



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

“Efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita,
en la adsorción del colector tionocarbamato y su relevancia en
flotación.”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERÍA DE MINERALES

Presenta:

I. M. M. Jorge Luis Rocha Castro

Asesor:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Co-asesor:

Dr. Aldo Amir Sánchez López

No. beca CONACYT: 718365

Proyecto: CB-254952-2016

San Luis Potosí, S. L. P.

Diciembre de 2018





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

“Efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita,
en la adsorción del colector tionocarbamato y su relevancia en
flotación.”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERÍA DE MINERALES

Presenta:

I. M. M. Jorge Luis Rocha Castro

Asesor:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Co-asesor:

Dr. Aldo Amir Sánchez López

Sinodales:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez _____

Dr. Aldo Amir Sánchez López _____

Dr. Martin Reyes Pérez _____

Dr. Israel Rodríguez Torres _____

Dr. Antonio Aragón Piña _____





UASLP

Universidad Autónoma
de San Luis Potosí

21 de junio de 2018

**ING. JORGE LUIS ROCHA CASTRO
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Aldo Amir Sánchez López**, Asesor y Co-asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestro en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 21 de junio del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

“Efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita, en la adsorción del colector tionocarbamato y su relevancia en flotación”

Resumen.

Introducción

1. Objetivos
 2. Antecedentes sobre la adsorción y flotación de la esfalerita.
 3. Metodología experimental para estudios de adsorción y flotación de esfalerita con hierro en solución sólida, en presencia de iones Cu(II) y colector tionocarbamato.
 4. Resultados y discusión.
- Conclusiones.
Referencias.
Apéndice.

“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”

A T E N T A M E N T E



M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR. DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCION



**FACULTAD DE
INGENIERÍA**

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336
www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn.

Agradecimientos

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que se otorgó al CVU 718365 y al proyecto CB-254952-2016.

Este trabajo no podría haberse llevado a cabo sin el apoyo del Instituto de Metalurgia de la UASLP, en especial gracias a los laboratorios a cargo de Izanami López, Rosalina Tovar y Manuel Martínez, así como al coordinador del posgrado Dr. Roel Cruz y a la secretaria del posgrado Jenny Zertuche.

Se agradece las facilidades que se brindaron para la realización de fisisorción a los Dres. Alejandro Valdivieso y Aurora Robledo, encargados del laboratorio de química de superficie.

Gracias al Dr. Iván Reyes por haber brindado seguimiento a mi trabajo como asesor y al Dr. Aldo Amir por su orientación en la realización de este proyecto como co-asesor.

A los Dres. Israel Rodríguez, Antonio Aragón y Martin Reyes por su apoyo como sinodales y su aporte de conocimientos en beneficio del proyecto.

A mis amigos Daniel, Yuliana, Rubicelia, Gerardo, Carlos, Xóchitl, Lia, Jorge, Pacheco, Víctor y Oswaldo por haber hecho más amena la estancia en el posgrado.

Gracias a mi novia Claudia Beltrán por haberme apoyado en todo momento.

Y finalmente a mis padres Blanca Ruth y Juan Martin por ser los que desde un inicio siempre estuvieron presentes con su apoyo, consideración y palabras de aliento, así como a mis hermanos Dany y Juan que siempre me mostraron su apoyo.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN.....	3
Justificación.....	6
Hipótesis.....	7
1. OBJETIVOS	7
1.1. Objetivo General.....	7
1.2. Objetivos específicos.	7
2. ANTECEDENTES SOBRE LA ADSORCIÓN Y FLOTACIÓN DE LA ESFALERITA.	9
2.1. Composición química de la esfalerita.....	9
2.2. Estructura cristalina de la esfalerita.	10
2.3. Yacimientos y asociación mineralógica.	10
2.4. Flotación de esfalerita con colectores xantatos.	11
2.5. Flotación de pirita con colector xantato.....	14
2.6. Activación de la esfalerita.	15
2.7. Mecanismo de activación de esfalerita con especie Cu(II).....	17
2.8. Activación de la pirita.....	20
2.9. Activación de esfalerita con hierro en solución sólida en presencia de Cu(II)..	21
2.10. Flotación de esfalerita con hierro en solución sólida activada con Cu(II) utilizando colector xantato.....	23
2.11. Obtención de colectores tionocarbamato.....	25
2.12. Mecanismo de adsorción de colector tionocarbamato sobre sulfuro de cobre. .	27
2.13. Medición de concentración de colector tionocarbamato (EIPTC) en solución mediante técnica UV-visible.....	28
2.14. Modelos para cinética de adsorción.....	29
2.15. Modelos para isoterma de adsorción.	31
2.16. Potencial zeta (ζ) de la esfalerita con y sin activación.	34
2.17. Identificación de colector tionocarbamato EIPTC y especies adsorbidas sobre sulfuro de cobre mediante la técnica FT-IR.	37
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA ESTUDIOS DE ADSORCIÓN Y FLOTACIÓN DE ESFALERITA CON HIERRO EN SOLUCIÓN SÓLIDA, EN PRESENCIA DE IONES Cu(II) Y COLECTOR TIONOCARBAMATO.....	41
3.1. Preparación de muestras minerales.....	41
3.2. Materiales.	42
3.3. Caracterización de muestras minerales.....	43
3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).	43

3.3.2. Análisis químico.....	43
3.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	43
3.4. Determinación del área específica de muestras para estudios de adsorción.....	44
3.5. Procedimiento general aplicado durante los experimentos para los estudios de adsorción.....	45
3.6. Cinéticas de adsorción de colector EIPTC.	46
3.7. Densidad de adsorción de colector EIPTC en función del pH.	47
3.8. Isotermas de adsorción de colector EIPTC.....	47
3.9. Determinación de parámetros termodinámicos para la adsorción de colector EIPTC.	47
3.10. Estudios de microflotación.	49
3.11. Estudios de potencial ζ	51
3.12. Estudios FT-IR.....	52
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
4.1. Reconstrucción mineralógica de muestras de esfalerita.	54
4.2. Determinación de áreas específicas.	55
4.3. Estudios de adsorción de colector EIPTC.	56
4.3.1. Cinéticas de Adsorción.....	56
4.3.2. Densidad de adsorción en función de pH.....	67
4.3.3. Isotermas de adsorción de EIPTC.	70
4.3.4. Determinación de parámetros termodinámicos para la adsorción de EIPTC..	73
4.4. Estudios de Microflotación.....	75
4.5. Estudios de potencial ζ	78
4.6. Estudios FT-IR.....	82
CONCLUSIONES	86
REFERENCIAS	89
APÉNDICE.....	96
A. Reconstrucción mineralógica de muestras de esfalerita y espectro de difracción de muestra de pirita.....	96
A.1. Esfalerita con bajo Fe.....	96
A.2. Esfalerita con medio Fe.	98
A.3. Difractograma del mineral de pirita (FeS_2).....	100
B. Isotermas de fisisorción de N_2	100
C. Determinación de estabilidad de colector y longitud de onda de máxima absorbancia para colector EIPTC.	102
D. Curva de calibración para el colector EIPTC.	103
E. Cinéticas de adsorción de EIPTC	103

F.	Pruebas de densidad de adsorción en función de pH.....	107
G.	Isotermas de adsorción de EIPTC.....	108
H.	Construcción de gráficos de Vant ´t Hoff.....	110
I.	Microflotación	112
J.	Pruebas de potencial ζ	115

Índice de Figuras

Figura 1. Circuito típico de separación Pb-Cu-Zn	4
Figura 2. Estructura molecular de 1) xantatos, 2) dialquiltionocarbamatos y 3) dialquilditiocarbamatos (Bulatovic, 2007).	5
Figura 3. Estructura cristalina de esfalerita (Tomado de Hurlbut, 1997)	10
Figura 4. Recuperación de esfalerita y marmatita en función del pH a una concentración de 2.5×10^{-4} M de xantato amílico (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).	11
Figura 5. Modelo que muestra la adsorción del xantato de zinc sobre las cadenas alquil de xantato quimisorbido (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).	12
Figura 6. Recuperación de esfalerita por flotación en función de la concentración de xantato y la longitud de la cadena de hidrocarburo a pH de 3.5 (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).	13
Figura 7. Recuperación de marmatita por flotación en función de la concentración de xantato y la longitud de la cadena de hidrocarburo a pH de 3.5 (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).	13
Figura 8. Recuperación por flotación de piritita en función del pH con variación en la concentración de xantato etílico (Modificado de Fuerstenau, 2003).	15
Figura 9. Recuperación de ZnS por flotación en función del pH a diferentes concentraciones de CuSO_4 (Modificado de Steininger et al., 1968).	17
Figura 10. Esquema de activación de la esfalerita mostrando los procesos simultáneos que ocurren bajo diferentes condiciones de activación. (Modificado de Chandra et al., 2009).	19
Figura 11. Efecto del pH en la adsorción de Cu^{2+} (mol/m^2). Línea 1 = esfalerita sin hierro; línea 2 = esfalerita con 5% de hierro; línea 3 = esfalerita con 40% de hierro; a, b, c indica el tratamiento aplicado. $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-5}$ M, $t = 15$ min (Modificado de Solecki et al., 1979).	22
Figura 12. Efecto del porcentaje de hierro en solución sólida en la esfalerita en la adsorción de Cu^{2+} . Concentraciones iniciales de Cu^{2+} : círculo blanco = 3×10^{-7} M; círculo negro = 1×10^{-5} M. (Modificado de Solecki et al., 1979).	23
Figura 13. Recuperación por flotación de esfalerita (parte superior) ZnS y (parte inferior) (Zn, Fe)S, como función del tamaño de partícula, tiempo de flotación (0.5, 2, 4 y 8 min) y concentración de sulfato de cobre (de izquierda a derecha: 1000, 2000 y 3000 g/t) en experimentos a pH 11 y en presencia de 150 g/t de xantato isopropílico de sodio (Modificado de Boulton et al., 2005).	24
Figura 14. Constante cinética de flotación (parte superior) y máxima recuperación (parte inferior) en función del tamaño de partícula, variando la concentración de sulfato de cobre en experimentos a pH 11 en la presencia de 150 g/t de xantato isopropílico de sodio (Modificado de Boulton et al., 2005).	25
Figura 15. 1) Adsorción de EIPTC sobre átomo Cu de Cu_2S a $\text{pH} < 6$; 2) Adsorción de EIPTC sobre átomo Cu de calcocita a $\text{pH} \geq 6$ (Tomado de Basilio, 1989)	27

