



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**“Implicaciones de iones típicamente presentes en agua de proceso,  
en los fenómenos de superficie involucrados en la separación  
CuFeS<sub>2</sub>-PbS por flotación”**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería de Minerales

Presenta:

M.I. Néstor Ricardo Castillo Magallanes

Asesora:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Co-asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona





Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Facultad de Ingeniería  
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“Implicaciones de iones típicamente presentes en agua de proceso, en los fenómenos de superficie involucrados en la separación CuFeS<sub>2</sub>-PbS por flotación”**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería de Minerales

Presenta:

M.I. Néstor Ricardo Castillo Magallanes

Asesora:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Co-asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona

Sinodales

Dra. María Isabel Lázaro Báez \_\_\_\_\_

Dr. Roel Cruz Gaona \_\_\_\_\_

Dr. Israel Rodríguez Torres. \_\_\_\_\_

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez \_\_\_\_\_

Dr. Aldo Amir Sánchez López \_\_\_\_\_

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas \_\_\_\_\_

Dr. Cristóbal Alberto Pérez Alonso \_\_\_\_\_



21 de septiembre 2023

**M.I.M. NÉSTOR RICARDO CASTILLO MAGALLANES  
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. María Isabel Lázaro Báez y Roel Cruz Gaona**, Asesora y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Doctor en Ingeniería de Minerales**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 21 de septiembre del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**"Implicaciones por iones típicamente presentes en agua de proceso, en los fenómenos de superficie involucrados en la separación CuFeS<sub>2</sub>-PbS por flotación"**

Introducción.

1. Aspectos generales sobre la flotación de galena (PbS) y calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>).
2. Sistema experimental y metodología de pruebas.
3. Estudio electroquímico del efecto de iones típicos de agua de proceso, sobre las características superficiales de CuFeS<sub>2</sub>-PbS.
4. Análisis superficial de la adsorción de dextrina y xantato.
5. Desempeño del xantato y dextrina en la flotación selectiva de CuFeS<sub>2</sub>Pbs.

Conclusiones y recomendaciones.

Referencias.

Anexos.

**"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"**

**A T E N T A M E N T E**



**DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN**  
**DIRECTOR.** DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCION

## Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez y con el apoyo de CONACYT a través de la beca de doctorado número 736865.

Asimismo, se reconoce el apoyo del siguiente personal de la universidad:

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en el desarrollo de diversas pruebas y análisis fisicoquímicos en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo para la realización de análisis químicos.

Al M. en I. Francisco Galindo Murillo por su apoyo para la caracterización de muestras minerales mediante microscopia electrónica de barrido.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar y a la L.Q. Claudia Hernández Galván por su apoyo en la caracterización de muestras minerales mediante difracción de rayos X.

---

## Dedicatoria

Dedico esta tesis de doctorado con todo mi corazón a mi padre y mentor, Felipe Castillo Zepeda. Papá, aunque no tuviste la oportunidad de continuar con tus estudios, siempre estaré profundamente agradecido por la motivación, el ejemplo y los valores que me transmitiste. Este logro también es tuyo.

A mi familia, el pilar que me sostiene, especialmente a mi pareja de vida, Daniela Ruiz, quien ha sido mi compañera en cada paso del camino. Nuestro proyecto más hermoso, nuestra hija Dana Natalia, crece cada día y me inspira a ser mejor.

A mi madre, por su apoyo incondicional y amor eterno, y a mis hermanos, con quienes las reuniones se han vuelto escasas, pero no por ello menos significativas. Valoro profundamente cada momento que compartimos juntos.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis asesores, la Dra. Isabel y el Dr. Roel, por su paciencia, sus observaciones constructivas y por todo el conocimiento que me han transmitido durante este proceso. Mi gratitud también va para mis profesores y sinodales: Dr. Israel, Dr. Iván, Dr. Aldo, Dr. Cristóbal y Dr. Jorge, de quienes he aprendido tanto.

Finalmente, pero no menos importante, a mis amigos, aquellos que han estado presentes en las buenas y en las malas, que son tantos que no cabrían en este texto. Gracias por su apoyo, risas, y por ser parte esencial de esta travesía.

A todos ustedes, mi más profundo agradecimiento.

---

## Resumen

Comprender el efecto que tiene la calidad de agua de proceso en la funcionalidad de reactivos usados en el proceso de flotación de galena y calcopirita, así como los fenómenos de superficie involucrados es fundamental para lograr mejores separaciones cobre-plomo. Este estudio investiga de manera particular, cómo diversos iones comunes en el agua de proceso afectan la adsorción de agentes químicos como los colectores xantato y el depresor dextrina en operaciones de flotación cobre-plomo. Para ello, se evaluaron soluciones con sales en concentraciones que simulan las encontradas en una muestra recirculada de agua de un proceso de flotación cobre-plomo, y se realizó un análisis de la superficie de los minerales a través de diferentes técnicas, como el potencial de circuito abierto (OCP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ángulo de contacto, potencial zeta y espectroscopía infrarroja (FTIR).

Los resultados mostraron que la adsorción de xantato en calcopirita y galena depende de la sal presente, clasificándose en dos grupos principales:

- **Grupo 1:** Incluye  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ , que no afectan negativamente la adsorción de xantato y se tiene la formación de xantatos metálicos  $\text{CuX}$  para calcopirita y  $\text{PbX}$  para galena.
- **Grupo 2:** Comprende  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ , que disminuyen la adsorción de xantato y promueven la formación de dixantógeno. Además, los iones divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  favorecen la adsorción de dextrina, mientras que inhiben la adsorción de xantato.

Los circuitos equivalentes obtenidos a partir de los datos de EIS mostraron una buena correlación con los resultados de las mediciones de ángulo de contacto, potencial zeta y pruebas de microflotación, lo que demuestra que los parámetros

cinéticos derivados de estos circuitos son útiles para evaluar el impacto de la calidad del agua en los procesos de flotación de calcopirita y depresión de galena.

## Abstract

Understanding the effect of process water quality on the functionality of reagents used in the flotation process of galena and chalcopyrite, as well as the surface phenomena involved, is fundamental for achieving better copper-lead separations. This study specifically investigates how various common ions in process water affect the adsorption of chemical agents such as the collector xanthate and the depressant dextrin in copper-lead flotation operations.

For this purpose, solutions with salts at concentrations simulating those found in a recirculated water sample from a copper-lead flotation process were evaluated, and mineral surface analysis was conducted using different techniques, such as open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), contact angle measurement, zeta potential, and infrared spectroscopy (FTIR).

The results showed that xanthate adsorption on chalcopyrite and galena depends on the salt present, categorized into two main groups:

- **Group 1:** Includes NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and MgSO<sub>4</sub>, which do not negatively affect xanthate adsorption and lead to the formation of metallic xanthates CuX for chalcopyrite and PbX for galena.
- **Group 2:** Includes CaCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and NaNO<sub>3</sub>, which reduce xanthate adsorption and promote the formation of dixanthogen.

Moreover, divalent ions such as Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> enhance the adsorption of dextrin while inhibiting the adsorption of xanthate.

The equivalent circuits derived from EIS data showed a good correlation with the results of contact angle measurements, zeta potential, and microflotation tests, demonstrating that the kinetic parameters derived from these circuits are useful for



evaluating the impact of water quality on the flotation processes of chalcopyrite and galena depression.

## Contenido

Introducción.....	xviii
1. Aspectos generales sobre la flotación de galena y calcopirita. ....	1
1.1    Uso de xantatos y depresores inorgánicos en la separación galena-calcopirita. ...	5
1.1.1 Uso de depresores orgánicos en la separación de $\text{CuFeS}_2\text{-PbS}$ .....	11
1.2 Iones típicos del agua de proceso en la flotación.....	16
1.3 Determinación de la hidrofobicidad en minerales .....	20
1.4 Estudios de adsorción y efectos de la fuerza iónica. ....	22
1.5 Doble capa eléctrica .....	27
1.6 Estudios de potencial zeta.....	29
1.6 Estudios electroquímicos enfocados en los fenómenos asociados al proceso de flotación de minerales.....	33
2. Sistema experimental y metodología de pruebas.....	43
2.1 Muestras minerales .....	44
2.2 Análisis de agua de planta y preparación de soluciones con diferentes calidades ....	44
2.3 Preparación de electrodos de trabajo .....	48
2.4 Pruebas electroquímicas.....	49
2.4.1 Mediciones de OCP.....	50
2.5 Pruebas de adsorción.....	51
2.6 Mediciones del ángulo de contacto.....	52
2.8 Pruebas de microflotación.....	54
2.8 Caracterización de las superficies minerales mediante MEB y FTIR.....	56
2.8.1 Microscopia electrónica de barrido.....	56
3. Estudio electroquímico del efecto de iones típicos de agua de proceso, sobre las características superficiales de $\text{PbS}$ y $\text{CuFeS}_2$ .....	59
3.1 Caracterización mineralógica de los electrodos minerales.....	59
3.2 Mediciones de potencial a circuito abierto .....	60
3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	75
4. Análisis superficial de la adsorción de dextrina y xantato.....	111
4.1 Ángulo de contacto .....	116

4.2 Determinación de adsorción de reactivos.....	120
4.3 Identificación de especies por FTIR.....	136
4.4 Caracterización por MEB .....	161
Precipitados de calcio en CuFeS <sub>2</sub> y PbS en sistemas con xantato-CaSO <sub>4</sub> .....	163
Precipitados de calcio en CuFeS <sub>2</sub> y PbS en sistemas con dextrina-CaSO <sub>4</sub> .....	165
5. Desempeño del xantato y dextrina en la flotación selectiva de CuFeS <sub>2</sub> y PbS .....	168
Conclusiones y recomendaciones .....	184
Referencias .....	187
Anexos .....	204
Cambios químicos: .....	215
Puentes de hidrógeno: .....	216

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Proyectos mineros de yacimientos polimetálicos, Cu-Pb-Zn, en 2022. 1. Candameña, 2. Comanja, 3. Elvira, 4. La Cobriza, 5. La Fali, 6. La Grande, 7. La Luz, 8. La Purísima, 9. Minas Viejas, 10. San José Oaxaca, 11. San José Guerrero, 12. San Juan Nepomuceno, 13. San León, 14. Tres Hermanos, 15. Tres Ocotes. Modificado de Portafolio de Proyectos Mineros Mexicanos 2022.....	2
<b>Figura 2.</b> Circuito de flotación colectiva cobre-plomo con separación de zinc de un mineral polimetálico. Los recuadros azules representan los reactivos de flotación, los recuadros amarillos son los minerales en cada etapa del proceso. Los números en rojo representan las celdas de flotación. ....	5
<b>Figura 3.-</b> Estructura química de una molécula de xantato. La parte no polar (R) representa una cadena de carbonos por ejemplo etil, butil, isopropil, etc.....	6
<b>Figura 4.</b> Dimerización de iones xantato. Dos moléculas de $X^-$ se oxidan y se unen mediante el azufre formando un enlace covalente o puente de azufre. ....	7
<b>Figura 5.</b> Formula de la dextrina, al centro en corchetes se encuentra la unidad que se repite n veces, la molécula de glucosa.....	12
<b>Figura 6.</b> Mecanismo de adsorción de CMC en la superficie de galena. Tomado de López-Valdivieso y col. (2017).....	13
<b>Figura 7.</b> Método de la gota sésil: a) ángulo de contacto mayor que indica que el mineral es hidrofóbico, b) ángulo de contacto menor que indica que el mineral es hidrofílico. ....	21
<b>Figura 8.</b> Distribución de los hidróxidos de plomo (líneas continuas) y datos experimentales de adsorción de dextrina en galena (puntos). Modificado de Raju y col. 1997. ....	25
<b>Figura 9.</b> Esquema de la doble capa eléctrica y su relación con el potencial zeta. Tomado y traducido de Park y Seo 2011.....	29
<b>Figura 10.</b> Efecto del pH en el valor de potencial zeta en ausencia y presencia de distintos depresores a) Compuesto derivado de la poliacrilamida utilizado como depresor orgánico, modificado de Zhang y col. 2019, b) Cianuro utilizado como depresor inorgánico, modificado de Ma y col. 2016. ....	30
<b>Figura 11.</b> Efecto de la calidad del agua en las mediciones del potencial Z de galena, modificado de Bulut y Yenial, 2016. ....	31
<b>Figura 12.</b> Circuito eléctrico equivalente para caracterizar superficies metálicas y minerales en solución. En donde Cdl (capacitancia de la doble capa eléctrica), Rs (resistencia de la solución) y Rt (resistencia a la transferencia de carga) forman parte de Zd, mientras que Zf se encuentra acoplada en paralelo. ....	37

<b>Figura 13.</b> Circuito eléctrico equivalente utilizado para cuantificar la adsorción de xantato en una superficie de pirita: $R_s$ , resistencia de la solución, $R_p$ resistencia del poro, $R_t$ , resistencia a la transferencia de carga, $R_c$ resistencia del recubrimiento, $L$ inductancia del recubrimiento, $Y_c$ capacitancia del recubrimiento, $Y_{dl}$ capacitancia de la doble capa eléctrica, $W$ elemento de Warburg que representa procesos de difusión. Modificado de Ertekin y col. 2016.....	40
<b>Figura 14.</b> Esquema de metodología experimental.....	43
<b>Figura 15.</b> Disco rotatorio de calcopirita. a) Muestra mineral cortada en forma de disco, b) Cara del disco recubierta con cobre para mejorar la conducción, c) Soporte de acero inoxidable para realizar la conexión eléctrica, d) Disco de calcopirita montando en resina epóxica.....	49
<b>Figura 16.</b> Sistema electroquímico empleado (izquierda-centro) con baño de recirculación de agua para control de temperatura (derecha).....	50
<b>Figura 17.</b> Goniómetro utilizado para medir los ángulos de contacto de $PbS$ y $CuFeS_2$ . 1) Cámara fotográfica, 2) Soporte metálico para colocar la muestra mineral. La imagen en blanco y negro de la derecha es un ejemplo de la fotografía que toma la cámara.....	53
<b>Figura 18.</b> Esquema del acondicionamiento previo a las pruebas de flotación .....	55
<b>Figura 19.</b> Tubo Hallimond: 1. Tubo colector de partículas flotadas 2. Partículas adheridas a burbujas de aire 3. Parrilla de agitación 4. Mineral agitado 5. Entrada de aire 6. Regulador de aire.....	56
<b>Figura 20.</b> Patrones de difracción de rayos X. a) Muestra mineral de $PbS$ con numero PDF de identificación JCPD 00-005-0592, b) muestra mineral de $CuFeS_2$ con numero PDF de identificación JCPD 00-037-0471.....	60
<b>Figura 21.</b> Mediciones de OCP durante una hora en sistema de referencia (línea sólida azul), agregando dextrina (línea naranja punteada), agregando xantato (línea gris punteada) para el electrodo de a) $PbS$ y b) $CuFeS_2$ .....	61
<b>Figura 22.</b> Mediciones de OCP para el electrodo de $PbS$ interactuando con soluciones que contienen: (i) los iones de las sales indicadas, (x) adición de xantato, (d) adición de dextrina,. Los resultados se dividen en dos grupos, a) Grupo 1, mayor efecto reductor de xantato, b) Grupo 2) menor efecto reductor de xantato. ....	64
<b>Figura 23.</b> Diagrama Eh-pH para el sistema $Pb-SO_4^{2-}-X-H_2O$ , para una $[Pb] = 1 \times 10^{-5} M$ , $[SO_4^{2-}] = 1000 ppm$ , $[X^-] = 1 \times 10^{-4}$ a $25^\circ C$ . Modificado de Shahverdi y col. 2018.....	66
<b>Figura 24.</b> Diagrama Eh-pH para el sistema $S-Pb-H_2O$ , elaboración propia. Para una $[Pb] = 1 \times 10^{-5} M$ , $[S] = 1 \times 10^{-3} M$ . No se considera la especie $SO_4^{2-}$ que ocuparía el lugar de $S_2O_3^{2-}$ y $S_2O_6^{2-}$ a $25^\circ C$ . ....	67

<b>Figura 25.</b> Mediciones de OCP para el electrodo de $\text{CuFeS}_2$ interactuando con soluciones que contienen: (i) solo los iones de las sales indicadas, (x) adición de xantato, (d) adición de dextrina,. Los resultados se dividen en dos grupos: a) Grupo 1 mayor efecto de xantato, b) Grupo 2 mayor efecto de dextrina. ....	71
<b>Figura 26.</b> Diagrama Eh-pH para el sistema $\text{Cu-Fe-S-H}_2\text{O}$ , para una $[\text{Cu}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $25^\circ \text{C}$ . Tomado de Córdoba y col. 2008.....	72
<b>Figura 27.</b> Resultados de EIS para PbS en el sistema de referencia: a) diagrama de Nyquist, la línea roja separa los efectos predominantes, b) diagrama de bode-fase, c) diagrama de bode-módulo.....	76
<b>Figura 28.</b> Diagrama de Nyquist para el electrodo de PbS inmerso en las soluciones descritas en la tabla 5. Se muestra una magnificación para distinguir los sistemas. ....	77
<b>Figura 29.</b> Diagrama de Nyquist para el electrodo de PbS inmerso en las soluciones descritas en la tabla 5, en presencia de 40 ppm de xantato. Se muestra una magnificación para distinguir los sistemas que corresponden al grupo 2.....	78
<b>Figura 30.</b> Diagrama de Nyquist para electrodo de PbS inmerso en las soluciones descritas en la tabla 5, en presencia de 40 ppm de dextrina .....	80
<b>Figura 31.</b> Representación esquemática de los circuitos equivalentes evaluados: a) circuito general, b) circuito con control por difusión, c) circuito con película formada (zona amarilla). ....	81
<b>Figura 32.</b> Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar todos los sistemas de PbS, sistemas con sales, sistemas con adición de xantato y sistemas con adición de dextrina. Modificado de Ndzebet y col., 1994.....	84
<b>Figura 33.</b> Resultados de EIS para el electrodo de PbS en distintos sistemas: a) diagrama de Nyquist del sistema de referencia b) diagrama de bode-fase del sistema de referencia, c) diagrama de Nyquist del sistema PbS-xantato- $\text{Ca(OH)}_2$ , d) diagrama de bode-fase del sistema PbS-xantato- $\text{Ca(OH)}_2$ .....	87
<b>Figura 34.</b> Valores de la capacitancia de la doble capa eléctrica obtenidos con el parámetro $C_1$ para los sistemas evaluados:(i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.....	89
<b>Figura 35.</b> Valores de la capacitancia de adsorción obtenidos con el parámetro $C_2$ para los sistemas evaluados:(i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato. ....	90
<b>Figura 36.</b> Valores de resistencia medidos mediante EIS para cada uno de los sistemas evaluados, a) Resistencia a la difusión por elemento de Warburg, b) Resistencia a la transferencia de carga. ....	92
<b>Figura 37.</b> Resultados de EIS para $\text{CuFeS}_2$ en el sistema de referencia: a) diagrama de Nyquist, b) diagrama de bode-fase, c) diagrama de bode-modulo. ....	94

<b>Figura 38.</b> Comparación de Diagrama de Nyquist obtenidos con electrodos de CuFeS <sub>2</sub> y PbS para los sistemas de referencia .....	95
<b>Figura 39.</b> Diagramas de Nyquist para el electrodo de CuFeS <sub>2</sub> en las soluciones descritas en la tabla 5.....	97
<b>Figura 40.</b> Diagrama de Nyquist para electrodo de CuFeS <sub>2</sub> utilizando las soluciones descritas en la tabla 5 con la adición de 40 ppm de xantato.....	98
<b>Figura 41.</b> Comparación de Diagrama de Nyquist para electrodo de CuFeS <sub>2</sub> utilizando las soluciones descritas en la tabla 5 con la adición de 40 ppm de xantato. ....	100
<b>Figura 42.</b> Diagrama de Nyquist para electrodo de CuFeS <sub>2</sub> utilizando las soluciones descritas en la tabla 5 con la adición de 40 ppm de dextrina. ....	101
<b>Figura 43.</b> Circuitos equivalentes eléctricos usados en la literatura para explicar los cambios en la superficie de CuFeS <sub>2</sub> y sus capas pasivas, R <sub>s</sub> resistencia a la solución, C <sub>dl</sub> capacitancia de la doble capa eléctrica, R <sub>ct</sub> resistencia a la transferencia de carga, W, elemento de Warburg, se encuentran en los tres circuitos.Los parámetros eléctricos que cambian son a) C <sub>sl</sub> polarización de la capa superficial, R <sub>sl</sub> resistencia de la capa superficial, b) CPE <sub>p</sub> pseudo-capacitancia de la capa pasiva, R <sub>p</sub> , resistencia de la capa pasiva, c) C <sub>c</sub> capacitancia del recubrimiento, R <sub>c</sub> resistencia del recubrimiento, L inductancia del recubrimiento. ...	103
<b>Figura 44.</b> Circuito eléctrico equivalente para CuFeS <sub>2</sub> . Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar todos los sistemas de CuFeS <sub>2</sub> , sistemas con sales, sistemas con adición de xantato y sistemas con adición de dextrina.....	104
<b>Figura 45.</b> Valores de resistencia de Resistencia a la transferencia de carga obtenidos con el parámetro R <sub>ct</sub> para los sistemas evaluados:(i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato. ....	105
<b>Figura 46.</b> Valores de resistencia de Warburg obtenidos con el parámetro W para los sistemas evaluados:(i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato...	106
<b>Figura 47.</b> Valores de resistencia de la capa pasiva obtenidos con el parámetro R <sub>3</sub> para los sistemas evaluados:(i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato...	108
<b>Figura 48.</b> Valores de capacitancias de la doble capa eléctrica obtenidos con el parámetro C <sub>dl</sub> para los sistemas evaluados:(i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.....	109
<b>Figura 49.</b> Valores de capacitancias de la capa pasiva de CuFeS <sub>2</sub> obtenidos con el parámetro C <sub>p</sub> para los sistemas evaluados:(i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.....	110
<b>Figura 50.</b> Valores de potencial zeta en PbS, barras azules :(i) solo adición de sales, (d) sales más adición de dextrina, (x)sales mas adición de xantato. a) sales del grupo 1, sistema de	

referencia, NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , b) sales del grupo 2: MgCl <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> .....	111
<b>Figura 51.</b> Valores de potencial zeta en CuFeS <sub>2</sub> , barras azules :(i) solo adición de sales, (d) sales más adición de dextrina, (x)sales mas adición de xantato. a) sales del grupo 1, sistema de referencia, NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , b) sales del grupo 2: MgCl <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> .....	113
<b>Figura 52.</b> Ángulo de contacto de PbS medido en soluciones correspondientes a las sales de (a) grupo 1 (b) grupo 2.....	117
<b>Figura 53.</b> Ángulo de contacto de CuFeS <sub>2</sub> medido en soluciones correspondientes a las sales de (a) grupo 1 (b) grupo 2. ....	119
<b>Figura 54.</b> UV-vis para una muestra de 40 ppm de xantato en solución de 0.05 M de tetraborato de sodio, a 25°C. El pico a 301 nm es el principal para las lecturas de xantato. ....	120
<b>Figura 55.</b> UV-vis para una muestra de 40 ppm de dextrina en solución de 0.05 M de tetraborato de sodio, a 25°C. El pico a 278 nm es el principal para las lecturas de dextrina. ....	122
<b>Figura 56.</b> Cinética de adsorción de dextrina para CuFeS <sub>2</sub> y PbS. ....	123
<b>Figura 57.</b> Cinética de adsorción de xantato para CuFeS <sub>2</sub> y PbS.....	124
<i>Figura 58. Capacidad de adsorción de xantato para CuFeS<sub>2</sub> y PbS. Grupo 1 (Sistema de referencia Cp-xan y Ga-xan, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>), grupo 2 (MgCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>).</i>	126
<b>Figura 59.</b> Capacidad de adsorción de dextrina para CuFeS <sub>2</sub> y PbS. Grupo 1 (Sistema de referencia Cp-dex y Ga-dex, NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> ), grupo 2 (MgCl <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , NaNO <sub>3</sub> ). ....	127
<b>Figura 60.</b> Correlación entre ángulo de contacto y capacidad de adsorción para PbS: a) C <sub>ads</sub> y ángulo de contacto para sistemas con xantato, b) C <sub>ads</sub> y angulo de contacto para sistemas con dextrina. Las barras amarillas representan la C <sub>ads</sub> del grupo 1, las barras verdes representan la C <sub>ads</sub> del grupo 2. Los triángulos representan el ángulo de contacto del grupo 1, los círculos el ángulo de contacto del grupo 2. ....	129
<b>Figura 61.</b> Correlación entre ángulo de contacto y capacidad de adsorción para CuFeS <sub>2</sub> : a) C <sub>ads</sub> y ángulo de contacto para sistemas con xantato, b) C <sub>ads</sub> y ángulo de contacto para sistemas con dextrina Las barras amarillas representan la C <sub>ads</sub> del grupo 1, las barras verdes representan la C <sub>ads</sub> del grupo 2. Los triángulos representan el ángulo de contacto del grupo 1, los círculos el ángulo de contacto del grupo 2. ....	131
<b>Figura 62.</b> Correlación de C <sub>2</sub> y ángulo de contacto para PbS en a) los sistemas con adición de xantato , b) los sistemas con adición de dextrina. Los círculos negros representan el grupo 1 mientras que los círculos rojos el grupo 2.....	133



<b>Figura 63.</b> Correlación de $C_p$ y ángulo de contacto para $CuFeS_2$ en a) los sistemas con adición de xantato , b) los sistemas con adición de dextrina, derecha. Los círculos negros representan el grupo 1 mientras que los círculos rojos el grupo 2.....	135
<b>Figura 64.</b> Espectro FTIR-ATR para muestra de referencia de xantato etílico de potasio.	137
<b>Figura 65.</b> Espectros FTIR-ATR: línea negra muestra mineral PbS, línea roja muestra mineral PbS después de proceso de adsorción con xantato, línea azul xantato etílico de potasio.	138
<b>Figura 66.</b> Imágenes aumentadas de los espectros FTIR de la Figura 54, para la identificación de especies en PbS-xantato.....	140
<b>Figura 67.</b> Espectros FTIR de PbS para la identificación de especies en sistemas $CaSO_4$ -Xan y $Na_2SO_4$ -Xan. ....	143
<b>Figura 68.</b> Espectros FTIR: línea negra muestra mineral $CuFeS_2$ , línea roja muestra mineral $CuFeS_2$ después de proceso de adsorción con xantato, línea azul xantato etílico de potasio. ....	145
<b>Figura 69.</b> Espectros FTIR para la identificación de especies en $CuFeS_2$ -xan.....	146
<b>Figura 70.</b> Espectros FTIR de $CuFeS_2$ para la identificación de especies en sistemas $CaSO_4$ -Xan línea verde y $Na_2SO_4$ -Xan línea roja. ....	148
<b>Figura 71.</b> Espectro FTIR para muestra de referencia de dextrina amarilla. ....	151
<b>Figura 72.</b> Espectros FTIR para PbS con y sin dextrina Espectros FTIR para PbS: línea negra muestra mineral PbS, línea roja muestra mineral PbS después de proceso de adsorción con dextrina, línea azul dextrina amarilla.....	152
<b>Figura 73.</b> Espectros FTIR para la identificación de especies en PbS con la adición de dextrina.....	153
<b>Figura 74.</b> Espectros FTIR de PbS para la identificación de especies en sistemas $CaSO_4$ -dextrina.....	155
<b>Figura 75</b> Espectros FTIR para $CuFeS_2$ con y sin dextrina .....	157
<b>Figura 76.</b> Espectros FTIR para la identificación de especies en $CuFeS_2$ con la adición de dextrina.....	158
<b>Figura 77.</b> Espectros FTIR de $CuFeS_2$ para la identificación de especies en sistemas $CaSO_4$ -dextrina.....	159
<b>Figura 78.</b> Imagen MEB y análisis EDS de $CuFeS_2$ .....	162
<b>Figura 79.</b> Imagen MEB y análisis EDS de PbS.....	163
<b>Figura 80.</b> Precipitados de calcio en la superficie de $CuFeS_2$ en el sistema $CaSO_4$ -xan.....	164
<b>Figura 81.</b> Precipitados de calcio en la superficie de PbS en el sistema $CaSO_4$ -xantato.....	165

<b>Figura 82.</b> Precipitados de calcio en la superficie de PbS en el sistema CaSO <sub>4</sub> -dextrina ...	166
<b>Figura 83.</b> Precipitados de calcio en la superficie de CuFeS <sub>2</sub> en el sistema CaSO <sub>4</sub> -dextrina .....	166
<b>Figura 84.</b> Resultados de microflotación sin adición de reactivos para CuFeS <sub>2</sub> y PbS. Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2 .....	168
<b>Figura 85.</b> Resultados de microflotación con xantato para PbS. Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2. ....	170
<b>Figura 86.</b> Resultados de microflotación con 40 ppm de dextrina para PbS. Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2. ....	171
<b>Figura 87.</b> Resultados de microflotación con 40 ppm de xantato para CuFeS <sub>2</sub> . Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2. ....	173
<b>Figura 88.</b> Resultados de microflotación con dextrina para CuFeS <sub>2</sub> . Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2. ....	174
<b>Figura 89.</b> Recuperación de calcopirita y galena en relación 1:1 para todos los sistemas y agua de proceso con solo xantato. La línea roja divide los sistemas del grupo 1 (izquierda) y grupo 2 (derecha). ....	175
<b>Figura 90.</b> Recuperación de calcopirita y galena en relación 1:1 para todos los sistemas y agua de proceso con solo dextrina. La línea roja divide los sistemas del grupo 1 (izquierda) y grupo 2 (derecha). ....	177
<b>Figura 91.</b> Recuperación de calcopirita y galena en relación 1:1 para todos los sistemas y agua de proceso con adición de 40 ppm xantato y 40 ppm dextrina. La línea roja divide los sistemas del grupo 1 (izquierda) y grupo 2 (derecha). ....	178
<b>Figura 92.</b> UV-vis comparativo de la señal de xantato en sistemas con NaNO <sub>3</sub> .....	181
<b>Figura 93.</b> Representación esquemática de la superficie de arriba PbS con xantato en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2, abajo CuFeS <sub>2</sub> con xantato en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2.....	182
<b>Figura 94.</b> Representación esquemática de la superficie de arriba PbS con dextrina en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2, abajo CuFeS <sub>2</sub> con dextrina en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2.....	183

<b>Figura 95.</b> Ajuste para $\text{CuFeS}_2$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.....	204
<b>Figura 96.</b> Ajuste para $\text{CuFeS}_2$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.....	205
<b>Figura 97</b> Ajuste para $\text{CuFeS}_2$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.....	206
<b>Figura 98.</b> Ajuste para $\text{CuFeS}_2$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.....	208
Figura 99. Ajuste para $\text{CuFeS}_2$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.....	209
<b>Figura 100.</b> Ajuste para $\text{PbS}$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.....	210
<b>Figura 101.</b> Curva de calibracion para xantato en solucion de referencia 0.05 M tetraborato de sodio.....	214
<b>Figura 102.</b> Curva de calibracion para dextrina en solucion de referencia 0.05 M tetraborato de sodio.....	214

## Índice de tablas.

<b>Tabla 1.-</b> Flotabilidad de distintos minerales en medios que contienen calcio y otros iones. Referencias de arriba a abajo: Dávila-Pulido y col. 2015, Liu y Zhang 2000, Li y col. 2018, Elizondo-Álvarez y col. 2017, Bulut y Yenial 2016, Ikumapayi y col. 2013.....	20
<b>Tabla 2.-</b> Potenciales de solución (Eh) necesarios para formar azufre elemental sobre la superficie del mineral en condiciones alcalinas. Modificado de Hu y col. 2009 .....	34
<b>Tabla 3.</b> Elementos eléctricos comunes de un CE .....	36
<b>Tabla 4.</b> Concentraciones de los iones encontrados en agua de proceso. ....	45
<b>Tabla 5.</b> Concentraciones iónicas que se obtuvieron de la disolución de sales inorgánicas en el sistema de referencia (tetraborato de sodio 0.05 M) a 28° C. ....	47
<b>Tabla 6.</b> Datos de energía de hidratación para iones cloruro y sulfato, tomados de Lejarazu-Larrañaga y col. 2020 .....	69
<b>Tabla 7.</b> Parámetros eléctricos obtenidos para PbS a partir de la evaluación del CE de la figura 31 .....	85
<b>Tabla 8.</b> Parámetros eléctricos obtenidos para CuFeS <sub>2</sub> a partir de la evaluación del CE de la figura 30.....	107
<b>Tabla 9.</b> Longitudes de onda para especies del xantato, tomado de Xiu y col. 2016.....	121
<b>Tabla 10.</b> Parámetros cinéticos obtenidos con el ajuste del modelo de pseudo segundo orden. ....	124
<b>Tabla 11.</b> Valores de referencia para las frecuencias espectrales de xantato etílico en galena. Los datos se obtuvieron de Little 1961, Saah 2019, Cases y de Donato 1991, Zhang y col. 2013 .....	139
<b>Tabla 12.</b> Valores de referencia para las frecuencias espectrales de xantato etílico. Los datos se obtuvieron de Little 1961, Saah 2019, Cases y de Donato 1991, Zhang y col. 2013.....	147

## Lista de abreviaturas

### Abreviatura de minerales y reactivos químicos

$\text{CuFeS}_2$	Calcopirita
$\text{PbS}$	Galena
$\text{NaCl}$	Cloruro de sodio
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfato de sodio
$\text{NaNO}_3$	Nitrato de sodio
$\text{MgCl}_2$	Cloruro de magnesio
$\text{MgSO}_4$	sulfato de magnesio
$\text{CaSO}_4$	sulfato de calcio
$\text{CaCl}_2$	Cloruro de calcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	hidróxido de calcio
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	tetraborato de sodio
$\text{X}^-$	ion xantato
$\text{X}_2$	dixantógeno
Ga	sistema de referencia con galena
Cp	sistema de referencia con calcopirita
Dex	dextrina en sistema de referencia
Xan	Xantato en sistema de referencia
i	sólo iones en sistema de referencia

### **Abreviaturas electroquímicas**

OCP	Potencial de circuito abierto
Eh	Potencial de equilibrio
R <sub>s</sub>	Resistencia a la solución
C <sub>dl</sub>	Capacitancia de la doble capa eléctrica
R <sub>tc</sub>	Resistencia a la transferencia de carga
C <sub>p</sub>	Capacitancia de la capa pasiva de calcopirita
C <sub>2</sub>	Capacitancia de adsorción

### **Abreviaturas de adsorción y técnicas**

C <sub>ads</sub>	Capacidad de adsorción
k	constante cinética de velocidad
MEB	Microscopio electrónico de barrido
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

## Introducción

La galena (PbS) y calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) son sulfuros de interés económico debido a su contenido de plomo y cobre respectivamente. Estos metales tienen una fuerte demanda debido a sus aplicaciones en circuitos electrónicos, aleaciones y automóviles [Neikov y col., 2009].

En México, estos sulfuros suelen encontrarse asociados en yacimientos polimetálicos [DGDM, 2014] por lo que, para lograr un concentrado mineral de calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) o galena (PbS), principales minerales de cobre y plomo, se utiliza la técnica de flotación, en donde se aprovechan las características hidrofóbicas de los minerales en pulpa para separarlos entre sí, de otros minerales y de la ganga [Fuerstenau y col., 2007].

Un problema en la separación de minerales de sulfuros de cobre y plomo (minerales Cu-Pb a partir de este punto), es su flotabilidad similar, por lo que, para modificar la naturaleza hidrofóbica de estos minerales se recurre a agentes depresores [Reyes, 2016]. De manera convencional, se han utilizado como depresores de CuFeS<sub>2</sub> y PbS al cianuro de sodio (NaCN) y al dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), respectivamente; sin embargo, por su naturaleza tóxica se está buscando reemplazarlos [Nagaraj y Farinato, 2016].

Una alternativa es utilizar depresores orgánicos como dextrina, goma guar y carboximetilcelulosa, que son bio-degradables y menos tóxicos que los iones cianuro y dicromato. Hay reportes en la literatura que muestran resultados exitosos a nivel laboratorio, pero su uso en la industria es limitado [Liu y Zhang, 2000; Qin y col., 2013; López-Valdivieso y col., 2017; González-Muñiz 2018]. Esto se debe en gran parte a la calidad de agua; es decir, su composición química que afecta el rendimiento del depresor y del colector, lo que provoca que ambos reactivos pierdan

su selectividad [Liu y Zhang, 2000; Bulut y Yenial, 2016; Jeldrez y col., 2016; Ikumpayi y col., 2013].

No obstante, existe la posibilidad de que un depresor orgánico como la dextrina que ha sido utilizada para deprimir talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y jamesonita ( $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ ) [Castellon y col., 2020; Chen y col., 2019; Liu y Zhang, 2000], y que ha demostrado funcionar en agua salina con iones calcio, pudiera ser útil en la separación  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{PbS}$ . Esto debido a su capacidad de interacción con los iones metálicos de los minerales, esta característica modifica la superficie mineral haciéndola hidrofílica de tal manera que impide su flotación. Asimismo, estos depresores dificultan la adsorción de los reactivos colectores en la superficie del mineral, lo que favorece su depresión en lugar de su flotación. [Laskowski y col., 2007; Rath y col., 2001; Liu y col., 2000].

En este trabajo, se consideró importante evaluar de forma sistemática el efecto de distintos iones presentes en el agua de procesamiento sobre el mecanismo de adsorción de los reactivos dextrina y xantato, en los minerales  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ . La presencia de iones como calcio, magnesio y sulfato es común en las aguas de proceso, y se reportado que pueden influir en las superficies minerales, afectando la efectividad de los depresores y colectores [Bulut y Yenial 2016]. Además, se incluyeron iones cloruro y nitrato, cuya influencia no ha sido ampliamente reportada en la literatura, para explorar su posible impacto en la separación  $\text{Cu-Pb}$  y en el rendimiento de los reactivos propuestos [Li y col. 2018]. La interacción de estos iones con los reactivos podría alterar la adsorción en las superficies minerales y modificar la selectividad en la flotación de los minerales.



## Justificación

Es necesario tener un mayor conocimiento de las interacciones que ocurren en la interfase solución-mineral en presencia de distintos iones y cómo pueden beneficiar o afectar procesos de superficie involucrados en la separación de  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{PbS}$  en procesos de flotación.

Dada la importancia de identificar las especies que se forman en la superficie mineral, lo cual depende de factores como el pH y las condiciones óxido-reductoras del medio, se realizó un análisis de la interfase de  $\text{PbS}$  y  $\text{CuFeS}_2$ , a fin de establecer la interacción de estas superficies con distintos iones típicos de agua de proceso como calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), ya que la información existente sólo se enfoca en la interacción entre colectores-mineral [Elizondo-Álvarez y col., 2017; Flores-Álvarez y col., 2017; Dávila-Pulido y col., 2015].

Asimismo, se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto para analizar los posibles procesos redox y su efecto en la adsorción tanto de dextrina como de xantato, en las superficies minerales. Se estudió el efecto de los iones sobre la flotabilidad de los minerales mediante mediciones de ángulo de contacto. Además, usando análisis de UV-Vis se monitorearon los cambios en la concentración de las especies en solución, permitiendo evaluar indirectamente la capacidad de adsorción de los minerales. Asimismo, se validaron los cambios de grupos funcionales en las superficies minerales por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).

Para caracterizar los procesos interfaciales se empleó la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Esta técnica ha sido utilizada para evaluar la adsorción de colectores tipo xantato en minerales como  $\text{PbS}$

y  $\text{CuFeS}_2$  [Moreno-Medrano et al., 2011; Urbano et al., 2016]. No obstante, los estudios de EIS relacionados con la adsorción de depresores, como la dextrina, son escasos, especialmente en cuanto a su efecto en la separación de estos minerales. En este contexto, la técnica EIS es una herramienta valiosa para analizar el impacto de los diferentes iones presentes en el agua de proceso de flotación. Además, permitió proponer un circuito eléctrico equivalente que caracterizó las interfases mineral-solución generadas bajo diversas condiciones, lo que contribuyó significativamente a un mejor entendimiento de los factores que controlan el proceso de separación por flotación entre  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ .

## 1. Aspectos generales sobre la flotación de galena y calcopirita.

El cobre y el plomo son dos metales esenciales en la sociedad moderna, el cobre, por su alta conductividad eléctrica, se utiliza prácticamente en todos los circuitos eléctricos y aparatos electrónicos, además, se encuentra presente en tuberías y monedas. El plomo se utiliza principalmente para los acumuladores y radiadores de los automóviles; asimismo, por su bajo punto de fusión, se utiliza en aleaciones para soldadura con otros metales como el estaño y el aluminio [Neikov y col., 2009].

Estos metales son productos de la industria minera, la cual es una de las actividades económicas más importantes de México. A nivel mundial, México ocupa el quinto lugar en la producción de plomo y el noveno en la producción de cobre [Servicio Geológico Mexicano, 2019].

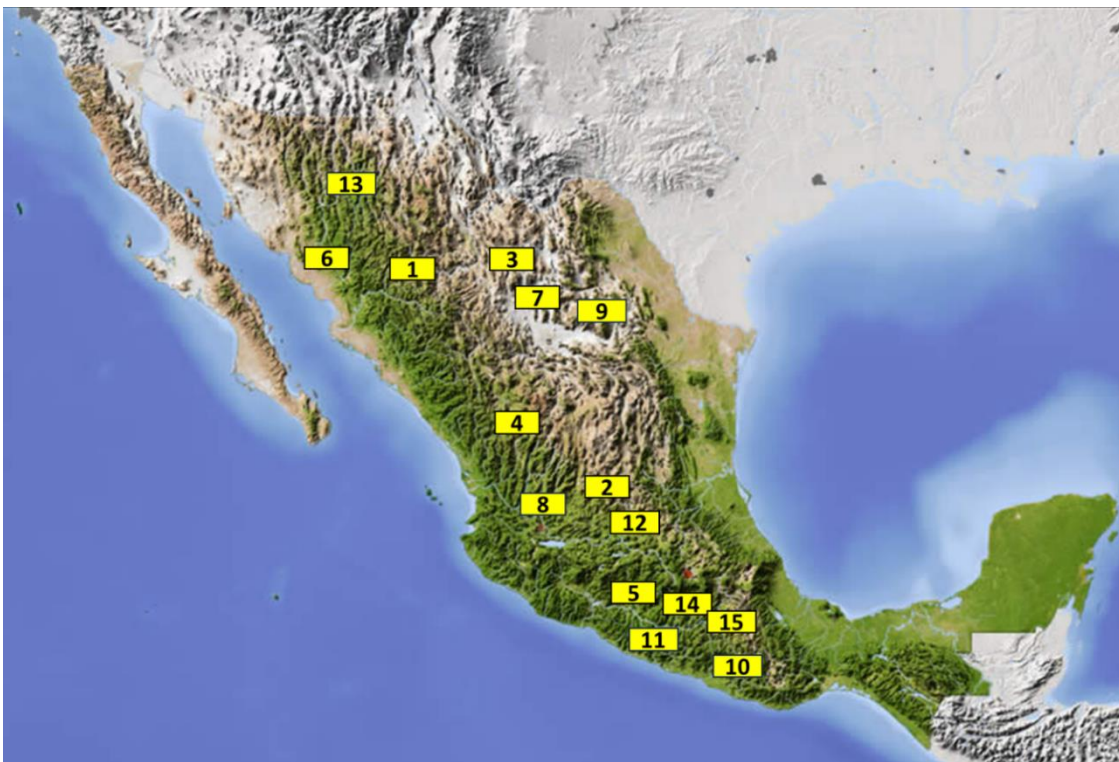
El cobre y plomo se encuentran en la naturaleza en diferentes tipos de yacimientos minerales, y es poco común que se encuentren aislados de otros metales. Cuando un yacimiento mineral contiene más de un metal con valor económico para considerar su explotación, se le denomina yacimiento polimetálico. Generalmente, el cobre y el plomo se encuentran en forma de sulfuros en yacimientos polimetálicos asociados principalmente con minerales de zinc, por lo que destacan tres tipos de yacimientos: Cu-Zn, Pb-Zn y Cu-Pb-Zn, además es frecuente encontrarlos asociados a minerales de plata y oro [Vaughan, 2020].

El cobre se encuentra en yacimientos tipo skarn e hidrotermales, en donde se asocia principalmente con zinc, el mineral más común de cobre es la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ).

El único mineral primario de plomo es la galena ( $\text{PbS}$ ) y es muy común que esté asociada con plata y con zinc. Las vetas de  $\text{PbS}$  también se encuentran en yacimientos hidrotermales y skarn, estas contienen otros minerales tales como

argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), tetraedrita ( $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) [Dana y Ford, 1976].

En México existen muchos yacimientos polimetálicos de Cu-Pb-Zn, por ejemplo, en la figura 1 se muestran los proyectos mineros del año 2022 en donde predominan estas asociaciones minerales; cabe mencionar que, estados como Sonora, Chihuahua, Durango y Zacatecas son las zonas donde se concentran la mayoría de estos yacimientos.



**Figura 1.** Proyectos mineros de yacimientos polimetálicos, Cu-Pb-Zn, en 2022. 1. Candameña, 2. Comanja, 3. Elvira, 4. La Cobriza, 5. La Fali, 6. La Grande, 7. La Luz, 8. La Purísima, 9. Minas Viejas, 10. San José Oaxaca, 11. San José Guerrero, 12. San Juan Nepomuceno, 13. San León, 14. Tres Hermanos, 15. Tres Ocotes. Modificado de Portafolio de Proyectos Mineros Mexicanos 2022.

Generalmente, en los yacimientos polimetálicos de Cu-Pb-Zn, los minerales  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}$  y  $\text{ZnS}$  se encuentran como partículas diseminadas y con asociaciones complejas

con otros minerales, lo cual hace que este tipo de menas sea de las más complejas a procesar [Bulatovic, 2007].

Para separar minerales de cobre y de plomo, así como material de ganga, se emplea la técnica de flotación, que es un proceso de concentración de minerales, principalmente sulfuros, en donde se obtienen metales de interés económico. El principio básico es separar los minerales aprovechando la flotabilidad de estos, la cual es función de las características hidrofóbicas o hidrofílicas que presentan en la pulpa [Fuerstenau y col., 2007].

El proceso de flotación contempla la presencia de tres fases; sólida, líquida y gaseosa. La fase sólida está representada por los minerales a separar. La fase líquida es el agua como medio de transporte. La fase gaseosa es el aire que se inyecta en la pulpa (mineral-agua) para formar las burbujas en las que se adhieren los minerales de interés. Los productos finales en el proceso son uno o varios concentrados comerciales que contienen minerales de valor económico.

En la separación de minerales sulfurosos los circuitos de flotación se desarrollan con base en el origen y asociaciones mineralógicas del yacimiento. Estos circuitos de flotación pueden estar orientados a un solo producto valioso o a múltiples productos valiosos, siendo los circuitos multiproductos los más comunes para yacimientos polimetálicos.

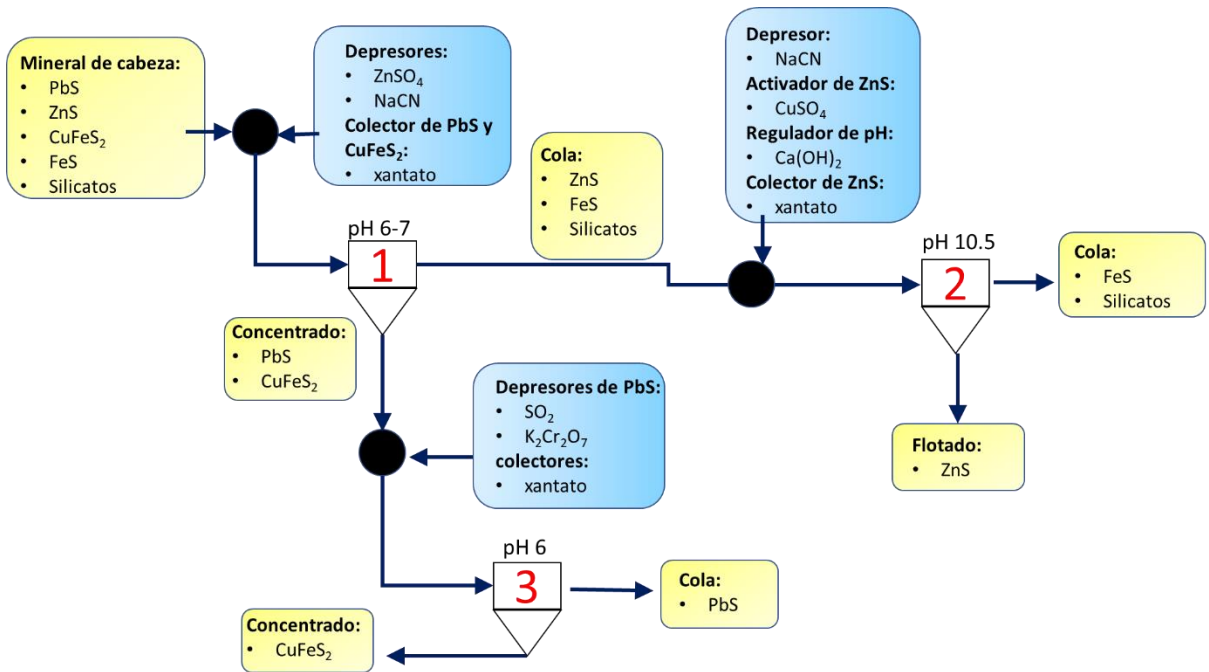
Por ejemplo, en la separación de minerales de un yacimiento polimetálico, con valor económico como  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}$  y  $\text{ZnS}$ , suele encontrarse ganga sulfurosa (pirita,  $\text{FeS}_2$ , pirrotita,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), así como ganga no sulfurosa (calcita  $\text{CaCO}_3$ , cuarzo  $\text{SiO}_2$ , y otros silicatos), por lo que se emplean tres tipos de circuitos de flotación para separar los minerales valiosos de la ganga.

- i. Flotación secuencial de Cu, Pb y Zn: Primero se obtiene un concentrado de Cu al deprimir Pb, Zn y ganga. Luego se obtiene un concentrado de Pb deprimiendo Zn y ganga y por último se obtiene un concentrado de Zn.
- ii. Flotación colectiva (o en inglés bulk) de Cu-Pb: En este caso se obtiene un concentrado de Cu-Pb con depresión de Zn. Posteriormente el Zn se separa de la ganga.
- iii. Flotación colectiva de Cu-Pb-Zn: Se produce un concentrado que contiene los 3 minerales valiosos separados inicialmente de la ganga. Luego, estos minerales se separan individualmente mediante flotación secuencial.

De estos tres circuitos, la flotación colectiva Cu-Pb con depresión de Zn es la práctica más común para los minerales de Cu-Pb-Zn, ya que cerca de un 90% de las plantas utilizan este método [Bulatovic, 2007].

En la figura 2 se muestra un ejemplo de flotación para un mineral polimetálico. El circuito es de flotación colectiva Cu-Pb con depresión de Zn. En una primera etapa se utiliza xantato como colector y este se adsorbe preferentemente en PbS y CuFeS<sub>2</sub>. Asimismo, se utiliza cianuro de sodio (NaCN) y sulfato de zinc (ZnSO<sub>4</sub>) para deprimir a la esfalerita (ZnS) y la ganga.

De esta manera, el producto de la celda 1 es un concentrado que contiene Cu-Pb, mientras que las colas de la celda 1 pasan a la celda 2 para separar Zn de la ganga. En la celda 2 se utiliza CuSO<sub>4</sub> como activador de la esfalerita y Ca(OH)<sub>2</sub> para ajustar el pH, mientras que el NaCN se usa para deprimir la ganga que se compone de pirita y silicatos.



*Figura 2. Circuito de flotación colectiva cobre-plomo con separación de zinc de un mineral polimetálico. Los recuadros azules representan los reactivos de flotación, los recuadros amarillos son los minerales en cada etapa del proceso. Los números en rojo representan las celdas de flotación.*

En la celda de flotación 3, el concentrado de Cu-Pb se acondiciona para separar selectivamente los minerales de Cu de los minerales de Pb; es decir, una separación de CuFeS<sub>2</sub> y de PbS. Generalmente se flota el mineral que esté en menor concentración, en el caso mostrado en la figura 2 se flota CuFeS<sub>2</sub> y se deprime PbS.

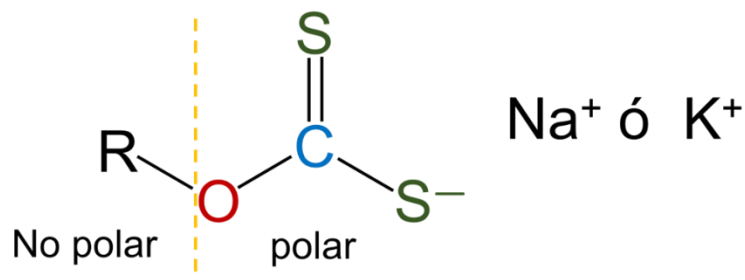
En esta etapa, para lograr una separación selectiva de CuFeS<sub>2</sub>, es necesario utilizar depresores para PbS, por ejemplo, se utiliza dicromato de potasio en conjunto con dióxido de azufre que convierten la superficie de PbS en hidrofílica provocando su depresión.

### 1.1 Uso de xantatos y depresores inorgánicos en la separación galena-calcopirita.

### 1.1.1 Colectores Xantato

Existen distintos tipos de colectores para PbS y CuFeS<sub>2</sub>, tales como xantatos, ditiofosfatos, tionocarbamatos y mercaptanos. Aunque el uso y tipo de colector depende de la mineralogía y origen del mineral, en el caso de la separación CuFeS<sub>2</sub>-PbS de una mena polimetálica, predomina el uso de los colectores tipo xantato [Bulatovic, 2007; Mavros y Matis, 1992].

La estructura química general para el xantato se observa en la figura 3, el grupo polar es el que tiende a adsorberse en la superficie de los sulfuros minerales, mientras que la parte no polar (cadena de carbonos) se orienta hacia fuera de la superficie mineral lo que provoca que la superficie sea hidrofóbica [Polikg y Leja, 1963].

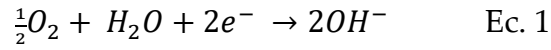


*Figura 3.- Estructura química de una molécula de xantato. La parte no polar (R) representa una cadena de carbonos por ejemplo etil, butil, isopropil, etc.*

La adsorción de xantatos en las superficies minerales puede ocurrir mediante adsorción física, adsorción química o una combinación de ambas. La adsorción física generalmente ocurre a un potencial de óxido-reducción entre -200 a 0 mV y en ausencia de oxígeno, donde los aniones de xantato [X<sup>-</sup>] son atraídos hacia sitios disponibles en la superficie mineral con densidad de carga positiva [Castellón y col. 2022].



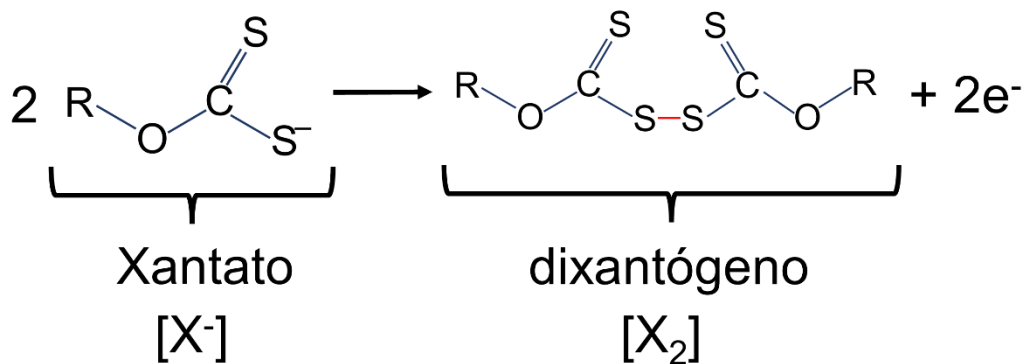
La adsorción química de xantato puede ocurrir por distintos mecanismos, todos ellos involucran la reducción catódica de oxígeno Ec. 1.



La adsorción más simple del xantato es la reacción de oxidación de un solo paso del ion xantato,  $X^-$ , en donde el producto formado  $X_{ads}$  se adsorbe sobre la superficie del mineral, Ec. 2

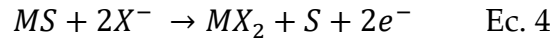


Otro mecanismo que puede ocurrir es la oxidación de xantato a dixantógeno, Ec. 3: la formación del dixantógeno ocurre a partir de la combinación de dos iones xantato que se oxidan para formar un dímero mediante un enlace covalente S-S, figura 4.



**Figura 4.** Dimerización de iones xantato. Dos moléculas de  $X^-$  se oxidan y se unen mediante el azufre formando un enlace covalente o puente de azufre.

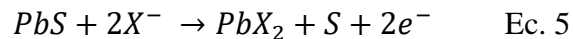
Finalmente, también existe la formación de xantatos metálicos: las superficies de los sulfuros metálicos se oxidan para producir especies como cationes metálicos M, estos cationes reaccionan con los xantatos y se forman xantatos metálicos MX



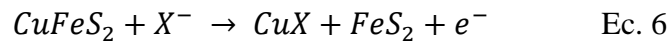
La Ec. 4 muestra que la interacción entre el ion xantato, con el ion metálico liberado durante la oxidación del sulfuro mineral, da lugar a la formación de xantato metálico (MX<sub>2</sub>), pero también se pueden generar polisulfuros (M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) y especies más oxidadas del azufre como sulfatos y tiosulfatos.

En la actualidad aún existe debate sobre cuál especie de xantato se forma preferentemente en PbS y CuFeS<sub>2</sub>.

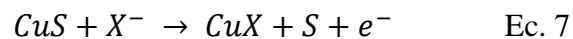
Para galena, si se considera que se forman xantatos metálicos (MX), el ion xantato se adsorbe directamente en los sitios Pb de PbS (Ec. 5) [Hu y col. 2009],



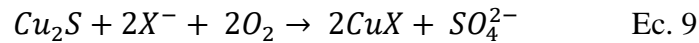
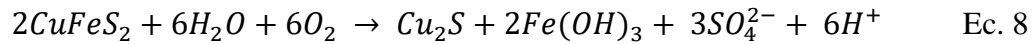
Para calcopirita, si se considera que se forman xantatos metálicos, el ion xantato se adsorbe directamente en los sitios Cu de CuFeS<sub>2</sub> (Ec. 6) [Hu y col. 2009],



Otros autores proponen que, en CuFeS<sub>2</sub> el ion xantato se adsorbe en los sitios Cu de la especie metaestable CuS producto de la oxidación de la superficie (Ec. 7) [Woods y col., 1976; Leppinen y col., 1989].



La formación de CuX también se puede dar por otros mecanismos entre pH 8 a 10 [Mustafa y col. 2004]:



El xantato también puede reaccionar con los iones Fe que resultan de la disolución selectiva de CuFeS<sub>2</sub>, dando lugar a la formación de xantatos de hierro tipo FeX<sub>2</sub> y FeX<sub>3</sub>, pero estos son sólo estables en las regiones ácidas [Andreev y Barzev 2003]. En regiones alcalinas se tiene la formación de hidroxixantatos de hierro, Fe(OH)<sub>2</sub>X, pero estos no se consideran hidrofóbicos [Wang 1989, Fornasiero y Ralston 1991].

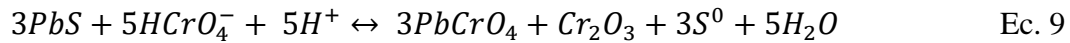
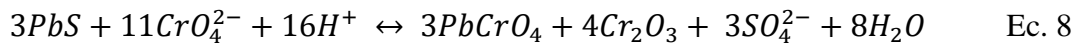
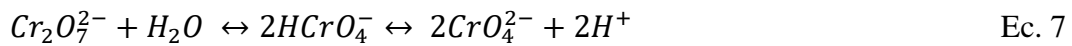
La adsorción de xantato en PbS ocurre en un intervalo de pH de 2 a 10, mientras que para la CuFeS<sub>2</sub> es de 2 a 12. Aunque regularmente la flotación de estos minerales se opera a valores de pH mayores de 6, para mantener la estabilidad del ion xantato y favorecer la depresión de gangas como pirita.

En este sentido, la separación selectiva de CuFeS<sub>2</sub>-PbS sigue siendo un reto en flotación debido a que la flotabilidad de ambos minerales es muy similar [Reyes, 2016]. Por lo tanto, para lograr la separación selectiva de CuFeS<sub>2</sub> y PbS es necesario el uso de depresores.

### 1.1.2 Depresores inorgánicos

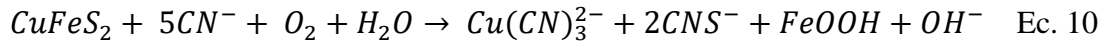
Los depresores tienen la función opuesta a los colectores, es decir, estos le confieren a la superficie mineral características hidrofílicas, o bien el depresor compite con el colector por los sitios de adsorción del mineral y provoca que no flote.

Para deprimir la galena se pueden utilizar agentes oxidantes como el dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Esta especie en solución acuosa establece equilibrios que dependen del pH. En medio básico predomina como ion  $CrO_4^{2-}$ , mientras que en medio ácido predomina como ion  $HCrO_4^-$  (Ec. 7). Esto da lugar a que en todo el intervalo de pH se pueda formar la especie hidrofílica  $PbCrO_4$  (Ec. 8 y Ec. 9) por oxidación de la superficie de galena [Okada y Majima, 1971].



De acuerdo con Nikolaev y Goryachev [2007], así como Goryachev y Nikolaev [2011], la adsorción de xantato y cromato sobre la galena ocurren al mismo tiempo. Sin embargo, a un pH de 10, la cinética de adsorción de cromato es mayor por lo que se favorece la depresión de galena.

Por otra parte, si lo que se flota es la galena, lo que se utiliza como depresor de calcopirita es el ion cianuro, ya que éste se quimisorbe en la superficie de la calcopirita para formar un complejo estable de cobre como el  $Cu(CN)_3^{2-}$  (Ec. 10), mientras que en la galena el complejo formado con el cianuro,  $Pb(CN)^+$  es menos estable por lo que la adsorción del cianuro se ve favorecida en la calcopirita [Ma y col., 2016]. Incluso, se ha reportado que el cianuro promueve la adsorción de xantato en la superficie de galena [Guo y col., 2014]. Otra característica del cianuro es que disuelve especies secundarias de cobre [Deschênes y col., 2012] que tienden a ser hidrofóbicas [Chandra y Gerson, 2009].

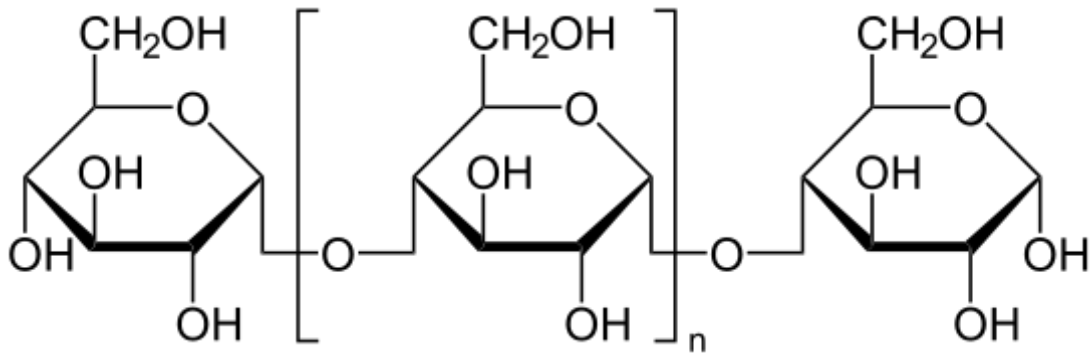


Se ha reportado que, al utilizar cianuro de sodio el concentrado de cobre presenta un grado de 20 a 22% [Mavros y Matis, 1992]. Por otro lado, se reporta que al utilizar dicromato de potasio se puede obtener un concentrado de plomo con grado de hasta 70% [Hagelmalm, 2010]. A pesar de los altos grados que se obtienen en el proceso de flotación, tanto el dicromato de potasio como el cianuro de sodio son depresores inorgánicos tóxicos al medio ambiente y además son difíciles de remover [Nagaraj y Farinato, 2016].

### **1.1.3 Uso de depresores orgánicos en la separación de CuFeS<sub>2</sub>-PbS.**

Debido a la toxicidad de los depresores inorgánicos mencionada anteriormente, se han propuesto y aplicado depresores orgánicos como los polisacáridos, que se caracterizan por ser moléculas de gran peso molecular y tener gran número de grupos polares que al adsorberse sobre el mineral de interés lo hacen hidrófilo [López-Valdivieso y col., 2004].

