

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA
MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

VALPARAÍSO – CHILE



ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA
HIDROFOBICIDAD INDUCIDA POR CAMPOS
ELÉCTRICOS EN MINERALES

VICENTE IGNACIO BARRERA ANDRADE

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

PROFESOR GUÍA: DR. CHRISTOPHER COOPER V.

PROFESOR CORREFERENTE: DRA. FRANCISCA SAN MARTÍN R.

AGOSTO - 2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Estudio computacional de la hidrofobicidad inducida por campos eléctricos en minerales.

Nombre del candidato(a): Vicente Barrera A.

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Mecánica

Campus: Casa Central **Departamento:** Ingeniería Mecánica

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Christopher Cooper Villagrán, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 17/08/2026 **Firma:** 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 17/08/2026 **Firma:** 

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Agradecimientos

Quiero reconocer que nada de esto hubiese sido posible sin el apoyo de incontables personas, a quienes podría dedicarle páginas de agradecimientos personales.

Mis padres Rodrigo y Paola, quienes han estado conmigo durante toda mi formación educativa, y han fomentado el desarrollo de mi interés académico durante toda mi vida.

A mi abuela Sonia, que ha sido mi segunda madre y un pilar en mi vida, y su inconmensurable apoyo, gracias.

A aquellos que ya no están conmigo, mis abuelos Andrés, Hugo, e Inés, a pesar de todo han dejado parte suya conmigo, desde gestos hasta costumbres. A pesar de que nunca leerán estas palabras, gracias por haber sido parte de mi vida.

Gracias a mis compañeros de la universidad y amigos, quienes han sido participes activos en este período, desde estudiar juntos hasta simplemente pasarla bien. Mathias, Matías, Gabriel, Felipe, y Leandro, espero nunca desconocerlos.

A mis amigos de la infancia, Simón, Luciano, Felipe, y Rodrigo. Gracias por siempre estar allí, a pesar de todo se mantuvieron siempre a mi lado, nunca lo olvidaré.

A mi pareja Francisca, sin ti y tu apoyo jamás hubiese sido capaz de continuar, te debo mi eterna gratitud por ser mi anclaje a la realidad, mi mejor amiga, y confidente.

Finalmente a todos mis profesores que han sido parte de mi formación tanto en el colegio como en la universidad, pero particularmente al profesor Christopher Cooper, quién fue sumamente paciente conmigo y mis preguntas, por su apoyo y constante participación, si bien fue un proceso largo y difícil, usted me dio las ganas para seguir adelante, sinceramente gracias. Fue todo un orgullo haber sido su alumno.

Resumen

El presente trabajo evalúa computacionalmente el efecto de campos eléctricos externos sobre la hidrofobicidad de la pirita, calcopirita y enargita. Mediante el Método de Elementos de Borde (BEM) implementado en el software PyGBe sobre mallas esféricas, se caracterizó la carga mineral en función del pH (4,6,8 y 10) y se evaluó la respuesta interfacial bajo distintos potenciales externos (-10 mV, 0 V, $+10$ mV y un caso extendido de ± 500 mV), asumiendo la equivalencia entre potencial superficial y potencial Zeta en un medio libre de sal. Mediante ParaView se cuantificó el porcentaje de área superficial con gradiente electrostático virtualmente nulo (umbral del 1%).

Los resultados confirmaron que en estado basal la carga nativa induce una respuesta hidrofílica. Bajo polarización, el modelo reprodujo adecuadamente las tendencias experimentales de la literatura: la pirita alcanzó su máxima área hidrofóbica a pH 6 y -10 mV, validando su cercanía al Punto de Carga Cero; la calcopirita registró su máximo bajo régimen anódico ($+10$ mV) en medio ácido/neutro; y la enargita presentó su mayor área a pH 10 y $+10$ mV. Asimismo, la polarización anódica ($+10$ mV) verificó la firma oxidativa interfacial de los minerales.

El análisis comparativo identificó que la condición de pH 10 y $+10$ mV genera la mayor divergencia interfacial, prediciendo la depresión hidrofóbica de la calcopirita frente a la promoción relativa de la enargita, lo que sienta las bases para su separación selectiva. Por otro lado, el régimen severo (500 mV) provocó saturación electrostática, enmascarando las propiedades nativas y destruyendo la selectividad. Se valida así el modelado BEM como herramienta predictiva para procesos de electroflotación.

Palabras clave: Electroflotación, Método de Elementos de Borde (BEM), PyGBe, Calcopirita, Enargita, Potencial Zeta, Gradiente Electrostático, Separación Selectiva.

Abstract

The present work computationally evaluates the effect of external electric fields on the hydrophobicity of pyrite, chalcopyrite, and enargite. Using the Boundary Element Method (BEM) implemented in the PyGBe software on spherical meshes, mineral charge was characterized as a function of pH (4,6,8 and 10) and the interfacial response was evaluated under different external potentials (-10 mV, 0 V, $+10$ mV and an extended case of ± 500 mV), assuming the equivalence between surface potential and Zeta potential in a salt-free medium. The percentage of surface area with virtually null electrostatic gradient (threshold) was quantified via ParaView.

The results confirmed that in the baseline (ground) state, the native charge induces a hydrophilic response. Under polarization, the model adequately reproduced the experimental trends from the literature: pyrite reached its maximum hydrophobic area at pH 6 and -10 mV, validating its proximity to the Point of Zero Charge; chalcopyrite recorded its maximum under an anodic regime ($+10$ mV) in an acidic/neutral medium; and enargite presented its greatest area at pH 10 and $+10$ mV. Likewise, anodic polarization ($+10$ mV) verified the interfacial oxidative signature of the minerals.

The comparative analysis identified that the condition of pH and generates the greatest interfacial divergence, predicting the hydrophobic depression of chalcopyrite versus the relative promotion of enargite, which lays the groundwork for their selective separation. On the other hand, the severe regime (500 mV) caused electrostatic saturation, masking the native properties and destroying selectivity. This validates BEM modeling as a predictive tool for electroflotation processes.

Keywords: Electroflotation, Boundary Element Method (BEM), PyGBe, Chalcopyrite, Enargite, Zeta Potential, Electrostatic Gradient, Selective Separation.

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Abstract	iii
1. Introducción	vi
1.1 Objetivo General	vi
1.2 Objetivos Específicos.....	vi
2. Marco Teórico	1
2.1. Fundamentos de flotación y control electroquímico.....	1
2.2. Electroquímica de Sulfuros Metálicos	3
2.3. Doble Capa Eléctrica.....	4
2.3.1. Longitud de Debye.....	5
2.3.2. Potencial Zeta y plano de corte	6
2.3.3. Punto Isoeléctrico (IEP)	8
2.4. PyGBE	9
2.5. Modelo del solvente implícito.....	10
2.5.1. Electroestática en un Medio Dieléctrico Continuo	11
2.5.2. Ecuación de Poisson.....	12
2.5.3. Ecuación de Laplace	13
3. Metodología	14
3.1. Escenarios de Simulación	14
3.2. Preparación de la Geometría	14
3.3. Recopilación de Potenciales Zeta y propiedades	16
3.4. Estimación de carga mediante esféricas armónicas	19
3.5. Paraview	22
4. Resultados y Discusión	23
4.1. Pirita	24
4.1.1. Análisis por carga superficial.....	24
4.2. Calcopirita	26
4.2.1. Análisis por carga superficial.....	26
4.2.2. Análisis por condiciones para oxidación.....	28
4.3. Enargita	30

4.3.1. Análisis por carga superficial.....	30
4.3.2. Análisis por condiciones para oxidación.....	31
4.4. Separación selectiva	32
4.5. Evaluación a Elevada Magnitud de Campo (500 mV).....	36
Análisis de Invariancia y Saturación Electrostática	37
6. Conclusiones	38
Referencias	41

1. Introducción

La flotación constituye un proceso crítico y ampliamente utilizado en la industria minera global para la concentración de sulfuros metálicos. La base fundamental de esta técnica radica en la separación selectiva de especies minerales valiosas a partir de sus diferencias de hidrofobicidad superficial, propiedad que determina la probabilidad de adhesión entre partículas de mineral y las burbujas de aire comúnmente producidas por sistemas neumáticos que inyectan aire en el sistema. Tradicionalmente el control de esta afinidad se logra mediante la dosificación en masa de reactivos químicos, tales como colectores, espumantes y modificadores de pH. Sin embargo, este enfoque tradicional presenta limitaciones en términos de eficiencia del proceso.

De aquí nace como alternativa el uso de la electroflotación, que se refiere al control de la hidrofobicidad de los minerales mediante el uso de campos eléctricos externos.

Es por eso que este trabajo presenta un estudio y cuantificación computacional del efecto de campos eléctricos sobre la hidrofobicidad superficial de diferentes sulfuros metálicos, postulando el uso de campos electroestáticos controlados como una alternativa tecnológica para mejorar la eficiencia y selectividad del proceso de separación. Evaluando el comportamiento de los sulfuros metálicos en base a variables clave como el pH, y diferencias en el valor del campo eléctrico. Se espera que los resultados contribuyan una base para el estudio de esta técnica.

1.1 Objetivo General

- Estudiar y cuantificar computacionalmente el efecto de campos eléctricos externos sobre la hidrofobicidad de diferentes minerales.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar la carga de diferentes minerales; pirita, calcopirita, y enargita en función del pH de la solución acuosa.