Figura 16. Absortividad molar de EIPTC como función de la longitud de onda incrementando pH de 5 a 10.5 (líneas sobrepuestas) mostrando mayor absorptividad a 241.5 nm. (Modificado de Fairthorne et al., 1996)	29
Figura 17. Potencial ζ de la esfalerita en función del pH: 1 = sin reactivos; 2 = KEX (Xantato Etilico de Potasio); 3 = 1.56×10^{-4} M CuSO_4 ; 4 = 8.0×10^{-4} M CuSO_4 ; 5 = 8.0×10^{-4} M CuSO_4 (decantación) + KEX; (Modificado de Popov et al., 1990).	35
Figura 18. Potencial ζ de esfalerita en función del pH sin y con nitrato de cobre a diferentes concentraciones. El potencial ζ de hidroxido de cobre es mostrado como referencia (circulo negro) (titulacion acida; $T = 20^\circ\text{C}$; $[\text{KNO}_3] = 2 \times 10^{-3}$ M; $[\text{ZnS}] = 0.625 \text{ g L}^{-1}$); (Modificado de Albrecht et al., 2016).....	36
Figura 19. Espectro de reflexión FT-IR de EIPTC, Cu-EIPTC(I) y Cu-EIPTC(II) (Modificado de Basilio, 1989).....	37
Figura 20. Estructura de N-etil O-isopropil tionocarbamato (EIPTC) (Tomado de Fairthorne et al., 1996). ...	38
Figura 21. Bandas de absorción para soluciones de EIPTC: a) y b) en solución acuosa a concentraciones de $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ a pH de 11 y 4 respectivamente c) colector puro. (Modificado de Fairthorne et al., 1996).....	38
Figura 22. Espectro de reflexión FT-IR de calcocita (Cu_2S) acondicionada en solución 1×10^{-3} M de EIPTC a pH de 4 y 6. (Modificado de Leppinen et al. 1988).	39
Figura 23. Efecto del pH en la intensidad de la señal IR de calcocita, calcopirita y pirita acondicionadas con 1×10^{-3} M de EIPTC (Modificado de Leppinen et al., 1988).	39
Figura 24. Espectro de reflexión FT-IR de EIPTC adsorbido sobre calcocita acondicionada con solución 1×10^{-3} M EIPTC a diferentes pH (Modificado de Basilio, 1989).....	40
Figura 25. Metodología experimental.	41
Figura 26. Esquema de tubo Hallimond (Modificado de Fuerstenau, 2003).....	50
Figura 27. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet iS10.....	53
Figura 28. Tipos más comunes de isoterma de adsorción encontradas por fisisorción de Nitrógeno clasificadas de acuerdo con la IUPAC (Tomado de Leofanti et al., 1998).	56
Figura 29. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.....	57
Figura 30. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.....	57
Figura 31. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4}$ M, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.....	59
Figura 32. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4}$ M, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.....	59
Figura 33. Diagrama de especiación para Cu(II) a concentración de 1.2×10^{-4} M. (Modificado de Prestidge et al., 1997).....	60

Figura 34. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	65
Figura 35. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	65
Figura 36. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	66
Figura 37. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	66
Figura 38. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	67
Figura 39. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	68
Figura 40. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH para ZnS bajo Fe, variando concentración de activador CuSO_4 , condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	69
Figura 41. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH para ZnS medio Fe, variando concentración de activador CuSO_4 , condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	69
Figura 42. Densidad de adsorción de EIPTC en equilibrio en función de la concentración en equilibrio remanente de EIPTC. Modelos simulados Freundlinch y Dubinin-Radushkevich se presentan traslapados. Condiciones de experimentación: $T = 25^\circ\text{C}$; pH constante de 7.8; 10 min de activación; $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; tiempo de equilibrio = 15 min.	71
Figura 43. Recuperación en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 1 min de flotación.	75
Figura 44. Recuperación en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 1 min de flotación.	76
Figura 45. Recuperación en función de la concentración de EIPTC, condiciones de experimentación: pH 7.8, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, 1 min de flotación.....	77
Figura 46. Serie 1. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$	78
Figura 47. Serie 2. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$	79
Figura 48. Serie 3. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$	80

Figura 49. Serie 4. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: [NaCl] = 0.01 M, 10 min de activación, [CuSO ₄] = 1×10^{-4} M, 5 min de acondicionamiento con colector, [EIPTC] = 1×10^{-4} M.	81
Figura 50. Serie 5. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: [NaCl] = 0.01 M, 10 min de activación, [CuSO ₄] = 5×10^{-4} M, 5 min de acondicionamiento con colector, [EIPTC] = 1×10^{-4} M.	82
Figura 51. Espectro FT-IR para muestras de ZnS bajo Fe, medio Fe y sintético.	83
Figura 52. Espectro FT-IR para muestras de ZnS bajo Fe, medio Fe y sintético, condiciones de experimentación: 10 min de activación, [CuSO ₄] = 5×10^{-4} M, 5 min de acondicionamiento con colector, [EIPTC] = 1×10^{-3} M, pH 7.8.	84
Figura 53. Espectro FT-IR para muestras de ZnS bajo Fe, medio Fe y sintético, condiciones de experimentación: 10 min de activación, [CuSO ₄] = 5×10^{-4} M, 5 min de acondicionamiento con colector, [EIPTC] = 1×10^{-3} M, pH 11.	85
Figura 54. Espectro de difracción de rayos X (PDF 01-073-6559)	96
Figura 55. Micrografía de partícula de ZnS bajo Fe mostrando espectro del hierro en solución sólida	97
Figura 56. Espectro de difracción de rayos X (PDF 01-089-4937)	98
Figura 57. Micrografía de partícula de ZnS medio Fe mostrando espectro del hierro en solución sólida.	99
Figura 58. Espectro de difracción de rayos X (PDF 00-026-0801).	100
Figura 59. Isotermas de adsorción y desorción para muestra de ZnS bajo Fe.	100
Figura 60. Isoterma de adsorción y desorción para muestra de ZnS medio Fe.	101
Figura 61. Absorbancia en función de longitud de onda. Identificación de longitud de onda con máxima absorbancia. $\lambda = 241.5$ nm.	102
Figura 62. Absorbancia en función de longitud de onda. Determinación de estabilidad de compuesto EIPTC en solución al variar pH. [EIPTC] = 1×10^{-4} M.	102
Figura 63. Curva de calibración para colector EIPTC, Electrolito soporte = 0.01 M NaCl.	103
Figura 64. Gráfico de Van't Hoff para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, [CuSO ₄] = 1×10^{-4} M, [EIPTC] ₀ = 1×10^{-4} M.	110
Figura 65. Gráfico de Van't Hoff para adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8; 10 min de activación; [CuSO ₄] = 1×10^{-4} M; [EIPTC] ₀ = 1×10^{-4} M.	111

Índice de Tablas

Tabla 1. Ejemplo del contenido de hierro en solución sólida en muestras de esfalerita en México.	9
Tabla 2. Modelos cinéticos de adsorción.	30
Tabla 3. Modelos de isotermas de adsorción.	31
Tabla 4. Análisis químico a muestras de esfalerita clasificadas como de bajo Fe y medio Fe.	54
Tabla 5. Composición en porcentaje en peso de las partículas de esfalerita.	55
Tabla 6. Valor de área específica para muestras de esfalerita.	55
Tabla 7. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe.	63
Tabla 8. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe.	64
Tabla 9. Parámetros de modelos de isoterma y de ajuste para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe. T = 25 °C, pH = 7.8, [CuSO ₄] = 1 × 10 ⁻⁴ M, [EIPTC] = 1 × 10 ⁻⁴ M.	70
Tabla 10. Parámetros de modelos de isoterma y de ajuste para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe. T = 25°C, pH = 7.8, [CuSO ₄] = 1 × 10 ⁻⁴ M, [EIPTC] = 1 × 10 ⁻⁴ M.	70
Tabla 11. Parámetros termodinámicos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe. Condiciones de experimentación: pH 7.8; 10 min de activación, [CuSO ₄] = 1 × 10 ⁻⁴ M, [EIPTC] = 1 × 10 ⁻⁴ M.	73
Tabla 12. Parámetros termodinámicos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe. Condiciones de experimentación: pH 7.8; 10 min de activación, [CuSO ₄] = 1 × 10 ⁻⁴ M, [EIPTC] = 1 × 10 ⁻⁴ M.	73
Tabla 13. Análisis químico de muestra de esfalerita con bajo Fe.	96
Tabla 14. Composición de esfalerita con bajo Fe determinado mediante conteo de partículas utilizando MEB.	96
Tabla 15. Distribución de contenidos en la muestra de esfalerita de bajo Fe.	97
Tabla 16. Análisis químico de muestra de esfalerita con medio Fe.	98
Tabla 17. Composición de esfalerita con medio Fe determinado mediante conteo de partículas utilizando MEB.	98
Tabla 18. Distribución de contenidos en la muestra de esfalerita de medio Fe.	99
Tabla 19. Parámetros para ecuación modificada BET.	101
Tabla 20. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1 × 10 ⁻⁴ M CuSO ₄ , 1 × 10 ⁻⁴ M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	103
Tabla 21. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1 × 10 ⁻⁴ M CuSO ₄ , 1 × 10 ⁻⁴ M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	104
Tabla 22. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 1 × 10 ⁻⁴ M CuSO ₄ , 1 × 10 ⁻⁴ M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	104
Tabla 23. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 1 × 10 ⁻⁴ M CuSO ₄ , 1 × 10 ⁻⁴ M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	105

Tabla 24. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	105
Tabla 25. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	106
Tabla 26. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	106
Tabla 27. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	107
Tabla 28. Adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	107
Tabla 29. Adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	107
Tabla 30. Adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	108
Tabla 31. Adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.	108
Tabla 32. Datos para construcción de isoterma de adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g, T=25 °C.	108
Tabla 33. Datos para construcción de isoterma de adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g, T=25 °C.	109
Tabla 34. Datos para construcción de grafico de Van ´t Hoff sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC.	110
Tabla 35. Datos para construcción de grafico de Van ´t Hoff sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC.	111
Tabla 36. Microflotaciones de muestra ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.	112
Tabla 37. Microflotaciones de muestra ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.	112
Tabla 38. Microflotaciones de muestra de pirita, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.	112

Tabla 39. Microflotaciones de muestra ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.	113
Tabla 40. Microflotaciones de muestra ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.	113
Tabla 41. Microflotaciones de muestra de pirita, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.	113
Tabla 42. Microflotaciones de ZnS bajo Fe en función de la concentración de EIPTC, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con colector EIPTC.	114
Tabla 43. Microflotaciones de ZnS medio Fe en función de la concentración de EIPTC, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO ₄ , 5 min de acondicionamiento con colector EIPTC.	114
Tabla 44. Potencial ζ . Serie 1.	115
Tabla 45. Potencial ζ . Serie 2.	115
Tabla 46. Potencial ζ . Serie 3.	116
Tabla 47. Potencial ζ . Serie 4.	116
Tabla 48. Potencial ζ . Serie 5.	116

RESUMEN

Se realizaron estudios fundamentales de la interacción de colector N-etil O-isopropil tionocarbamato (EIPTC) a muestras de esfalerita con diferente cantidad de hierro en solución sólida activadas con CuSO_4 . Los estudios realizados consistieron en cinéticas de adsorción, modelado de isothermas de adsorción, determinación de parámetros termodinámicos de adsorción, microflotaciones, análisis de potencial ζ y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR). Los resultados se describen a continuación:

Se obtuvieron minerales naturales de ZnS con Fe en solución, los cuales tuvieron una alta pureza, siendo la de bajo Fe con 1.21 %Fe y la de medio Fe con 4.75 %Fe, estas fueron molidas y clasificadas en tamaños óptimos para las pruebas de adsorción y microflotación. Adicionalmente una muestra de ZnS sintético se utilizó durante el análisis de potencial ζ y FT-IR, y una de FeS_2 (pirita) fue empleada durante las microflotaciones. Para las muestras de ZnS bajo Fe y medio Fe usadas en adsorción se determinó el área específica en $1.029 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $1.018 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente.

