

## **Efecto del agente oxidante hipoclorito de sodio como depresor de mineral calcosita.**

Arait Montoya<sup>1</sup>, José Manuel Martínez<sup>1</sup>, Francisco Galindo<sup>1</sup>, Gilberto Rosales<sup>2</sup>, Dora Alicia Solís-Casados<sup>3</sup>, Israel 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>Unidad Académica Multidisciplinaria Región Altiplano, UASLP. Carretera a Cedral km 5 + 600, 78700 Matehuala, SLP, México.

<sup>3</sup>Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, km 14.5 Carretera Toluca-Atzacomulco, San Cayetano-Toluca, 50200 Estado de México, México.

\*[learsi@uaslp.mx](mailto:learsi@uaslp.mx)

### **RESUMEN**

El efecto del agente oxidante hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) en la flotabilidad del mineral calcosita fue investigado mediante mediciones de potencial mixto ( $E_m$ ), microflotación y microscopía de fuerza atómica (AFM). A través de mediciones de potencial mixto se determinó que es posible la oxidación superficial del mineral debida al potencial inducido por el  $\text{NaClO}$  promoviendo la formación de especies de carácter hidrofílico que inducirían la depresión del mineral. Los resultados de microflotación de calcosita confirman que al agregar  $\text{NaClO}$ , el porcentaje de recuperación de mineral disminuye hasta valores de 10.20 – 5.085 % dependiendo de la concentración y pH de la solución. Estos porcentajes de recuperación son similares a los logrados cuando se usa un depresor orgánico (carboximetil tritiocarbonato de disodio). La alteración superficial debido a la oxidación del mineral con  $\text{NaClO}$  fue observada a través de AFM, en donde se presentaron cambios en la rugosidad volviendo la superficie más rugosa.

**PALABRAS CLAVE:** *Calcosita; Depresión;  $\text{NaClO}$*

## **ANTECEDENTES**

El beneficio de los depósitos de pórfidos de cobre (PCD) se centra en la recuperación de sulfuros de cobre (Matsuoka et al., 2020; Sun et al., 2021), representando el 60% de la producción mundial anual de cobre (John y Taylor 2016). Cada vez es más común encontrar en este tipo de depósitos asociaciones entre sulfuros de cobre secundarios como calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) con sulfuros primarios, como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Normalmente, el objetivo de la depresión de sulfuros de cobre es en la especie mineral calcopirita debido a su predominancia en los PCD en la separación Cu–Mo. Sin embargo, es importante direccionar esfuerzos a la depresión de calcosita, que también es común y puede conducir a penalizaciones económicas. Además, la calcosita es más reactiva que la calcopirita, debido a que la calcosita contiene un contenido de cobre más alto (79.8 % que la calcopirita (34.6%) lo que implica que los mecanismos de interacción con los reactivos de flotación pueden ser diferentes, por lo que es importante establecer la naturaleza de sus interacciones con el depresor (Berdakh et al. 2024; Montoya et al. 2024).

Los depresores de cobre que comúnmente se usan para el beneficio de sulfuros de pórfidos de cobre donde se extrae como subproducto molibdenita, son depresores inorgánicos como el  $\text{Na}_2\text{S}$  o  $\text{NaHS}$ . Estos reactivos presentan buen desempeño, sin embargo, se busca reemplazarlos debido a su riesgo con el medio ambiente (Nagaraj et al., 1985; Peng et al., 2017). Una alternativa es el uso de depresores orgánicos como el carboximetil tritiocarbonato de disodio (D8) que ha sido probado como depresor de calcosita obteniendo una recuperación de 5.20% (Montoya et al., 2024). Una alternativa adicional para la depresión de sulfuros de cobre es a través de la oxidación superficial para favorecer la flotación selectiva en el sistema Cu-Mo, donde se han propuesto varios reactivos oxidantes para lograr esto. Berdakh et al. (2024) evaluaron el efecto en la flotación de calcosita debido a la oxidación de este mineral con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Sus resultados muestran que un tratamiento oxidante con 10 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH de 9 durante 20 minutos reduce significativamente la recuperación de calcosina (11 %) debido a la formación superficial de hidróxido de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) y sulfatos alterando su hidrofobicidad superficial.

