

## Evaluación del carboximetil tritiocarbonato de disodio en la flotación de mineral calcosita

A. Montoya <sup>1,\*</sup>, F. González <sup>2</sup>, R. Flores <sup>2</sup>, I. Reyes <sup>1</sup>, R. Cruz <sup>1</sup>, I. Lázaro <sup>1</sup>, I. Rodríguez <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Metalurgia-Facultad de Ingeniería, UASLP. Sierra Leona 550, Lomas 2ª sección, 78210 San Luis Potosí, SLP, México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud-CIACyT, UASLP. Sierra Leona 550, Lomas 2ª sección, 78210 San Luis Potosí, SLP, México.

\* [montoya.mendez.arait@gmail.com](mailto:montoya.mendez.arait@gmail.com)

### RESUMEN

El efecto del carboximetil tritiocarbonato de disodio (D8) en la en la flotabilidad del mineral calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) fue investigado mediante microflotación, espectrofotometría UV-vis y mediciones de potencial mixto. Los resultados de microflotación de calcosita mostraron que cuando se dosifica el depresor D8 el porcentaje de recuperación de mineral baja desde 56% hasta 4.8–11.6% dependiendo de la concentración y pH de la solución. Los espectros UV-vis mostraron una disminución de la absorbancia del depresor D8 después de la interacción del mineral, esta disminución sería atribuida a una adsorción del depresor como lo indican los resultados de potencial mixto. Este comportamiento revela que sería posible emplear este reactivo para separar selectivamente el mineral calcosita de otros minerales.

**PALABRAS CLAVE:** *Calcosita, depresor, microflotación*

## **ANTECEDENTES**

El cobre es un metal que se utiliza en productos tales como cables de conexión eléctrica y dispositivos electrónicos. Los minerales de sulfuro de cobre son una fuente importante de recursos de cobre (Matsuoka et al., 2020). Los depósitos de pórfidos de cobre son la fuente más importante de extracción de cobre en el mundo ya que, de ellos se obtiene el 60% de la producción mundial anual de este metal (John y Taylor 2016). En los últimos años se encuentra con más frecuencia en los depósitos de pórfidos de cobre, asociaciones de sulfuros de cobre secundarios como la calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) a sulfuros primarios como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), esto dependiendo de la región donde es extraído el mineral (Matsukoa et al., 2020; Rao, 2004; Sun et al., 2015).

Para muchos procesos de beneficio de sulfuros de pórfidos de cobre conteniendo concentraciones importantes de otros minerales de valor, se usan depresores de sulfuros de cobre, generalmente inorgánicos, como el  $\text{Na}_2\text{S}$  o  $\text{NaHS}$ ; debido a su propiedad de desorber los reactivos adsorbidos en la superficie del mineral, especialmente los colectores (Bulatovic 2007; Qin et al., 2016). Si bien, estos reactivos presentan buen desempeño, se busca reemplazarlos debido a su toxicidad (Nagaraj et al., 1985; Bhambhani et al., 2014).

Una alternativa es el uso de depresores orgánicos como el carboximetil tritiocarbonato de disodio (Orfom® D8), referido solo como D8 a partir de este punto, este depresor ha mostrado una alta selectividad por sulfuros de cobre como la calcopirita en la flotación selectiva de Cu-Mo (Yin et al., 2017; Timbilla, 2021). Este depresor posee una estructura homopolar con dos grupos funcionales polares. Un extremo es un carboxilato (grupo de carácter hidrofílico) y el otro es un tritiocarbonato (grupo solidofílico de carácter hidrofóbico), a través del cual se produce la adsorción del depresor D8, y el carboxilato al ser afín al agua favorece la depresión (Timbilla, 2021). En este trabajo se presenta una evaluación del D8 como depresor de calcosita a diferentes valores de pH y concentración. Los resultados de microflotación fueron analizados en función del potencial mixto observado en muestras de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , junto con resultados de UV-visible.

## **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### ***Minerales y soluciones***

Las pruebas electroquímicas y de microflotación se realizaron con mineral calcosita con una pureza de 95.04%. Se utilizaron reactivos de grado analítico y agua desionizada para preparar las soluciones de pruebas de flotación, y para las mediciones electroquímicas. En los experimentos de microflotación los reactivos fueron depresor Orfom® D8 de la marca Chevron Phillips®, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J.T Baker), e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , JalmeK).