En los estudios de adsorción se determinó que, en la muestra con más Fe, existió una disminución en la densidad de adsorción de colector cuando se utilizaron concentraciones de activador $1 \times 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ a pH 7.8 ($\Gamma_{\text{EIPTC ZnS bajo Fe}} > \Gamma_{\text{EIPTC ZnS medio Fe}}$), mientras que a concentraciones de activador de CuSO_4 de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ el hierro se volvió irrelevante en la adsorción de tionocarbamato. La cinética de adsorción fue bien representada por el modelo no lineal de Elovich, describiendo una quimisorción sobre una superficie heterogénea.

La construcción de isothermas de adsorción de colector se realizó en las condiciones para las cuales el hierro mostró tener efecto ($1 \times 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ a pH 7.8), donde los modelos no lineales que mejor describieron el proceso fueron los de Freundlinch y Dubinin-Radushkevick, determinando una adsorción química sobre una superficie heterogénea para las muestras de ZnS bajo Fe y medio Fe. Las energías medias de adsorción obtenidas (E) indicaron que la adsorción de colector en presencia de hierro en solución necesitó de más energía para realizar el proceso de adsorción.

El análisis termodinámico mostró los valores de ΔH° , ΔS° y ΔG° , donde se determinó que el proceso de adsorción fue químico y que el hierro en solución en la muestra de medio Fe generó una mayor necesidad de energía en las entalpías estándar de adsorción.

Las pruebas de microflotación mostraron que el efecto del hierro en solución, cuando se utiliza colector EIPTC, fue apreciable a concentraciones de activador 1×10^{-4} M CuSO_4 a medida que el pH aumenta en la pulpa, ya que las recuperaciones de ZnS se vieron disminuidas. Cuando se utilizaron concentraciones de CuSO_4 de 5×10^{-4} M, el hierro en solución se volvió una variable despreciable en la microflotación. Estas pruebas determinaron que a condiciones de pH cercanas al neutro se beneficia la depresión de la pirita (principal mineral contaminante en los concentrados de Zn).

El análisis de potencial zeta (ζ) mostró que a pH 7.8 y 1×10^{-4} M CuSO_4 la activación fue incompleta. El Fe en solución redujo la formación de sulfuro de cobre en la superficie de ZnS efecto que fue observado a concentración de 5×10^{-4} M CuSO_4 . Los hidróxidos de cobre precipitaron preferentemente en ZnS con Fe en solución a 1×10^{-4} M CuSO_4 , con y sin presencia de EIPTC.

El análisis FT-IR, determinó la especie presente durante el proceso de adsorción de colector EIPTC como $\text{CuEIPTC}'$ (producto de ec. 17).

En general el hierro en solución sólida en la esfalerita tuvo un efecto en la adsorción de colector EIPTC y en la recuperación durante la flotación cuando se utilizó una concentración de 1×10^{-4} M CuSO_4 en la etapa de activación.

INTRODUCCIÓN.

La minería es una práctica que tiene como objetivo la explotación de yacimientos minerales de valor económico. Estos minerales una vez extraídos, son procesados en plantas de beneficio con la finalidad de separarlos del material que no tiene valor económico (ganga), para lo cual son triturados, molidos y clasificados. Una vez reducido el tamaño y liberado el mineral de interés de la ganga, se procede a la etapa de concentración, la cual puede llevarse a cabo mediante técnicas gravimétricas, separación magnética, flotación, etc.

Los sulfuros metálicos por lo general son concentrados mediante la técnica de flotación, la cual consiste en modificar las propiedades superficiales de las partículas añadiendo reactivos químicos llamados colectores, los cuales se adsorben en el mineral y confieren hidrofobicidad a la superficie. Así, aprovechando su afinidad por una fase gaseosa y su repelencia a la fase líquida, se inyectan burbujas gas las cuales arrastran las partículas hacia la superficie, formando una espuma en la celda de flotación que se derrama por los bordes y que contiene el mineral de interés. Esto resulta en un producto concentrado, mientras que el material sin valor, denominado colas, es deprimido en el fondo de la celda debido a sus características hidrofílicas.

Algunos de los sulfuros que se encuentran generalmente en el mismo yacimiento, y separados mediante flotación son: esfalerita (ZnS), calcopirita ($CuFeS_2$) y galena (PbS), fuentes principales de zinc, cobre y plomo respectivamente. Contenidos en menor medida están: calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), pirita (FeS_2) así como carbonatos y silicatos.

Típicamente la adición de reactivos en el circuito de flotación selectiva Pb-Cu-Zn se lleva a cabo según lo muestra la Figura 1 y descrito de la siguiente manera:

1. Durante la etapa de molienda del mineral se añade $NaCN$ para deprimir la pirita (FeS_2), y $ZnSO_4$ para deprimir la esfalerita (ZnS); el mineral una vez molido es enviado al tanque de acondicionamiento.
2. En el tanque de acondicionamiento se añade colector para flotar galena (PbS), calcopirita ($CuFeS_2$) y demás sulfuros de cobre a pH cercano a 7; este colector puede ser xantato o ditiofosfinato, además se adiciona espumante para brindar estabilidad a la burbuja. En esta primera parte del proceso se obtienen dos productos, el primero es

- la espuma conteniendo la mezcla galena (PbS) con calcopirita (CuFeS_2) y el segundo es el material deprimido que contiene el mineral de esfalerita (ZnS).
- El producto que contiene la mezcla de PbS y CuFeS_2 se envía a un segundo tanque de acondicionamiento, en el cual se dosifica reactivo ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para que el mineral que se encuentra en mayor proporción sea deprimido y xantato para que el mineral en menor proporción sea flotado en el circuito de flotación subsecuente; en la Figura 1 se muestra el caso de separación cuando la calcopirita se encuentra en menor proporción, por lo que esta es concentrada en las espumas y el PbS en el producto deprimido.
 - La esfalerita que fue previamente deprimida se envía a otro tanque de acondicionamiento, donde se ajusta un pH entre 9 y 11, generalmente con la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con el objetivo de deprimir la pirita. Se añade CuSO_4 para activar la superficie de la esfalerita y permitir la adsorción del colector, siendo generalmente del tipo xantato. Al final de esta etapa se obtienen dos productos, el concentrado de ZnS contenido en la espuma y las colas finales que fueron deprimidas.

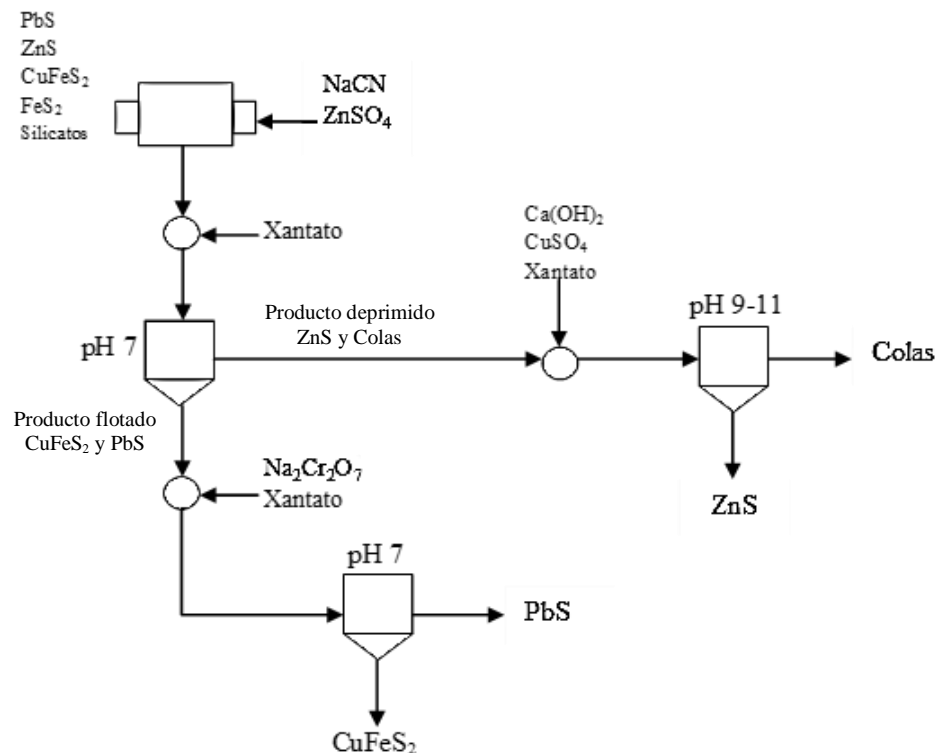


Figura 1. Circuito típico de separación Pb-Cu-Zn

Un hecho importante para la flotación de la esfalerita es la necesidad de establecer un pH a alcalino, ya que un colector tipo xantato funcionará correctamente y será selectivo, con respecto al ZnS, bajo estas condiciones.

El uso de colectores, tipo xantato representan el 70% del mercado mundial, mientras que los ditiofosfatos, tionocarbamatos y xantógenos representan el 30% restante. Esto debido a que los xantatos confieren alta hidrofobicidad a los minerales sulfurosos en la mayoría de los casos, pero implica una baja selectividad.