Montoya et al., (2023) mostraron que es posible la depresión de calcopirita (29.66%) debido a la oxidación superficial con hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ), promoviendo un carácter hidrofílico debido a la formación de hidróxido de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) y oxidróxidos de hierro ( $\text{FeOOH}$ ), especies generadas después del tratamiento oxidante mediante la dosificación de 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  a pH 7 con un tiempo de acondicionamiento de 5 min. El proceso de oxidación que induce 1020 g/t de  $\text{NaClO}$  a pH 7 en la depresión de calcopirita podría ser similar para calcosita. Debido a que la calcopirita contiene Cu en su estructura se puede esperar que la calcosita presente similitud en el proceso de oxidación dando lugar a la formación de óxidos o hidróxidos de cobre en la superficie, reduciendo la flotabilidad del mineral generando características hidrofílicas lo que facilitaría la flotación de la molibdenita en una etapa de separación selectiva Cu-Mo.

El siguiente trabajo presenta un estudio del efecto del NaClO como agente oxidante para calcosita y cómo favorece su depresión, analizando la naturaleza de sus interacciones en términos de la respuesta electroquímica medida en conjunto con técnicas de caracterización superficial.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### *Minerales y soluciones*

Las pruebas electroquímicas y de microflotación se realizaron con mineral calcosita con una pureza de 95.04%, obtenida de una mina situada en Lubin, Polonia. Se utilizaron reactivos de grado analítico y agua desionizada para preparar las soluciones de pruebas de microflotación, y para las mediciones electroquímicas. En los experimentos de microflotación los reactivos fueron hipoclorito de sodio (NaClO) al 3%. Se usaron diferentes dosificaciones de NaClO (20-1020 g/t ) con un tiempo de acondicionamiento de 5 min. Las dosificaciones del agente oxidante propuestas fueron usadas para el estudio de calcopirita a pH 7 (Montoya et al. 2023).

### *Difracción de rayos X*

La muestra de estudio fue difractada para determinar si la especie mineral principal correspondía a calcosita, para ello se usó un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance equipado con un ánodo de Cu, detector de estado sólido SOL-X, en la geometría 2θ con barridos de 10° a 90°. El análisis incluyó pasos de 2θ 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 Cu<sub>2</sub>S con un contenido de 34.5% de Cu.

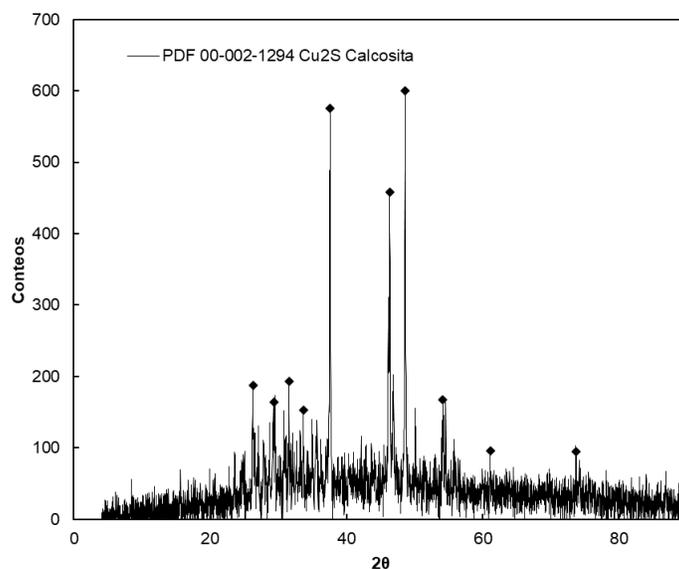


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X del mineral calcosita.