- Simular monitoreando la carga superficial aparente, y registrar la respuesta de los minerales a las modificaciones por campos eléctricos externos.
- Comparar los resultados computacionales de las diferentes caracterizaciones con datos experimentales referentes, analizando si el estudio computacional sigue las tendencias de comportamiento adecuadas.
- Evaluar el potencial del campo eléctrico como agente de separación selectiva

2. Marco Teórico

2.1. Fundamentos de flotación y control electroquímico

La flotación es un proceso de separación de especies minerales, basada en la manipulación de sus propiedades químicas superficiales para lograr la hidrofobicidad selectiva. Esto se logra mediante la introducción de aire en una pulpa mineralizada en donde se busca la formación estable de un "sólido-gas" cuya densidad efectiva sea menor a la del fluido, permitiendo así la flotación de este y su eventual recuperación. En la Figura 1 es posible ver una representación del proceso:

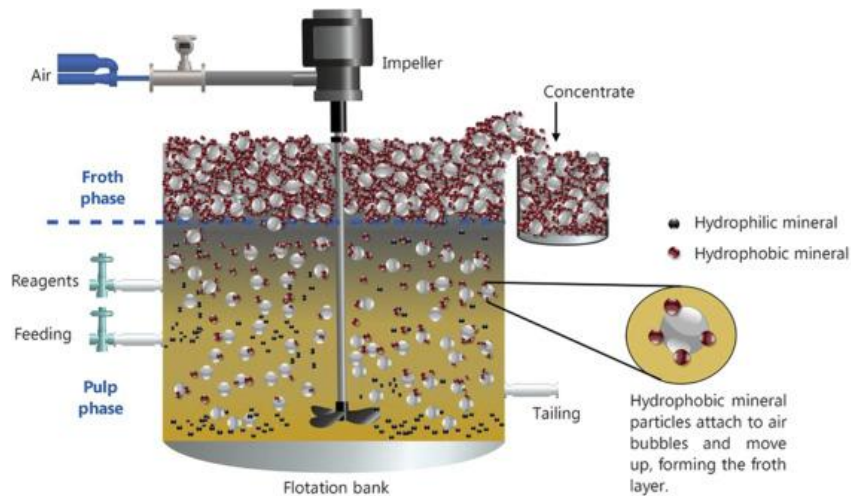


Figura 1: Proceso de flotación en minerales [1].

Actualmente existen varios métodos para llevar a cabo este proceso, los cuales principalmente se categorizan según el mecanismo de generación de burbujas. Sin embargo, más allá de la fase gaseosa, la eficiencia del proceso reside críticamente en la interacción entre la partícula mineral y la solución, tradicionalmente gobernada por la adición de reactivos químicos. Los cuales se dividen en tres categorías según su función en la interfaz [2]:

1. **Colectores:** Son compuestos orgánicos heteropolares encargados de proveer selectividad al proceso al transformar superficies minerales hidrofílicas en aerofílicas. Su estructura consta de una cabeza polar cargada iónicamente y una cola hidrocarbonada no polar. La cabeza funcional se adsorbe sobre los átomos metálicos superficiales del sulfuro de interés mediante interacciones electroestáticas o transferencias de carga electrónica que forman enlaces químicos. Al mismo tiempo, las colas hidrocarbonadas no polares quedan orientadas hacia la fase acuosa externa. Este ordenamiento molecular hidrofóbico desestabiliza y rompe la película de agua que rodea mecánicamente al mineral, forzando un incremento en el ángulo de contacto de la partícula y permitiendo que esta se adhiera de manera estable a las burbujas de aire inyectadas.
2. **Espumantes:** Son agentes tensioactivos que operan principalmente en la interfaz entre el líquido y el gas. Su propósito esencial es disminuir la tensión superficial del agua para facilitar la formación de burbujas pequeñas y homogéneas, impidiendo que se unan entre sí para formar burbujas más grandes que puedan estallar con más facilidad. Al estabilizar dinámicamente la fase gaseosa, estos reactivos permiten la creación de una capa de espuma consistente y duradera en la parte superior de la celda, la cual es capaz de sostener el peso de los agregados sólido-gas mineralizados hasta su remoción física.
3. **Modificadores:** Son reactivos químicos que no alteran directamente la hidrofobicidad, sino que modifican el entorno químico de la pulpa o la superficie de los minerales para controlar las acciones de los colectores. Tienen tres funciones críticas:
 - Reguladores de pH: Alteran la carga superficial neta del cristal (Potencial zeta).

- Activadores: Alteran la naturaleza superficial de un mineral que no responde a un colector, realizando una sustitución iónica superficial.
- Depresores: Bloquean selectivamente la flotación de minerales no deseados, volviendo sus superficies temporal o permanentemente hidrofílicas.

Con esto en consideración, surge la alternativa de manipular la hidrofobicidad mediante la aplicación de campos eléctricos externos. Al imponer una diferencia de potencial controlada, se busca alterar la distribución de cargas en la superficie del mineral.

2.2. Electroquímica de Sulfuros Metálicos

A diferencia de las especies silíceas o carbonatadas que actúan como aislantes eléctricos ideales, los sulfuros metálicos poseen características electrónicas particulares que los facultan para participar activamente en reacciones de transferencia de carga en presencia de una fase acuosa. Esta reactividad electroquímica controla la formación espontánea de fases oxidadas hidrofílicas o hidrofóbicas en la interfaz, un fenómeno dependiente tanto del pH del sistema como de la naturaleza semiconductor intrínseca del cristal.

2.3. Doble Capa Eléctrica

De acuerdo con el modelo clásico, la EDL (Doble Capa Eléctrica) se divide conceptualmente en dos regiones principales (Figura 2):

1. **Capa de Stern:** Es la zona inmediata a la superficie mineral, donde los contraiones se adsorben fuertemente debido a fuerzas electroestáticas y electroquímicas específicas, provocando una caída lineal y abrupta del potencial eléctrico.
2. **Capa Difusa (de Gouy-Chapman):** Región adyacente que se extiende hacia el seno del líquido, donde los iones se distribuyen dinámicamente bajo un equilibrio termodinámico gobernado por la agitación térmica y las fuerzas electroestáticas repulsivas y atractivas.

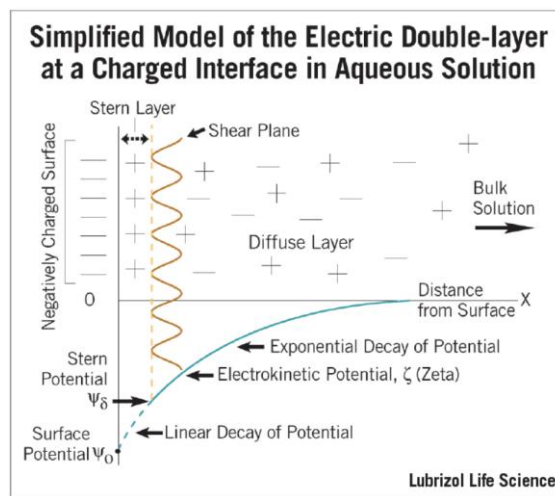


Figura 2: Representación del modelo de Doble Capa Eléctrica simplificado en una interfaz cargada dentro de una solución acuosa [3].

Dentro de la capa difusa se localiza el denominado plano de deslizamiento o "*shearing plane*", el cual actúa como el límite hidrodinámico que separa el fluido que permanece electrostáticamente adherido a la superficie del mineral de aquel que es libre de fluir volumétricamente. Es en este plano que se define y mide el potencial zeta, este punto va a ser visto con más detalle adelante.

Sin embargo, es necesario mencionar que la locación exacta del potencial zeta es un tema de debate contingente. Mientras que algunos autores argumentan que debiese encontrarse cerca de la capa de Stern [4], otros argumentan que se encuentra cerca de la capa difusa. Para este estudio en particular se va a seguir la teoría clásica, la cual asume que el plano de corte se encuentra a una longitud de Debye de la superficie del mineral.

2.3.1. Longitud de Debye

Para cuantificar analíticamente la extensión espacial de la capa difusa y su interacción con el plano de deslizamiento, se introduce el parámetro fundamental conocido como la longitud de Debye (λ_D o $1/\kappa$). En la física de medios continuos, la longitud de Debye representa la escala de distancia característica sobre la cual actúa el potencial eléctrico antes de ser apantallado exponencialmente por la vecindad iónica del fluido.

Matemáticamente, para un medio lineal con permitividad dieléctrica uniforme, la longitud de Debye se deduce a partir del parámetro de Debye-Huckel (κ) de la forma [5]:

$$\lambda_D = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{\sum_i z_i^2 e^2 c_{i,0}}} \quad (1)$$

En donde:

- k_B es la constante de Boltzmann.
- T es la temperatura absoluta.
- e es la carga elemental.
- z_i es la valencia de cada especie iónica dentro del fluido.
- $c_{i,0}$ es la concentración de cada especie iónica dentro del fluido.

2.3.2. Potencial Zeta y plano de corte

El potencial zeta representa el potencial eléctrico en el plano de corte que rodea una partícula sólida cuando se mueve dentro de un fluido. Es una medida indirecta, puesto que no mide el potencial superficial sino el potencial en un plano un poco más alejado, de la carga superficial que desarrollan los minerales en contacto con soluciones acuosas. Esto es, porque en la realidad experimental no es posible medir el potencial en la superficie directamente, debido al cuerpo de agua adherido a la superficie del mineral.

El signo y magnitud del potencial zeta reflejan la carga neta en la interfaz sólido-líquido:

- Carga positiva $+\zeta$
- Carga negativa $-\zeta$

Existen distintos tipos de potenciales, los cuales se pueden representar en diferentes planos (Figura 3).

1. Plano Φ_0 (Superficie): El potencial eléctrico que se encuentra exactamente en la superficie física del mineral. Representa la carga intrínseca de la superficie debida a las reacciones químicas de los sitios superficiales
2. Plano Φ_β (Potencial en el plano beta): Cerca del límite del material, hay una capa de iones que están fuertemente atraídos a la superficie. Algunos iones específicos como Cl^- o Na^+ pueden anclarse a la superficie, formando complejos con los sitios superficiales cargados.
3. Plano Φ_d (Potencial al inicio de la capa difusa): Potencial eléctrico al comienzo de la capa de Gouy-Chapman) Esta capa comienza luego de la capa compacta y se extiende hasta el seno del líquido (Zona donde las concentraciones de iones son uniformes e iguales a las de la solución original, el líquido es eléctricamente neutro en general). Este plano a menudo se considera coincidente con el plano externo de Helmholtz o plano de corte.
4. ζ (Zeta): Es el potencial eléctrico que se mide experimentalmente en el plano de corte, es el plano límite entre el fluido que se mueve junto a la partícula y el fluido que permanece estacionario.