Por lo tanto, es necesaria la adición de reactivos que limiten la capacidad de flotación de algunos sulfuros en presencia del colector xantato, como pueden ser los depresores, induciendo así cierta selectividad. Otra desventaja de los xantatos es su baja estabilidad en condiciones ácidas, y su descomposición en periodos de tiempo relativamente cortos.

Por otro lado, los tionocarbamatos son colectores selectivos para sulfuros de cobre, por lo que son considerados como una opción para recuperar la esfalerita activada con Cu(II) (Bulatovic, 2007) en el proceso de flotación ya que el Cu(II) induce artificialmente la formación de calcocita (Cu₂S) sobre la superficie de la esfalerita (Chandra et al., 2009).

Los colectores tionocarbamato cuya fórmula general es dialquiltionocarbamato (ROC(=S)NHR') pertenecen a la familia de los xantatos y dialquilditiocarbamatos (Figura 2):

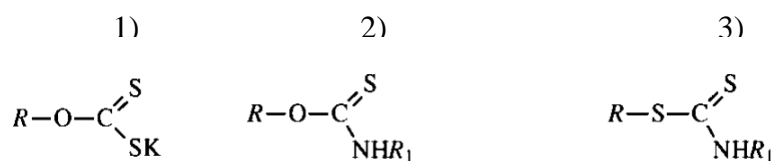


Figura 2. Estructura molecular de 1) xantatos, 2) dialquiltionocarbamatos y 3) dialquilditiocarbamatos (Bulatovic, 2007).

El compuesto N-etil O-isopropil tionocarbamato (EIPTC) es estable a pH ácido y alcalino (Fairthorne et al. 1996). Es por esto por lo que se le considera una opción atractiva para flotar esfalerita activada con Cu(II).

Justificación

El colector tionocarbamato tiene el potencial de mejorar el proceso de flotación del mineral de ZnS activado con Cu(II), ya que su empleo se ha logrado a cabo con éxito en algunas ocasiones, sin embargo, bajo ciertas condiciones no documentadas su aplicación no ha sido viable debido a la baja recuperación, por lo que sus ventajas no son aprovechadas.

Dentro de las ventajas apreciables se sabe que su estabilidad bajo condiciones ácidas es alta (Fairthorne et al. 1996), por lo que esto significa que no es necesario la modificación de pH consiguiendo, por tanto, un beneficio económico al ahorrar reactivo regulador como es el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Además, es un colector que originalmente se desarrolló para flotar sulfuro de cobre (Bulatovic, 2007), esta selectividad permite entonces que se recupere esfalerita activada con Cu(II) y se deprimen minerales indeseables en las colas, como la pirita. Adicionalmente la aplicación de una dosificación correcta de activador y colector maximiza la recuperación de la esfalerita (ZnS) y la depresión de mineral de pirita (FeS_2).

Dentro de las variables no documentadas se encuentra el efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita. Es común que la esfalerita contenga cierto porcentaje de hierro en su composición ((Zn, Fe)S) debido a las condiciones de formación, por lo que es prácticamente imposible encontrarla de forma pura en la naturaleza. Se ha observado que al utilizar colectores xantato, se presenta una reducción en la recuperación por flotación debido a esta condición, por lo que se plantea que esta reducción en la adsorción es debido a la disminución de sitios Zn capaces de ser activados con Cu(II), dado que los sitios de Fe son menos reactivos durante la activación (Boulton et al., 2005).

Esta variable no se ha estudiado cuando los colectores tionocarbamatos son utilizados en sustitución de los xantatos y en este sentido se ignora el impacto que esta variable pueda tener en la adsorción de colector tionocarbamato y en la recuperación en el proceso de flotación, por lo que el estudio de esta variable bajo condiciones o parámetros aplicados en la industria minera al momento de concentrar el mineral ZnS es un factor de interés, siendo la dosificación de activador, colector y pH las condiciones replicadas.

Hipótesis.

El hierro en solución sólida contenido en la esfalerita afecta la adsorción del colector tionocarbamato debido a una disminución de sitios de zinc disponibles en la superficie para ser activados. Parámetros como el pH en la pulpa, la dosificación de activador y colector pueden compensar el efecto que el hierro pueda producir en la adsorción y en la recuperación durante la flotación.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo General.

Estudiar el efecto de la presencia de hierro en solución sólida en la esfalerita, en la adsorción del colector tionocarbamato y su influencia en la recuperación por flotación bajo condiciones similares a las de la industria, para determinar si es posible la sustitución del colector xantato.

1.2. Objetivos específicos.

1. Obtener y caracterizar muestras minerales de esfalerita, para clasificar en esfaleritas de bajo y medio contenido de Fe en solución sólida.
2. Determinar el área específica de las muestras de bajo y medio contenido de Fe, para determinar densidades de adsorción en los estudios de adsorción.
3. Evaluar el efecto de pH, dosificación de activador y colector EIPTC mediante cinéticas e isothermas de adsorción a muestras de esfalerita de bajo y medio Fe para determinar si el Fe afecta en la cantidad de colector adsorbido.
4. Analizar termodinámicamente el efecto del hierro en solución sólida en las muestras de esfalerita de bajo Fe y medio Fe para determinar si los cambios de energía durante la adsorción son afectados por el contenido de Fe.
5. Evaluar el efecto de pH, dosificación de activador y colector EIPTC en la recuperación de ZnS (de bajo y medio Fe) y en la depresión de pirita mediante técnica de microflotación para determinar la selectividad del colector.

6. Medir el potencial ζ de las muestras de esfalerita de bajo Fe, medio Fe y muestra sintética de ZnS, activadas y acondicionadas con colector tionocarbamato para determinar el efecto del hierro en solución durante las etapas de activación y adsorción de colector EIPTC.
7. Determinar las especies formadas debido a la adsorción del colector EIPTC sobre muestras activadas de esfaleritas de bajo Fe, medio Fe y muestra sintética de ZnS, mediante técnica FT-IR bajo las condiciones empleadas en microflotación, para identificar si estas influyen en la recuperación.

2. ANTECEDENTES SOBRE LA ADSORCIÓN Y FLOTACIÓN DE LA ESFALERITA.

2.1. Composición química de la esfalerita.

La esfalerita (ZnS) contiene en su forma pura un porcentaje en peso de 67% Zn y 33% S, aunque generalmente posee cierto contenido de hierro dependiendo de la localidad de origen, en parte debido a distintas temperaturas de formación y las soluciones que dieron origen al mineral. Las variaciones en la composición del mineral se deben a una sustitución de átomos de Zn por átomos de Fe, ya que tienen radios iónicos de tamaño similar; de igual manera es posible que el Mn y Cd puedan sustituir el Zn, aunque en cantidades más pequeñas.

Físicamente es de color blanco en su forma pura, verde cuando es casi puro, y de color amarillo, café a negro, a medida que aumenta el contenido de hierro en solución sólida. El hierro divalente ocupa en la red cristalina el lugar de un átomo de zinc modificando entonces la composición del mineral siendo posible un máximo de 36.5% en peso de Fe (Dana, 1960). Esta sustitución es conocida como hierro en solución sólida en la esfalerita, y es denotado el compuesto mineral (Zn, Fe)S con el nombre de marmatita cuando el contenido de hierro alcanza un porcentaje en peso considerado alto (alrededor del 12%). Algunos ejemplos del contenido de hierro en esfaleritas encontradas en México son mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Ejemplo del contenido de hierro en solución sólida en muestras de esfalerita en México.

Origen	% de Fe en solución sólida
Mazapil, Zacatecas.	1.18
Sombrerete, Zacatecas.	3.8
Charcas, San Luis Potosí.	4.0
San Martín, Zacatecas	4.2
Durango, Durango	4.4 (Camacho, 2010)
Santa Bárbara, Chihuahua	5.3 (Camacho, 2010)
La Ascensión, Chihuahua.	5.7 (Dávila et al., 2012)

2.2. Estructura cristalina de la esfalerita.

La esfalerita posee una red cristalina cúbica centrada en las caras donde los átomos de S ocupan 4 de los 8 sitios tetraédricos disponibles en la celda unitaria (Figura 3), similar a la estructura del diamante, con un número de coordinación de 4 y parámetros de red $a = 5.41 \text{ \AA}$. Posee una exfoliación dodecaédrica lo que favorece que al fracturarse se divida a lo largo del plano (011).

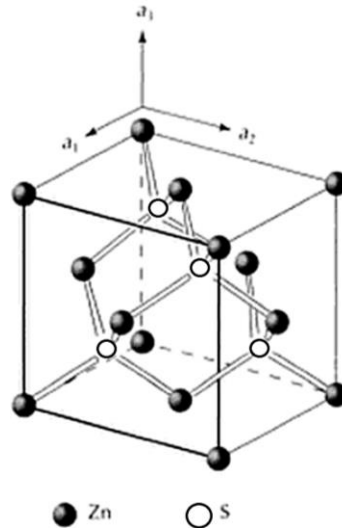


Figura 3. Estructura cristalina de esfalerita (Tomado de Hurlbut, 1997)

2.3. Yacimientos y asociación mineralógica.

La esfalerita es la mena más importante del zinc, debido a su origen está comúnmente asociada con galena (PbS). La esfalerita con pequeñas proporciones de galena se presenta en filones hidrotermales y en depósitos de reemplazamiento asociados a pirrotita (FeS), pirita (FeS₂) y magnetita (Fe₃O₄). La esfalerita también se encuentra en filones en las rocas ígneas y en depósitos metamórficos de contacto. Los principales países productores son Canadá, Estados Unidos, Australia, Perú, México y Japón (Hurlbut, 1997). La esfalerita es también la fuente más importante de cadmio, indio, galio y germanio.

2.4. Flotación de esfalerita con colectores xantatos.

En estudios realizados por Fuerstenau et al. (1974) se muestra que el pH es un parámetro del que depende la flotación de esfalerita sin activación. En su investigación realizó microflotaciones de esfalerita a muestras con un contenido de hierro de 0.3% y 8.8% (marmatita) como lo muestra la Figura 4. A pH de aproximadamente 3.5 se obtiene el máximo de recuperación, a pH < 3.5 se presenta una caída abrupta en la recuperación, mientras que a pH > 3.5 se observa cómo la recuperación gradualmente disminuye, además de que el contenido de hierro no parece tener efecto bajo las condiciones utilizadas.