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

Las mediciones de potencial mixto en presencia del agente oxidante son importantes ya que definirán la región de potencial en la cual los minerales son oxidados, y por lo tanto la región donde los procesos de oxidación anódica deben ser estudiados. Se empleó potenciostato Ametek PAR™ modelo VersaStat para realizar las mediciones de potencial mixto ( $E_m$ ) y estas fueron registradas con el software VersaStat™ 3F. Para la celda electroquímica se usó una celda Pyrex™ de 100 mL, con un sistema de dos electrodos. El cual consistió en un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (SCE, +244 mV/SHE) y un electrodo de trabajo elaborado con pasta de carbono. Para la construcción de los electrodos de pasta de carbono se utilizó calcosita de alta pureza a un tamaño de partícula  $< 74 \mu\text{m}$  y se siguió el procedimiento reportado por Montoya et al. (2024) y Lázaro et al. (1995).

### **Pruebas de microflotación**

Las pruebas de microflotación se realizaron en una celda tipo Hallimond usando 1 g de mineral. La solución (100 ml de agua desionizada) fue ajustada a pH 7, 8 y 9, añadiendo diferentes dosificaciones de NaClO (20-1020 g/t). Para medir el pH se empleó un potenciómetro y un electrodo marca Thermo Scientific modelo Orion 9157BN pH/ATC. Los tiempos de acondicionamiento para el pH y D8 fueron de 2 y 5 min respectivamente. Las condiciones hidrodinámicas se mantuvieron constantes aplicando un flujo de nitrógeno de 14 mL/L y una agitación magnética de 360 rpm con un tiempo de flotación de 1 min. Después de la flotación los productos fueron filtrados, secados y pesados para calcular las recuperaciones. Las pruebas de microflotación se realizaron por duplicado y el promedio de la recuperación fue reportado. Asimismo, la desviación estándar, como medida de la variabilidad, se muestra en el gráfico como una barra de error.

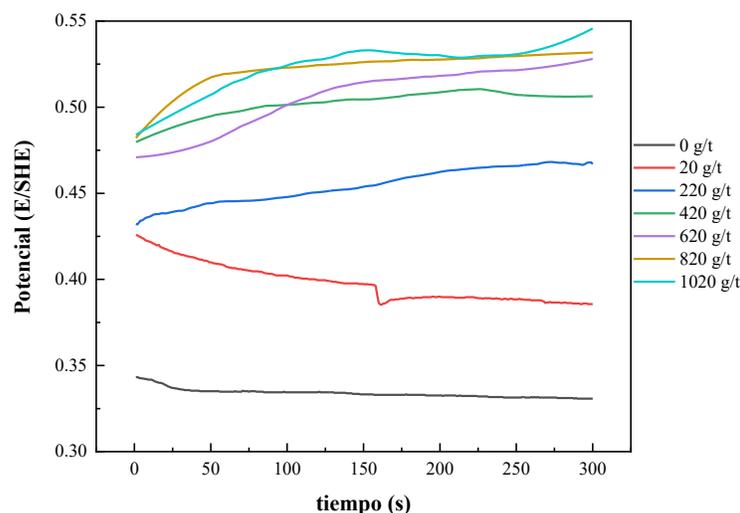
### **Caracterización por microscopia de fuerza atómica (AFM)**

Se utilizó un microscopio MFP-3D Origin Asylum Research, para determinar cambios en la rugosidad y topografía antes y después del acondicionamiento con el agente oxidante NaClO. Antes del acondicionamiento, las muestras se pulieron con un paño de pulido y pasta de diamante para obtener un acabado espejo. El acondicionamiento de la muestra se realizó siguiendo los tiempos de acondicionamiento y dosificación de agente oxidante determinadas a través de las mediciones de  $E_m$  y microflotación. Después de que las muestras se acondicionaron estas fueron secadas con nitrógeno para reducir la probabilidad de contaminación. La microscopía de fuerza atómica se realizó a temperatura ambiente, y la sonda utilizada fue de nitruro de silicio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Mediciones de potencial mixto.