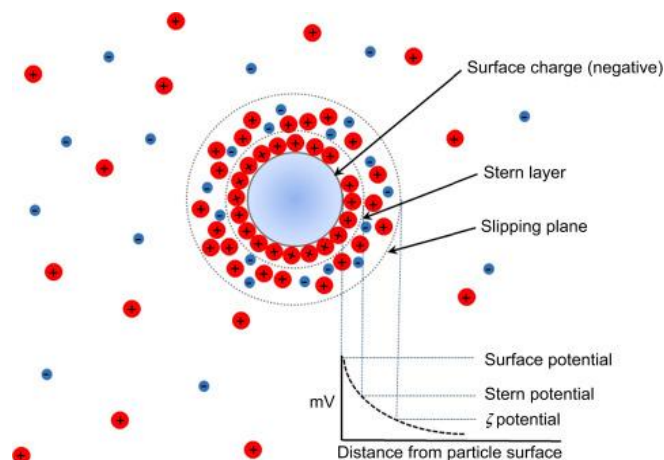


Figura 3: Representación de los planos de corte [6].

Bajo este marco conceptual, dentro del modelo se asume que el potencial en el plano externo de Helmholtz es numéricamente equivalente al potencial Zeta ($\Phi_d \approx \zeta$) [7]. La justificación física de esta aproximación radica en la escala geométrica del sistema, el radio de la partícula mineral es órdenes de magnitud mayor que la separación física entre el plano de Stern y el plano de deslizamiento hidrodinámico. Dado que $R \gg (z - d)$, la curvatura de la partícula a nivel interfacial se vuelve despreciable y el espesor de la capa de fluido inmovilizado es tan estrecho que la caída del potencial eléctrico en dicho diferencial de distancia resulta virtualmente nula, permitiendo homologar ambas variables sin pérdida de precisión analítica.

2.3.3. Punto Isoeléctrico (IEP)

El punto IEP se define como el valor de pH al cual el potencial zeta es cero, en este punto las fuerzas de repulsión electrostática entre partículas son mínimas, lo que a menudo favorece la coagulación de partículas. El IEP es característico de cada material bajo condiciones específicas.

Este cumple con la función de determinar o predecir la estabilidad en suspensiones [8]. Es decir, que cerca del IEP las fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas son mínimas, lo que implica que las partículas tienden a aglomerarse.

2.4. PyGBE

PyGBE es una librería de Python que aplica el método de elementos de frontera (BEM) para el cálculo de electrostática biomolecular y la plasmónica de nanopartículas.

Para simular la interfaz mineral-líquido, el espacio tridimensional se divide en regiones homogéneas con propiedades dieléctricas bien definidas y constantes (Figura 4). En el caso de este estudio, el sistema se acopla mediante dos dominios principales separados por la superficie mallada de la esfera mineral.

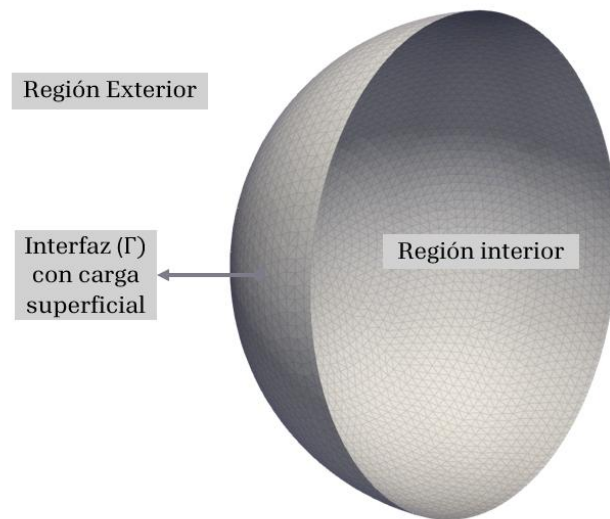


Figura 4: Visualización de los dominios establecidos en PyGBE.

- **Región interior:** Representa el cuerpo del sulfuro metálico (pirita, calcopirita, o enargita), caracterizado por la permitividad dieléctrica del semiconductor, donde se satisface la ecuación de Laplace o Poisson según la presencia de cargas atrapadas.

- **Región exterior:** Representa la fase líquida continua, caracterizada por la permitividad dieléctrica del agua, gobernada por la ecuación de Laplace debido a la condición límite iónica libre acordada para el solvente.

PyGBE procesa las condiciones de contorno superficiales, en este caso la carga del mineral y el campo eléctrico externo, y resuelve las ecuaciones integrales de interfaz.

2.5. Modelo del solvente implícito

El modelo del solvente implícito es un método utilizado en la modelación de la electrostática para la solvatación de macromoléculas para representar al solvente como un medio continuo en vez de moléculas individuales, como proporciona el modelo explícito (Figura 5).

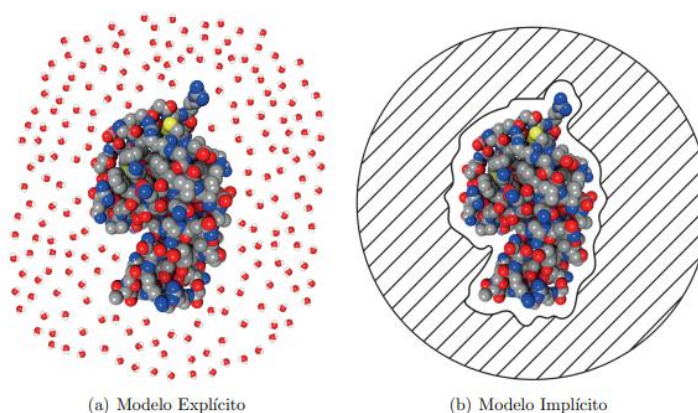


Figura 5: Modelos para el solvente [9].

Si bien el modelo del solvente explícito proporciona un mayor detallado del solvente y de sus interacciones microscópicas, es altamente costoso en términos computacionales, llegando a ser ineficiente para casos donde no se busca la información de todas las interacciones.

Por otro lado el modelo del solvente implícito asume al solvente como un medio continuo polarizable. Su uso es justificable al centrar el análisis en el comportamiento

promedio del sistema, priorizando las propiedades globales por sobre las interacciones moleculares individuales. En términos prácticos, el solvente es caracterizado de forma homogénea a través de una permitividad dieléctrica, mientras que las especies iónicas en la solución se idealizan como una densidad de carga difusa y continua en el espacio. Esta simplificación estructural elimina la necesidad de calcular las trayectorias de partículas solventes independientes, lo que optimiza significativamente la eficiencia algorítmica y disminuye la demanda de recursos computacionales frente a las simulaciones de solvente explícito.

2.5.1. Electroestática en un Medio Dieléctrico Continuo

Para modelar el comportamiento electroestático cuando hay una interfaz sólido-líquido bajo el enfoque del solvente implícito, es necesario extender las leyes de la electroestática en el vacío hacia medios materiales polarizables. Cuando un campo eléctrico externo interactúa con un medio dieléctrico, las moléculas del material experimentan una redistribución local de carga conocida como polarización eléctrica.

A nivel macroscópico este fenómeno se describe introduciendo el vector de desplazamiento eléctrico $\mathbf{D}$, el cuál vincula el campo eléctrico aplicado $\mathbf{E}$ con la respuesta de la polarización del medio. En un dieléctrico lineal, isótropo y homogéneo, esta relación se define mediante la siguiente ecuación.

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Donde $\epsilon(\mathbf{r})$ representa la permitividad absoluta del medio en una posición espacial $\mathbf{r}$. Esta propiedad se expresa comúnmente en función de la permitividad del vacío (ϵ_0) y de la constante dieléctrica relativa del material (ϵ_r), de modo que $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_0\epsilon_r(\mathbf{r})$.

La ley de Gauss establece que la divergencia del desplazamiento eléctrico en cualquier punto del espacio es equivalente a la densidad de carga libre local (ρ), la cual excluye las cargas ligadas por la polarización:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

Considerando que el campo eléctrico es conservativo en condiciones electroestáticas, este se puede expresar como el gradiente negativo de un potencial escalar de la forma:

$$E(r) = -\nabla\phi(r) \quad (4)$$

Al sustituir la ecuación constitutiva y la definición del potencial en la ley de Gauss, se deduce la ecuación de Poisson generalizada que se muestra a continuación.

$$\nabla \cdot (\epsilon(r)\nabla\phi(r)) = -\rho(r) \quad (5)$$

En regiones donde la permitividad del medio es uniforme y constante en el espacio, como en el interior del material, la permitividad puede salir del operador de divergencia, reduciendo la expresión a la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2\phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon} \quad (6)$$

2.5.2. Ecuación de Poisson

La ecuación de Poisson describe cómo se distribuye el potencial eléctrico en el espacio en función de las fuentes de carga presentes y de la capacidad del medio material para polarizarse.

En este contexto, en donde el solvente se modela sin iones libres móviles, esta ecuación rige el comportamiento electrostático dividiendo el sistema en dos regiones con propiedades dieléctricas definidas y unidas por una interfaz (Figura 6).

Para esta primera región, constituida por el cuerpo del mineral semiconductor, el pH del entorno induce una carga superficial fija. Esta carga actúa como una condición de contorno o fuente estática, lo que obliga a resolver la ecuación de Poisson clásica en la interfaz.