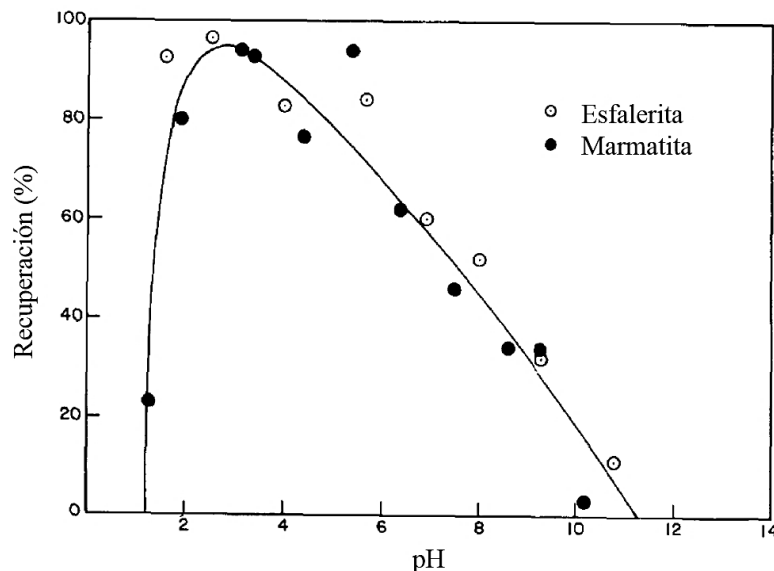
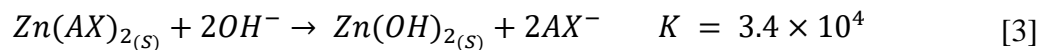
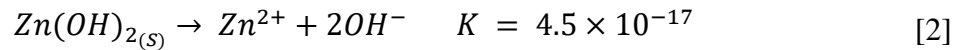
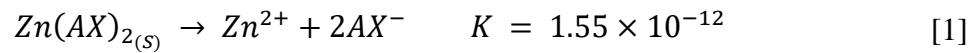


Figura 4. Recuperación de esfalerita y marmatita en función del pH a una concentración de 2.5×10^{-4} M de xantato amílico (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).

Este comportamiento es debido a que el xantato se adsorbe en dos etapas sobre el mineral, en la primera etapa el xantato se quimisorbe sobre el mineral, y en la segunda el dixantato de zinc formado a partir de xantato en el seno de la solución, precipita sobre la superficie del mineral brindando entonces la hidrofobicidad requerida (Figura 5), mientras que a pH < 3.5 este precipitado de dixantato de zinc no se forma o se disuelve. Por otro lado, a medida que aumenta el pH se favorece la formación de hidróxido de zinc el cual tiene carácter hidrofílico, ocasionando que la flotabilidad del mineral disminuya. Esta formación de hidróxido de zinc

es representada según el siguiente equilibrio mostrado por las ecuaciones 1, 2 y 3 (Kakovsky et al., 1955; Latimer et al., 1964 y Fuerstenau et al., 1974).



Este mecanismo de adsorción concuerda con lo reportado por Fuerstenau et al. (1974) ya que el observó que el xantato débilmente unido a la superficie es removido con un lavado utilizando agua, mientras que el xantato firmemente unido es disuelto con piridina.

Fuerstenau et al. (1974) observaron el efecto de la longitud de la cadena de hidrocarburo de los xantatos utilizados en la recuperación de las muestras de esfalerita y marmatita, concluyendo que una mayor longitud de esta cadena permite obtener recuperaciones altas a bajas concentraciones de colector, en comparación con los otros colectores xantatos usados en el estudio como lo muestra la Figura 6 y 7, y que el contenido en hierro bajo estas condiciones no tiene un efecto marcado en la recuperación.

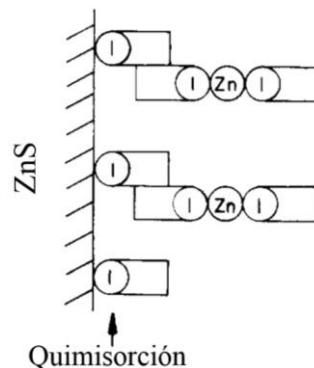


Figura 5. Modelo que muestra la adsorción del xantato de zinc sobre las cadenas alquílicas de xantato quimisorbido (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).

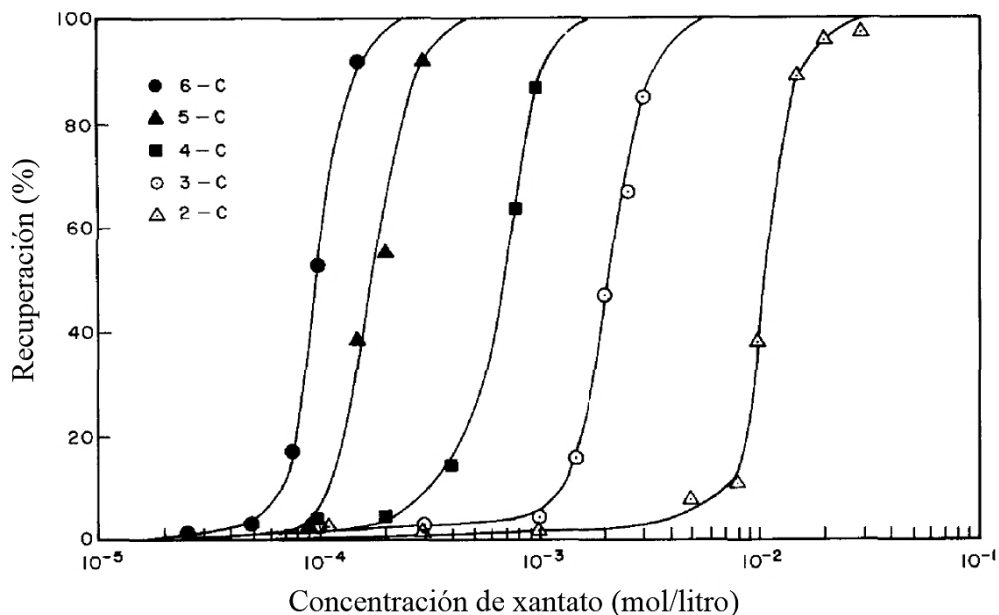


Figura 6. Recuperación de esfalerita por flotación en función de la concentración de xantato y la longitud de la cadena de hidrocarburo a pH de 3.5 (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).

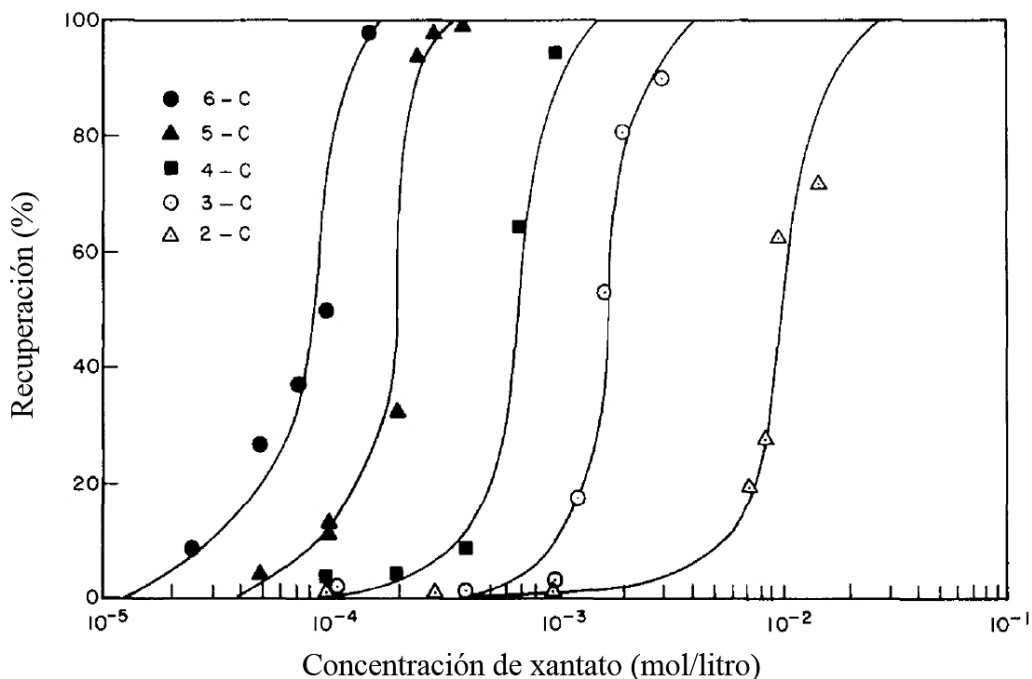
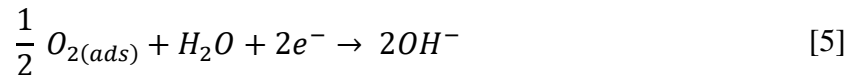


Figura 7. Recuperación de marmatita por flotación en función de la concentración de xantato y la longitud de la cadena de hidrocarburo a pH de 3.5 (Modificado de Fuerstenau et al., 1974).

2.5. Flotación de pirita con colector xantato.

La pirita (FeS_2) es una de las principales impurezas minerales cuando se lleva a cabo la flotación de esfalerita. Al utilizar colectores del tipo xantato en el circuito de flotación la especie responsable de la flotación de la pirita es el dixantógeno según estudios electroquímicos, electrocinéticos, flotaciones, espectroscopias e información termoquímica (Fuerstenau, 2003).

El dixantógeno se forma por oxidación anódica del ion xantato en la superficie de la pirita en conjunto con la reacción catódica de reducción del oxígeno adsorbido como lo muestran las ecuaciones 4 y 5.



Donde X^- representa el ion xantato y X_2 el dixantógeno. Esta oxidación del ion xantato en dixantógeno ocurre hasta un pH de 11, por consiguiente, a pH más alcalino la especie estable es el ion xantato.

La pirita es deprimida a $\text{pH} > 11$ con colectores xantato de cadena corta como lo muestra la Figura 8, también se observa una región de depresión entre pH 3 y 9 que no se atribuye a la falta de formación de dixantógeno sino a la formación de xantato ferrítico bajo estas condiciones (Fuerstenau, 2003).

La necesidad de elevar el pH a valores mayores a 9 y el uso de cantidades moderadas de colector es necesario, si se desea tener una recuperación baja de pirita, sin embargo, esto acarrea el uso intensivo de reactivos reguladores de pH, siendo esta una de las principales desventajas económicas cuando se realiza una flotación selectiva.

