mg	7,773
Al	12,793
Si	43,023
P	0,880
S	1,531
Cl	0,753
K	5,422
Ca	7,911
Ti	1,177
Mn	0,495
Fe	12,996
Cu	5,333

Fuente: Elaboración propia.

Figura 14. Espectrograma obtenido luego de realizar el FRX mineral de cabeza.



Fuente: Elaboración propia.

Se observa la presencia de minerales como el silicio, aluminio, hierro y cobre como los principales componentes de la matriz rocosa del mineral tratado en planta.

- *Cobre total por absorción atómica:*

Tabla 20. Cobre total en la muestra.


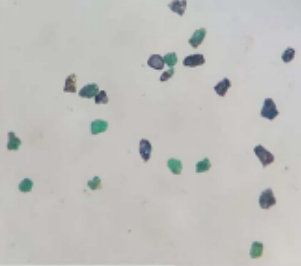

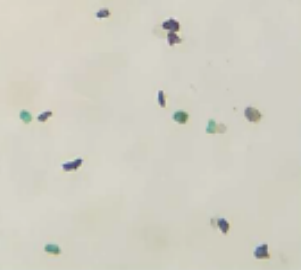
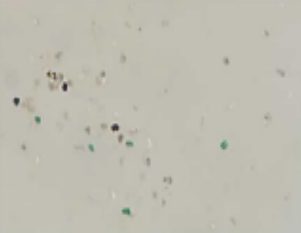
Masa (g)	ppm/100 ML	%Cu Total
0,31395	67,673	5,390


Fuente: Elaboración propia.

3.3 Ensayo de liberación

Se puede concluir que a partir de un tamaño de partícula inferior a 150 μm , existe una alta probabilidad de comenzar a liberar partículas de mineral de cobre.

Tabla 21. Resultado análisis de liberación del mineral.

Malla	Tamaño (µm)	Peso Retenido (g)	Cu%	Fe%	Si%	Vista microscópica.
+100	212	19,25	1,45	6,07	39,03	
-100/+140	150	30,92	1,77	6,14	35,47	
-140/+200	106	36,22	2,39	7,64	40,48	
-200/+270	75	22,92	2,80	8,56	40,23	
-270/+325	53	8,05	2,94	8,70	41,43	

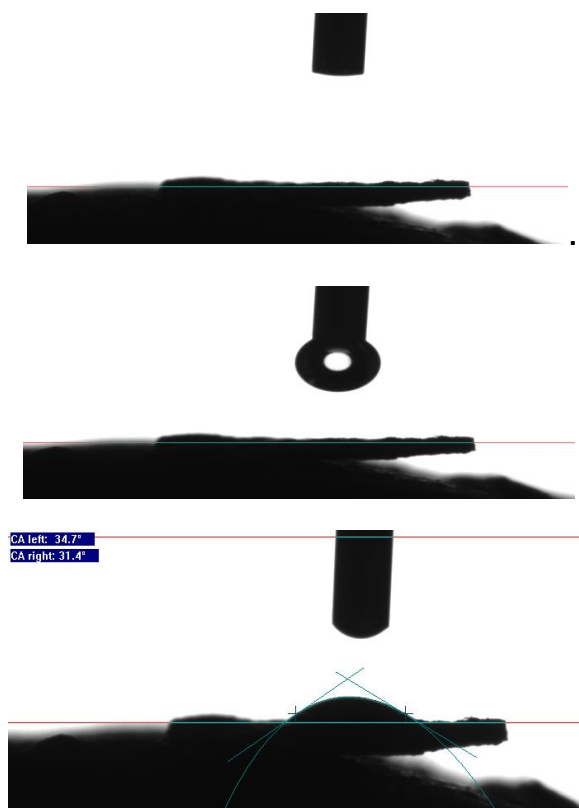
-325	45	84,05	5,165	5,58	57	
------	----	-------	-------	------	----	---

Fuente: Elaboración propia.

3.4 Ángulo de contacto

Para la realización de este ensayo, se tomó la superficie ya pulida de la malaquita y sobre esta, se deja caer una gota de agua milimétrica para demostrar la hidrofobicidad o hidrofiliidad natural que posee dicho mineral.

Imagen 5. Secuencia de ángulo de contacto en superficie de malaquita.



Fuente: Elaboración propia.

Se observa que superficialmente la malaquita tiene un rango de ángulo de contacto que varía entre 30°-35°, lo que nos indica que es una superficie con tendencia a mojarse, según lo establecido anteriormente.