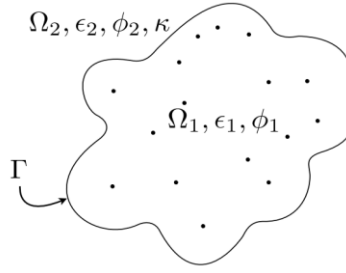


Figura 6: Regiones en el modelo de solvente implícito: Ω_1 es la región del soluto (mineral), con permitividad ϵ_1 y potencial ϕ_1 ; Ω_2 es la región del solvente, con permitividad ϵ_2 , longitud de Debye inversa κ y potencial ϕ_2 ; Γ es la superficie excluida del solvente y los puntos representan las ubicaciones de los átomos [10].

Cabe mencionar que dentro de la interfaz se cumplen dos condiciones físicas:

- **Condición de Dirichlet:** El potencial eléctrico (ϕ) justo en el límite interno de la partícula debe ser exactamente igual al potencial justo en el límite externo del solvente. Físicamente, esto significa que el potencial no puede experimentar un cambio abrupto al cruzar la superficie del mineral; la energía es continua en la frontera.

$$\phi_1 = \phi_2 \text{ en } \Gamma$$

- **Condición de Neumann:** Debido a que el pH del entorno induce una carga superficial fija en la superficie del mineral, las líneas del campo eléctrico sufren una discontinuidad proporcional a esa densidad de carga (σ). Matemáticamente expresado como:

$$\epsilon_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial \hat{n}} - \epsilon_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial \hat{n}} = \sigma$$

2.5.3. Ecuación de Laplace

Para la región constituida por el seno del fluido continuo, la densidad de carga libre es nula ($\rho = 0$). Debido a esto, la expresión general se simplifica, y el potencial eléctrico queda gobernado estrictamente por la ecuación de Laplace.

$$\nabla^2 \phi(r) = 0 \tag{7}$$

3. Metodología

3.1. Escenarios de Simulación

El objetivo principal de estos ensayos computacionales es evaluar cuantitativamente cómo la superposición de un estímulo eléctrico externo altera a la derivada del potencial en la superficie de cada mineral.

Para cada uno de los cuatro niveles de pH evaluados (4,6,8,10), se ejecutaron tres condiciones de campo eléctrico externo: un caso base sin perturbación eléctrica (0 mV), un escenario con un campo de polarización catódica (-10 mV), y un escenario de campo de polarización anódica (+10 mV).

3.2. Preparación de la Geometría

Para evaluar numéricamente el impacto del campo eléctrico externo sobre la interfaz de los minerales, el primer paso metodológico consistió en la construcción y discretización espacial de las geometrías de estos. Dado que el software PyGBE opera bajo BEM, el dominio de simulación no requiere de una malla volumétrica tridimensional en el seno del fluido, sino una discretización superficial fina de las interfaces involucradas.

Con el objetivo de aislar los fenómenos electrostáticos y de otorgar igualdad de condiciones para los minerales, estos se idealizaron como cuerpos esféricos. La discretización de estas superficies se realizó mediante la herramienta computacional MSMS (*Macromolecular Molecular Surface*), la cual genera una aproximación triangular de alta fidelidad para superficies continuas a partir de una densidad de vértices preconfigurada.

La malla inicial se construyó centrada en el origen de coordenadas. Aunque MSMS genera superficies triangulares optimizadas, el escalamiento físico de la geometría se controló de forma externa mediante el uso un algoritmo con fines de practicidad. Para ello se aplicó un factor de escala homogéneo hasta fijar el radio de la esfera en

exactamente $38 [\mu m]$. Este valor fue seleccionado como un tamaño representativo de las partículas minerales.

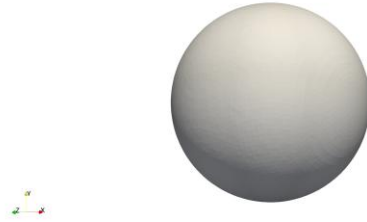


Figura 7: Representación de la esfera mineral, visualizada en ParaView.

La malla final de la superficie quedó constituida por un mallado homogéneo de elementos triangulares planos como se es posible observar en la Figura 7.

3.3. Recopilación de Potenciales Zeta y propiedades

Para extraer los valores reales del potencial zeta de la Pirita, Calcopirita, y Enargita, en el espectro de pH de interés se hizo una revisión en la literatura correspondiente [11, 12].

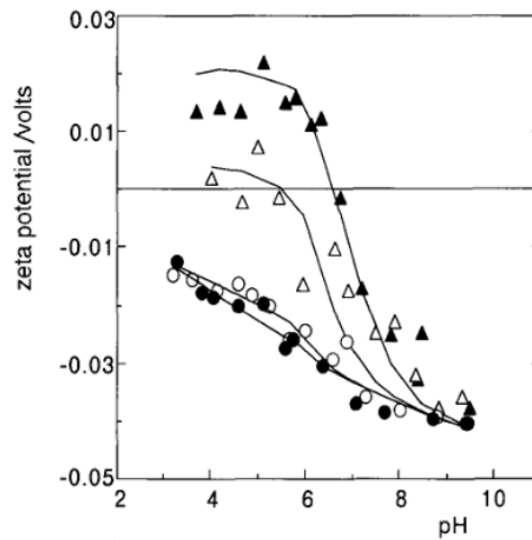


Figura 8: Potencial Zeta en función del pH para la Pirita [11].

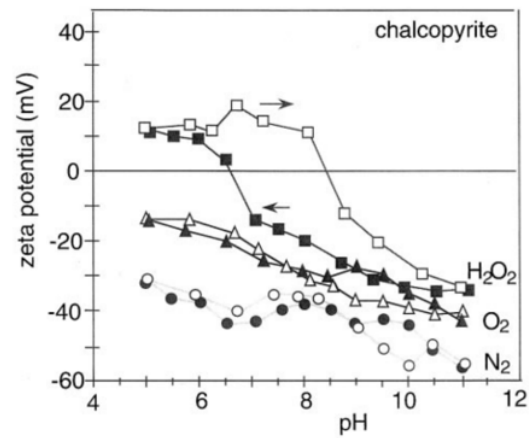


Figura 9: Potencial Zeta en función del pH para la Calcopirita [12].

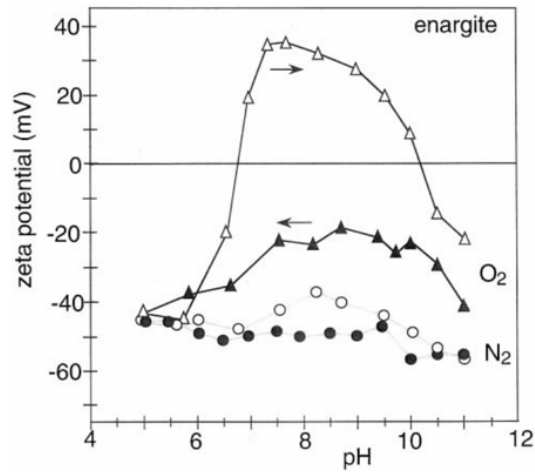


Figura 10: Potencial Zeta en función del pH para la Enargita [12].

Aquí se considera el aumento del pH desde 4 hasta 12, lo cual para la pirita (Figura 8) corresponde a la línea de tendencia marcada por los triángulos negros, mientras que para la calcopirita y enargita (Figuras 9 y 10) corresponde a la línea de tendencia marcada por los triángulos blancos.

Para todos los casos se consideró la opción de acondicionamiento en oxígeno, en donde para la pirita se realizó durante 0.5 horas, mientras que para la calcopirita y la enargita se realizó durante 1 hora.

Tabla 1: Potencial Zeta de la Pirita para diferentes pH.

Pirita	
pH	Potencial Zeta [mV]
4	18
6	15
8	-31
10	-40

Tabla 2: Potencial Zeta de la Calcopirita para diferentes pH.

Calcopirita	
pH	Potencial Zeta [mV]

Calcopirita	
4	-15
6	-15
8	-30
10	-40

Tabla 3: Potencial Zeta de la Enargita para diferentes pH.

Enargita	
pH	Potencial Zeta [mV]
4	-37
6	-38
8	32
10	8

En cuanto a la parametrización espacial del potencial, se optó por evaluar el campo electrostático y establecer los puntos de control directamente sobre la superficie mallada de la partícula mineral (Tablas 1, 2, y 3).

Si bien en la electroquímica clásica el potencial zeta (ζ) se localiza físicamente en el plano de corte a una distancia discreta de la superficie, en este modelo dicha separación se considera matemáticamente despreciable. Esta suposición se justifica por dos factores fundamentales de la simulación:

- **Ausencia de apantallamiento iónico:** Las simulaciones en el medio continuo se resolvieron asumiendo un entorno libre de sal.
- **Diferencia de escalas geométricas:** El radio de la partícula simulada ($R = 380,000 \text{ \AA}$) es órdenes de magnitud superior al espesor teórico de cualquier película de fluido inmovilizado. Dado que el radio de curvatura es inmensamente mayor a la distancia del plano de deslizamiento, la caída de potencial en ese diferencial de distancia es virtualmente nula.

Por consiguiente, se establece como premisa válida que el potencial medido en la superficie física del mineral es directamente equivalente al potencial Zeta analizado ($\Phi_0 \approx \zeta$).

Luego, una vez determinado el radio efectivo del plano de deslizamiento, el siguiente parámetro físico fundamental para la configuración de PyGBE consistió en establecer las permitividades dieléctricas relativas correspondientes al interior de cada cuerpo mineral (Tabla 4) [13].

Tabla 4: Constantes dieléctricas de cada mineral.

Mineral	ϵ_r
Pirita	8.25
Calcopirita	10.30
Enargita	10.22

3.4. Estimación de carga mediante esféricas armónicas

Una vez generada la geometría y parametrizadas las propiedades de los minerales, se procedió a ejecutar el algoritmo de estimación inversa de carga. El objetivo de esta etapa fue determinar de manera exacta la magnitud de carga superficial que requería cada esfera mineralizada en el simulador para producir fielmente los potenciales zeta experimentales obtenidos de la literatura.