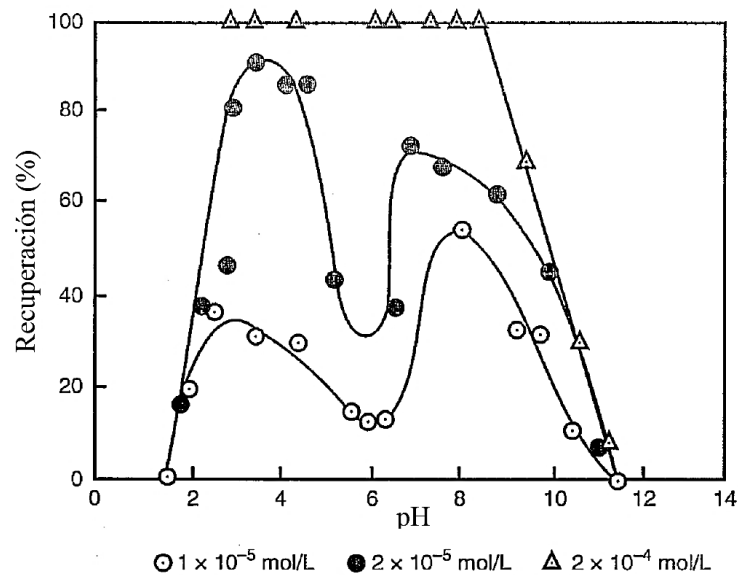


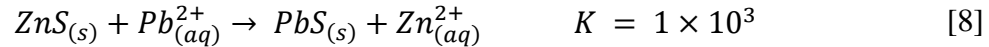
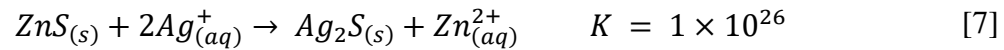
Figura 8. Recuperación por flotación de pirita en función del pH con variación en la concentración de xantato etílico (Modificado de Fuerstenau, 2003).

2.6. Activación de la esfalerita.

La esfalerita (ZnS) muestra una baja flotabilidad cuando se utiliza $pH \geq 7$ a concentraciones moderadas de colector xantato, esta característica es aprovechada en los sistemas de flotación cuando se desea separarla de otros minerales como lo son la galena y la calcopirita, ya que estos reaccionan con el colector xantato de manera tal, que la hidrofobicidad que obtienen es alta y son flotados simultáneamente en concentrados bulk, quedando deprimida la esfalerita; por otro lado, esta situación no permite la separación del mineral de esfalerita de la pirita.

La esfalerita no responde adecuadamente a colectores tiol de cadena corta, debido a la inestabilidad relativa de la unión zinc-xantato volviendo el compuesto muy soluble, por lo que se requiere el uso de activadores para mejorar la adsorción entre las moléculas del colector y la superficie de la esfalerita y de esta forma lograr una flotación selectiva respecto a la pirita.

La activación consiste en añadir un ion metálico a la pulpa para que forme un sulfuro metálico más estable en la superficie del mineral en comparación con el sulfuro de zinc. Algunas especies que poseen esta propiedad son: $Cu(II)$, $Pb(II)$ y $Ag(I)$ (Finkelsten et al., 1997); estas especies reaccionan en la superficie del mineral de esfalerita según las ecuaciones 6, 7 y 8.



El Cu^{2+} es el ion comúnmente más usado como activador superficial, generalmente agregándose en forma de sulfato de cobre ($CuSO_4$). Entonces las moléculas del colector reaccionan en la superficie con las especies formadas de cobre incrementando la respuesta en la flotación de esfalerita.

En el caso de la flotación de la esfalerita activada con Cu^{2+} , Steininger et al. (1968) realizaron una serie de pruebas de flotación utilizando colector xantato que mostraron que la flotación de la esfalerita activada es suprimida en el rango de pH 6 - 9 dependiendo de la cantidad de $CuSO_4$ añadido, como lo muestra la Figura 9, donde se observa que a mayores cantidades de $CuSO_4$ el rango de pH al cual se deprime la esfalerita aumenta. Esta pobre respuesta en la flotación a pH cercano al neutro ha sido reportada por algunos investigadores (Laskowski, et al., 1997 y Chen et al., 2000) quienes atribuyen la depresión debido a la presencia de iones $(CuOH)^+$, los cuales forman un producto (CuS) en el corto plazo que no favorece la flotación. Es por esto por lo que se requiere más tiempo de activación para lograr que el CuS sea reducido a Cu_2S a un pH cercano al neutro (Chen et al., 2000; Laskowski et al., 1997).

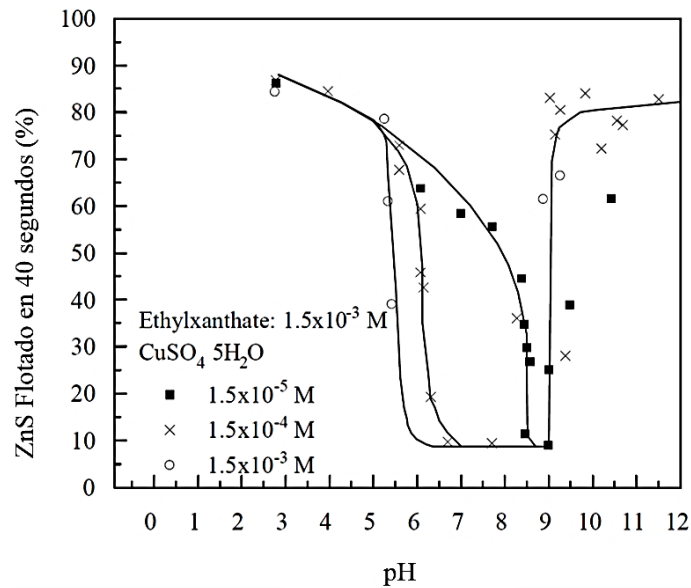
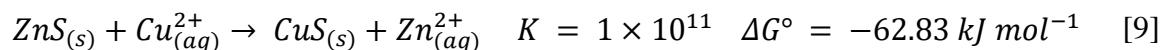


Figura 9. Recuperación de ZnS por flotación en función del pH a diferentes concentraciones de CuSO₄ (Modificado de Steininger et al., 1968).

2.7. Mecanismo de activación de esfalerita con especie Cu(II).

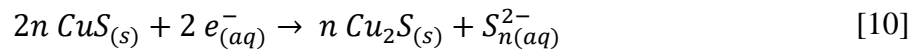
Está establecido que la activación mediante cobre en la esfalerita se lleva a cabo debido a un mecanismo de intercambio iónico donde se libera un ion Zn²⁺ por uno adsorbido de Cu²⁺ siendo la relación 1:1 (Finkelstein et al., 1997), representada por la ecuación 9 (Laskowski et al., 1997).



Termodinámicamente, el cobre desplaza a los iones de zinc de la esfalerita hasta que el equilibrio es logrado cuando la relación $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ es igual a 1×10^{11} en solución lo que indica que el cobre debería ser casi completamente extraído de la pulpa que contiene partículas de esfalerita. La reacción 9 ha sido estudiada por varios investigadores y es aceptado que esta se lleva a cabo en dos etapas de activación: en la primera, la adsorción del cobre es suficiente para reemplazar de 2 a 3 monocapas de zinc; la segunda etapa que es más

lenta, debido a la difusión del Cu^{+2} hacia la esfalerita a través de la capa formada de producto CuS que se formó (Laskowski et al. 1997).

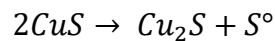
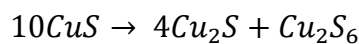
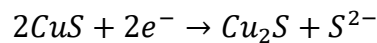
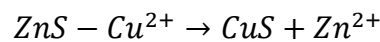
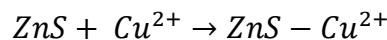
El Cu(II) del producto CuS que se forma en la superficie de la esfalerita es reducido a Cu(I) resultando en la oxidación de la superficie del sulfuro en polisulfuros. Mediante la ecuación 10.



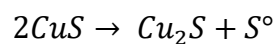
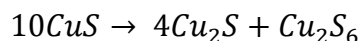
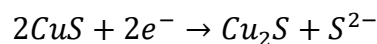
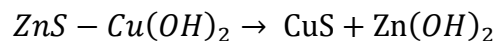
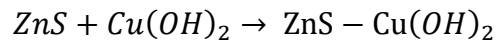
El sulfuro cúprico es entonces reducido a un sulfuro cuproso más estable junto a la oxidación azufre S^{2-} a azufre elemental S^0 (Dávila et al., 2012).

El proceso envuelve varias etapas; después de la adsorción de los iones de cobre a pH bajo o hidróxido de cobre a pH alcalino (Albrecht et al., 2016) sobre la superficie de la esfalerita de acuerdo con las siguientes reacciones:

Reacciones a pH ácido



Reacciones a pH alcalino



Esquemáticamente el proceso es mostrado en la Figura 10.

La precipitación y activación con $\text{Cu}(\text{OH})_2$ coloidal es un tema de debate ya que algunos investigadores como Prestidge et al. (1997) están de acuerdo en que la reacción se da en la interfaz sólido-sólido, mientras que otros investigadores como Chandra et al. (2009) indican que estos precipitados se disuelven a medida que el Cu^{2+} es consumido y entonces la activación se lleva a cabo por el intercambio iónico $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ en la interfaz líquido-sólido. En Kartio et al. (1996) realizaron una serie experimentos mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés), en los cuales se estudió la esfalerita activada con cobre en pH alcalino. Los resultados muestran que, en soluciones sin oxígeno, el producto de la activación es el CuS , mientras que en soluciones con oxígeno disuelto, el producto es un polisulfuro de cobre. Estos resultados concuerdan con la investigación de Clifford et al. (1975) en la cual se realizaron estudios XPS donde muestra la presencia de $\text{Cu}(\text{I})$, lo que corresponde a un polisulfuro de cobre en la superficie de la esfalerita. Varios estudios consideran a la calcocita (Cu_2S) como posible producto final de la activación de esfalerita con $\text{Cu}(\text{II})$ en sistemas con oxígeno disuelto (Chandra et al., 2009).