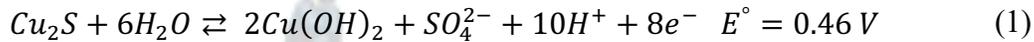
Se midió el potencial mixto ( $E_m$ ) del electrodo de pasta de carbón (CPE) para un tiempo de 5 min de tiempo de inmersión a pH 7, de acuerdo con las condiciones del tratamiento oxidante en las pruebas de microflotación. Cuando se añade  $\text{NaClO}$ , se produce un aumento del  $E_m$  para la calcosita a medida que aumenta la concentración del agente oxidante (Figura 2), este efecto es similar al observado para calcopirita por (Montoya et al. (2023)). Para las dosificaciones de 220 a 1020 g/t  $\text{NaClO}$  se observa que se presente un incremento en el valor de  $E_m$  durante los primeros 100 s, este comportamiento puede ser asociado a que durante este tiempo puede ocurrir una rápida oxidación superficial. Posterior a este tiempo el incremento en el  $E_m$  es más lento estabilizándose este el potencial después de 250 s para todas las dosificaciones a excepción de 1020 g/t. También se puede observar que para 620 y 820 g/t el valor de  $E_m$  alcanzado es similar por lo que se puede intuir que a estas dosificaciones las recuperación será similar. Para una concentración de 1020 g/t se observa que el incremento en el valor de potencial inicia durante los primeros 100 s de la medición y aparentemente este incremento podría continuar después de 300 s, indicando que bajo esta concentración se tendría la mayor condición de oxidación para el mineral, alcanzando un potencial de 0.545 V el cual es el mayor valor de  $E_m$ .



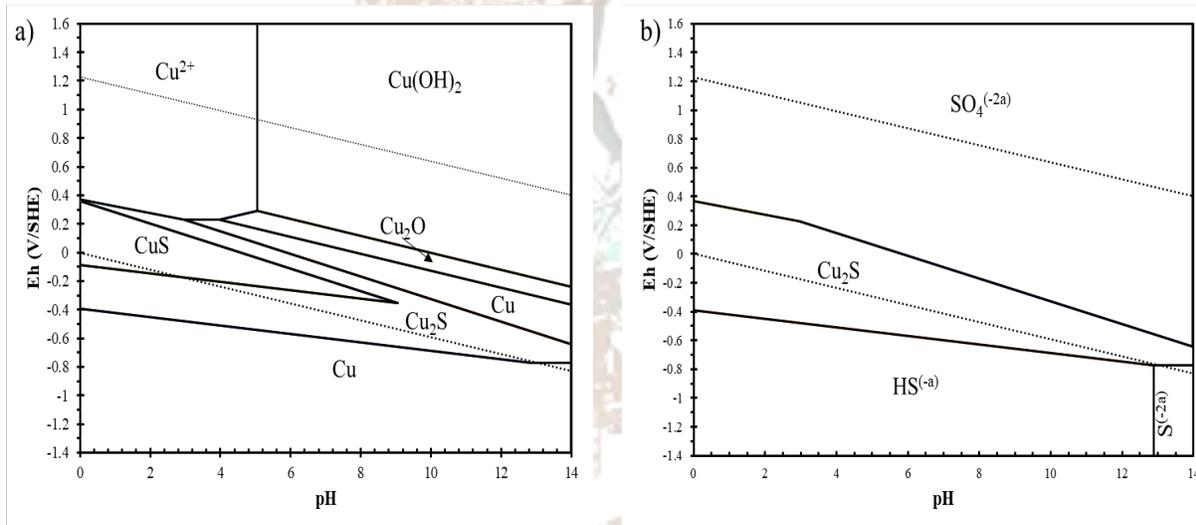
**Figura 2.** Mediciones de  $E_m$  para el electrodo de trabajo de pasta de carbono de calcosita, a diferentes dosificaciones de  $\text{NaClO}$  a pH 7.

Al potencial alcanzado de 0.545 V a pH 7 y de acuerdo con el diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema  $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ , con énfasis en especies de Cu (Figura 3 a) y S (Figura 3 b), es posible la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; especies de carácter hidrofílico que favorecerían la depresión del mineral y que coinciden con las detectadas por Berdakh et al. (2024) con XPS.