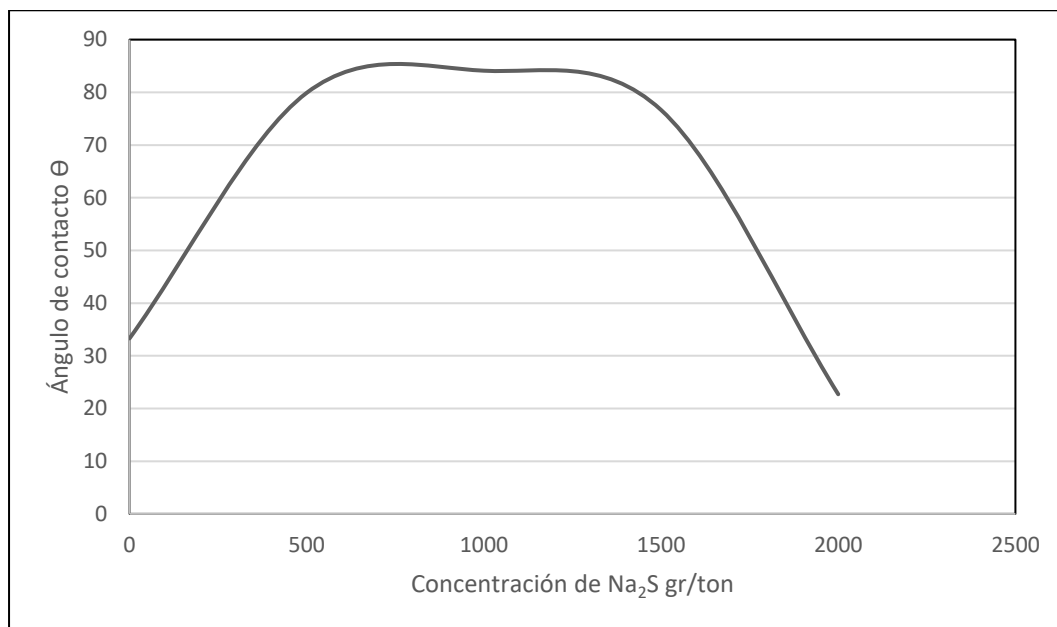
3.4.1 Efecto del sulfuro de sodio sobre la hidrofobicidad de la malaquita

Se realizó el análisis del efecto que tiene la concentración de sulfuro de sodio sobre el carácter hidrófobo de la malaquita, debido a que, en la revisión del estado del arte una de las recomendaciones que los autores (Bulatovic, 2010; Merino, 2019; Wang et al., 2022) exponían en muchos casos era el control sobre este reactivo, dado que, si existía un exceso del mismo podría ocasionar un exceso del ion azufre ocasionando que la mena adquiriera un comportamiento hidrofílico al pasar de un sulfuro a un sulfato de cobre. Ver anexo 3.

Para la realización de este análisis, se sumergió por 10 minutos una partícula de malaquita en una solución de sulfuro de sodio, que variaba según la concentración del mismo, luego se midió el ángulo de contacto en cada escenario. Estas concentraciones fueron tomadas a partir de lo referenciado en el estudio de (Bulatovic, 2010) las cuales variaban desde 500 g/t hasta 3000 g/t.

El estudio de este análisis dio como resultado que a concentraciones mayores a 1500 g/t de sulfuro de sodio, la malaquita tiende a ser más hidrofílica que en sus condiciones naturales, es decir, el ángulo de contacto de la superficie natural de este mineral está en el rango de 32-35° mientras que en exceso de sulfuro de sodio el rango de estos ángulos disminuye considerablemente como se muestra a continuación:

Figura 15. Efecto del Na_2S sobre el carácter hidrófobo en la superficie de la malaquita.



Fuente: Elaboración propia.

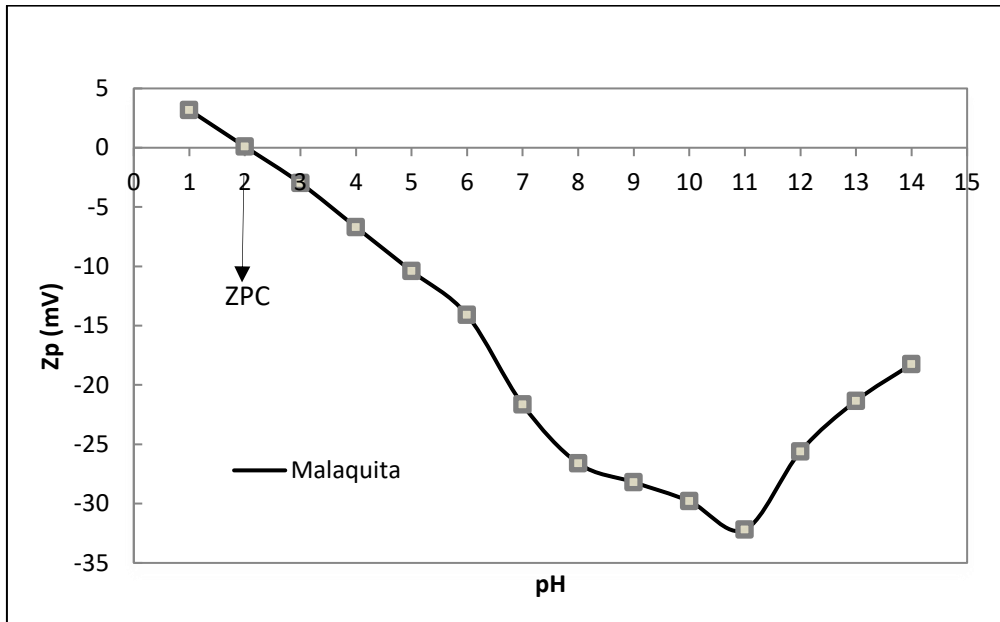
Se concluye entonces que, el sulfuro de sodio contribuye con la hidrofobicidad de la malaquita, pero en exceso puede ocasionar un efecto inverso, lo que ocasionaría pérdidas del mineral en el proceso de flotación.