Los polisacáridos utilizados en la industria son generalmente floculantes o depresores de minerales de hierro y talco [Rath y Subramanian, 1999], así como grafito, azufre y carbón [Pugh, 1989], también se ha reportado su uso en la flotación de sulfuros. En este sentido, los depresores orgánicos más empleados son la dextrina, el almidón, la goma guar y la carboximetilcelulosa, las cuales tienen como unidad básica monómeros de glucosa. En la figura 5 se muestran las unidades estructurales de glucosa que componen a la dextrina.



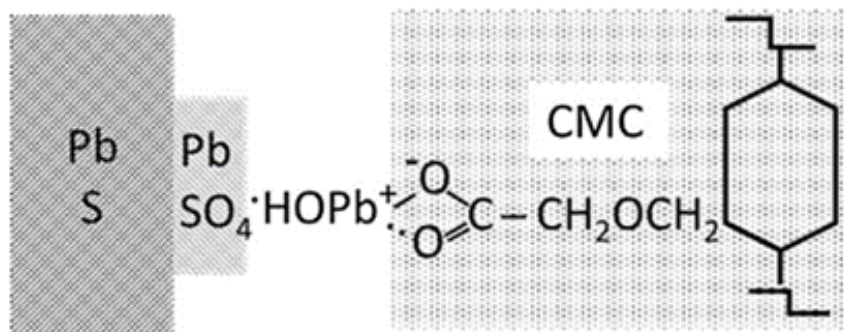
*Figura 5. Formula de la dextrina, al centro en corchetes se encuentra la unidad que se repite n veces, la molécula de glucosa.*

Generalmente, el almidón y la dextrina deprimen selectivamente a PbS con respecto a CuFeS<sub>2</sub> [López Valdivieso y col., 2017; Liu y Zhang, 2000], siempre y cuando la superficie de PbS se oxide previamente para favorecer una mayor adsorción del depresor orgánico [Liu y col., 2020]. En el caso del almidón este se usa con el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) para formar especies hidrofílicas en PbS.

El uso de la carboximetilcelulosa (CMC) para deprimir a la galena en condiciones alcalinas se reportó en un estudio de López-Valdivieso y col. [2017]. En dicho estudio se justifica que, a diferencia del almidón o la dextrina, la CMC contiene el grupo carboxilo (COOH) que puede dar mayor selectividad al depresor. Se propone que el mecanismo de adsorción (figura 6) consiste en que el grupo COO<sup>-</sup> forma un enlace con el hidróxido de plomo, este último producto de la oxidación superficial de la galena. Sin embargo, no se ha profundizado en el estudio del fenómeno que permite que la calcopirita no se vea afectada por la adsorción de CMC.

Es importante mencionar que la eficiencia de la CMC depende fuertemente del pH y de la fuerza iónica de la solución [Wei y col., 2019], a un pH mayor a 6, la CMC pierde selectividad debido a la repulsión electrostática con la galena, es decir, el

grupo funcional tiende a protonarse lo cual provoca un efecto de repulsión con la carga de los cationes de la galena [López-Valdivieso y col., 2017], por lo que su uso como depresor de PbS se descarta para soluciones con pH alcalino, típico de sistemas con un alto contenido de calcio y magnesio.



*Figura 6. Mecanismo de adsorción de CMC en la superficie de galena. Tomado de López-Valdivieso y col. (2017).*

Por otra parte, aunque no hay estudios del uso de goma guar como depresor de galena en un sistema Cu-Pb, se ha reportado que, a diferencia de la CMC, esta no se ve afectada por los cambios de pH y fuerza iónica [Wei y col., 2019; Liao y col., 2018; Bicak y col., 2007].

En la zona de pH ácido la goma guar no afecta a la flotabilidad de CuFeS<sub>2</sub> [Chen y col., 2019]. Asimismo, este depresor ha sido empleado con éxito en sistemas con agua salina para deprimir pirita, aunque el aumento de su concentración genera aglomerados que disminuyen su capacidad como depresor [Castellón y col., 2020].

Una comparación entre la dextrina, el almidón y la CMC fue realizada por Qin y col. [2013] para separar CuFeS<sub>2</sub> de PbS. Los tres polisacáridos deprimieron PbS,

separándola de  $\text{CuFeS}_2$ , pero los mayores rendimientos se obtuvieron con la dextrina (pH 11) y almidón (pH 9).

El almidón y la dextrina tienen similitud en sus grupos funcionales, pero una diferencia importante es que la dextrina es más soluble en agua que el almidón [Shrimali y Miller, 2016]. Por las características anteriores de estos polisacáridos, en el presente estudio se decidió emplear dextrina como potencial depresor de  $\text{PbS}$ .

Adicional a estos polisacáridos, en la literatura existen trabajos sobre poliaminosacáridos; es decir, polisacáridos que contienen grupos amino ( $\text{R-NH}_2$ ) para la flotación selectiva de  $\text{CuFeS}_2$  y/o  $\text{PbS}$ . Por ejemplo, Huang y col. [2014] proponen que el quitosano a pH 4 se puede adsorber en ambos minerales; sin embargo, cuando ambos están presentes el quitosano tiene una preferencia por  $\text{CuFeS}_2$  debido a un proceso de quimisorción que la hace más susceptible de deprimirse [Huang y col., 2012].

La poliacrilamida deprime  $\text{CuFeS}_2$  al interactuar con los iones cobre de su superficie; sin embargo, para que ésta tenga selectividad por  $\text{CuFeS}_2$  en lugar de  $\text{PbS}$ , se tiene que utilizar un tratamiento previo con EDTA, a fin de remover los iones cobre que se adsorben en la superficie de  $\text{PbS}$ , para que este mineral flote en presencia de un colector xantato [Huang y col., 2014].

Se debe considerar que, tanto el quitosano como la poliacrilamida son compuestos derivados y sintetizados de otros polímeros orgánicos lo cual involucraría un costo mayor para el proceso de flotación que el uso de dextrina. Este tipo de depresores se proponen generalmente para deprimir  $\text{CuFeS}_2$  en lugar de  $\text{PbS}$ , y las mayores recuperaciones de minerales reportadas se obtienen a condiciones ácidas, así como cercanas a la neutralidad. En condiciones de pH básico, la selectividad de estos depresores disminuye, lo cual no funcionaría con soluciones alcalinas.



Al evaluar la información disponible sobre los mecanismos de adsorción en los procesos de flotación, se observa que la mayoría de los estudios se han centrado en la adsorción de colectores. Son escasos los trabajos que investigan la adsorción de depresores orgánicos, como la dextrina, sobre superficies de sulfuros.

Algunos mecanismos de adsorción propuestos en la literatura para la dextrina, así como otros polisacáridos en minerales hidrofóbicos son:

- Interacción ácido-base, la dextrina y la CMC actúan como un ácido mientras que la superficie mineral actúa como una base [Liu y col., 2000; López-Valdivieso y col., 2017].
- Enlace hidrofóbico. Las fuerzas hidrofóbicas entre el mineral y las regiones no polares de la dextrina se unen [Brossard y col., 2008].
- Adsorción por hidróxidos metálicos. La dextrina, la CMC y la goma guar tienen la habilidad de formar complejos con otros compuestos, por ejemplo, sobre los hidróxidos metálicos de cobre, plomo y calcio formados en las superficies minerales se adsorberían estos depresores orgánicos. [Laskowski y col., 2007; Rath y col., 2001].
- Adsorción por puentes de hidrógeno. Los polisacáridos se unen al mineral mediante los grupos hidrógeno de la molécula orgánica y los hidrógenos que provienen de los hidroxilos formados en la superficie mineral [Chang y col., 2018].

Para comprender mejor los mecanismos de interacción entre los depresores y los minerales, es fundamental identificar las especies superficiales que se forman tanto en PbS como en CuFeS<sub>2</sub> al estar en solución. Estas especies pueden tener afinidad por adsorber depresores, pero dicha adsorción puede variar dependiendo de las especies presentes en el agua de proceso, ya sea disminuyéndola o incrementándola. Por ello, resulta crucial analizar los iones disueltos en el agua de proceso de flotación

ya que estos influyen en los fenómenos interfaciales de los minerales. Como se detallará en la siguiente sección, estos iones afectan tanto la funcionalidad de los depresores como la de los colectores.

## **1.2 Iones típicos del agua de proceso en la flotación.**

Debido a la escasez de agua fresca y a las regulaciones ambientales para su uso, varias plantas de operación minera reutilizan el agua de proceso, o buscan fuentes alternas como agua de mar [Li y col., 2018; Rao y col., 2016; Liu y col., 2013]. En este sentido, un reto importante es mantener el grado y la recuperación de los minerales de interés que sean afectados por la calidad del agua utilizada en el proceso de flotación.

En la flotación de minerales, el porcentaje de sólidos en pulpa varía de 25 a 33% (wt%). El agua funciona como medio de transporte y puede actuar como un modificador de la superficie mineral debido a los iones que contenga, por lo que el análisis es un factor importante.

Existen varios estudios [Ikumpayi y col., 2013; Bulut y Yenial, 2016; Jeldrez y col., 2016; Manono y col., 2018] que demuestran que, la presencia de distintas sustancias en el agua puede tener efectos negativos durante la flotación de determinado mineral. De entre los efectos reportados están la disminución de la hidrofobicidad del mineral valioso, el cambio de carga de las partículas minerales y la activación de ganga por metales disueltos [Liu y col., 2013].

Los efectos anteriores son debido a las diferentes interacciones del mineral de valor con iones como, calcio, magnesio, sodio, potasio, metales base (Fe, Zn, Al), sulfatos, cloruros, sulfuros, tiosales, entre otros. Asimismo, estas especies pueden tener interacciones también con ganga sulfurosa y no sulfurosa (silicatos), reactivos de

flotación, residuos de espumantes, activadores y depresores [Manono y col., 2018; Bulut y Yenial, 2016].

En el caso de los iones sulfato, calcio y magnesio, su presencia tiende a incrementarse si se considera el empleo de fuentes de agua alternas al agua fresca, como lo serían agua de mar, agua salobre y el reúso de agua de proceso. Así, hay varios estudios que se enfocan en el efecto de estos iones, ya que estos tienden a concentrarse conforme se reutiliza el agua de proceso en diversas plantas.

Particularmente, el ion calcio es el más estudiado debido a que es constituyente del material esencial para el control de pH de la pulpa de flotación [Zanin y col., 2019], mientras que los iones magnesio y sulfato se generan principalmente por la disolución de minerales en el proceso de flotación, aunque también pueden estar presentes si para el control de pH se utiliza cal dolomítica.

En lo que respecta a la separación selectiva de  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{PbS}$  en soluciones conteniendo calcio, Liu y Zhang [2000] reportan que cuando hay iones calcio, en agua de reúso y agua fresca, estos se adsorben en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  en forma de hidróxidos de calcio haciendo que la dextrina pierda selectividad y deprima ambos minerales. En dicho estudio, para disminuir la adsorción de los iones calcio sobre  $\text{CuFeS}_2$ , se propuso agregar ácido cítrico como agente complejante.

Una solución similar ha sido propuesta, por Li y col. [2018], para evitar la depresión de  $\text{CuFeS}_2$  por adsorción, ya sea de iones calcio o iones magnesio. Estos autores proponen el uso de un agente dispersante (hexametáfosfato de sodio) que modifica el valor de potencial zeta de  $\text{CuFeS}_2$  y previene la adsorción y precipitación de los iones calcio en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  resultando en un potencial zeta más negativo.

Como se mencionó previamente, el efecto de los iones calcio ha sido el más estudiado, ya que su presencia en el proceso de flotación es prácticamente inevitable.

Los otros iones que se consideran mayoritarios, magnesio y sulfato, se han estudiado por separado o en combinaciones. Sin embargo, algunos resultados son contradictorios con base en las condiciones experimentales y minerales empleados.

La tabla 1 es un resumen de tales estudios, se aprecia el efecto (en ocasiones positivo y en otras negativo) de los iones calcio en la flotabilidad de diferentes minerales. Todos estos estudios fueron realizados en condiciones alcalinas, a menos que se especifique lo contrario.

De lo mostrado en la tabla 1 se concluye que, el agua de proceso de flotación que contiene calcio y magnesio es alcalina, por lo que en estas condiciones se prefiere deprimir PbS y flotar CuFeS<sub>2</sub>, un aspecto que se tomó como enfoque en el presente estudio.

Es necesario señalar que, la mayoría de los estudios sobre el efecto de iones en la flotación de PbS o CuFeS<sub>2</sub> consideran el efecto aislado de los iones calcio, magnesio o sulfato; es decir, no suele tomarse en cuenta la posible interacción entre los iones. Sin embargo, el estudio de efectos aislados no necesariamente representa un caso práctico en el proceso de flotación.

Un estudio más profundo donde se consideró el efecto individual de otros iones que suelen estar presentes en el agua de proceso para la recuperación de cobre-níquel fue el de Manono y col. [2016], los iones que se estudiaron involucraban a las siguientes sales:

- Cloruros: NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>
- Sulfatos: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>
- Nitratos: NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

En dicho estudio se consideró mantener una fuerza iónica constante de 0.0213 M para las soluciones sintéticas, ya que este valor era similar a la concentración de los iones encontrados en el agua de planta que se intentaba simular.

Las sales que disminuyeron individualmente la recuperación de cobre fueron NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y CaSO<sub>4</sub>, mientras las que tuvieron un impacto positivo en la recuperación de cobre fueron las sales de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Con los estudios anteriores se resalta la importancia de conocer cómo se encuentran los cationes y sus concentraciones en el agua, ya que esto generalmente no se considera. Ignorar esta variable puede llevar al error de generalizar que todas las especies de un ion específico tienen el mismo efecto en la flotación.

Antes de presentar la estrategia experimental que se propone en este trabajo, para abordar el problema de la calidad del agua y la adsorción del depresor orgánico, es importante describir brevemente algunas de las técnicas que se han utilizado en la caracterización de los fenómenos de superficie e interfase involucrados.

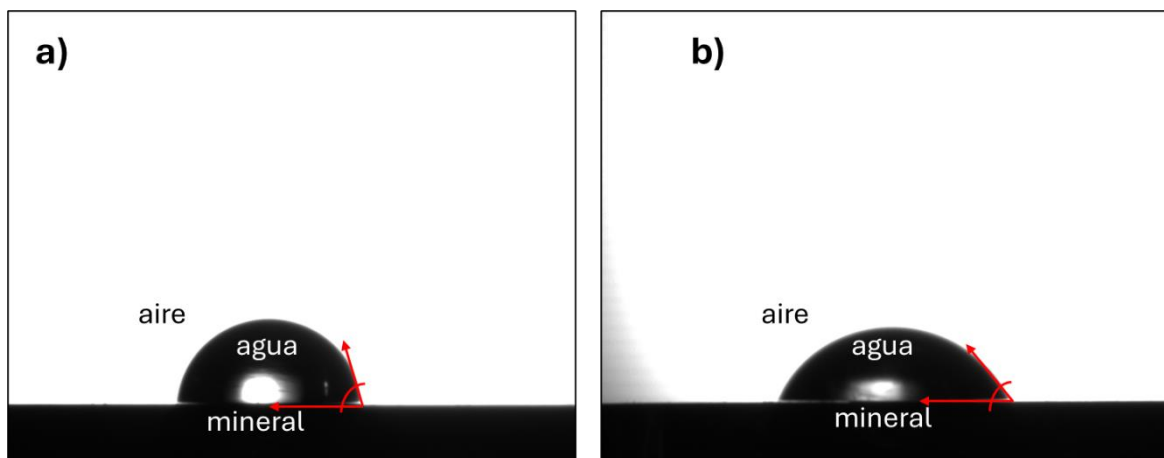
**Tabla 1.- Flotabilidad de distintos minerales en medios que contienen calcio y otros iones. Referencias de arriba a abajo: Dávila-Pulido y col. 2015, Liu y Zhang 2000, Li y col. 2018, Elizondo-Álvarez y col. 2017, Bulut y Yenial 2016, Ikumapayi y col. 2013.**

<b>Mineral</b>	<b>Colector, depresor</b>	<b>Concentraciones estudiadas. ppm</b>	<b>Efecto de los iones: calcio, sulfato y magnesio</b>
<b>ZnS</b>	Colector Xantato	Ca [800]	El calcio deprime la ZnS en concentraciones menores a 200 ppm, mientras que a concentraciones mayores la activa. La mayor flotabilidad de ZnS se da a un pH de 9
<b>CuFeS<sub>2</sub></b>	Colector Xantato Depresor Dextrina	Ca [0-200]	Los iones calcio se adsorben preferentemente en la CuFeS <sub>2</sub> favoreciendo la adsorción de dextrina que provoca su depresión
<b>CuFeS<sub>2</sub></b>	Hexametáfosfato de sodio (SHMP) dispersante	Ca [0-400] Mg [0-1215]	El calcio y magnesio forman compuestos hidrófilos sobre la CuFeS <sub>2</sub> disminuyendo la flotabilidad, el SHMP inhibe la adsorción de estos al modificar el potencial zeta de CuFeS <sub>2</sub>
<b>PbS</b>	Colector Xantato	Ca [0-880] Mg [0-2800]	El calcio y el sulfato para concentraciones mayores a 200 ppm disminuyen la adsorción del colector en la galena
<b>PbS, ZnS, FeS<sub>2</sub></b>	Colector Xantato	Ca [507-1192] SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [567-1266] Mg [81-590]	El agua reciclada no disminuye la flotabilidad de PbS. Mejoran flotabilidad: PbS, ZnS, disminuye la flotabilidad de la FeS <sub>2</sub>
<b>CuFeS<sub>2</sub>, PbS, ZnS, FeS<sub>2</sub></b>	Colector Xantato y espumante	Ca [100-500] SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [200-2000]	Los sulfatos en un rango de 0 a 2000 ppm no afectan la flotabilidad de PbS, pero si afectan la de CuFeS <sub>2</sub> . Mientras que el ZnS a concentraciones mayores de 600 ppm de calcio se deprime. En la FeS <sub>2</sub> estos iones no tienen efecto

### 1.3 Determinación de la hidrofobicidad en minerales

El ángulo de contacto se utiliza para caracterizar la hidrofobicidad de superficies minerales; se reporta que, ángulos iguales o mayores de  $90^\circ$  medidos con una gota de agua indican hidrofobicidad de la superficie [Asmatulu y col., 2015], mientras que un valor menor significa hidrofiliidad.

En la figura 7 se esquematizan ángulos de contacto que indican hidrofobicidad (figura 7a) e hidrofiliidad (figura 7b). Un mayor ángulo de contacto (hidrofobicidad) favorece el proceso de flotación, mientras que un ángulo de contacto menor (hidrofiliidad) indica que el mineral tiene mayor afinidad por el agua y por lo tanto no flotará.



*Figura 7. Método de la gota sésil: a) ángulo de contacto mayor que indica que el mineral es hidrofóbico, b) ángulo de contacto menor que indica que el mineral es hidrofílico.*

Hay dos procedimientos disponibles para estudiar los ángulos de contacto de una interfaz que considere a la fase sólida (mineral), fase líquida (agua) y fase gas (aire). El primero es el método de la gota sésil, que se realiza colocando una gota de solución sobre la superficie sólida, tal y como se muestra en la figura 7. Mientras que, en el método de la burbuja, el proceso se realiza generando una burbuja de aire sobre la superficie de un sólido sumergido en agua. En principio, estos dos métodos deben de proporcionar la misma medición en los ángulos de contacto [Chau, 2009].

Se ha reportado que, el ángulo de contacto de PbS y CuFeS<sub>2</sub> sin ningún reactivo es muy parecido, 78-80° y 76-79° respectivamente, [Huang y col., 2014; Miller y col., 2016]; aunque otros autores han reportado un valor más bajo para CuFeS<sub>2</sub>, de 55 a 60° [Ma y col., 2016; An y Zhang, 2020]. El ángulo de contacto de estos sulfuros aumenta con la adsorción de colectores, con el incremento de temperatura y con la formación de azufre elemental en su superficie, mientras que disminuye con la adsorción de depresores [Huang y col., 2014; Han y col., 2019; An y Zhang, 2020; Ozdemir y col., 2019]. En el caso de la galena, Elizondo-Álvarez y col. [2017] encontraron que los iones calcio y sulfato disminuían el ángulo de contacto.

#### **1.4 Estudios de adsorción y efectos de la fuerza iónica.**

Los estudios de adsorción de colectores y depresores en minerales sirven para determinar los efectos del pH, la cantidad de adsorbato, la cantidad de adsorbente y el tiempo de contacto entre estos, aunque este último se suele establecer como 30 minutos, tiempo suficiente para llegar a un pseudo equilibrio [Beaussart y col., 2009; López-Valdivieso y col. 2007; Sánchez-López, 2007], esto es debido a que los tiempos de acondicionamiento en las pruebas de flotación no se extienden a tiempos tan extensos.

Así, el enfoque de los estudios de adsorción en la flotación de minerales es aportar información de las cantidades de depresor y colector adsorbidas en el mineral y las mezclas de minerales.

Para el tratamiento de los datos experimentales de adsorción se utilizan modelos cinéticos de adsorción que permiten describir las características químicas y físicas de la velocidad de adsorción a lo largo del tiempo, hasta alcanzar el equilibrio [Tran y col. 2017].



En las cinéticas de adsorción se utilizan principalmente los modelos de pseudo primer orden (Lagergren), pseudo segundo orden (Ho) y Elovich, Ecs. 11 a 13:

- Modelo de pseudo primer orden (Lagergren)

Este modelo describe la adsorción de un adsorbato desde una solución acuosa y se aplica típicamente a procesos de fisisorción. Según este modelo, la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la cantidad máxima de adsorbato que puede ser adsorbida y la cantidad de adsorbato en el sistema en un momento dado.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ec. 11}$$

En donde:

- $q_t$  (mg/g) es la cantidad de adsorbato que se ha adsorbido en la superficie del adsorbente en un tiempo  $t$ ; es decir, la cantidad de sustancia que ha sido adsorbida en el material en el tiempo transcurrido
- $q_e$  (mg/g) es la cantidad máxima de adsorbato que el adsorbente puede retener cuando alcanza el equilibrio; es decir, la capacidad máxima de adsorción del adsorbente a largo plazo
- $k_1$  (1/min) es la constante de velocidad del proceso de adsorción, que determina cuán rápido se lleva a cabo la adsorción en función del tiempo

- Modelo de pseudo-segundo orden (Ho)

Este modelo se basa en la suposición de que el paso limitante en el proceso de adsorción es la quimisorción. Este modelo asume que la adsorción ocurre a través mediante el intercambio o compartición de electrones entre el adsorbente y el

adsorbato. En este modelo, la tasa de adsorción depende de la cantidad de moléculas de adsorbato presentes en el sistema y sigue una cinética de segundo orden

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ec. 12}$$

En donde la nueva variable es

- $k_2$  (g/mg\*min) es la constante de velocidad para este modelo
- Modelo de Elovich

Este modelo se ha usado para describir la quimisorción en materiales heterogéneos, considera que los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente tienen energías variables. En este contexto, la tasa de adsorción no es constante y depende tanto de la cantidad de moléculas adsorbidas como de la distribución de la energía de los sitios activos en la superficie del material

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha\beta t) \quad \text{Ec. 13}$$

En donde:

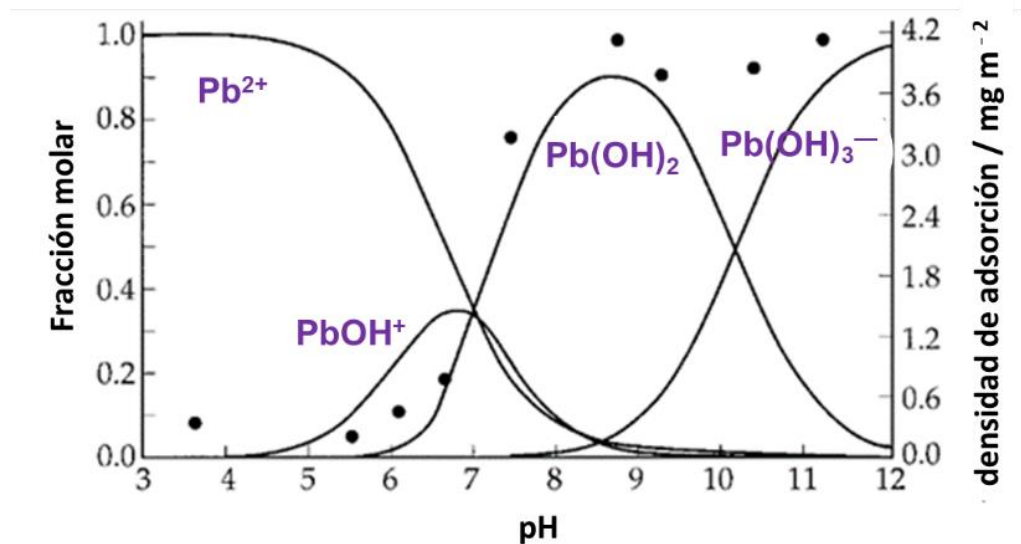
- $\alpha$  (mg/g\*min) es una constante relacionada con la velocidad del proceso
- $\beta$ (mg/g) es una constante que está relacionada con la capacidad de adsorción del sistema

En el estudio del efecto de depresores orgánicos sobre distintos minerales, se ha propuesto que las isothermas obtenidas obedecen a un comportamiento tipo Langmuir [Beaussart y col., 2009; Brossard y col., 2008; Wang y Somasundaran, 2005; Rath y col., 2001; Rath y Subramanian, 1999], con las constantes termodinámicas obtenidas se ha logrado determinar la cobertura de la superficie mineral y la

afinidad del adsorbato con la superficie, para con ello predecir el comportamiento en flotación.

En este sentido, se ha encontrado que la adsorción máxima de dextrina en PbS se favorece a un pH alrededor de 11.5 [Rath y Subramanian, 1999], mientras que en CuFeS<sub>2</sub> ocurre a un pH de alrededor de 9.5 [Liu y Laskowski, 1989]. Si se comparan las capacidades de adsorción, en PbS se adsorbe casi el doble de dextrina, 2.3 mg/m<sup>2</sup>, que en CuFeS<sub>2</sub>, 1.3 mg/m<sup>2</sup>.

Se ha reportado que las adsorciones máximas de dextrina en CuFeS<sub>2</sub> y PbS coinciden con la formación de hidroxocomplejos metálicos [Raju y col., 1998; Liu y col., 2000], por lo que se presume que la adsorción del depresor orgánico se da por una quimisorción formando un compuesto organometálico, figura 8 [Rath y col., 2001; Laskowski y col., 2007].



**Figura 8.** Distribución de los hidróxidos de plomo (líneas continuas) y datos experimentales de adsorción de dextrina en galena (puntos). Modificado de Raju y col. 1997.

Los efectos que causa el incremento de la fuerza iónica pueden ser positivos y negativos en la adsorción de colectores y depresores, esto depende del tipo de electrolito y del mineral.

Por ejemplo, Chang y col. [2018] hacen una recopilación de cómo los surfactantes iónicos y no iónicos son afectados por distintos electrolitos; es decir, soluciones con distintas fuerzas iónicas

- Iones metálicos multivalentes, como el  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , pueden reducir la solubilidad de los surfactantes iónicos como la CMC, mientras que en los surfactantes no iónicos estos pueden tanto incrementar como disminuir su solubilidad.
- Los electrolitos pueden promover la adsorción química de los surfactantes iónicos al proporcionar más sitios de adsorción o disminuir la adsorción química de los surfactantes iónicos por adsorción competitiva dependiendo del tipo de electrolitos y sólidos.

Para dos minerales no porosos de cuarzo, Nevskaja y col. [1998] observaron que un incremento en la fuerza iónica, en este caso indicado por el aumento de la concentración de NaCl, tiene un efecto ambivalente, ya que puede afectar negativamente la adsorción de Triton X, un tensioactivo no iónico de estructura similar a los depresores orgánicos, pero también puede favorecerla.

El efecto negativo se explica porque la interacción de NaCl con los grupos hidroxilo es fuerte, entonces el incremento de la fuerza iónica obstaculiza los sitios de adsorción del surfactante. En cambio, puede haber un efecto positivo si la interacción de NaCl con los grupos hidroxilo es débil, entonces los iones pueden favorecer la adsorción del surfactante en la superficie mineral.

En el estudio de Li y col. [2018] se reportó el efecto individual de distintos cloruros en la recuperación de  $\text{CuFeS}_2$  utilizando xantato como colector. Se encontró que iones como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  favorecen la recuperación mientras que el incremento del ion  $\text{Mg}^{2+}$  reduce la recuperación.

Un aspecto clave en el proceso de separación de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  es la interacción de las superficies minerales con las especies disueltas (iones, colector, depresor), la cual está influenciada por la formación de la doble capa eléctrica.

### **1.5 Doble capa eléctrica**

Cuando una superficie mineral está en contacto con una solución, en el contexto de flotación, se crea una región entre la superficie del mineral y la solución, lo que provoca un reordenamiento de iones y cargas. Este fenómeno produce una doble capa eléctrica que genera una diferencia de potencial en la interfaz, entre la superficie mineral y la solución. Este proceso es el fundamento para entender la estabilización electrostática de las partículas coloidales, ya que, al igual que las partículas coloidales, los minerales adquieren una carga eléctrica negativa cuando los aniones del medio dispersante se adsorben en su superficie.

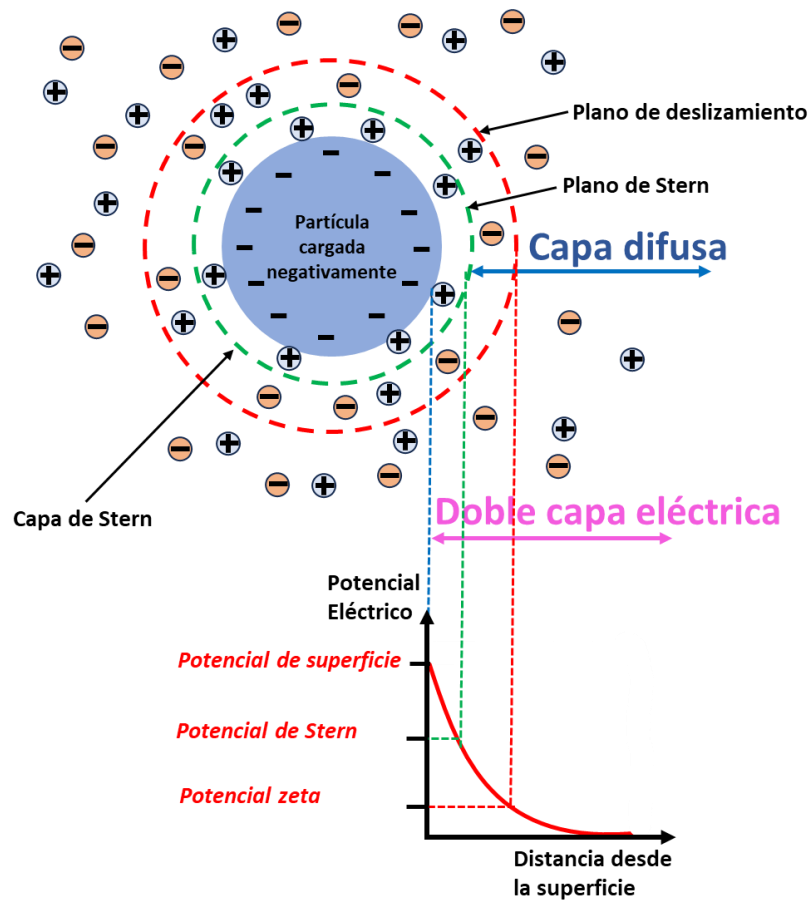
Las partículas minerales cargadas negativamente atraen los contraiones positivos que rodean la partícula (figura 9). Así, se forma una capa doble eléctrica alrededor de la partícula de la fase dispersa, que incluye los iones adsorbidos en la superficie del mineral y una película de contraiones del medio dispersante. Esta doble capa es eléctricamente neutra [Park y Seo 2011].

En este contexto, la doble capa eléctrica consta de tres partes:

- **Carga superficial:** Son los iones cargados (en este caso negativos) adsorbidos en la superficie del mineral.
- **Capa de Stern:** Son los contraiones (cargados opuestamente a la carga superficial), atraídos a la superficie del mineral y fuertemente adheridos a ella por fuerzas electrostáticas.
- **Capa difusa:** Se compone de una película del medio dispersante (solvente) adyacente a la partícula mineral. La capa difusa contiene iones libres con una mayor concentración de contraiones que están afectados por la fuerza electrostática de la partícula cargada.

El potencial eléctrico dentro de la doble capa tiene un valor máximo en la superficie del mineral (capa de Stern). Este potencial disminuye a medida que aumenta la distancia desde la superficie y llega a cero en el límite de la capa doble eléctrica.

Cuando una partícula mineral se mueve en el medio dispersante durante el proceso de flotación, una capa del líquido circundante permanece unida a la partícula. El límite de esta capa se conoce como el plano de deslizamiento. El valor del potencial eléctrico en el plano de deslizamiento se llama potencial zeta ( $\zeta$ ), un parámetro crucial en la teoría de la interacción entre partículas coloidales. En la flotación, este potencial es importante ya que influye en la capacidad de las partículas minerales para interactuar con los reactivos de flotación y determinar su comportamiento en el proceso de separación.



*Figura 9. Esquema de la doble capa eléctrica y su relación con el potencial zeta. Tomado y traducido de Park y Seo 2011.*

## 1.6 Estudios de potencial zeta

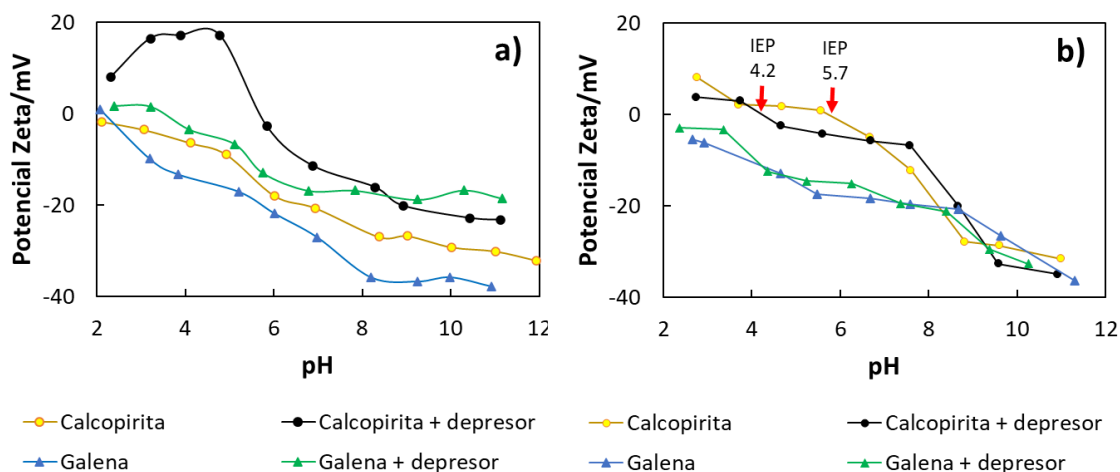
La medición del potencial zeta de partículas minerales suspendidas en solución es útil para especificar la relación de las contribuciones electrostáticas durante la adsorción de colectores y depresores [Fuesternau y col., 2007].

Estas mediciones permiten establecer un parámetro particularmente importante y que se denomina punto isoeléctrico (IEP, por sus siglas en inglés), que define el pH en el que el valor de potencial zeta es cero.

Para interpretar los cambios del potencial zeta en  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  se tomó como referencia el estudio de Zhang y col. [2019] sobre la adsorción de un depresor orgánico derivado de la poliacrilamida (figura 10a), y el estudio de Ma y col. [2016] para la adsorción de cianuro como depresor inorgánico (figura 10b).

En la figura 10a, se determinó que, en un rango de pH de 8 a 10, el depresor provoca un desplazamiento del potencial zeta hacia valores menos negativos en ambos  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ . Sin embargo, el impacto es más significativo en  $\text{PbS}$ , cuyo cambio en el potencial zeta muestra un mayor incremento en mV comparado con  $\text{CuFeS}_2$ . Esto sugiere que el depresor se adsorbe en ambas superficies minerales, pero ejerce un efecto más marcado en  $\text{PbS}$ .

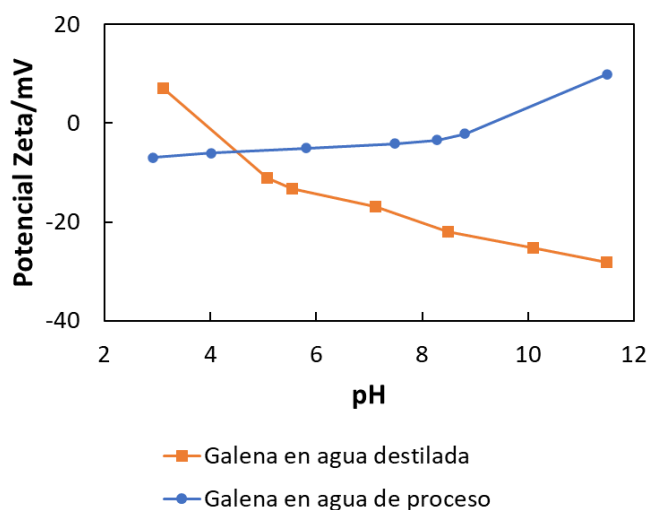
Caso contrario es el estudio de Ma y col. [2016] (figura 10b), en donde se observó que el cianuro no modifica significativamente el valor de potencial zeta para ninguno de los dos minerales en medio alcalino, pero se hace énfasis en que el cianuro modificó el IEP de  $\text{CuFeS}_2$  de un valor de pH de 5.7 a uno de 4.2, y se argumenta que la superficie resultó ser menos hidrofóbica.



**Figura 10.** Efecto del pH en el valor de potencial zeta en ausencia y presencia de distintos depresores a) Compuesto derivado de la poliacrilamida utilizado como depresor orgánico, modificado de Zhang y col. 2019, b) Cianuro utilizado como depresor inorgánico, modificado de Ma y col. 2016.



En el trabajo de Bulut y Yenial [2016] se reportó que el valor de potencial zeta de PbS es totalmente diferente si se trabaja con agua de proceso, o con agua destilada (figura 11). Estos autores atribuyen el cambio del potencial a una adsorción de iones calcio y magnesio en la región alcalina, lo que provoca que el valor de potencial zeta sea cada vez más positivo. Cabe mencionar que estos autores no reportaron si algún colector o depresor altera el comportamiento del potencial zeta.



**Figura 11.** Efecto de la calidad del agua en las mediciones del potencial Z de galena, modificado de Bulut y Yenial, 2016.

De entre los efectos positivos cuando se incrementa la fuerza iónica del agua, es que la alta concentración de iones puede disminuir el grosor de la doble capa eléctrica, ya que ésta es función de la fuerza iónica del medio acuoso [Manono y col., 2018; Jeldrez y col., 2016; Liu y col. 2013].

Si la doble capa eléctrica se compacta, la magnitud del potencial zeta generalmente disminuye debido a la neutralización de cargas por los iones en solución. Este efecto podría facilitar la adsorción de la dextrina en la superficie del mineral al reducir las

repulsiones electrostáticas. Sin embargo, al mismo tiempo, también se favorece la adsorción competitiva de otros iones presentes en el medio

Los cambios en la doble capa eléctrica pueden tener efectos positivos en el proceso de flotación. Por ejemplo; al compactarse, los efectos de repulsión electrostática entre burbujas y partículas disminuyen, lo que favorece una mejor adhesión partícula-burbuja. Cuando aumenta la fuerza iónica de la solución, generalmente se forman burbujas más pequeñas y estables. Esto incrementa la recuperación del mineral deseado debido a que el aumento de la fuerza iónica retarda la coalescencia de las burbujas [Liu et al., 2013; Atluri et al., 2019].

Si bien el valor de potencial zeta es una medida de la carga externa de las partículas, que se atribuye principalmente a la especiación superficial, no es un parámetro suficiente para caracterizar los fenómenos que ocurren en la interfase, y de cómo estos modifican la distribución de cargas superficiales y la doble capa eléctrica.

De ahí la necesidad de realizar estudios complementarios basados en la distribución de carga superficial resultante de fenómenos fisicoquímicos y reacciones de óxido-reducción que condicionan la interacción entre depresores orgánicos y minerales de interés.

Asimismo, dado que existe incertidumbre y poca información sobre el efecto de la calidad del agua en los mecanismos de interacción mineral-depresor, es importante evaluar los fenómenos interfaciales desarrollados en estos sistemas, lo que permitiría relacionar la adsorción de iones y depresor orgánico sobre las superficies de los minerales y su efecto en el proceso de separación.

Para evaluar este tipo de proceso y fenómenos interfaciales se recurrirá a técnicas electroquímicas, como se describe en la siguiente sección.

## 1.6 Estudios electroquímicos enfocados en los fenómenos asociados al proceso de flotación de minerales.

Hay diferentes aspectos electroquímicos involucrados en la flotación de sulfuros minerales [Tolley y col., 1996], algunos de ellos son:

- La composición superficial del sulfuro depende en gran medida del potencial de oxidación del medio que rodea al mineral.
- La adsorción de colectores tipo xantato ocurre a través de un mecanismo electroquímico: el xantato que se adsorbe en la superficie mineral genera cambios en la doble capa eléctrica, y a su vez modifica la hidrofobicidad del mineral.
- La precipitación en la superficie del mineral, de ciertos metales en solución como por ejemplo el hierro, depende del pH y del potencial de oxidación.

Dada la naturaleza semiconductor de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ , se pueden dilucidar mecanismos de interacción con el depresor y colector mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica. Siguiendo esta línea, son pocos los estudios que involucran técnicas electroquímicas en procesos de separación  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{PbS}$ .

En un sistema de flotación de minerales el potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) cambia con el tiempo, debido a que la superficie se oxida y también cambia por la adsorción de reactivos. El monitoreo del OCP puede aportar información acerca de:

- Interacciones galvánicas
- Reacciones de adsorción
- Reactividad de la superficie

Un estudio electroquímico apoyado con técnicas espectroscópicas, como luz ultravioleta (UV-vis), y ópticas, como el microscopio electrónico de barrido (MEB) puede proporcionar información del estado superficial (productos de oxidación) de ambos minerales.

Por ejemplo, el MEB se ha utilizado para detectar la presencia de precipitados de calcio sobre la superficie de esfalerita [Dávila-Pulido y col., 2015], así como para detectar incrementos en la señal de oxígeno que fueron atribuidos a la adsorción de un depresor sobre la superficie de PbS [Liu y col., 2020].

Una posible ventaja de controlar el potencial redox de la solución es la formación de azufre elemental sobre la superficie de  $\text{CuFeS}_2$ , especie altamente hidrofóbica que proporciona flotabilidad sin colector a la calcopirita y su formación se favorece bajo condiciones alcalinas (tabla 2). Por otra parte, en condiciones alcalinas se ha reportado que PbS presenta una baja flotabilidad, lo que beneficia su separación de  $\text{CuFeS}_2$  [Hu y col., 2009].

**Tabla 2.-** Potenciales de solución (Eh) necesarios para formar azufre elemental sobre la superficie del mineral en condiciones alcalinas. Modificado de Hu y col. 2009

Minerales	PbS	CuFeS <sub>2</sub>
	Eh (V vs. SHE)	Eh (V vs. SHE)
<b>pH=6</b>	0.26	0.18
<b>pH=8</b>	0.27	0.08
<b>pH=11</b>	0.16	-0.10

Un control relativo del potencial redox y el pH de la solución se puede obtener empleando un agente oxidante, como lo muestra el estudio realizado por Wang y col. [1992] en donde se usó peróxido de hidrógeno para la separación de calcopirita-galena.

El control del potencial sobre el electrodo mineral se logra con la técnica de cronoamperometría la cual es una técnica donde se impone un potencial durante un determinado tiempo sobre el electrodo mineral, de esta manera se forman películas sobre la superficie mineral que se analizan mediante curvas tiempo-corriente, que proporcionan información cinética del proceso que ocurre a un determinado potencial.

Por otra parte, las señales en forma de picos u ondas que se observan en una prueba de voltamperometría representan las diferentes reacciones redox que ocurren en función del potencial. La adsorción de distintos reactivos de flotación como colectores, depresores y activadores afectan estas señales, ya que estos reactivos pueden ser electroquímicamente activos o inactivos, lo cual aumenta la magnitud de la señal en el primer caso mientras que en el segundo la disminuye.

Por ejemplo, al comparar la respuesta voltamperométrica de PbS en presencia y ausencia de 250 ppm de CMC, se ha observado que la corriente de oxidación disminuye significativamente, lo que sugiere que la especie de CMC se adsorbe fuertemente en PbS inhibiendo la reacción de oxidación [Xuemin y col., 2020].

Flores-Álvarez y col. [2017] utilizaron voltamperometría y cronoamperometría con electrodos de pasta de carbón, para estudiar el efecto de los iones calcio y sulfato en la oxidación/reducción de galena. Estos autores concluyeron que el calcio se adsorbe en la galena en forma de  $\text{CaOH}^+$ , mientras que el ion sulfato induce a la formación de  $\text{PbSO}_4$  y  $2\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ . Sin embargo, no mencionan si estas especies aumentan o disminuyen la hidrofobicidad de PbS.






### **1.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una técnica que permite caracterizar superficies a través de la evaluación del

comportamiento electroquímico de interfases de electrodo-electrolito y es útil en la interpretación de la formación de especies en una superficie [Piratoba y col., 2010].

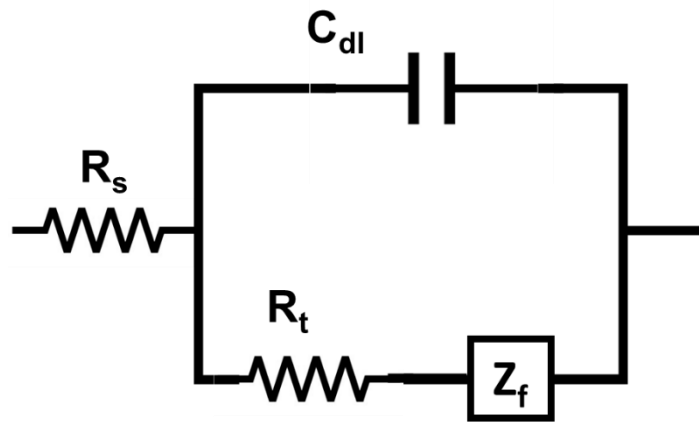
La EIS permite una caracterización in situ de los procesos interfaciales, una forma de realizarla es mediante la propuesta de un circuito equivalente eléctrico (CE). Esto se debe a que cuando se hace pasar una corriente alterna a través de la interfase mineral-solución, el sistema se comporta como un circuito compuesto que puede ser representado mediante una impedancia compleja. Los elementos eléctricos más comunes de un CE se presentan en la tabla 3.

*Tabla 3. Elementos eléctricos comunes de un CE*

Símbolo del elemento eléctrico	Unidades	Descripción general
	Resistencia, $\Omega$	Resistencia a la solución Resistencia a la transferencia de carga Resistencia de las capas/productos formados
	Capacitancia, F	Capacitancia de la doble capa eléctrica Capacitancia de especies adsorbidas
	Inductancia, H	Inductancia de especies adsorbidas
	Elemento de fase constante	Pseudocapacitancia de la doble capa eléctrica Capacitancia de especies adsorbidas
	Elemento de Warburg	Resistencia a la difusión

De este modo se pueden determinar parámetros que permiten correlacionar las características físicas y químicas de las especies adsorbidas, así como el crecimiento y la evolución de las fases interfaciales.

Para el análisis e interpretación de los resultados de impedancia, generalmente se emplean circuitos eléctricos equivalentes, CE, en donde se pueden caracterizar los parámetros eléctricos de la doble capa, resistencia a la transferencia de carga y parámetros asociados a las distintas capas de óxidos formadas y/o de especies adsorbidas. Generalmente el CE se representa con dos impedancias en paralelo: una impedancia capacitiva debida a la doble capa eléctrica,  $Z_d$ , y otra de composición variable,  $Z_t$ , llamada impedancia faradaica, que corresponde a los diversos procesos que tienen lugar en la interfase, tales como la difusión y adsorción de iones, tal y como se representa en la figura 12.



**Figura 12.** Circuito eléctrico equivalente para caracterizar superficies metálicas y minerales en solución. En donde  $C_{dl}$  (capacitancia de la doble capa eléctrica),  $R_s$  (resistencia de la solución) y  $R_t$  (resistencia a la transferencia de carga) forman parte de  $Z_d$ , mientras que  $Z_f$  se encuentra acoplada en paralelo.

El análisis de estas impedancias ofrece la posibilidad de obtener datos característicos de los fenómenos que representan. Así, el estudio de la impedancia capacitiva ( $Z_d$ )

puede revelar datos significativos sobre la estructura de la doble capa eléctrica; mientras que, el análisis de la impedancia faradaica ( $Z_f$ ) puede suministrar datos de los procesos que transcurren en la interfase investigada [Antaño y col., 2019].

Con las mediciones de la capacitancia de la doble capa eléctrica se pueden inferir las dimensiones de la película de adsorción sobre el mineral, así como las de la película de oxidación [Olvera y col., 2017] y determinar si estas películas proporcionan hidrofiliidad a PbS e hidrofobicidad a CuFeS<sub>2</sub>.

A través de circuitos equivalentes construidos con la información que proporciona la EIS, se pueden obtener diagramas de Nyquist, diagrama de bode fase y diagrama de bode módulo.

En el diagrama de Nyquist se evalúa la impedancia global del sistema y los bucles (semicírculos) se asocian a los procesos de acuerdo con la frecuencia que presenten. En las altas frecuencias se pueden observar los efectos capacitivos y la resistencia a la transferencia de carga del mineral. Mientras que, las frecuencias bajas se relacionan con procesos difusionales y de adsorción en las capas del electrodo [Castillo-Magallanes y col., 2020, Ghahremaninezhad y col., 2010].

Los diagramas de bode sirven para identificar constantes de tiempo ( $\tau$ ), estas son funciones de transferencia que describen reacciones o procesos que predominan para un determinado tiempo, cada constante de tiempo que se presente en las frecuencias bajas puede estar relacionado con un proceso de adsorción en la superficie analizada, o procesos de transferencia de carga; esto depende de en qué zona de frecuencia se encuentren [Larios-Durán y col., 2010].

Para describir los procesos de difusión en los circuitos equivalentes se utilizan elementos de Warburg, denominado abierto (open en inglés) si se asume difusión rápida y no limitante a la respuesta electroquímica, o denominado corto (short en

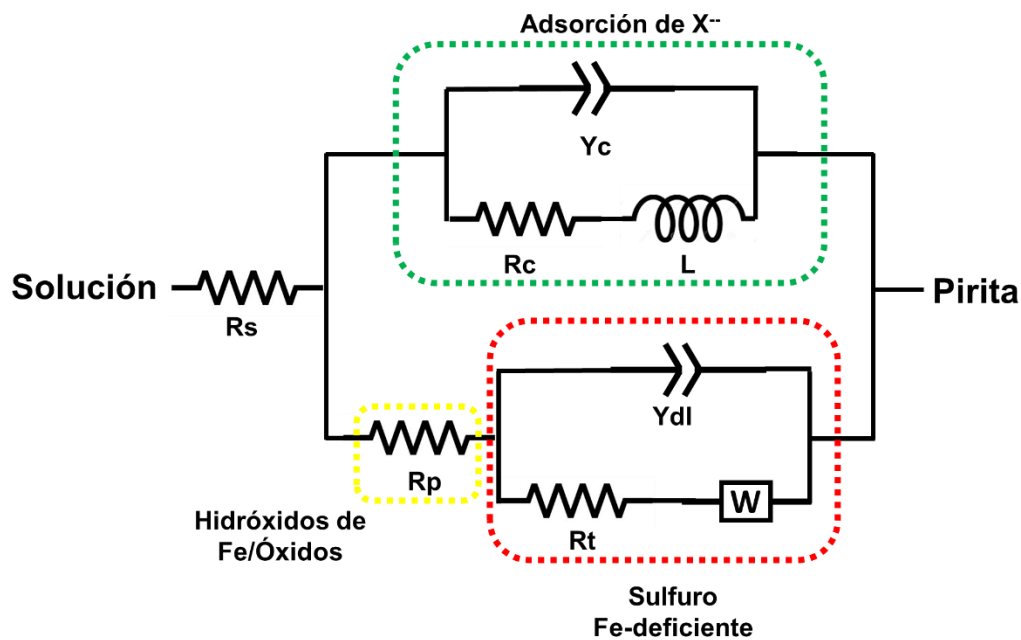


inglés) si la difusión de iones/especies es más lenta y sugiere una limitante al sistema electroquímico debido a la difusión del sistema.

Cuando estos no describen los datos correctamente se pueden sustituir por elementos de fase constante,  $CPE^n$ , en donde  $n$  es un parámetro de ajuste debido que a la heterogeneidad y porosidad de la superficie analizada.

Otro enfoque más complejo implica describir los procesos de difusión mediante mecanismos que involucren reacciones con intermediarios adsorbidos [MacDonald, 2006], o resolverlos mediante métodos numéricos [Vázquez-Arenas y Pritzker, 2011]. Es importante mencionar que un paso importante es conocer previamente las reacciones que ocurren en el mineral.

Un ejemplo de circuitos equivalentes aplicado a la flotación de minerales es el descrito en el estudio de Ertekin y col. [2016], en donde se evaluó la adsorción de xantato en pirita. El circuito equivalente propuesto está formado por tres circuitos anidados que representan las interfases entre la solución y la pirita (figura 13). De esta manera se cuantificó la contribución de cada interfase y, en particular, la cantidad de colector adsorbida en la superficie mineral.



**Figura 13.** Circuito eléctrico equivalente utilizado para cuantificar la adsorción de xantato en una superficie de pirita:  $R_s$ , resistencia de la solución,  $R_p$  resistencia del poro,  $R_t$ , resistencia a la transferencia de carga,  $R_c$  resistencia del recubrimiento,  $L$  inductancia del recubrimiento,  $Y_c$  capacitancia del recubrimiento,  $Y_{dl}$  capacitancia de la doble capa eléctrica,  $W$  elemento de Warburg que representa procesos de difusión. Modificado de Ertekin y col. 2016.

Así, un circuito eléctrico equivalente puede ser propuesto tanto para  $PbS$  como para  $CuFeS_2$  y de esta manera evaluar la adsorción del xantato y de la dextrina, considerando el efecto de la presencia de distintos iones.

De esta forma, con la técnica de EIS y la información que proporcionen técnicas espectroscópicas y ópticas (UV-vis, FTIR, MEB), es posible caracterizar la contribución de cada interfase de la superficie mineral y los productos que se forman en estas condiciones.

Al utilizar la técnica de EIS y curvas de polarización, Ndezebet y col. [1994] relacionaron que el potencial mixto determina la cantidad de xantato que se adsorbe en la superficie de PbS.

Los estudios de Moreno-Medrano y col. [2011 y 2015], a través de mediciones de capacitancia de la doble capa eléctrica con voltamperometría de corriente alterna, lograron identificar el punto de carga cero (PZC por sus siglas en inglés) utilizando xantato como colector para minerales de calcopirita y galena. El PZC es un parámetro que se asocia con la mayor adsorción del colector sobre la superficie mineral, calcopirita y galena en el caso de ambos estudios.

Urbano y col. [2016] estudiaron la flotación de  $\text{CuFeS}_2$  utilizando colector xantato, depresor almidón y un limpiador-activador de superficie a base de bisulfito de amonio. Estos autores utilizaron, además, técnicas espectroscópicas como Raman y FTIR. Dichos autores argumentan que, las especies que dan hidrofobicidad a la calcopirita son azufre elemental ( $\text{S}^0$ ) y una especie de xantato de cobre I ( $\text{CuX}$ ), mientras que los hidróxidos de cobre y hierro disminuyen su hidrofobicidad. No obstante, no se propusieron los mecanismos de adsorción que pudieran estar involucrados.

En los estudios anteriores, si bien se obtiene información de las especies hidrofóbicas y/o hidrofílicas que se forman en la superficie mineral en un determinado potencial y condiciones de pH, no se corrobora si el depresor logra tener selectividad para un conjunto de minerales. Aunque se encuentra que, bajo ciertas condiciones un determinado depresor puede ser efectivo para PbS, pero esto no asegura que cuando los minerales  $\text{CuFeS}_2$  y PbS coexistan en un mismo medio, el desempeño del depresor siga siendo el mismo y/o que no haya competencia.

## **Hipótesis de la propuesta**

El conocimiento sobre los procesos de adsorción de dextrina y xantato en soluciones con presencia de iones típicos de agua de proceso de flotación, mediante la evaluación de la adsorción, hidrofobicidad y los procesos redox que ocurren en la superficie mineral, permitirá proponer condiciones que favorezcan la separación de  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{PbS}$  en operaciones de flotación de minerales de cobre-plomo.

## **Objetivos.**

### **Objetivo general**

Caracterizar los efectos individuales y en conjunto de los iones calcio, magnesio, sulfato, cloruro y nitrato en las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas involucradas en el proceso de separación de calcopirita y galena, así como los mecanismos de adsorción de dextrina y xantato en las diferentes interfases generadas.

### **Objetivos específicos**

- Determinar el efecto de iones sodio, calcio, magnesio, sulfato, cloruro y nitrato de manera individual y en conjunto, en la adsorción de dextrina y xantato en  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ .
- Identificar qué especies superficiales se forman y cuáles de éstas favorecen/disminuyen la depresión de galena con la presencia de distintos iones típicos del agua de proceso de flotación.
- Obtener parámetros electroquímicos que se correlacionen con la flotabilidad de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$
- Proponer mecanismos de adsorción de xantato en  $\text{CuFeS}_2$  y dextrina en  $\text{PbS}$  que ocurren en la separación de estos minerales.

## 2. Sistema experimental y metodología de pruebas.

En la figura 14 se presenta un esquema del proceso metodológico empleado.

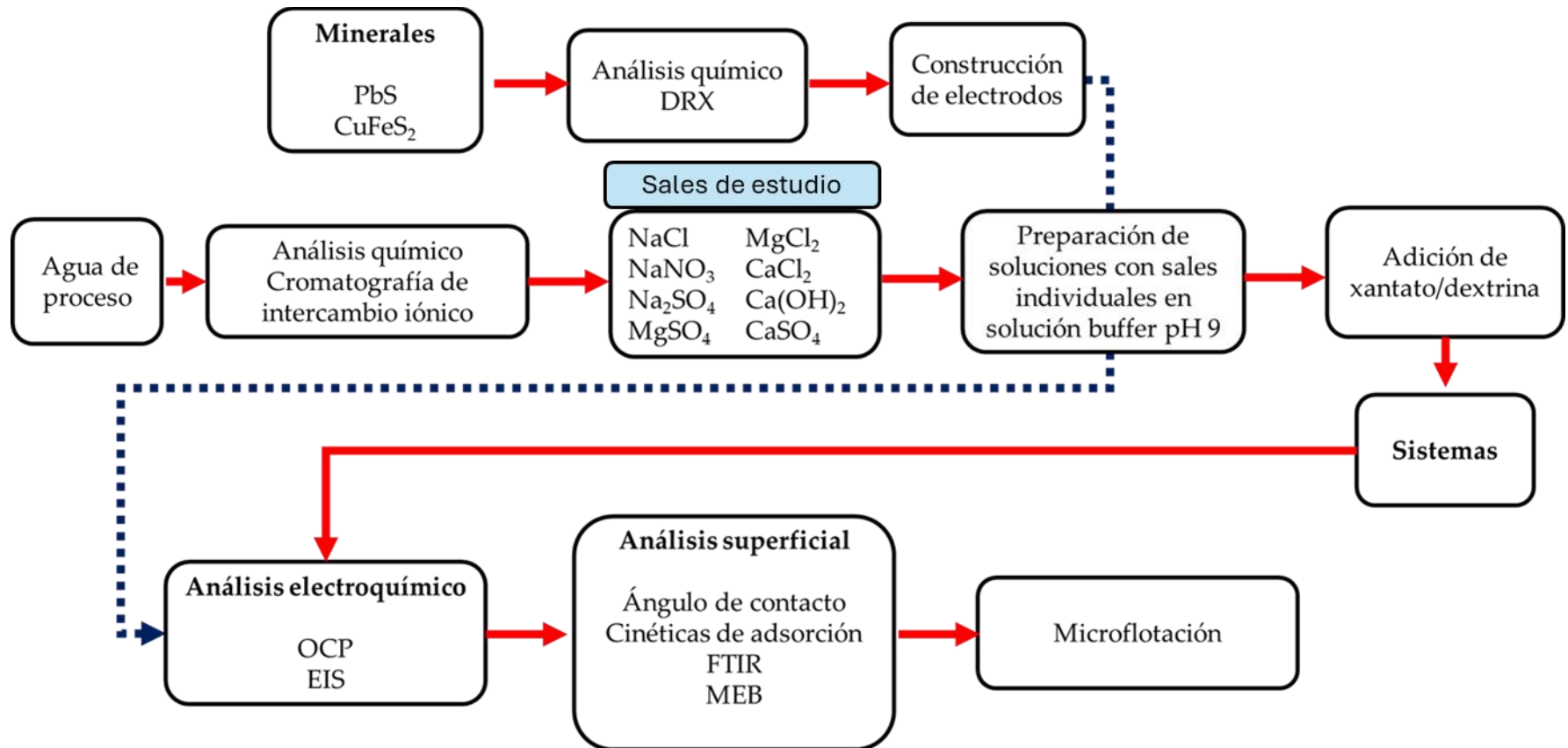


Figura 14. Esquema de metodología experimental

## **2.1 Muestras minerales**

Para todas las pruebas se utilizaron muestras de mineral de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  de alta pureza. La calcopirita proviene de un yacimiento en Charcas, San Luis Potosí mientras que la galena proviene de un yacimiento en Rosamorada, Nayarit.

### **2.1.1 Análisis químico de los minerales de $\text{CuFeS}_2$ y $\text{PbS}$**

Para analizar los contenidos metálicos en los minerales de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ , se realizaron análisis químicos elementales de cobre, hierro y plomo.

Para este proceso, se agregaron 0.2 g de muestra en un vaso de precipitado al cual se adicionaron 20 mL de agua regia (relación molar 3:1 de  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ ). La mezcla resultante se calentó hasta ebullición, resultando en una masa deshidratada. Posteriormente, a esta masa se le agregó una solución ácida de  $\text{HCl}$  para nuevamente llevar a ebullición.

Por último, las muestras se dejaron enfriar y se aforaron en matraces volumétricos de 100 mL para su lectura en el equipo de absorción atómica Perkin Elmer PinAAcle 500.

## **2.2 Análisis de agua de planta y preparación de soluciones con diferentes calidades**

La muestra de agua de proceso empleada como caso de estudio, se obtuvo de una planta de recuperación de  $\text{Cu-Pb}$  proveniente de la unidad minera de Charcas.

Para el análisis de aniones de la muestra de estudio ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) se utilizó un equipo de cromatografía de intercambio iónico Marca Thermo Scientific modelo Dionex ICS-5000+. Este análisis se realizó usando una columna cromatográfica para

aniones modelo Dionex IonPac™ AS15 y una solución eluyente de KOH 28 mM con un tiempo de análisis de 25 min. Se utilizó una solución estándar de aniones Dionex Seven Anion Standard II de la marca Thermo Scientific.

Por otra parte, el análisis de los cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) se realizó con un equipo de espectrofotometría de absorción atómica marca Perkin Elmer® modelo PinAAcle 500.

los iones que se encontraron en mayor cantidad fueron los de  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{SO}_4^{2-}$ , mientras que los iones de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  se encontraron en cantidades menores.

**Tabla 4.** Concentraciones de los iones encontrados en agua de proceso.

ion	Molaridad (mol/L)	ppm
$\text{Cl}^-$	0.00586	207.44
$\text{SO}_4^{2-}$	0.01186	1138.6
$\text{NO}_3^-$	0.00650	403
$\text{Ca}^{2+}$	0.01570	628
$\text{Mg}^{2+}$	0.00182	44.23
$\text{Na}^+$	0.00598	137.54

Una vez obtenidos los datos de composición de la muestra de agua de proceso, se prepararon distintas soluciones para analizar individualmente el efecto de las sales. Esto se logró mediante la disolución de reactivos químicos en una solución buffer 0.05 M de tetraborato de sodio, la cual mantenía un pH fijo de 9. La fuerza iónica de la muestra de agua de proceso fue medida utilizando un conductímetro, estimándose que se encontraba alrededor de 0.15 M. Con base en esta medición, se eligió una concentración de 0.05 M de tetraborato de sodio, ya que esta concentración proporciona una fuerza iónica aproximada que es adecuada para el

análisis. Este proceso se apoyó también en una modelación realizada con el software Phreeqc®, que indicó las concentraciones de especies necesarias. Las composiciones de las soluciones preparadas se detallan en la tabla 5.

Este proceso se apoyó en una modelación realizada con el software Phreeqc®, el cual estimó las concentraciones de especies necesarias a partir de una fuerza iónica de aproximadamente 0.15 M. Las composiciones de las soluciones preparadas se detallan en la tabla 5.