La oxidación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  para la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  puede ocurrir través de la reacción (1).



De acuerdo con las mediciones de potencial mixto y el diagrama de Pourbaix es posible inducir una oxidación superficial con el uso del agente oxidante  $\text{NaClO}$  el cual a una dosificación de 1020 g/t promueve un potencial de 0.545 V, valor suficiente para formar especies de carácter hidrofílico que favorecerán la depresión del mineral calcosita. Otro efecto interesante es que el valor de potencial alcanzado promovería condiciones oxidantes (por ser un potencial más positivo) 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 3.** Diagramas Eh-pH para el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O calculados con el software HSC<sup>TM</sup> Chemistry 6 usando concentraciones de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para cobre y una concentración de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para azufre con a) cobre como elemento principal y b) azufre como elemento principal.

### Experimentos de microflotación.

#### Efecto de la variación de la concentración.

La Figura 4 muestra el efecto de diferentes dosificaciones de  $\text{NaClO}$  (0, 20, 420, 820 y 1020 g/t), con un tiempo de acondicionamiento de 5 min y a pH 7. Se observa que la recuperación de calcosita en ausencia de  $\text{NaClO}$  es de 50.13% y esta disminuye a medida que incrementa la dosificación de  $\text{NaClO}$ . Para 620 g/t la recuperación es de 12.34 % y para 820 g/t es de 11.9% , estas recuperaciones son similares, lo cual fue previsto a través de las mediciones de Em (Figura 3) ya que los valores de potencial alcanzados fueron similares. Estos resultados muestran que las mediciones de potencial mixto son una herramienta útil para

predecir la interacción entre reactivos de flotación y superficie mineral y por lo tanto la respuesta de flotación. La recuperación más baja obtenida fue con 1020 g/t de NaClO con un 10.1%, esta baja recuperación fue prevista a través de las mediciones de Em ya a 1020 g/t de NaClO se obtuvo el potencial más oxidante. Ya que la menor recuperación se obtuvo a la dosificación de 1020 g/t, esta fue elegida para la siguiente etapa de pruebas.

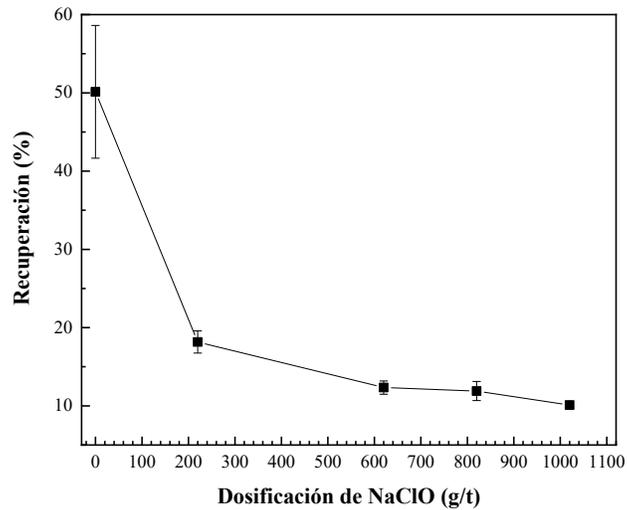


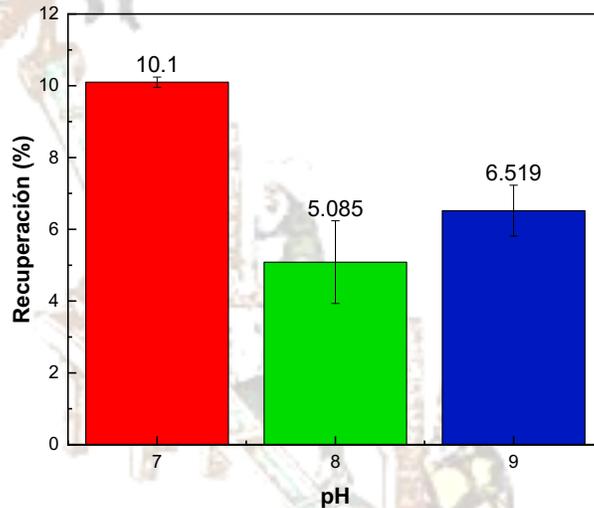
Figura 4. Recuperación de calcosita a diferentes dosificaciones de NaClO a pH 7.