Para este propósito, las esféricas armónicas se utilizaron como una base de proyección geométrica continua que permitió discretizar de forma homogénea una nube de puntos de control alrededor de la partícula. El procedimiento computacional se implementó mediante un bucle iterativo de calibración electroestática que siguió secuencialmente los siguientes pasos:

1. **Lectura de la geometría escalada:** El script de emparejamiento automatizado inicia cargando el archivo de coordenadas y posiciones de los nodos superficiales de la esfera, la cual ya se encuentra escalada a su radio de $38 \mu\text{m}$.

2. **Introducción de la carga inicial:** Se introduce en el sistema una primera estimación o "carga estimada", la cual actúa como la fuente de campo inicial dentro del cuerpo del sulfuro metálico.
3. **Mediciones en el plano de deslizamiento:** Utilizando la proyección de los armónicos esféricos, el código calcula el potencial electrostático neto fijando el radio de medición exactamente en la superficie del mineral, como fue explicado previamente.
4. **Evaluación del potencial zeta resultante:** El solucionador registra el valor numérico promedio del potencial obtenido en dicha nube de puntos periférica, el cual equivale al potencial zeta teórico que generaría la carga estimada en esa interfaz líquida.

Este proceso es repetido hasta lograr el potencial zeta deseado. Considerando que la carga se tiene que distribuir a lo largo de 6210 puntos, se obtuvieron los siguientes resultados (Tablas 5, 6, y 7):

Tabla 5: Valores de carga para generar los potenciales zeta a diferentes pH de la pirita.

Potencial zeta teórico [mV]	pH	Carga pirita	Carga por punto	Potencial zeta obtenido [mV]
18	4	4000	0.6441	1.84E+01
15	6	3270	0.5266	1.50E+01
-31	8	-6900	-1.1111	-3.17E+01
-40	10	-8690	-1.3994	-3.99E+01

Tabla 6: Valores de carga para generar los potenciales zeta a diferentes pH de la calcopirita.

Potencial zeta teórico [mV]	pH	Carga calcopirita	Carga por punto	Potencial zeta obtenido [mV]
-15	4	-4090	-0.6586	-1.50E+01
-15	6	-4090	-0.6586	-1.50E+01
-30	8	-8500	-1.3688	-3.13E+01
-40	10	-11000	-1.7713	-4.04E+01

Tabla 7: Valores de carga para generar los potenciales zeta a diferentes pH de la enargita.

Potencial zeta teórico [mV]	pH	Carga enargita	Carga por punto	Potencial zeta obtenido [mV]
-37	4	-10100	-1.6264	-3.74E+01
-38	6	-10400	-1.6747	-3.85E+01
32	8	8650	-1.3929	3.21E+01
8	10	2180	0.351	8.08E+00

3.5. Paraview

Finalmente, luego de obtener los resultados de PyGBE se requiere de una etapa de posprocesamiento para transformar los resultados numéricos tabulados en mapas de contorno tridimensionales legibles y cuantitativos. Para este propósito, se hizo uso de un script de conversión encargado de exportar los resultados en archivos con formato VTK.

Una vez generados los archivos VTK, estos fueron importados en el software *Paraview* para su evaluación. Dentro de esta plataforma se es posible visualizar la derivada del potencial y calcular áreas con el uso de un para poder cuantificar el comportamiento de las superficies minerales ante los campos eléctricos correspondientes. Para esto se creó una macro con el fin de que filtrara resultados y entregase porcentajes de áreas relativas al total en base a los parámetros establecidos. La visualización del sistema se encuentra en la Figura 11.

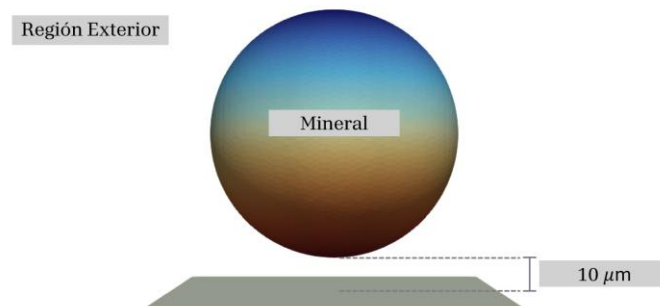


Figura 11: Configuración del sistema visualizado en Paraview, la esfera mineral se encuentra a 10 μm del origen, en donde se encuentra el electrodo.

4. Resultados y Discusión

En el marco de este modelo continuo, la hidrofobicidad no se rige por un valor crítico absoluto que actúe como límite discreto entre un estado hidrofílico y uno hidrofóbico, por el contrario, la respuesta interfacial responde a un fenómeno continuo. Para fines de cuantificación y comparación entre los distintos escenarios simulados, se adoptó una estrategia de análisis basada en un umbral de normalización relativa. Esta estrategia consistió en definir como "ventana hidrofóbica" a aquellas zonas de malla donde el gradiente del campo local decae a un valor prácticamente nulo, estableciendo como límite analítico el 1% del valor máximo absoluto global registrado entre todos los casos de estudio.

La derivada espacial del potencial electrostático ($\nabla\phi$), equivalente analíticamente al campo eléctrico local ($\mathbf{E} = -\nabla\phi$), constituye un indicador físico directo de la hidrofobicidad debido a su efecto sobre la estructuración molecular del agua en la interfaz mineral-solución. Debido a la naturaleza dipolar de la molécula de agua, la presencia de un gradiente de potencial elevado ($|\nabla\phi| \gg 0$) ejerce una fuerza de orientación electrostática que alinea los dipolos del solvente, consolidando una capa de hidratación rígida y altamente estructurada sobre la superficie del sulfuro, lo que favorece un comportamiento hidrofílico. Por el contrario, en aquellas regiones donde la derivada del potencial se anula o decae a valores insignificantes ($\nabla\phi \approx 0$), la fuerza orientadora sobre el solvente desaparece, permitiendo la relajación de la capa de hidratación. Esta desestructuración del agua adyacente reduce la energía de adhesión del líquido, facilitando el rompimiento de la película de agua y el posterior contacto trifásico (mineral-agua-burbuja), favoreciendo así la respuesta hidrofóbica de la partícula.

Lo que se busca con este enfoque no es decretar una medida absoluta de hidrofobicidad en términos macroscópicos, sino el propósito del umbral es servir como un indicador estandarizado que permita evaluar de forma cuantitativa las tendencias de comportamiento que siguen los minerales.

4.1. Pirita

4.1.1. Análisis por carga superficial

Tabla 8: Resultados de integración en ParaView para la pirita (FeS_2) al umbral del 1% (45.08 V/cm).

Potencial [mV]	pH	Área Hidrofóbica [μm^2]	Área Total [μm^2]	Cobertura [%]
0	4	0.00	18 140.00	0.000
	6	0.00	18 140.00	0.000
	8	0.00	18 140.00	0.000
	10	0.00	18 140.00	0.000
-10	4	453.80	18 140.00	2.502
	6	517.90	18 140.00	2.855
	8	288.80	18 140.00	1.592
	10	312.90	18 140.00	1.725
+10	4	374.20	18 140.00	2.063
	6	307.50	18 140.00	1.695
	8	331.80	18 140.00	1.829
	10	299.90	18 140.00	1.653

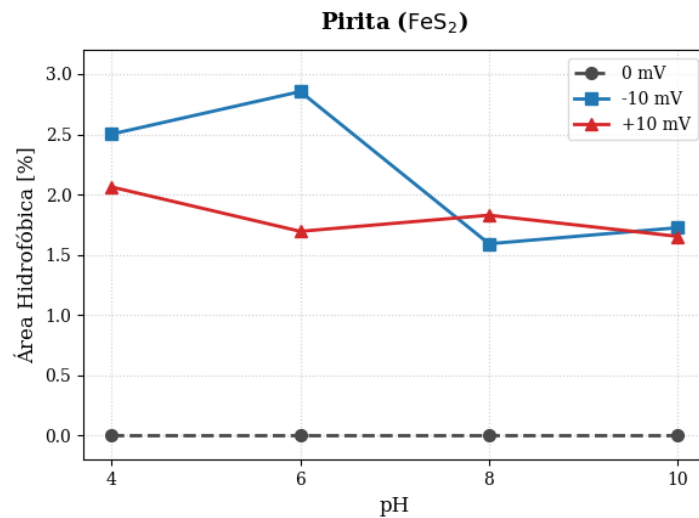


Figura 12: Porcentaje de área hidrofóbica para la pirita en base al pH para casos de 0 mV, 10 mV, -10 mV.

En estado basal, la pirita (Tabla 8 y Figura 12) presenta un área de derivada nula para todos los niveles de pH estudiados. Esto confirma que, en ausencia de un campo eléctrico externo aplicado, la densidad de carga intrínseca sobre la superficie del mineral es más alta que el efecto que genera el campo eléctrico, esto no es decir que tenga un comportamiento hidrofílico, pero de forma relativa al campo eléctrico lo es.

Al aplicar la polarización eléctrica, la respuesta máxima fue a pH6 y con -10 mV, con respecto a la literatura [14] se determina que el punto de carga cero (PZC) de la pirita se localiza en el rango de pH 5 a 6. En las cercanías del PZC, la carga superficial nativa del mineral es mínima. Al imponer un leve potencial reductor de -10 mV, el campo externo compensa los gradiente iónicos residuales en la interfaz, colapsando la derivada del potencial normal y expandiendo la ventana hidrofóbica.

Bajo el campo de -10[mV], al pasar de pH 8 el área cae drásticamente a 1.592%, recuperandose levemente en pH 10 a 1.725%. Bajo el campo de +10 [mV] la respuesta se mantiene atenuada entre 1.653% y 1.829%. Este comportamiento coincide con lo reportado por la literatura [14], la cual señala que en medios alcalinos la superficie de la pirita sufre una precipitación masiva de especies polares de hidróxido férrico, las cuales incrementan la polaridad interfacial y restringen la relajación del campo eléctrico.

4.2. Calcopirita

4.2.1. Análisis por carga superficial

Tabla 9: Resultados de integración en ParaView para la calcopirita (CuFeS_2) al umbral del 1% (45.08 V/cm).