Para todas las pruebas experimentales, se mantuvo un rango de fuerza iónica de 0.16 a 0.19 M y se utilizó la misma solución buffer de tetraborato de sodio (0.05 M) para asegurar un pH constante de 9. Cabe destacar que, al pH estudiado, esta solución buffer no forma especies de boratos con los minerales presentes, por lo que se consideró como el sistema de referencia.

El cálculo de la fuerza iónica de las soluciones sintéticas se realizó utilizando la siguiente fórmula:

El cálculo para la fuerza iónica de las soluciones sintéticas se utilizó la siguiente fórmula:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad \text{Ec. 14}$$

En donde:

$I$  fuerza iónica expresada en molaridad (mol/L)

$C_i$  concentración de la especie  $i$  en molaridad

$Z_i$  carga de la especie  $i$ , adimensional



En cuanto a las sales de calcio, estas tienen baja solubilidad en agua, como lo indican sus productos de solubilidad (Kps):  $\text{CaSO}_4$  ( $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $8.5 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ) y  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $5.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ). Sin embargo, debido al efecto de formación de iones con el sistema de referencia, estas sales pueden experimentar un aumento en su solubilidad. A pesar de ello, se estableció un límite de 500 ppm para la concentración de estas sales, ya que se observó precipitación de partículas a concentraciones superiores a este valor.

**Tabla 5.** Concentraciones iónicas que se obtuvieron de la disolución de sales inorgánicas en el sistema de referencia (tetraborato de sodio 0.05 M) a 28° C.

Solución	Catión concentración/ppm	Anión concentración/ppm	Fuerza iónica [M]
NaCl	115	177	0.16
CaCl <sub>2</sub>	120	212	0.16
MgCl <sub>2</sub>	49	142	0.16
MgSO <sub>4</sub>	49	192	0.16
CaSO <sub>4</sub>	200	480	0.17
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	574	1200	0.19
NaNO <sub>3</sub>	147	400	0.16
Ca(OH) <sub>2</sub>	500	424	0.19

Se utilizó xantato etílico de sodio en grado analítico (>98% de pureza) como colector, este se utilizó con una concentración de 40 ppm. La concentración de dextrina

también fue de 40 ppm esto tomando como referencia los trabajos de Bulut y Yenial [2016] e Ikumapayi y col. [2013].

La etiqueta Ga y Cp se utilizarán de aquí en adelante para indicar que se trata de PbS y CuFeS<sub>2</sub>, respectivamente, en el sistema de referencia sin adición de ningún reactivo adicional.

### **2.3 Preparación de electrodos de trabajo**

Para el estudio electroquímico se emplearon electrodos masivos de PbS y CuFeS<sub>2</sub> montados cada uno en resina epóxica (Figura 15). Las muestras se cortaron con un disco de diamante y mediante maquinado se le dio un acabado en forma de cilindro con un diámetro aproximado de 0.5 cm. Para mejorar las características conductoras del electrodo mineral, se depositó una película de cobre sobre una de las caras, y una vez realizado el depósito se unió a un soporte de acero inoxidable utilizando pegamento de plata marca Alfa Aesar. Por último, el mineral y el soporte se encapsularon en resina epóxica resultando una forma de disco como el mostrado en la figura 15.

La superficie de los electrodos se preparó mediante pulido en papel de carburo de silicio con tamaño de grano de 1200 y un posterior pulido con alúmina (0.05 μm) sobre un paño, y posterior enjuague en un baño de ultrasonido. Para renovar la superficie se enjuagó la superficie con agua destilada, y se procedió a realizar nuevamente la preparación de la superficie de acuerdo con lo anteriormente descrito.



**Figura 15.** Disco rotatorio de calcopirita. a) Muestra mineral cortada en forma de disco, b) Cara del disco recubierta con cobre para mejorar la conducción, c) Soporte de acero inoxidable para realizar la conexión eléctrica, d) Disco de calcopirita montando en resina epóxica.

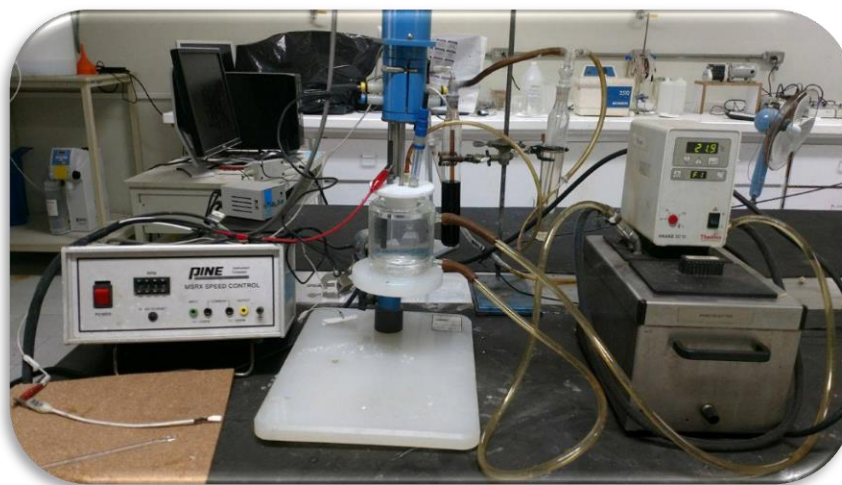
## 2.4 Pruebas electroquímicas

Todas las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de vidrio tipo Pyrex acondicionada para 3 electrodos, la celda incluía una chaqueta de vidrio, ideal para el control de temperatura en conjunto con un baño recirculador de agua Thermo Haake® modelo DC 10 (figura 16).

Los electrodos de trabajo fueron las muestras minerales de alta pureza de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ , mientras que el contra electrodo fue un electrodo de grafito. Un electrodo de cloruro de mercurio I (calomel), se utilizó como electrodo de referencia, todos los potenciales de este trabajo están reportados en la escala del electrodo estándar de hidrogeno, SHE. El potencióstato que se utilizó para estas pruebas fue un equipo PAR® Ametek modelo VersaStat, y las medidas se registraron mediante el software VersaStat 3F.

En los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se mantuvo la muestra mineral en solución durante una hora, esto con el fin de garantizar un estado estacionario. Los parámetros para todas las mediciones de EIS fueron un rango de frecuencia de 10,000 Hz a 0.01 Hz, con una amplitud de 10 mV y 10 puntos por década. La validación de los datos experimentales obtenidos se

realizó mediante pruebas de Kramers-Kronig, cuyos detalles y resultados se encuentran en el Anexo B.



*Figura 16. Sistema electroquímico empleado (izquierda-centro) con baño de recirculación de agua para control de temperatura (derecha).*

Una vez obtenidas las respuestas de impedancias de los sistemas minerales, los datos se analizaron con ayuda del software Zview2® para ajustar los circuitos eléctricos equivalentes.

#### **2.4.1 Mediciones de OCP**

Estas mediciones se realizaron durante una hora con los electrodos de mineral masivo descritos en la sección 2.3 y para las distintas soluciones de la tabla 5.

El análisis del potencial de solución, proporcionó información para estimar una zona relevante en donde  $\text{CuFeS}_2$  se oxide preferencialmente, dando origen a la formación de especies hidrofóbicas en su superficie para hacerla más flotable que  $\text{PbS}$ .

## 2.5 Pruebas de adsorción

Para cuantificar la cantidad adsorbida de colector y depresor en PbS y CuFeS<sub>2</sub>, se hicieron mediciones de la longitud de onda característica de estos reactivos en solución, mediante un equipo de espectroscopía UV-vis modelo Thermo Scientific Genesys 10S. Posteriormente con los datos obtenidos se realizaron cinéticas de adsorción.

Para evaluar la cantidad máxima de adsorción de colector o depresor se puso en contacto una muestra de 0.5 g de mineral a tamaño 45-75 μm, en 50 mL de muestra de agua que contenía distintas concentraciones de colector/depresor. Se realizó un seguimiento del experimento capturando datos del cambio de concentración en intervalos de 5 minutos durante 30 minutos. Con estas pruebas se determinaron los efectos de los iones individuales y en conjunto.

Para establecer cinéticas de adsorción se determinó la cantidad del colector/depresor adsorbido en el equilibrio,  $q_e$  (mg/g) el cual se calcula utilizando el balance de materia de un sistema de adsorción (Ec. 12) [Tran y col. 2017].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Ec. 15}$$

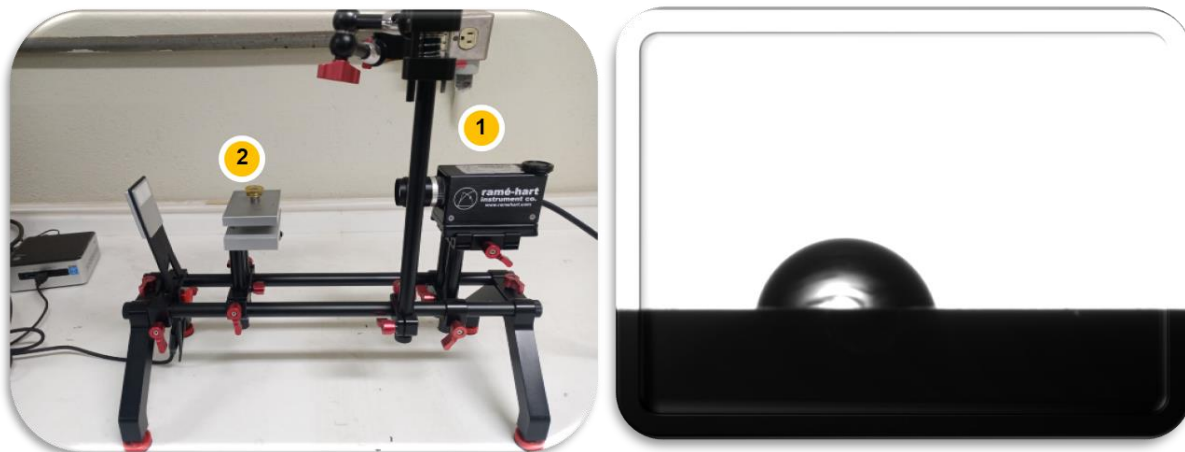
Donde  $m$  es la masa del adsorbente que, en este caso es el mineral (g),  $V$  es el volumen de la solución (L),  $C_o$  es la concentración inicial del colector/depresor (mg/L),  $C_e$  es la concentración del colector/depresor en el equilibrio (mg/L) y  $q_e$  es la cantidad de colector/depresor adsorbido en el equilibrio (mg de colector/depresor por g de mineral). Posteriormente los datos de la curva se ajustaron con modelos no lineales simulados en el software Origin 8.

Para determinar la concentración del colector xantato y depresor dextrina en solución, se realizaron medidas por triplicado de absorbancia con un espectrofotómetro de luz ultravioleta Thermo Scientific Genesys 10S. La señal de absorbancia de los colectores xantato se encuentra a una longitud de onda de 301 nm [Leja, 1982], mientras que para la dextrina se encuentra en 279 nm [Chen y col., 2009]. Las curvas de calibración de estos reactivos se encuentran en el anexo parte D.

## **2.6 Mediciones del ángulo de contacto**

Las características hidrofóbicas de un mineral se pueden determinar mediante el ángulo de contacto que se forma entre la solución y la superficie mineral. Estas pruebas fueron hechas en un goniómetro marca RAME HART modelo 90.

Para medir el ángulo de contacto se emplearon los electrodos de disco descritos en 2.3, estos se colocaron en el soporte como en la figura 17. Primero en la superficie mineral pulida se dejó caer una gota de solución sobre la superficie. Después mediante una cámara de alta resolución, el equipo tomó una fotografía de la gota formada en la superficie y posteriormente con puntos de referencia en la fotografía se midió el ángulo de contacto mediante el software DROPimage CA.



**Figura 17.** Goniómetro utilizado para medir los ángulos de contacto de PbS y CuFeS<sub>2</sub>. 1) Cámara fotográfica, 2) Soporte metálico para colocar la muestra mineral. La imagen en blanco y negro de la derecha es un ejemplo de la fotografía que toma la cámara.

La muestra mineral montada se pulió con papel de lija Fandeli™ con tamaños de grano en el intervalo de 200 a 1200. Las muestras pulidas limpias de residuos se sumergieron en soluciones sin y con depresor o colector para todos los sistemas de estudio durante 30 min, posteriormente se retiraron y el exceso de solución fue retirado cuidadosamente con papel absorbente. Por último, se depositó una gota de agua desionizada sobre la superficie mineral utilizando una micro jeringa. Las mediciones del ángulo se hicieron por triplicado durante 10 s para obtener una lectura estable y en este trabajo se reporta el promedio.

## 2.7 Pruebas de potencial zeta

Las mediciones de potencial zeta se realizaron utilizando un equipo Anton Paar Litesizer DLS 700, que emplea el principio de movilidad electroforética para determinar el potencial zeta de partículas en suspensión. Los sólidos minerales evaluados, con un tamaño de partícula promedio de 45 micrómetros, se mantuvieron en suspensión bajo agitación constante para garantizar una

distribución homogénea durante el análisis. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y con un pH constante de 9, establecido para todos los sistemas analizados. Se tomaron alícuotas de las suspensiones, las cuales fueron transferidas a celdas tipo omega, especialmente diseñadas para este tipo de análisis. Las mediciones se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad y precisión de los datos. Los resultados fueron procesados y analizados utilizando el software Kalliope®.

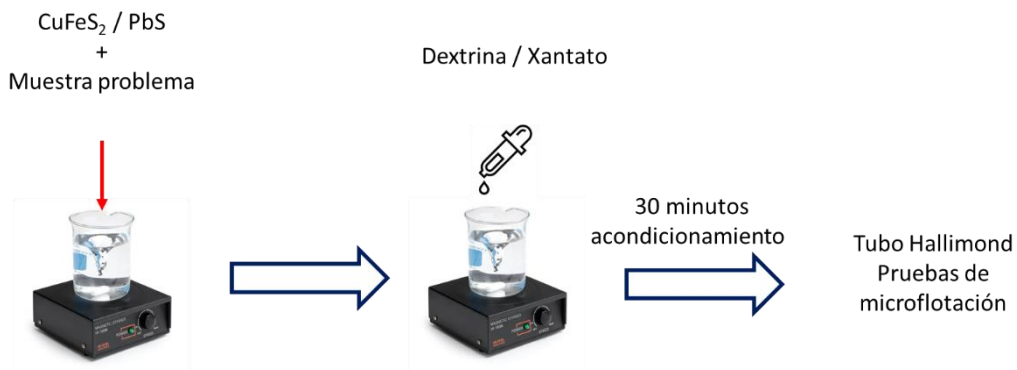
## **2.8 Pruebas de microflotación**

El objetivo de las pruebas de microflotación fue evaluar el efecto de las sales en la adsorción de xantato y la dextrina en  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  de manera individual, así como su comportamiento combinado en una mezcla con una relación másica 1:1 de estos minerales. Inicialmente, se llevaron a cabo pruebas separadas para analizar cómo las soluciones afectan el rendimiento del xantato en la flotación de cada mineral y, de manera similar, su influencia en la adsorción de dextrina. Posteriormente, se realizaron experimentos en la mezcla 1:1, con el fin de comparar cómo responden estos minerales a condiciones similares, evaluando el desempeño del sistema bajo tres condiciones específicas: únicamente con xantato, únicamente con dextrina y finalmente con ambos reactivos de forma combinada. Estas pruebas permitieron obtener información sobre las interacciones y selectividad de los reactivos en la separación de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ .

Todas las pruebas de microflotación se llevaron a cabo a un pH fijo de 9, ya que, según diversos autores, a este pH se favorece la flotación de la calcopirita, mientras que la galena tiende a deprimirse en presencia de un depresor orgánico [Liu y col., 2020; Qin y col., 2013; Liu y Zhang, 2000; López-Valdivieso y col., 2007].



En la figura 18 se muestra un esquema de los tiempos de acondicionamiento previos a las pruebas de flotación. Los tiempos de acondicionamiento del depresor y colector están basados en sus capacidades de adsorción respectivas.

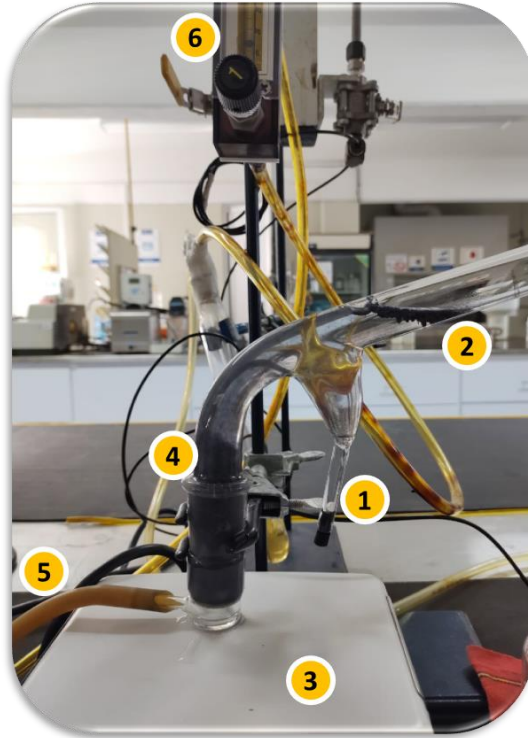


*Figura 18. Esquema del acondicionamiento previo a las pruebas de flotación*

Primero, se acondicionó 1 gramo de mineral en un volumen de 100 mL de las soluciones descritas en la tabla 5. A esta solución se le añadieron 40 ppm de depresor o colector, según el caso, bajo agitación constante a 200 rpm. La solución resultante se denominó pulpa.

Posteriormente, la pulpa fue transferida a un tubo de Hallimond, como se muestra en la figura 19. Para llevar a cabo la flotación del mineral, se inyectó un flujo de 30 mL/min de nitrógeno gaseoso grado industrial. Cada prueba de flotación tuvo una duración de 1 minuto.

Finalmente, los productos de flotación y las partículas minerales remanentes (no flotadas) se secaron y pesaron para calcular la recuperación.



*Figura 19. Tubo Hallimond: 1. Tubo colector de partículas flotadas 2. Partículas adheridas a burbujas de aire 3. Parrilla de agitación 4. Mineral agitado 5. Entrada de aire 6. Regulador de aire.*

## **2.8 Caracterización de las superficies minerales mediante MEB y FTIR**

### **2.8.1 Microscopia electrónica de barrido**

Un análisis de las muestras minerales mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se hizo con un equipo marca JEOL modelo JSM-6610 LV, con la finalidad de identificar cambios en la morfología de los minerales, antes y después de interactuar con las sales. Estos posibles cambios pueden estar asociados a la formación de azufre elemental o especies oxidadas en la superficie de calcopirita y galena, así como precipitados de calcio sobre las superficies minerales.

El procedimiento para el análisis de cada muestra consistió en montar las partículas de las pruebas de microflotación en un pin de aluminio al que se le colocó una cinta

adhesiva de carbono. Las partículas montadas en el pin fueron recubiertas con una capa de oro, para brindar características conductoras a la muestra y que no interfieran con la señal de carbono proveniente del colector o depresor orgánico.

El pin fue fijado en un portamuestras y posteriormente se introdujo en el compartimiento del MEB. La superficie fue observada mediante la técnica de electrones retrodispersados (BSE de sus siglas en inglés), para revelar los detalles superficiales. Con el detector de electrones acoplado al microscopio, mediante un análisis de espectroscopia de energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés), se realizaron análisis semi-cuantitativos puntuales de composición de las muestras.

### **2.8.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Las pruebas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet iS10 Thermo Scientific® y el análisis de los datos se hizo en el software OMNIC® 8.

La espectroscopía FTIR-ATR es una técnica vibracional fundamentada en la absorción de radiación infrarroja por las moléculas, lo cual provoca cambios en sus vibraciones y rotaciones. Esta técnica opera en el intervalo de longitud de onda de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La técnica permite analizar muestras cuantitativa y cualitativamente, sólidas, líquidas o gaseosas, a través de un análisis de picos de absorción a una longitud de onda determinada [Larkin 2017].

Para el montaje de las muestras minerales y los reactivos de flotación, estas se colocaron en un portamuestra y se expusieron a una luz láser. Las muestras fueron analizadas previa y posteriormente a las pruebas de micro flotación

El acondicionamiento de las muestras minerales fue el siguiente: se colocó 1 g de mineral puro con un tamaño de partícula entre 44 a 74 micrómetros, el cual fue introducido a un vaso con 100 mL de agua desionizada con la concentración

correspondiente de xantato o dextrina. La pulpa se agitó magnéticamente durante 30 minutos a temperatura ambiente, después el sólido fue filtrado y secado en un horno a 30°C durante 1 hora

Las mediciones permitieron analizar los picos de estiramiento, vibraciones y flexiones que muestran los reactivos de flotación, los cuales se encuentran identificados en la literatura [Solinska y col., 2023; Nakamoto 2009; Chandra y col., 2012]

### **2.8.3 Difracción de rayos X**

Un análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Bruker® D8 Advance DaVinci y el análisis de los datos se realizó mediante el software Diffrac-Eva® V4.3. La difracción de rayos X es una técnica que proporciona información de las fases cristalinas presentes en un material y a través de una base de datos se identifica la estructura del material.

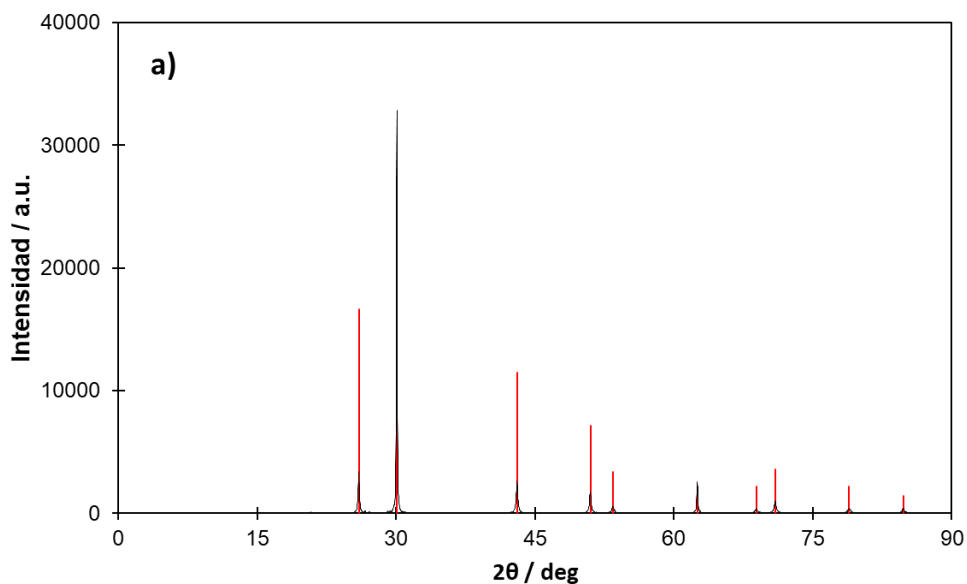
Las muestras minerales se colocaron en un portamuestras a un tamaño de partícula menor a 150 µm. Este tamaño se obtuvo moliendo la muestra en un mortero de ágata y tamizando la fracción de mineral en la malla 100 que tamiza al tamaño de partícula 150 µm. Las condiciones de difracción fueron un step size de 4–90° con un tiempo de análisis de 2 min

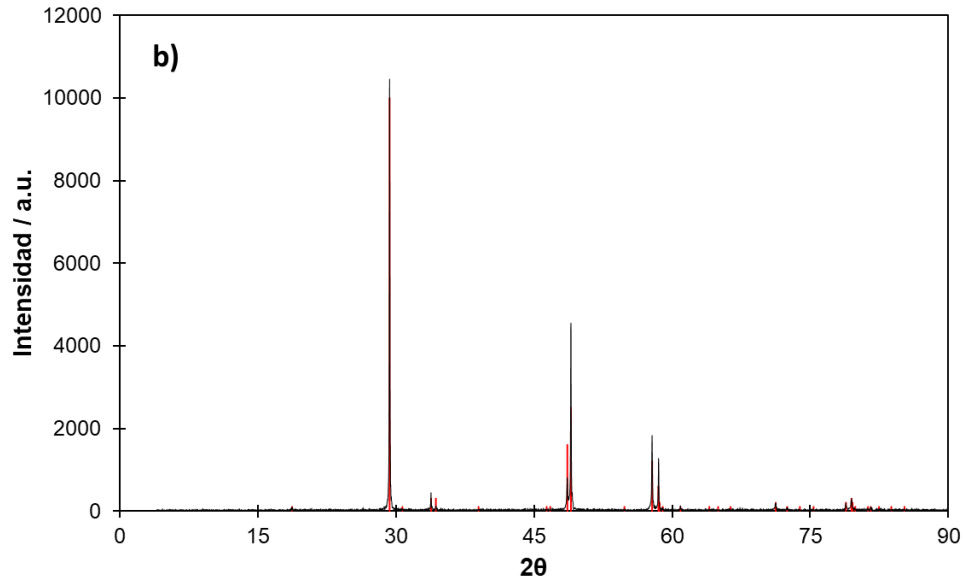
### 3. Estudio electroquímico del efecto de iones típicos de agua de proceso, sobre las características superficiales de PbS y CuFeS<sub>2</sub>

#### 3.1 Caracterización mineralógica de los electrodos minerales

En la figura 20 se muestran los resultados de análisis de difracción de rayos X (DRX) para los minerales de PbS y CuFeS<sub>2</sub>, respectivamente. En ambos casos se aplicó el método semicuantitativo de Rietveld, en donde se encontró que las muestras minerales en su fase cristalina son 100% PbS y 100% CuFeS<sub>2</sub> respectivamente.

Dado que esta técnica tiene un límite de detección limitado a especies que se encuentran por encima del 5% (expresado en relación al total de la masa) de contenido en la muestra, este resultado se complementó con un análisis químico, encontrándose que la muestra de PbS estaba compuesta por 98% galena, 1% esfalerita, el restante eran silicatos insolubles y cuarzo. Mientras que la muestra de CuFeS<sub>2</sub> contenía 98% de calcopirita, 1.6% bismutinita, 0.2% esfalerita, y el restante silicatos insolubles.





*Figura 20. Patrones de difracción de rayos X. a) Muestra mineral de PbS con numero PDF de identificación JCPD 00-005-0592, b) muestra mineral de CuFeS<sub>2</sub> con numero PDF de identificación JCPD 00-037-0471. Las líneas negras representan los datos experimentales mientras que las líneas rojas son los PDF de identificación.*

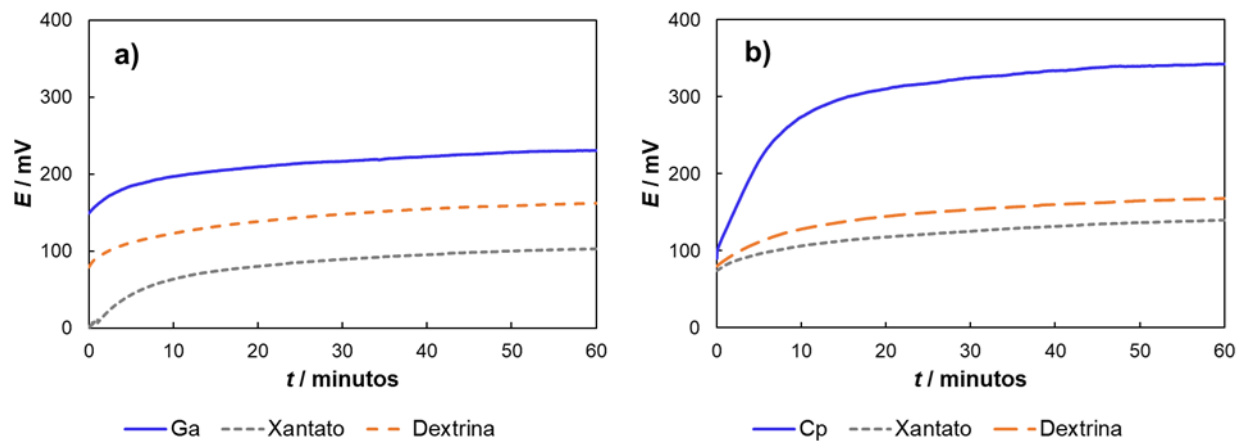
Después de confirmar la pureza de ambos sulfuros minerales se utilizaron estos para la construcción de electrodos para mediciones electroquímicas.

### 3.2 Mediciones de potencial a circuito abierto

Cuando los minerales sulfuros se encuentran en la pulpa de flotación, se genera un potencial eléctrico en la interfase mineral-solución. Este potencial puede ser monitoreado mediante medidas de potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) utilizando un electrodo de mineral.

De entre los cambios que ocurren en la superficie mineral y que modifican el OCP se encuentra la adsorción de xantato e iones orgánicos la cual se ha demostrado que produce distintas reacciones electroquímicas [Hu y col., 2020; Ndamase y col., 2022].

La figura 21 muestra los OCP que se obtuvieron para el electrodo de PbS y de CuFeS<sub>2</sub> después de un tiempo de inmersión de una hora en el sistema de referencia, así como los sistemas conteniendo 40 ppm de xantato y 40 ppm de dextrina, respectivamente. Como se observa tanto la adición de xantato como de dextrina hacen menos positivo el OCP en ambos minerales, observándose el OCP menos positivo en el caso de xantato.



**Figura 21.** Mediciones de OCP durante una hora en sistema de referencia (línea sólida azul), agregando dextrina (línea naranja punteada), agregando xantato (línea gris punteada) para el electrodo de a) PbS y b) CuFeS<sub>2</sub>.

Para xantato se ha reportado que el potencial de equilibrio se ajusta a la ecuación 13:

$$E_h = E^0 - \frac{RT}{nF} \log[X^-] \quad \text{Ec.13}$$

En donde

$E_h$ , es el potencial de equilibrio,

$E^0$ , es el potencial estándar de reducción para el xantato (-0.067 V)

R, constante de los gases 8.314 J / mol K

T, es la temperatura del sistema en Kelvin

n, es el número de electrones transferidos

F, es la constante de Faraday 96485 C / mol

y  $[X^-]$  es la concentración de iones xantato en mol / L.

Esta reportado que el potencial estándar de reducción para el xantato es de -0.067 V [Hu y col. 2020]. En este trabajo, la concentración empleada de xantato es de 40 ppm y esto equivale a una concentración de xantato en solución de  $[X^-] = 2.67 \times 10^{-4}$  M. Por lo que para este trabajo  $E_h$  es igual a 150 mV

De acuerdo con diversos autores, cuando el OCP de un sistema mineral-xantato se observa por debajo de  $E_h$ , se espera que las especies formadas en la superficie mineral sean predominantemente xantatos metálicos, MX. En cambio, si el OCP se encuentra por arriba de  $E_h$  se favorece la presencia de dixantogeno,  $X_2$  [Allison y col., 1972; Hu y col., 2020].

En el caso de la adición de dextrina, se observa que el OCP de ambos minerales también es menos positivo, aunque en menor medida que con el xantato.

Aunque no se han reportado valores específicos del potencial de equilibrio para la dextrina en la literatura, se ha documentado que el OCP del almidón y la glucosa en condiciones alcalinas es inferior a -100 mV [El-Rafie y col., 2014]. Este valor de potencial sugiere que la dextrina, al igual que el xantato, puede actuar como un agente reductor.

Si la dextrina actúa como un agente reductor, implica que su interacción con el mineral es de naturaleza química. En este caso la dextrina podría formar complejos con los iones metálicos de los minerales.



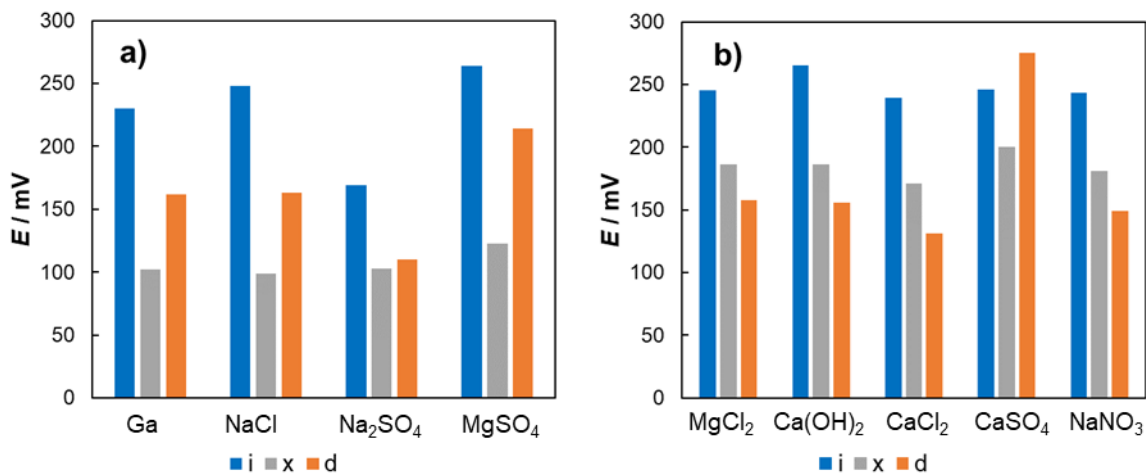
Por otra parte, si se considera que la interacción de la dextrina con los minerales es una fisisorción, por puentes de hidrógeno, por ejemplo, la adsorción de ésta podría formar una capa delgada sobre los minerales. Esta capa podría proteger la superficie de reacciones de oxidación, alterando el equilibrio electroquímico y provocando una disminución en el OCP.

### **3.2.1 Análisis de los cambios en OCP para PbS – reactivos de flotación por efecto de iones en solución**

En la figura 22 se muestran los potenciales de OCP del electrodo de PbS obtenidos con las distintas soluciones de la tabla 5. Las barras azules representan tanto el sistema de referencia y el efecto individual de las sales evaluadas, con las barras naranjas se representa el efecto de la adición de 40 ppm de dextrina mientras que las barras grises representan el efecto de la adición de 40 ppm de xantato.

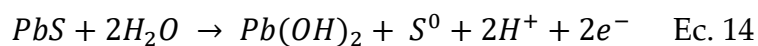
Cabe mencionar que después de 30 minutos de equilibrio los potenciales registrados para ambos minerales eran casi constantes, pero para fines de asegurar la estabilidad las mediciones se realizaron durante 1 hora.

Con la finalidad de resaltar los efectos de las sales sobre el OCP de PbS, estas se organizaron en dos grupos. El primer grupo incluyó los sistemas donde el xantato hizo menos positivo el OCP cercano a 100 mV (grupo 1, figura 22a). Mientras que el segundo grupo abarcó las sales que generaron un OCP más positivo superior a 150 mV (grupo 2, figura 22b). Para fines comparativos, el sistema de referencia (Ga) se incorporó al grupo 1.



**Figura 22.** Mediciones de OCP para el electrodo de PbS interactuando con soluciones que contienen: (i) los iones de las sales indicadas, (x) adición de xantato, (d) adición de dextrina,. Los resultados se dividen en dos grupos, a) Grupo 1, mayor efecto reductor de xantato, b) Grupo 2) menor efecto reductor de xantato.

De acuerdo con el OCP observado para Ga, el cual tiene un potencial de 230 mV para el pH evaluado de 9 la siguiente reacción de oxidación (Ec. 14) podría llevarse a cabo [Hu y col., 2020]:



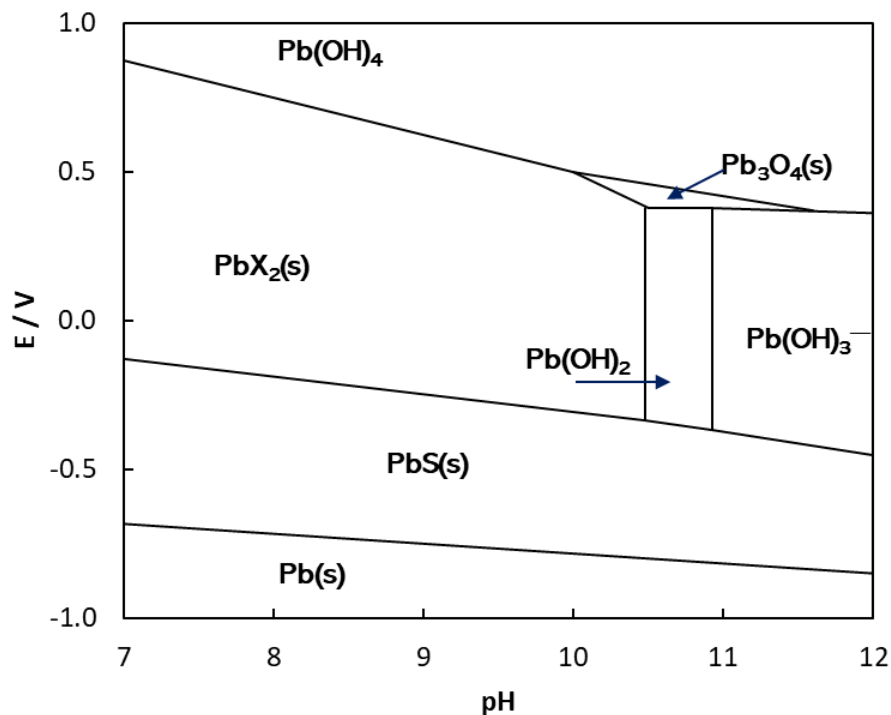
$$E_h = 0.226$$

En donde los productos de oxidación forman una película con características hidrofílicas e hidrofóbicas. La especie Pb(OH)<sub>2</sub> se considera hidrofílica [Elizondo-Álvarez y col., 2020; Hu y col., 2020; López-Valdivieso y col., 2017] mientras que el S<sup>0</sup> se considera hidrofóbico [Hu y col., 2020].

Como observación general, la tendencia de los valores de OCP con sólo la presencia de los iones (barras azules) indica que las sales consideradas no generan cambios significativos, con excepción de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , el cual presentó el valor más bajo de OCP. Esto podría asociarse a la formación de  $\text{PbSO}_4$  sobre la superficie de la galena, un proceso que ocurre tanto por oxidación del mineral como por reacción química en presencia de altas concentraciones de iones sulfato en solución y la disponibilidad de iones  $\text{Pb}^{2+}$  en la superficie [Shahverdi y col., 2018].

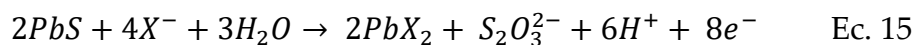
En el grupo 1, figura 22a, los OCP alcanzados con el xantato (barras grises) disminuyeron a la mitad con respecto al valor de Ga a valores cercanos a 100 mV. De acuerdo con el potencial registrado (valores menores al  $E_h$  calculado), este efecto se atribuye a la adsorción de xantato en forma de una monocapa de  $\text{PbX}_2$  sobre  $\text{PbS}$ , la cual incide en la disminución del OCP [Hu y col., 2020; Allison y col., 1972].

Estudios anteriores [Shahverdi y col., 2018] han reportado una dependencia de la adsorción de xantato con respecto a la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ , sin embargo, el valor de OCP alcanzado con xantato, no parece ser afectado por esta sal, esto puede ser debido a la inestabilidad del  $\text{PbSO}_4$  a pH mayores que 8.2 y a que la especie de  $\text{PbX}_2$  predomina en esta región (figura 23).



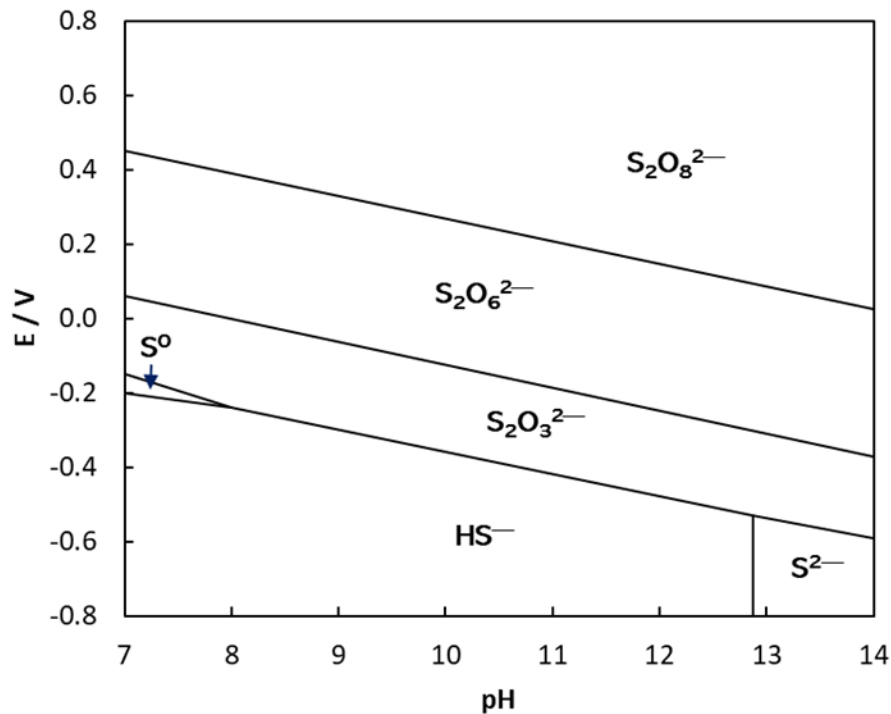
**Figura 23.** Diagrama Eh-pH para el sistema Pb- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-X-H<sub>2</sub>O, para una [Pb] = 1×10<sup>-5</sup> M, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1000 ppm, [X<sup>-</sup>] = 1×10<sup>-4</sup> a 25 °C. Modificado de Shahverdi y col. 2018

De acuerdo con Hu y col. [2020], los colectores xantato actúan como agentes reductores que se adsorben en PbS y otros sulfuros, produciendo superficies hidrofóbicas de acuerdo con lo descrito por la ecuación 15:



En donde el potencial reductor de la especie soluble S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> explicaría la disminución del OCP que se observó para el grupo 1, dando validez a la formación de PbX<sub>2</sub>. La especie soluble S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, así como otras especies de azufre se muestran en la figura 24,

esto sin considerar que la especie  $\text{SO}_4^{2-}$  suele ser más estable y predomina en la región que ocupan los iones  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ .



**Figura 24.** Diagrama Eh-pH para el sistema S-Pb-H<sub>2</sub>O, elaboración propia. Para una  $[\text{Pb}] = 1 \times 10^{-5}$  M,  $[\text{S}] = 1 \times 10^{-3}$  M. No se considera la especie  $\text{SO}_4^{2-}$  que ocuparía el lugar de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  a 25 °C.

Como el OCP registrado para las sales NaCl y  $\text{MgSO}_4$  es equivalente al del sistema de referencia Ga, se puede concluir que estas sales no alterarían la formación del xantato de plomo ( $\text{PbX}_2$ ) que promueve la estabilidad de tiosulfato, de acuerdo con la ecuación 15.

Por otra parte, en el grupo 2, figura 22b, se identifican las sales que presentan un OCP mayor a 150 mV en presencia de xantato, las cuales son todas las especies de calcio,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ . La presencia de estas sales hace más positivo el OCP con

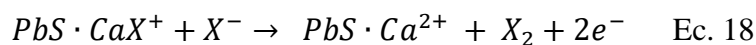
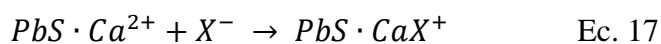
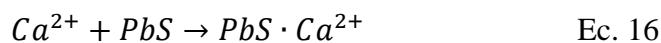
respecto al sistema Ga-xantato, por lo que se puede inferir que la reacción de la ecuación 15 se vería alterada. En este grupo por el OCP alcanzado se infiere, con respecto al  $E_h$  del xantato, que la especie de xantato adsorbida es dixantógeno ( $X_2$ ).

Existen reportes de que iones metálicos catalizan la oxidación del ion xantato a dixantógeno [Suvela y col. 2022, Eliseev 2012]. En este sentido, la formación de dixantógeno parece estar asociada a los cationes metálicos divalentes (Ca, Mg).

Se propone que los iones calcio y el  $MgCl_2$  actúan como catalizadores una vez que se adsorben en PbS. El efecto catalizador de iones calcio se ha demostrado para la formación de productos en reacciones de química orgánica [Zul y col. 2021, Harder 2010]. Su papel como catalizador suele depender de su capacidad para formar complejos con reactivos [Tiekink y Haiduc, 2005] o modificar la cinética de la reacción [Harder 2010].

En el caso específico de los iones calcio y magnesio y su interacción con iones xantato se ha reportado que forman complejos de coordinación de gran tamaño [Tiekink y Haiduc, 2005; Bezougli y col., 1998].

En este contexto, los iones calcio actúan como catalizadores ácidos de Lewis. Estas sales pueden facilitar reacciones químicas al aceptar electrones de los iones xantato durante el proceso. Los iones xantato se adsorberían parcialmente con el calcio para favorecer sitios de oxidación de este y que posteriormente forme a los dímeros de dixantógeno. Según las siguientes reacciones (Ec. 16 a Ec. 18):



Un efecto similar se tendría para el Mg, pero sólo en presencia de iones cloruros, los cuales a diferencia de los iones sulfato son de menor tamaño y presentan una menor energía de hidratación [Lejarazu-Larrañaga y col. 2020]. Un ion con menor energía de hidratación se adsorbería mejor en la superficie de PbS porque su interacción no es tan fuerte con el agua. Los iones sulfato parecen tener un efecto neutralizador sobre el magnesio, pero no sobre el calcio, el cual presenta un radio iónico mayor y por lo tanto es más reactivo que el magnesio, 1.06 Å para Ca<sup>2+</sup> vs. 0.72 Å para Mg<sup>2+</sup>, [Grabarek 2011].

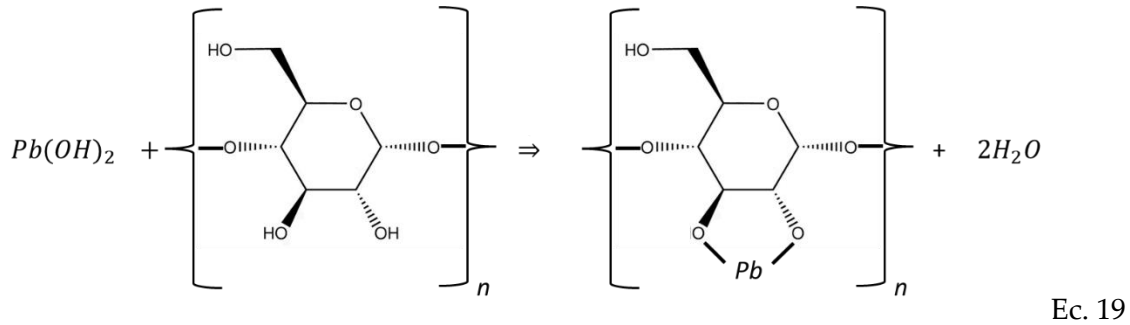
*Tabla 6. Datos de energía de hidratación para iones cloruro y sulfato, tomados de Lejarazu-Larrañaga y col. 2020*

Ion	Radio iónico (Å)	Energía de hidratación (kJ mol <sup>-1</sup> )
Cl <sup>-</sup>	1.81	-381
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.9	-1059

Finalmente, el efecto del NaNO<sub>3</sub>, parece contradecir lo asociado al efecto catalítico para iones divalentes, al alcanzar un OCP de la misma magnitud, sin embargo, esto podría estar asociado a las propiedades de este como agente oxidante [Young, 2002] que competirían con el potencial reductor de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Respecto a la dextrina, en la literatura se ha sugerido que la adsorción de polisacáridos como la dextrina, ocurre por fisisorción en la superficie mineral [Liu y col., 2020; Qin y col., 2013], pero algunos autores han sugerido la formación de un compuesto organometálico [Huerta-Cerdán y col., 2003] y complejos

hidroximetálicos [Laskowski y col., 2007; Raju y col., 1998], en este sentido los hidroxidos de plomo pueden reaccionar con la dextrina según la reacción (Ec. 19):



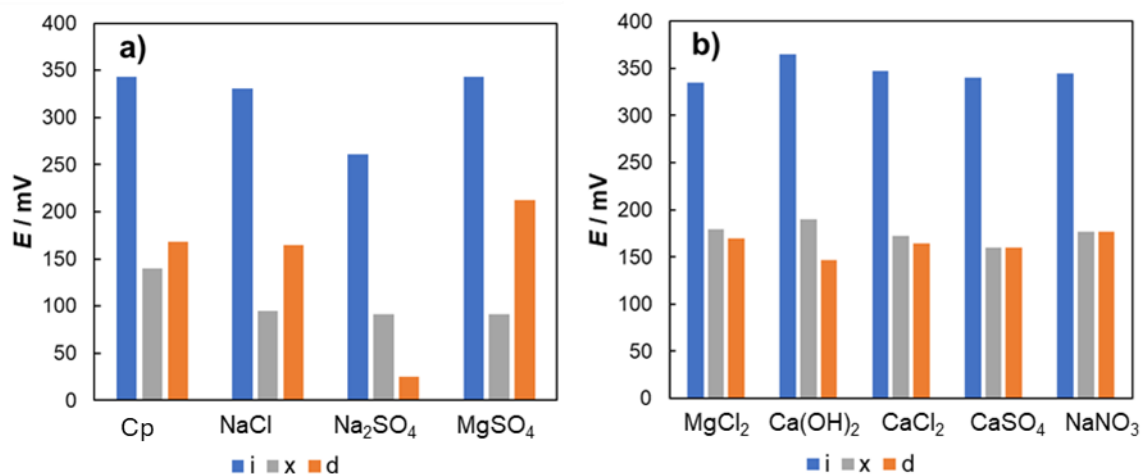
Considerando el efecto de los iones adicionados en la interacción de galena con dextrina a través de las variaciones en el OCP, los resultados indican que los sistemas que mayor diferencia presentan con respecto al sistema sin adición de sales (Ga-dex) son aquellos que tienen el anión  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esto sugiere que existe un efecto de los sulfatos en la interacción entre la dextrina y galena.

Por sus propiedades de óxido-reducción, el ion sulfato no presentaría un efecto importante sobre el OCP directamente, sin embargo, por su afinidad con el plomo, limitaría una interacción de la dextrina con las especies superficiales de plomo ( $\text{PbOH}^+$  y  $\text{Pb(OH)}_2$ ), las cuales durante su formación producen especies reducidas de azufre ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ) que determinan los OCP de la mayoría de los sistemas que no son sulfatos.

### 3.2.2 Análisis en los cambios en OCP para $\text{CuFeS}_2$ – reactivos de flotación por efecto de iones en solución

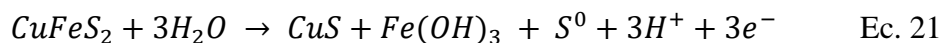


En la figura 25 se muestran los potenciales de OCP obtenidos para CuFeS<sub>2</sub> con las distintas soluciones descritas en la tabla 5. Tal como se observó para PbS, los efectos que se producen con la adición de xantato en los sistemas de calcopirita, permite categorizarlos en dos grupos. En el grupo 1 (figura 25a) se observa un efecto reductor más pronunciado en los sistemas con xantato en contraste con el grupo 2 (figura 25b).

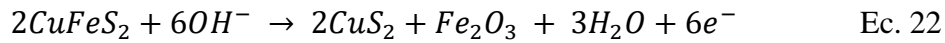


**Figura 25.** Mediciones de OCP para el electrodo de CuFeS<sub>2</sub> interactuando con soluciones que contienen: (i) solo los iones de las sales indicadas, (x) adición de xantato, (d) adición de dextrina,. Los resultados se dividen en dos grupos: a) Grupo 1 mayor efecto de xantato, b) Grupo 2 mayor efecto de dextrina.

De acuerdo con el OCP observado para CuFeS<sub>2</sub> a un pH de 9 en el sistema de referencia Cp, las siguientes reacciones podrían llevarse a cabo acorde a la ecuación 21 [Pang y Chander, 1990] y/o acorde a la ecuación 22 [Yin y col., 2002]:



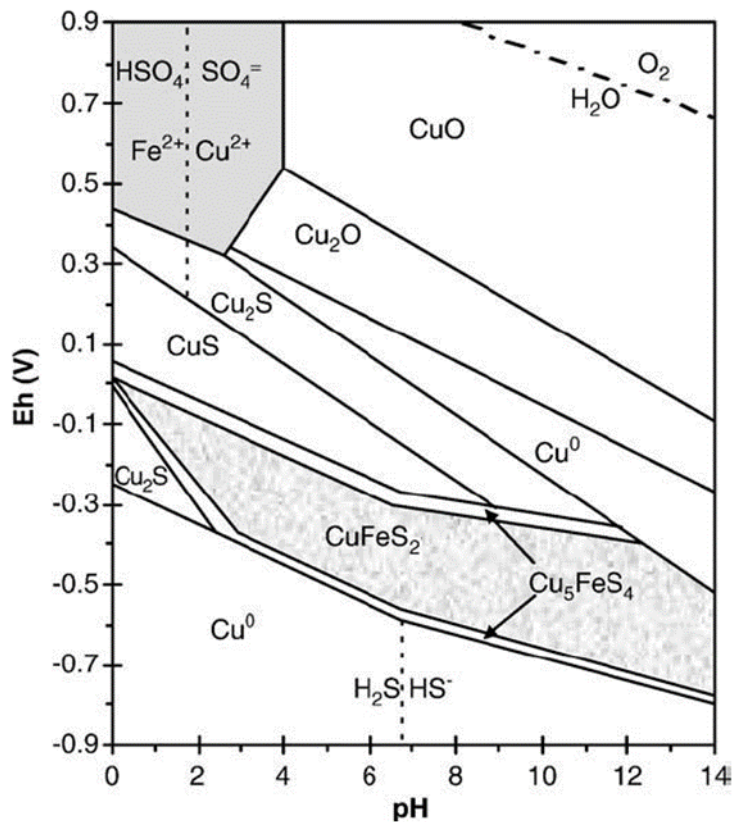
$$E_h = 0.26 \text{ V}$$



$$E_h = 0.14 \text{ V}$$

En donde los hidróxidos y óxidos de hierro son conocidos por tener una naturaleza hidrofílica, mientras que los sulfuros de cobre son de naturaleza hidrofóbica.

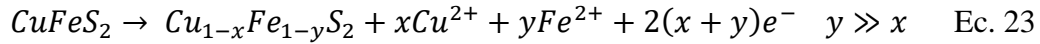
La formación de sulfuros de cobre como producto de la reacción de  $\text{CuFeS}_2$  a pH 9, es debatible ya que según el diagrama de Pourbaix para Cu-Fe-S (figura 26) [Córdoba y col. 2008], la formación de óxidos de cobre debe ser predominante.



**Figura 26.** Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O, para una  $[\text{Cu}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  a 25 °C. Tomado de Córdoba y col. 2008.

Estudios anteriores han sugerido [Yin y col., 2000, Vaughan y col. 1997] que a condiciones cercanas a OCP en medio alcalino para  $\text{CuFeS}_2$  se tiene una disolución preferencial de hierro mientras que el cobre y el azufre permanecen en la superficie

formando disulfuro de cobre, por lo que para este estudio se propone la siguiente reacción:

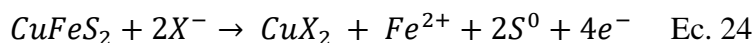


En la reacción anterior se tiene la formación de un polisulfuro no estequiométrico de cobre y la especie de  $\text{Fe}^{2+}$  [Ghahremaninezhad y col. 2010; Hackl y col. 1995] que explicarían las condiciones ligeramente reductoras en  $\text{CuFeS}_2$  que se observan para los sistemas del grupo 1.

Para el xantato en el grupo 1, (barras grises, figura 24a) se observa que el potencial del sistema Cp-xantato ha disminuido por debajo de los 150 mV, y que, en presencia de sales como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$  este disminuye a un valor de 100 mV.

Esto implica que el OCP de  $\text{CuFeS}_2$  es menos positivo en presencia de xantatos y sales de sodio. Bajo estas condiciones la disolución de  $\text{CuFeS}_2$  favorece la formación de especies solubles de azufre como  $\text{HS}^-$  a un pH de 9. Esto evita la formación de azufre elemental, además, los xantatos reaccionan preferencialmente con las especies superficiales de cobre, lo que limita el incremento en el potencial asociado a la formación de dixantogeno.

Por lo tanto, debido al potencial alcanzado (91–140 mV) el xantato metálico,  $\text{CuX}$  sería la especie formada preferencialmente en presencia de sales identificadas como grupo 1. Liu y col. [2000] proponen que para el OCP alcanzado se tendría la siguiente reacción (Ec. 24), la cual ocurre directamente sobre  $\text{CuFeS}_2$ .



En donde el ion  $\text{Fe}^{2+}$  contribuiría con la condición reductora, similar a las especies reducidas de azufre en el caso de la galena.

Con respecto a los sistemas del grupo 2 (figura 24b) al alcanzar potenciales más positivos a 150 mV la especie adsorbida sobre  $\text{CuFeS}_2$  se presentaría como  $\text{X}_2$ , aunque diversos autores han reportado la formación tanto de dixantogeno como de los xantatos metálicos de cobre en la interacción  $\text{CuFeS}_2$ -xantato [Roos, 1990; Andreev y Barzev, 2003; Guo y Yen, 2005, Chandra y col. 2012].

Las especies de calcio,  $\text{MgCl}_2$  también tendrían un efecto catalizador similar al observado en  $\text{PbS}$  en donde se favorecería la formación de dixantogeno.

En el caso de la dextrina no se observan cambios con una tendencia fija entre ambos grupos, con excepción de sales que contienen  $\text{SO}_4^{2-}$ , es decir  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ , el resto de los sistemas presentan un OCP de alrededor de 150 mV.

Es notorio el efecto del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en el OCP menos positivo que se genera en presencia de dextrina, tanto para  $\text{PbS}$  como para  $\text{CuFeS}_2$ . Este efecto sugiere que las especies reducidas de azufre se estabilizan debido a la falta de especies metálicas con las que interactuar, ya que dichas especies ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ) tienden a estar estabilizadas por la dextrina en la superficie del mineral. El hecho de que los potenciales sean menos reductores en el sistema de  $\text{PbS}$  se debe a que existe una competencia entre el ion sodio y el plomo. Los iones  $\text{Na}^+$  del sulfato de sodio pueden estabilizar parcialmente las especies reducidas de azufre, pero los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  darían lugar a la formación de sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ) lo cual limita la permanencia de dichas especies en solución al precipitarse ( $k_{ps} \text{PbSO}_4 1.62 \times 10^{-8}$ ), resultando en un OCP menos reductor. En contraste, para  $\text{CuFeS}_2$ , que no forma sulfatos insolubles con el  $\text{Cu}$  o  $\text{Fe}$ , las

especies reducidas de azufre tienden a mantenerse más estables, lo que contribuye a un OCP aún más bajo.

### 3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

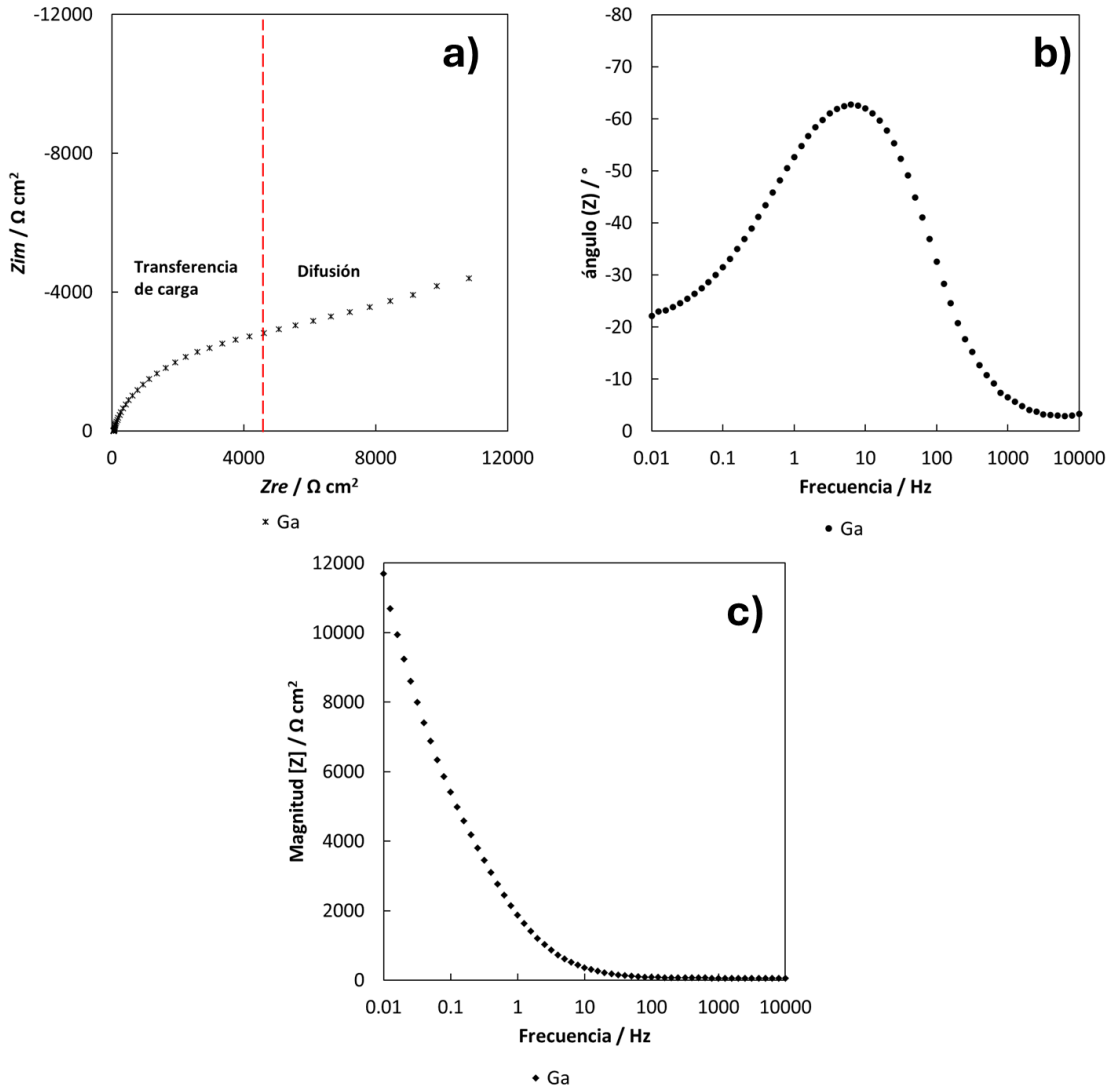
#### 3.3.1 Galena

De acuerdo con los resultados de OCP, se observó que los potenciales se modifican por distintos procesos que ocurren en la interfase, derivado del efecto que generan las distintas sales evaluadas. Por lo que, para tener mayor conocimiento de la interfase formada en PbS en el sistema de referencia, esta fue evaluada mediante pruebas de EIS, figura 27.

De la figura de Nyquist, figura 27a, en las altas frecuencias (parte izquierda) se observa un primer bucle capacitivo, el cual se asocia a procesos de transferencia de carga [Pauporte y Schuhmann, 1996]. Posteriormente, en las bajas frecuencias, se observa una línea con pendiente positiva que puede estar asociada a procesos de difusión finita en el electrodo, probablemente originada por las especies que se adsorben y afectan la transferencia de masa [Ndzebet y col., 1994]."

De la figura de bode fase, 27b, se observa que la primera constante de tiempo característica,  $\tau_1$ , alcanza su límite alrededor de los 10 Hz. Esta observación se puede corroborar con la figura 27c, ya que, a partir de esta frecuencia los valores de impedancia comienzan a aumentar exponencialmente. A partir de una frecuencia de 10 Hz hacia 0.01 Hz se puede identificar una segunda constante de tiempo,  $\tau_2$ .

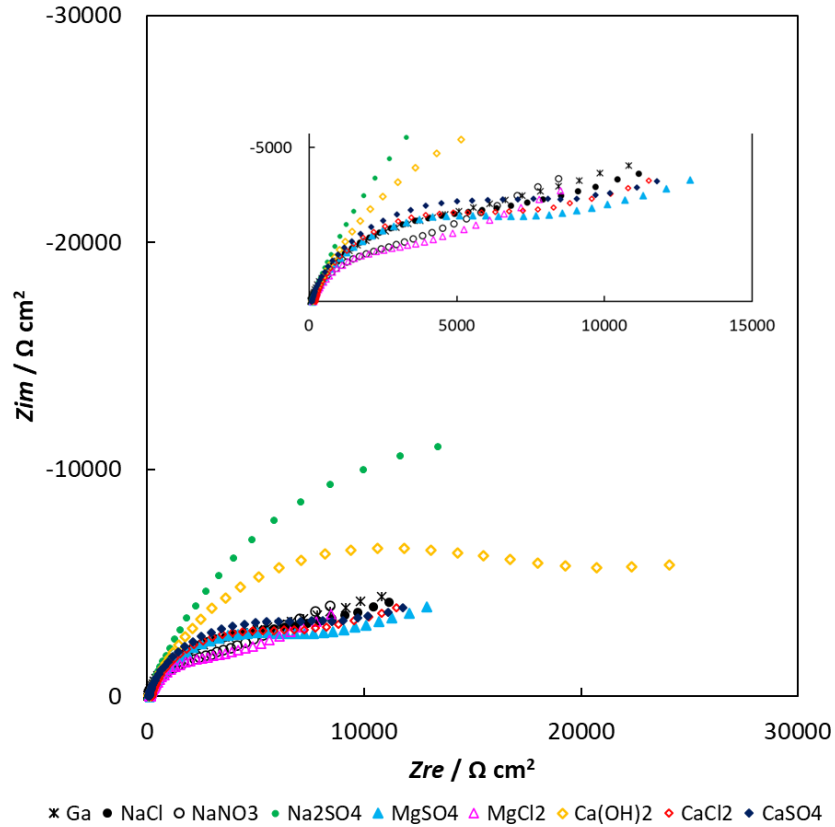
La presencia de dos constantes de tiempo ( $\tau$ ) indica cambios electroquímicos o de transporte que ocurren en la interfase:  $\tau_1$  se caracteriza por procesos de transferencia de carga mientras que en  $\tau_2$  se observa el cambio a procesos en donde predomina la difusión, los cuales ocurren más lentamente debido al incremento en la magnitud de impedancia.