3.5 Potencial Z

Para la medición del potencial Z de malaquita, se utiliza una pequeña fracción de la muestra hasta el punto de pulverizarla como se ve en la imagen 7, y esta a su vez, se interacciona a diferentes niveles de pH, desde niveles ácidos hasta valores alcalinos. Una vez hecho el procedimiento, se obtuvo que el ZPC de la muestra mineral tiene un valor de 2, siendo este un resultado de gran impacto en el estudio fisicoquímico de la malaquita.

Después de someter a la malaquita en el equipo para el análisis de potencial Z se obtiene:

Figura 16. Potencial Z de la malaquita.



Fuente: Elaboración propia.

Al obtener el potencial Z de la malaquita se concluye que los colectores catiónicos serían ideales para el proceso de flotación debido a la afinidad que existe entre ellos.

3.6 Implementación del nuevo circuito de flotación y cálculo de índices metalúrgicos

Al tener claro los reactivos que componen el nuevo circuito de flotación y que a su vez mejoraron de forma directa la concentración del mineral, se realiza una estandarización en la dosificación de los mismos. Esto también permitió distribuir en diferentes puntos los reactivos con el fin de que el mineral tuviese un mejor acondicionamiento y de esta manera lograr una mejor reacción a la hora de realizar el proceso de flotación. Cabe resaltar que, para esta nueva etapa en el proceso de flotación, ya se contaba con el xantato (Z6), el cual permitió que se mejorara de forma gradual la concentración del mineral a la hora de ser flotado.

Ya establecidas las variables requeridas para el proceso, se procede a realizar el llenado completo de las celdas con pulpa directa de los agitadores, además, se fijan de manera organizada una serie de puntos estratégicos para la adición de reactivos, logrando mejores resultados a la hora de concentrar los minerales de cobre.

Los reactivos fueron establecidos con la siguiente relación por tonelada de mineral procesada:

Tabla 22. Dosificación teórica reactivos flotación de óxidos de cobre.

Reactivo	Dosificación teórica (g/t).	pH
Xantato Z6	200	9
Aero MX 5160	50	
Aerofroth 65	150	
Sulfuro de sodio	1000	

Fuente: Elaboración propia.

1. Distribución puntos de acondicionamiento mineral.

Debido a que el acondicionamiento de la pulpa previo a la etapa de flotación, daba una mejor respuesta del mineral procesado hacia a los reactivos utilizados, se opta por establecer una serie de puntos estratégicos en los cuales, se realizaba una dosificación, como se muestra en la tabla 23.

Tabla 23. Puntos de dosificación de reactivos en planta.

Reactivo	Punto de dosificación	Dosis estándar (g/t)	Tiempo de residencia (min)
Xantato Z6	Molino de bolas	50	7
	Sumidero	50	8
	Tanques de agitación	100	10
Aero MX 5160	Molino de bolas	10	7
	Sumidero	10	8
	Tanques de agitación	30	10
Aerofroth 65	Celdas	150	15
Sulfuro de sodio	Sumidero	500	8
	Tanques de agitación	500	10

Fuente: Elaboración propia.

Con la aplicación de esta nueva dosificación se obtiene como resultado un concentrado de mayor pureza. Al lograr este nuevo tenor, la planta alcanza el tenor base para la comercialización del producto final. En la tabla 24, se observa el porcentaje final de los concentrados que se obtuvieron a partir de la nueva implementación del nuevo circuito.

Tabla 24. Contenido de cobre del concentrado final.

Peso (gr)	Concentración Cu (ppm)	Contenido de Cu	% de Cu	Desviación estándar
0,30400	899,1953	29,5788	28,65	0,89
0,30475	847,3618	27,8051		
0,30875	881,9149	28,5640		

Fuente: Elaboración propia.

La imagen 6 evidencia que la coloración de la espuma es totalmente diferente a la inicial, tornándose un verde metálico, tomando el color natural de la malaquita.

Imagen 6. Espuma producto del nuevo circuito de flotación.



Fuente: Elaboración propia.

3.6.1 Optimización de los índices metalúrgicos iniciales de planta

Con los nuevos tenores de los diferentes productos del proceso de flotación, se obtuvieron nuevos índices metalúrgicos, los cuales, establecen un nuevo patrón en la recuperación y concentración de los minerales oxidados de cobre. A continuación, se muestran los índices obtenidos a partir de la optimización en las distintas variables operativas de la planta.

Para la recuperación:

$$R = \left[\frac{5,3 - 0,96}{28,65 - 0,96} \right] \frac{28,65}{5,3} = 0,67 * 100 = 67\%$$

Para la razón de concentración:

$$RC = \frac{28,65 - 0,96}{5,3 - 0,96} = 6,40$$

Para la razón de enriquecimiento:

$$RE = \frac{28,65}{5,3} = 5,40$$

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

La caracterización geometalúrgica inicial del mineral, permitió identificar las familias geológicas presentes en la matriz rocosa, y esto a su vez permitió establecer el esquema de reactivos necesarios para el proceso de flotación.