Potencial [mV]	pH	Área Hidrofóbica [μm^2]	Área Total [μm^2]	Cobertura [%]
0	4	0.00	18 140.00	0.000
	6	0.00	18 140.00	0.000
	8	0.00	18 140.00	0.000
	10	0.00	18 140.00	0.000
-10	4	315.00	18 140.00	1.737
	6	315.00	18 140.00	1.737
	8	300.50	18 140.00	1.657
	10	314.50	18 140.00	1.734
+10	4	513.50	18 140.00	2.831
	6	513.50	18 140.00	2.831
	8	346.10	18 140.00	1.908
	10	304.40	18 140.00	1.678

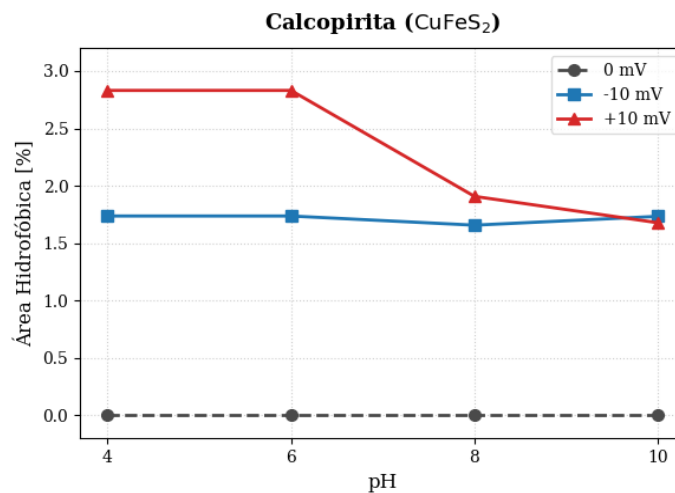


Figura 13: Porcentaje de área hidrofóbica para la Calcopirita en base al pH para casos de 0 mV, +10 mV, -10 mV.

Al igual que con la pirita, la ausencia del campo eléctrico registra un área de derivada nula. Aunque para el caso de la calcopirita (Tabla 6 y Figura 13) es de esperar, puesto que un consenso general es que la calcopirita es un mineral hidrofílico [15].

Los máximos de hidrofobicidad fueron encontrados en los casos de pH 4 y pH 6 con un campo de +10 mV. La literatura [15] dictamina que la flotabilidad de la calcopirita está asociada a la oxidación anódica de la superficie, lo cual es consistente con los resultados obtenidos, ya que los valores de mayor cobertura de área se encuentran en los casos de campo externo positivo (+10 mV).

Bajo una polarización anódica de +10 mV, los resultados del modelo exhiben una clara sensibilidad al pH del medio, registrando un área de relajación del gradiente del 2.831% en régimen ácido y neutro (pH 4 y 6), la cual disminuye a un 1.678% al elevar el pH a 10. Esta tendencia numérica coincide con los comportamientos reportados en estudios experimental-termodinámicos como los de [16], donde se observa un comportamiento equivalente a lo largo de la escala de pH. En dicha literatura, estas tendencias se explican mediante mecanismos de reacción interfacial tales como la disolución preferencial de hierro y formación de azufre elemental en medio ácido, o la precipitación de hidróxidos férricos y óxidos de cobre a $\text{pH} \geq 9$. No obstante, dado que la formulación continua del presente modelo es puramente electrostática y no incorpora reacciones químicas, cinética ni transformaciones de fase, tales explicaciones químicas no son aplicables para justificar el comportamiento del modelo, sirviendo la literatura únicamente como una referencia de la tendencia macroscópica del sistema.

4.2.2. Análisis por condiciones para oxidación

Es fundamental señalar que el modelo utilizado no simula la cinética de reacción, procesos de oxidación ni transformaciones de fase químicas. Por ende, los resultados numéricos no detectan directamente ni otorgan certeza sobre la ocurrencia de fenómenos de oxidación en la superficie, sino que evalúan la respuesta del campo eléctrico interfacial ante condiciones de borde impuestas. Es precisamente por esta limitación intrínseca que se realizaron los análisis complementarios de potencial superficial ($\phi \leq 0$ V) y se interpretan los patrones electrostáticos a la luz de las tendencias reportadas en la literatura experimental.

Para verificar que realmente es el fenómeno de oxidación el que promueve la hidrofobicidad bajo un campo anódico en el mineral, se utilizó el potencial en la superficie como indicador, integrando las áreas donde este valor fuese menor al menor valor del caso basal ($\phi < -2$ mV). La razón detrás de este valor de potencial recae en que es el potencial registrado más negativo en el caso basal (0 mV) de la calcopirita.

Bajo este criterio, se estimó que la presencia de potencial negativo mayor implica directamente una densidad de carga superficial de igual signo. En términos de la cinética interfacial, esta acumulación de carga negativa ejerce una fuerza de repulsión electrostática sobre los electrones de la superficie, facilitando su transferencia y promoviendo, por lo tanto, la reacción de oxidación anódica.

Tabla 10: Área de potencial electrostático negativo significativo ($\phi \leq -2$ mV) en la superficie de calcopirita a pH 4.

Condición de Potencial	Área Negativa [μm^2]	Área Total [μm^2]	Cobertura [%]
0 [mV] (Basal)	0.00	18139.12	0.00
+10 [mV] (Anódico)	15526.54	18139.12	85.60
-10 [mV] (Catódico)	2595.04	18139.12	14.31

Al comparar las condiciones donde el campo eléctrico se encuentra encendido, los resultados (Tabla 10) confirman que la polarización de +10 [mV] es la que genera la mayor promoción del proceso oxidativo, manteniendo una cobertura de potencial negativo del 85.60% frente al drástico colapso (14.31%) observado en el caso catódico (−10 [mV]). Este comportamiento concuerda plenamente con la literatura experimental [16], la cual establece que la aplicación de un campo anódico estimula la disolución de cationes metálicos y cataliza la formación de la capa pasiva rica en azufre.

4.3. Enargita

4.3.1. Análisis por carga superficial

Tabla 11: Resultados de integración en ParaView para la Enargita (Cu_3AsS_4) al umbral del 1% (45.08 V/cm).

Potencial [mV]	pH	Área Hidrofóbica [μm^2]	Área Total [μm^2]	Cobertura [%]
0	4	0.00	18 140.00	0.000
	6	0.00	18 140.00	0.000
	8	0.00	18 140.00	0.000
	10	0.00	18 140.00	0.000
-10	4	299.00	18 140.00	1.648
	6	286.30	18 140.00	1.579
	8	320.10	18 140.00	1.765
	10	381.10	18 140.00	2.101
+10	4	307.90	18 140.00	1.697
	6	300.70	18 140.00	1.658
	8	290.50	18 140.00	1.601
	10	346.30	18 140.00	1.909

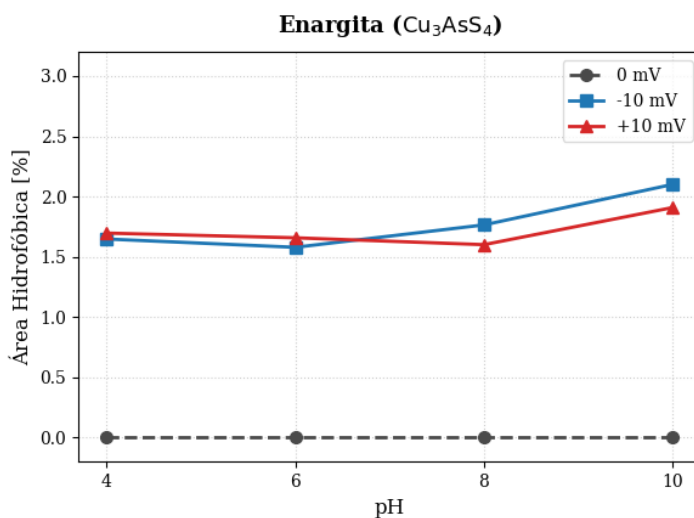


Figura 14: Porcentaje de área hidrofóbica para la Enargita en base al pH para casos de 0 mV, +10 mV, -10 mV.

Para la enargita (Tabla 11 y Figura 14), la aplicación de un campo catódico (-10 mV) muestra un crecimiento sostenido a medida que se incrementa la alcalinidad del medio.

Tal como expone la literatura [17-19], la enargita es marcadamente más susceptible a la oxidación pasivante en medio alcalino que los sulfuros simples de cobre, tendiendo a cubrirse rápidamente de especies insolubles e hidrofílicas de arsénico y cobre. La aplicación de un potencial reductor (-10 [mV]) opera como un escudo catódico que inhibe la descomposición oxidativa del mineral a pH 10.

4.3.2. Análisis por condiciones para oxidación

De manera análoga a la metodología aplicada para la calcopirita, se evaluó la expansión de la firma oxidativa en la superficie de la enargita mediante la integración del área con potencial electrostático negativo ($\phi \leq 0$ V). La selección de este criterio se fundamenta en que, bajo la condición basal de reposo (0 mV) a pH 10, la enargita exhibe exclusivamente potenciales positivos en su superficie.

Tabla 12: Área de potencial electrostático negativo ($\phi \leq 0$ V) en la superficie de enargita a pH 10.

Condición de Potencial	Área Negativa [μm^2]	Área Total [μm^2]	Cobertura [%]
0 [mV] (Basal)	0.00	18139.12	0.00
+10 [mV] (Anódico)	15409.51	18139.12	84.95
-10 [mV] (Catódico)	2519.23	18139.12	13.89

Los resultados de la Tabla 12 confirman que la polarización anódica (+10 [mV]) promueve de forma masiva la cobertura de potencial negativo en la enargita, alcanzando un 84.95% de la superficie. En contraste, el régimen catódico (-10 [mV]) reprime esta firma a un 13.89%, mientras que en reposo la cobertura es nula (0.00%).