**Figura 27.** Resultados de EIS para PbS en el sistema de referencia: a) diagrama de Nyquist, la línea roja separa los efectos predominantes, b) diagrama de bode-fase, c) diagrama de bode-módulo.

Una vez definido el comportamiento de EIS de PbS en el sistema de referencia, se procedió a evaluar el efecto de los sistemas considerados (tabla 5), observándose que la forma de los espectros obtenidos (figura 28) fue bastante similar a los diagramas de Nyquist de la figura 27a.

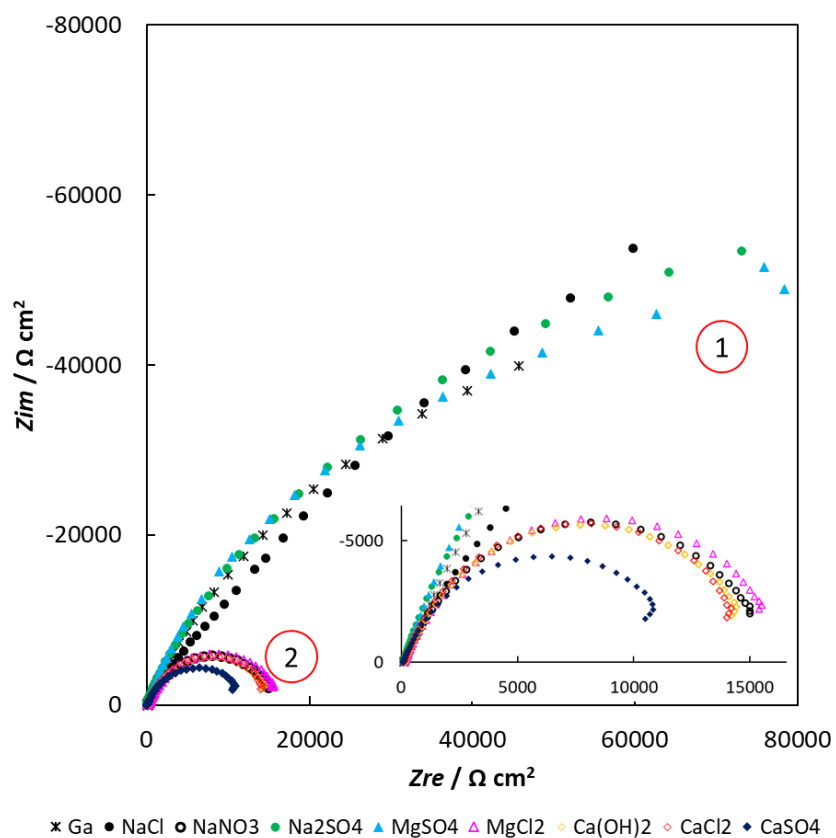
De entre los sistemas destacan las mayores impedancias registradas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , lo cual coincide con la relevancia de estas especies en otros estudios, y justifica por qué se han estudiado más que otras sales.



**Figura 28.** Diagrama de Nyquist para el electrodo de PbS inmerso en las soluciones descritas en la tabla 5. Se muestra una magnificación para distinguir los sistemas.

Así, generalmente se atribuyen efectos negativos en la flotación a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , debido a su adsorción sobre la superficie de PbS [Bulut y Yenial, 2016; Liu y Zhang, 2000; Jeldres y col., 2016; Ikumapayi y col., 2012; Manono y col., 2016]. Estos efectos negativos podrían estar relacionados con el incremento de la impedancia global. Por una parte, el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mantiene una condición reductora en donde se promueve la formación de  $\text{PbSO}_4$  y esta especie incrementaría la impedancia global. En cuanto al calcio esto es debido a procesos de adsorción, en donde esta sal precipitaría.

En la figura 29 se observa que hay dos tipos de espectros en presencia de xantato, en soluciones con y sin adición de sales, los cuales coinciden con los grupos descritos previamente por el OCP de la figura 22. En el grupo 1 se encuentran el sistema de referencia Ga-xantato y los sistemas en donde se incrementan la impedancia:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{NaCl}$ , mientras que en el grupo 2, los sistemas que presentan menor impedancia global,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{NaNO}_3$ .



**Figura 29.** Diagrama de Nyquist para el electrodo de PbS inmerso en las soluciones descritas en la tabla 5, en presencia de 40 ppm de xantato. Se muestra una magnificación para distinguir los sistemas que corresponden al grupo 2.



Las diferentes formas de los espectros se atribuyen a la formación de dos especies de xantato en la superficie de PbS. En el caso del grupo 1, las condiciones reductoras y de adsorción del xantato generan mayor resistencia al proceso de oxidación de PbS, dado el OCP observado la especie de xantato adsorbida en PbS es el xantato metálico  $PbX_2$ , el cual aumenta la impedancia a mayor adsorción.

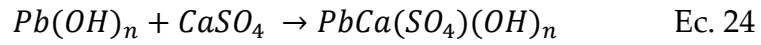
En el grupo 2, los sistemas presentan una menor impedancia global, lo que implica que las resistencias asociadas a la transferencia de carga deben ser menores. Este fenómeno se atribuye a un efecto catalítico inducido por iones divalentes como el calcio y el  $MgCl_2$ , así como por el sistema  $NaNO_3$  que favorecen una mayor oxidación del xantato. Los xantatos oxidados se dimerizan; por lo tanto, en este grupo se asume que la especie de xantato adsorbida es dixantógeno  $X_2$ .

En la figura 30 se muestra el efecto de adición de dextrina, que resulta en el incremento de la impedancia global de todos los sistemas. Este efecto ya ha sido observado con carboximetilcelulosa, un polisacárido similar a la dextrina [Xuemin, 2020]; sin embargo, no hay reportes de las implicaciones que se derivan de este comportamiento.

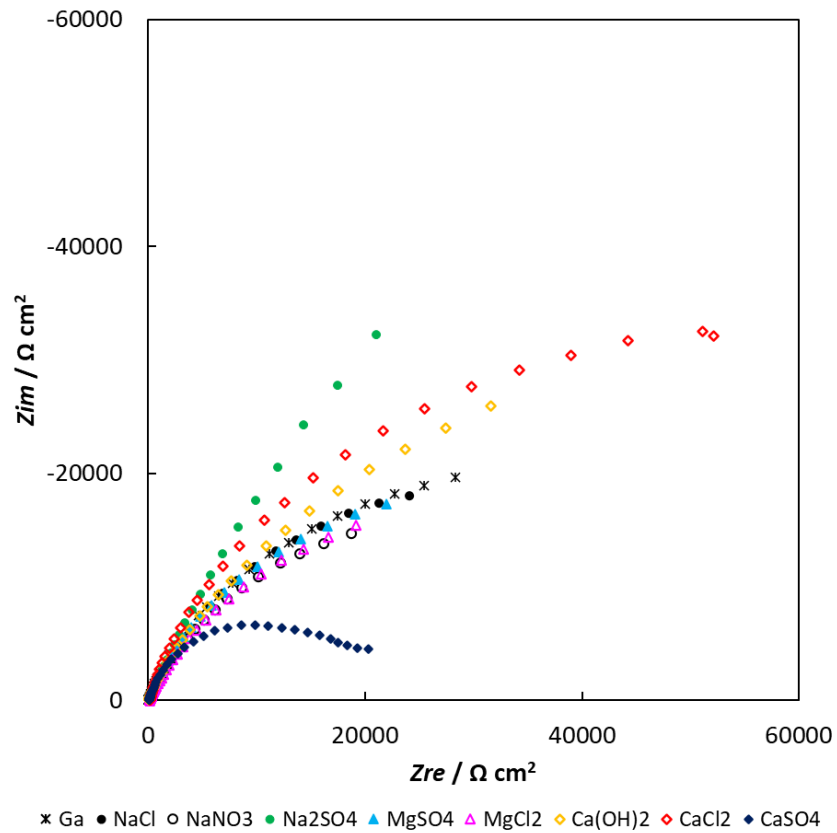
El incremento de las impedancias globales está relacionado con la disminución de los valores de OCP de la figura 22, y a esto a la vez con la estabilidad de especies reducidas de azufre que no interaccionan con el plomo que está estabilizados por la dextrina adsorbida, lo cual no sucede para el sistema de  $CaSO_4$ .

De hecho, de los espectros de la figura 29, el espectro de  $CaSO_4$  presenta menor impedancia, y en términos de magnitud se acerca a los resultados de la figura 26, por lo que se puede inferir que esta sal compite o limita la adsorción de dextrina. Esta competencia podría estar asociada a una interacción entre los sulfatos de calcio

y el  $PbOH^+$  solubilizado [Fu y col. 2019], lo que limita la adsorción de dextrina y por consiguiente se presenta una mayor reactividad de la galena, Ec. 24.



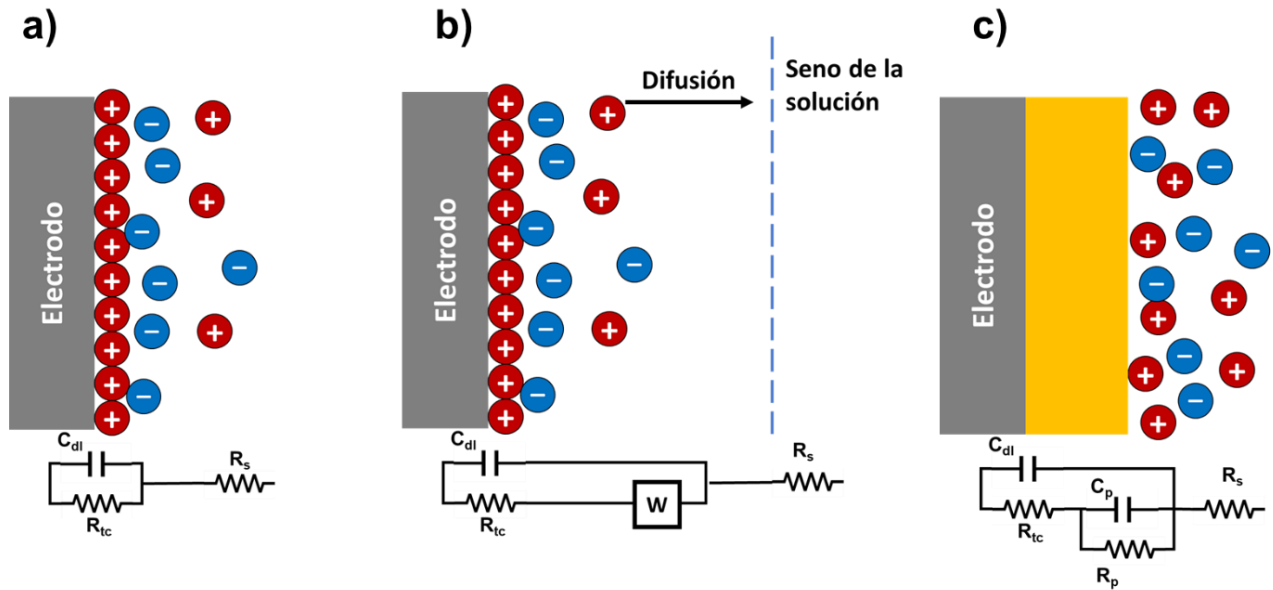
También cabe resaltar que los espectros de mayor impedancia; es decir, los correspondientes a  $Na_2SO_4$  y  $CaCl_2$  son los que presentan OCPs más reductores.



**Figura 30.** Diagrama de Nyquist para electrodo de PbS inmerso en las soluciones descritas en la tabla 5, en presencia de 40 ppm de dextrina

### 3.3.2 Ajuste de circuito eléctrico equivalente para sistemas de Galena

Para realizar el ajuste de los datos a un circuito eléctrico equivalente, CE, se probaron distintos modelos que pudieran representar los efectos que ocurren en la superficie de PbS, algunos de los modelos más comunes se muestran en la figura 31.



**Figura 31.** Representación esquemática de los circuitos equivalentes evaluados: a) circuito general, b) circuito con control por difusión, c) circuito con película formada (zona amarilla).

La figura 31a representa el CE básico que describe de manera general la capacitancia de la doble capa eléctrica y la resistencia a la transferencia de carga. En la figura 31b se añade un elemento de Warburg al CE para representar que existen procesos limitados por difusión. Por último, la figura 31c muestra un segundo circuito anidado en paralelo que se asocia a las películas o recubrimientos que se forman en la superficie mineral.

De los circuitos anteriores cabe mencionar que, aunque la mayoría de los datos muestra un buen ajuste con el circuito de la figura 31a, este no proporciona los

elementos suficientes para explicar los fenómenos que ocurren en la superficie de PbS.

Por otra parte, el CE de la figura 31c parece ajustarse a los datos experimentales de los sistemas sin xantato y dextrina, pero no muestra resultados estadísticos satisfactorios cuando se usan estos reactivos, es decir una  $\chi^2$  que esté en el orden de 0.001 (véase anexo parte A).

El CE que mejor ajusta los datos experimentales es el de la figura 31b; sin embargo, cuando se emplea el ajuste a los sistemas con xantato y dextrina, no cumple con los criterios de  $\chi^2$  en todos los sistemas; no obstante, el circuito 31b aporta información relevante al indicar que se debe considerar una limitación por difusión.

Esto implica que en los procesos que ocurren en la superficie de PbS existe una limitación por difusión, pero esta limitación se presenta de manera diferente al modelo de CE de la figura 31b. Es decir, la inclusión del elemento de difusión (de iones, xantato o dextrina, principalmente) no necesariamente debe ocurrir en serie con la resistencia a la transferencia de carga, lo que implicaría que el proceso de difusión se produce después de la transferencia de carga. Alternativamente, el proceso de difusión puede ocurrir simultáneamente con la transferencia de carga, es decir, se podría considerar un ajuste en paralelo.

En el análisis de los procesos ocurridos en la superficie del electrodo, es importante considerar que las capas adsorbidas en la superficie del electrodo pueden influir significativamente en los procesos de difusión, lo que afecta la cinética de las reacciones electroquímicas. Este fenómeno, conocido como difusión finita transmisiva, ocurre cuando la capa adsorbida modifica las condiciones de frontera para la difusión de las especies reactivas [Lazañas y col. 2023]. En este contexto, el elemento  $W$ , que modela la impedancia asociada a la difusión en sistemas con capas

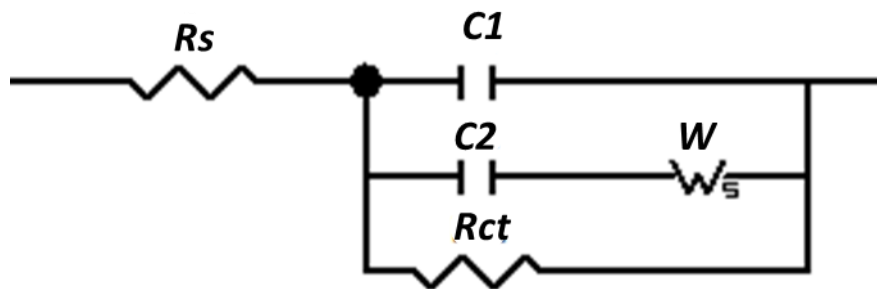
de espesor finito y condiciones de frontera transmisivas, puede proporcionar un enfoque alternativo para interpretar los procesos de difusión observados en la superficie de PbS. En particular, este modelo es útil para analizar sistemas donde las especies pueden atravesar la capa adsorbida, pero su movimiento está restringido, como sucede en los sistemas de PbS-xantato y PbS-dextrina a pH 9. Por lo tanto, la inclusión de  $W_s$  en el circuito equivalente podría mejorar la representación de los fenómenos electroquímicos, especialmente en aquellos casos donde la difusión ocurre de manera simultánea con la transferencia de carga.

Para la elección del CE se tuvieron en cuenta los siguientes criterios

- Simplicidad del modelo
- Precisión de los resultados
- Interpretación física de los parámetros.

Como lo sugieren algunos autores [Elkin y col., 2011; Moreno-Medrano y col., 2011] el arreglo de dos capacitores en paralelo indica que el primero se debe al arreglo de la doble capa eléctrica mientras que el segundo está asociado a procesos que ocurren por difusión. En este sentido se consideró un arreglo de parámetros eléctricos en donde el segundo capacitor estuviera asociado a un elemento de Warburg en serie.

Por lo tanto, se propuso el CE que utilizaron Ndzebet y col. [1994] y similar al propuesto por Pauporte y Schuhmann [1996] para sistemas de PbS-xantato a pH de 9, el cual se muestra en la figura 32.



**Figura 32.** Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar todos los sistemas de PbS, sistemas con sales, sistemas con adición de xantato y sistemas con adición de dextrina. Modificado de Ndzebet y col., 1994.

En el circuito propuesto (Figura 32) el parámetro  $C_1$  representa la capacitancia de la doble capa eléctrica, mientras que  $C_2$  representa la capacitancia de adsorción de las distintas especies en la superficie de PbS. El elemento  $W$  representa a un elemento de Warburg, específicamente Warburg-short, el cual se atribuye a las distintas movilidades de los portadores de carga [Khademi y Barz, 2020], siendo el ion  $\text{OH}^-$  la principal especie que se difunde en ausencia de xantato o dextrina [Pauporte y Schuhmann, 1996]. El elemento  $W$  propuesto representa que las reacciones superficiales del PbS estén limitadas por la difusión finita de los iones que interactúan [Ndzebet y col., 1994].

Con el CE propuesto se procedió a realizar los ajustes de los espectros correspondientes. Estos mostraron un buen ajuste estadístico con una  $\chi^2$  en el orden de  $1 \times 10^{-3}$ , los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7.** Parámetros eléctricos obtenidos para PbS a partir de la evaluación del CE de la figura 31

Solución	$R_s$			$C_1$			$C_2$			$W$			$R_{tc}$		
	$(\Omega\text{cm}^2)$			$(\mu\text{F cm}^{-2})$			$(\mu\text{F cm}^{-2})$			$(\text{k}\Omega\text{cm}^2 \text{s}^{-0.5})$			$(\text{k}\Omega\text{cm}^2)$		
	i	d	x	i	d	x	i	d	x	i	d	x	i	d	x
<b>Ga</b>	63	78	95	27.8	27.4	13.1	392	183	136	7.4	12.8	14.7	12.2	45.0	84.7
<b>NaCl</b>	76	129	108	18.9	36.9	5.4	352	251	113	9.1	10.9	23.5	12.5	41.8	119.2
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	79	125	77	66.2	29.5	8.5	467	300	73	5.5	7.7	23.9	25.9	84.9	112.8
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	124	168	155	7.6	44.7	8.9	249	287	60	12.7	9.7	28.0	13.4	39.7	109.8
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	146	160	161	22.0	34.5	5.7	522	367	46	5.7	8.3	6.7	9.5	36.1	15.5
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	118	84	139	9.2	22.5	5.9	105	201	44	12.1	12.9	6.2	21.9	57.9	14.5
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	213	185	98	26.3	18.5	5.7	326	96	46	10.6	31.2	4.3	12.4	81.2	14.2
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	92	120	74	23.1	23.1	10.0	319	99	76	12.0	15.5	4.9	13.2	19.8	11.2
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	93	141	153	28.9	45.8	4.8	562	339	41	5.0	7.8	5.8	9.9	33.4	14.8

Para demostrar cómo el CE propuesto se ajustó a las distintas formas de los espectros que se obtuvieron con todos los sistemas, se tomaron como ejemplos el sistema de referencia PbS y el sistema PbS-xantato, figura 33.

En los diagramas de Nyquist y Bode-fase del sistema de referencia PbS (Figuras 33a y 33b), se observan dos semicírculos claramente definidos en el ajuste del CE. Este comportamiento indica la presencia de al menos dos constantes de tiempo ( $\tau$ ), que corresponden a diferentes procesos dentro del sistema electroquímico.

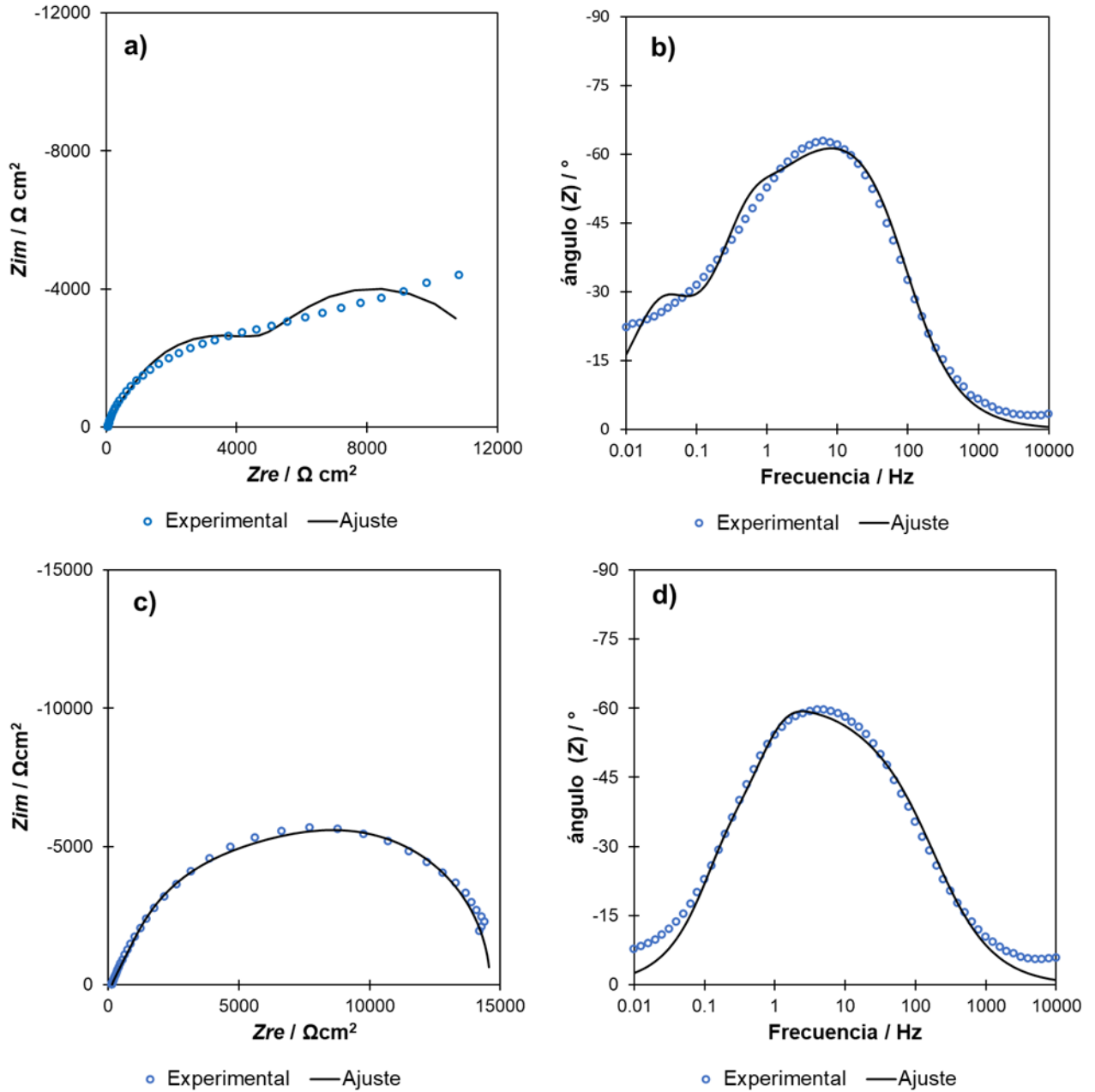
En el caso del sistema PbS-xantato-Ca(OH)<sub>2</sub> (Figuras 33c y 33d), el segundo semicírculo del diagrama de Nyquist se empalma con el primero, lo que sugiere que la segunda constante de tiempo está asociada con la difusión finita. Este fenómeno indica que el xantato tiene una influencia significativa en los procesos de difusión. En el diagrama de Bode-fase, también se observa un desplazamiento del pico, lo que refuerza la interpretación de la contribución adicional de la difusión en este sistema.

El ajuste del CE propuesto es adecuado para todos los datos experimentales, ya que muestra valores de  $\chi^2$  menores a 0.01 (ver Apéndice A). Esto implica que, independientemente de las diferencias observadas en los espectros, todos los sistemas evaluados contienen la misma cantidad de constantes de tiempo.

Mientras que los diagramas de Nyquist y bode-fase del sistema de referencia PbS muestran dos semicírculos en el ajuste del CE (figura 33a y 33b); es decir, al menos dos constantes de tiempo  $\tau$ ; en el caso del sistema PbS-xantato- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (figuras 33c y 33d) el segundo semicírculo se superpone con el primero lo que hace que la segunda  $\tau$  se asocie a la difusión finita, por lo que se asume que el xantato tiene una influencia significativa en la difusión.

El ajuste del CE propuesto es adecuado para todos los datos experimentales al mostrar  $\chi^2$  menores a 0.01 en (consultar apéndice A), esto implica que todos los sistemas evaluados contienen la misma cantidad de constantes de tiempo, independientemente de las diferencias en los espectros.





**Figura 33.** Resultados de EIS para el electrodo de PbS en distintos sistemas: a) diagrama de Nyquist del sistema de referencia b) diagrama de bode-fase del sistema de referencia, c) diagrama de Nyquist del sistema  $\text{PbS-xantato-Ca(OH)}_2$ , d) diagrama de bode-fase del sistema  $\text{PbS-xantato-Ca(OH)}_2$ .

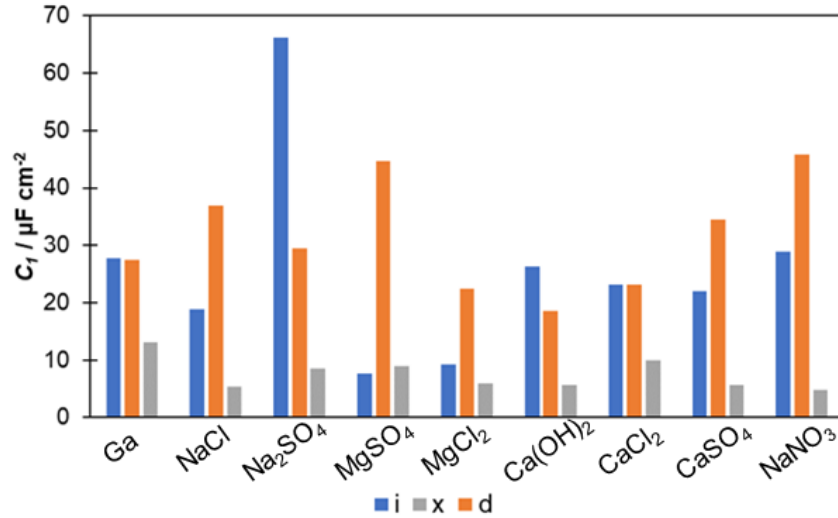
A continuación, se realiza una discusión de los efectos que se producen en los parámetros eléctricos por la adición de xantato y de dextrina, en comparación con el sistema de referencia (Ga), según los datos presentados de la tabla 7.

## Análisis de $C_1$

La capacitancia de la doble capa eléctrica para el sistema de referencia Ga (el parámetro  $C_1$ ) registra un valor de  $27.8 \mu\text{F cm}^{-2}$ , y como se observa en la figura 34, este valor cambia con la adición de xantato y de dextrina. Se sabe que este valor es afectado por la adsorción de iones y grupos orgánicos [Khademi y Barz, 2020; Larios-Duran y col., 2010], que para el caso de este estudio los grupos orgánicos son el xantato y la dextrina.

Para el sistema de referencia Ga la principal especie que se adsorbe es  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , debido al medio alcalino y a las condiciones de oxidación del sistema. Como se discute más adelante, la adsorción de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  se vería afectada principalmente por la sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ya que presenta el valor más grande de  $C_1$ , lo que sugiere una expansión de la doble capa eléctrica en dimensiones, producto de la distribución de especies solubles de plomo y de especies reducidas de azufre estabilizadas por el sodio.

El mayor efecto de especies que se adsorben y modifican  $C_1$  es el que produce la adsorción de xantato, esto debido a que se observó que  $C_1$  registra los valores más bajos, es decir menores a  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ .



**Figura 34.** Valores de la capacitancia de la doble capa eléctrica obtenidos con el parámetro  $C_1$  para los sistemas evaluados: (i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.

La presencia de xantato en los sistemas influye en la disminución de la capacitancia, y es un comportamiento casi independiente de los iones presentes en los sistemas, efectos similares han sido reportados para otro tipo de electrodos minerales [Vermaak y col., 2004] en donde se reporta el crecimiento de una nueva capa superficial continua de dixantogeno en acuerdo con la Ec. 2.

El valor más alto de  $C_1$  se obtiene con el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , lo cual podría explicarse considerando que la estabilidad de las especies solubles de plomo y reducidas de azufre incrementan el área de la capa difusa y por consiguiente la capacitancia de la doble capa eléctrica [Kunimatsu y col., 1989].

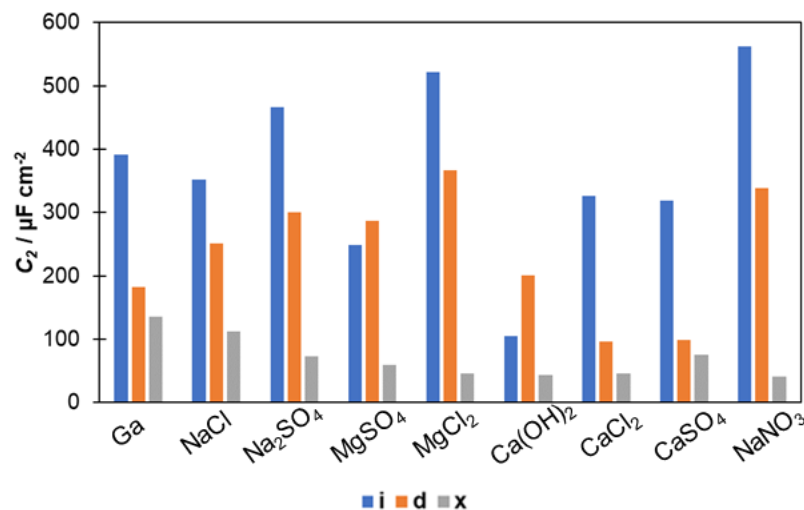
En este sentido, es interesante observar que los valores de  $C_1$  con dextrina, con excepción de las sales de calcio tienden a aumentar; este mismo comportamiento ha sido observado en sistemas de PbS con carboximetilcelulosa [Xuemin y col., 2020], pero no se profundizó en las causas de este fenómeno. En este trabajo se encuentra que una posible explicación del aumento de la capacitancia al usar dextrina es que ésta también adsorbe moléculas de agua, cuyo movimiento mejora la conductividad

eléctrica [Radón y Wlodarczyk, 2019]. En estudios de impedancia de recubrimientos con polímeros orgánicos también se ha observado que las moléculas de agua aumentan el valor de la capacitancia [Stafford y col., 2006].

Asimismo, los resultados más bajos de  $C_1$  para la dextrina son los obtenidos con las sales de calcio, lo cual indica una mayor adsorción de dextrina debido a la formación de complejos de calcio sobre la superficie del PbS [Laskowski y col., 2007].

- Análisis de  $C_2$

En la capacitancia de adsorción  $C_2$  (figura 35) se observa una tendencia  $i > d > x$ , en donde solo dos sales no se ajustan a este criterio:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{MgSO}_4$ .



**Figura 35.** Valores de la capacitancia de adsorción obtenidos con el parámetro  $C_2$  para los sistemas evaluados: (i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.

Dado que la capacitancia es inversamente proporcional al grosor de las capas formadas por adsorción [Nicol et al., 2017], los valores menores de capacitancia observados en el sistema con xantato sugieren que este genera un recubrimiento más

grueso y/o más extenso en comparación con la dextrina. Esto también podría indicar que la interacción del xantato con la superficie de PbS es más fuerte que la de la dextrina y los iones de las sales adsorbidos.

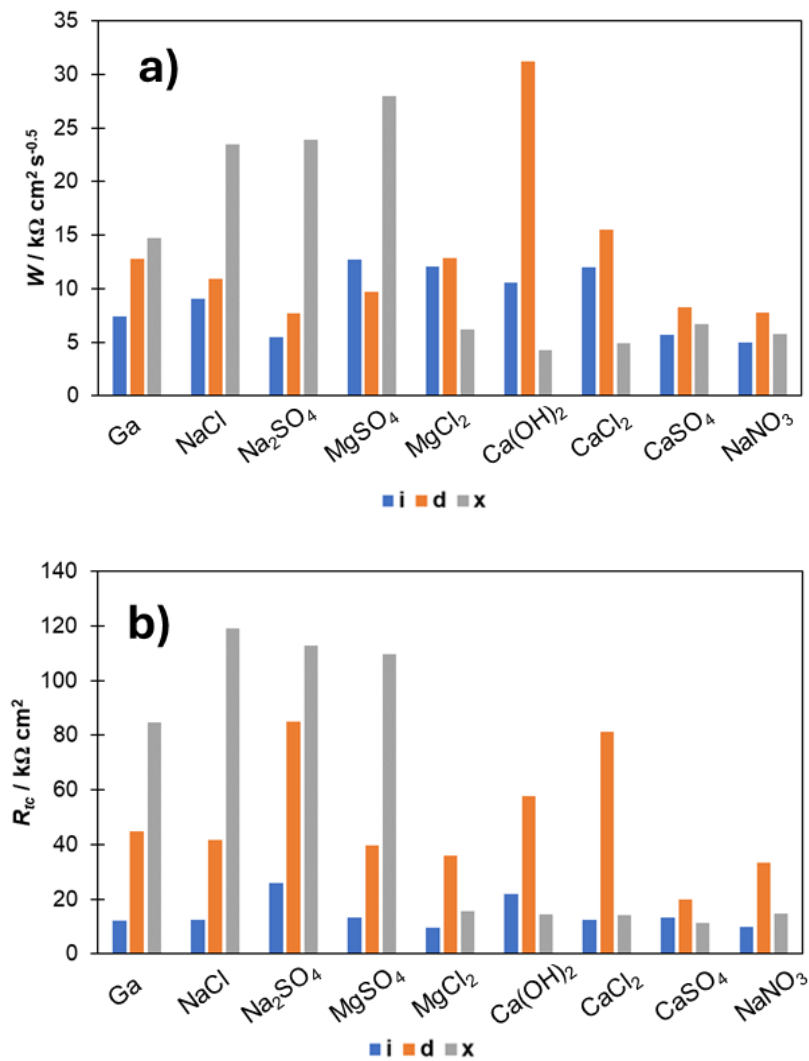
También es importante destacar que la dextrina es una molécula de mayor tamaño que el xantato, pero su estructura es más ramificada [Bulatovic, 2007; Hu y col., 2010; Radon y Wlodarczyk, 2019]. Esta ramificación genera un efecto estérico, formando una capa adsorbida con porosidades que pueden aumentar la capacitancia [Castillo-Magallanes y col., 2020]. Esto sugiere que, aunque hay mayor cantidad de dextrina adsorbida en comparación con el xantato, la naturaleza de su estructura limita su capacidad para formar un recubrimiento compacto.

En presencia de sulfato de calcio, el sistema de PbS con adición de dextrina muestra mayor reactividad, lo que se refleja en una menor magnitud de impedancia (figura 30). Esto podría indicar que la formación de complejos de sulfatos mixtos de plomo y calcio en la interfase inhibe parcialmente la adsorción de dextrina. Sin embargo, si estos complejos se forman de manera localizada, es posible que la alta adsorción observada ocurra en los sitios de galena que permanecen libres.

Por otro lado, si la dextrina interfiere con la formación de una capa adsorbida de sulfato de plomo-calcio, podría generarse una capa porosa compuesta de sales de plomo y dextrina. Esta estructura facilitaría la solubilización del plomo, incrementando la reactividad del sistema. En ausencia de sulfato de calcio, no se produce esta interacción competitiva, lo que permite que la dextrina se adsorba directamente sobre la galena, reduciendo la reactividad.

- Análisis de  $W$  y  $R_{tc}$

Las resistencias de Warburg y las  $R_{tc}$  son los parámetros que muestran mayor correlación con las mediciones de OCP. Para las sales del grupo 1 (figura 36)  $W$  y  $R_{tc}$ , son mayores cuando se agrega xantato, lo cual se asocia a la condición reductora proporcionada por las sales de azufre reducidas en presencia de sodio. Esta condición que compite con la oxidación de la galena para formar  $PbOH^+$ .



**Figura 36.** Valores de resistencia medidos mediante EIS para cada uno de los sistemas evaluados, a) Resistencia a la difusión por elemento de Warburg, b) Resistencia a la transferencia de carga.

Por otra parte, para la dextrina la resistencia a la reacción de la galena se da aun en presencia de sales de calcio (grupo 2),  $R_{tc}$  y  $W$  tienden a crecer cuando se agrega dextrina. Este hecho soporta la hipótesis de que la formación de sulfato de plomo-calcio, ya que, en ausencia de sulfato, el calcio no exhibe mayor reactividad. Lo anterior asociado posiblemente a la baja solubilidad de los sulfuros de calcio, que, aunque no al grado de las especies de sodio podría presentar condición reductora, y su condición de baja reactividad.

El incremento en los valores de  $R_{tc}$  y  $W$  para el grupo 1 indican que la cinética de las reacciones en la superficie de PbS se vuelve más lenta. Esto se debe a la acumulación de reactivos o productos que forman una capa en la región cercana al electrodo de PbS, lo cual ocurre por la adición de dextrina y xantato, respectivamente.

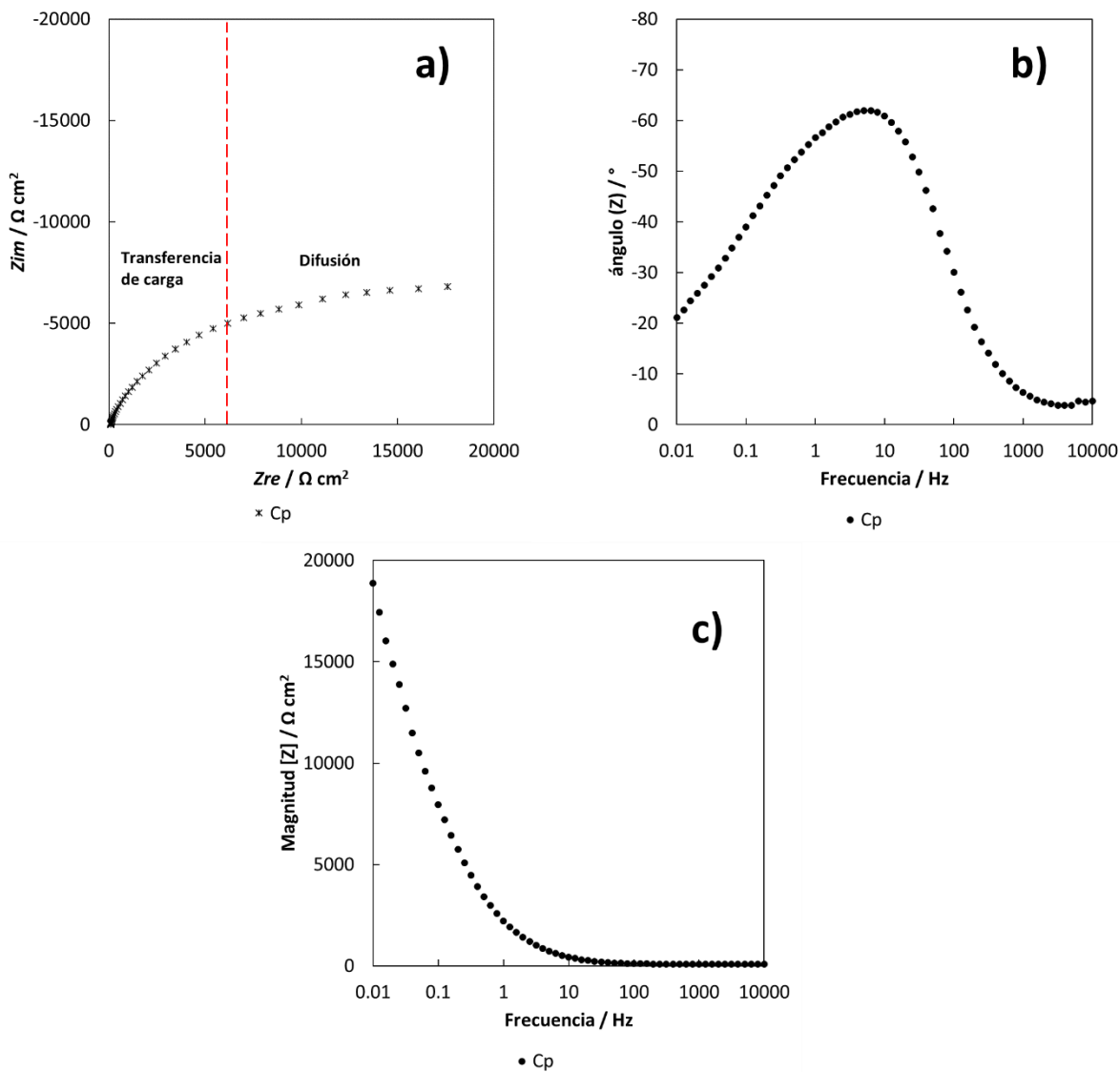
En el caso de los sistemas con xantato, para el grupo 1 (Ga, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>) el xantato adsorbido se supone de una naturaleza distinta al grupo 2 (MgCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>) ya que las cinéticas de reacción de estos últimos presentan los valores de  $R_{tc}$  más bajos. Esto indica que las sales del grupo 2, actúan como catalizadores de la formación de dixantógeno.

En cuanto a la dextrina, la aceleración de la cinética de reacción observada en el sistema Ga-dex-CaSO<sub>4</sub> puede ser debido a un efecto catalizador de la adsorción de calcio en sulfato de plomo.

### **3.4 Calcopirita**

Con el objetivo de dilucidar los fenómenos ocurridos en la interfase de CuFeS<sub>2</sub> en presencia de las diferentes sales y reactivos evaluados, y complementar los efectos

propuestos a partir de los resultados de las mediciones de OCP, se realizaron pruebas de EIS. Primeramente, se evaluó  $\text{CuFeS}_2$  en el sistema de referencia, figura 37.



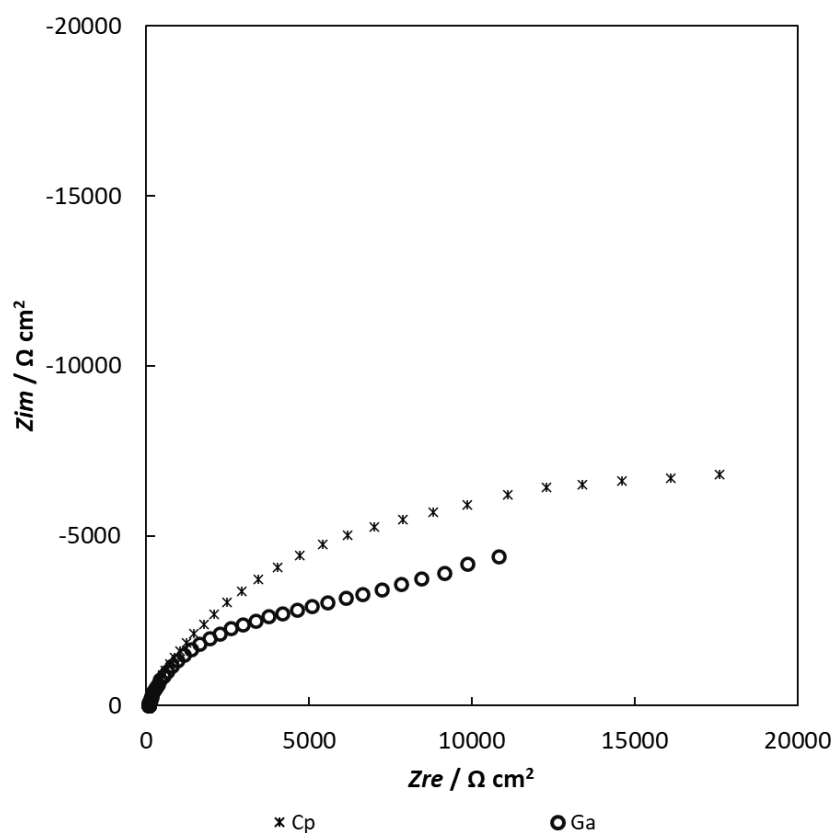
**Figura 37.** Resultados de EIS para  $\text{CuFeS}_2$  en el sistema de referencia: a) diagrama de Nyquist, b) diagrama de bode-fase, c) diagrama de bode-modulo.

De la figura de Nyquist (figura 37a) en las altas frecuencias, parte izquierda, se observa un primer bucle capacitivo, lo cual se asocia a procesos de transferencia de carga [Velazquez y col., 1998]. Después de este bucle, en las bajas frecuencias sigue



una línea con pendiente positiva que está asociada a procesos de difusión en el electrodo [Rafsanjani y Davoodi, 2016], en donde las especies que difunden en  $\text{CuFeS}_2$  son principalmente iones  $\text{OH}^-$ , de Fe y de Cu.

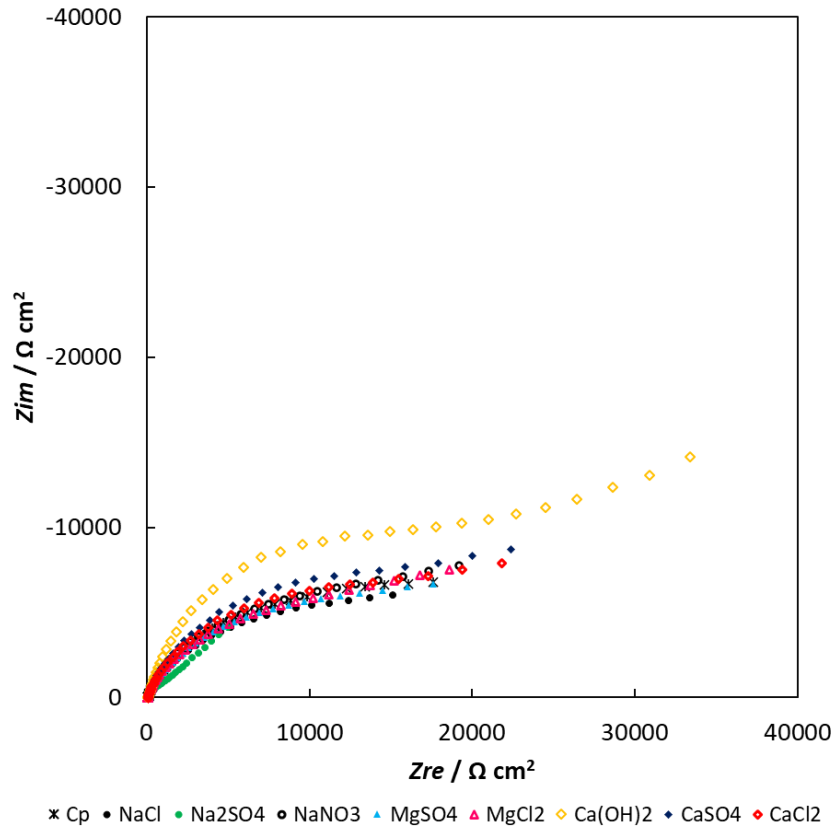
Al comparar los espectros de Nyquist de los sistemas de referencia de  $\text{CuFeS}_2$  con  $\text{PbS}$  (figura 38), se observó que en general los de  $\text{CuFeS}_2$  presentan una mayor magnitud de impedancia. Como se mostrará más adelante esta tendencia se mantiene con todos los sistemas evaluados antes de agregar xantato o dextrina. Por consiguiente, se puede inferir que los procesos que ocurren en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  son más lentos que en  $\text{PbS}$ , o que se generan condiciones menos reactivas para el mineral de cobre.



**Figura 38.** Comparación de Diagrama de Nyquist obtenidos con electrodos de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  para los sistemas de referencia.

En la figura 39 se observan los diagramas de Nyquist obtenidos con  $\text{CuFeS}_2$  en los sistemas descritos en la tabla 5. Al igual que lo observado para  $\text{PbS}$ , con todos los sistemas evaluados se producen formas de espectros similares, es decir, en las altas frecuencias se observa un primer bucle capacitivo asociado a procesos de transferencia de carga, y después se presenta una línea con pendiente positiva que está asociada a procesos de difusión en el electrodo.

También es importante resaltar que el sistema de  $\text{Ca(OH)}_2$  es el de mayor impedancia global y el sistema de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  el de menor impedancia, lo anterior en concordancia con el efecto de estas especies en la condición de óxido-reducción de la interfase



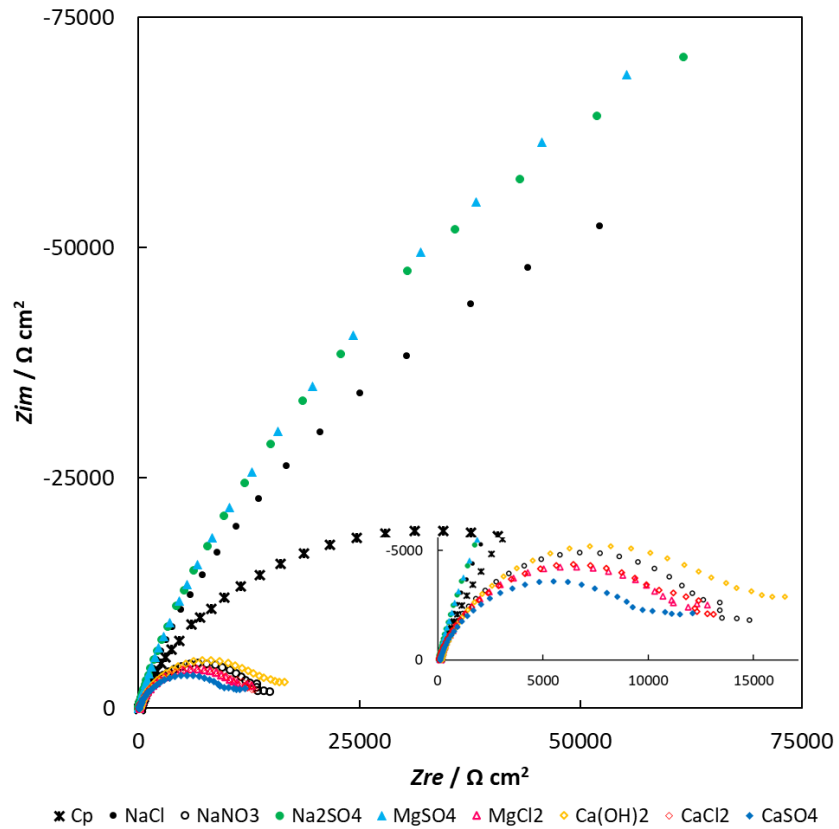
**Figura 39.** Diagramas de Nyquist para el electrodo de  $\text{CuFeS}_2$  en las soluciones descritas en la tabla 5.

Posteriormente se realizaron pruebas con xantato, y se evaluó su efecto en los sistemas en estudio.

Al igual que se observó para  $\text{PbS}$ , la adición de xantato produjo efectos similares en  $\text{CuFeS}_2$  (figura 40), y es notorio que se distinguen dos tipos de espectros en presencia de xantato:

- Los de mayor magnitud de impedancia correspondientes a los sistemas de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y el sistema de referencia
- Los de menor magnitud de impedancia correspondientes a los sistemas de calcio,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$

La tendencia de los sistemas a generar comportamientos agrupados como 1 y 2, coincide con lo descrito previamente con medidas de OCP de la figura 24.



**Figura 40.** Diagrama de Nyquist para electrodo de  $\text{CuFeS}_2$  utilizando las soluciones descritas en la tabla 5 con la adición de 40 ppm de xantato.

Dado que algunos de los fenómenos observados son similares a los de  $\text{PbS}$  se puede afirmar que para  $\text{CuFeS}_2$ :

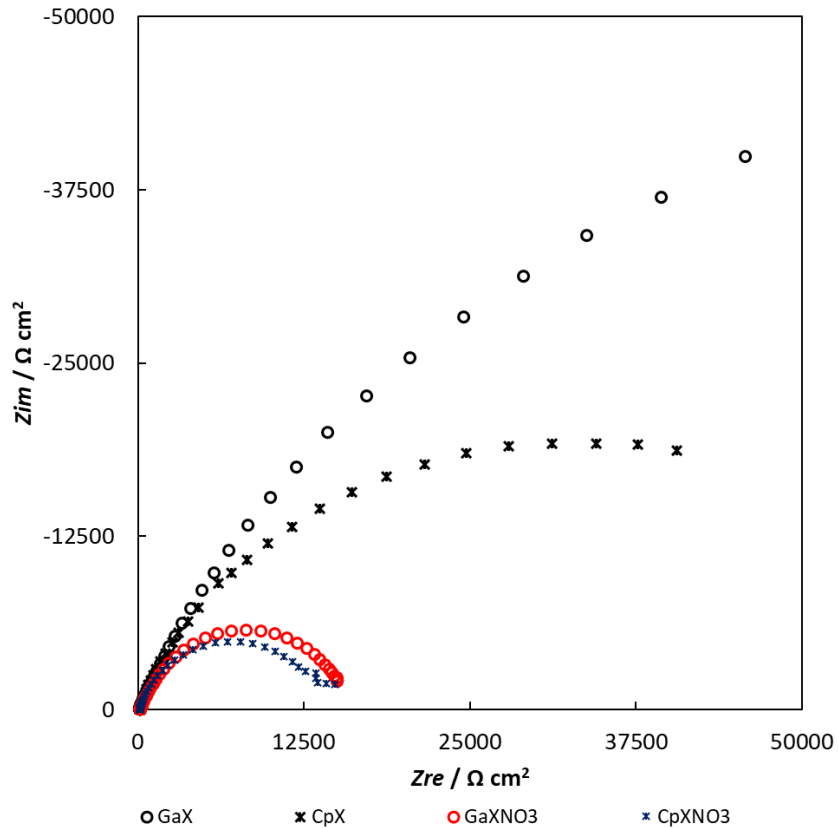
- La adsorción de xantato en el grupo 1 genera el incremento de la impedancia, los sistemas de mayor impedancia presentarían una mayor adsorción de xantato, la cual ocurre a través de la formación de xantatos metálicos. La

condición reductora de este grupo estaría señalando la presencia de ion ferroso en la interfase.

- Los sistemas del grupo 2, ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ), catalizan la adsorción de xantato en forma de dixantogeno y esto genera espectros con menor impedancia que denota que las reacciones superficiales deben tener mayor velocidad.

Otro efecto importante que genera la adición de xantato en los sistemas es un cambio en la cinética descrita previamente en la figura 37, en donde se observó que las impedancias de  $\text{CuFeS}_2$  eran mayores que las respectivas de  $\text{PbS}$ . Esto se observa con mayor claridad para todas las sales del grupo 2 (figura 41), el xantato y la baja estabilidad de especies reducidas (solo ion ferroso) en el sistema de  $\text{CuFeS}_2$  provoca que la impedancia global sea ligeramente menor a sus similares de  $\text{PbS}$ .

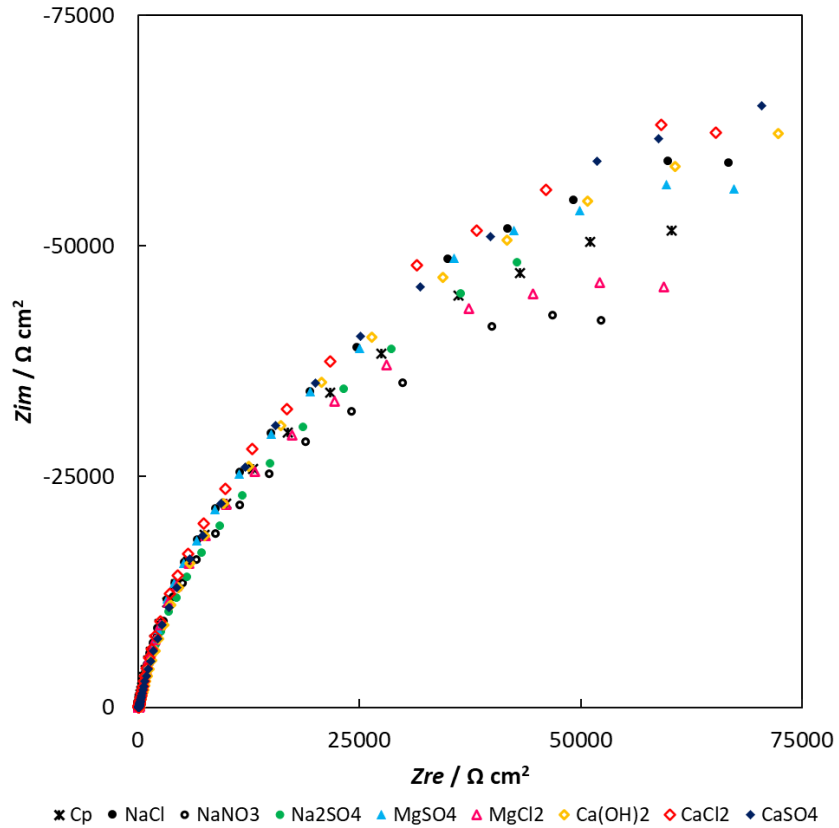
Este efecto es relevante ya que, indicaría que las sales de los sistemas del grupo 2 tienen un efecto más negativo en la flotación de  $\text{CuFeS}_2$  que para  $\text{PbS}$ . Esta observación involucra la capacidad de adsorción en cada sistema, por lo que se discutirá más adelante con la presentación de los resultados de adsorción.



**Figura 41.** Comparación de Diagrama de Nyquist para electrodo de  $\text{CuFeS}_2$  utilizando las soluciones descritas en la tabla 5 con la adición de 40 ppm de xantato.

En la figura 42 se muestra el efecto que provoca la adición de dextrina, lo cual resulta en el incremento de valores de impedancia en  $\text{CuFeS}_2$  para todos los sistemas. Este incremento se asocia a la formación de una capa de adsorción que aumenta la impedancia global en cada uno de los sistemas analizados.

Al igual que la prueba similar en  $\text{PbS}$ , cuando se agrega dextrina en los sistemas de  $\text{CuFeS}_2$  la división por grupos no es clara. Pero como se observa más adelante existen tendencias que se pueden agrupar si se analizan con un circuito equivalente.



*Figura 42.* Diagrama de Nyquist para electrodo de  $\text{CuFeS}_2$  utilizando las soluciones descritas en la tabla 5 con la adición de 40 ppm de dextrina.

### 3.4.1 Ajuste de circuito eléctrico equivalente para sistemas de calcopirita

El ajuste de los datos de  $\text{CuFeS}_2$  a un circuito equivalente resultó ser más complejo que en el caso de  $\text{PbS}$ , esto debido a que se ha reportado que  $\text{CuFeS}_2$  tiene tendencias a formar superficies de productos de reacción denominadas capas pasivantes, [Debernardi y Carlesi 2013, Lázaro y Nicol 2006], que en su forma incipiente está conformada por una capa de sulfuro deficiente en metal.

Se les denomina capas pasivantes en  $\text{CuFeS}_2$  a aquellos productos de reacciones que provoquen una cinética lenta cuando se lixivian este mineral. Estas capas se desarrollan desde la superficie del mineral y pueden estar compuestas de:

- Polisulfuros estequiométricos
- Polisulfuros no estequiométricos
- Azufre elemental
- Óxidos de hierro

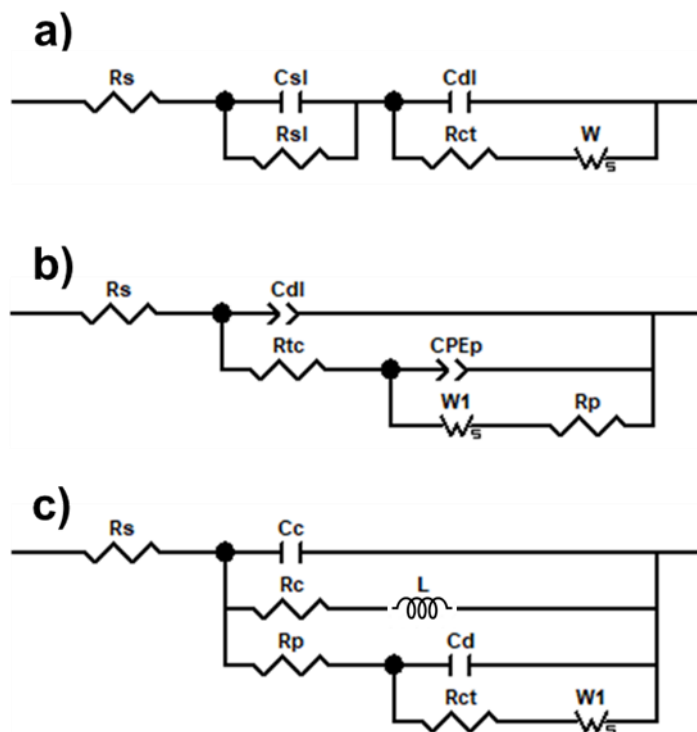
Como se observa en la figura 42, algunos autores han interpretado la formación de una capa pasivante en un circuito equivalente a partir de distintos parámetros eléctricos:

Figura 43a [Velazquez y col. 1998], muestra los parámetros  $C_{sl}/R_{sl}$ , fenómeno que ocurre después de la formación de la doble capa eléctrica al ser acomodado en serie.

Figura 43b [Rafsanjani y Daavodi, 2016], la capa pasiva corresponde principalmente a  $CPEp/R_p$  en donde este fenómeno ocurre al mismo tiempo que la formación de la doble capa eléctrica al estar acomodado en paralelo

Figura 43c [Pang (1990)] este circuito representa mayor complejidad que los anteriores ya que contiene mayor cantidad de parámetros eléctricos, en donde la capa pasiva corresponde a los parámetros  $C_c$ ,  $R_c$  y  $L$ . Estos fenómenos ocurrirían en simultáneo a los de la doble capa eléctrica al tener acomodados en paralelo.

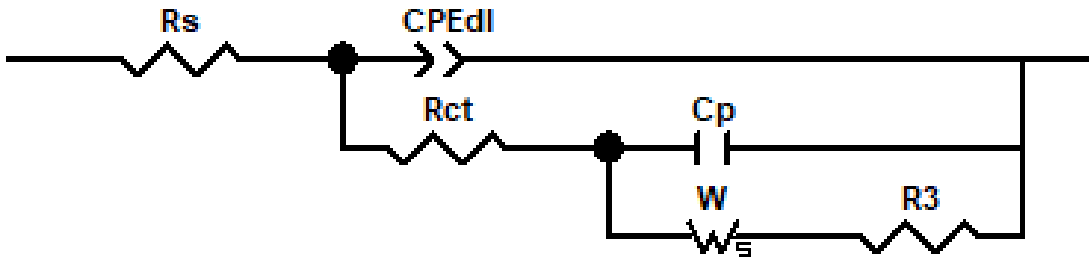




**Figura 43.** Circuitos equivalentes eléctricos usados en la literatura para explicar los cambios en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  y sus capas pasivas,  $R_s$  resistencia a la solución,  $C_{dl}$  capacitancia de la doble capa eléctrica,  $R_{ct}$  resistencia a la transferencia de carga,  $W$ , elemento de Warburg, se encuentran en los tres circuitos. Los parámetros eléctricos que cambian son a)  $C_{sl}$  polarización de la capa superficial,  $R_{sl}$  resistencia de la capa superficial, b)  $CPE_p$  pseudo-capacitancia de la capa pasiva,  $R_p$ , resistencia de la capa pasiva, c)  $C_c$  capacitancia del recubrimiento,  $R_c$  resistencia del recubrimiento,  $L$  inductancia del recubrimiento.

Para interpretar los datos experimentales de  $\text{CuFeS}_2$  se utilizaron los mismos criterios que se usaron en el CE de  $\text{PbS}$ , principalmente el de la simplicidad del circuito.