### Difracción de rayos X

Se empleó un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance equipado con un ánodo de Cu, detector de estado sólido SOL-X, en la geometría  $2\theta$  con barridos de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  para obtener un difractograma del mineral calcosita. El análisis incluyó pasos de  $2\theta$  de 0.2 y un tiempo de paso de 0.3 s. A partir de análisis químicos y de difracción de rayos X (Figura 1) se determinó que la principal fase fue  $\text{Cu}_2\text{S}$  con un contenido de 34.5% de Cu.

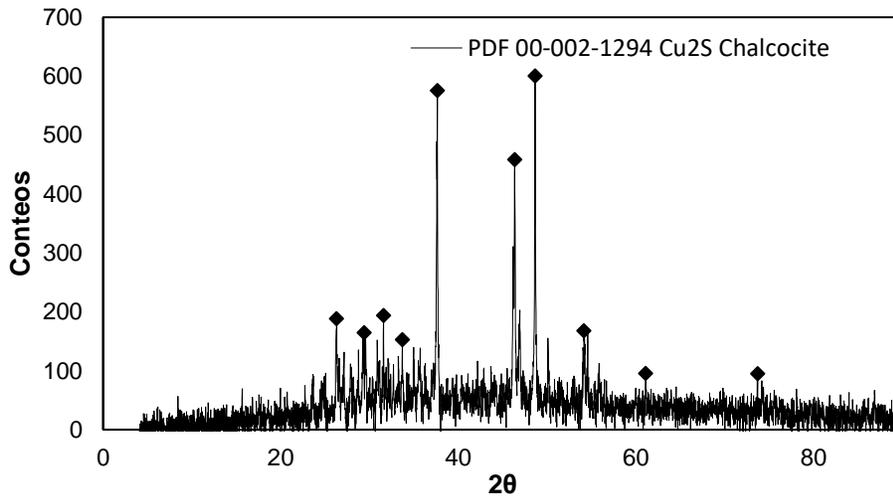


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X del mineral calcosita.

Los análisis mineralógicos y de difracción de rayos X (Figura 1) para la muestra pura mostro que la principal fase fue  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Los análisis químicos mostraron que el mineral calcosita contenía un 34.5% de Cu.

### Mediciones de potencial mixto.

Las mediciones de potencial mixto se realizaron utilizando un potenciostato Ametek PAR™ modelo VersaStat, y registradas utilizando el software VersaStat™ 3F. Un sistema de tres electrodos en una celda Pyrex™ de 100 mL se utilizó para las mediciones, el cual consistió en un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (SCE, +244 mV/SHE), una barra de grafito como contraelectrodo, y un electrodo de trabajo elaborado con pasta de carbono. Los electrodos de pasta de carbono se construyeron siguiendo el procedimiento reportado por Lázaro et al., 1995, con una modificación sugerida por Horta et al., 2009. Para estos electrodos se utilizó calcosita de alta pureza, la cual se trituró hasta un tamaño  $<74 \mu\text{m}$ , la superficie geométrica expuesta del electrodo fue de  $0.2827 \text{ cm}^2$ . Todos los potenciales medidos son referidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Las soluciones usadas fueron preparadas con 10 mL

de solución buffer pH 8 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ); b) 10 mL de solución buffer pH 9 ( $0.05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ); c) 10 mL de solución buffer pH 10 ( $0.05 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + \text{KCl} + \text{NaOH}$ ), agregando diferentes cantidades de Orfom® D8. Todas las soluciones fueron aforadas a 100 mL con agua desionizada.

### ***Pruebas de microflotación***

Las pruebas de microflotación se hicieron en una celda tipo Hallimond usando 1 g de mineral. La solución (100 ml de agua desionizada) fue ajustada a pH 8, 9 y 10, añadiendo diferentes dosificaciones de Orfom® D8 (300, 800 y 1300 g/t). Se empleó un potenciómetro y un electrodo de pH marca Thermo Scientific modelo Orion 9157BN pH/ATC para medir el pH del sistema, manteniendo constantes las condiciones hidrodinámicas aplicando un flujo de nitrógeno de 5 ml/L y una velocidad de agitación magnética de 360 rpm. Los tiempos de acondicionamiento para el pH y D8 fueron de 2 y 5 min respectivamente, el tiempo de flotación fue de 1 min. Después de la flotación los productos fueron filtrados, secados y pesados para calcular las recuperaciones.