El tamaño de partícula para lograr la liberación de la malaquita, fue una variable de gran impacto en el proceso, ya que, al modificar el P_{80} del molino, la concentración de cobre aumento considerablemente.

Otro aspecto de gran impacto en la etapa de trituración y molienda, es la alta dureza que presenta el mineral. Lo que produce un consumo energético considerable por parte de los medios moledores, ya que, se requiere llegar al tamaño deseado de $\leq 75 \mu\text{m}$.

El uso controlado de sulfuro de sodio, permitió el aumento en la recuperación de los minerales de cobre, ya que, los componentes principales de la ganga son de naturaleza carbonosa, lo que permitía que el sulfuro de sodio fuese más selectivo, aumentando la hidrofobización de las partículas, la selectividad del proceso y así mismo, los índices metalúrgicos de planta.

El consumo de Na_2S debe ser controlado, ya que, un exceso de este reactivo puede causar que la superficie de la malaquita se comporte de manera hidrofílica, lo que ocasionaría que el mineral se mantenga en suspensión y no se adhiera a las burbujas.

Otro de los hallazgos más interesantes de este estudio fue determinar el efecto de la concentración de sulfuro de sodio en la superficie de la malaquita, con base en su condición hidrófoba u hidrófila, esto permite tener una consideración mayor a la hora del uso de este método para flotar minerales oxidados de cobre con ganga carbonosa.

La implementación del nuevo circuito de flotación, permitió optimizar los procesos de la planta lo que ocasionó que la recuperación y concentración de minerales de óxidos de cobre aumentara.

Los resultados positivos en la concentración de óxidos de cobre, reactivó las actividades económicas de la planta. Las consecuencias fueron positivas para el estado de los procesos internos de la misma.

La aplicación del proceso de sulfidización, permitió, además, nuevas herramientas científicas en la extracción metalúrgica de óxidos de cobre en la zona, causando un impacto social positivo con la implementación de esta tesis.

4.2 Recomendaciones

Debido a que en varias pruebas se requería un alto consumo de espumante, se recomienda usar otro tipo de este reactivo, que permita una mejor formación de espumas, más resistentes.

Se recomienda puntualmente el cambio de los bancos de flotación, debido a que, las condiciones mecánicas de estos no es la mejor, por ende, el proceso termina siendo ineficaz.

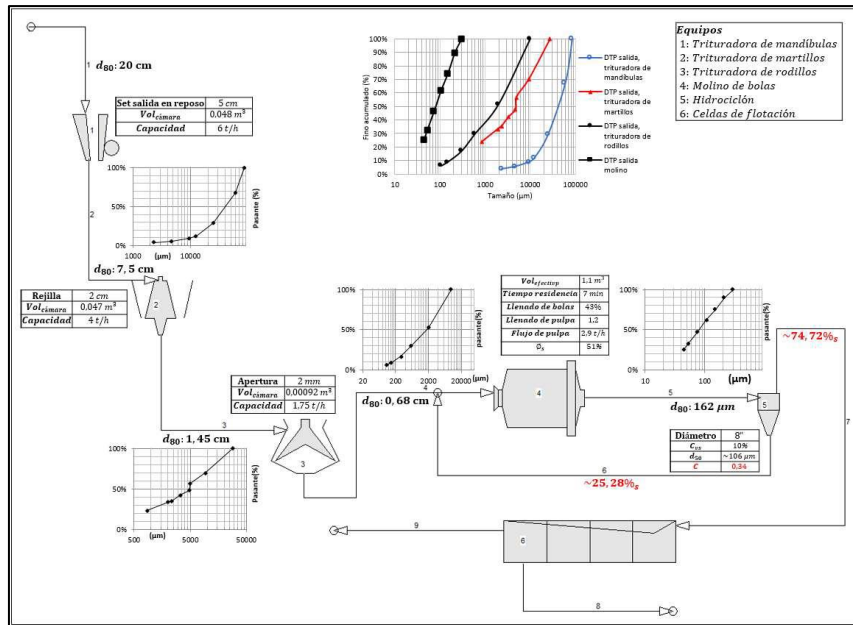
En cuanto a la clasificación del mineral que posee la planta, requiere el cambio de la bomba de sólidos, dado que, su potencia es muy elevada lo que causa una presión por encima de lo requerido, haciendo que el hidrociclón no cumpla con su función de manera ideal.

El avance tecnológico en los procesos mineros es de vital importancia para facilitar y optimizar las actividades que permitan la obtención de los minerales de interés. La implementación de estos recursos en planta, es indispensable para ir llevando los procesos a nuevos niveles de productividad y efectividad.

Se recomienda aprovechar los minerales industriales presentes en la matriz rocosa de las muestras minerales estudiadas. Minerales como la albita que tiene gran relevancia en la fabricación de baños. Se observa que este yacimiento tiene gran cantidad de dicho feldespatos.