4.4. Separación selectiva

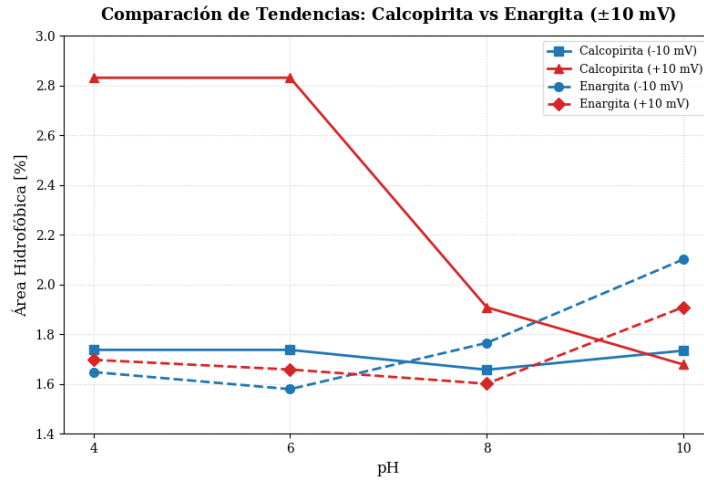


Figura 15: Comparación del porcentaje de área de relajación de gradiente (área hidrofóbica relativa) para calcopirita y enargita en función del pH para los casos de $+10$ mV y -10 mV.

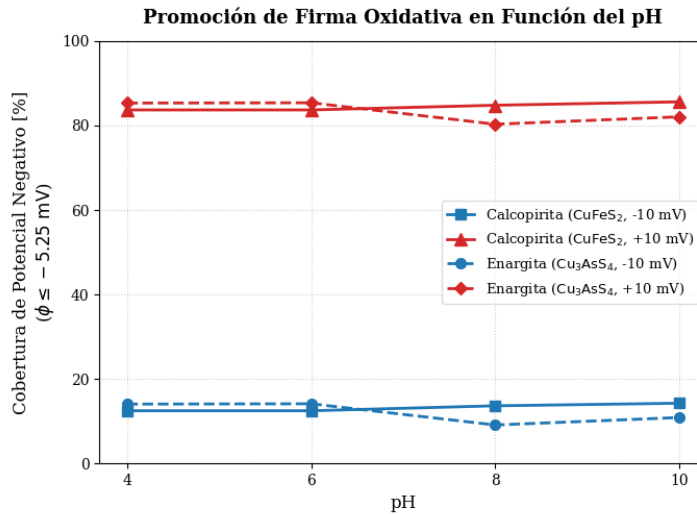


Figura 16: Comparación del porcentaje de área de promoción de oxidación para calcopirita y enargita en función del pH para los casos de $+10$ mV y -10 mV.

Al acoplar el análisis de la fuerza impulsora electrostática ($\phi \leq -5.25$ mV) con la respuesta de relajación interfacial ($\nabla\phi \approx 0$) a pH 10, los resultados (Figuras 15 y 16)

numéricos del modelo permiten interpretar cuantitativamente el contraste entre la calcopirita y la enargita, identificando los mecanismos que rigen su separación selectiva:

- **Condición anódica (+10 mV):** La calcopirita exhibe una elevada cobertura de potencial negativo (85.60%), lo que representa una masiva fuerza impulsora electrostática hacia la transferencia de carga. Sin embargo, en medio alcalino (pH 10), esta alta actividad electrostática genera una saturación de carga que deforma el campo local, contrayendo su área de relajación de gradiente a un 1.678%. Este comportamiento numérico concuerda con la pasivación por precipitar de hidróxidos de hierro (Fe(OH)_3) reportada en la literatura [19], donde la sobre oxidación deprime la hidrofobicidad. En contraste, la enargita sostiene un área de relajación mayor (1.909%) al registrar una firma de carga ligeramente menor (82.06%), presentando una menor perturbación en la topografía electrostática interfacial.
- **Condición catódica (-10 mV):** Bajo este régimen reductor, la fuerza impulsora de oxidación colapsa en ambas especies, reduciendo la cobertura de potencial negativo al 14.31% en la calcopirita y al 10.93% en la enargita. Al liberarse la interfase de la saturación de carga, la enargita disipa eficientemente los gradientes locales, expandiendo su área hidrofóbica relativa a su valor máximo del 2.101%. Por su parte, la calcopirita se mantiene restringida en 1.734%, configurando la segunda ventana de separación selectiva.

Cabe destacar que en la literatura existe evidencia sobre la separación selectiva de estas dos especies minerales [20]. Si bien dicho estudio emplea un procedimiento experimental distinto al marco computacional desarrollado en esta investigación, las tendencias interfaciales observadas en los minerales resultan plenamente congruentes con las predicciones del modelo.

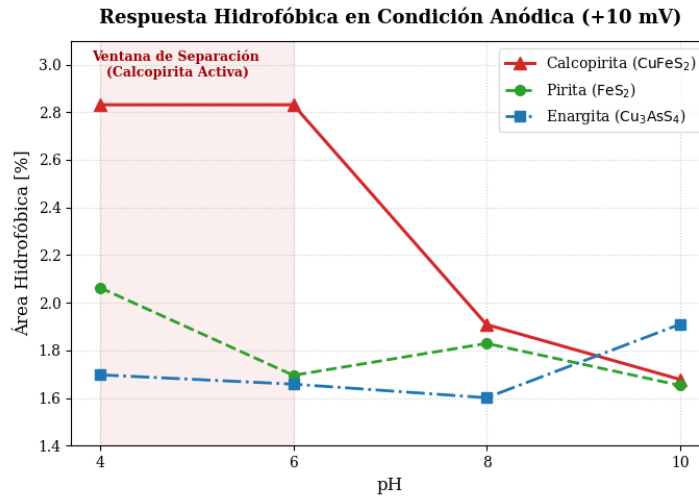


Figura 17: Comparación del porcentaje de área de relajación de gradiente (área hidrofóbica relativa) para la pirita, calcopirita, y enargita en base al pH bajo un campo eléctrico positivo de +10 mV.

En el régimen de campo eléctrico positivo (Figura 17), se observa que a pH 4 y 6 se genera el mayor salto de separación selectiva de todo el estudio. En esta condición, la calcopirita alcanza el máximo absoluto de su ventana hidrofóbica, mientras que la enargita y la pirita permanecen deprimidas en valores moderados. Por otro lado, al alcanzar un pH 10, la enargita exhibe una hidrofobicidad relativamente superior a la de las otras dos especies, otorgando una segunda ventana de separación entre minerales.

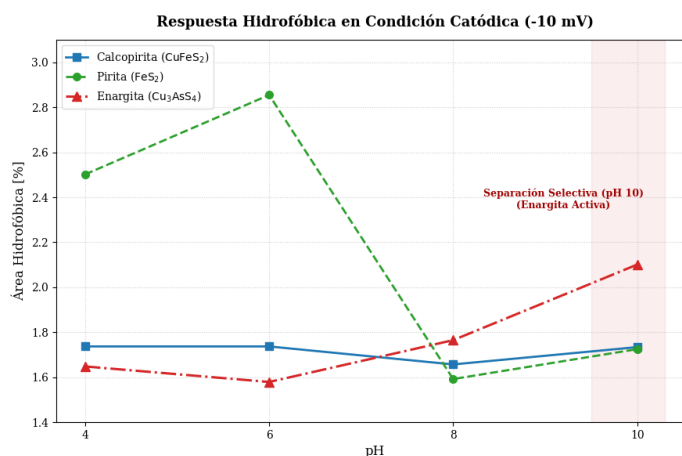


Figura 18: Comparación del porcentaje de área de relajación de gradiente (área hidrofóbica relativa) para la pirita, calcopirita, y enargita en base al pH bajo un campo eléctrico negativo de -10 [mV]

Bajo un campo eléctrico negativo (Figura 18), se aprecia que entre pH 4 y 6 la pirita presenta una ventana hidrofóbica significativamente mayor que la de la enargita y la calcopirita. Sin embargo, al llegar a pH 10, la enargita vuelve a registrar la mayor hidrofobicidad relativa en comparación con las otras dos especies, alineándose con la tendencia observada bajo polarización positiva.

Cabe destacar la ausencia de evidencia experimental directa respecto a la separación simultánea de las tres especies minerales en un sistema multiespecie. Por consiguiente, las ventanas de separación propuestas se fundamentan en la extrapolación de las tendencias electrostáticas individuales de cada mineral. Dichos hallazgos poseen un carácter fundamentalmente prospectivo y constituyen una base teórica que deberá ser reevaluada y contrastada mediante futuros ensayos.

4.5. Evaluación a Elevada Magnitud de Campo (500 mV)

Con el propósito de evaluar la sensibilidad del modelo continuo frente a regímenes de polarización severa, se realizaron simulaciones adicionales aplicando un potencial eléctrico externo de ± 500 mV (± 0.5 V). Los resultados de integración del área de derivada nula bajo el umbral del 1% se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13: Resultados de integración en ParaView para el caso extendido de polarización a ± 0.5 [V] (Umbral del 1%: 8.643×10^{-10} [V/Å]).

Mineral	Potencial [V]	pH	Área Hidrofóbica [μm^2]	Cobertura [%]
Calcopirita	-0.5	4	249.64	1.376
		6	249.64	1.376
		8	243.50	1.342
		10	240.72	1.327
	+0.5	4	247.03	1.362
		6	247.03	1.362
		8	249.85	1.377
		10	241.33	1.330
	0.0	4, 6, 8, 10	18139.12	100.000
Enargita	-0.5	4	245.09	1.351
		6	243.61	1.343
		8	248.42	1.370
		10	235.28	1.297
	+0.5	4	247.09	1.362
		6	242.74	1.338
		8	240.55	1.326
		10	257.01	1.417
	0.0	4, 6, 8, 10	18139.12	100.000
Pirita	-0.5	4	222.32	1.226
		6	217.86	1.201
		8	248.21	1.368
		10	248.14	1.368
	+0.5	4	243.95	1.345
		6	243.85	1.344
		8	239.81	1.322

Mineral	Potencial [V]	pH	Área Hidrofóbica [μm^2]	Cobertura [%]
		10	242.52	1.337
	0.0	4, 6, 8, 10	18139.12	100.000

4.5.1. Análisis de Invariancia y Saturación Electroestática

Al aplicar un campo externo de 500 mV, la magnitud del potencial aplicado supera en más de un orden de magnitud a la carga nativa de la superficie mineral. Como consecuencia, la contribución de la carga superficial inducida por el pH se vuelve despreciable frente al sesgo eléctrico externo, aplanando las diferencias entre minerales.