#### Efecto del pH.

La Figura 5 muestra el efecto del pH cuando se dosifica 1020 g/t de NaClO con un tiempo de acondicionamiento de 5 min. Se observa que la recuperación de calcosita disminuye de 10.1 % a 5.085 % al aumentar el valor de pH de 7 a 8 . Por otra parte, cuando el valor de pH es de 9 la recuperación sufre un ligero incremento. Este comportamiento puede ser asociado a este valor de pH es más probable que la oxidación de  $Cu_2S$  pueda dar lugar a la formación de sulfuros de cobre metaestables de carácter hidrofóbico a través de las reacciones 2–5 (Montoya et al. 2024). La presencia de estas especies de carácter hidrofóbico pueden ser las responsables del incremento en la recuperación a pH 9. La formación de estas especies a pH alcalinos coincide con lo observado por diferentes autores (Young et al. 1991; Velásquez et al. 2001; Montoya et al. 2024).



Este comportamiento podría sugerir que disminuye el efecto depresor del NaClO a medida que las condiciones de flotación se hacen más alcalinas, este resultado coincide con lo reportado por Montoya et al. (2023) para calcopirita. Con base en estos resultados las condiciones para deprimir el mineral calcosita a través del agente oxidante serían a pH 8 dosificando 1020 g/t de NaClO.



**Figura 4.** Recuperación de calcosita a diferentes valores de pH con una dosificación de 1020 g/t de NaClO.

Los resultados muestran que es posible promover la depresión de calcosita a través de un tratamiento oxidante con 1020 g/t de NaClO a pH 8. Montoya et al. (2024) determino que es posible la depresión de calcosita al dosificar 800 g/t del depresor orgánico Orfom® D8 a pH 8. Al comparar la recuperación obtenida con 1020 g/t de NaClO y 800 g/t de Orfom® D8 (Figura 5) se puede observar que la recuperación obtenida es similar ya que se observa una diferencia menor al 1%, estos resultados demuestran que el uso de NaClO es una opción viable como depresor de calcosita ya que presenta depresiones similares a las obtenidas con depresores convencionales.