A. Anexo 1: Trabajo en planta

A. Anexo 1. Diagrama de flujo condiciones iniciales de la planta



B. Anexo 2. Condiciones iniciales de la pulpa, sin suministro de agua fresca.



- C. Anexo 3. Efecto de la modificación mecánica hecha a la celda, para mejorar la aireación.



- D. Anexo 4. Primeras pruebas de flotación luego de modificaciones mecánicas, con variaciones en la pulpa.



E. Anexo 5. Flotación exitosa en concentración de óxidos de cobre



F. Anexo 6. Implementación de nuevo collar de bolas



G. Anexo 7. Control de presión para la clasificación adecuada en el hidrociclón.



H. Óxidos de cobre en piscina de concentrados.



B. Anexo 2: Control de variables de proceso

A. Datos variables hidrociclón.

	Donde:	Formula:
	D0: Diametro tubo de rebalse	$D0 = (0,35-0,40) * D$
	Da: Diametro tubo alimentación	$Da = (0,35-0,08) * D$
	Du: Diametro tubo descarga	$0,5 < Du/D0 < 0,8$
	Dc: Diametro del hidrociclón	Por pulgadas
	Hc: Altura sección cilíndrica	$Hc = (1-1,1) * D$
Datos Hidrociclón planta el mago.		
	D0	8
	Da	5,1
	Du	3
	Dc	20,33
	Hc	36
	H	136

B. Datos variables del molino.

Volumen de molino m3	1,1	Diametro Molino pie	2,95
Factor de llenado J	0,3	Largo Molino cm	210
Densidad del mineral	2,53	Potencia HP	24,05
Flujo de alimentación actual Ton/hr	2,75	F80	10000
Densidad de bolas	7,9	K	350
Volumen lecho de bolas = VolumenMolino*J, en m3	0,33	Wi	12
Volumen de bolas efectivo en m3	0,20	%Cs velocidad critica	78

Masa de bolas = Volumen efectivo de bolas*Densidad de prom de bolas en Ton	1,56
--	------

W = Vmolino*J*0,40*Densidad del mineral en Ton	0,33
--	------

Tiempo prom de residencia = (W/A*60) para pasarlo a minutos	7,29
---	------

Relacion L/D	71,2
--------------	------

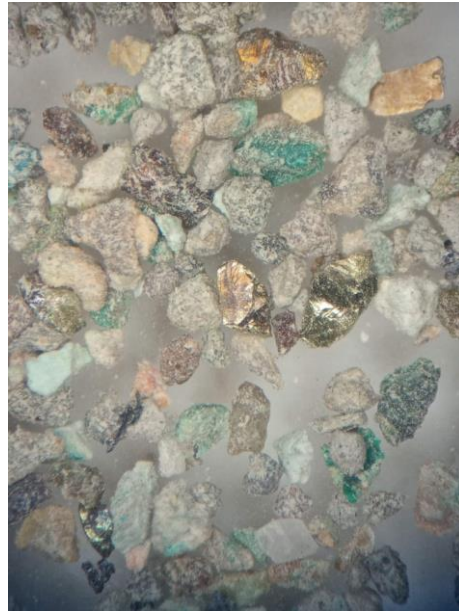
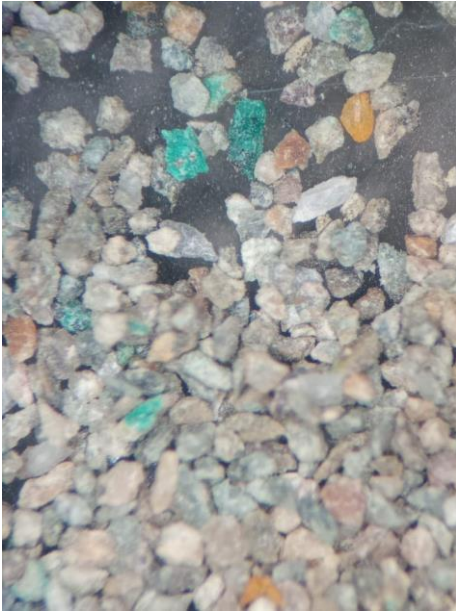
CALCULO PARA EL MOLINO DE BOLAS.		
Tamaño de bola ideal:	Donde:	
$B_s = \left(\frac{F_{80}}{k} \right)^{0.5} \left[\frac{\rho_{ore} \cdot W_{iB}}{\%Nc \cdot D^{0.5}} \right]^{\frac{1}{3}}$	F80	Tamaño del 80% de la alimentación mm.
	K	350, para molinda húmeda, circuito abierto o cerrado con descarga por rebalse
	ps	Densidad específica del sólido (g/cm3)
	Wi	Índice de trabajo (Kwh/toncorta)
	D	Diametro interno del molino
Bs=	0	% Cs Velocidad critica