De esta manera, todos los espectros se ajustaron al CE de la figura 44. Este circuito es similar al propuesto por Rafsanjani y Davodi [2016]. En el circuito propuesto, las resistencias  $R_s$  y  $R_{tc}$ , representan la resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga, respectivamente. Mientras que  $R_3$  corresponde a una resistencia formada por una capa tipo pasiva.



**Figura 44.** Circuito eléctrico equivalente para CuFeS<sub>2</sub>. Circuito eléctrico equivalente empleado para ajustar todos los sistemas de CuFeS<sub>2</sub>, sistemas con sales, sistemas con adición de xantato y sistemas con adición de dextrina

En este caso el elemento de fase constante  $CPE_{dl}$  representa la pseudo-capacitancia de la doble capa eléctrica, esta modificación a la capacitancia ideal es debida a la falta de homogeneidad en el electrodo, rugosidad y porosidad [Velazquez y col., 1998].

Los elementos eléctricos anidados en el segundo circuito consisten en: un capacitor  $C_p$  que representa la capacitancia de adsorción,  $W$  que es un elemento de Warburg, y que en este caso se atribuye a las distintas movilidades de los portadores de carga [Khademi y Barz, 2020], que se atribuyen a los cationes de Fe y Cu de CuFeS<sub>2</sub> y a los iones de las sales añadidas. Por último,  $R_3$  representa principalmente a la resistencia que se forma debido a la capa pasiva de CuFeS<sub>2</sub>, y a las capas de adsorción de sales y reactivos de flotación.

De esta manera con el CE propuesto se procedió a realizar los ajustes de los espectros correspondientes. Estos mostraron un buen ajuste estadístico con una  $\chi^2$  en el orden de  $1 \times 10^{-3}$ , los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.

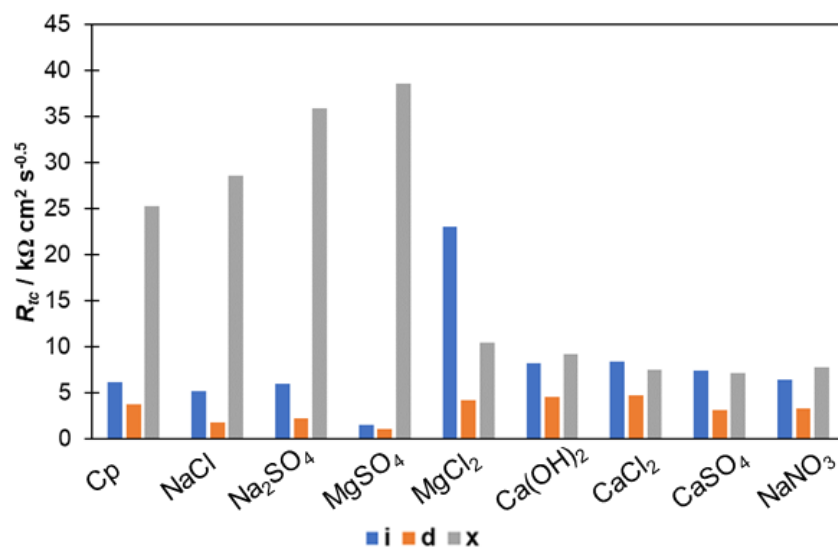
Se pueden observar comportamientos notorios para cada elemento lo que permite diferenciar claramente el grupo 1 del 2, por ejemplo:

- La resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$  (figura 45):

En el grupo 1, el efecto del xantato es evidente ya que los valores de resistencia se incrementan. Este incremento es debido a la acumulación de especies en la interfase que en este caso se asumen son xantatos de cobre y iones ferrosos.

En el grupo 2, los valores con xantato parecen no tener un efecto significativo ya que es muy poca la diferencia con respecto a los sistemas (i). Esto tiene dos explicaciones, que las sales del grupo 2 compiten con la adsorción de xantato y por lo tanto disminuye la cantidad adsorbida y/o que la naturaleza adsorbida del xantato para este grupo es distinta al grupo 1, siendo la formación de dixantógeno lo que se tiene en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$ . A diferencia de los xantatos metálicos, cuya naturaleza está asociada a la carga del metal, el dixantógeno  $\text{X}_2$  no posee carga, lo que implica que su interacción con la superficie y su comportamiento de adsorción pueden diferir significativamente.

La disminución de  $R_{tc}$  en los sistemas con dextrina estaría dada por el comportamiento como surfactante no iónico. Al disminuir la tensión superficial, esto facilitaría la transferencia de carga de los electrones.

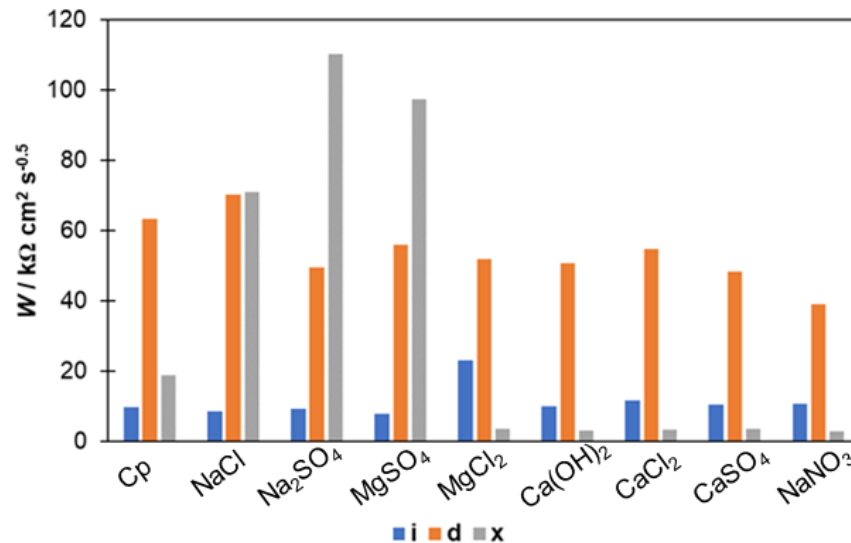


**Figura 45.** Valores de resistencia de Resistencia a la transferencia de carga obtenidos con el parámetro  $R_{tc}$  para los sistemas evaluados: (i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.

- El elemento de Warburg,  $W$  (figura 46):

En el grupo 1 la adición de xantato incrementa la resistencia a la difusión. Esto indica que existe un engrosamiento de una capa debido a la acumulación de especies e iones que obstaculiza el movimiento de estos hacia la superficie. Mientras que los sistemas con xantato en el grupo 2 provocan que  $W$  disminuya por lo que la acumulación de especies en la superficie es menor.

En este contexto para los sistemas del grupo 1, los xantatos metálicos pueden formar complejos más rígidos o estables sobre la superficie, lo que podría resultar en una mayor obstrucción a la difusión de iones (particularmente los electrones o especies cargadas) entre la solución y la superficie del mineral. Esto incrementaría la resistencia de Warburg. En cambio, el dixantógeno que se forma en los sistemas del grupo 2, siendo una especie menos compleja, permite una interacción más fluida con la solución, lo que reduce la resistencia de difusión.



**Figura 46.** Valores de resistencia de Warburg obtenidos con el parámetro  $W$  para los sistemas evaluados: (i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.

Para la dextrina en el grupo 1 y en el grupo 2 los sistemas presentan una resistencia a la difusión constante, esto indicaría que la acumulación de dextrina en la superficie es independiente de la sal utilizada.

**Tabla 8.** Parámetros eléctricos obtenidos para  $\text{CuFeS}_2$  a partir de la evaluación del CE de la figura 30

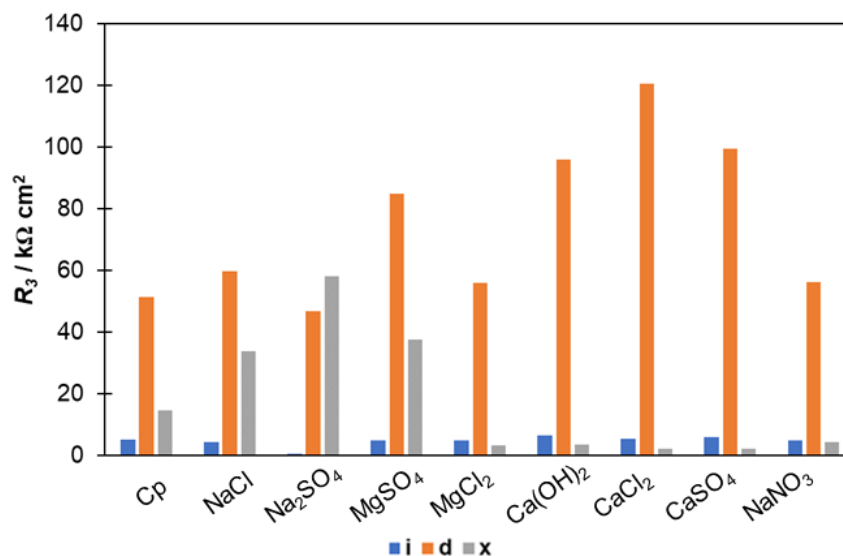
		$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE ( $\mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{-n}$ )	n	$R_{tc}$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_p$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	W ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ )
Cp	i	82	80	0.83	6.2	95	9.7	5.1
	x	154	54	0.83	25.3	79	18.8	14.6
	d	57	70	0.87	3.8	16	63.3	51.3
NaCl	i	98	91	0.82	5.2	130	8.6	4.2
	x	105	74	0.85	28.6	23	71.1	33.8
	d	50	57	0.88	1.8	12	70.4	59.7
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	i	47	103	0.95	0.7	168	8.9	0.6
	x	44	63	0.87	38.6	23	97.5	58.1
	d	100	90	0.92	1.1	23	56.1	46.8
$\text{MgSO}_4$	i	89	78	0.82	6	110	9.4	4.9
	x	59	73	0.86	35.9	18	110.3	37.6
	d	60	63	0.90	2.2	10	49.5	85.0
$\text{MgCl}_2$	i	65	76	0.83	7.4	113	10.4	4.9
	x	59	62	0.84	7.2	33	3.5	3.1
	d	96	70	0.92	3.1	14	48.5	56.0
$\text{Ca(OH)}_2$	i	82	29	0.79	23.1	160	23.1	6.5
	x	183	56	0.8	10.5	3	3.7	3.4
	d	133	65	0.86	4.2	4	51.9	96.0
$\text{CaCl}_2$	i	68	78	0.82	8.2	100	10.0	5.4
	x	57	57	0.81	9.2	5	3.2	2.1
	d	64	79	0.87	4.6	4	50.7	120.7
$\text{CaSO}_4$	i	69	71	0.82	8.4	95	11.6	6.0
	x	109	68	0.81	7.5	5	3.3	2.0
	d	72	64	0.86	4.7	6	54.9	99.6
$\text{NaNO}_3$	i	72	70	0.83	6.4	118	10.7	4.8
	x	115	60	0.82	7.8	14	3.0	4.4
	d	55	89	0.9	3.3	10	39.0	56.2

- Resistencia de la capa pasiva,  $R_3$  (figura 47):

En el grupo 1 los sistemas con dextrina presentan el mayor valor de resistencia, seguido de los sistemas con xantato.

En el grupo 2 también los valores de resistencia de las soluciones con adición de dextrina son los más altos, mientras que las soluciones con y sin presencia de xantato se mantienen en la misma magnitud. En el caso específico de la dextrina  $R_3$  presenta los valores mas altos con los sistemas de calcio, esto es una prueba de que existe una mayor cantidad de dextrina adsorbida.

La especie de xantato en el grupo 2 presenta una interacción de naturaleza diferente a la del grupo 1. Esto se debe al cambio en la cinética de la reacción provocado por los cationes divalentes de calcio y  $MgCl_2$ , ya que en el grupo 2 las  $R_{ic}$  son considerablemente menores, por consiguiente, el desarrollo de la capa pasiva y su interacción con el xantato es menor.

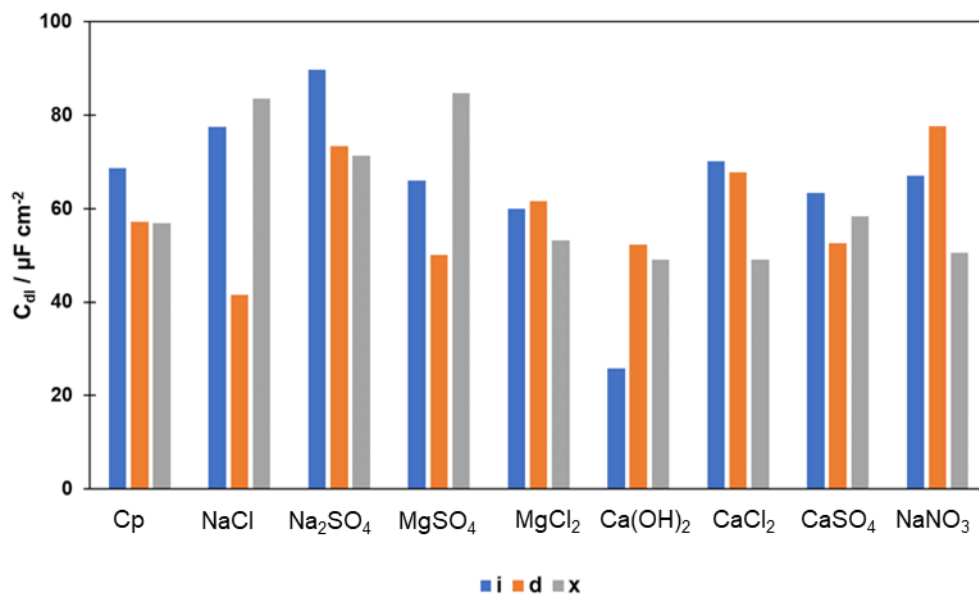


**Figura 47.** Valores de resistencia de la capa pasiva obtenidos con el parámetro  $R_3$  para los sistemas evaluados: (i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.

- Pseudocapacitancia de la doble capa eléctrica  $CPE_{dl}$  (figura 48):

Para hacer una comparación de los valores de pseudocapacitancia, estos se transformaron a valores de capacitancia considerando la ecuación de ajuste (Ec. 26) de Chang (2020) y estos resultados se observan en la figura 48.

$$C_{dl} = (CPE_{dl})^{\frac{1}{n}} (R_{tc})^{\frac{1-n}{n}} \quad \text{Ec. 26}$$



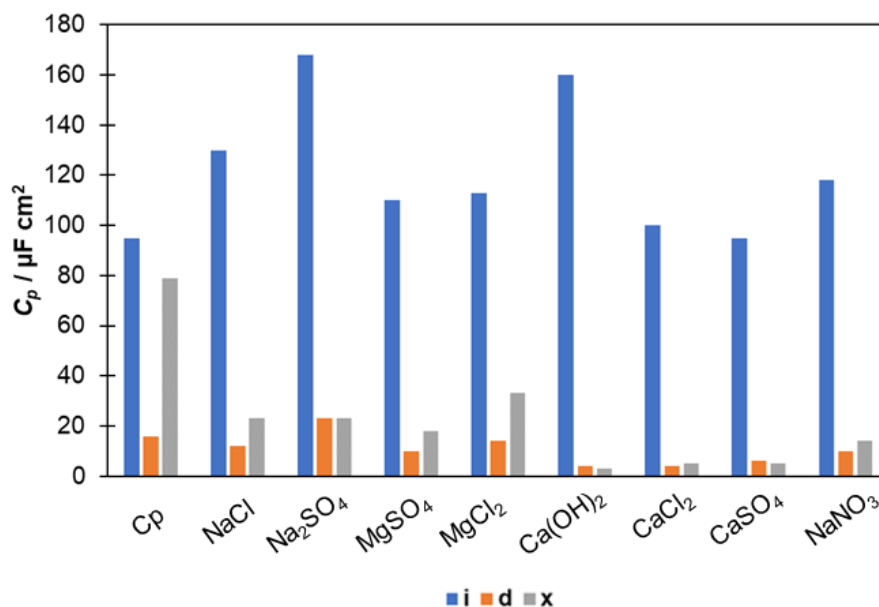
**Figura 48.** Valores de capacitancias de la doble capa eléctrica obtenidos con el parámetro  $C_{dl}$  para los sistemas evaluados: (i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.

Como se puede observar la adición de sales (i) para cada uno de los sistemas, con excepción de  $Ca(OH)_2$  genera cambios mínimos en la doble capa eléctrica. Asimismo, la adición de dextrina (d) tiende a ser menor que los valores de (i) pero sin ser significativos.

En el grupo 2, la adición de xantato disminuye en mayor medida los valores de capacitancia y esto puede indicar una competencia de adsorción de las sales con el xantato.

- Capacitancia de la capa pasiva  $C_p$  (figura 49):

Es evidente que el efecto de las especies orgánicas en la capacitancia que se asocia a la capa pasiva resulta en una disminución drástica de su magnitud. Los valores más pequeños de  $C_p$  se encuentran en el grupo 2, son los sistemas que tienen calcio, esto es una muestra de que la adsorción de los orgánicos se favorece por la presencia de estos iones, por un efecto de co-adsorción con el xantato y la dextrina.



**Figura 49.** Valores de capacitancias de la capa pasiva de  $\text{CuFeS}_2$  obtenidos con el parámetro  $C_p$  para los sistemas evaluados: (i) adición de sales, (d) adición de dextrina, (x) adición de xantato.

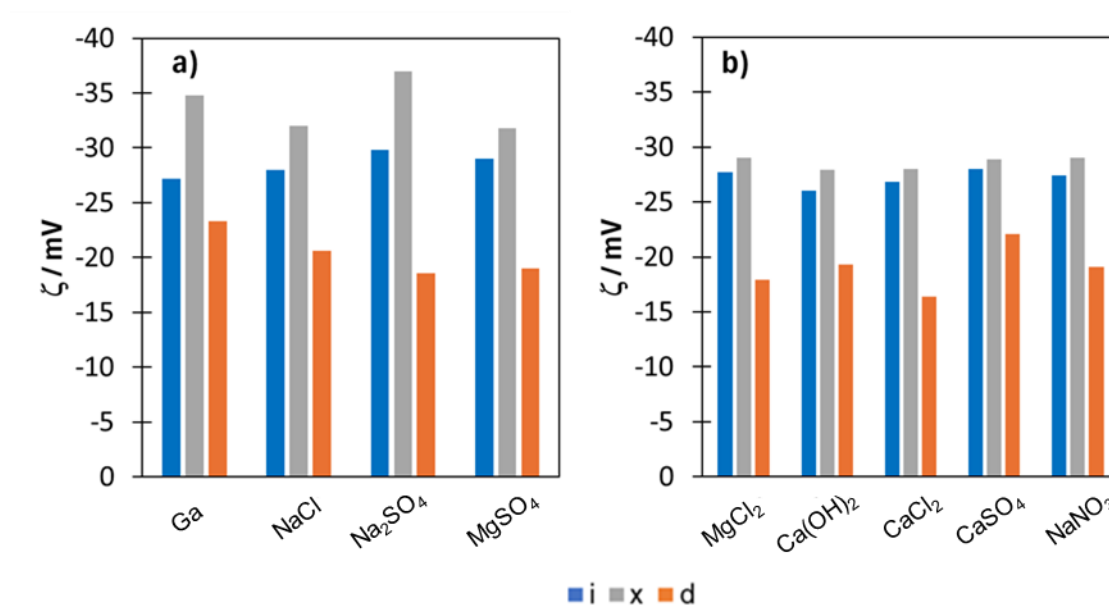


## 4. Análisis superficial de la adsorción de dextrina y xantato.

### 4.1 Potencial zeta

#### 4.1.1 Mediciones de potencial zeta en galena

En la figura 50 se muestran los cambios en el potencial zeta para todos los sistemas empleados en el mineral PbS.



**Figura 50.** Valores de potencial zeta en PbS, barras azules :(i) solo adición de sales, (d) sales más adición de dextrina, (x) sales más adición de xantato. a) sales del grupo 1, sistema de referencia, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, b) sales del grupo 2: MgCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>.

Para las sales sin adición de reactivos, se observa que la variabilidad de los valores no es muy amplia, la mayoría de los potenciales están en un rango cercano entre -27 a -29 mV, lo que indica que no existen cambios significativos en la superficie de PbS.

Cuando se agrega el colector xantato este debido a su tendencia a adsorberse sobre la superficie de las partículas de PbS, genera una mayor carga negativa en la superficie de las partículas lo que incrementa el valor negativo del potencial zeta. Al

incrementar el potencial zeta también lo hace la repulsión entre las partículas, lo que resulta en un aumento en la estabilidad coloidal del sistema. El mayor valor negativo del potencial zeta indica que las partículas están más repulsivas y, por lo tanto, la suspensión es más estable. En general, el xantato parece aumentar el potencial zeta de forma más significativa que las sales en la primera serie, lo que sugiere que las interacciones entre las partículas de PbS y el xantato son más fuertes que con las sales por sí solas.

Es importante notar que para los sistemas del grupo 2 (figura 50b), el cambio negativo por la adición de xantato no es tan evidente. Esto es un indicativo de la formación de dixantógeno en la superficie, ya que el dixantógeno no posee carga eléctrica. [López-Valdivieso y col. 2018] y por lo tanto no existe una variación tan significativa con estas sales.

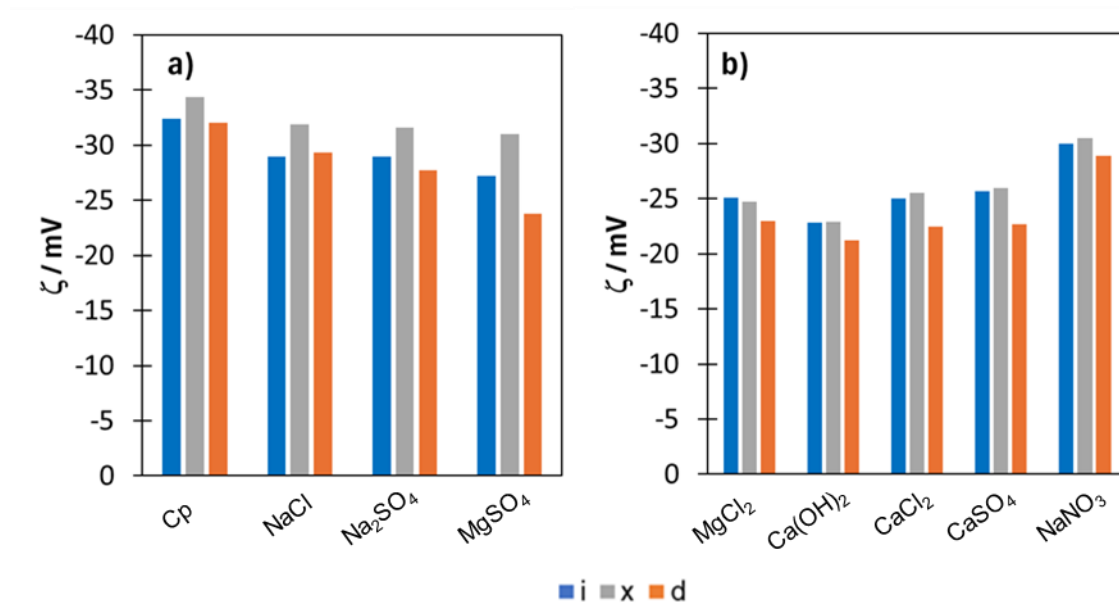
Se observa que la adición de dextrina aumenta el valor del potencial zeta de la galena. Es decir, las partículas de PbS se mueven más lentamente bajo el campo eléctrico debido a la presencia de dextrina.

La dextrina, un polímero con grupos hidroxilo, tiene la capacidad de modificar la carga superficial de las partículas de PbS. Sin embargo, su efecto parece ser menos pronunciado en términos de incremento de la carga superficial negativa en comparación con el xantato. La dextrina podría formar una capa protectora alrededor de las partículas, pero su capacidad para generar una carga negativa fuerte sobre la superficie no es tan efectiva como la del xantato. Esto se refleja en los valores de potencial zeta más cercanos a cero, lo que podría indicar una reducción en la repulsión entre las partículas y una disminución en la estabilidad de la suspensión.

#### 4.1.2 Mediciones de potencial zeta en calcopirita

En la figura 51 se muestran los cambios en el potencial zeta para todos los sistemas empleados en el mineral  $\text{CuFeS}_2$

A diferencia de lo observado para  $\text{PbS}$ , en  $\text{CuFeS}_2$  la adición de sales afecta en mayor medida el potencial zeta, este efecto es mas pronunciado con las sales del grupo 2 (figura 51b) en donde los valores de potencial rondan alrededor de -25 mV. excepto con el sistema  $\text{NaNO}_3$ . Esto sugiere que las sales de calcio y el sistema  $\text{MgCl}_2$  pueden generar una alteración significativa en la estructura de la doble capa eléctrica.



**Figura 51.** Valores de potencial zeta en  $\text{CuFeS}_2$ , barras azules :(i) solo adición de sales, (d) sales más adición de dextrina, (x) sales mas adición de xantato. a) sales del grupo 1, sistema de referencia,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , b) sales del grupo 2:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ .

La adición de xantato provoca que el potencial zeta sea más negativo para los sistemas del grupo 1 (figura 51 a), sin embargo este cambio no se produce para los sistemas del grupo 2 en donde el potencial parece mantener el mismo valor. Esto

sugiere por una parte que las sales de este grupo obstaculizan la adsorción de xantato, pero también esto es evidencia de que la especie de xantato que se está formando con estas sales es dixantogeno debido a la ausencia de carga.

Cuando se agrega dextrina a los sistemas, esta reduce la negatividad del potencial zeta, lo que podría favorecer la floculación o la agregación de las partículas y por ende su depresión en procesos de flotación.

Asimismo, un potencial zeta más positivo indica una mayor formación de hidróxidos en la superficie, ya que estos suelen poseer carga positiva. [Fullston y col. 1999]

Esta reportado que cuando se lleva a cabo una medición electroforética en presencia de macromoléculas que se adsorben (como la dextrina) en la superficie de las partículas, se producen dos efectos opuestos [Nyamekye y Laskowski 1993]:

- Por un lado, puede reducir el valor del potencial zeta debido al aumento de la distancia entre el plano de cizallamiento y el plano de Stern, ya que el valor del potencial zeta depende de la cercanía de los iones a la superficie.
- Por otro lado, puede aumentar el valor del potencial zeta al modificar la distribución de cargas cerca de la superficie.

Estos efectos se contrarrestan entre sí, lo que hace que los resultados de las mediciones del potencial zeta sean más complejos de interpretar cuando hay dextrina adsorbida.

En este estudio se observó que la adición de dextrina en ambos sulfuros incrementa el valor del potencial zeta, esto quiere decir que la dextrina se adsorbe en una orientación plana y esta altera la distribución de cargas en la superficie.

La diferencia de adición de dextrina en  $\text{CuFeS}_2$  con respecto a  $\text{PbS}$ , se debe a que la interacción de dextrina es más fuerte en  $\text{PbS}$  que en  $\text{CuFeS}_2$ , como se verá más adelante esto se debe a una mayor cantidad adsorbida de dextrina en  $\text{PbS}$  que en  $\text{CuFeS}_2$ .

## 4.2 Ángulo de contacto

Los cambios de la hidrofobicidad de PbS y CuFeS<sub>2</sub> con xantato y dextrina fueron analizados mediante pruebas de ángulo de contacto a través del método de la gota sésil.

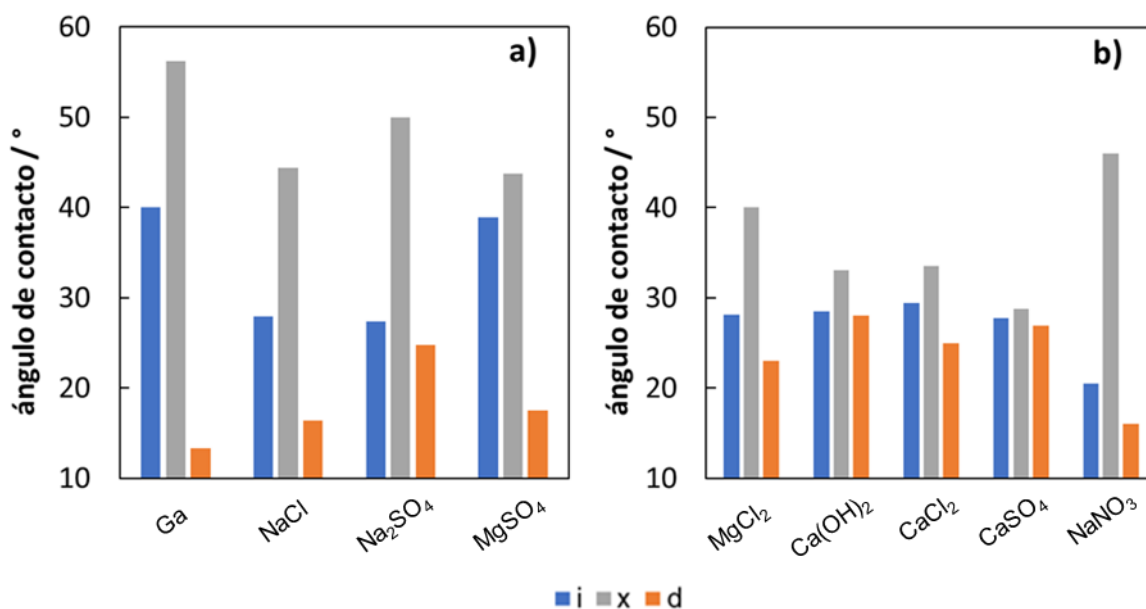
### 4.1.1 Ángulo de contacto galena

La figura 52 muestra los resultados obtenidos al realizar la medición de ángulo de contacto con los sistemas evaluados. Considerando el sistema de referencia Ga (barra azul), se puede observar que en todos los sistemas hay una disminución de la hidrofobicidad del mineral, cuando se agrega cualquier sal, con respecto a la solución buffer.

La adsorción de xantato en la superficie mineral (barras grises), provoca que el ángulo de contacto aumente, aunque en presencia de especies de calcio este aumento es mínimo, especialmente en el caso de CaSO<sub>4</sub>. Esto se atribuye a que, aunque los iones de calcio favorecen la adsorción de xantato como dixantógeno, la presencia de sitios oxidados generados bajo las condiciones oxidantes de este sistema contribuye a disminuir la hidrofobicidad resultante. Lo anterior, está en correlación con los efectos determinados mediante EIS. Asimismo, el efecto de las sales con dextrina en PbS (barras naranjas) se ve reflejado en aumentos del ángulo de contacto en todos los casos en comparación con el sistema de referencia Ga. Sin embargo, los ángulos de contacto siguen siendo inferiores a 30°, lo que indica que las superficies permanecen hidrofílicas. Dicho efecto se observó con OCP, sugiriendo que la condición reductora favorecida por la estabilidad de las especies reducidas de azufre limita la generación de PbOH<sup>+</sup> que interactúe con dextrina. Este fenómeno se ve aún

más pronunciado en presencia de calcio, donde la formación de sulfatos mixtos de plomo-calcio parece reducir la adsorción de dextrina.

En el caso del xantato todas las sales del grupo 2 que se definieron a partir de mediciones de OCP, como es el caso de  $MgCl_2$  y las sales de calcio, son las que más afectaron la hidrofobicidad al disminuir en mayor medida el ángulo de contacto correspondiente, posiblemente por el carácter hidrofílico de los sulfatos o hidróxidos de plomo-calcio. El sistema  $NaNO_3$  es una excepción al presentar un valor de ángulo de contacto similar al grupo 1, esto se debe a que en este sistema a diferencia de los iones calcio y magnesio no forma precipitados que afecten la hidrofobicidad de PbS.



**Figura 52.** Ángulo de contacto de PbS medido en soluciones correspondientes a las sales de (a) grupo 1 (b) grupo 2.

Se ha reportado que en sistemas PbS-Xantato con contenido de calcio y de sulfato, estos iones reducen el ángulo de contacto, el calcio por quimisorción mientras que

el sulfato por la formación de una película no uniforme de  $\text{PbSO}_4$  [Elizondo-Álvarez y col., 2017]. Sin embargo, en este estudio no se encuentra evidencia de que los iones sulfato ( $\text{MgSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) afecten la hidrofobicidad. Lo anterior soporta la hipótesis de que los sulfatos de plomo requieren las especies de calcio para coprecipitar.

Aunque se reporta que existe una mayor adsorción de dextrina cuando hay presencia de las especies de calcio y magnesio, formando compuestos hidroximetálicos [Laskowski y col., 2007], en el caso del grupo 2, este depresor no parece disminuir el valor de la hidrofobicidad, ya que los valores de ángulo de contacto con dextrina se mantuvieron en valores alrededor de los 30 grados, aunque este valor todavía se considera un valor hidrofílico. Sin embargo, como se señaló anteriormente la adsorción de la dextrina va a depender del grado oxidativo de la interfase y de la disponibilidad de los hidróxidos de plomo para adsorberse.

#### **4.1.2 Ángulo de contacto calcopirita**

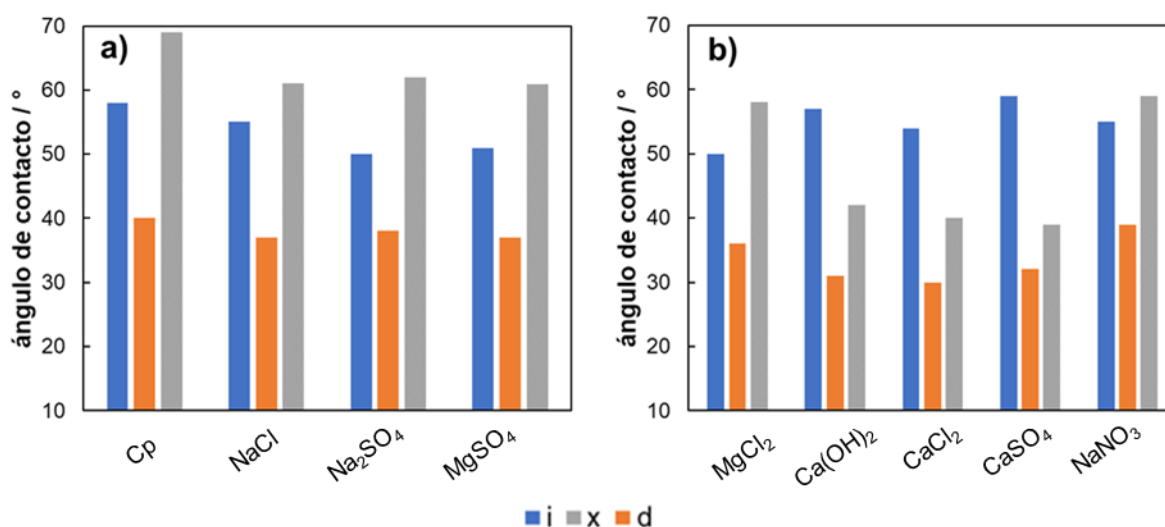
La figura 53 muestra las mediciones del ángulo de contacto obtenidas con los sistemas evaluados para  $\text{CuFeS}_2$ . Se observa que el sistema de referencia Cp presenta un ángulo de contacto de alrededor de  $60^\circ$ , mientras que en presencia de los diversos iones solo existe una variación en el rango de  $50^\circ$  a  $60^\circ$ . En todos los casos, los valores del ángulo de contacto son superiores a los registrados para  $\text{PbS}$  (figura 48), lo que indica que, bajo estas condiciones de pH, la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  es más hidrofóbica que  $\text{PbS}$ , posiblemente debido a su estado menos reactivo que produce especies oxidadas e hidrofílicas.

Algunos autores [Li y col., 2017] han reportado para sistemas con xantato que, iones monovalentes como el sodio y potasio, tienden a aumentar la hidrofobicidad de  $\text{CuFeS}_2$ , mientras que los iones divalentes como el calcio y el magnesio la



disminuyen. Los resultados de la figura 50, exhiben la tendencia de que las especies del grupo 1 (con sodio) favorecen la formación de xantatos metálicos, mientras que las especies con calcio (grupo 2) catalizan la oxidación de xantato y forman especies oxidadas. Por lo tanto, el catión monovalente genera un mayor ángulo de contacto por una superficie más hidrofóbica que se mantiene por la condición menos reactiva, a comparación de la que generan las sales de calcio.

La interacción de la dextrina con los sistemas del grupo 1 no parece afectar el ángulo de contacto, que se mantiene cercano a 40°. En este caso, el efecto de baja reactividad afecta la adsorción de la dextrina, a través de limitar la interacción de dextrina con especies oxidadas de cobre y hierro. En cambio, en el grupo 2 se observa una disminución en los valores del ángulo de contacto (figura 53b), siendo este efecto más notable en el caso de las sales de calcio, donde el ángulo se reduce hasta 30°. Cabe destacar que en la figura 53b, el sistema  $\text{NaNO}_3$  representa una excepción, ya que se mantiene en un valor de 40°.

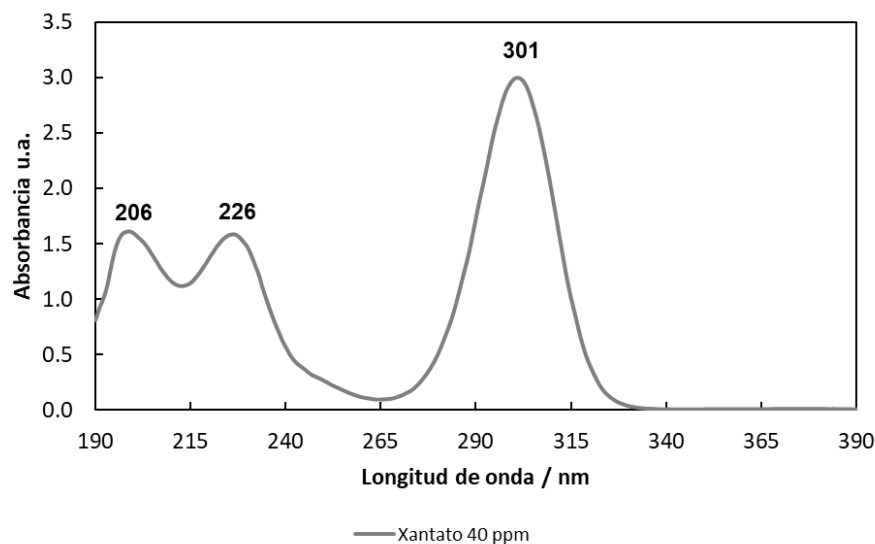


**Figura 53.** Ángulo de contacto de  $\text{CuFeS}_2$  medido en soluciones correspondientes a las sales de (a) grupo 1 (b) grupo 2.

## 4.2 Determinación de adsorción de reactivos

Hasta ahora la adsorción de los reactivos orgánicos se ha predicho o visualizado con relación a la interacción que presentarían con las especies interfaciales resultantes del efecto de las sales presentes. Sin embargo, es importante conocer la cantidad de reactivos de flotación que se adsorben sobre los minerales bajo los diferentes sistemas, así como determinar si se trata de una fisisorción o una quimisorción, para con ello corroborar las interacciones y propuestas y su efecto en el comportamiento de flotación.

En la figura 54 se observan los picos característicos de UV-vis de xantato, en donde la onda principal se encuentra en una longitud de onda de 301 nm y la onda secundaria de menor tamaño se observa a 226 nm. La onda en 206 nm esta asignada a disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) [Elizondo-Álvarez y col., 2021].



**Figura 54.** UV-vis para una muestra de 40 ppm de xantato en solución de 0.05 M de tetraborato de sodio, a 25°C. El pico a 301 nm es el principal para las lecturas de xantato.

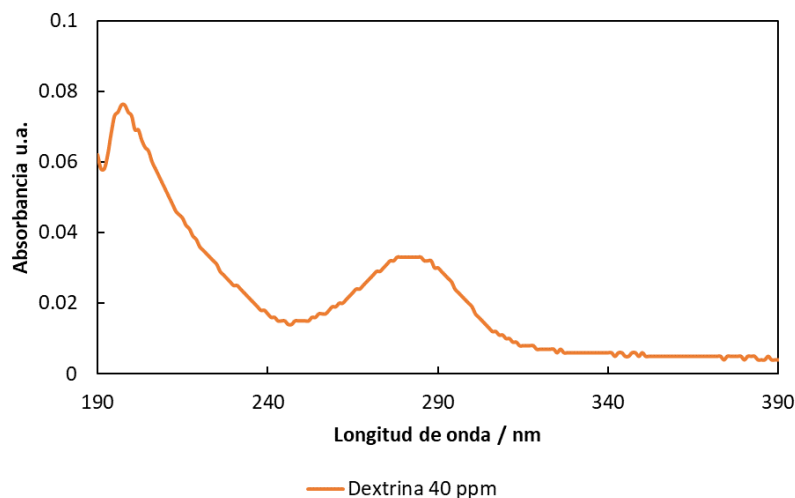
Otros picos del xantato que corresponden principalmente a productos de su descomposición se muestran en la tabla 9 [Xiu y col. 2016].

**Tabla 9.** Longitudes de onda para especies del xantato, tomado de Xiu y col. 2016.

especie	Longitud de onda (nm)
Xantato, X <sup>-</sup>	226, 301
Dixantógeno, X <sub>2</sub>	238, 283
Disulfuro de carbono, CS <sub>2</sub>	206.5
Monotiocarbonato, ROCSO <sup>-</sup>	223
Ácido xantico, ROCS <sub>2</sub> H	270
Perxantato, ROCS <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	348

Por otra parte, en la figura 55 se observa el espectro UV-vis para la dextrina, en este caso el pico característico se encuentra en una longitud de onda de 279 nm, que coincide con lo reportado en la literatura [Chen y col., 2009]. El pico alrededor de 200 nm puede estar asociado a las impurezas de la dextrina amarilla.

Al compararse las figuras 54 y 55, se puede observar que existe una absorbancia mayor en el espectro UV-vis de xantato, que en el de dextrina, esto se debe principalmente a las diferencias en las estructuras moleculares de estos compuestos para absorber luz. Esta característica se cuantifica con el coeficiente de extinción molar el cual es mayor para xantato [Ait-Khouia y col., 2023] que para dextrina [Singh y col., 2002].



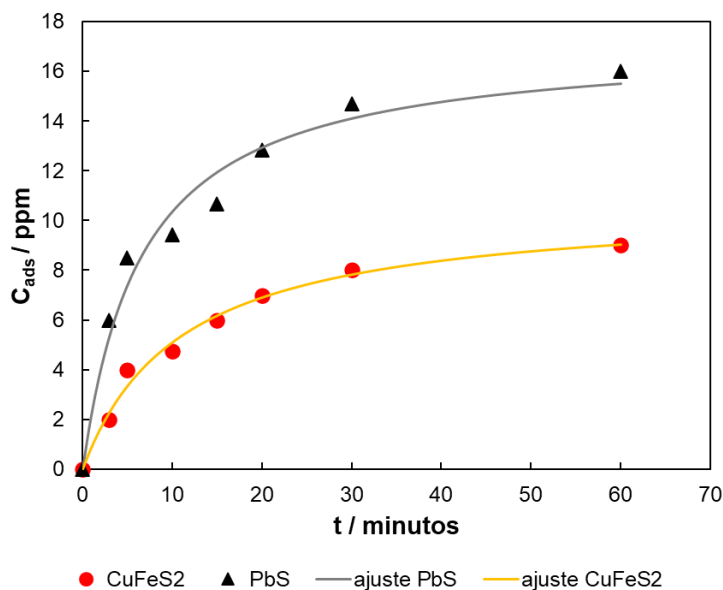
*Figura 55. UV-vis para una muestra de 40 ppm de dextrina en solución de 0.05 M de tetraborato de sodio, a 25°C. El pico a 278 nm es el principal para las lecturas de dextrina.*

La cinética de adsorción de xantato y dextrina en los minerales se evaluó mediante los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich.

El modelo de pseudo-primer orden describe principalmente adsorciones físicas con pocos sitios activos en el adsorbente. El modelo de pseudo segundo orden describe adsorciones físicas y químicas con abundantes sitios activos en el adsorbente. Finalmente, el modelo de Elovich describe quimisorciones en superficies heterogéneas [Oladipo y col., 2021; Wang y Guo, 2020].

Mediante la cinética de adsorción con dextrina (figura 56), se determinó que el tiempo de equilibrio ( $t_e$ ) fue de 30 minutos para ambos minerales. En este tiempo, sin embargo, solo se logra adsorber el 38% de la dextrina para PbS y el 20% para CuFeS<sub>2</sub>. Con estos resultados se demuestra que a pH 9 la adsorción de dextrina en PbS está más favorecida, lo que implica que se favorecería la depresión de PbS en un sistema de separación Cu-Pb. Los resultados de la cinética de adsorción de

dextrina para ambos minerales se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden con una  $R^2$  de (0.97), por lo que se infiere que la dextrina tiene un proceso de quimisorción y fisorción en ambas superficies minerales.



*Figura 56. Cinética de adsorción de dextrina para CuFeS<sub>2</sub> y PbS.*

La Figura 57 muestra la cinética de adsorción de xantato para ambos minerales registrada para 30 minutos en donde se alcanzó un valor constante de  $C_{ads}$ . Es evidente que se adsorbe mayor cantidad de xantato en CuFeS<sub>2</sub>.

Al realizar un ajuste con los modelos de adsorción descritos previamente, se observó que el modelo de pseudo-segundo orden, presentaba el mejor ajuste a los datos experimentales con xantato, ya que se obtuvo una mayor  $R^2$  (0.98) y una  $C_{ads}$  más cercana a lo observado experimentalmente.

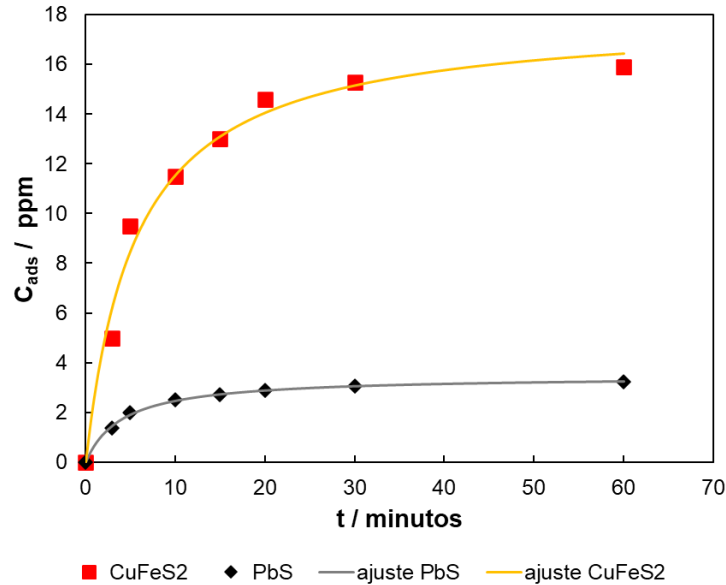


Figura 57. Cinética de adsorción de xantato para  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ .

Debido a que tanto la adsorción de dextrina y de xantato en ambos minerales se ajustaron al mismo modelo cinético de adsorción se pudieron realizar comparaciones de la constante de velocidad  $k$ , tabla 10.

Como se puede observar la  $k$  en pruebas con xantato es mayor que en pruebas con dextrina, especialmente en el caso de  $\text{PbS}$ , donde se observa la  $k$  más grande. En ambos minerales la  $k$  en experimentos con dextrina fue similar.

Tabla 10. Parámetros cinéticos obtenidos con el ajuste del modelo de pseudo segundo orden.

Pseudo segundo orden			
		$k$ (g/mg min)	$C_{\text{ads}}$ (ppm)
<b>PbS</b>	xantato	0.0707	3.4668
	dextrina	0.0088	17.2286
<b>CuFeS<sub>2</sub></b>	xantato	0.0100	17.9411
	dextrina	0.0085	10.6939

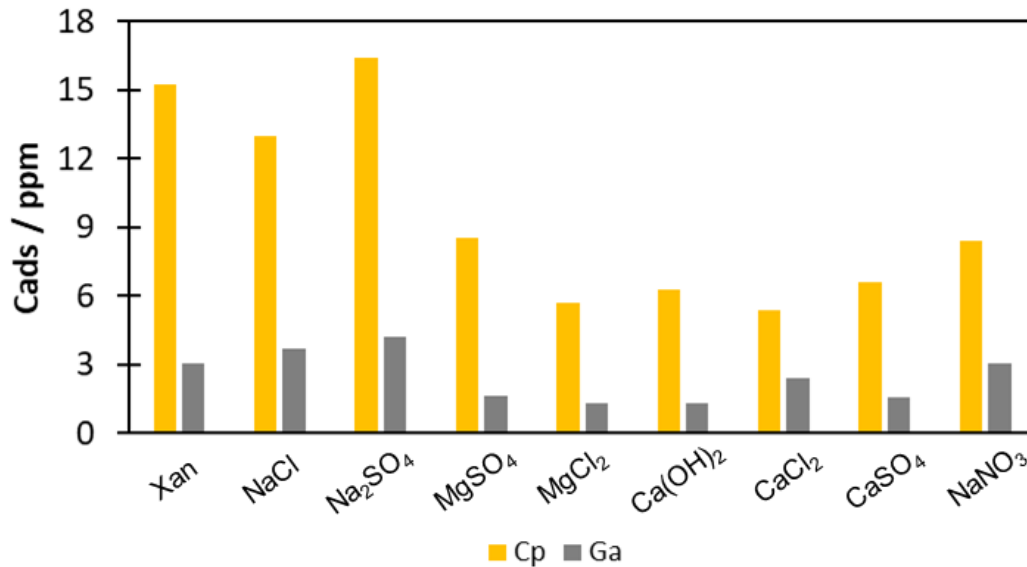
Las constantes de velocidad de adsorción concuerdan con las  $\tau$  observadas en pruebas de impedancia, donde estas últimas son menores para la dextrina, lo que sugiere que se adsorbe de manera más lenta, aunque en mayor cantidad que el xantato.

Aunque la constante de velocidad de adsorción es mayor en PbS, la capacidad máxima de adsorción es significativamente mayor en CuFeS<sub>2</sub> (17.9411 frente a 3.4668). Esto sugiere que, aunque la adsorción en PbS ocurra de manera más rápida, CuFeS<sub>2</sub> tiene una mayor capacidad para adsorber xantato en su superficie. Esta diferencia podría deberse a que la superficie de CuFeS<sub>2</sub> ofrece más sitios activos disponibles para el xantato en comparación con PbS. En el caso de PbS, la generación de fases de xantato de plomo está limitada por la condición reductora del mineral y depende de la cantidad de plomo disponible. En cambio, la mayor adsorción de xantato en CuFeS<sub>2</sub> podría ser el resultado de un aumento en los sitios de adsorción generados por la formación de sulfuros no estequiométricos.

Estos resultados indican que una mayor capacidad de adsorción favorece la selectividad y esto se puede reflejar en la recuperación de CuFeS<sub>2</sub> como lo han observado otros autores [García-Garnica, 2022].

#### **4.2.1 Efecto de las sales en la capacidad de adsorción**

La capacidad máxima de adsorción de xantato,  $C_{ads}$ , para CuFeS<sub>2</sub> y PbS a un tiempo de 30 minutos fue registrada para todos los sistemas con en estudio y se presenta en la figura 58.



*Figura 58. Capacidad de adsorción de xantato para CuFeS<sub>2</sub> y PbS. Grupo 1 (Sistema de referencia Cp-xan y Ga-xan, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>), grupo 2 (MgCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>).*

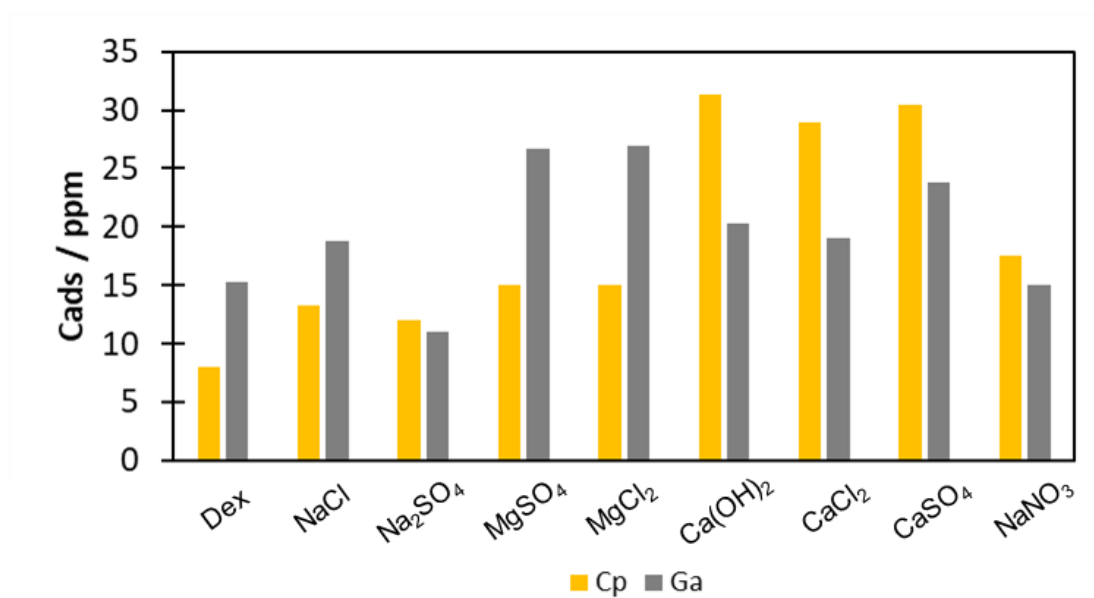
Es notorio que en CuFeS<sub>2</sub> se adsorbe una mayor cantidad de xantato que en PbS y esto puede ser la causa de que varios autores reporten recuperaciones selectivas a valores de pH entre 8 a 10.

Es evidente también que existe una tendencia de las sales del grupo 2, con algunas excepciones como CaCl<sub>2</sub>, a interferir con la adsorción de xantato ya que, en estos sistemas, la C<sub>ads</sub> para ambos minerales es menor. Estos resultados contradicen las capacitancias de adsorción (C<sub>2</sub>) de este sistema, si se considera que estas capacitancias estarían asociadas a una alta adsorción de dixantógeno. Sin embargo, si se asume que las sales o cristales de sulfatos de plomo-calcio, en presencia de dixantógeno, contribuyen a disminuir la capacitancia de la interfase, la baja cantidad de dixantógeno adsorbido dependería de su formación catalizada por los iones calcio, estableciéndose así una competencia entre la formación de dixantógeno y la de los sulfatos mixtos.



La tendencia de adsorción de xantatos en los sistemas con sales de los grupos 1 y 2 parece definir un efecto similar para ambos minerales. Este efecto se basa en las condiciones reductoras generadas en los sistemas con sales de sodio y en la catálisis y condiciones más oxidativas producidas por las especies de calcio.

La capacidad máxima de adsorción de dextrina,  $C_{ads}$ , para  $CuFeS_2$  y  $PbS$  a un tiempo de 30 minutos fue registrada para todos los sistemas con en estudio y se presenta en la figura 59.



**Figura 59.** Capacidad de adsorción de dextrina para  $CuFeS_2$  y  $PbS$ . Grupo 1 (Sistema de referencia Cp-dex y Ga-dex, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>), grupo 2 (MgCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>).

En el caso de  $PbS$ , se observó que adsorbe mayor cantidad de dextrina que de xantato para todos los sistemas estudiados. Es importante resaltar que la adsorción de dextrina en  $PbS$ , tomando como base el sistema de referencia Ga-dex, se incrementa con la presencia de las sales estudiadas.

Particularmente, los sistemas correspondientes al grupo 2 (MgCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> y NaNO<sub>3</sub>) son los que presentan mayor adsorción de dextrina en  $PbS$ . Este

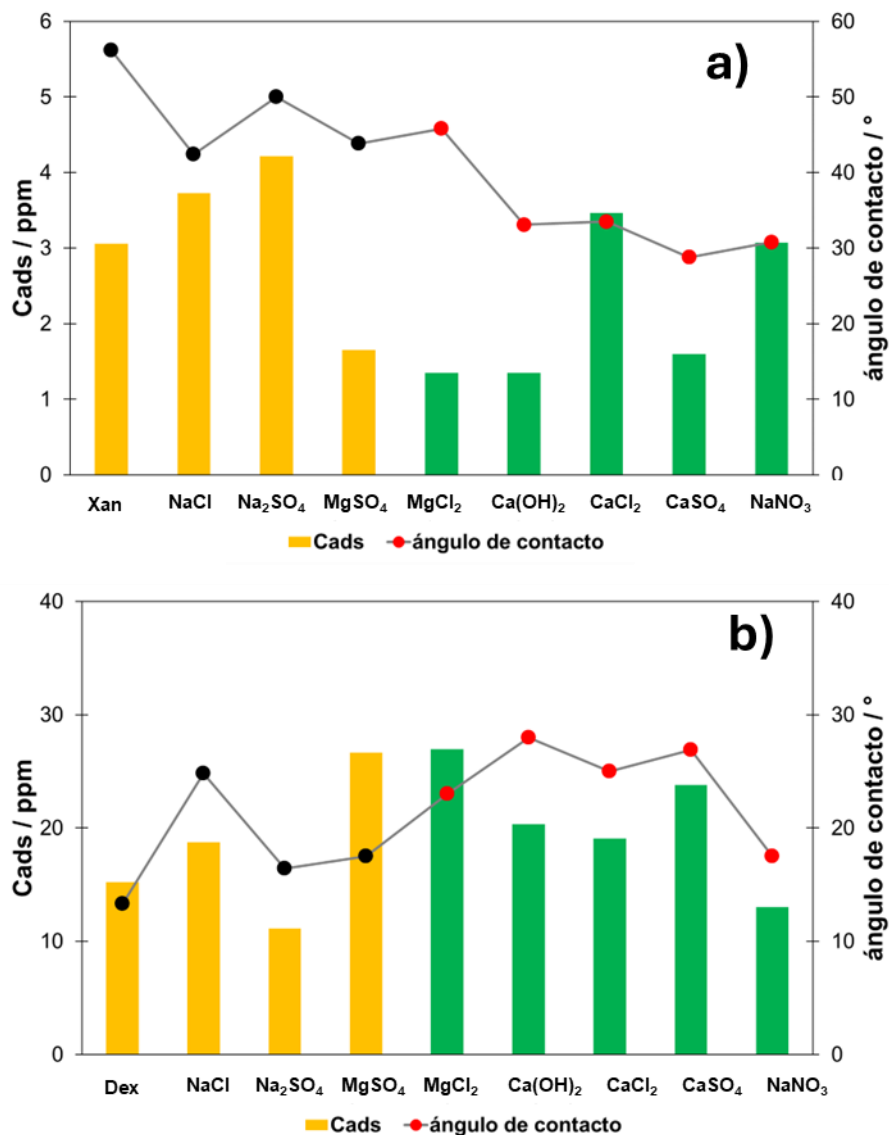
efecto ya ha sido reportado para las de sales de calcio y magnesio, las cuales incrementan la adsorción de la dextrina [Laskowski y col., 2007; Liu y col., 2000].

Los efectos producidos por la adsorción de dextrina en  $\text{CuFeS}_2$  se pueden dividir en dos tendencias. La primera de ellas corresponde al grupo 1 (sistema de referencia Cp-dex, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) en donde se observa que se adsorbe menos dextrina que en PbS, lo cual explica porque a estas condiciones de pH se tiene una mejor depresión de PbS. La menor adsorción de dextrina en los sistemas de los grupos 1 y 2 parece obedecer al efecto de alteración de la superficie generado por las condiciones redox y la presencia de diferentes especies. Esto se debe a que la dextrina se adsorbe en fases de hidróxidos formadas por la oxidación superficial. Sin embargo, en los sistemas con sales de calcio, no se descarta la formación de capas de adsorción complejas, influenciadas por los sulfatos de plomo y una capa pasiva en el caso de la galena y la calcopirita, respectivamente.

En el segundo grupo de  $\text{CuFeS}_2$  se destaca que la adsorción de dextrina es mayor en  $\text{CuFeS}_2$  que en PbS, esto es una evidencia importante de porque ambos minerales tienden a deprimirse en las celdas de flotación. Particular énfasis en las sales de calcio, las cuales se han reportado provoca bajos rendimientos en la flotación [Manono y col. 2016, Elizondo-Alvarez y col. 2017].

#### **4.2.3 Correlación entre ángulo de contacto y capacidad de adsorción**

Los resultados de  $C_{\text{ads}}$  y ángulo de contacto de los minerales se compararon para encontrar una correlación. Los resultados para PbS se muestran en la figura 60.



**Figura 60.** Correlación entre ángulo de contacto y capacidad de adsorción para PbS: a)  $C_{ads}$  y ángulo de contacto para sistemas con xantato, b)  $C_{ads}$  y ángulo de contacto para sistemas con dextrina. Las barras amarillas representan la  $C_{ads}$  del grupo 1, las barras verdes representan la  $C_{ads}$  del grupo 2. Los triángulos representan el ángulo de contacto del grupo 1, los círculos el ángulo de contacto del grupo 2.

Las sales que disminuyen la adsorción de xantato son las que tienen a los iones divalentes  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , mientras que las sales de NaCl y  $Na_2SO_4$  aumentan la adsorción de xantato. Se puede observar que en el caso de iones  $Ca^{2+}$ , la disminución

de la cantidad de xantato adsorbido coincide con la disminución de los ángulos de contacto, pero en el caso de iones  $Mg^{2+}$  los ángulos no están en correlación con la baja capacidad de adsorción.

De forma similar para la dextrina, los valores de  $C_{ads}$  del  $Mg^{2+}$  no coinciden con los ángulos de contacto. Esto puede ser efecto de la mayor solubilidad del magnesio comparada con la del calcio, [Weiß y Harasek, 2021] ya que el calcio puede formar distintos precipitados sobre la superficie de galena [Elizondo-Alvarez y col., 2017; Houot y Duhamet, 1992] en este sentido estas especies insolubles tienen mayor efecto en la hidrofobicidad del mineral.

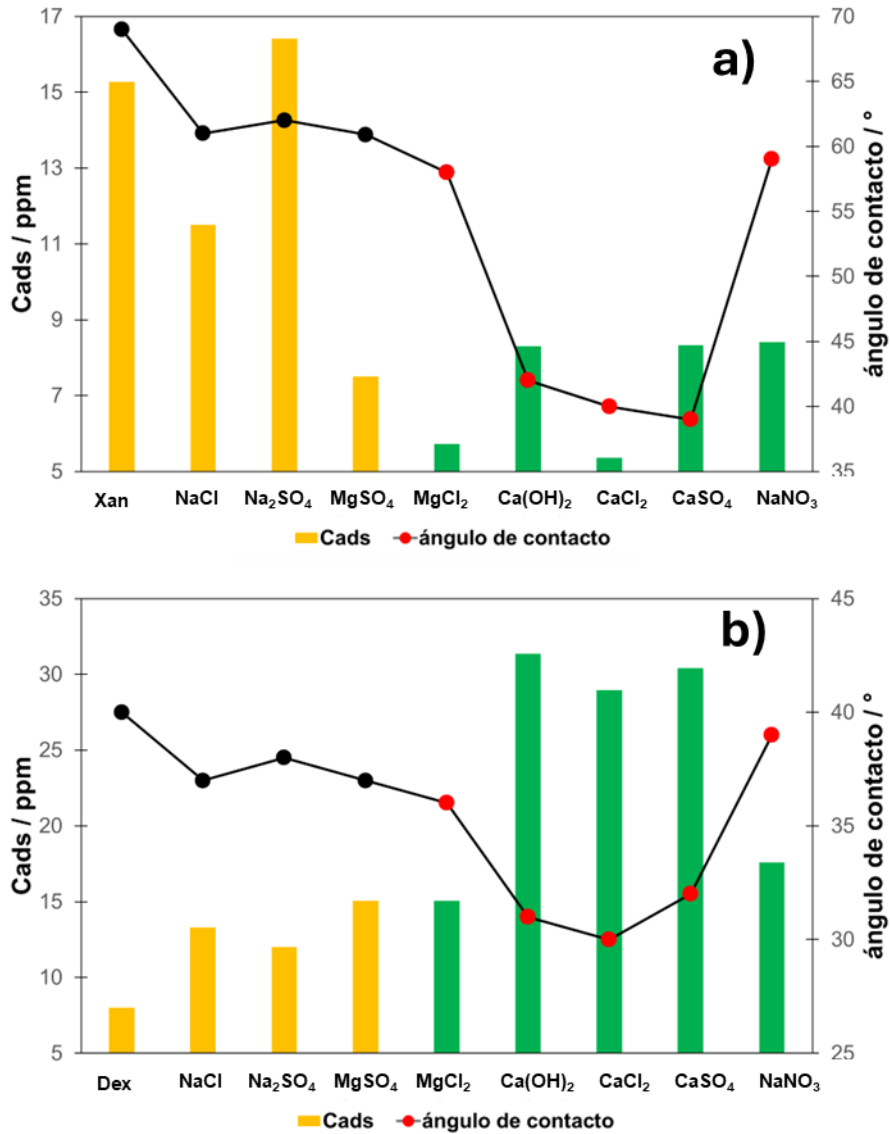
La adición de sales de calcio y magnesio incrementan la adsorción de la dextrina como se ha observado en otros estudios [Laskowski y col., 2007; Liu y col., 2000]. Estas investigaciones argumentan que estos iones interactúan con la dextrina formando especies hidroximetálicas lo que daría lugar no solo a una adsorción física sino también química. Este tipo de adsorciones químicas pueden ser validadas con técnicas como FTIR y EIS.