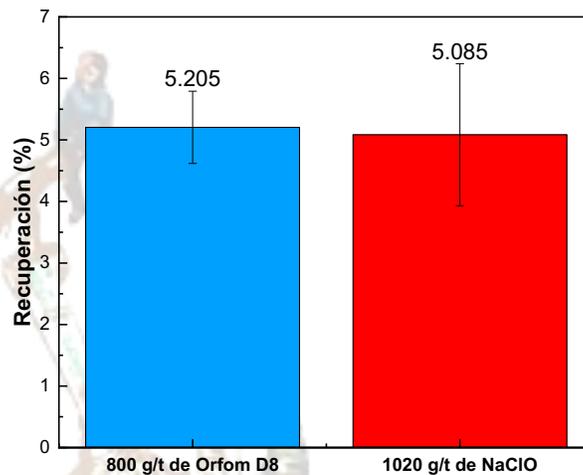
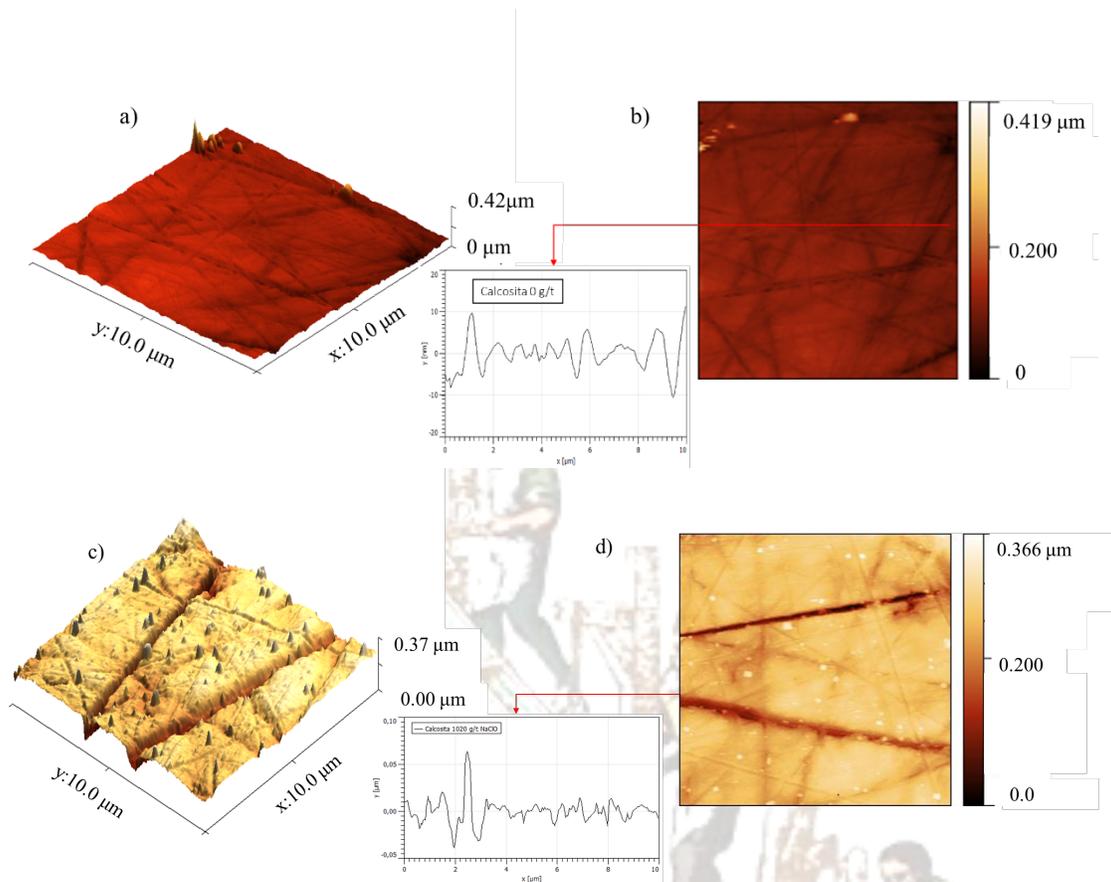


Figura 5. Recuperación de calcosita usando Orfom® D8 y NaClO como depresores a pH 8.

### Caracterización por AFM.

Se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) para observar directamente el efecto de 0 y 1020 g/t de NaClO en superficies minerales limpias de calcosita, a pH 8 (Figura 6). Los resultados se registraron en ubicaciones de las muestras en un área de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . La Figura 6 a) evidencia que la superficie de calcosita a pH 8 presenta ligera rugosidad, con una RMS de 14.86 nm. La Figura 6 b) revela el perfil de línea con una rugosidad media de 4.48 nm y una rugosidad cuadrática media de 6.21 nm.

En la Figura 6 c), para 1020 g/t de NaClO, se observan algunos agregados distribuidos heterogéneamente en la superficie de calcosita, la presencia de estos agregados es debido a la oxidación de la superficie lo que promueve un aumento de la rugosidad RMS (243.073 nm). En el perfil de líneas (Figura 6 d) se tiene un valor medio de la rugosidad de 8.40 nm y una rugosidad cuadrática media de 13.32 nm. La alteración superficial observada en términos de rugosidad cuadrática media obtenida con 1020 g/t de NaClO presenta valores similares a los obtenidos por Montoya et al. (2024) al usar 800 g/t de depresor Orfom® D8, lo que indica que el efecto depresor sobre calcosita es similar lo cual coincide con las recuperaciones observadas en la Figura 5.