C. Control de consumo de reactivos.

Celda Rougher		Celda Scavenger		Dosificación reactivos tanque 1		
Reactivo	Teórica	Reactivos	Teórica	Teórica gr/ton	Real	Real
Volumen de celda cm3	700000	Volumen de celda cm3	700000	Z6	200	231,58
Densidad de mineral	2,5	Densidad de mineral	2,5	MX	50	57,89
Porcentaje de solidos	25	Porcentaje de solidos	25	Sulfi	1000	1157,89
Densidad de pulpa	1,18	Densidad de pulpa	1,18			
Masa de la pulpa gr	205882	Masa de la pulpa en gr	205882			
Masa de pulpa en kg	205,8823529	Masa de pulpa en kg	205,88			
Espumante Rougher:	30,88	Espumante Scavenger:	30,88			
Dosificación de reactivos.		Tanque de agitacion #1		Dosificación reactivos tanque 2		
Reactivo	Teórica	Volumen de tanque cm3	2200000	Reactivo	Teórica gr/ton	Real
Espu	150	Densidad de mineral	2,5	Z6	200	231,58
		Porcentaje de solidos	40	MX	50	57,89
		Densidad de pulpa	1,32	Sulfi	1000	1157,89
		Masa de la pulpa en gr	1157895			
		Masa de pulpa en kg	1157,89			
		Tanque de agitacion #2				
		Volumen de tanque cm3	2200000			
		Densidad de mineral	2,5			
		Porcentaje de solidos	40			
		Densidad de pulpa	1,32			
		Masa de la pulpa en gr	1157895			
		Masa de pulpa en kg	1157,89			

C. Anexo 3: Caracterización del mineral

A. Anexo 1: Vista microscópica mineral de cobre



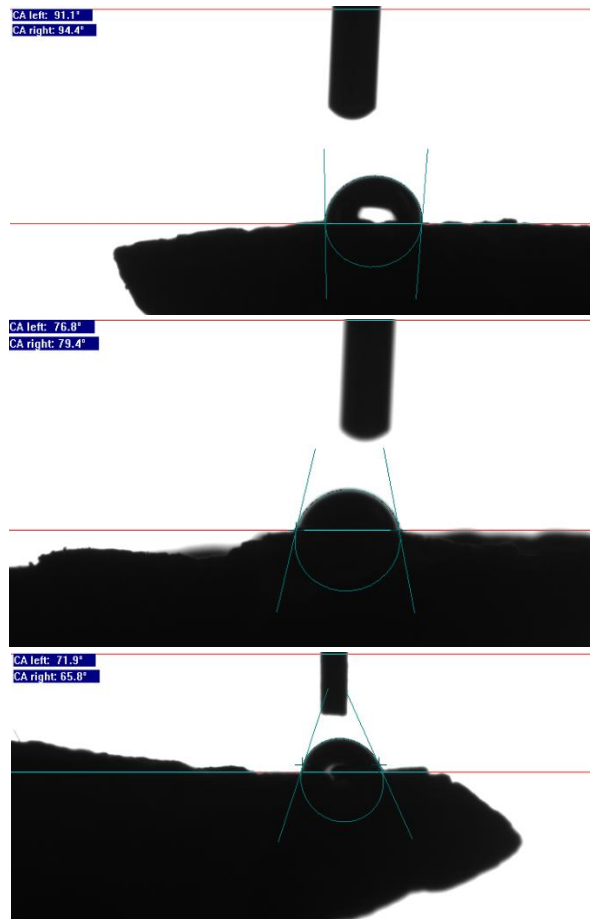
B. Anexo 2: Pruebas de absorción atómica.



C. Anexo 3: Pruebas de ángulo de contacto con presencia de Na₂S.

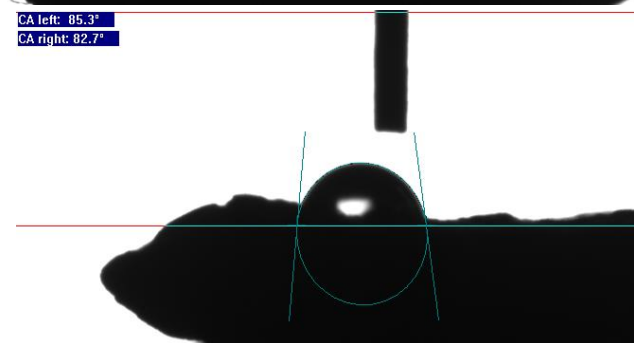
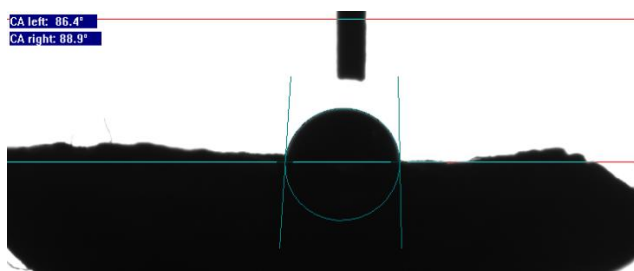
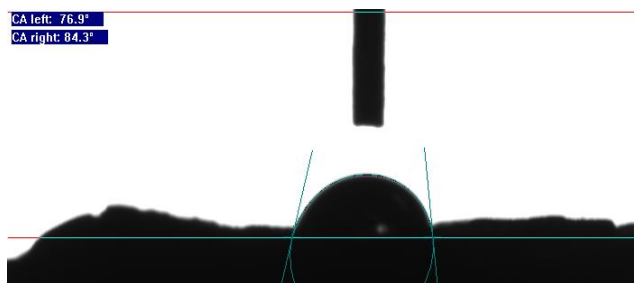
- Para 500 gr/ton de Na₂S:

	ANGULO			TOTAL
	IZQ	DER	PROM	
P1	91,1	94,4	92,75	79,9
	76,8	79,4	78,1	
	71,9	65,8	68,85	



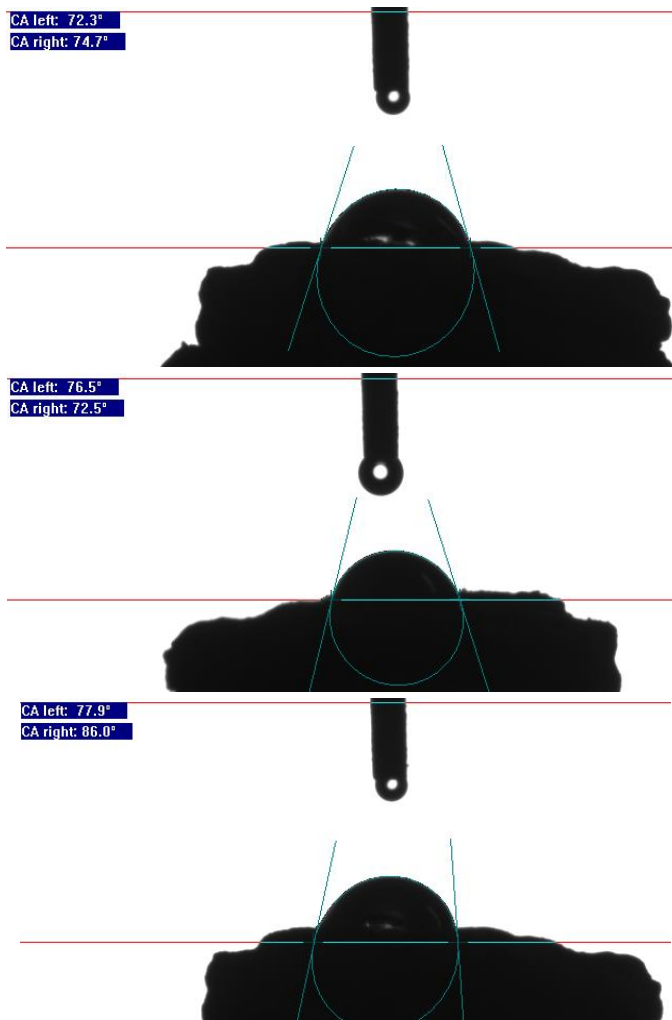
- Para 1000 gr/ton de Na₂S:

	ANGULO		PROM	TOTAL
	IZQ	DER		
P2	86,4	88,9	87,65	84,1
	76,9	84,3	80,6	
	85,3	82,7	84	



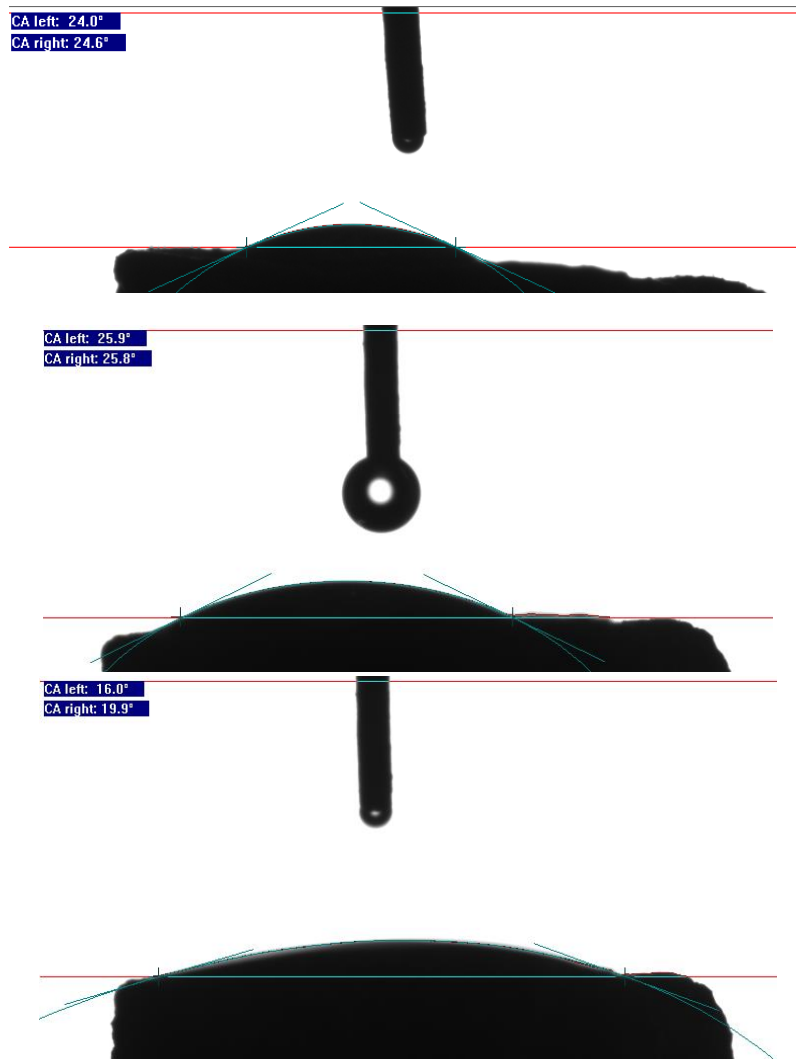
- Para 1500 gr/ton de Na₂S:

	ANGULO			TOTAL
	IZQ	DER	PROM	
P3	76,5	72,5	74,5	76,65
	77,9	86	81,95	
	72,3	74,7	73,5	



- Para 2000 gr/ton de Na₂S:

	ANGULO		PROM	TOTAL
	IZQ	DER		
P4	24	24,6	24,3	22,7
	25,9	25,8	25,85	
	16	19,9	17,95	



Bibliografía

- Abarca Rodriguez, J. J. (2011). *Flotacion de minerales*.
- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical chemistry of surface* (Sixth).
- Agencia Nacional Minera, A. (2020). *Cobre*.
- Aplan, F. F., & Fuerstenau, D. W. (1962). Froth Flotation. In *Froth Flotation*, 52, 170–214.
- Bulatovic, S. (2010). *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. (E. Sciencie. (ed.); II).
- Bustamante Rúa, O., Jaime Restrepo, O., & Gaviria Cartagena, C. (2008). *Concentración de Minerales*. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.
- Castro, S. (2003). *Flotación: Fundamentos y aplicaciones*. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
- Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.08.003>, 293–315.
- Chryssoulis, S. L., & McMullen, J. (2005). Mineralogical investigation of gold ores. *Developments in Mineral Processing*, 15.
- Codelco. (2018). *¿Qué es el cobre?* https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/que_es_cobre.html
- Delgado A, G. (2016). *Operaciones en Planta Concentradora de mineral polimetálico y óxidos de plomo-plata-cobre de Sociedad Minera Corona S.A.* Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú.
- Garduño, L. (2015). *Diseño de un esquema de reactivos para optimizar la flotación de minerales de cobre y molibdeno de un deposito pórfido de cobre*. Universidad Nacional Autonoma de Mexico.
- Gaudin, A. M. (1957). *Flotation*. McGraw-Hill Book Company Inc.
- Gupta, A., & Yan, D. S. (2006). Flotation. *Mineral Processing Design and Operation*, 555–603.
- Instrument, M. (2009). *Zetasizer Nano Series User Manual*.
- Lamorú Urgelles, A. (2012). *Determinación del índice de Bond de las menas y yacimientos Yagrujame norte y sur en la empresa Ernesto Che Guevara*.

- Instituto superior minero metalurgico de MOA.
- Merino, P. (2019). *Flotacion de cobre soluble en planta concentradora, division SALVADOR-CODELCO*. Universidad de Concepción.
- Molerio Leon, L. F. (2002). *Métodos geomatemáticos de diseño y optimización de redes de monitoreo de aguas subterráneas*.
- Nguyen, A. V. (2007). Flotation. *Encyclopedia of Separation Science*, <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/00071-5>, 1–27.
- Ondarse, D. (2021). Cobre. Concepto. <https://concepto.de/quimica/>
- Ortiz, F. (1986). El Roble, un yacimiento de sulfuros masivos volcanogénicos. *Boletín Ciencias de La Tierra, I*.
- Osorio Botero, J. D. (2019). *Alternativa metalúrgica (sonometalurgia) para la separación selectiva de minerales auríferos de relaves mineros*. Universidad Nacional de Colombia.
- Pavez, O. (2012). *Concentración de Minerales*.
- Rojas Reyes, N. (2013). *Modelación de la fórmula constitutiva de suspensiones de caolín en función de la energía libre superficial del mineral*. Universidad Nacional de Colombia.
- Romero, M. (2014). *Estudio de muestras de óxidos de cobre por el Método de Flotación, Consorcio Minero Antares S.A.C*. Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión.
- Saquet, J.J., & Mining, K. (1962). Metallurgical Operation of Union Miniere du Haut Katanga. *Mining Engineering*, 14, 71–81.
- Servicio Geologico Colombiano, S. (2018). *Recursos Minerales de Colombia Vol II*. SGA, S. G. de S. (2007). *Geometalurgia*. 2007. <https://www.sgs.co/es-es/mining/exploration-services/geometallurgy>
- Tobón, C. M. (2013). *Estudio de la Hidrofobicidad de Oro Nativo y su Efecto en la Flotación Espumante Directa*.
- Vilca Cazuela, H. H. (2019). *Evaluacion de la flotación de óxidos de cobre mediante pruebas de reactivos en laboratorio*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Wang, H., Wen, S., Han, G., & Feng, Q. (2022). Interaction mechanism of copper ions with the surface of sulfidized malachite and its response to flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 647, 129127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129127>
- Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016). *Will's Mineral Processing Technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral*. Science.