Los resultados de adsorción de xantato y dextrina y su respectiva correlación con los ángulos de contacto para  $CuFeS_2$  se muestran en la figura 61.

Las sales que adsorben mayor cantidad de xantato, figura 61a, son las que pertenecen al grupo 1, con la excepción de  $MgSO_4$ . El grupo 2, barras verdes, al igual que lo observado para  $PbS$ , disminuye la cantidad de xantato adsorbida

En las sales del grupo 2, se puede observar que en el caso de iones  $Ca^{2+}$ , la disminución de la cantidad de xantato adsorbido coincide con la disminución de los ángulos de contacto, pero en el caso del sistema  $NaNO_3$  los ángulos no están en correlación con la baja capacidad de adsorción. Lo anterior puede asociarse a que,

aunque el nitrato puede establecer una condición oxidante para el xantato y la galena, esta no alcanzaría el mismo nivel que el efecto producido por el calcio.



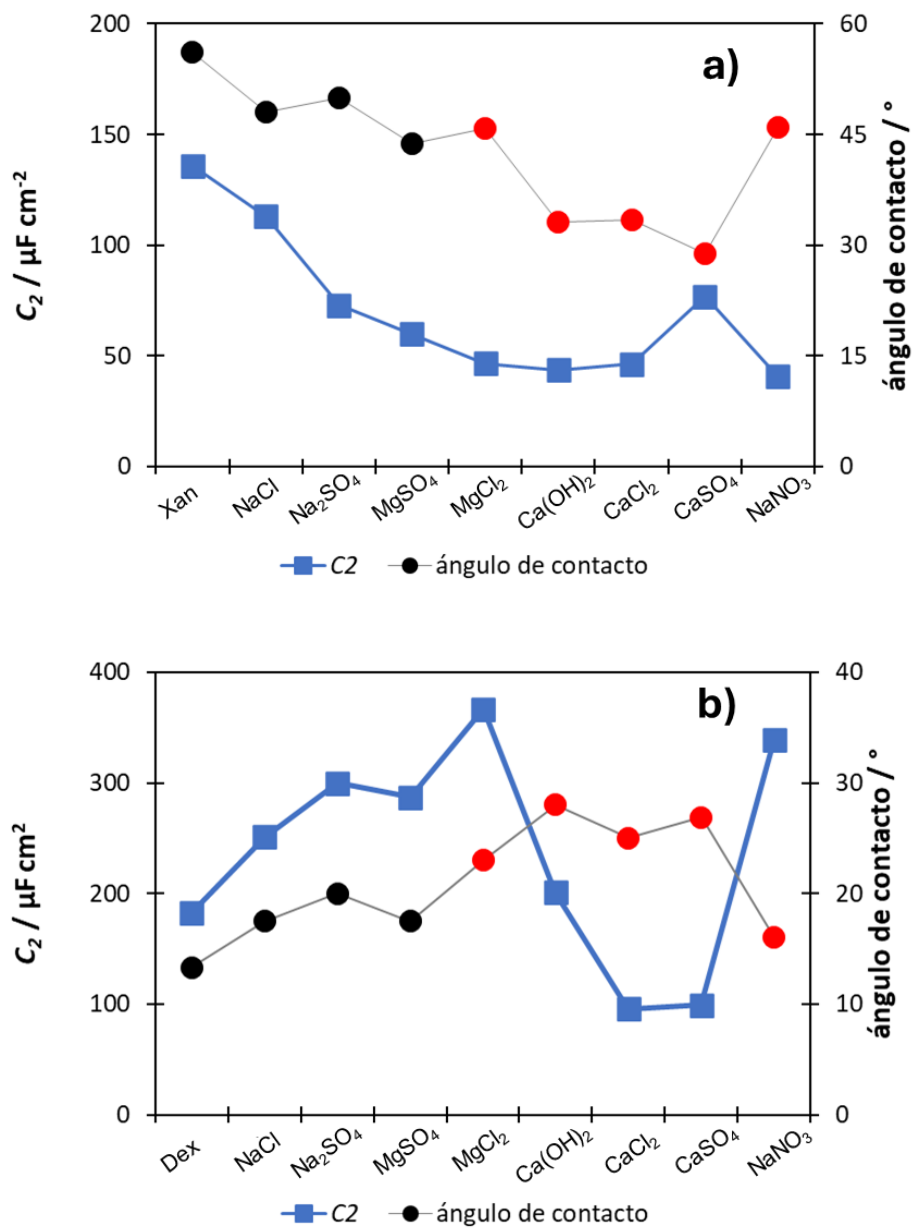
**Figura 61.** Correlación entre ángulo de contacto y capacidad de adsorción para  $\text{CuFeS}_2$ : a)  $C_{ads}$  y ángulo de contacto para sistemas con xantato, b)  $C_{ads}$  y ángulo de contacto para sistemas con dextrina. Las barras amarillas representan la  $C_{ads}$  del grupo 1, las barras verdes representan la  $C_{ads}$  del grupo 2. Los triángulos representan el ángulo de contacto del grupo 1, los círculos el ángulo de contacto del grupo 2.

En el caso de la dextrina, figura 61b, se puede observar que la adsorción de esta se incrementa con las sales del grupo 2. También se observa que la tendencia del ángulo de contacto es disminuir en correlación con la cantidad de dextrina adsorbida. Por lo tanto, la adsorción de dextrina en  $\text{CuFeS}_2$  es más favorecida que en  $\text{PbS}$  para los sistemas del grupo 2.

#### **4.2.4 Correlación entre ángulo de contacto y capacitancia del modelo de EIS para $\text{PbS}$ .**

Como se pudo observar en la sección anterior, el ángulo de contacto y la capacidad de adsorción tienen estrecha correlación con la mayoría de los sistemas empleados. Con la finalidad de encontrar una correlación con los parámetros electroquímicos vistos en EIS, se hizo una comparación entre el ángulo de contacto y el parámetro eléctrico  $C_2$  del CE visto en la sección 3.3, figura 62.

Como se observa en la figura 62a, en el caso del xantato, existe una tendencia similar entre los dos parámetros: tanto la capacitancia de adsorción ( $C_2$ ) como el ángulo de contacto disminuyen. Sin embargo, estos resultados contradicen la interpretación previa de las capacitancias de adsorción en este sistema, que sugieren que deberían estar asociadas con una mayor adsorción de dixantógeno y un ángulo de contacto más alto. Como se sugirió en la sección anterior, la presencia de sales o cristales de sulfatos de plomo-calcio y dixantógeno contribuye a reducir la capacitancia de la interfase. No obstante, esta disminución de  $C_2$  no parece correlacionarse con la reducción del ángulo de contacto, que debería reflejar una alta adsorción de dixantógeno y la compresión de la doble capa, lo cual incrementaría la hidrofobicidad de  $\text{PbS}$ . La baja cantidad de dixantógeno adsorbido y el bajo ángulo de contacto resultante podrían depender de una competencia entre la formación de dixantógeno y de sulfatos mixtos.



**Figura 62.** Correlación de  $C_2$  y ángulo de contacto para PbS en a) los sistemas con adición de xantato , b) los sistemas con adición de dextrina. Los círculos negros representan el grupo 1 mientras que los círculos rojos el grupo 2.

En la figura 62b se observa que la adsorción de dextrina presenta una tendencia congruente con el ángulo de contacto en los sistemas del grupo 1, es decir, se registra menor hidrofobicidad con menor cantidad de dextrina adsorbida y, por

consiguiente, menor  $C_2$ . Sin embargo, este comportamiento se invierte en los sistemas que contienen especies del segundo grupo. La disminución de  $C_2$  en presencia de especies de calcio, junto con el incremento del ángulo de contacto, indica que se forman otras especies en la interfase que limitan la adsorción de dextrina, aumentando así la hidrofobicidad

Por lo tanto, estas tendencias muestran que en los sistemas con xantato,  $C_2$  está relacionado directamente con la hidrofobicidad del mineral, en el sentido de que a mayor valor de  $C_2$  mayor es la hidrofobicidad. Bajo el argumento de la adsorción mixta de dextrina y sulfatos de plomo-calcio, una mayor hidrofobicidad podría presentarse por una adsorción neta de dextrina menor.

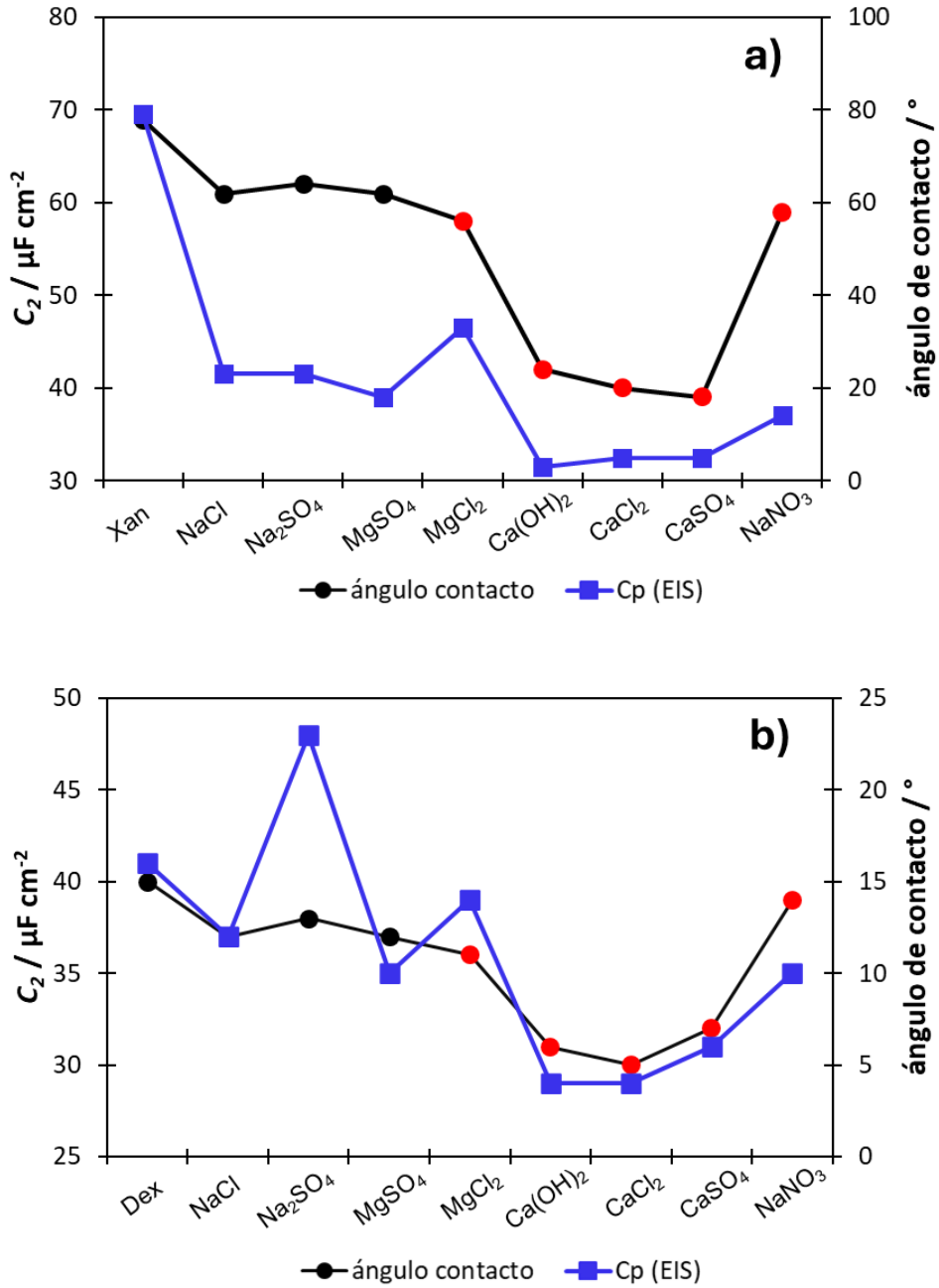
Estos resultados demuestran la validez del CE que fue ajustado para explicar los fenómenos ocurridos en PbS, figura 32, dicho modelo puede describir la hidrofobicidad de la mayoría de los sistemas empleados en este estudio.

#### **4.2.5 Correlación entre ángulo de contacto y capacitancia de la capa pasiva del modelo de EIS para $\text{CuFeS}_2$ .**

En el caso de  $\text{CuFeS}_2$ , se considera que los procesos que definen la adsorción de xantato y dextrina y por consiguiente la hidrofobicidad del mineral se relacionan o modifican la capa pasiva que se desarrolla en este. Se encontró una correlación directa entre el ángulo de contacto y el parámetro de EIS,  $C_p$ , que representa la capacitancia de la capa pasiva (figura 63).

Se puede postular entonces que la estructura de la capa pasiva se ve modificada por la adición de reactivos de flotación.





**Figura 63.** Correlación de  $C_p$  y ángulo de contacto para  $\text{CuFeS}_2$  en a) los sistemas con adición de xantato, b) los sistemas con adición de dextrina, derecha. Los círculos negros representan el grupo 1 mientras que los círculos rojos el grupo 2.

La tendencia seguida tanto por dextrina como por xantato en la capacitancia de la capa pasiva sobre calcopirita indica que esta zona de alteración y los procesos que en ella se suscitan define los procesos de adsorción y por lo tanto el comportamiento en la flotación de este mineral.

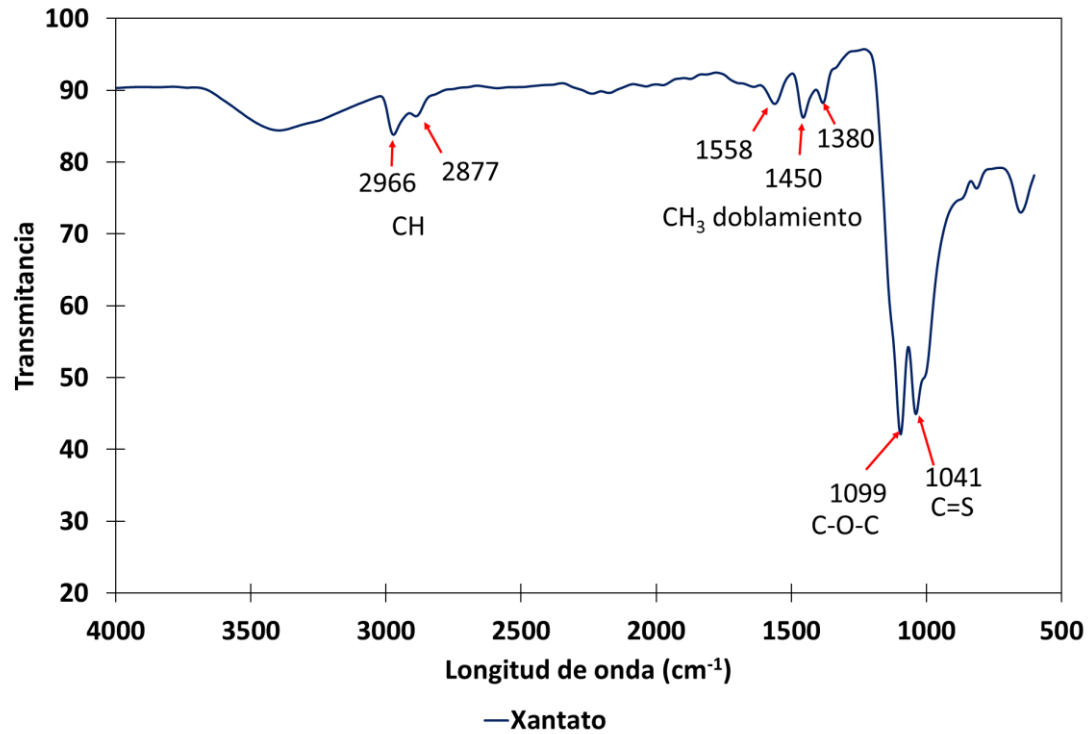
### **4.3 Identificación de especies por FTIR**

La técnica de FTIR proporciona información detallada sobre los grupos funcionales, especialmente los orgánicos, al analizar cómo responde una muestra a la luz infrarroja. Esta luz provoca estiramientos, flexiones y doblamientos en las moléculas, generando respuestas que se manifiestan como bandas o picos en diferentes longitudes de onda. Para una explicación más completa de esta técnica, consultar el Anexo C.

Se llevaron a cabo análisis de FTIR en los minerales PbS y CuFeS<sub>2</sub> antes y después del proceso de adsorción en los distintos sistemas evaluados. Previamente se analizaron el xantato etílico de potasio y la dextrina amarilla esto con la finalidad de encontrar los grupos funcionales característicos de estos reactivos de flotación.

En la figura 64 se muestra el espectro FTIR de xantato etílico de potasio (al cual se le denominara muestra referencia de xantato) en donde se pueden observar las bandas características que se conocen como la huella dactilar de los xantatos, estas muestran al grupo funcional C=S que se observa en una longitud de onda de 1041 cm<sup>-1</sup> y el grupo C-O-C en 1099 cm<sup>-1</sup> [Chandra y col., 2012].

También se observan otras bandas en intervalos de longitud de onda de 1380 a 1600 nm y de 2800 a 3000 nm, las cuales son debido a las impurezas de la muestra de xantato. La banda alrededor de 3500 cm<sup>-1</sup> es debida a los grupos OH del agua.



*Figura 64. Espectro FTIR-ATR para muestra de referencia de xantato etílico de potasio.*

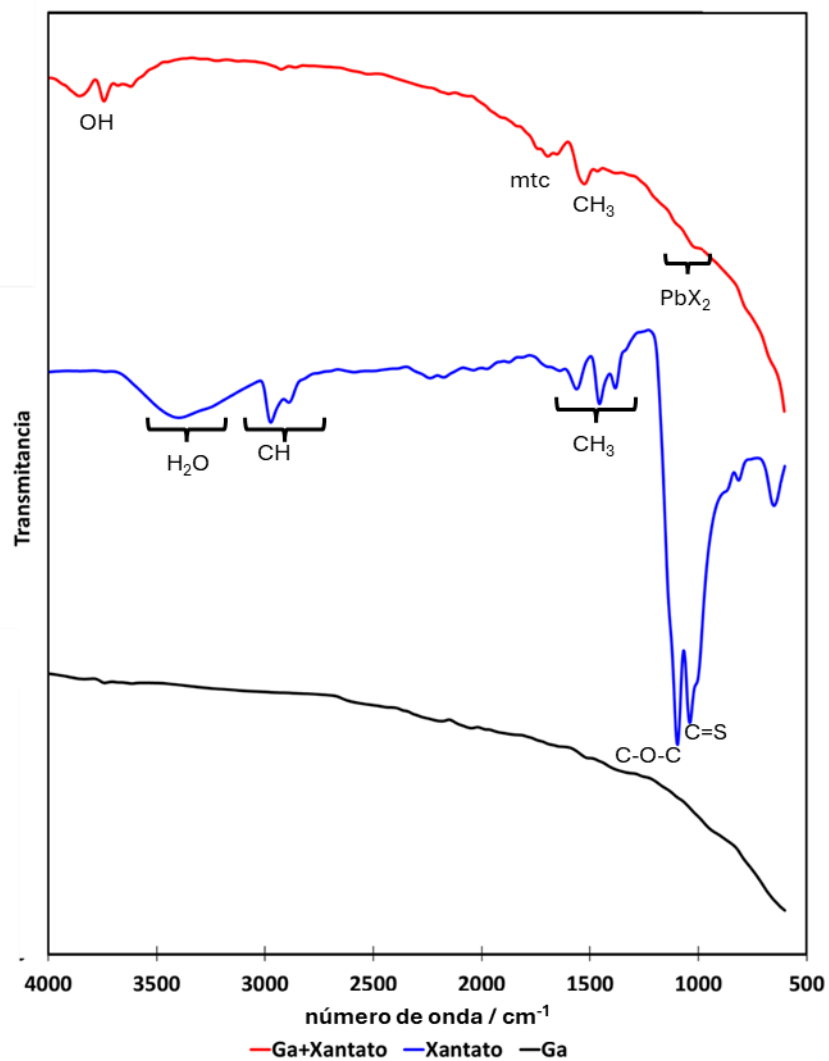
#### 4.3.1 Análisis FTIR de galena con xantato

En la figura 65 se comparan los espectros de FTIR de PbS en condiciones de ausencia y presencia de xantato, además se agrega el resultado de la figura 64 (línea azul) con fines comparativos.

La muestra mineral de PbS (línea negra), no se encuentran bandas relevantes, entre estas las típicamente observadas son:

- Oxidación de la superficie como es el caso de carbonato de plomo PbCO<sub>3</sub> (840, 1416 cm<sup>-1</sup>),
- sulfato de plomo PbSO<sub>4</sub> (970, 1072, 1163 cm<sup>-1</sup>) y
- tiosulfato de plomo PbS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (986 cm<sup>-1</sup>) [Cases y de Donato 1991].

Se observa que en la muestra con adsorción de xantato (línea roja), se evidencian nuevas bandas en el rango de longitud de onda de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . También es necesario mencionar que la banda en  $3500\text{ cm}^{-1}$  ha sido modificada y esto se debe a una menor humedad en la muestra mineral.



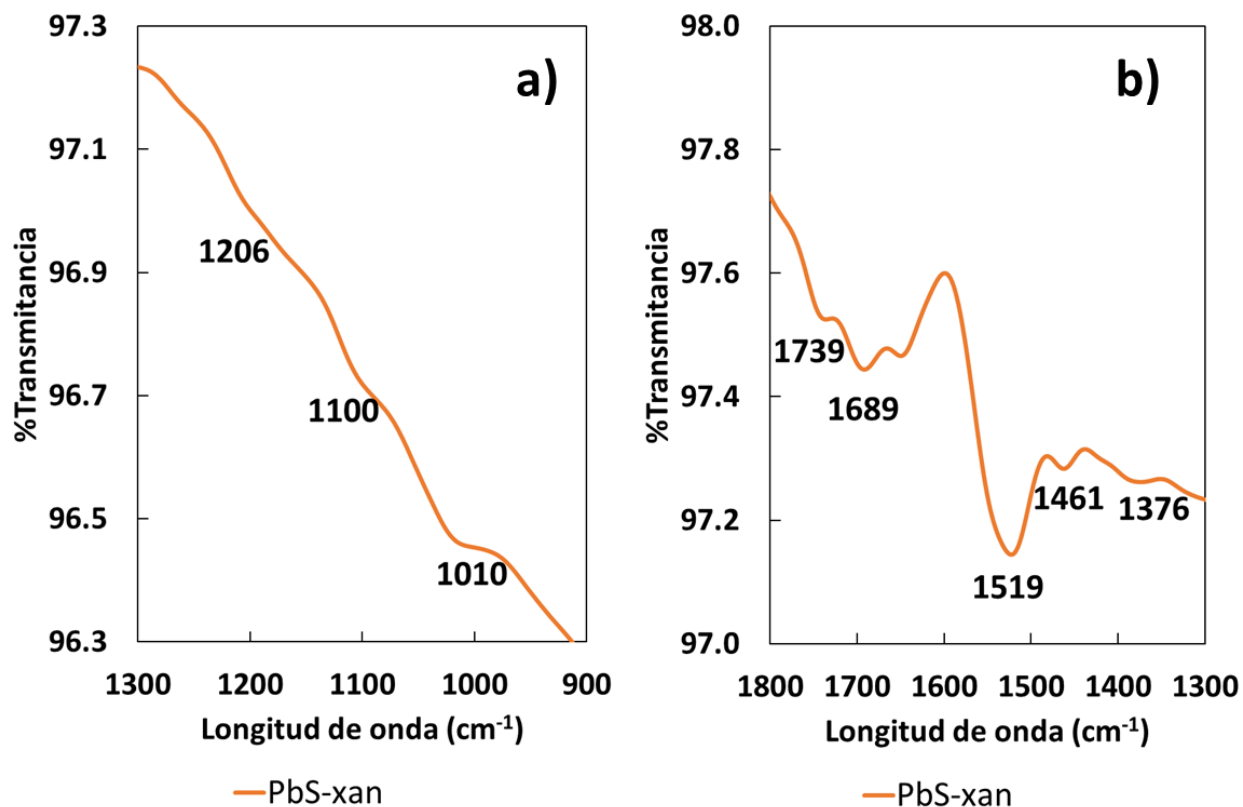
**Figura 65.** Espectros FTIR-ATR: línea negra muestra mineral PbS, línea roja muestra mineral PbS después de proceso de adsorción con xantato, línea azul xantato etílico de potasio.

Con la finalidad de identificar con mayor detalle las especies formadas por la adsorción de xantato en PbS, se realizó una magnificación de la zona en donde se observaron señales en los espectros de la figura 65, esto se presenta en la figura 66.

Como se observa en la figura 66a y según la tabla 10 las especies adsorbidas en PbS corresponden con las longitudes de onda de xantatos metálicos de plomo  $PbX_2$ . En este rango de longitud de onda ( $900-1300\text{ cm}^{-1}$ ) no se encontró evidencia de la formación de dixantogeno ( $X_2$ ).

**Tabla 11.** Valores de referencia para las frecuencias espectrales de xantato etílico en galena. Los datos se obtuvieron de Little 1961, Saah 2019, Cases y de Donato 1991, Zhang y col. 2013

	Longitud de onda $\text{cm}^{-1}$	Especie
<b>Dixantogeno, <math>X_2</math></b>	1012	C=S estiramiento
	1107	C-O
	1260	C-O-C asimetría
<b>Xantato metálico de Pb, <math>PbX_2</math></b>	1017	C=S enlace
	1110	C-O-C
	1140	estiramiento
	1206	



*Figura 66. Imágenes aumentadas de los espectros FTIR de la Figura 54, para la identificación de especies en PbS-xantato*

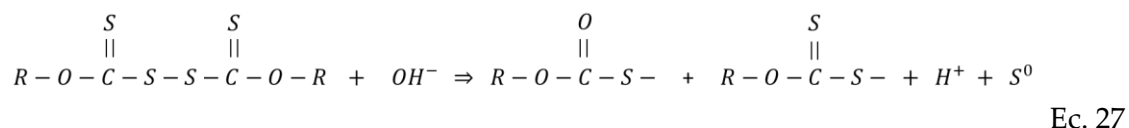
En la figura 66b se pueden identificar las 3 bandas del xantato que están asociados a las impurezas en forma de hidrocarburos y estas bandas corresponden al doblamiento del grupo CH<sub>3</sub> (1376, 1461, 1519 cm<sup>-1</sup>), aunque estas se han desplazado con respecto a la muestra de referencia del xantato (figura 65).

Las bandas en longitudes de onda de 1689 y 1739 cm<sup>-1</sup> podrían asociarse, a impurezas del xantato en forma de carbonatos, sin embargo, este argumento se descarta ya que estas bandas no se observaron en el espectro FTIR para la muestra referencia de xantato (figura 64).

Por lo tanto, una propuesta distinta es que la banda en  $1689\text{ cm}^{-1}$  sea debido a la vibración de la molécula del agua [Nakamoto 2009], mientras que la banda discreta en  $1739\text{ cm}^{-1}$  sea un producto de la oxidación/descomposición del xantato.

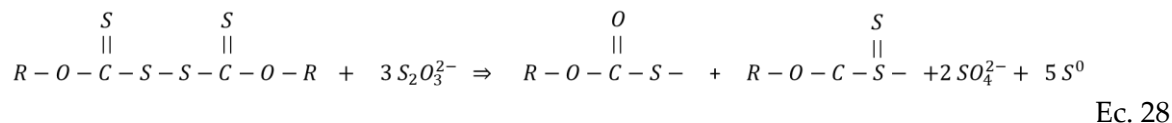
En este caso se interpreta que esta banda corresponde a la especie a un monotionocarbonato producto de la descomposición/oxidación del dixantogeno [Kongolo 1990]. Aunque cabe resaltar que la banda principal del dixantogeno en  $1260\text{ cm}^{-1}$  no fue observada.

La descomposición de dixantogenos, se da a través de la presencia de grupos nucleofílicos, especies que tienen alta tendencia a donar electrones, como el ion  $\text{OH}^-$  [Jones y Woodcook, 1983] según la siguiente reacción (Ec. 27):



En donde los productos de reacción son monotionocarbonato, ion xantato, iones hidrogeno y azufre elemental.

Los tiosulfatos que provienen de la oxidación de PbS actúan como nucleófilos y por lo tanto también puede descomponer al dixantogeno aunque en menor medida que los hidróxidos [Wells y col., 1972], esto se muestra en la siguiente reacción (Ec. 28):



En donde de igual forma que la reacción anterior se obtiene como productos el ion monotionocarbonato, ion xantato, iones sulfato y azufre elemental.

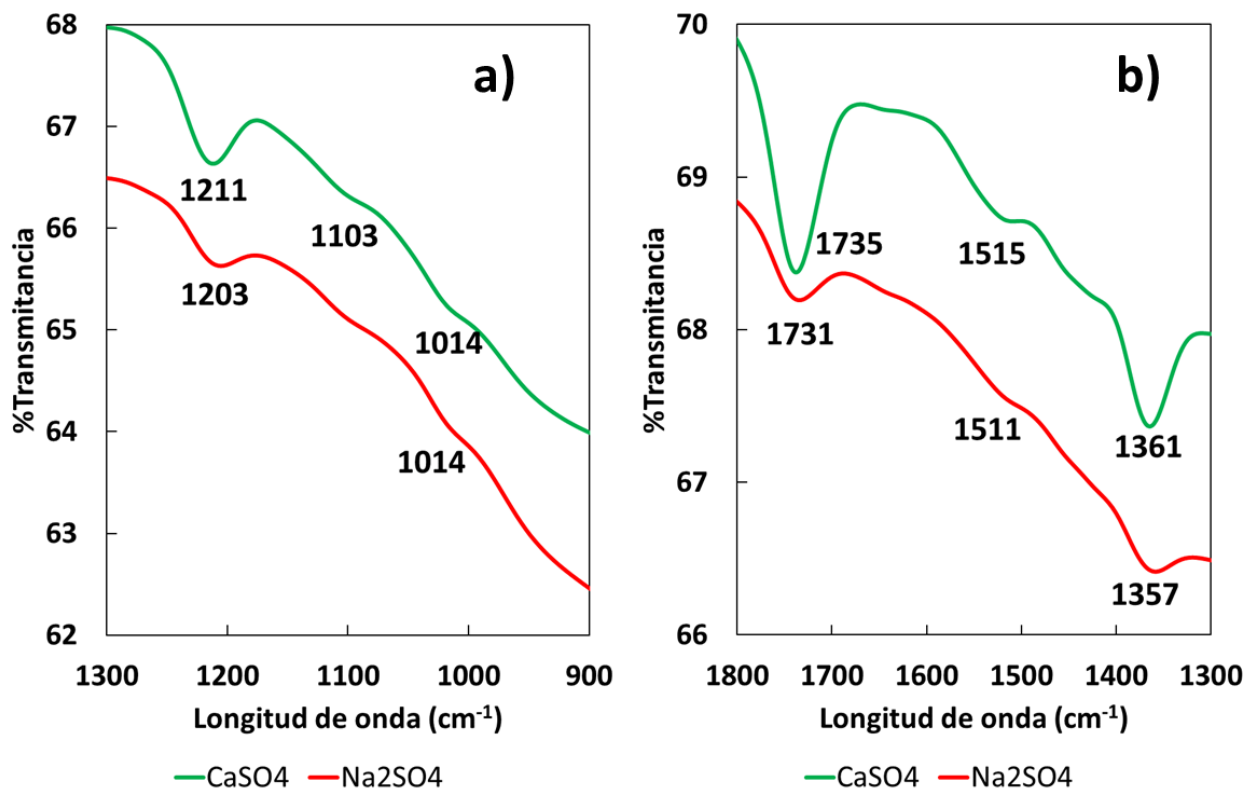
#### 4.3.1.1 Análisis FTIR de galena para sales del grupo 1 y 2 con xantato

Es necesario mencionar que en todos los sistemas estudiados con xantato, la identificación de las bandas características emite una señal muy pequeña, esto puede ser debido a la baja concentración de xantato adsorbida en PbS (menos de 5 ppm) y al tiempo de lectura de la muestra.

Por tal motivo, se seleccionaron los espectros en donde estos cambios fueran más evidentes. En este sentido se seleccionó un espectro de un sistema característico de cada grupo,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para el grupo 1 y  $\text{CaSO}_4$  para el grupo 2. Esto se presenta en la figura 64 y se realizaron las siguientes observaciones:

- En la figura 67a, la presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  muestra las bandas correspondientes a la formación de xantatos metálicos de plomo ( $1014, 1203 \text{ cm}^{-1}$ ), la banda a  $1100 \text{ cm}^{-1}$  desaparece.
- En la figura 67a, en el caso de  $\text{CaSO}_4$  también se observan las bandas de los xantatos metálicos, aunque la banda correspondiente al estiramiento C-O-C aparece recorrida a  $1211 \text{ cm}^{-1}$ .
- En la figura 67b, si se interpreta la banda a una longitud de onda de  $1739 \text{ cm}^{-1}$  como evidencia de la descomposición de dixantogeno a monotionocarbonato [Kongolo y col. 1990, De Donato y col. 1990], es relevante notar que esta banda no se detectó en la muestra de xantato sin mineral (figura 64). Se puede concluir que en ambos grupos existe la presencia de monotionocarbonato.
- Por lo tanto, se puede afirmar que, a partir de la mayor intensidad del pico, que se observa en  $1735 \text{ cm}^{-1}$  para el sistema  $\text{CaSO}_4$ , que la formación de dixantogeno es más favorecida para las sales del grupo 2.





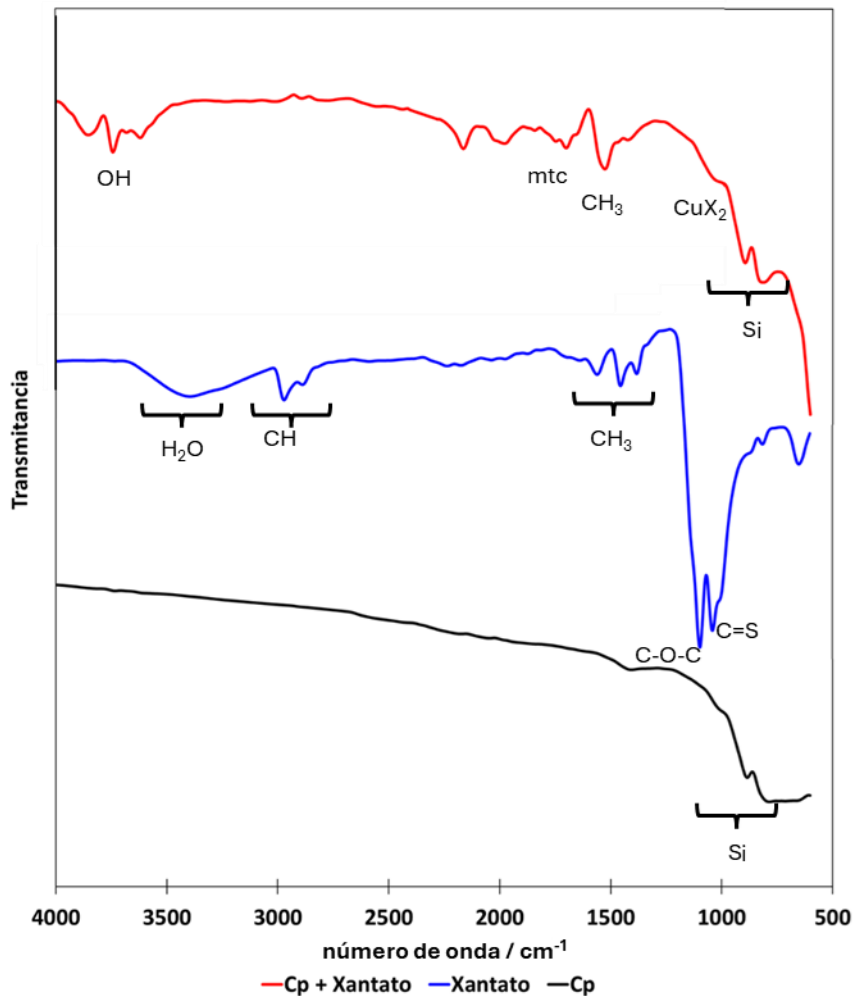
*Figura 67. Espectros FTIR de PbS para la identificación de especies en sistemas CaSO<sub>4</sub>-Xan y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Xan.*

Los resultados anteriores confirman algunas de las asunciones desarrolladas por las pruebas electroquímicas, como en presencia de xantato, la galena exhibe bandas asociadas a la formación de xantatos de plomo, particularmente en las bandas a 1014 y 1203 cm<sup>-1</sup>. Estas corresponden al estiramiento C-O-C en el complejo Pb-X. Además, se evidencia la formación de dixantógeno y su descomposición a monotionocarbonato, indicando su formación únicamente tras la adsorción de este reactivo. Se confirma que la superficie de la galena fresca facilita la adsorción de xantato metálico, especialmente en sistemas sin otras especies coadsorbidas. Esto se debe a la naturaleza reactiva de la superficie de PbS, la cual se oxida más rápido que CuFeS<sub>2</sub> según lo observado con OCP, esto permite la interacción con el xantato y la formación de complejos metálicos.

El efecto de las sales adicionadas indica que en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (grupo 1), se confirmó la adsorción preferencial de xantato metálico sobre la superficie de galena, caracterizada por bandas de estiramiento en  $1014$  y  $1203\text{ cm}^{-1}$ , y una disminución de la banda a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , indicando cambios en la estructura de adsorción. En sistemas con  $\text{CaSO}_4$  (grupo 2), además de los xantatos metálicos, la banda característica de dixantógeno aparece a  $1211\text{ cm}^{-1}$ , sugiriendo que el calcio favorece no solo la formación de dixantógeno, sino también la posible coadsorción de especies adicionales en la superficie de la galena.

#### **4.3.2 Análisis FTIR de Calcopirita con xantato**

Algunos autores coinciden en que el dixantógeno se encuentra más asociado con la calcopirita que con la galena [Chandra y col. 2012, Leppinen 1989], las especies que se forman en el mineral  $\text{CuFeS}_2$  con la adsorción de xantato se presentan en la tabla 9, mientras que el espectro antes y después de la adsorción de xantato se muestra en la figura 68.



**Figura 68.** Espectros FTIR: línea negra muestra mineral  $\text{CuFeS}_2$ , línea roja muestra mineral  $\text{CuFeS}_2$  después de proceso de adsorción con xantato, línea azul xantato etílico de potasio.

De la muestra de  $\text{CuFeS}_2$  sin adsorción de xantato (línea negra) se pueden observar unos picos en las longitudes de onda de 802 y 890  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la naturaleza del mineral. Estos se pueden asociar a las vibraciones o flexiones de los átomos de silicio, los cuales son impurezas de la muestra de  $\text{CuFeS}_2$  [Chukanov y Chervonnyi 2016].

También de la figura 68 se puede observar que la adsorción de xantato en calcopirita (línea roja) modifica la región de las bandas en 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  en el mineral.

Con el propósito de observar mejor estos cambios, en la figura 69, se realizó una magnificación de la zona de longitudes de onda en donde se pueden encontrar xantatos metálicos de cobre y/o dixantogeno.

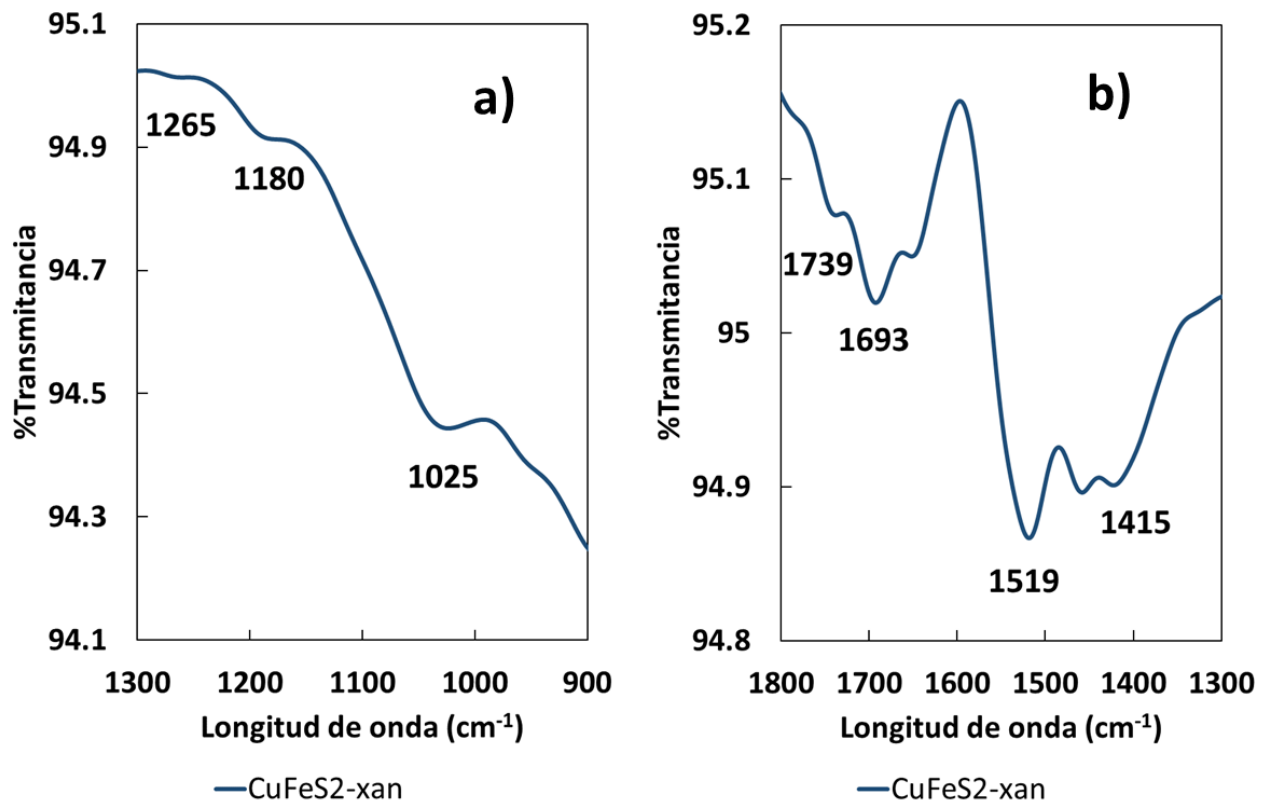


Figura 69. Espectros FTIR para la identificación de especies en CuFeS<sub>2</sub>-xan

**Tabla 12.** Valores de referencia para las frecuencias espectrales de xantato etílico. Los datos se obtuvieron de Litle 1961, Saah 2019, Cases y de Donato 1991, Zhang y col. 2013

	Longitud de onda $\text{cm}^{-1}$	Especie
<b>Dixantogeno, <math>X_2</math></b>	1367	C-O-C
	1290	
	1263	
	1242	
	1151	C-O-C
	1109	
<b>Xantato metálico de Cu, CuX</b>	1044-1033	C=S
	1026-1019	
	1197-1193	C-O-C
	1190-1189	estiramiento
	1123	C-O-C
	1049	estiramiento
	1035	C=S
	1009	

La evidencia de xantatos metálicos de cobre se encuentra en la figura 66a, en donde se encontraron los picos de CuX ( $1025$  y  $1180 \text{ cm}^{-1}$ ).

Cabe resaltar que para  $\text{CuFeS}_2$  si se encontró el pico correspondiente a la formación de dixantogeno,  $X_2$  ( $1265 \text{ cm}^{-1}$ ). En este sentido ambas especies estarían presentes en la adsorción de xantato en  $\text{CuFeS}_2$ , sin embargo, la cantidad de CuX sería mayor al dixantogeno debido a picos más intensos en pruebas de FTIR [Zhang y col. 2013, Qin y col. 2013]

Mientras que en la figura 66b se observan picos a longitudes de  $1415$  y  $1519 \text{ cm}^{-1}$ , que puede corresponder a la vibración del grupo  $\text{CH}_3$ , en donde estos se han desplazado hacia valores menores con respecto a la muestra de referencia de xantato (figura 64, línea azul).

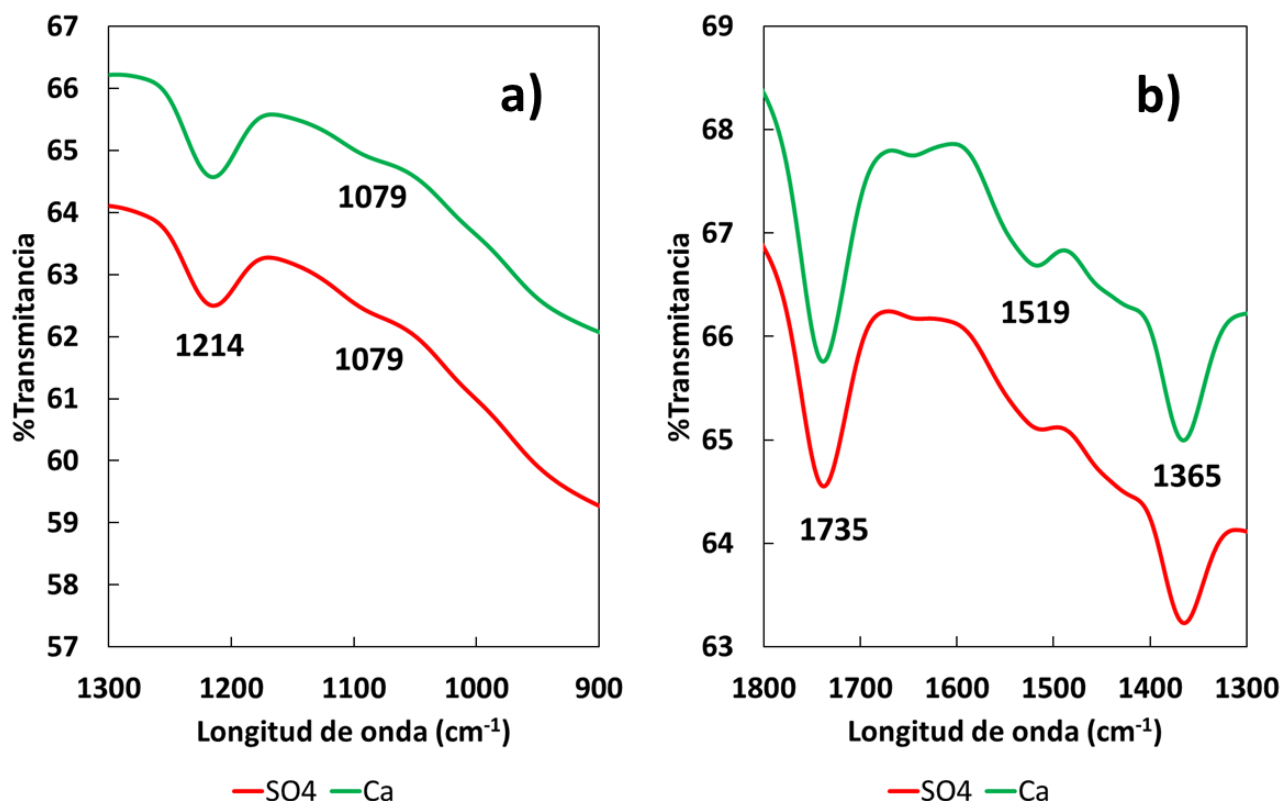
Un detalle importante que se observa en la figura 66b es que nuevamente aparece la banda a una longitud de  $1739 \text{ cm}^{-1}$ , que como se discutió anteriormente, podría estar

relacionada con la formación de dixantogeno [Kongolo y col., 1990] y que para  $\text{CuFeS}_2$  en específico la señal de este pico es más intensa que en la que se observó para  $\text{PbS}$ .

#### 4.3.2.1 Análisis FTIR de calcopirita para sales del grupo 1 y 2 con xantato

Al considerar los sistemas representativos para el grupo 1 y el grupo 2, se muestra la figura 70.

Para la figura 70a, en ambos casos se puede observar que las especies de dixantogeno ( $1215 \text{ cm}^{-1}$ ) se ha desplazado y la especie de xantato metálico de cobre solo conserva una banda ( $1079 \text{ cm}^{-1}$ ). Esto sugiere que ambas especies coexisten como productos de la adsorción pero que se ven modificadas por las sales tanto de los grupos 1 y 2.



**Figura 70.** Espectros FTIR de  $\text{CuFeS}_2$  para la identificación de especies en sistemas  $\text{CaSO}_4$ -Xan línea verde y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Xan línea roja.

En la figura 70b, para ambos sistemas se mantiene la banda de la impureza de hidrocarburos ( $1519\text{ cm}^{-1}$ ) así como la banda de monotionocarbonato ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas que corresponden al desdoblamiento en  $\text{CH}_3$ ,  $1461$  y  $1365\text{ cm}^{-1}$  la primera desaparece y la segunda reaparece con respecto al sistema de xantato de referencia. Esto es indicativo de que las sales de ambos grupos afectan la adsorción de xantato. Por lo visto en las pruebas de adsorción se confirma que las sales del grupo 1 aumentan la cantidad de xantato adsorbida mientras que las sales del grupo 2 la disminuyen.

Otra observación importante de la figura 70b es que al ser un poco más intensos los picos en el sistema de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que en el de  $\text{CaSO}_4$ , esto debido al porcentaje de transmitancia, se deduce que la adsorción de xantato es mayor en los sistemas del grupo 1.

El análisis por FTIR muestra que la adsorción de xantato involucra principalmente la formación de xantato de cobre ( $\text{CuX}$ ), evidenciada por picos en longitudes de onda de  $1025$  y  $1180\text{ cm}^{-1}$ . También se observa una banda en  $1265\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a dixantógeno, aunque su intensidad es menor, indicando que el xantato metálico es la especie predominante en la superficie. Como efecto de la alteración inicial es probable que se generen sulfuros y defectos no estequiométricos que contribuyan a la adsorción de xantato en forma de  $\text{CuX}$ . El análisis de la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) con xantato en presencia de sales de los grupos 1 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y 2 ( $\text{CaSO}_4$ ), se observa que tanto el dixantógeno ( $1215\text{ cm}^{-1}$ ) como el xantato metálico de cobre ( $1079\text{ cm}^{-1}$ ) coexisten y se ven alterados por las sales de ambos grupos. Las bandas de impurezas, como la de hidrocarburos ( $1519\text{ cm}^{-1}$ ) y la de dixantógeno monotionocarbonato ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ), se mantienen, y algunas señales de  $\text{CH}_3$  también

se ven modificadas, indicando efectos de las sales sobre la adsorción de xantato. La intensidad de las bandas de xantato con el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es mayor que las del sistema  $\text{CaSO}_4$ , sugiriendo que la adsorción de xantato es mayor en los sistemas del grupo 1.

#### **4.3.2 Análisis FTIR de dextrina**

La figura 71 muestra el espectro FTIR de dextrina amarilla al cual se le denominara muestra referencia de dextrina y se usó para comparar los posteriores cambios en el mineral. En la figura 71 se puede observar la huella dactilar que muestra el grupo galactosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) de la dextrina esto a una longitud de onda de  $931\text{ cm}^{-1}$ . La banda a una longitud de  $1657\text{ cm}^{-1}$  también puede ser atribuida al agua retenida por la muestra de dextrina [Han y col. 2019], aunque en este caso particular también es posible atribuirla al estiramiento de los anillos de glucosa de la dextrina [Liu y col., 2021].



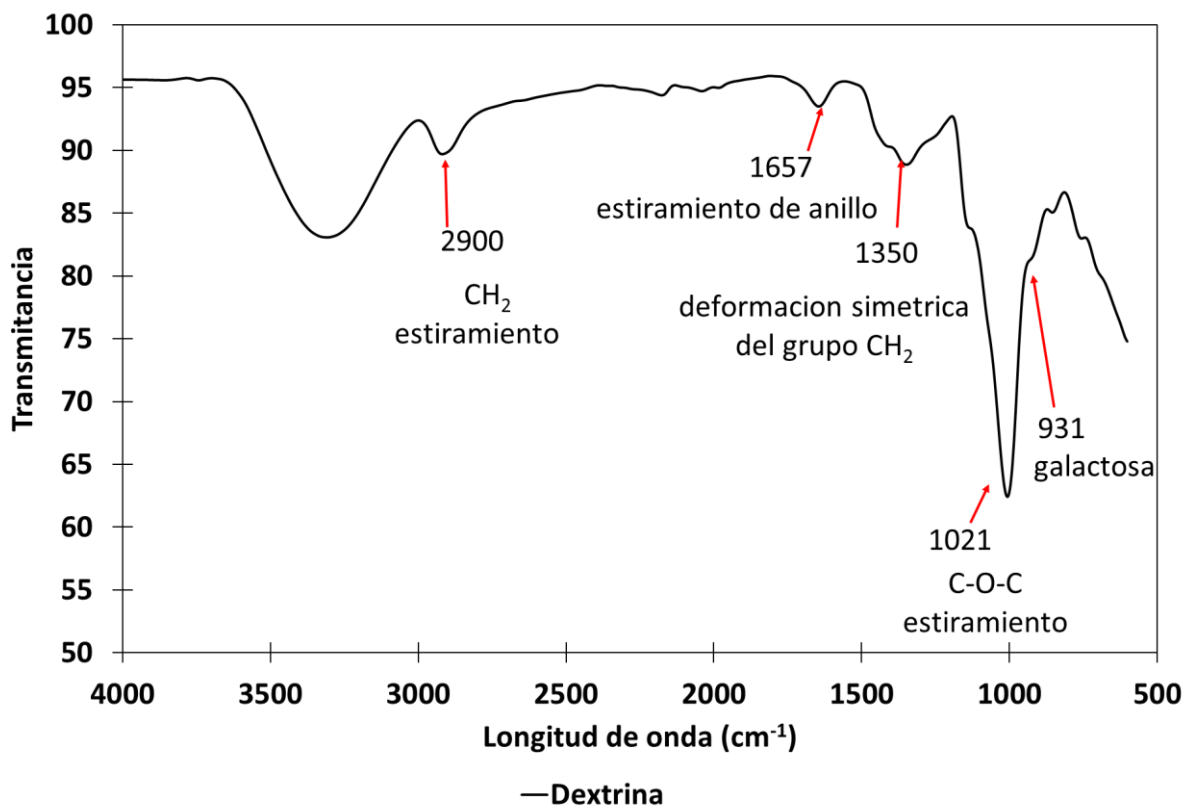
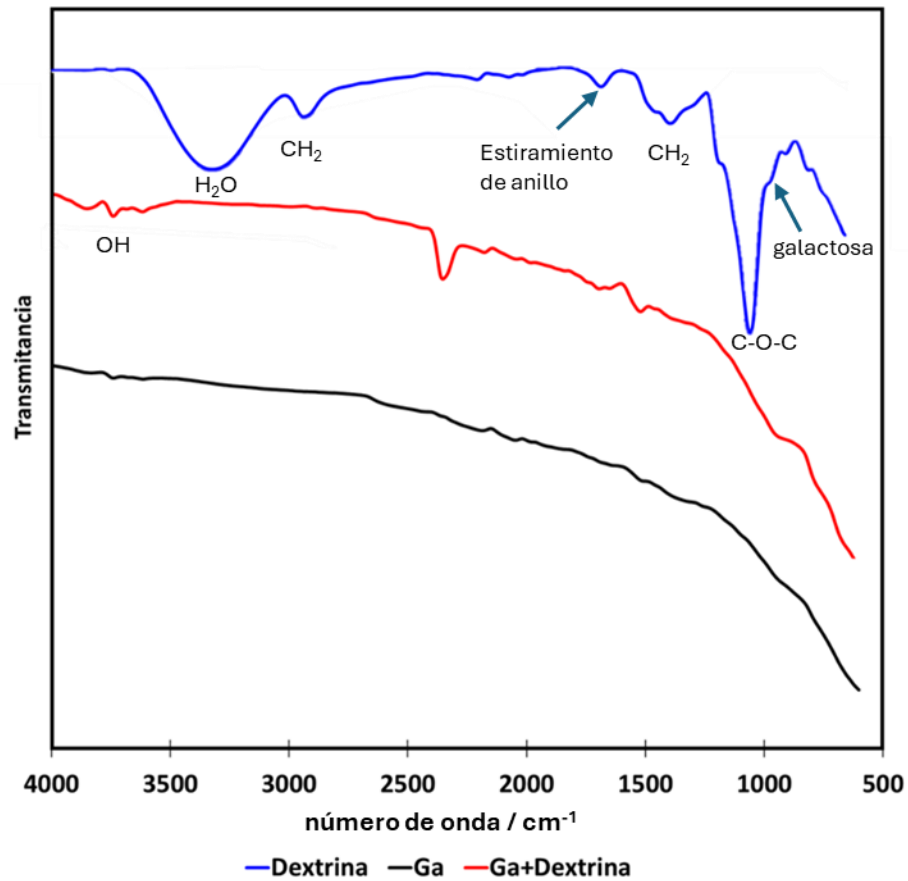


Figura 71. Espectro FTIR para muestra de referencia de dextrina amarilla.

#### 4.3.2.1 Análisis FTIR de galena con dextrina

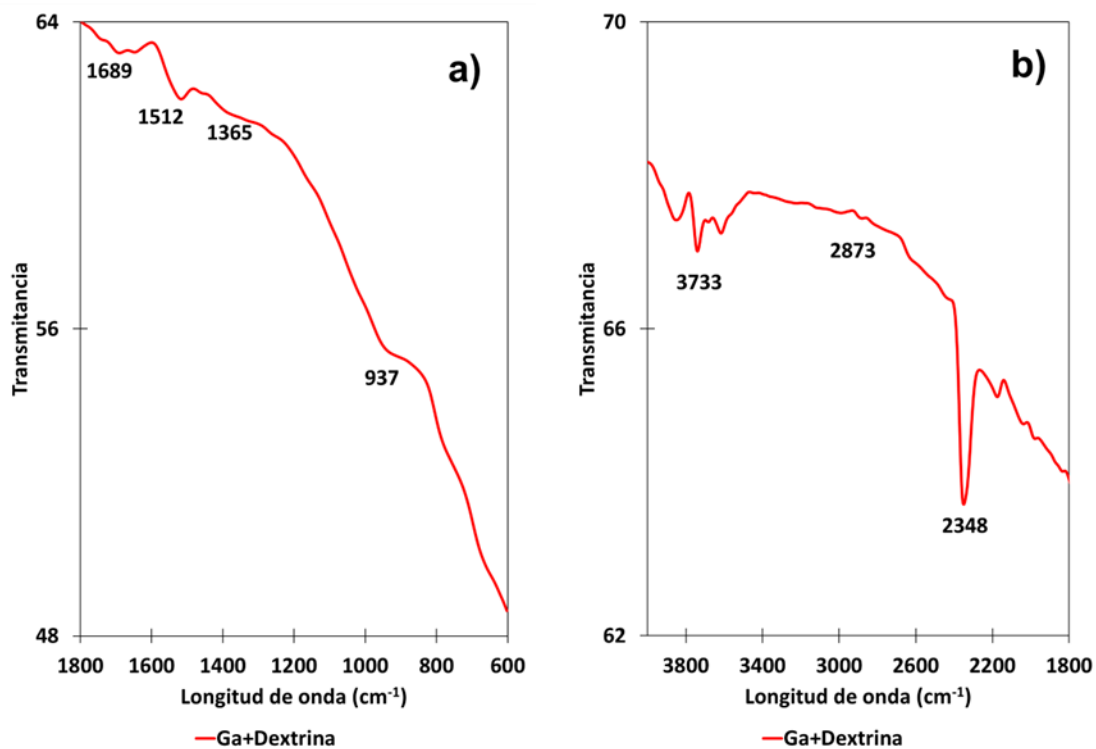
En la figura 72 se comparan los espectros de FTIR de PbS en condiciones de ausencia y presencia de dextrina. Se observa que en la muestra con adsorción de dextrina (línea roja), se evidencian nuevas bandas en el intervalo de longitud de onda de 900  $\text{cm}^{-1}$  a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . También es necesario mencionar que la banda a una longitud de 3500  $\text{cm}^{-1}$  ha sido disminuida y desplazada. Esto se debe principalmente a la fisorción por puentes de hidrogeno, presentes como grupos  $\text{OH}^-$  que se adsorben en PbS.



*Figura 72. Espectros FTIR para PbS con y sin dextrina Espectros FTIR para PbS: línea negra muestra mineral PbS, línea roja muestra mineral PbS después de proceso de adsorción con dextrina, línea azul dextrina amarilla.*

El desplazamiento de las bandas en la región de 900 a 1500 cm<sup>-1</sup> que aparecen en PbS debido a la dextrina puede indicar que la estructura del adsorbato cambia al adsorberse al mineral e implica que la naturaleza de la adsorción es química [Zhang y col., 2013, Chen y col. 2019, Santhiya y col., 2002].

Con la finalidad de identificar con mayor detalle las especies formadas por la adsorción de dextrina en PbS, se realizó una magnificación de la zona en donde se observaron señales en los espectros de la figura 72, esto se presenta en la figura 73.



*Figura 73. Espectros FTIR para la identificación de especies en PbS con la adición de dextrina.*

Las evidencias de si las interacciones de la dextrina con PbS son químicas y/o físicas (puentes de hidrogeno) se observan principalmente en la figura 73a, en donde se puede observar que las bandas a longitudes de 937 y 1365  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a adsorciones físicas ya que corresponden a los mismos grupos de la figura 72, aunque ligeramente desplazados hacia longitudes más altas.

Las bandas a longitudes de 1512 y 1689  $\text{cm}^{-1}$  pueden estar asociadas con adsorciones químicas. En particular, la banda a 1689  $\text{cm}^{-1}$  correspondería al estiramiento del anillo de glucosa (ver figura 71) pero se encuentra desplazada. Por otra parte, la banda a 1512  $\text{cm}^{-1}$  no se encuentra en la muestra de dextrina-referencia (figura 68). Esto sugiere que estas bandas podrían estar relacionadas con la formación de un oligosacárido. Los oligosacáridos son estructuras de glucosa más pequeñas que la

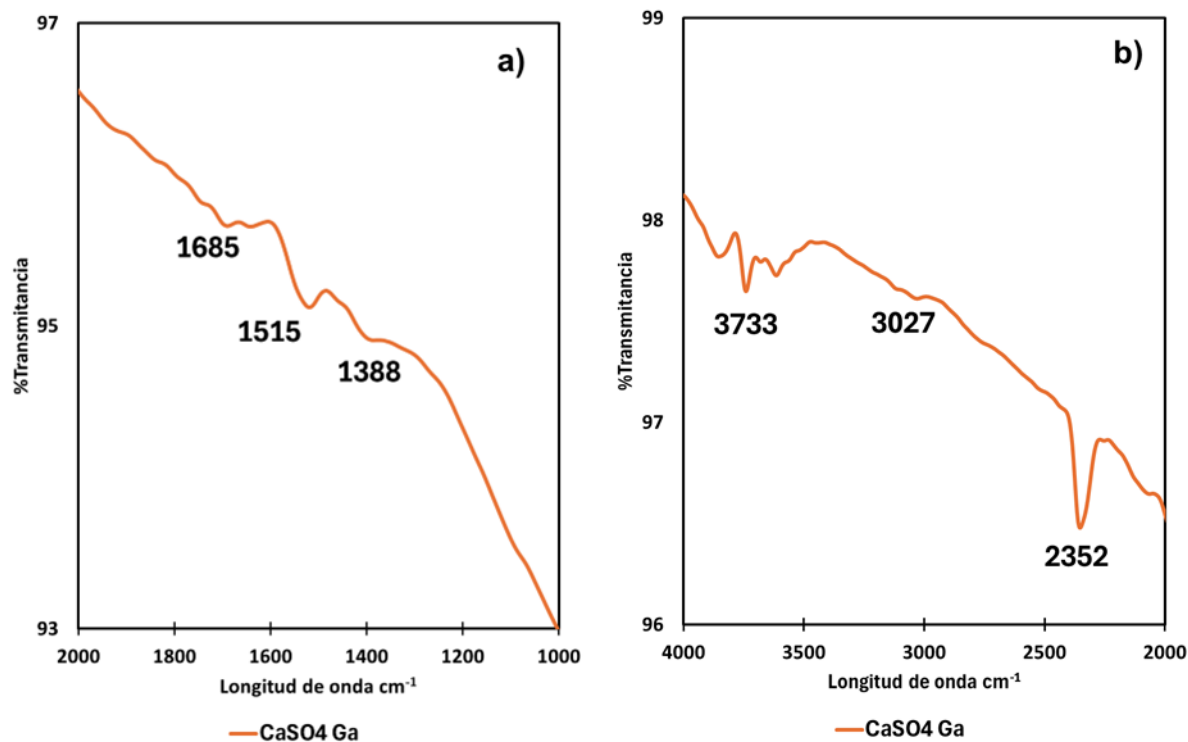
dextrina, y se forman debido a la descomposición u oxidación de la dextrina [Zhang, 2022; Kačuráková y Mathlouthi, 1996].