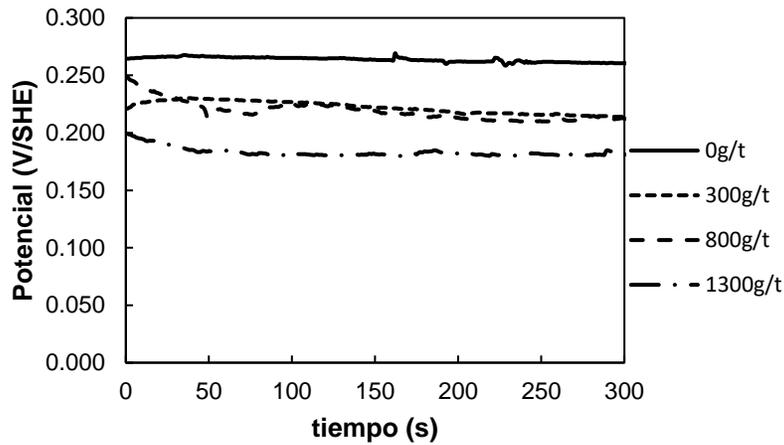
### ***Determinación de la concentración de D8 por UV-visible***

Para obtener los espectros de UV-vis se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific UV-visible GENESYS 10S. Las mediciones se realizaron antes y después de la interacción del mineral con el depresor D8. Para cada medición se utilizó 1 g de mineral el cual fue primeramente colocado en un vaso con 100 ml de agua desionizada. El pH se ajustó al valor deseado con HCl o NaOH en agitación por un tiempo de 2 min, posteriormente se añadió una determinada cantidad de Orfom® D8 con un tiempo de acondicionamiento de 5 min. Una vez que finalizado el tiempo de acondicionamiento, las muestras se centrifugaron a una velocidad de 3000 rpm por un tiempo de 20 min posteriormente fue medida la absorbancia empleando una celda de cuarzo.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

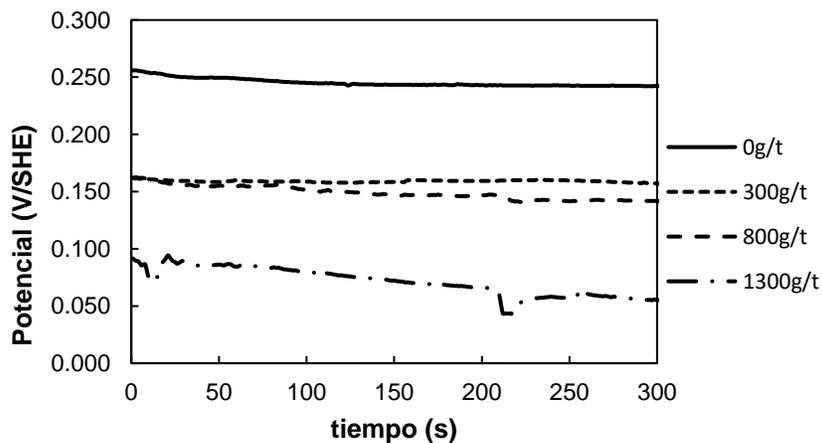
### ***Mediciones de potencial mixto***

Se midió el potencial mixto ( $E_m$ ) del electrodo de pasta de carbón (CPE) para un tiempo de 5 min de tiempo de inmersión, de acuerdo con el tiempo de acondicionamiento del depresor en las pruebas de microflotación. Las diferencias en el potencial en ausencia y presencia del depresor pueden ser correlacionadas con la interacción entre el depresor y la superficie del mineral. En la figura 2 se observa que el potencial a circuito abierto (OCP) de la calcosita se mantiene en 0.261 V/SHE en ausencia del depresor. Cuando se añade Orfom®D8 se registra una disminución en el valor de potencial, la disminución registrada es la misma para una concentración de depresor de 300 y 800 g/t, pero cuando la concentración aumenta a 1300 g/t, el cambio es aún mayor.