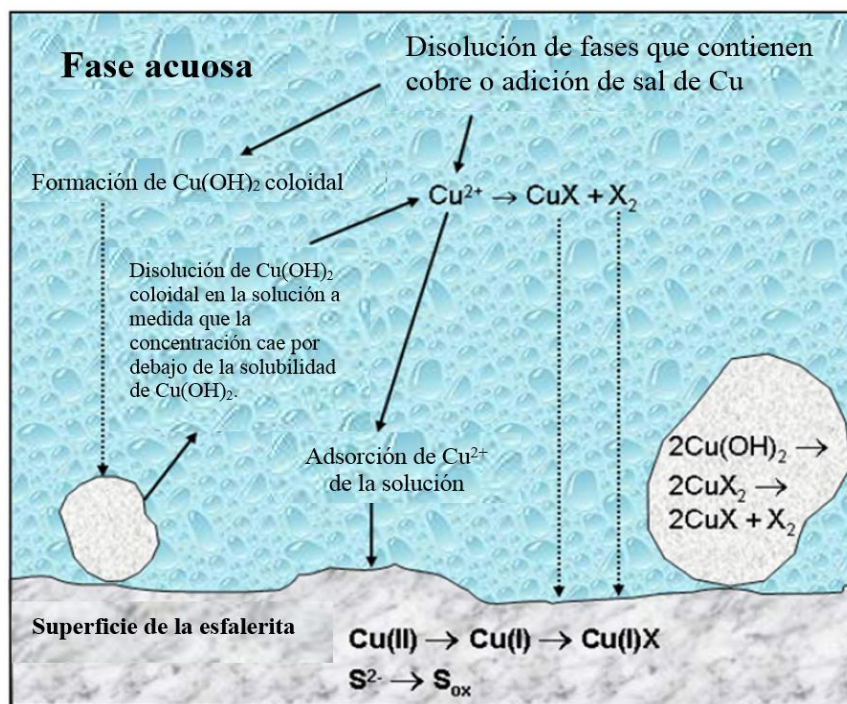


Figura 10. Esquema de activación de la esfalerita mostrando los procesos simultáneos que ocurren bajo diferentes condiciones de activación. (Modificado de Chandra et al., 2009)

Uno de los modelos que mejor describe la activación de la esfalerita considera la adsorción del cobre en la superficie del mineral como la etapa controlante (Dávila et al., 2012). A pH ácido, el catión Cu^{2+} es la especie predominante, entonces la reacción debe ser proporcional a la concentración de Cu^{2+} y a la superficie en el mineral que no ha sido activada debido a los sitios Fe en solución sólida, oxidación o impurezas superficiales. La ecuación 11 de segundo orden representa esta situación.

$$\frac{dA}{dt} \propto [\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}]_{\text{superficial}} \quad [11]$$

Donde A es la cantidad de Cu^{2+} adsorbido sobre la esfalerita, $[\text{Cu}^{2+}]$ es la concentración de Cu^{2+} en la solución, y $[\text{Zn}]_{\text{superficial}}$ es la “concentración” de sitios Zn disponibles en la esfalerita para llevar a cabo el intercambio iónico.

En Dávila et al. (2012), determinaron que la cinética de activación es favorecida en condiciones ácidas y medianamente ácidas debido a la presencia predominante de la especie Cu^{2+} , aunque el modelo también es capaz de describir la cinética del proceso en condiciones alcalinas, donde la especie predominante es el hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) donde, sí se sobrepasa el límite de solubilidad ($6.8 \times 10^{-6} \text{ M}$) se presenta en forma coloidal (precipitados $< 1 \mu\text{m}$).

2.8. Activación de la pirita.

La pirita puede ser activada por iones Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} y Ca^{2+} (Chandra et al., 2009). De igual manera que la esfalerita, la pirita se ve influenciada en su activación por el pH, la concentración de activador y el tiempo de activación.

El mecanismo de activación de la pirita es diferente al de la esfalerita, durante este proceso se observa que la adsorción de Cu(II) no tiene una relación de intercambio con el Fe^{2+} de 1:1, por lo que se descarta que el proceso se lleve a cabo mediante un intercambio iónico (Chandra et al., 2009). La activación de la pirita sigue una etapa rápida de adsorción de Cu(II) en su superficie, y a diferencia de la esfalerita el cobre no migra hacia dentro de la estructura cristalina de la pirita (Boulton et al. 2003). Hicyilmaz et al. (2004) determinaron que la

interacción entre el Cu(II) y la pirita se debe a un proceso electroquímico. Durante la adsorción el Cu(II) se reduce a Cu(I) con la subsecuente oxidación de sulfuro en la superficie. En Zhang et al. (1997) se realizaron estudios de microflotación de pirita activada en presencia y ausencia de esfalerita, donde se observó que la pirita activada es deprimida significativamente en todo intervalo de pH hasta un mínimo de 2% a un pH de 11.

En estudios de flotación realizados en Dichmann et al. (2001), para pirita y esfalerita activadas, se determinó que la esfalerita es recuperada favorablemente ya que esta consume preferentemente al cobre y al xantato, mientras que la pirita es deprimida.

Esto se explica debido a que la pirita tiene un potencial de reposo más positivo que el de la esfalerita y debido a esto la superficie de la pirita es recubierta con hidróxidos, resultado de la reducción del oxígeno (O_2) dado que la pirita actúa como cátodo, haciendo a la pirita menos hidrofóbica y por lo tanto incrementando la selectividad de la esfalerita que actúa como ánodo en el par galvánico (Rao, 2004).

2.9. Activación de esfalerita con hierro en solución sólida en presencia de Cu(II).

Solecki et al. (1979) realizaron una serie de experimentos utilizando tres muestras de esfalerita sintética, con variación en su contenido de hierro hasta del 40% según el autor, la muestra “a” fue tratada para impedir que se tuviera una superficie oxidada, “b” se dejó en contacto con la atmosfera a 60°C; “c” se trató con una solución al 3% de H_2O_2 a temperatura ambiente. Estas muestras se acondicionaron con solución de $CuSO_4$ en pH de 4 a 12 y la adsorción de los iones cobre se midió por la disminución en la radioactividad de $CuSO_4$, esta radioactividad se midió con un equipo radiométrico. En su estudio cinético se determinó que la primera etapa de adsorción termina después de 15 min por lo que las mediciones se tomaron después de este tiempo.

Los resultados obtenidos cuando se compararon la densidad de adsorción de Cu(II) en función del pH utilizando las tres muestras de esfalerita tratadas para obtener diferentes grados de oxidación se muestran en la Figura 11.

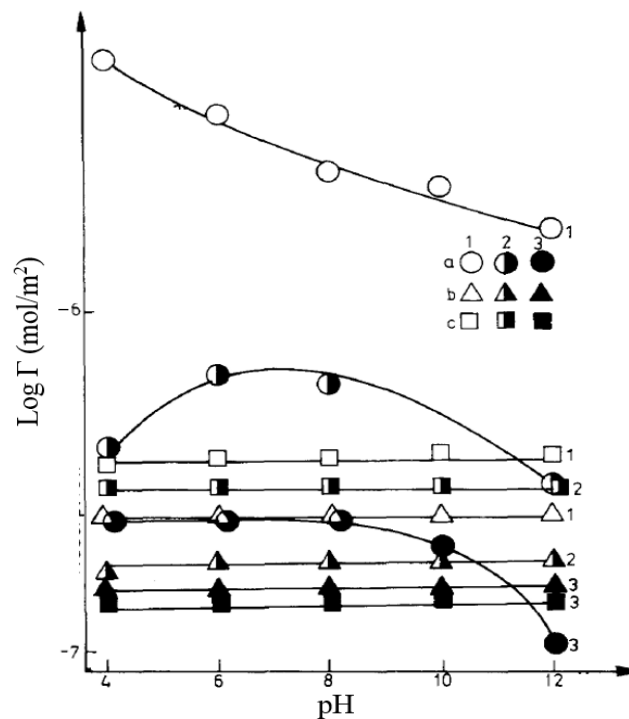


Figura 11. Efecto del pH en la adsorción de Cu^{2+} (mol/m^2). Línea 1 = esfalerita sin hierro; línea 2 = esfalerita con 5% de hierro; línea 3 = esfalerita con 40% de hierro; a, b, c indica el tratamiento aplicado. $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-5}$ M, $t = 15$ min (Modificado de Solecki et al., 1979).

Se observa que para esfaleritas con cierto grado de oxidación no se muestra dependencia del pH, por el contrario, una esfalerita sin oxidación es dependiente del pH ya que, a mayor valor de este, la adsorción de Cu^{2+} se ve disminuida.

Además, estudiaron el efecto de la concentración inicial de $\text{Cu}(\text{II})$ en la adsorción en función del porcentaje de hierro como lo muestra la Figura 12. Se observa que a valores $> 10\%$ de hierro en solución sólida, la adsorción prácticamente se vuelve una constante.

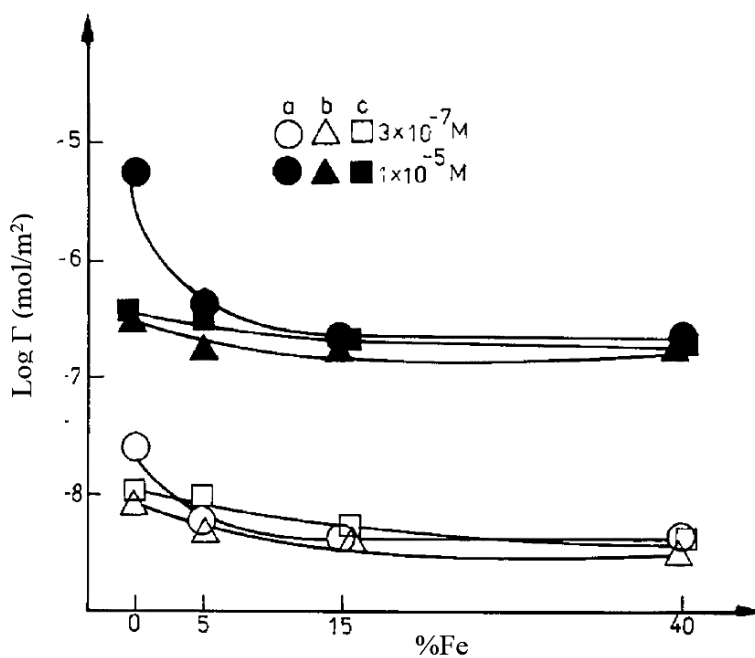


Figura 12. Efecto del porcentaje de hierro en solución sólida en la esfalerita en la adsorción de Cu^{2+} . Concentraciones iniciales de Cu^{2+} : círculo blanco = $3 \times 10^{-7} \text{ M}$; círculo negro = $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. (Modificado de Solecki et al., 1979).

2.10. Flotación de esfalerita con hierro en solución sólida activada con Cu(II) utilizando colector xantato.

En un estudio de flotación a nivel banco, Boulton et al. (2005) investigaron el efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita así como el tamaño de partícula en su recuperación, utilizando muestras con bajo contenido de Fe (0.3%) y alto contenido de Fe (12.5%) e impurezas mínimas de Cu y Pb a tamaño d_{90} de 45 μm . Los datos obtenidos de su experimentación son mostrados en la Figura 13.