**Figura 6.** Imágenes AFM (10×10 μm) en 2D y 3D con un perfil de línea de la superficie de calcosita a pH 8. a) y b) blanco; c) y d) 1020 g/t NaClO.

De los resultados obtenidos para calcopirita calcosita, en presencia de 1020 g/t de NaClO, se puede establecer que se forman agregados distribuidos heterogéneamente debido a la oxidación superficial promoviendo el carácter hidrofílico del mineral y aumentando la rugosidad RMS; estos agregados pueden ser atribuidos a la formación de hidróxidos de Cu como se propuso a través de Em y la reacción (1), lo cual explica la disminución en la recuperación observada en la Figura 4.

## CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación demuestran que el NaClO puede utilizarse como depresor para la calcosita bajo un esquema de flotación simple (sin espumante, colector y pH 8). A partir de las mediciones de potencial se estableció que la oxidación de calcosita es posible mediante la adición de NaClO, ya que su dosificación progresiva permite alcanzar potenciales suficientes para promover la oxidación superficial formando especies de carácter hidrofílico como de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , modificando así la flotabilidad del mineral. Este cambio en la superficie del mineral se observa en las pruebas de microflotación las cuales mostraron una disminución de la recuperación de calcosita a medida que se incrementaba la dosificación

del agente oxidante. Estos resultados muestran que es posible lograr un efecto depresor similar de calcosita cuando se usa NaClO y depresores orgánicos como el Orfom® D8, abriendo la posibilidad del uso del NaClO en la separación de este mineral de otros minerales que no son de cobre, como la molibdenita.

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece el apoyo de Izanami López (AA), Rosa Lina Tovar (DRX), Nubia Arteaga (equipo de laboratorio) y Martha Franco (preparación de muestras) y Melina Tapia-Tapia (AFM).

## **REFERENCIAS**

- Berdakh, D., Miki, H., Hirajima, T., Sasaki, K., Ulmaszoda, A., Nakao, R., Ochi, D., Aoki, Y., Suyantara, G. P. W. (2024). Effect of oxidation treatment on the selective separation of molybdenite from chalcocite using flotation. *Powder Technology*, 431, 119078. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119078>.
- John, D.A., Taylor, R.D. (2016). By-products of porphyry copper and molybdenum deposits. *Rev. Econ. Geol.* 18, 137–164.
- 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).
- Matsuoka, H., Mitsuhashi, K., Kawata, M., Tokoro, C. (2020). Derivation of Flotation Kinetic Model for Activated and Depressed Copper Sulfide Minerals. *Minerals*, 10, 11. <https://doi.org/10.3390/min10111027>
- Montoya, A., Reyes, J.L., Reyes, I.A., Cruz, R., Lázaro, I., Rodríguez, I. (2023). Effect of sodium hypochlorite as a depressant for copper species in Cu-Mo flotation separation. *Miner. Eng.* 201, 108166.
- Montoya, A., González, F.; Flores, R.; Reyes, I.; Cruz, R.; Lázaro, I.; Rodríguez, I. (2024). Evaluation of disodium carboxymethyl trithiocarbonate as a depressant reagent for chalcocite: An electrochemical approach *Min Eng.* 212, 108708. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108708>
- Peng, H., Wu, D., Abdalla, M., Luo, W., Jiao, W., Bie, X. (2017). Study of the Effect of Sodium Sulfide as a Selective Depressor in the Separation of Chalcopyrite and Molybdenite. *Minerals*. 51, 1-17. <https://doi.org/10.3390/min7040051>
- 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>.
- Velasquez, P., Leinen, D., Pascual, J., Ramos-Barrado, J.R., Cordova, R., Gomez, H., Schrebler, R., (2001). XPS, SEM, EDX and EIS study of an electrochemically modified electrode surface of natural chalcocite (Cu<sub>2</sub>S). *J. Electroanal. Chem.* 510, 20–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00533-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00533-2).
- Young, C.A., Basilio, C.I., Yoon, R.H., 1991. Thermodynamics of chalcocite-xanthate interactions. *Int. J. Miner. Process.* 31, 265–279. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90030-M](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90030-M).