**Figura 2.-** Mediciones de potencial mixto usando diferentes concentraciones de Orfom® D8, pH 8 y  $t= 5$  min.

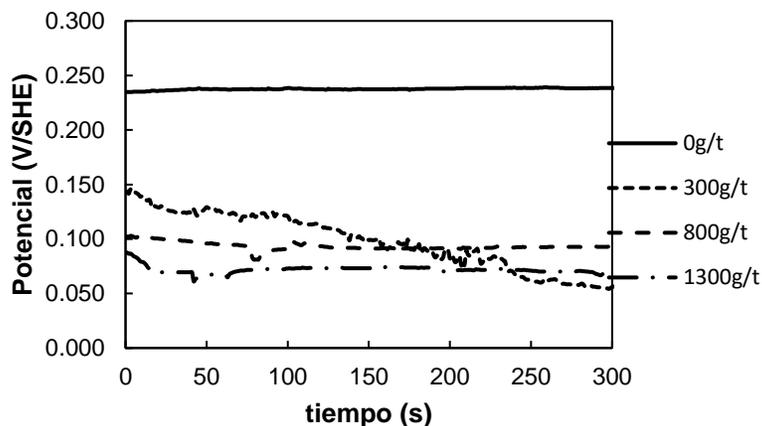
Para un pH 9, la figura 3 muestra que el potencial a circuito abierto (OCP) de la calcosita alcanza un valor de 0.242 V/SHE, en ausencia del depresor, el cual es más negativo que el medido a pH 8. Cuando se dosifica el depresor D8 se registra una disminución en el valor de potencial, con un comportamiento similar al observado en la figura 2, pero de valores menos positivos que los registrados a pH 8.



**Figura 3.-** Mediciones de potencial mixto usando diferentes concentraciones de Orfom® D8, pH 9 y  $t= 5$  min.

En la figura 4, para un pH 10, se aprecia que los cambios en potencial son mayores y que tienen una mayor dependencia con el tiempo que lo observado en las figuras 2 y 3. Con respecto a pH 8 y 9, los de potencial son más negativos, sin embargo después de 5 min, la disminución del potencial es más notable, pero para

300 g/t es el potencial tiende a ser más negativo. Para los valores de pH estudiados, el cambio en el potencial cuando se agrega el depresor sería por una adsorción del reactivo sobre la superficie mineral como ha sido sugerido (Ekmekci et al., 2005; Tadie et al., 2015), ya que solo se tiene interacción entre la superficie mineral y la solución desoxigenada, que solo contiene D8 y buffer. Por otro lado, el cambio del OCP sin depresor D8, cuando se varió el pH, hacia valores negativos es debido a un incremento en la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , lo que promovería condiciones reductoras (por ser un potencial más negativo) para la flotación, y se ha reportado que dichas condiciones ayudan a inhibir la eficiencia de algunos colectores, tales como el xantato (Heyes y Trahar 1979).



**Figura 4.-** Mediciones de potencial mixto usando diferentes concentraciones de Orfom® D8, pH 10 y  $t = 5$  min.

#### **Experimentos de microflotación**

**Efecto de la variación de la concentración.** La figura 5 muestra el efecto de la concentración de D8 (300, 800 y 1300 g/t), con un tiempo de acondicionamiento de 5 min y a pH 8. Se observa que la recuperación de calcosita disminuye desde 56.18% hasta 4.87% en presencia del depresor D8, sin embargo, la recuperación incrementa ligeramente (4.87–7.30%) al aumentar la concentración del depresor. Otro efecto es que las recuperaciones obtenidas con 300 y 800 g/t fueron similares (4.89 y 4.79% respectivamente), lo que está en correspondencia con los resultados de potencial mixto ya que no se observó un cambio significativo en el potencial usando las mismas concentraciones, para este valor de pH. Ya que la menor recuperación se obtuvo a la dosificación de 800 g/t, esta fue elegida para la siguiente etapa de pruebas.