En la figura 73b aparece una banda intensa a  $2348\text{ cm}^{-1}$ , esto se debe a la adsorción de  $\text{CO}_2$  por parte de la muestra, mientras que las bandas a  $2873$  y  $3733\text{ cm}^{-1}$  son bandas atribuidas a la adsorción de agua o hidroxidos.

#### **4.3.2.2 Análisis FTIR de galena para sales del grupo 2 con dextrina**

Al considerar los sistemas representativos para el grupo 1 y el grupo 2, se observó que no existen cambios en las bandas significativos con las sales del grupo 1. Esto indica que la adsorción de dextrina no es afectada por las sales del grupo 1.

Por lo que solo se muestran los cambios con el sistema representativo del grupo 2,  $\text{CaSO}_4$ , esto en la figura 74.



*Figura 74. Espectros FTIR de PbS para la identificación de especies en sistemas CaSO<sub>4</sub>-dextrina*

En la figura 74a se mantienen las bandas a longitudes de 1512 y 1685 cm<sup>-1</sup> (figura 74a) corroboran la naturaleza de adsorciones químicas. En este sistema se desplaza la banda de 1365 cm<sup>-1</sup> que se observó para el sistema de referencia de dextrina, ahora se encuentra a una longitud de 1388 cm<sup>-1</sup>. Lo anterior sugiere que el ion calcio interactúa con los grupos CH<sub>2</sub> de la dextrina.

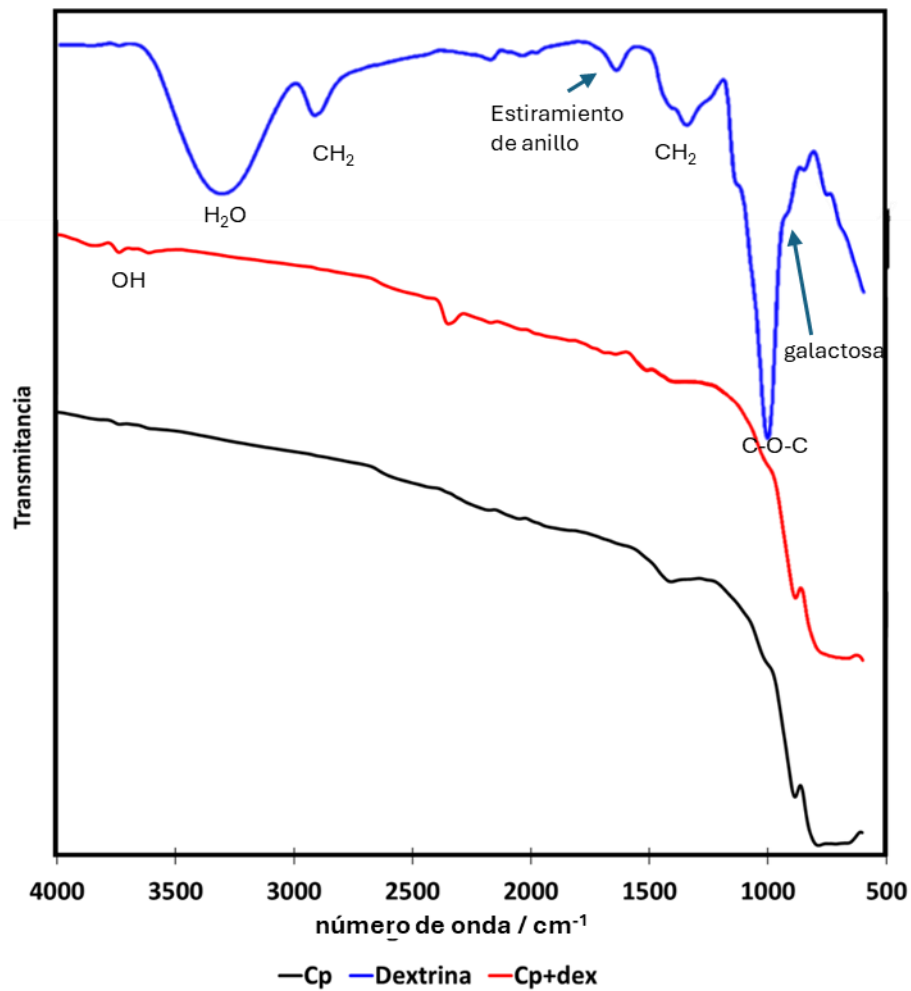
Las bandas en la figura 74b parecen ser las mismas al sistema de referencia dextrina (figura 72), aunque la banda a 3027 cm<sup>-1</sup> se ve desplazada, y esto se debe por la presencia de CaSO<sub>4</sub>.

La adsorción de dextrina en galena (PbS) se evidencia por nuevas bandas en la región de 900 a 1700 cm<sup>-1</sup>, indicando una descomposición parcial de dextrina en productos como oligosacáridos, debido a interacciones químicas en la superficie de

PbS. En presencia de sales de sodio (grupo 1) no se observan cambios relevantes en las bandas, lo que sugiere que no afectan la adsorción de dextrina. Sin embargo, las sales de calcio (grupo 2) desplazan algunas bandas, como la de 1365 a 1388  $\text{cm}^{-1}$ , señalando una interacción entre los iones de calcio y los grupos  $\text{CH}_2$  de la dextrina, que modifica ligeramente su adsorción en galena.

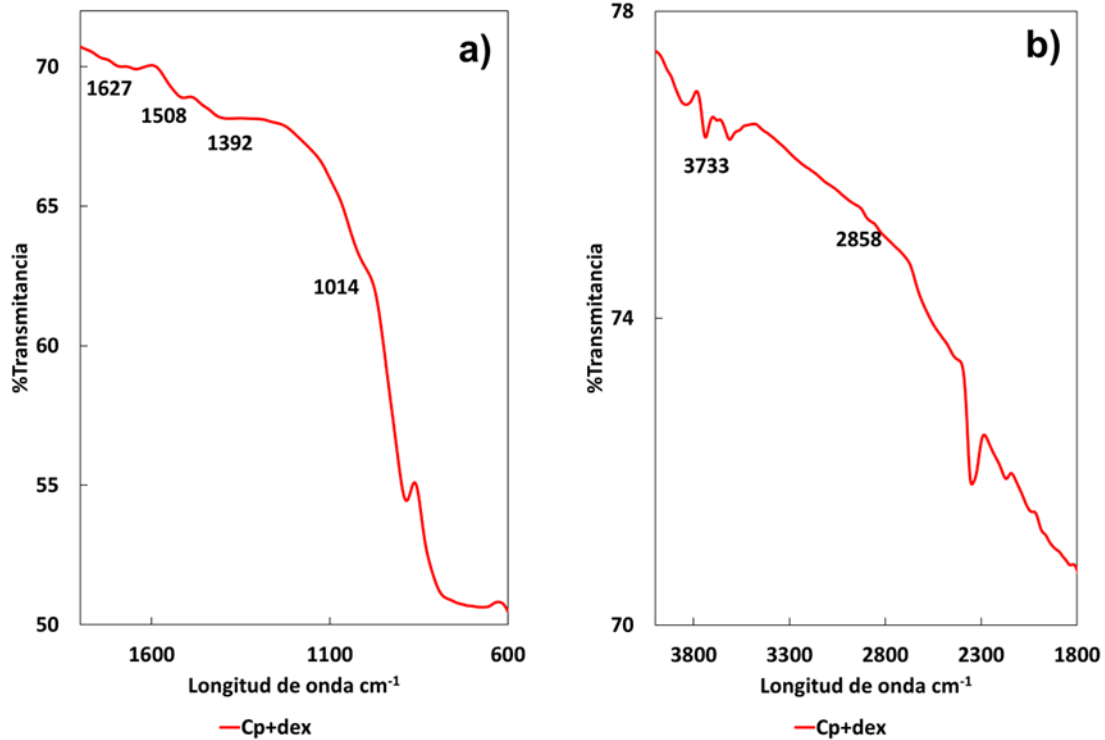
### **4.3.3 Análisis FTIR de calcopirita con dextrina**

En la figura 75 se comparan los espectros de FTIR de  $\text{CuFeS}_2$  en condiciones de ausencia y presencia de dextrina. Se observa que en la muestra con adsorción de dextrina (línea roja), se evidencian nuevas bandas en el rango de longitud de onda de 900  $\text{cm}^{-1}$  a 1700  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figura 75 Espectros FTIR para CuFeS<sub>2</sub> con y sin dextrina*

Con la finalidad de identificar con mayor detalle las especies formadas por la adsorción de dextrina en CuFeS<sub>2</sub>, se realizó una magnificación de la zona en donde se observaron señales en los espectros de la figura 72, esto se presenta en la figura 76.



*Figura 76. Espectros FTIR para la identificación de especies en CuFeS<sub>2</sub> con la adición de dextrina.*

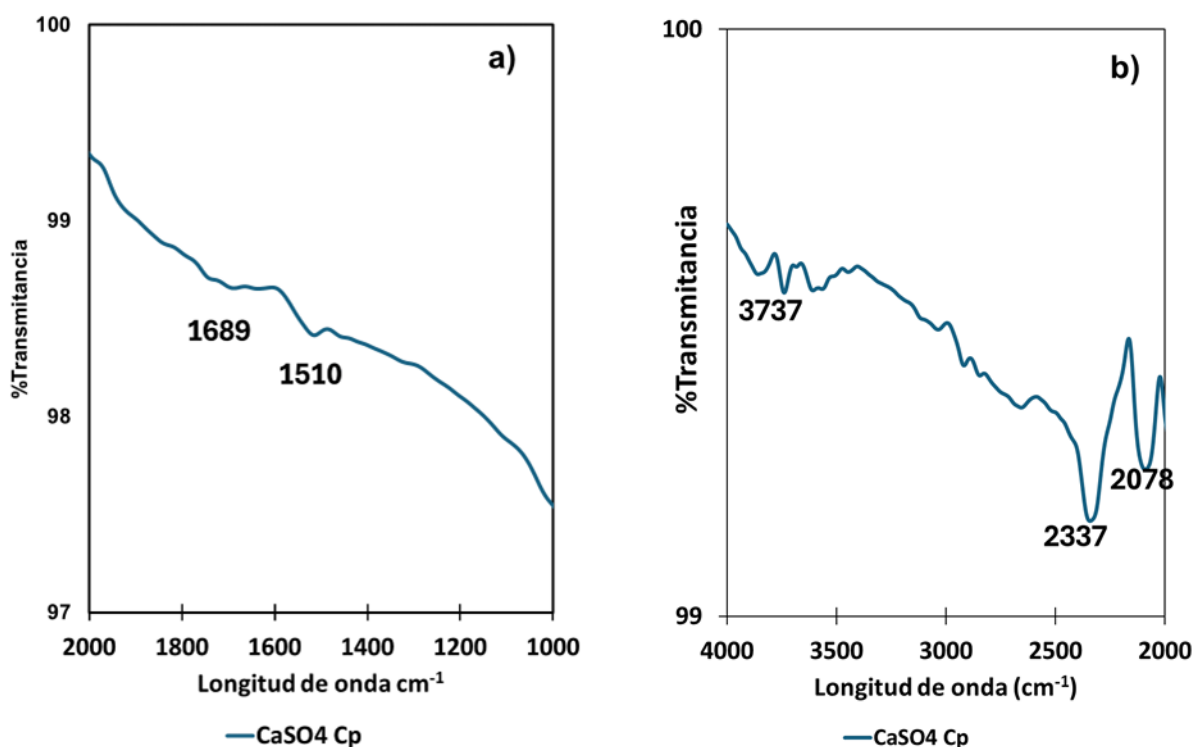
De la figura 76a las bandas que corresponden a 1014, 1392 cm<sup>-1</sup> corresponden con el sistema de referencia de dextrina

De la figura 76b la banda de 3733 cm<sup>-1</sup> indica que existe adsorción por puentes de hidrogeno mientras que la banda en 2858 cm<sup>-1</sup> al estiramiento de los grupos C-H en los anillos de glucosa que también se observaron en la muestra de referencia de dextrina (figura 71).



#### 4.3.3.1 Análisis FTIR de calcopirita para sales del grupo 2 con dextrina

En la figura 77 se muestran los cambios con el sistema representativo del grupo 2,  $\text{CaSO}_4$ , para la adsorción de dextrina en  $\text{CuFeS}_2$ .



*Figura 77. Espectros FTIR de  $\text{CuFeS}_2$  para la identificación de especies en sistemas  $\text{CaSO}_4$ -dextrina*

En la figura 77a se observa que las bandas a 1510 y 1689  $\text{cm}^{-1}$  se mantienen con respecto a la figura 71, lo diferente es que en este caso ha desaparecido la banda que se observaba en 1392  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos  $\text{CH}_2$  de la dextrina, lo que indica que este sistema interfiere con la señal o interactúa con los grupos funcionales de la dextrina.

Las bandas en la figura 74b no se ven modificadas por la presencia de  $\text{CaSO}_4$  ya que las bandas que aparecen a 2078 y 2337  $\text{cm}^{-1}$  se consideran contaminación por

adsorción de CO<sub>2</sub> por parte de la muestra. Mientras que la banda 3737 es cm<sup>-1</sup> es debido a la adsorción de puentes de hidrogeno.

El análisis FTIR de la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y la galena (PbS) muestra que la adsorción de xantatos y dextrina se ve influenciada por la presencia de sales. En la calcopirita, el xantato metálico de cobre y el dixantógeno coexisten, siendo el xantato más estable. En la galena, la adsorción de dextrina se manifiesta con nuevas bandas en 900-1700 cm<sup>-1</sup>, reflejando interacciones químicas y físicas, mientras que la presencia de sales como CaSO<sub>4</sub> afecta la intensidad y posición de ciertas bandas, indicando que el ion calcio interfiere con los grupos de la dextrina. La descomposición de dextrina se acentúa en la presencia de estas sales, lo que resalta la complejidad de las interacciones en ambos sistemas.

## 4.4 Caracterización por MEB

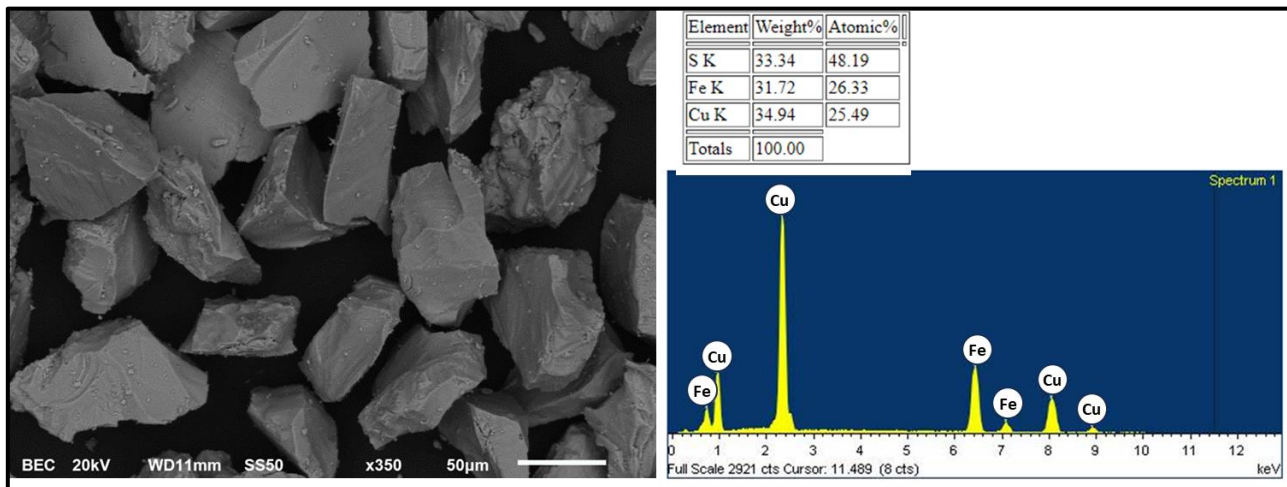
A través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron caracterizaciones de los minerales PbS y CuFeS<sub>2</sub>, tanto en su composición química, así como el análisis de su morfología.

Sin embargo, es importante destacar que usualmente la técnica de MEB no es utilizada para observar cambios debido a procesos de adsorción. Esto se debe principalmente a que el tamaño de las capas de adsorción no está en el rango de resolución de esta técnica. No obstante, algunos autores [Montoya y col., 2023; Oladipo y col. 2021] sugieren la posibilidad de establecer correlaciones entre los cambios en la morfología y señales de aumento de la intensidad de carbón antes y después de los procesos de adsorción con compuestos orgánicos.

### 4.4.1 Análisis previo al proceso de adsorción

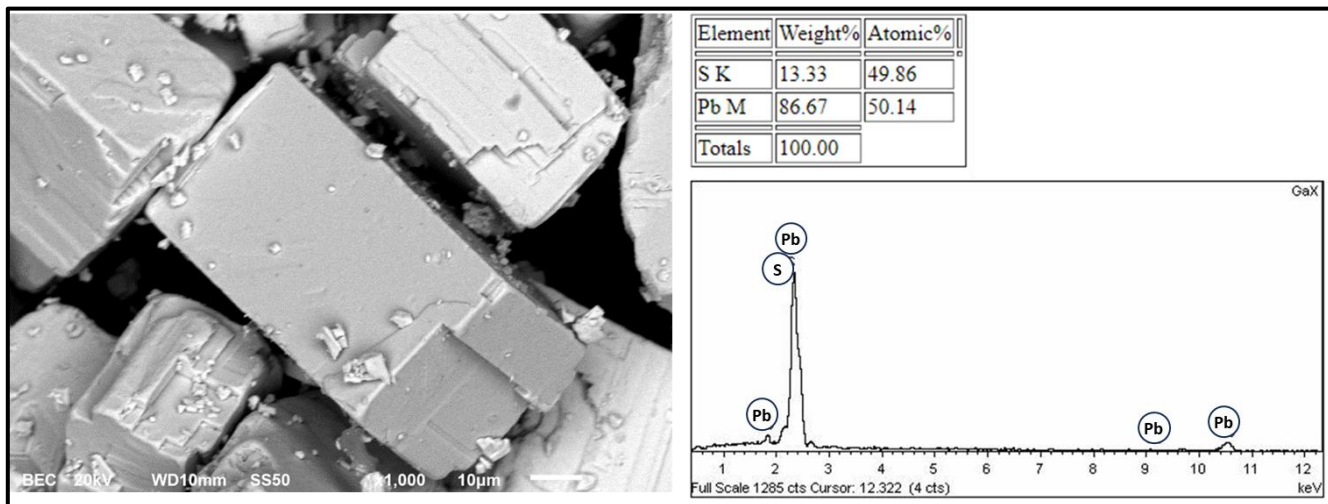
Las figuras 78 y 79 muestran micrografías de los minerales en su estado natural junto con sus respectivos análisis EDS. Como se puede apreciar el tamaño de las partículas se encuentra por debajo de 100 micras y la mayoría de las partículas presenta un color uniforme. En ambos minerales se observa la presencia de pequeñas partículas aglomeradas

Con respecto a la morfología de CuFeS<sub>2</sub> (figura 78), se observaron partículas con formas irregulares que presentan bandas y rugosidad. Mientras que su análisis EDS muestra la proporción atómica correspondiente para CuFeS<sub>2</sub>: 1 Cu, 1 Fe, 2 S



**Figura 78.** Imagen MEB y análisis EDS de  $\text{CuFeS}_2$

En cuanto a  $\text{PbS}$  (figura 79), se observaron partículas con cristales definidos y superficies lisas o con poca rugosidad. El color es más intenso que en  $\text{CuFeS}_2$ , esto se debe al mayor peso atómico del plomo que el de cobre por lo tanto tiene mayor intensidad en la luz del MEB. El análisis EDS muestra la proporción atómica correspondiente a la estructura de  $\text{PbS}$ : 1 Pb y 1 S.



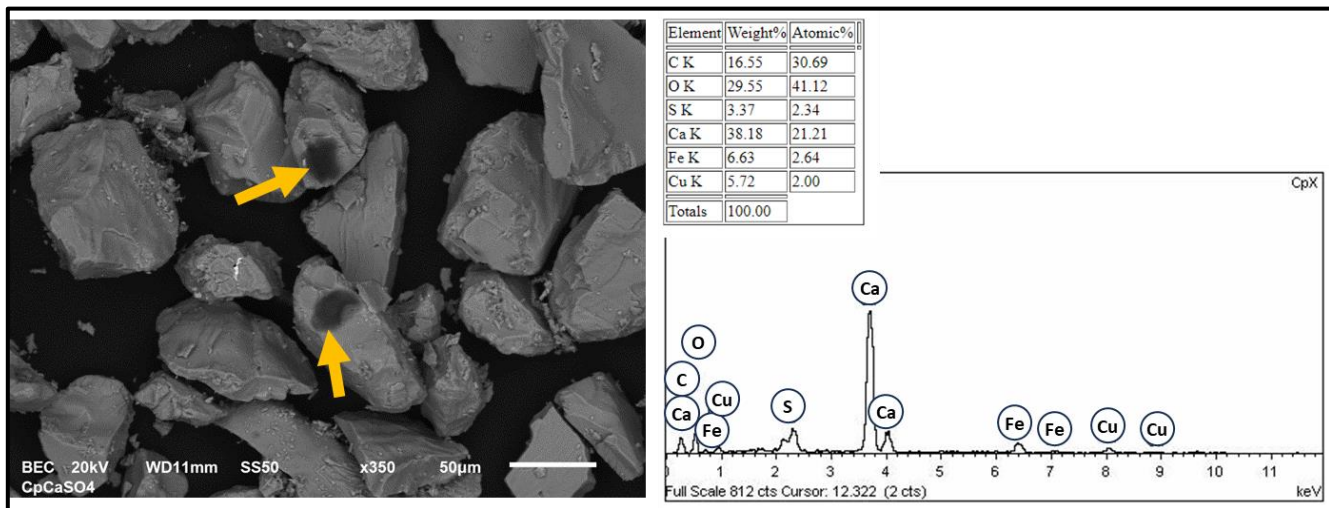
*Figura 79. Imagen MEB y análisis EDS de PbS*

Es necesario aclarar que para la mayoría de los sistemas estudiados no se observaron cambios significativos en la morfología ni en la composición, por lo que solo se discuten aquellos en donde se observaron cambios y estos corresponden a los sistemas  $\text{CaSO}_4$  con adsorción de dextrina y xantato respectivamente.

#### 4.4.2 Precipitados de calcio en $\text{CuFeS}_2$ y $\text{PbS}$ en sistemas con xantato- $\text{CaSO}_4$

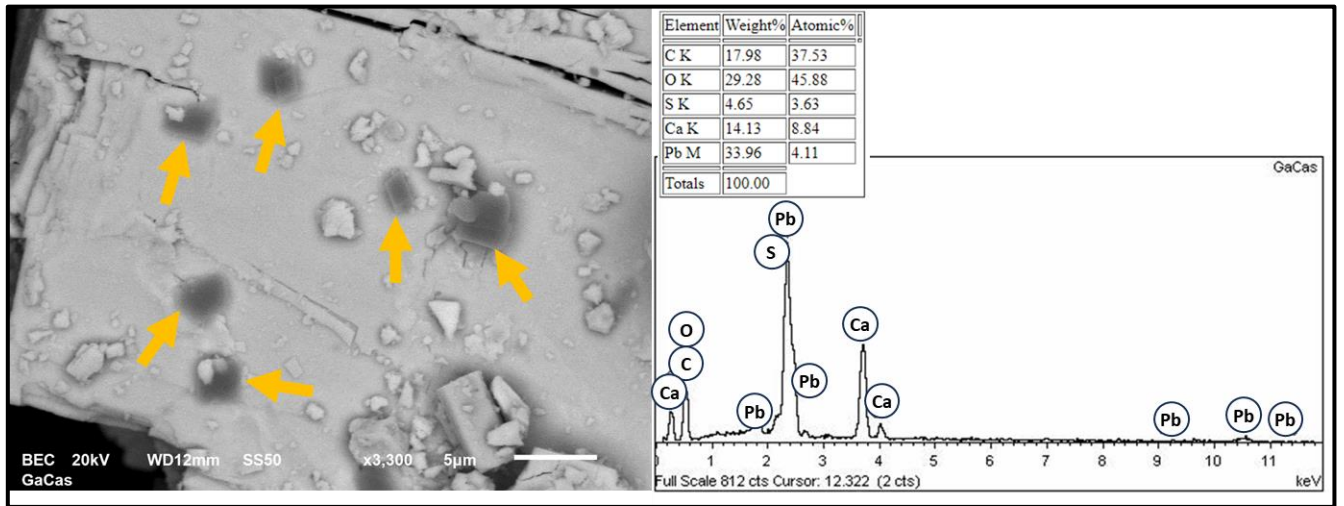
Como se muestra en la siguiente sección en algunos casos se formaron precipitados en la superficie los cuales se indican con flechas en las figuras 77 y 78.

En la figura 80 las flechas amarillas señalan partículas o aglomerados amorfos oscuros de calcio los cuales se encuentran encima de la superficie de  $\text{CuFeS}_2$ . El análisis EDS muestra que la partícula se compone principalmente de calcio y tiene una aportación considerable de carbono y oxígeno. Los cuales pueden ser atribuidos a la adsorción de xantato.



*Figura 80. Precipitados de calcio en la superficie de CuFeS<sub>2</sub> en el sistema CaSO<sub>4</sub>-xan*

En la figura 81 las flechas amarillas señalan que sobre PbS se han formado partículas o aglomerados oscuros amorfos más pequeños, pero más abundantes que en CuFeS<sub>2</sub>. El análisis EDS muestra que la partícula se compone principalmente de calcio y tiene una aportación considerable de carbono y oxígeno. Los cuales pueden ser atribuidos a la adsorción de xantato.



*Figura 81. Precipitados de calcio en la superficie de PbS en el sistema CaSO<sub>4</sub>-xantato*

### **Precipitados de calcio en CuFeS<sub>2</sub> y PbS en sistemas con dextrina-CaSO<sub>4</sub>**

En el caso de la dextrina también se observaron precipitados de calcio para ambos minerales, figura 82 y 83, solo que se diferencian en que estos se encuentran en mayor cantidad y mayor volumen que los obtenidos con xantato.

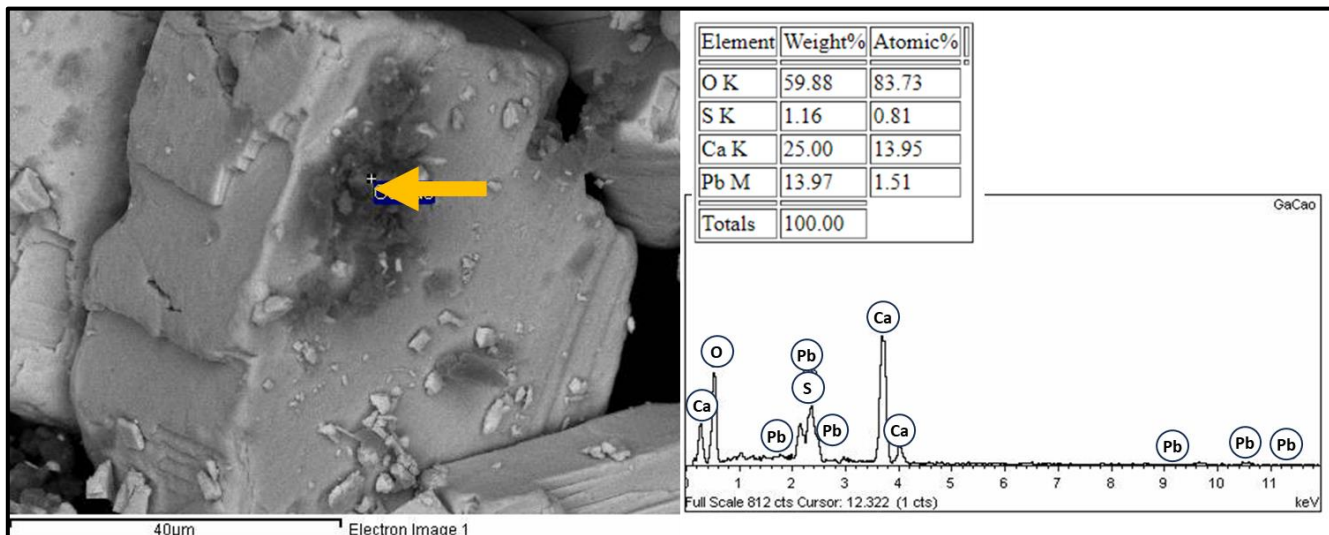


Figura 82. Precipitados de calcio en la superficie de PbS en el sistema  $\text{CaSO}_4$ -dextrina

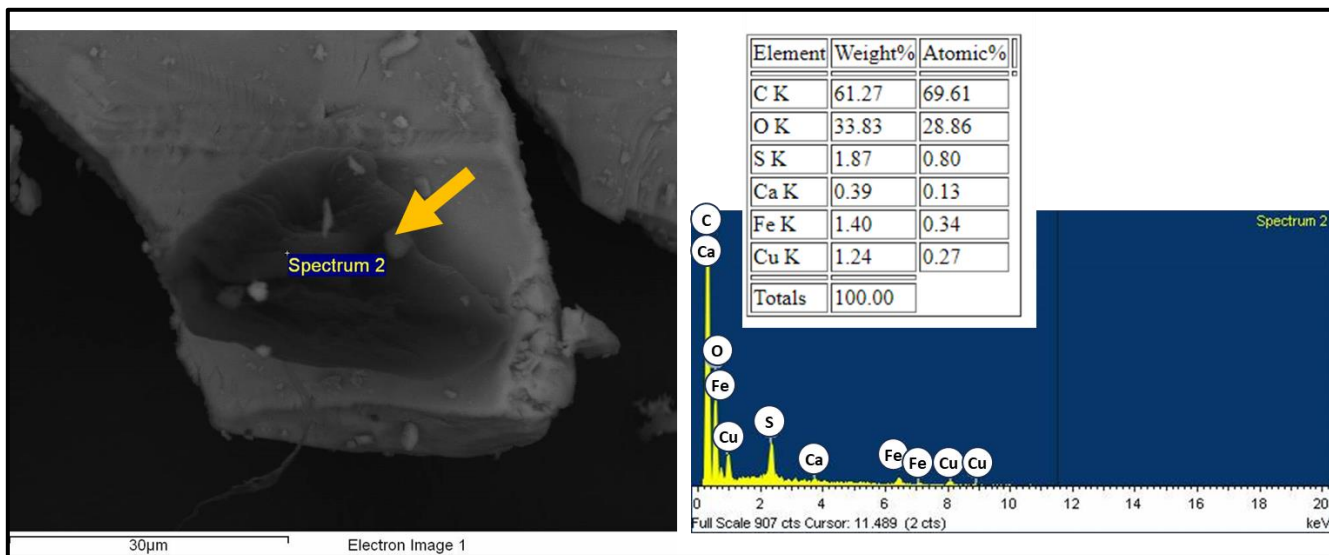


Figura 83. Precipitados de calcio en la superficie de  $\text{CuFeS}_2$  en el sistema  $\text{CaSO}_4$ -dextrina



En la figura 82 que corresponde a PbS se observa que la partícula de calcio es de mayor tamaño y tiene una morfología distinta, además la aportación de oxígeno se ha incrementado, lo que puede sugerir que se debe a los grupos de dextrina. El incremento en oxígeno indicaría una mayor cantidad de dextrina adsorbida.

En la figura 83 que corresponde a CuFeS<sub>2</sub> la partícula de calcio ha incrementado su tamaño, pero parece mantener una morfología similar a la observada con xantato. En este caso el conteo de carbón y de oxígeno han incrementado y se atribuye a una mayor cantidad de dextrina adsorbida.

La caracterización de los minerales PbS y CuFeS<sub>2</sub> mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) reveló que, aunque no se observaron cambios significativos en la morfología y composición en la mayoría de los sistemas analizados, se identificaron importantes modificaciones en los sistemas que incluían la adsorción de xantato y dextrina. Se observaron precipitados de calcio en las superficies de ambos minerales, donde los análisis EDS indicaron una alta concentración de calcio, carbono y oxígeno y el metal base, atribuibles a la adsorción de estos compuestos.

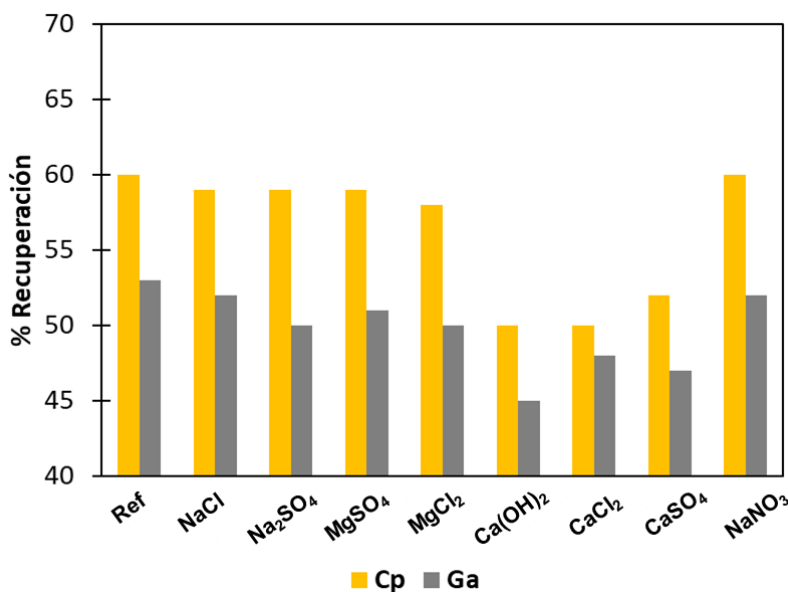
Los resultados obtenidos sugieren que las especies de calcio favorecen la formación de sulfatos mixtos, que interactúan de manera efectiva con los agentes de adsorción. Esta interacción fue más pronunciada en el caso de la dextrina, corroborando la hipótesis inicial planteada en estudios previos (OCP, EIS y adsorción). Los análisis de FTIR y MEB refuerzan esta idea, indicando que la naturaleza de la adsorción es más fuerte con dextrina que con xantato.

Estos hallazgos sugieren que la presencia de sulfatos mixtos en la superficie de los minerales puede tener un papel crucial en la eficacia de la adsorción de dextrina, lo que, a su vez, podría influir en el rendimiento de los procesos de separación y recuperación de metales en aplicaciones metalúrgicas.

## 5. Desempeño del xantato y dextrina en la flotación selectiva de $\text{CuFeS}_2$ y $\text{PbS}$

### 5.1 Flotación natural de galena y calcopirita

La flotación natural (sin la adición de reactivos) de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  se presenta en la figura 84.



*Figura 84.* Resultados de microflotación sin adición de reactivos para  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ . Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2

En el caso de  $\text{CuFeS}_2$ , se observa que es naturalmente flotable, alcanzando una recuperación de aproximadamente el 60%. Las sales como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$  no afectan significativamente su flotabilidad, ya que las recuperaciones permanecen constantes. Sin embargo, la presencia de sales de calcio, reduce su recuperación de manera notable, llevándola a un rango cercano al 50%.

Por otro lado, la flotabilidad de  $\text{PbS}$  es inferior a la de  $\text{CuFeS}_2$ , con una recuperación natural cercana al 53%. Similar a  $\text{CuFeS}_2$ , las sales de calcio disminuyen

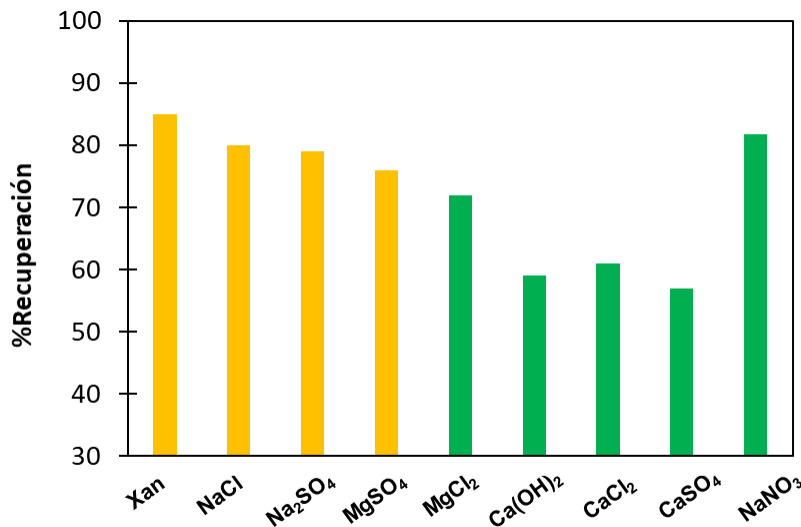
significativamente su flotabilidad, reduciendo la recuperación a valores por debajo del 48%. Sin embargo, las otras sales mencionadas no alteran su flotabilidad, manteniendo una recuperación estable.

Estos resultados destacan dos puntos importantes: (1)  $\text{CuFeS}_2$  presenta una flotabilidad superior frente a la presencia de sales no cálcicas en comparación con  $\text{PbS}$ , y (2) las sales de calcio tienen un impacto negativo significativo sobre ambos minerales.

## **5.2 Flotación de galena individual**

La figura 85 muestra las recuperaciones obtenidas con la adición de xantato en las pruebas de microflotación de  $\text{PbS}$  en presencia de diferentes sales. Los resultados indican que la recuperación de  $\text{PbS}$  disminuye en todos los casos con la adición de sales, aunque el grado de impacto depende del tipo de sal.

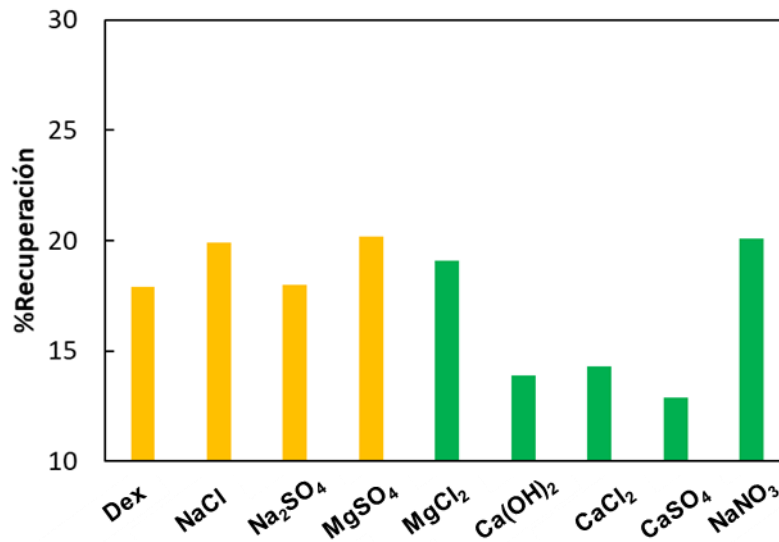
Las sales del grupo 1 tienen un efecto menos negativo sobre la recuperación de  $\text{PbS}$ , manteniendo valores superiores al 70%. En cambio, las sales del grupo 2 ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) reducen considerablemente la recuperación, llevándola a menos del 60%. Una excepción notable dentro del grupo 2 es el  $\text{NaNO}_3$ , que parece tener un efecto menos negativo, con recuperaciones cercanas al 80%, similar a las sales del grupo 1.



*Figura 85. Resultados de microflotación con xantato para PbS. Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2.*

Estos resultados están en concordancia con las medidas de adsorción y ángulo de contacto reportadas previamente, en donde una mayor cantidad adsorbida de xantato y un mayor ángulo resultan en una mayor recuperación. Destaca el efecto negativo de los iones de calcio presentes en las sales del grupo 2, que interfieren con la adsorción eficiente del xantato en la superficie de PbS. Este fenómeno podría explicarse por la formación de precipitados o compuestos secundarios que alteran la química superficial del mineral, reduciendo su hidrofobicidad y, por ende, su flotabilidad.

La Figura 86 muestra las recuperaciones obtenidas con la adición de dextrina en las pruebas de microflotación de PbS en presencia de diferentes sales. En general, las recuperaciones son menores al 20%, para todos los sistemas analizados, con una variación de aproximadamente 3%, salvo en el caso de las sales de calcio. Esto sugiere que la dextrina tiene un efecto depresor significativo sobre PbS, limitando su flotabilidad de manera efectiva.



**Figura 86.** Resultados de microflotación con 40 ppm de dextrina para PbS. Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2.

Para las sales del grupo 1, las recuperaciones se mantienen similares al sistema de referencia (Dex), indicando que estas sales no alteran significativamente el efecto de la dextrina en la depresión de PbS. Por el contrario, las sales del grupo 2 tienen un impacto considerable, reduciendo las recuperaciones a valores inferiores a los observados con las sales del grupo 1. Este comportamiento evidencia que los iones de calcio presentes en estas sales favorecen la interacción con la dextrina, intensificando su efecto depresor.

Un caso particular es el NaNO<sub>3</sub>, que, aunque pertenece al grupo 2, no muestra el mismo efecto depresor que las demás sales del grupo. Las recuperaciones en presencia de NaNO<sub>3</sub> son similares a las obtenidas con las sales del grupo 1, lo que

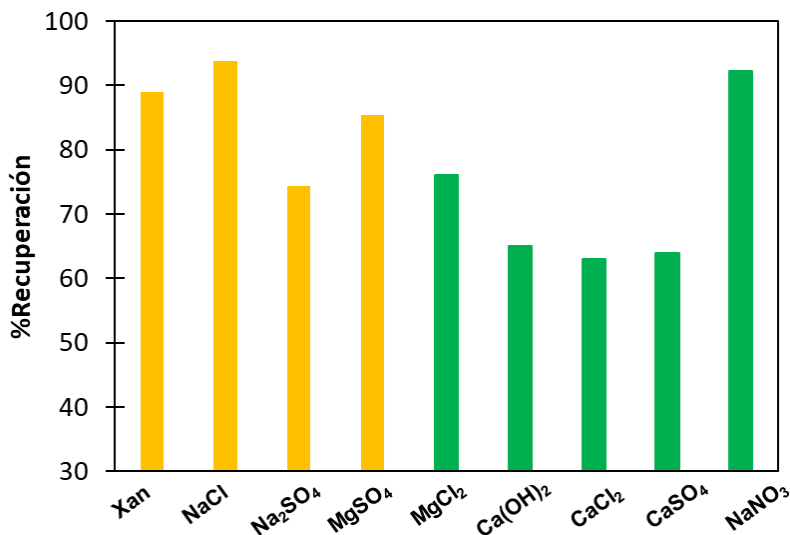
sugiere que los nitratos no generan interacciones significativas con la dextrina ni afectan de forma notable la flotabilidad del PbS.

Estos resultados concuerdan con los estudios de adsorción y ángulo de contacto previos, que destacan el efecto sinérgico entre los iones de calcio y la dextrina. Este sinergismo parece estar relacionado con una mayor afinidad de los iones de calcio hacia la superficie del PbS, lo que facilita la adsorción de la dextrina y promueve la formación de una capa hidrofílica más efectiva, intensificando su depresión. Por otro lado, las sales del grupo 1 y el  $\text{NaNO}_3$  no parecen interactuar de manera relevante con el sistema, lo que resulta en recuperaciones más estables y menos afectadas.

### **5.3 Flotación de calcopirita individual.**

La Figura 87 presenta las recuperaciones obtenidas en las pruebas de microflotación de  $\text{CuFeS}_2$  en presencia de diferentes sales con la adición de xantato como colector. Los resultados muestran que la flotabilidad de  $\text{CuFeS}_2$  se incrementa significativamente con la adición de xantato, alcanzando recuperaciones cercanas al 90% en los sistemas de referencia (Xan),  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaNO}_3$ .

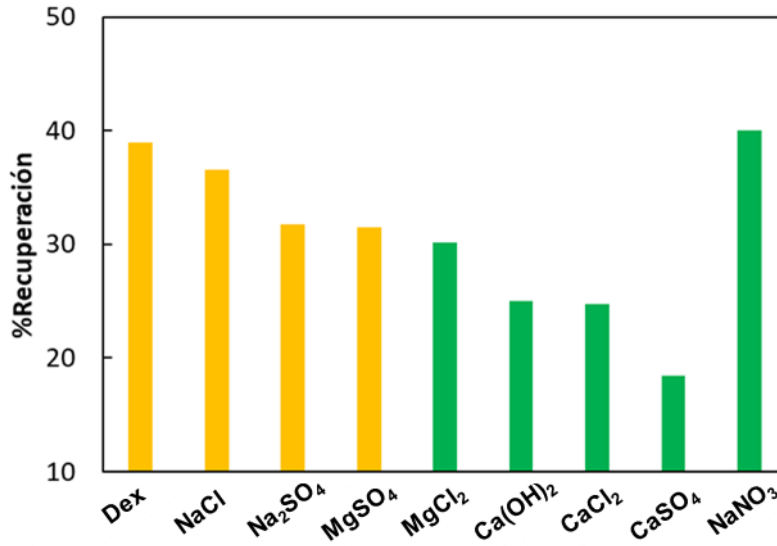
Sin embargo, la presencia de las sales de calcio tiene un efecto notablemente adverso sobre la recuperación de  $\text{CuFeS}_2$ , reduciéndola a aproximadamente un 60%. Este comportamiento evidencia el impacto negativo de los iones de calcio, que interfieren con la adsorción del xantato en la superficie del mineral, disminuyendo flotabilidad.



*Figura 87. Resultados de microflotación con 40 ppm de xantato para CuFeS<sub>2</sub>. Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2.*

Con la adición de dextrina en los sistemas, figura 88, las recuperaciones disminuyeron, sin embargo, es necesario resaltar que estas recuperaciones son mayores que su equivalente en PbS, por lo que se infiere que la dextrina no es tan efectiva en CuFeS<sub>2</sub>.

Las menores recuperaciones se obtienen con las sales del grupo 2 y se vuelve a observar que los iones calcio producen una mayor depresión.



**Figura 88.** Resultados de microflotación con dextrina para  $\text{CuFeS}_2$ . Las barras amarillas representan la recuperación de los sistemas del grupo 1, mientras que las barras verdes representan la recuperación de los sistemas del grupo 2.

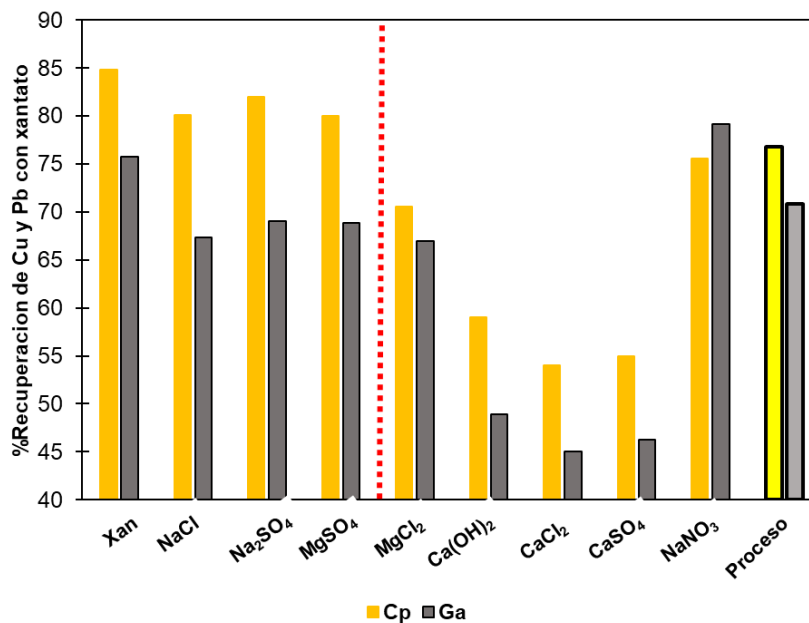
Los resultados muestran que las recuperaciones de calcopirita con xantato se vieron mínimamente afectadas, exceptuando cuando hay presencia de las sales del grupo 2. En contraste, al utilizar dextrina, se observó una disminución en las recuperaciones, aunque estas fueron superiores a las de  $\text{PbS}$ , comprobándose que la dextrina es menos efectiva en la depresión de  $\text{CuFeS}_2$ .

#### 5.4 Flotación de calcopirita y galena en relación 1:1

Se realizaron pruebas de microflotación con relación 1:1  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  para todos los sistemas del grupo 1 y grupo 2. Además, con fines de simular estos sistemas a un proceso de flotación real, se realizaron pruebas con agua de proceso, la cual contiene la sumatoria de todas las sales y se ajustó el valor de pH a 9.



Primeramente, se realizaron pruebas para todos los sistemas con solo xantato (figura 89), solo dextrina (figura 90) y finalmente la combinación xantato con dextrina (figura 91), en donde se hace la aclaración que primeramente se acondicionó el xantato y posteriormente la dextrina. Los resultados para xantato se muestran en la figura 89.



**Figura 89.** Recuperación de calcopirita y galena en relación 1:1 para todos los sistemas y agua de proceso con solo xantato. La línea roja divide los sistemas del grupo 1 (izquierda) y grupo 2 (derecha).

De la figura 89 se puede observar que los sistemas del Grupo 2 en general muestran una menor recuperación de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  en comparación con el sistema de referencia (Xan). Especialmente, los sistemas que tienen las sales de calcio presentan las recuperaciones más bajas, indicando una disminución notable en la eficacia de la flotación que afecta en mayor medida a  $\text{PbS}$ .

El sistema  $\text{NaNO}_3$ , nuevamente, es una excepción a los sistemas del grupo 2, ya que en este caso es el único que supera al sistema de referencia en la recuperación de  $\text{PbS}$ , pero no en  $\text{CuFeS}_2$ . Esto es relevante ya que indica que el dixantógeno que se

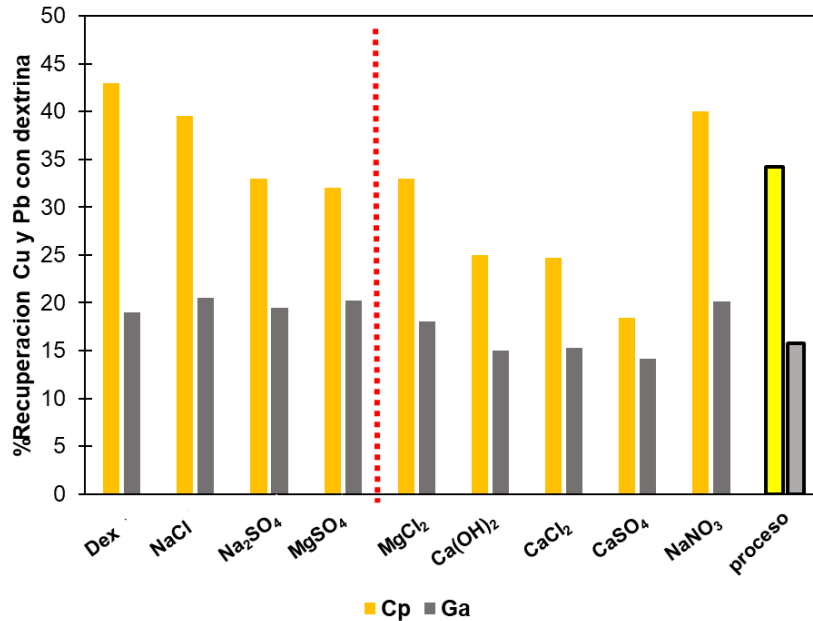
forma por las condiciones oxidantes promueve la flotación siempre y cuando no exista competencia por los sitios de adsorción que se genera si se tiene calcio o magnesio.

Es interesante observar que para el grupo 1 se obtienen mejores recuperaciones de  $\text{CuFeS}_2$  que de  $\text{PbS}$ , lo que indica que cuando ambos minerales están presentes el xantato tiene preferencia por  $\text{CuFeS}_2$ . Lo que indicaría que las condiciones reductoras por las especies del grupo 1 son más fuertes y afectan más la adsorción de xantato en galena. Esta preferencia de xantato por  $\text{CuFeS}_2$  ya no se cumple con los sistemas del grupo 2, lo cual es evidencia de una posible condición reactiva generadas por la presencia de calcio que favorece la formación de dixantogeno y su posterior descomposición, como se propuso por EIS y se demostró en el análisis de FTIR.

En el agua de proceso, la recuperación de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  muestra una disminución en comparación con el sistema de referencia, aunque esta reducción es menor que la observada en los sistemas con sales del grupo 2. Este comportamiento sugiere que la combinación de todas las sales presentes en el agua de proceso genera un efecto menos perjudicial que el impacto observado con ciertas sales individuales, como las de calcio. Esto indica que las interacciones entre las diferentes sales podrían estar modificando las condiciones químicas de la solución, mitigando los efectos negativos de algunas especies específicas.

Para discutir los resultados que muestran los porcentajes de recuperación de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  en flotación con dextrina, figura 90, se debe tener en cuenta que en este contexto una menor recuperación indica una mayor eficiencia de la dextrina en el sistema. Esto se debe a que una dextrina más eficiente debería reducir la cantidad de mineral recuperado en la flotación, indicando una mejor separación.

Como observación general se confirma que la dextrina se adsorbe preferentemente en PbS, ya que en todos los casos se obtuvo una menor recuperación de este mineral.



**Figura 90.** Recuperación de calcopirita y galena en relación 1:1 para todos los sistemas y agua de proceso con solo dextrina. La línea roja divide los sistemas del grupo 1 (izquierda) y grupo 2 (derecha).

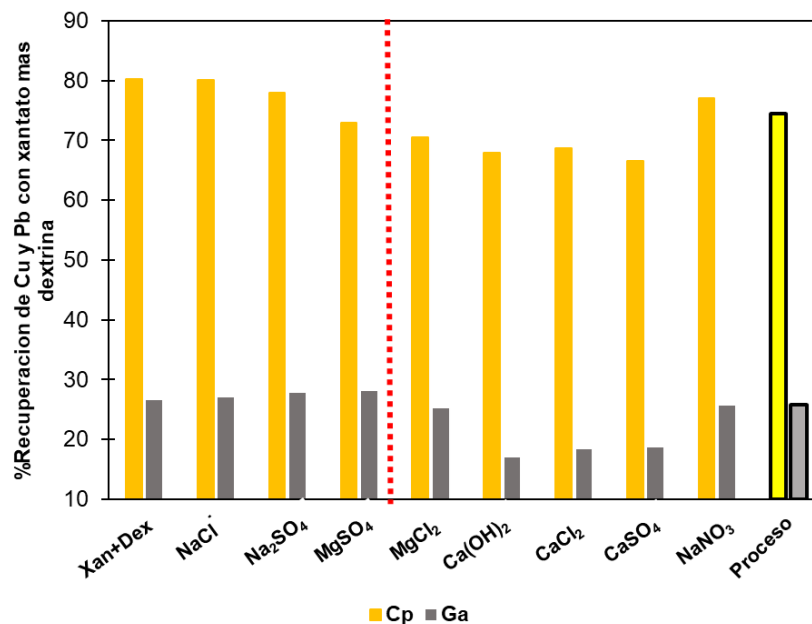
En el grupo 2, los sistemas con las sales de calcio demuestran una mayor eficiencia de la dextrina, ya que presentan las recuperaciones más bajas para CuFeS<sub>2</sub> y PbS. En particular, el sistema CaSO<sub>4</sub> se destaca por ser el más eficiente en la separación de ambos minerales.

Con la excepción del sistema NaNO<sub>3</sub>, todos mejoran la depresión de CuFeS<sub>2</sub>, en mayor medida los sistemas del grupo 2, sin embargo, la situación es más compleja para PbS en donde parecen no existir cambios significativos con la eficiencia de la dextrina con excepción de los sistemas de calcio previamente discutidos.

En el agua de proceso, la recuperación de CuFeS<sub>2</sub> y PbS disminuye con respecto al sistema de referencia, que en este caso no afecta el rendimiento de la dextrina, sin

embargo, se debe resaltar que si el agua de proceso solo tuviera especies de calcio la depresión de  $\text{CuFeS}_2$  mejoraría.

Finalmente se realizaron pruebas de microflotación con adición de xantato y de dextrina (figura 91).



**Figura 91.** Recuperación de calcopirita y galena en relación 1:1 para todos los sistemas y agua de proceso con adición de 40 ppm xantato y 40 ppm dextrina. La línea roja divide los sistemas del grupo 1 (izquierda) y grupo 2 (derecha).

De la figura 91 se pueden derivar las siguientes conclusiones:

Que en el sistema de referencia, xantato más dextrina, se obtiene una recuperación de  $\text{CuFeS}_2$  de 80% y una recuperación de  $\text{PbS}$  de 25%, lo que demuestra la eficiencia de este sistema al no contener iones que provengan de otras sales.

La presencia de sales del grupo 1 tiende a disminuir ligeramente la recuperación de  $\text{CuFeS}_2$ , y se mantiene una recuperación baja de  $\text{PbS}$ .

Las sales del grupo 2, con la excepción del sistema  $\text{NaNO}_3$  afectan considerablemente la recuperación de  $\text{CuFeS}_2$  al disminuirla en un 10% y tienen un efecto de mayor depresión para  $\text{PbS}$ .

En los resultados de recuperación de agua de proceso se tiene un efecto intermedio para la recuperación de  $\text{CuFeS}_2$ , al ser esta de alrededor de 75%. Lo que implica que las sales de los sistemas tienen efectos en donde se anulan unos a otros y que estos afectan de mayor manera a  $\text{CuFeS}_2$  que a  $\text{PbS}$ , ya que de éste se obtuvo una recuperación similar que el sistema de referencia.

Cabe mencionar que en el caso hipotético de si se agrega primero el depresor antes que el colector, el depresor inhibirá la flotabilidad de  $\text{PbS}$  de manera más efectiva derivado de las pruebas de adsorción que demostraron mayor cantidad adsorbida en  $\text{PbS}$  que en  $\text{CuFeS}_2$ . Posteriormente, cuando se añada el colector, este favorecerá la flotación de  $\text{CuFeS}_2$ , mientras que  $\text{PbS}$ , ya deprimido y por la poca cantidad de xantato que adsorbe, no flotará fácilmente. En este caso,  $\text{CuFeS}_2$  será más propenso a flotar, y la separación de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$  podría ser más eficiente. Sin embargo, se esperarían menores cantidades recuperadas de  $\text{CuFeS}_2$  esto por la falta de sitios activos que ya ha ocupado la dextrina previamente.

Estudiar la flotación selectiva de minerales  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ , permitió evaluar los efectos de diferentes sales en la recuperación de estos minerales, cuando se utiliza xantato como colector y dextrina como depresor. Considerando la hipótesis sobre el efecto en la reactividad de las sales, planteada desde las mediciones de OCP, enriquecida por los resultados de EIS y respaldada por los análisis de FTIR y MEB, se observó lo siguiente:

Los resultados mostraron que las sales del grupo 2 afectaron negativamente la recuperación de  $\text{Pb}$ , particularmente los iones de calcio. En contraste, la dextrina

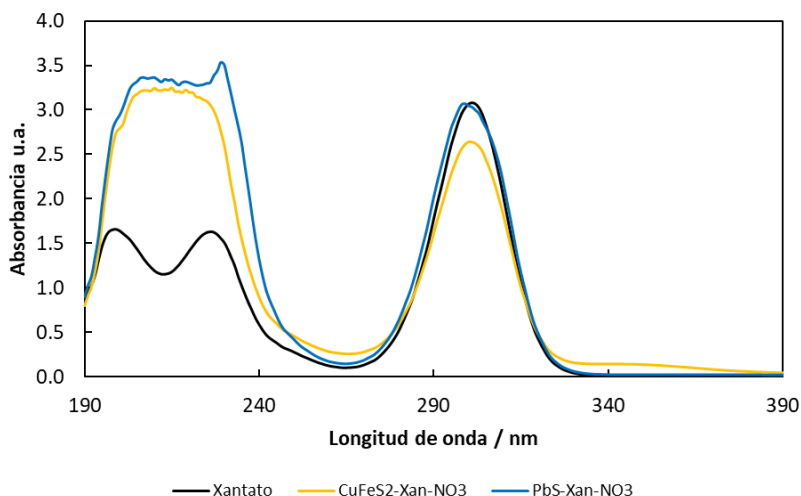
tuvo un efecto mínimo en la recuperación de PbS, salvo en presencia de sales de calcio, donde se observó un efecto sinérgico que favoreció la depresión del mineral. La descomposición del xantato y su interacción con las sales del grupo 2 acentuaron este fenómeno, sugiriendo que la selectividad en la flotación puede ser influenciada por la naturaleza química de las sales presentes. Aunque, los efectos parecen ser neutralizados por la combinación de las sales en un agua de proceso, el conocimiento de los efectos individuales es importante para definir las especies a controlar en mayor medida, buscando el menor efecto adverso en la flotación.

### **5.5 Causas del comportamiento del sistema $\text{NaNO}_3$**

A lo largo de este trabajo el sistema  $\text{NaNO}_3$  en las pruebas de microflotación es el que más excepciones presenta con respecto al grupo 2.

Una posible causa de este fenómeno se puede encontrar con pruebas de UV-vis. A través de los resultados de UV-vis para el  $\text{NaNO}_3$  (figura 92) se observa que los picos del xantato se ven alterados, esto ya había sido reportado por Sun y Forsling [1997] y Elizondo y col. [2021], quienes observaron que el pico a una longitud de 226 nm tiende a desaparecer en una solución de  $\text{NaNO}_3$  indicando que existe interacción química con el xantato.

Esta interacción química consistiría en que la sal  $\text{NaNO}_3$  actúa como un agente oxidante, los iones xantato se oxidan y se dímerizan formando dixantogeno. Este efecto es la causa de que se clasifiquen en el grupo 2, pero como se observó esta sal no afecta la flotabilidad de los minerales porque no existen especies que se adsorban y precipiten como es el caso de las sales de calcio.



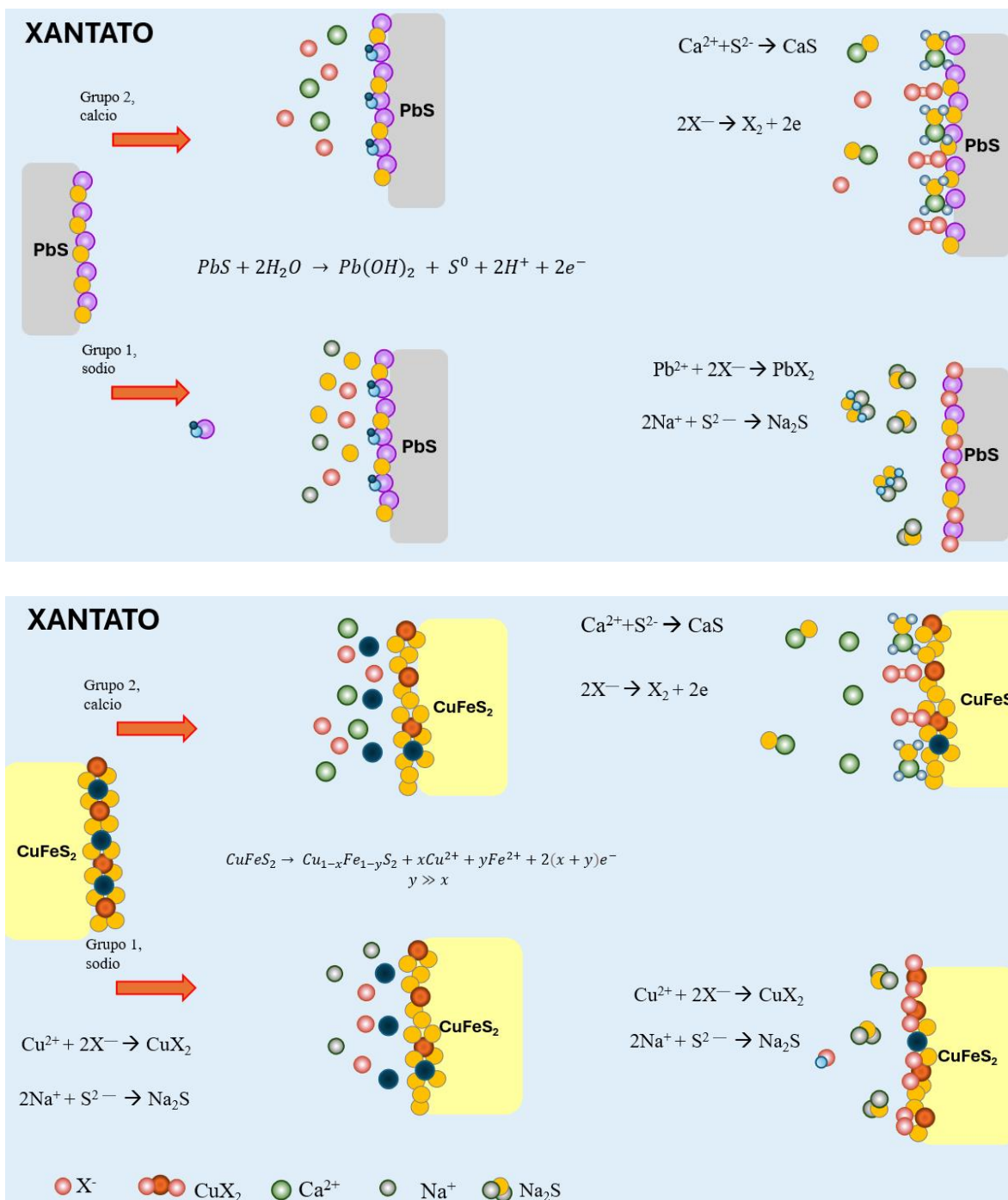
*Figura 92. UV-vis comparativo de la señal de xantato en sistemas con  $\text{NaNO}_3$*

Con el fin de ilustrar los resultados aquí propuestos, se muestran esquemas en las figuras 93 para la adsorción de xantato en PbS y  $\text{CuFeS}_2$ , y la figura 94 para la adsorción de dextrina.