Mientras que a ± 10 mV se observaron picos de respuesta diferenciados (tales como la dilatación de la zona hidrofóbica en la calcopirita a pH ácido/neutro con 2.831% o el máximo de la enargita a pH 10 con 2.101%), a 500 mV la cobertura de todos los sulfuros se comprime homogéneamente en un rango estrecho e invariable de 1.20% a 1.41%. Se pierden así las ventanas de separación selectiva entre minerales. Los porcentajes pierden consistencia con respecto al caso estudiado de ± 10 mV, esto podría deberse a la magnitud de la fuerza del campo eléctrico externo, pero no existe certeza sobre el origen de este comportamiento.

La presencia del campo de 500 mV eleva el gradiente máximo global del dominio hasta 8.643×10^{-8} V/Å, fijando el umbral del 1% en 8.643×10^{-10} V/Å. Dado que los casos basales (0 mV) operan únicamente con el gradiente de la doble capa nativa, que es relativamente bajo, la totalidad de la superficie mineral registra valores por debajo de la línea de corte, resultando en un erróneo 100% de cobertura hidrofóbica.

5. Conclusiones

En ausencia de un campo eléctrico los minerales estudiados registran una cobertura de área de derivada nula. Esto no quiere decir que son completamente hidrofílicos, sino que relativos al efecto del campo eléctrico son hidrofílicos, y la adición de este genera espacios hidrofóbicos marcados.

La pirita registra su máximo de área hidrofóbica (2.855%) bajo un potencial reductor a pH 6. Este resultado valida computacionalmente la ubicación del punto de carga cero (PZC $\approx 5.0 - 6.0$), donde la mínima carga neta nativa permite que un leve campo eléctrico externo neutralice el gradiente interfacial. En medio alcalino (pH ≥ 8) su respuesta se contrae, acorde a la literatura debido a la precipitación de hidróxidos de hierro polares.

La calcopirita alcanza su mayor relajación de gradiente bajo un régimen anódico (+10 mV) en medios ácidos y neutros (pH 4 y 6). En medio alcalino (pH 10), deprime su respuesta a 1.678%.

Complementariamente, el análisis del potencial electrostático superficial ($\phi < -2$ mV) valida el origen electroquímico de esta respuesta en la calcopirita. Bajo polarización anódica de +10 mV, la superficie preserva un dominante 85.60% de cobertura con potencial negativo. Este comportamiento confirma que el campo anódico promueve un régimen oxidativo.

La enargita exhibe su máxima hidrofobicidad (2.101%) en un medio fuertemente alcalino (pH 10) al aplicar un potencial reductor (-10 mV). Este resultado coincide con la literatura, la cual explica que la polarización catódica actúa como un escudo que inhibe la cinética de oxidación y la pasivación por especies hidrofílicas de arsénico.

Complementariamente, el análisis del potencial electrostático superficial ($\phi \leq 0$ V) valida el origen electroquímico de esta respuesta en la enargita. Bajo polarización anódica de +10 mV, la superficie preserva una cobertura dominante del 84.95% de

potencial negativo a pH 10. Este comportamiento confirma cuantitativamente que el campo anódico promueve un régimen oxidativo en la interfase del mineral.

Adicionalmente, la integración comparativa del potencial negativo significativo ($\phi \leq -5.25$ mV) entre la calcopirita y la enargita fundamenta la separación selectiva desde la dinámica de firma oxidativa. A pH 10 bajo régimen anódico (+10 mV), la calcopirita sostiene una cobertura de carga negativa superior (85.60%) frente a la enargita (82.06%), lo que explica la mayor propensión de la calcopirita hacia la pasivación e inhibición de su respuesta interfacial. Asimismo, bajo polarización catódica (-10 mV), la enargita suprime fuertemente esta firma negativa hasta un 10.93% (frente al 14.31% de la calcopirita), creando las condiciones electrostáticas de reposo requeridas para maximizar su relajación de gradiente e hidrofobicidad relativa.

Bajo un régimen anódico (+10 [mV]), la calcopirita alcanza su máximo valor de área hidrofóbica (2.831%) en medios ácidos y neutros (pH 4–6), mientras la enargita y la pirita permanecen deprimidas ($\sim 1.65\% - 2.06\%$), generando la ventana de flotación directa más amplia a favor del cobre.; Mientras que en medio alcalino (pH 10) se deprime a la calcopirita (1.678%), permitiendo que la enargita tome el dominio relativo (1.909%).

Por su parte, el régimen catódico (-10 mV) activa fuertemente a la pirita en medio ácido/neutro (pH 4–6), alcanzando el máximo absoluto de área hidrofóbica de todo el estudio (2.855% a pH 6) debido a la compensación de su carga intrínseca positiva. Sin embargo, al alcanzar un pH 10, esta misma condición reductora constituye la ventana de separación alcalina óptima para la enargita, la cual logra su máximo hidrofóbico (2.101%), manteniendo deprimidas a la calcopirita y a la pirita ($\sim 1.73\%$).

La evaluación del caso extendido a ± 500 mV evidenció que un aumento excesivo del voltaje externo enmascara por completo las propiedades químicas de la interfaz mineral. La cobertura de todas las especies se colapsa a una banda plana e invariable,

anulando selectividad. Demostrando que la electroflotación eficiente debe operar estrictamente en una escala óptima al tamaño de las partículas en estudio.

La constatación de que el fenómeno de oxidación interfacial es susceptible de ser alterado y modulado mediante la aplicación de un campo eléctrico externo confirma la viabilidad de la electroflotación como un método alternativo a la flotación tradicional.

Para casos futuros es importante estudiar partículas de diferentes tamaños con el fin de cuantificar el cambio necesario en el orden de magnitud del campo eléctrico.

Referencias

[1] SCHLESINGER, M. E., SOLE, K. C., DAVENPORT, W. G. y ALVEAR FLORES, G. R. F. Production of high copper concentrates—comminution and flotation. En: *Extractive Metallurgy of Copper*. 6ª ed. Elsevier, 2022, pp. 31–66.

[2] WILLS, B. A. *Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 7ª ed. Butterworth-Heinemann, 2006.

[3] AGNOPHARMA.COM. *Overview of the zeta potential* [en línea] [<https://agnopharma.com/technical-briefs/overview-of-the-zeta-potential/>] (<https://agnopharma.com/technical-briefs/overview-of-the-zeta-potential/>) [consulta: 11 Julio 2026].

[4] DING, W. [et al.]. An approach to estimate the position of the shear plane for colloidal particles in an electrophoresis experiment. *Surface Science*, 632: 50–59, 2015.

[5] SURFCHEM.INFO. *Debye length calculation* [en línea] <http://www.surfchem.info/calculate/Debye/> [consulta: 11 Julio 2026].

[6] BABU, S. V. *Advances in chemical mechanical planarization (CMP)*. Woodhead Publishing, 2016.

[7] LEROY, P. y REVIL, A. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(2): 371–380, 2004.

[8] VERGOUW, J. M. [et al.]. An agglomeration study of sulphide minerals using zeta-potential and settling rate. Part 1: Pyrite and galena. *Minerals Engineering*, 11(2): 159–169, 1998.

- [9] **ACHONDO, M. A., CHAUDHRY, J. H. y COOPER, C. D.** An investigation of physics informed neural networks to solve the Poisson-Boltzmann equation in molecular electrostatics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 21(7): 3726–3744, 2025.
- [10] **COOPER, C. D., BARDHAN, J. P. y BARBA, L. A.** A biomolecular electrostatics solver using Python, GPUs and boundary elements that can handle solvent-filled cavities and Stern layers. *Computer Physics Communications*, 185(3): 720–729, 2014.
- [11] **FORNASIERO, D., EIJT, V. y RALSTON, J.** An electrokinetic study of pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces*, 62(1–2): 63–73, 1992.
- [12] **FULLSTON, D., FORNASIERO, D. y RALSTON, J.** Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 146(1–3): 113–121, 1999.
- [13] **ZHENG, Y. L. [et al.].** Dielectric properties of hard rock minerals and implications for microwave-assisted rock fracturing. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 6(1), 2020.
- [14] **KYDROS, K. A., GALLIOS, G. P. y MATIS, K. A.** Electrolytic flotation of pyrite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59(3): 223–232, 1994.
- [15] **GARDNER, J. R. y WOODS, R.** An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 6(1): 1–16, 1979.
- [16] **FARQUHAR, M. L. [et al.].** Electrochemical oxidation of the chalcopyrite surface: an XPS and AFM study in solution at pH 4. *Applied Surface Science*, 218(1–4): 34–43, 2003.
- [17] **KANTAR, C.** Solution and flotation chemistry of enargite. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 210(1): 23–31, 2002.

- [18] PINEDA, D., PLACKOWSKI, C. y NGUYEN, A. V. Surface properties of enargite in MAA depressant solutions. *Minerals Engineering*, 71: 180–187, 2015.
- [19] SUYANTARA, G. P. W. [et al.]. Effect of H₂O₂ and potassium amyl xanthate on separation of enargite and tennantite from chalcopyrite and bornite using flotation. *Minerals Engineering*, 152: 106371, 2020.
- [20] GUO, H. y YEN, W.-T. Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control. *Minerals Engineering*, 18(6): 605–612, 2005.