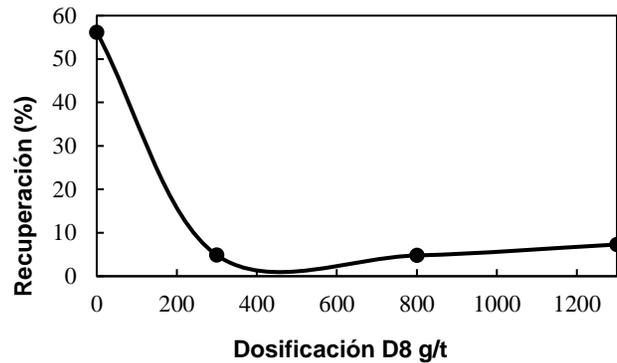


Figura 5.- Recuperación de calcosita vs. dosificación de Orfom® D8 a pH 8.

**Efecto del pH.** La figura 6 muestra el efecto del pH cuando se dosifica 800 g/t de Orfom® D8 con un tiempo de acondicionamiento de 5 min. Se observa que la recuperación de calcosita se incrementa (4.79–7.61%) al aumentar el valor de pH, obteniendo la recuperación más baja a pH 8. Este comportamiento podría sugerir que disminuye el efecto del depresor a medida que las condiciones de flotación se hacen más alcalinas, por lo que las condiciones para deprimir el mineral calcosita a través del uso de este reactivo serían a pH 8 dosificando 800 g/t de depresor.

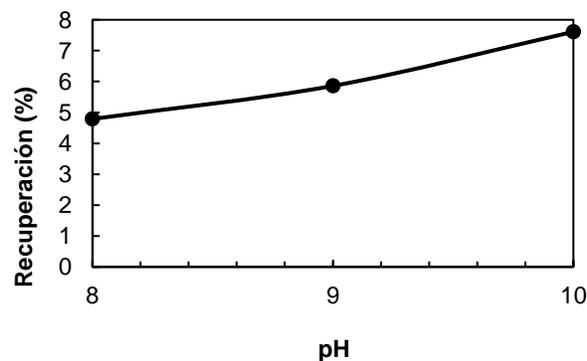
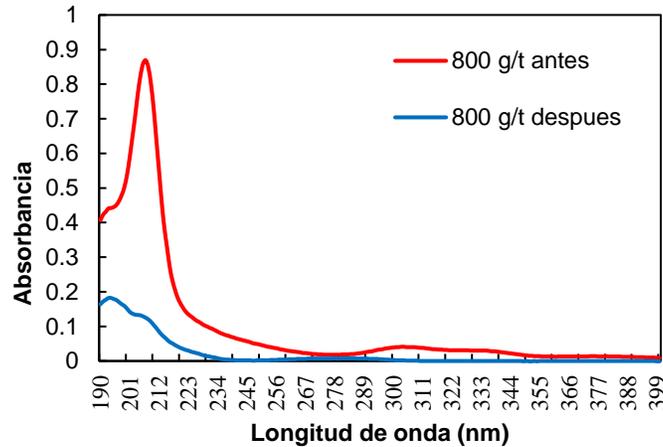


Figura 6.- Recuperación de calcosita vs. pH con una dosificación de 800 g/t de Orfom® D8.

**Medición de la concentración de D8.** La medición del cambio de la concentración de D8 se hizo a partir de la microflotación con 800 g/t de depresor y pH 8. La absorbancia, determinada en estudios previos (no reportados en este trabajo) para validar la técnica de UV-vis para D8, fue de 208 nm. En la figura 7 se observa que cuando se incorpora el mineral calcosita, la intensidad del pico del depresor disminuyó. Este resultado muestra que el depresor presenta afinidad por el mineral y, que por lo tanto, es probable que esté

adsorbiéndose sobre la superficie del mineral lo que estaría en correspondencia con los resultados de potencial mixto y microflotación.



**Figura 7.-** Espectros UV-visible de la solución de 800 g/t de Orfom® D8 a pH 8 antes y después de la interacción con el mineral calcosita.

## CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el depresor D8 puede utilizarse como depresor de calcosita. Las mediciones de potencial mixto sugieren que el cambio hacia valores más negativos ya sea cuando se incrementa el pH o cuando se agrega el depresor a un pH constante, estaría promoviendo condiciones para deprimir el mineral, y posiblemente inhibir la eficiencia de colectores, por ejemplo tipo xantato. No obstante, parece que el aumento de pH reduce la eficiencia del depresor. Las pruebas de microflotación muestran que se tiene una recuperación baja de calcosita a pH 8, alcanzando la recuperación más baja para 800 g/t de depresor. Los espectros UV indican un cambio en la absorbancia del depresor los cuales pueden estar relacionados con los cambios observados en el potencial mixto debido a una adsorción del Orfom® D8, y por consiguiente una depresión del mineral, como se observó en las pruebas de microflotación.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de José Manuel Martínez (preparación de muestras), Francisco Galindo (MEB), Izanami López (AA), Rosa Lina Tovar (DRX), Nubia Arteaga y Martha Franco (equipo de laboratorio).

## REFERENCIAS

Matsuoka, H., Mitsuhashi, K., Kawata, M., Tokoro, 2020. Derivation of Flotation Kinetic Model for Activated and Depressed Copper Sulfide Minerals. Minerals.10, 1027. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4302-9>.

- Sun, L., Cao, Y., Li, L., Zeng, Q., 2021. Adsorption Characteristics and Mechanism of Calcium Ions on Different Molybdenite Surfaces via Experiments and DFT Simulations. *Separations*. 8, 107. <https://doi.org/10.3390/separations8080107>.
- John, D.A., Taylor, R.D., 2016. By-products of porphyry copper and molybdenum deposits. *Rev. Econ. Geol.* 18, 137–164.
- Bulatovic, S.M., 2007. Flotation of Copper Sulfides Ores, in: Bulatovic, S.M., *Handbook of Flotation Reagents*. Ed. Elsevier., Amsterdam, The Netherlands, pp. 235-293, ISBN 978-0-444-53029-5.
- Nagaraj, D.R., Wang, S.S., Avotins, P.V., Dowling, E., 1985. Structure-activity relationships for copper depressants. *Miner. Process. Extr. Metall.* 95, 17-26.
- Bhambhani, T, Nagaraj, D.R, Gupta, P, Lawrence, A, Peart, M, Zarate, P. Practical aspects of Cu-Mo separations and alternatives to NaSH and Nokes reagent. Santiago, Chile: IMPC 2014 - 27th International Mineral Processing Congress, 2014.
- Timbillah, S., La Douceur, R., Das, R., Young, C.A., 2021. Theoretical and experimental investigation of disodium carboxymethyl trithiocarbonate in Cu-Mo flotation. *Min. Eng.* 169, 106943. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106943>
- Yin, Z.G., Sun, W., Hu, Y.H., Guan, Q.J., Zhang, C.H., Gao, Y.S., Zhai, J.H., 2017. Depressing behaviors and mechanism of disodium bis (carboxymethyl) trithiocarbonate on separation of chalcopyrite and molybdenite. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 27, 883-890. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60100-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60100-6).
- Lázaro, I., Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E., González, I., 1995. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*. 38, 277-287. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(94\)00070-J](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00070-J)
- Horta, D.G., Bevilaqua, D., Acciari, H.A., Garcia Júnior, O., Benedetti, A.V., 2009. Optimization of the use of carbon paste electrodes (CPE) for electrochemical study of the chalcopyrite. *Quim. Nova*, 32, 1734-1738. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700010>
- Ekmekci, Z., Demirel, H., 1997. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. *Int. J. Miner. Process.* 52, 31-48. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00050-1)
- Tadie, M., Corin, K. C., Wiese, J. G., Nicol, M., O'Connor, C. T., 2015. An investigation into the electrochemical interactions between platinum group minerals and sodium ethyl xanthate and sodium diethyl dithiophosphate collectors: Mixed potential study. *Miner Eng.* 83, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.08.003>.
- Heyes, G.W and Trahar, W.J., 1979. Oxidation-reduction effects in the flotation of chalcocite and cuprite. *Int. J. Miner. Process.* 6, 229-252. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(79\)90039-5](https://doi.org/10.1016/0301-7516(79)90039-5)