En la figura 93, en el caso del xantato los iones del grupo 1 no disminuyen su funcionalidad dando lugar a la formación de xantatos metálicos  $\text{PbX}_2$  en PbS (figura 93a) y la formación de xantatos metálicos de cobre  $\text{CuX}$  en  $\text{CuFeS}_2$  (figura 93b).

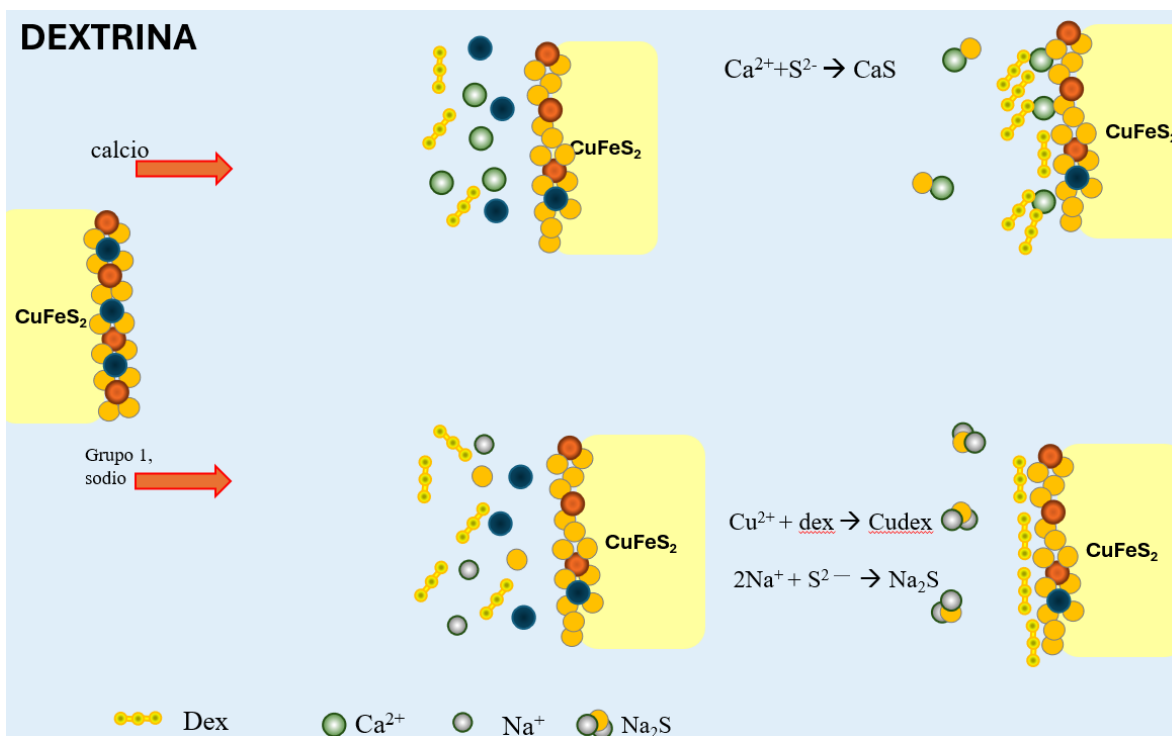
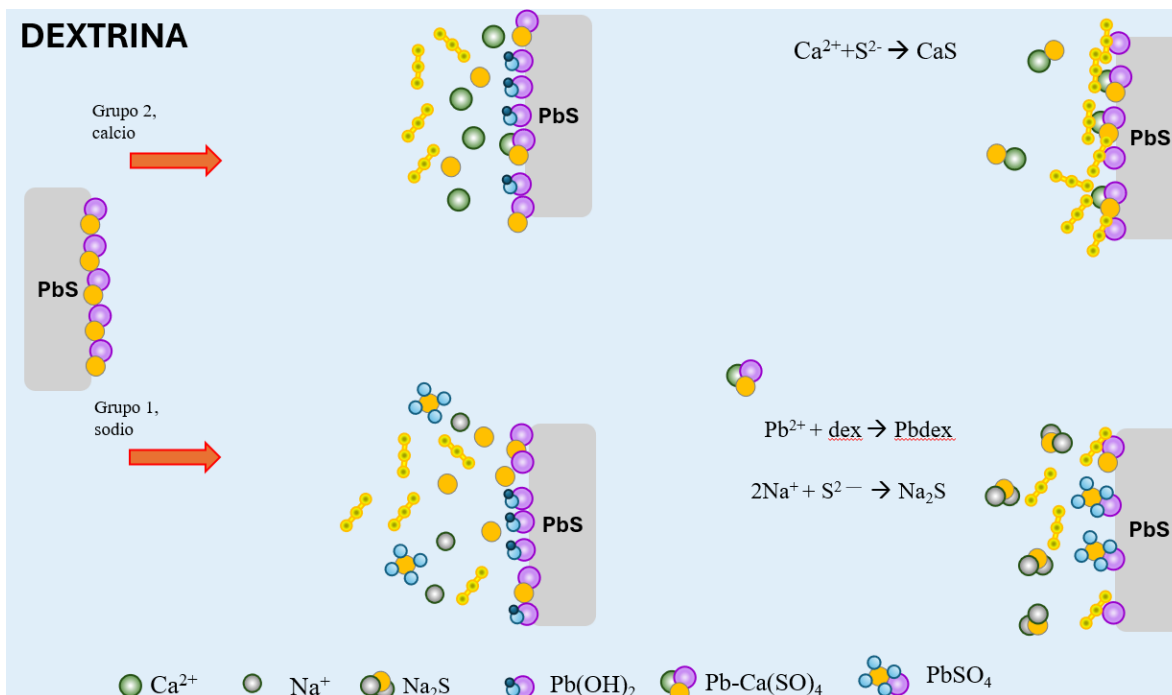
De la figura 93 se destaca que en el grupo 2, la formación de dixantogeno es más favorecida debido a que las especies de calcio y el  $\text{MgCl}_2$  actúan como catalizadores electrófilos que atraen a los iones xantato y facilitan su dimerización. También cabe mencionar que las sales del grupo 2 ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) compiten con los sitios de adsorción de tal manera que disminuyen la hidrofobicidad de PbS y  $\text{CuFeS}_2$ .

De la figura 94, la adsorción de dextrina en PbS se ve afectada con la presencia del ion sulfato (figura 94a). Por otra parte los iones del grupo 2 promueven una mayor adsorción de dextrina en ambos minerales.



**Figura 93.** Representación esquemática de la superficie de arriba PbS con xantato en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2, abajo CuFeS<sub>2</sub> con xantato en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2





**Figura 94.** Representación esquemática de la superficie de arriba PbS con dextrina en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2, abajo CuFeS<sub>2</sub> con dextrina en presencia de las sales del grupo 1 y grupo 2.

## Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se evaluó el efecto de iones típicos del agua de proceso de flotación sobre la adsorción de xantato y dextrina en las superficies de  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{PbS}$ . Los resultados resaltan la relevancia de analizar los procesos de adsorción, hidrofobicidad y fenómenos electroquímicos que ocurren en las interfases mineral-solución para establecer condiciones que favorezcan la flotación de  $\text{CuFeS}_2$  y la depresión de  $\text{PbS}$  a un pH de 9 en una operación de flotación de minerales de cobre-plomo.

En este contexto, las mediciones electroquímicas realizadas en calcopirita y galena mostraron que el comportamiento de adsorción de xantato, es función de las sales que estén presentes y se identificaron dos grupos principales:

- El Grupo 1 incluye los sistemas de referencia y las sales  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ , donde las condiciones electroquímicas son predominantemente reductoras, lo que favorece la formación de xantatos metálicos.
- En contraste, el Grupo 2 abarca las sales de calcio,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$ , las cuales generan un ambiente más oxidante que promueve la formación de dixantógeno como especie predominante.

Una característica relevante del grupo 1 es que tanto el anión xantato como las sales de sodio propician condiciones reductoras que estabilizan las especies reducidas de azufre. Esto evita que la superficie de calcopirita se oxide y adicionalmente se favorece una mayor adsorción de xantato, aumentando así su flotabilidad.

Este estudio ha mostrado que la formación de dixantógeno es catalizada por todas las sales del grupo 2, y sus características de flotabilidad son condicionadas por la competencia de sitios de adsorción entre los iones divalentes como el calcio y el

magnesio. Este efecto es más pronunciado en PbS que en CuFeS<sub>2</sub>, por lo que aún con formación de dixantógeno la CuFeS<sub>2</sub> puede flotar, pero con menor rendimiento.

Por otra parte, las mediciones de adsorción evidenciaron que los iones divalentes, de calcio y magnesio, incrementan significativamente la adsorción de dextrina en la superficie de PbS, lo que reduce su hidrofobicidad y, en consecuencia, contribuye a su depresión. Es importante resaltar que este efecto es más marcado con los iones de calcio.

Los resultados de FTIR que demuestran descomposición del xantato sobre PbS cuando hay interacción con sales del grupo 2, se correlacionan con los efectos catalíticos de descomposición de xantato observados mediante EIS, comprobando así el efecto oxidativo de los iones de este grupo, principalmente calcio.

Los resultados obtenidos mediante EIS para PbS se ajustaron a un circuito equivalente que incluyó un parámetro capacitivo,  $C_2$ , asociado con la capacitancia de adsorción. Este parámetro mostró una correlación directa con las mediciones del ángulo de contacto, lo que permite anticipar la hidrofobicidad de PbS bajo distintas condiciones. En el caso de CuFeS<sub>2</sub>, el circuito equivalente mostró que la estructura de la capa pasiva de este mineral es alterada por la adsorción de iones y reactivos de flotación, lo que impacta su hidrofobicidad. Este efecto es más notorio en presencia de sales de calcio, que tienden a reducirla.

Mediante un estudio de flotación en proporción 1:1 de la mezcla mineral CuFeS<sub>2</sub> y PbS se logró simular los efectos de diversas sales en la separación de minerales de cobre-plomo. Los resultados indicaron que con excepción del sistema de calcio, la recuperación de CuFeS<sub>2</sub> esta favorecida en todos los sistemas estudiados, incluyendo el de agua de proceso.

Finalmente, los hallazgos de este estudio aportan al entendimiento de cómo la calidad del agua influye en los sistemas de flotación, destacando la importancia de considerar los efectos individuales de los iones presentes. Sin embargo, es necesario ampliar la investigación para explorar los efectos sinérgicos que podrían generarse cuando estos iones interactúan en conjunto y bajo diferentes concentraciones, lo cual permitirá un mayor control sobre los parámetros operativos en condiciones reales de proceso.

## Referencias

Ait-Khouia Y., El-bouazzaoui A., Taha Y., Demers I., Benzaazoua M. (2023) *Investigating the evolution of surface physico-chemistry in arsenide minerals during flotation process: A study of skutterudite, gersdorffite, and nickeline*. Minerals Engineering Vol. 196

Allison S., Goold L., Nicol M., Granville A. (1972). *A Determination of the Products of Reaction Between Various Minerals and Aqueous Xanthate Solution, and a Correlation of the Products with Electrode Rest Potentials*. Metallurgical Transactions, Vol. 3, pp 2613.

An D. y Zhang J. (2020). *A study of temperature effect on the xanthate's performance during chalcopyrite flotation*. Minerals. Vol. 10, pp 1-18.

Andreev G., Barzev A. (2003) *Raman spectroscopic study of some chalcopyrite-xanthate flotation products*. Journal of Molecular Structure. Vol. 661, pp 325-332.

Antaño R., Larios Durán E., Rodríguez A. (2019). *Apuntes del curso de taller de interpretación de espectros de impedancia*, Querétaro, México.

Asmatulu R., Khan W., Reddy R., Ceylan, M. (2015). *Synthesis and analysis of injection-molded nanocomposites of recycled high-density polyethylene incorporated with graphene nanoflakes*. Polymer Composites. Vol. 36, pp 1565-1573.

Atluri, V., Gao, Y., Wang, X., Pan, L., Miller, J. (2019) *The Influence of Polysaccharides on Film Stability and Bubble Attachment at the Talc Surface*. Mining, Metallurgy and Exploration. Vol. 36, pp 71-80.

Beaussart, A., Mierczynska-Vasilev, A., Beattie, D. (2009) *Adsorption of dextrin on hydrophobic minerals*. Langmuir. Vol. 25

Bezougli I., Bashall A., McPartlin M., Mingos M. (1998) Insertion of CS<sub>2</sub> into the Group 2 metal-alkoxide bonds of  $[M(OR)_2]_n$  (M = Mg, Ca, Sr or Ba; R = Et or Pr i); crystal structures of  $[Ca(S_2COPr i)_2(Pr i OH)_3]_2Pr i OH$  and  $[Ba(S_2COEt)_2]$ . Journal of the chemical Society, Dalton Transactions. Vol. 16, pp 2671-2678.

Bicak O., Ekmekci Z., Bradshaw D., Harris P. (2007) *Adsorption of guar gum and CMC on pyrite*. Minerals Engineering. Vol. 20, pp 996-1002.

Bulatovic, (2007) *Handbook of flotation reagents, chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores*. Elsevier Science & Technology Books

Bulut y Yenial (2016) *Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation*. Minerals and metallurgical processing. Vol. 33

Brossard S, Du H, Miller J (2008) *Characteristics of dextrin adsorption by elemental sulfur*. Journal of Colloid and interface science. Vol. 317, pp 18-25.

Castellón C., Píceros E., Toro N., Robles P., López-Valdivieso A., Jeldres R. (2020) *Adsorption of guar gum and CMC on pyrite*. Metals. Vol. 10

Castillo-Magallanes N., Cruz R., Lazaro I. (2020) *Effect of organic agents on the oxidation process of chalcopyrite in a sulfuric acid solution*. Electrochimica Acta. Vol. 355

Chandra A., Gerson A. (2009). *A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite*. Advances in colloid and interface science, Vol. 145, pp 97-110.

Chandra A., Puskar L., Simpson D., Gerson A. (2012) *Copper and xanthate adsorption onto pyrite surfaces: Implications for mineral separation through flotation*. International Journal of Mineral Processing, Vol. 114-117 pp 16-26.

Chang B., (2020). *Conversion of a constant phase element to an equivalent capacitor*. Journal of Electrochemical Science and Technology, Vol. 11, 318–321

Chang Z., Chen X., Peng Y. (2018) *The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review*. Minerals Engineering. Vol. 121 pp 66-76.

Chen X., Gu G., Zhu R., Wang C. (2019) *Selective separation of chalcopyrite from jamesonite with guar gum*. Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 55 pp 237-247.

Chen Z., Zhu L., Song T., Huang J., Han Y (2009) *Determination of dextrin based on its self-aggregation by resonance light scattering technique*. Analytica Chimica Acta. Vol. 635 pp 202–206

Chau T. (2009). *A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces*. Minerals Engineering. Vol. 22, pp 213-219

Debernardi G., Carlesi C. (2013), *Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopyrite*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Vol. 34 pp 10-41

Chukanov N., Chervonnyi A. (2016). *Infrared spectroscopy of minerals and related compounds*. Springer.

De Donato P., Cases J., Kongolo M., Michot L., Burneau A. (1990). *Infrared investigation of amyloxanthate Adsorption on galena: Influence of oxidation, pH and grinding*. Colloids and surfaces Vol. 44 pp 207-228.

Dana E., Ford W. (1976). *Tratado de mineralogía*. 5ta. Edición, Editorial Continental México SA, México, pp 435-474.

Dávila-Pulido G.I., Uribe-Salas A., Álvarez-Silva M., López-Saucedo F. (2015). *The role of calcium in xanthate adsorption onto sphalerite*. Minerals Engineering. Vol. 71, pp 113–119.

Deschênes G., Guo H., Xia C., Pratt A., Fulton M., Choi Y., Price, J. (2012). *A Study of the Effect of Djurliete, Bornite and Chalcopyrite during the Dissolution of Gold with a Solution of Ammonia-Cyanide*. Minerals, Vol. 2, pp 459-472.

Dirección general de Desarrollo minero (2014). *La Minería en México Proyectos en desarrollo*. Secretaria de Economía, México D.F.

El-Rafie M., Ahmed H., Zahran M. (2014) *Facile Precursor for Synthesis of Silver Nanoparticles Using Alkali Treated Maize Starch*. International Scholarly Research Notices

Eliseev N. (2012), *Dixanthogen formation in flotation*. Journal of Mining Science. Vol. 48, pp 1065-1070.

Elizondo-Álvarez M., Flores-Álvarez J., Davila-Pulido G., Uribe Salas A. (2017) *Interaction mechanism between galena and calcium and sulfate ions*. Minerals Engineering. Vol. 111 pp 116-123.

Ertekin Z., Pekmek K., Ekmekci Z. (2016) *Evaluation of collector adsorption by electrochemical impedance spectroscopy*. International Journal of Mineral Processing. Vol. 154, pp 16-23

Flores-Álvarez J., Elizondo-Álvarez M., Dávila-Pulido G., Guerrero-Salas, Uribe-Salas A. (2017) *Electrochemical behavior of galena in the presence of calcium and sulfate ions*. Minerals Engineering. Vol. 111 pp 158-166.



Fornasiero D., Ralston J. (1991) *Iron Hydroxide Complexes and Their Influence on the Interaction between Ethyl Xanthate and Pyrite*. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 151

Fuesternau M., Jameson C., Yoon R. (2007) *Froth flotation a century of innovation*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

Ghahremaninezhad A., Asselin E., Dixon D. (2010). *Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution*. Electrochimica Acta., 55, pp 5041-5056.

González-Muñiz (2018) *Evaluación de reactivos orgánicos para la depresión de plomo en la separación cobre-plomo a partir de un concentrado bulk*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Goryachev B., Nikolaev, A. (2011) *Thermodynamics of the interaction between chromate ions and a mineral complex of polymetallic ores. Galena*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals Vol. 52 pp 337-343

Grabarek, Z. (2011). *Insights into modulation of calcium signaling by magnesium in calmodulin, troponin C and related EF-hand proteins*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research, Vol. 1813(5), 913-921.

Guo B, Peng Y, Espinosa-Gomez R (2014) *Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation*. Minerals Engineering. Vol. 66 pp 25-32

Hagelmalm M. (2010) *Replacement of dichromate with dextrin during copper-lead separation*. Master's Thesis. Lulea University of Technology, Boliden Sweden.

Han S., You K., Kim K., Park J. (2019) *Measurement of the Attachment Force between an Air Bubble and a Mineral Surface: Relationship between the Attachment Force and Flotation Kinetics*. Langmuir Vol. 35, pp 9364-9373.

Harder S. (2010) From limestone to Catalysis: Application of Calcium Compounds as Homogeneous Catalysts. Chemical Reviews. Vol. 110, pp 3852-3876

He S., Skinner W., Fornasiero D. (2006) *Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite*. International Journal of Mineral Processing Vol. 80, pp 169-176.

Hu Y., Sun W., Wang D. (2009). *Electrochemistry of flotation of sulphide minerals*. Springer

Hu Y., Wu M., Liu R., Sun W. (2020) *A review on the electrochemistry of galena flotation* Minerals Engineering Vol. 150

Huang P, Cao M, Liu Q (2012) *Adsorption of chitosan on chalcopyrite and galena from aqueous suspensions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 409, pp 167-175.

Huang P, Wang L, Liu Q (2014) *Depressant function of high molecular weight polyacrylamide in the xanthate flotation of chalcopyrite and galena*. International Journal of Mineral Processing. Vol. 128, pp 6-15.

Huerta-Cerdán A., de la Rosa J., González C., Genesca J. (2003) *Cyclic voltammetry and dielectric studies on PbS-potassium ethyl xanthate-dextrine system under flotation and depression conditions*. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 143, pp 23.

Ikumapayi y col. (2013). *Recycling Process Water in Complex Sulphide Ore Flotation*. Doctoral Thesis.

Jeldrez, Forbes, Cisternas (2016) *Effect of Seawater on Sulfide Ore Flotation: A Review*. Mineral processing and extractive metallurgy review. Vol. 37, pp 369-384.

Jones M., Woodcock J. (1983). *Decomposition of alkyl dixanthogens in aqueous solutions*. International Journal of Mineral Processing, Vol. 10, pp 1-24.

Kačuráková M., Mathlouthi M. (1996) FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water: characterization of the glycosidic bond. Carbohydrate Research. Vol. 284, pp 145-157

Khademi M., Barz D. (2020) *Structure of the Electrical Double Layer Revisited: Electrode Capacitance in Aqueous Solutions*. Langmuir, Vol. 36, pp 4250.

Kongolo M., Cases J., De Donato P., Michot L., Erre R. (1990) *Interaction of finely ground galena and potassium amylxanthate in relation to flotation, 3. Influence of acid and neutral grinding*. International Journal of Mineral Processing, Vol. 30, pp 195-215.

Kunimatsu K., Samaut M., Seki H. (1989) *Inhibited mechanism of carboxymethyl cellulose as a galena depressant in chalcopyrite and galena separation flotation*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, Vol. 272, 185, (1989).

Larios-Duran E., Antaño-Lopez R., Keddám M., Meas Y., Takenouti H., Vivier V. (2010). *Dynamics of double-layer by AC modulation of the interfacial capacitance and associated transfer functions*. Electrochimica Acta. Vol. 55, pp 6292-6298.

Laskowski J., Liu Q., O'Connor C. (2007) *Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface*. International Journal of Mineral Processing. Vol. 84, pp 59-68.

Lazaro I., Nicol M. (2006) *A rotating ring–disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions*, Journal of Applied Electrochemistry Vol. 36 pp 425-431

Leja J. (1982) *Flotation surfactants*. In: *Surface chemistry of froth flotation*, Plenum Press, New York, 228–258

Lejarazu-Larrañaga A., Ortiz J., Molina S., Zhao Y., García-Calvo E. (2020). *Nitrate-selective anion exchange membranes prepared using discarded reverse osmosis membranes as support*. Membranes Vol. 10 pp 1-18

Leppinen, J.O., Basilio, C.I., Yoon, R.H., (1989). In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential. International Journal of Mineral Processing 26, 259–274.

Li W., Li Y., Xiao Q., Wei Z., Song S (2018). *The influencing mechanisms of sodium hexametaphosphate on Chalcopyrite Flotation in the Presence of MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>*. Minerals. Vol. 18

Liao R., Deng J., Lai H., Cai J., Zhang X., Wen S., Yang H., Deng J., Fang J., Sun X. (2018) *An Overview of Technologies and Selective Depressing Agents for Separating Chalcopyrite and Talc*. International Journal of Metallurgical & Materials Engineering. Vol. 4

Little L., Poling W., Leja J. (1961) *Infrared spectra of xanthate compounds II. Assignment of vibrational frequencies*. Canadian Journal of Chemistry. Vol. 39, pp 745-754.

Liu M, Zhang C, Hu B, Sun Z, Xu Q, Wen J, Xiao J, Dong Y, Gan M, Sun W, Zhu J, Chen D (2020). *Enhancing flotation separation of chalcopyrite and galena by the surface synergism between sodium sulfite and sodium lignosulfonate*. Applied Surface Science. Vol. 507

Liu Q., Laskowski J. (1989). *The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, II. Chalcopyrite-galena separations in the presence of dextrin*. International Journal of Mineral Processing. Vol. 27, pp 147-155.

Liu Q., Zhang Y., Laskowski J., (2000). *The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction*. International Journal of Mineral Processing. Vol 60, pp 229–245.

Liu Q., Zhang Y. (2000). *Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin*. Minerals Engineering. Vol. 13, pp 1405-1416

Liu W., Moran C., Vink S. (2013). *A review of the effect of water quality on flotation*. Minerals Engineering. Vol. 53, pp 91-100.

Long T., Xiao W., Yang W. (2019). *The effect of molecular assembly between collectors and inhibitors on the flotation of pyrite and talc*. Royal Society Open Science. Vol. 6

Lopez-Valdivieso A., Celedon T., Song, Robledo y Laskowski (2004). *Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector*. Minerals engineering. Vol. 17, pp 1001-1006.

López-Valdivieso A., Lozano-Ledesma L., Robledo-Cabrera A., Orozco-Navarro O. (2017). *Carboxymethylcellulose (CMC) as PbS depressant in the processing of Pb-Cu bulk concentrates. Adsorption and floatability studies*. Minerals Engineering Vol. 112, pp 77-83.

López-Valdivieso A., Sanchez-Lopez A., Padilla-Ortega E., Robledo-Cabrera A., Galvez E., Cisternas L. (2018). *Pyrite depression by dextrin in flotation with xanthates. Adsorption and floatability studies*. Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 54, pp 1159-1171.

Ma Y., Han Y., Zhu Y., Li Y., Liu H. (2016). *Flotation behaviors and mechanisms of chalcopyrite and galena after cyanide treatment*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). Vol. 26 pp 3245-3252

MacDonald D., (2006) *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta. Vol. 51, pp 1376-1388.

Manono, Corin K, Wiese J. (2016) The influence of electrolytes present in process water on the flotation behaviour of a Cu-Ni containing ore. Minerals Engineering

Manono M., Corin K., Wiese J. (2018) *Perspectives from literature on the influence of inorganic electrolytes present in plant water on flotation performance*. Physicochemical Problems of Mineral Processing Vol. 54, pp 1191-1214.

Mavros P., Matis K. (1992) *Innovations in Flotation Technology*. Springer Science & Business Media.

Miller J., Wang X., Jin J., Shrimali K. (2016) *Interfacial water structure and the wetting of mineral surfaces*. International Journal of Mineral Processing. Vol. 156, pp 62-68.

Moreno-Medrano E., Casillas N., Larios-Durán E., Cruz R., Lara H. (2015). *Electrochemical Assessment Accounting for the Interaction of Chalcopyrite/Xanthate System*. International Journal of Electrochemical Science. Vol. 10, pp 10,619-10,630.

Moreno-Medrano E., Casillas N., Cruz R., Lara H., Bárcena-Soto, M., Larios-Durán E. (2011). *Impedance study during anodic oxidation of native galena in a highly concentrated xanthate solution*. International Journal of Electrochemical Science. Vol. 6, pp 6319-6331.

Mustafa S., Hamid A., Naeem A. (2004). *Xanthate adsorption studies on chalcopyrite ore*. International Journal of Mineral Processing, Vol. 74, pp 317-325

Nagaraj D., Farinato R. (2016). *Evolution of flotation chemistry and chemicals: A century of innovations and the lingering challenges*. Minerals Engineering. Vol. 96, pp 2–14

Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons.

Neikov O., Navoychenko S., Yefimov N., (2009) *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*. Elsevier

Nevskaia D., Guerrero-Ruiz A., López-González J., (1998). *Adsorption of polyoxyethylenic nonionic and anionic surfactants from aqueous solution: Effects induced by the addition of NaCl and CaCl<sub>2</sub>*. Journal of Colloid Interface Science. Vol. 205, pp 97–105.

Ndamase N., Tadie M., Corin K., (2022) *The Electrochemical Response of Chalcopyrite and Galena to Degrading Water Quality*. Minerals. Vol. 12, pp 1-11.

Ndzebet E., Shuhmann D., Vanel P., (1994) *Study of the impedance of a galena electrode under conditions similar to those used in sulphide mineral flotation- I. Electrode oxidation and xanthate adsorption*. Electrochimica Acta Vol. 39, pp 745-753.

Nikolaev A., Goryachev B., (2007) *Thermodynamic and flotation analysis of influence exerted by chromate ions on separation of galena and chalcopyrite in alkaline media*. Journal of mining science. Vol. 43 pp 670-679.

Nyamekye G., Laskowski J. (1993). *Adsorption and electrokinetic studies on the dextrin-sulfide mineral interactions*. Journal of colloid and interface science, Vol. 157(1), pp 160-167.

Okada S., Majima H., (1971) *Depressive action of chromate and dichromate salts on galena*. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 10, pp 185-189.

Oladipo B., Govender-Opitz E., Ojumu T., (2021) *Kinetics, Thermodynamics, and Mechanism of Cu(II) Ion Sorption by Biogenic Iron Precipitate: Using the Lens of Wastewater Treatment to Diagnose a Typical Biohydrometallurgical Problem*. ACS Omega Vol. 6, pp 27984-27993.

Olvera O., Valenzuela P., Dixon D., Asselin E., (2017) *Effect of cysteine on the electrochemical dissolution of chalcopyrite*. Hydrometallurgy Vol. 169, pp, 552-563

Ozdemir O., Hampton M., Nguyen T., Nguyen A. (2019) *Difference in flotation behavior of galena by single and multi-step chronoamperometric oxidation*. Physicochemical Problems of Mineral Processing. Vol. 55, pp 812-821.

Park S., Seo M.(2011). *Intermolecular force*. Interface science and technology, Vol. 18, pp 1-57.

Pang J., Chander S., (1990) *Oxidation and wetting behavior of chalcopyrite in the absence and presence of xanthates*. Minerals and Metallurgical Processing. Vol. 7, pp 149-155.

Piratoba U., Mariño A., Olaya J., (2010) *Impedancia electroquímica- interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes*. Dyna Vol. 77, pp 69-75.

Polikg, Leja, (1963) *Infrared study of xanthate adsorption on vacuum-deposited films of lead sulfide and metallic copper under conditions of controlled oxidation*. J. Phys. Chem. 67, 2121–2126.

Pugh R. (1989) *Macromolecular organic depressants in sulphide flotation-A review, 1. Principles, types and applications*. International Journal of Mineral Processing Vol. 25, pp 101-130.



- Qin W., Wei Q., Jiao F., Yang C., Liu R., Wang, P., Ke L. (2013) *Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate*. International Journal of Mining Science and Technology Vol. 23, pp 179-186.
- Radón A., Włodarczyk P. (2019) *Influence of water on the dielectric properties, electrical conductivity and microwave absorption properties of amorphous yellow dextrin*. Cellulose, Vol. 26, pp 2987.
- Rafsanjani-Abbasi A., Davoodi A. (2016) *Electrochemical Characterization of Natural Chalcopyrite Dissolution in Sulfuric Acid Solution in Presence of Peroxydisulfate*. Electrochimica Acta Vol. 212, pp 921-928.
- Rao F., Lázaro I., Ibarra L. A. (2016) *Solution chemistry of sulphide mineral flotation in recycled water and sea water: a review*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Vol. 126, pp 1-7
- Raju G., Holmgren A., Forsling W. (1997) *Adsorption of Dextrin at Mineral / Water Interface* Journal of colloid and interface science, 193, pp 215-222.
- Raju G., Holmgren A., Forsling W. (1998) *Complexation mechanism of dextrin with metal hydroxides*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 200, pp 1.
- Rath R. K. y Subramanian S. (1999) *Adsorption, electrokinetic and differential flotation studies on sphalerite and galena using dextrin*. International Journal of mineral processing Vol. 57, pp 265-283.
- Rath R., Subramanian S., Sivanandam V., Pradeep T. (2001) *Studies on the interaction of guar gum with chalcopyrite*. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 40, pp 1-12
- Reyes B. (2016) *Separación de Pb/Cu: Retos y necesidades*. XVIII Encuentro Sobre Procesamiento de minerales, San Luis Potosí.

Saah S., Khan M., Awudza J. (2019) *A Facile Green Synthesis of Ultranarrow PbS Nanorods*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. Vol. 29, pp 2274-2281.

Sanchez-Lopez A. (2007) *Efecto de la oxidación de la superficie de pirita en la adsorción de colectores xantato y el depresor dextrina en la interfase pirita/solución acuosa; relevancia en flotación de pirita* Tesis de doctorado. UASLP

Servicio Geológico Mexicano (2019), Anuario estadístico de la minería mexicana 2018, <https://www.gob.mx/sgm>

Shahverdi M., Darban A., Abdollahy M., Yamini Y. (2018), *Investigation of effect of sulfate ion on xanthate consumption in galena flotation based on thermodynamic diagrams*. Journal of Mining & Environment. Vol. 9, pp 1035.

Shrimali K., Miller J. (2016), *Polysaccharide Depressants for the Reverse Flotation of Iron Ore*. Transactions of the Indian Institute of Metals. Vol. 69, pp 83-95.

Solinska A., Marchewka J, Sitarz M, Bajda T. (2023), *Infrared spectroscopy: the key to elucidating the sorption mechanism of surfactants, dyes and pharmaceuticals on mineral composite material*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Vol. 299,

Stafford O., Hinderliter B., Croll S. (2006), *Electrochemical impedance spectroscopy response of water uptake in organic coatings by finite element methods*. Electrochimica Acta, Vol. 52, pp 1339.

Sun Z., Forsling W., (1997). *The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution*. Minerals Engineering Vol. 10, pp 389-400.

Suvela R., Genebrais S., Niemela M., Peramaki P., (2022). *The effect of experimental conditions on the formation of dixanthogen by triiodide oxidation in the determination of ethyl xanthate by HPLC–ICP-MS/MS.*

Tiekink E., Haiduc I., (2005). *Stereochemical Aspects of Metal Xanthate Complexes: Molecular Structures and Supramolecular Self-Assembly.*

Tolley W., Kotlyar D., Van Wagoner R., (1996) *Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation.* Minerals Engineering Vol. 9, pp 603-637.

Tran H., You S., Hosseini-Bandegharai A., Chao H. (2017) *Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review.* Water Research Vol. 120, pp 88-116.

Urbano G., Lázaro I., Rodríguez I., Reyes J., Larios R., Cruz R. (2016). *Electrochemical and spectroscopic study of interfacial interactions between chalcopyrite and typical flotation process reagents.* International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. Vol. 23, pp 127.C

Vaughan D. (2020) *Minerals: Sulfides.* Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Vol. 1, pp 1-16

Vazquez-Arenas J., Pritzker M., (2011) *Comprehensive impedance model of cobalt deposition in sulfate solutions accounting for homogeneous reactions and adsorptive effects.* Electrochimica Acta. Vol. 56, pp 8023-8033.

Vermaak M., Venter J., Pistorius P., (2004) *Electrochemical studies of the interaction of ethyl xanthate with Pd-Bi-Te.* Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 104, pp 661.

Wang D., Hu Y., Li B., (1992). *Collectorless flotation of sulphide minerals and challenge to classical flotation theory*. Nonferrous Metals (Quarterly), Vol. 44, pp 22 - 27

Wang J., Somasundaran P. (2005) *Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques*. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 291

Wang X., Forssberg E., Bolin J (1989). *Thermodynamic Calculations on Iron-Containing Sulphide Mineral Flotation Systems, I. The Stability of Iron-Xanthates*. International Journal of Mineral Processing. Vol. 27, pp 1-19.

Wang X., Forssberg E. (1990). *Mechanisms of pyrite flotation with xantates*. Flotation of Sulfide Minerals. Elsevier, Amsterdam, pp 275-290.

Wei G., Bo F., Jinxiu P., Wenpu Z., Xianwen Z. (2019) *Depressant behavior of tragacanth gum and its role in the flotation separation of chalcopyrite from talc*. Journal of Materials Research and Technology. Vol. 8 pp 697-702

Woods, R., (1976) *Electrochemistry of Sulfide Flotation*. Chapter. 10 in Flotation A. M. Gaudin Memorial Vol. 1, M. C. Fuerstenau (ed.), Society of Mining Engineers, Littleton, CO, 298-333.

Xuemin Q., Hongying Y., Guobao C., Shuiping C., Chuangkai C., Bibo L (2020). *Inhibited mechanism of carboxymethyl cellulose as a galena depressant in chalcopyrite and galena separation flotation*. Minerals Engineering, Vol. 150, pp 106273.

Young (2002) *Sodium Nitrate*, Journal of Chemical Education Vol. 79, 12

Zanin M., Lambert H, du Plessisc C.A. (2019) *Lime use and functionality in sulphide mineral flotation: A review*. Minerals Engineering Vol. 143

Zhang, Ding, Hu (2022) *Comparison on FTIR Spectrum and Thermal Analysis for Four Types of Rehamnnia Glutinosa and Their Extracts*. Research Square.

Zhang X., Zhu Y., Zheng G., Han L., McFadzean B., Qian Z., Piao Y., O'Connor C. (2019) *An investigation into the selective separation and adsorption mechanism of a macromolecular depressant in the galena-chalcopyrite system*. Minerals Engineering Vol. 134, pp 291-299.

Zhang Y., Cao Z., Cao Y., Sun C. (2013) *FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces*. Journal of Molecular Structure, Vol. 1048, pp 434-440.

Zul N., Ganesan S., Hamidon T., Oh W., Hussin M., (2021) *A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production*. Journal of Environmental Chemical Engineering Vol. 9

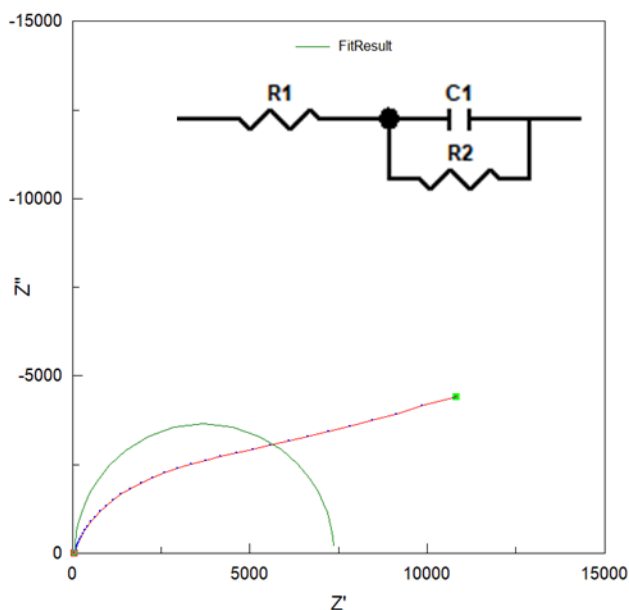
## Anexos

### Parte A: Ajustes de los espectros de impedancia electroquímica

En las siguientes figuras se presentan los ajustes a los distintos modelos para los sistemas con PbS y CuFeS<sub>2</sub>

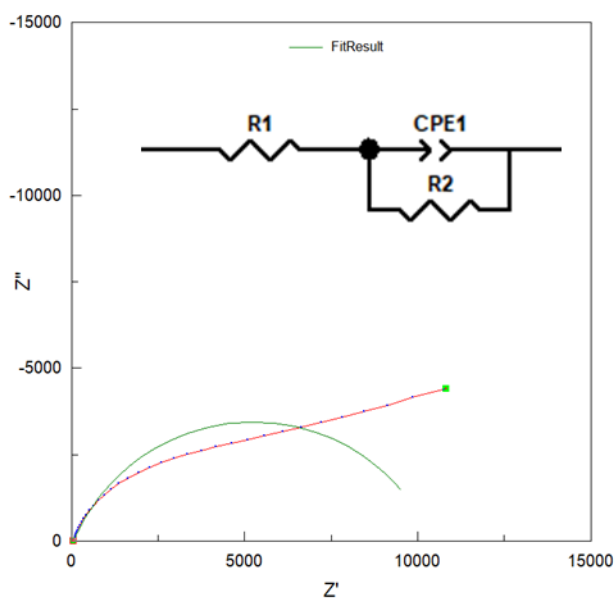
Un valor bajo de chi-cuadrada indica que el modelo se ajusta bien a los datos, mientras que un valor alto sugiere que el modelo no está describiendo adecuadamente los datos.

La suma de cuadrados mide la magnitud total de los errores de ajuste entre los datos observados y los valores predichos. Al minimizar esta suma, se busca el conjunto de parámetros del modelo que produce el menor error total, es decir, el mejor ajuste a los datos.



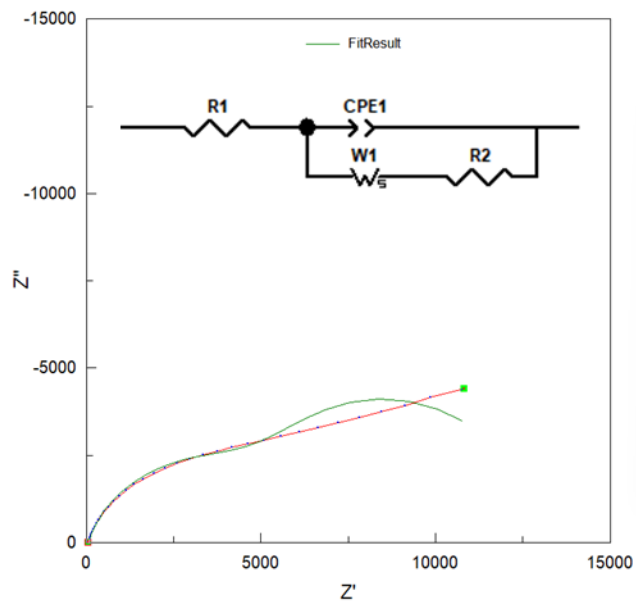
*Figura 95. Ajuste para CuFeS<sub>2</sub> con circuito equivalente correspondiente, línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.*

Sistema	$\chi^2$	Suma de cuadrados
Cp	0.44234	52.368
NaCl	0.47634	56.363
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.66276	78.869
MgSO <sub>4</sub>	0.49233	58.588
MgCl <sub>2</sub>	0.57343	68.238
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.5285	62.892
CaCl <sub>2</sub>	0.4217	63.451
CaSO <sub>4</sub>	0.5512	59.132
NaNO <sub>3</sub>	0.56229	66.912



**Figura 96.** Ajuste para CuFeS<sub>2</sub>, línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.

Sistema	$\chi^2$	Suma de cuadrados
Cp	0.0250	2.9506
NaCl	0.0183	2.1615
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0014	0.1614
MgSO <sub>4</sub>	0.0209	2.4693
MgCl <sub>2</sub>	0.0275	3.2562
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.0039	0.4601
CaCl <sub>2</sub>	0.0319	3.1218
CaSO <sub>4</sub>	0.0297	2.4546
NaNO <sub>3</sub>	0.0333	3.9316



*Figura 97* Ajuste para CuFeS<sub>2</sub>, línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.



Sistema	$\chi^2$	Suma de cuadrados
Cp	0.0018	0.20844
NaCl	0.0013	0.15364
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0008	0.0949
MgSO <sub>4</sub>	0.0016	0.1883
MgCl <sub>2</sub>	0.0028	0.3285
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.0022	0.2653
CaCl <sub>2</sub>	0.0102	0.5123
CaSO <sub>4</sub>	0.0129	0.3156
NaNO <sub>3</sub>	0.0017	0.2058

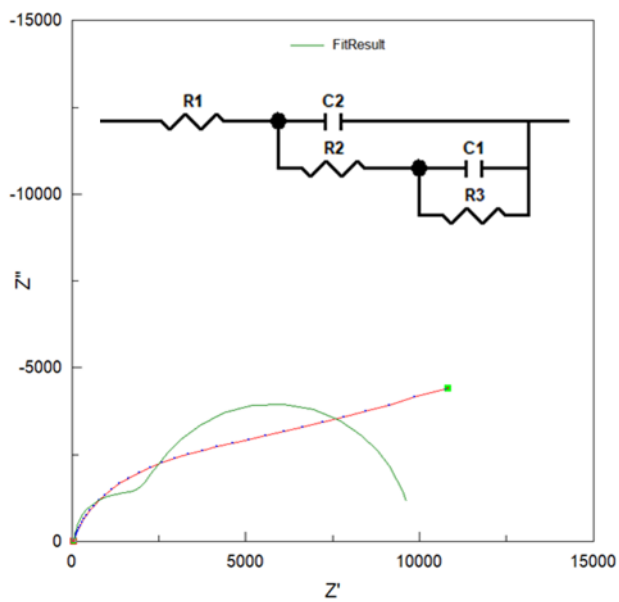


Figura 98. Ajuste para  $\text{CuFeS}_2$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.

Sistema	$\chi^2$	Suma de cuadrados
Cp	0.070468	8.2447
NaCl	0.084711	9.9112
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.078041	9.1308
$\text{MgSO}_4$	0.09051	10.59
$\text{MgCl}_2$	0.090577	10.598
$\text{Ca(OH)}_2$	0.08109	9.4875
$\text{CaCl}_2$	0.0345	6.2482
$\text{CaSO}_4$	0.0764	8.4579
$\text{NaNO}_3$	0.078263	9.1567

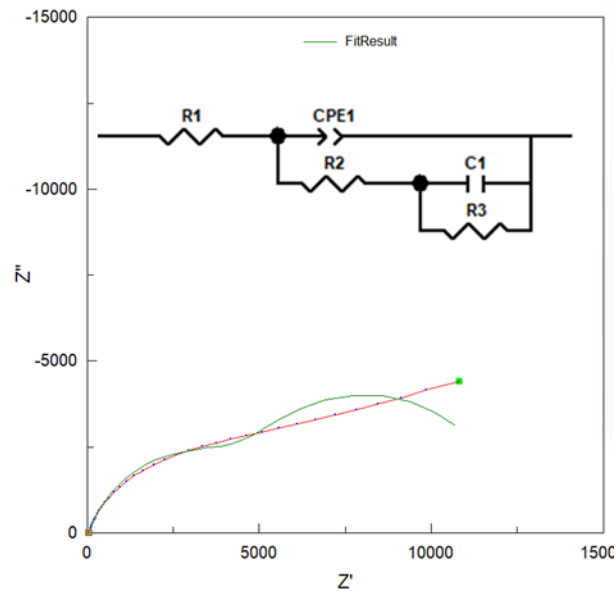
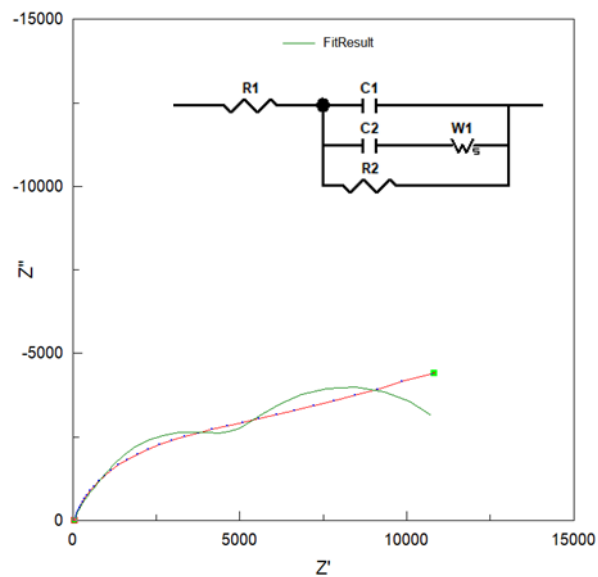


Figura 99. Ajuste para  $\text{CuFeS}_2$ , línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.

Sistema	$\chi^2$	Suma de cuadrados
Cp	0.0029	0.3423
NaCl	0.0021	0.2401
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.00087	0.10109
MgSO <sub>4</sub>	0.02238	2.5969
MgCl <sub>2</sub>	0.00365	0.4237
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.002296	0.26634
CaCl <sub>2</sub>	0.002798	0.2266
CaSO <sub>4</sub>	0.001313	0.1877
NaNO <sub>3</sub>	0.0033687	0.39077

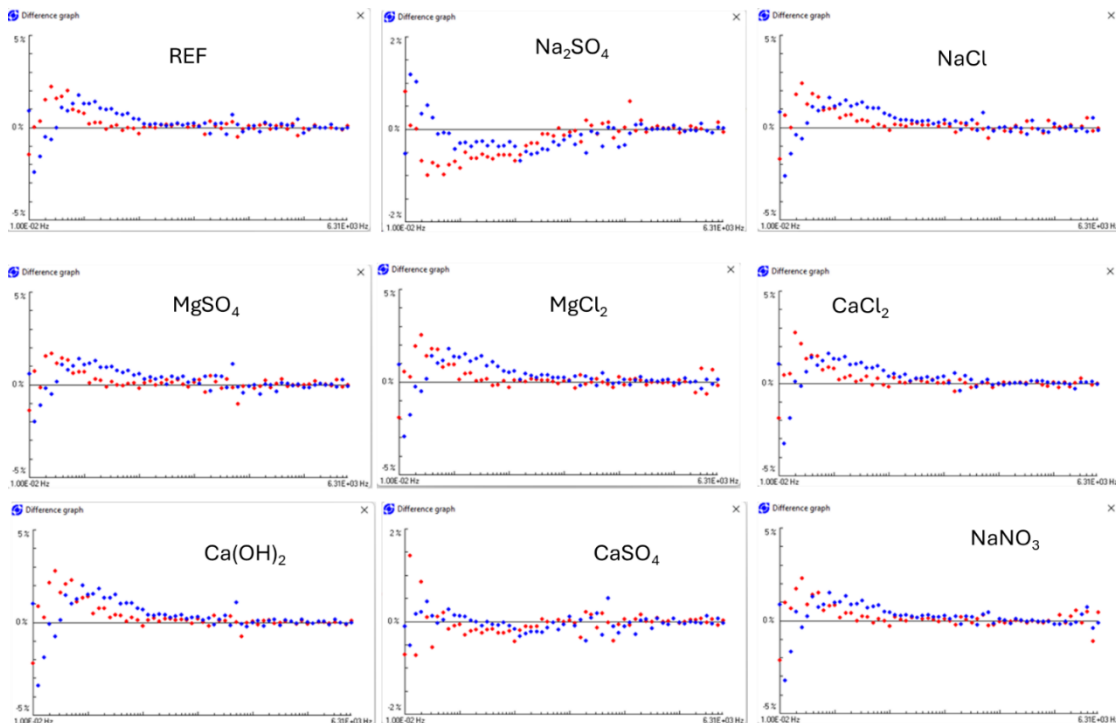


*Figura 100. Ajuste para PbS, línea roja datos experimentales, línea verde ajuste del CE que se presenta en la parte posterior.*

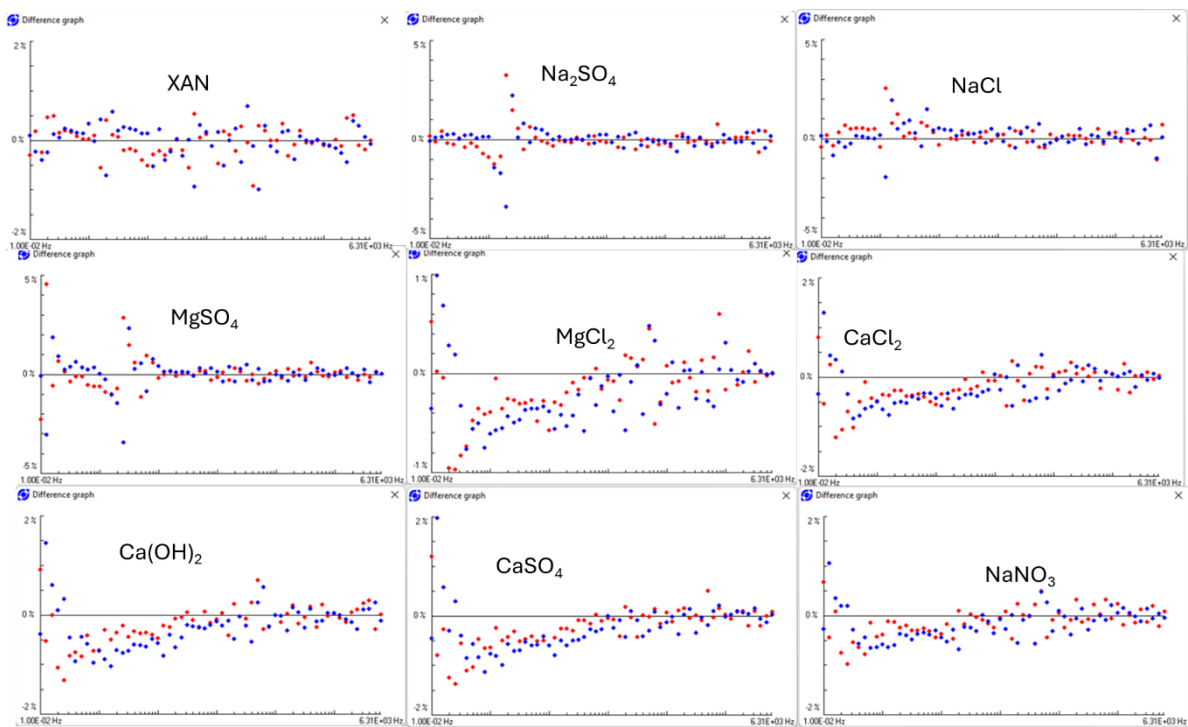
Sistema	$\chi^2$	Suma de cuadrados
Ga	0.00523	0.61299
NaCl	0.00468	0.5440
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.00376	0.4369
MgSO <sub>4</sub>	0.00487	0.56518
MgCl <sub>2</sub>	0.00868	1.0076
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.00746	0.86621
CaCl <sub>2</sub>	0.00600	0.69663
CaSO <sub>4</sub>	0.00386	0.44852
NaNO <sub>3</sub>	0.00724	0.84007

## Parte B. Pruebas de Kramers-Kronig para EIS

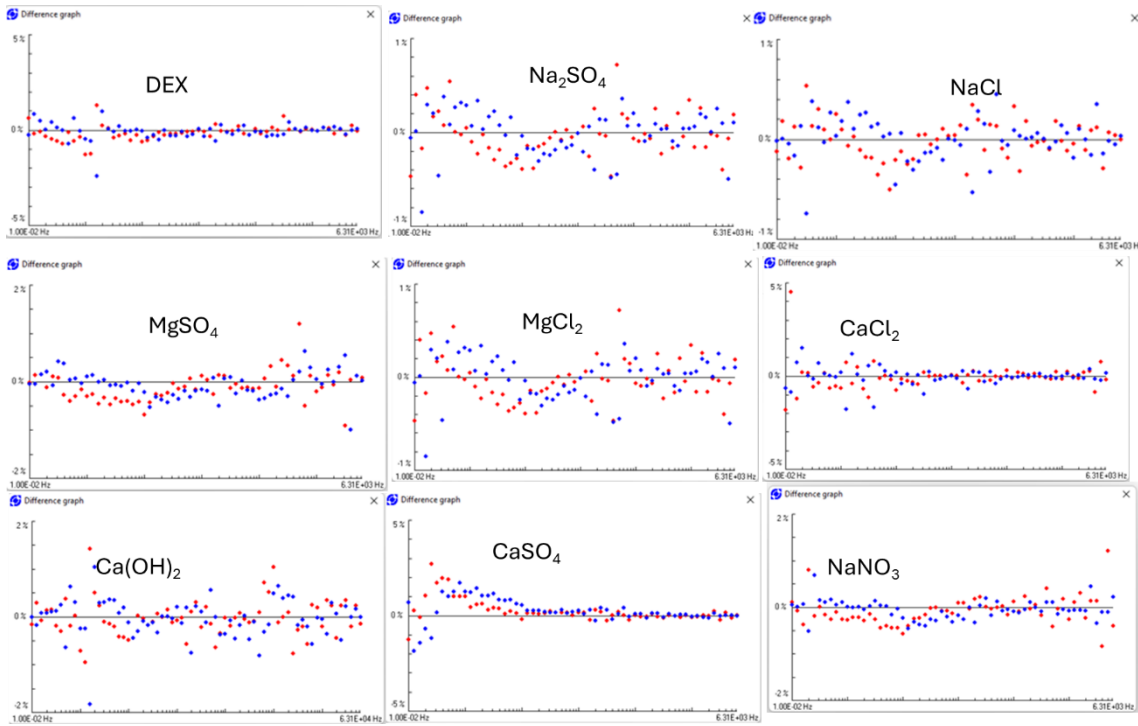
La validez de las pruebas de Kramers-Kronig fue evaluada para los datos experimentales de EIS utilizando el software desarrollado por Boukamp [2004]. Los resultados de esta validación se presentan en forma de residuales en las figuras 101 a 103, donde se evidencia que los datos experimentales cumplen con las relaciones causales, así como con los principios de estabilidad y linealidad requeridos, al mostrar residuales menores al 5%. Esto asegura la fiabilidad de los datos para su uso en el modelado electroquímico.



*Figura 101. Datos de las pruebas de Kramers-Kronig realizadas con el software de Boukamp. Los puntos azules representan los residuales de  $Z'$ , y los puntos rojos, los de  $Z''$ , para los sistemas con PbS y con la adición exclusiva de sales.*



**Figura 102.** Datos de las pruebas de Kramers-Kronig realizadas con el software de Boukamp. Los puntos azules representan los residuales de  $Z'$ , y los puntos rojos, los de  $Z''$ , para los sistemas con PbS y con la adición de xantato y sales.



**Figura 103.** Datos de las pruebas de Kramers-Kronig realizadas con el software de Boukamp. Los puntos azules representan los residuales de  $Z'$ , y los puntos rojos, los de  $Z''$ , para los sistemas con PbS y con la adición de dextrina y sales.

Parte C. Datos para curvas de calibración en UV-vis

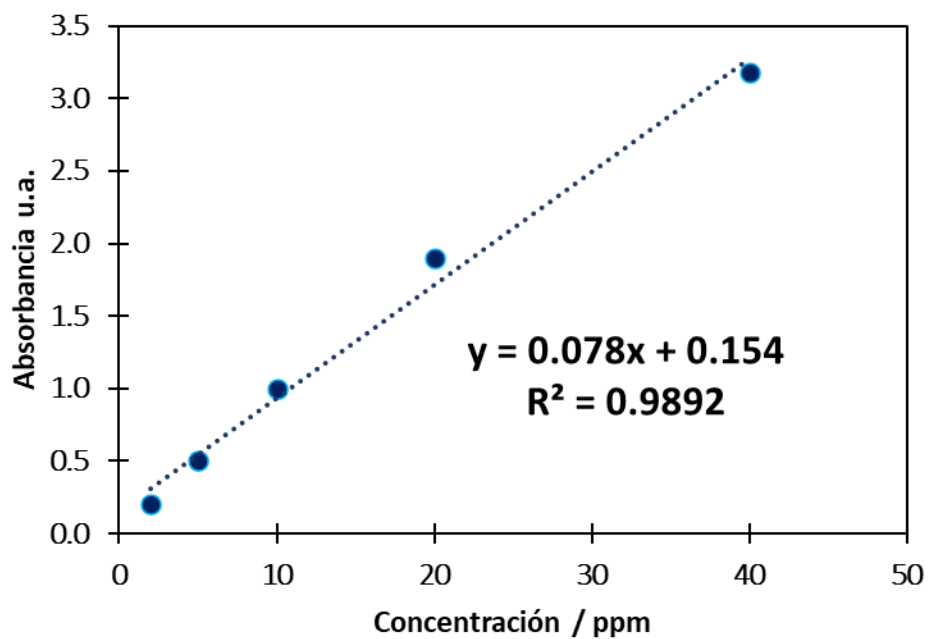


Figura 104. Curva de calibración para xantato en solución de referencia 0.05 M tetraborato de sodio

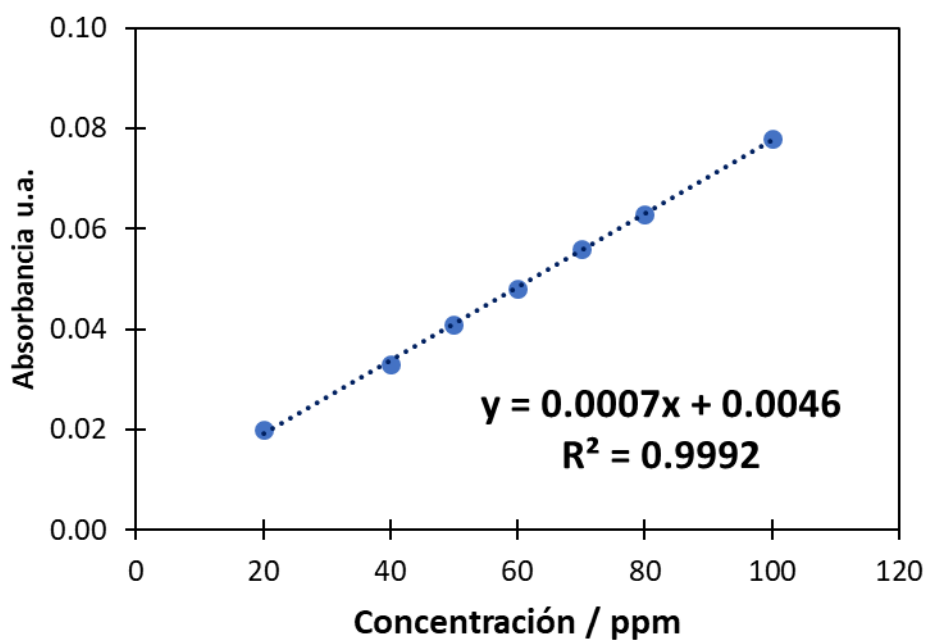


Figura 105. Curva de calibración para dextrina en solución de referencia 0.05 M tetraborato de sodio



## **Parte D. Observaciones generales de la técnica FTIR**

En la espectroscopía FTIR (Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier), se pueden detectar cambios químicos y adsorciones físicas como los puentes de hidrógeno mediante el análisis de los espectros infrarrojos.

### **Cambios químicos:**

#### **1. Desplazamiento de bandas de absorción:**

Los cambios en la estructura química de una molécula (como cambios en los grupos funcionales) pueden causar desplazamientos en las bandas de absorción en el espectro FTIR. Por ejemplo, si se sustituye un átomo por otro más electronegativo, la frecuencia de absorción puede aumentar (desplazamiento hacia mayores números de onda), indicando un cambio en la estructura química.

#### **2. Intensidad y forma de las bandas:**

- Los cambios químicos pueden afectar la intensidad de las bandas de absorción en el espectro FTIR.
- La forma de las bandas también puede cambiar, indicando variaciones en los modos de vibración debido a cambios en la estructura molecular.

#### **3. Aparición o desaparición de bandas:**

La presencia o ausencia de ciertas bandas de absorción en el espectro FTIR puede indicar la formación o desaparición de ciertos grupos funcionales o estructuras químicas.

### **Puentes de hidrógeno:**

#### **1. Características de las bandas de absorción:**

- Los puentes de hidrógeno pueden influir en las bandas de absorción en el espectro FTIR. Generalmente, estos se asocian con bandas más anchas y menos intensas en el rango de 2500-3500  $\text{cm}^{-1}$  (región de estiramiento de O-H).

#### **2. Comparación con espectros de referencia:**

- Para detectar la presencia de puentes de hidrógeno, se comparan los espectros FTIR de la sustancia de interés con espectros de referencia que contengan o no puentes de hidrógeno.
- La presencia de bandas características en la región mencionada puede indicar la existencia de interacciones de puente de hidrógeno.

#### **3. Análisis de patrones y cambios en el espectro:**

- Observando patrones específicos de absorción en el espectro FTIR, se pueden identificar cambios asociados con la formación o rotura de puentes de hidrógeno.
- Por ejemplo, cambios en la intensidad relativa o en la posición de las bandas en la región de estiramiento de O-H pueden indicar variaciones en las interacciones de puente de hidrógeno.

### **Cambios en las bandas de FTIR**

#### **1. Desplazamientos hacia mayores números de onda (mayores frecuencias):**

- **Efecto de campo:** Si un grupo funcional está influenciado por un campo eléctrico externo o interacciones intermoleculares, puede experimentar un cambio en su vibración que resulta en un aumento de la frecuencia de absorción.
  - **Sustitución:** Al cambiar un átomo en un grupo funcional por otro más electronegativo, la frecuencia de absorción puede aumentar debido a una mayor fuerza de enlace.
2. **Desplazamientos hacia menores números de onda (menores frecuencias):**
- **Efecto inductivo:** La presencia de grupos inductivos puede disminuir la frecuencia de absorción de un grupo funcional.
  - **Efecto de masa:** Un cambio en la masa de los átomos en el grupo funcional puede alterar la frecuencia de vibración.

**Las anteriores observaciones se obtuvieron de**

**"Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation"** por Peter Larkin (Elsevier, 2017) y

**"Introduction to Spectroscopy"** por Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan (Cengage Learning, 2014)