De acuerdo con la Figura 13, la recuperación aumenta a mayor tamaño de partícula debido al incremento en la probabilidad de choque partícula-burbuja. La recuperación de esfalerita disminuye considerablemente cuando ésta contiene hierro en solución sólida, también cuando la concentración del sulfato de cobre aumenta y se tiene la formación de hidróxidos de cobre en exceso.

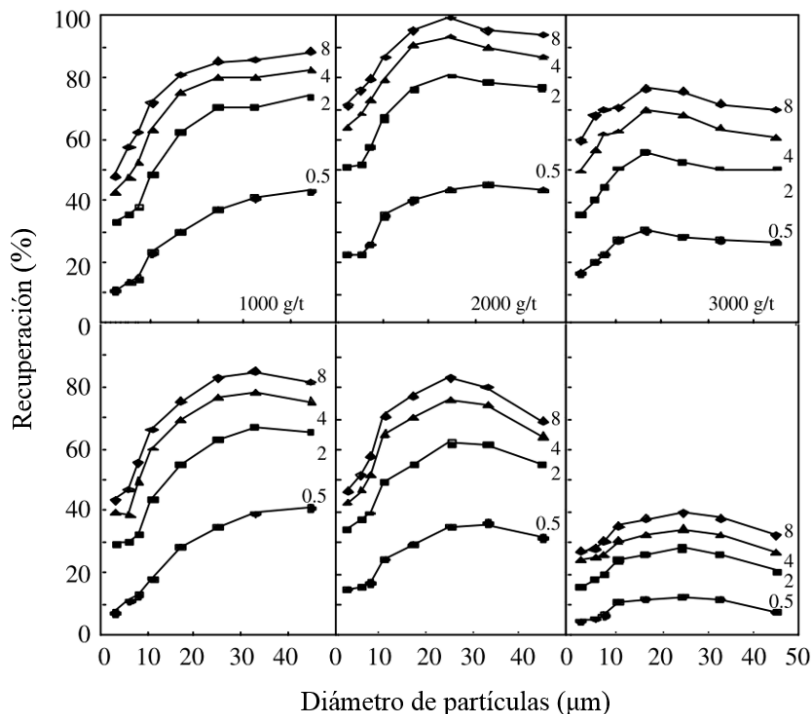


Figura 13. Recuperación por flotación de esfalerita (parte superior) ZnS y (parte inferior) (Zn, Fe)S, como función del tamaño de partícula, tiempo de flotación (0.5, 2, 4 y 8 min) y concentración de sulfato de cobre (de izquierda a derecha: 1000, 2000 y 3000 g/t) en experimentos a pH 11 y en presencia de 150 g/t de xantato isopropílico de sodio (Modificado de Boulton et al., 2005).

Se compararon las constantes cinéticas de flotación de ambas muestras y la máxima recuperación, en función del tamaño de partícula, los cuales se presentan en la Figura 14.

Es evidente la disminución en la recuperación máxima y una disminución en velocidad de flotación, cuando la esfalerita contiene hierro en solución sólida a diferentes concentraciones de sulfato de cobre en la etapa de activación.

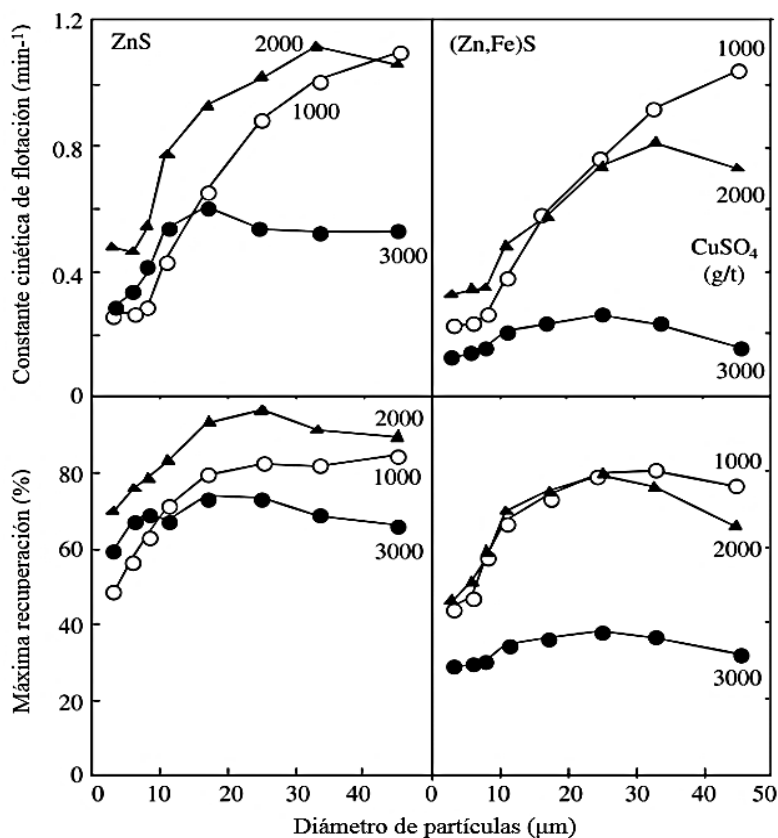


Figura 14. Constante cinética de flotación (parte superior) y máxima recuperación (parte inferior) en función del tamaño de partícula, variando la concentración de sulfato de cobre en experimentos a pH 11 en la presencia de 150 g/t de xantato isopropílico de sodio (Modificado de Boulton et al., 2005).

Concluyendo, que la concentración de CuSO_4 es crítica en la recuperación de la esfalerita a pH alcalino ya que, si existe un exceso en la formación de hidróxido de cobre, disminuye la recuperación de esfalerita; además de que el hierro en solución sólida en la esfalerita disminuye su activación, resultando en consecuencia la reducción en la adsorción de xantato como xantato de cobre (I).

2.11. Obtención de colectores tionocarbamato.

Estos colectores son ampliamente utilizados para la recuperación de sulfuros de cobre, aunque también se han usado en la recuperación de esfaleritas activadas con cobre (Bulatovic, 2007).

Los tionocarbamatos son líquidos que van de incoloros a café oscuro, comúnmente insolubles en agua, pero muy solubles en solventes orgánicos, así que generalmente se

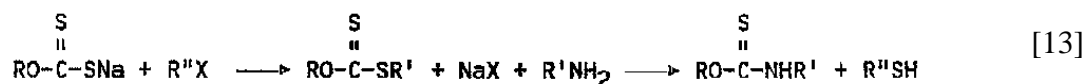
agregan mezclados junto con los espumantes en cierta proporción. Debido a sus impurezas tienen un olor característico de compuestos sulfurados.

El primer tionocarbamato producido fue el llamado Z-200 (N-etil O-isopropil tionocarbamato) producido por Dow Chemicals, quienes patentaron el método de producción. Este proceso consiste en reaccionar un éster xántico con una alquil amina teniendo como producto el tionocarbamato y metil mercaptano según la ecuación 12 (Crozier, 1992).

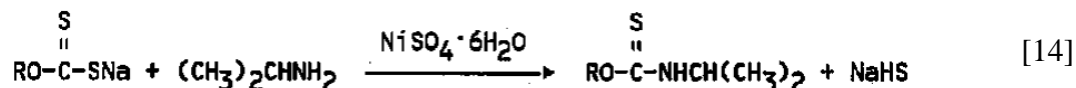


Este método genera grandes cantidades de mercaptano por lo que se ha vuelto obsoleto.

En 1950 Harris desarrolló un proceso práctico para producir tionocarbamato a escala industrial, el cual consiste en reaccionar alquil xantato con un haluro de alquilo, seguido de la reacción del éster formado de la primera reacción con alquil amina para formar el tionocarbamato como se muestra en la ecuación 13 (Crozier, 1992).



Un proceso más reciente donde el tionocarbamato es producido catalíticamente de la reacción directa de xantato con una alquil amina, fue desarrollado en Minerec por Crozier en el año de 1976. La catálisis emplea ya sea sales de níquel o paladio, siendo el proceso más simple y con la ventaja de producir tionocarbamato de alta pureza. El tionocarbamato producido por catálisis alcanza purzas del 98 al 99%, con isopropanol como contaminante. La reacción del proceso catalítico se describe según la ecuación 14 (Crozier, 1992).



2.12. Mecanismo de adsorción de colector tionocarbamato sobre sulfuro de cobre.

En estudios FT-IR se determinó que el N-etil O-isopropil tionocarbamato (EIPTC) se adsorbe fuertemente al átomo de cobre de la calcocita (Cu_2S) a pH 4-10 y se concluye que la unión se da través del átomo S a pH < 6 y a través de sus átomos de S y O a pH \geq 6 (Leppinen et al., 1988; Basilio, 1989) como se muestra en la Figura 15.

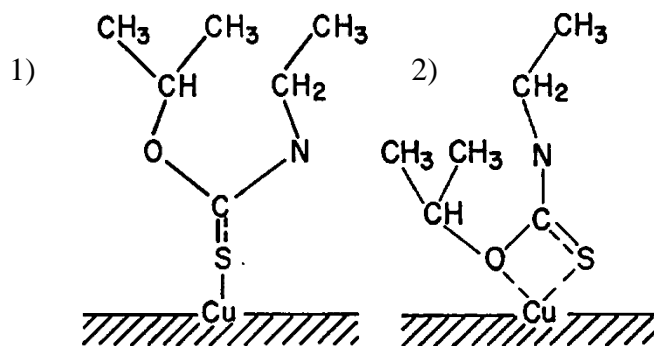
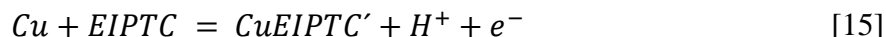


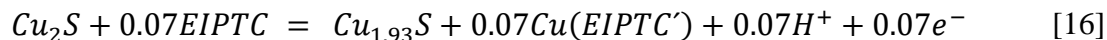
Figura 15. 1) Adsorción de EIPTC sobre átomo Cu de Cu_2S a pH < 6; 2) Adsorción de EIPTC sobre átomo Cu de calcocita a pH \geq 6 (Tomado de Basilio, 1989)

Woods et al. (1999) muestran evidencia de quimisorción del tionocarbamato sobre cobre ya que se investigó la interacción de EIPTC con un electrodo de Cu metálico con superficie rugosa. Este electrodo fue mantenido en solución de EIPTC agitada en aire a pH < 6, donde posteriormente mediante espectroscopia Raman de mejoramiento superficial (SERS por sus siglas en inglés) se analizó la superficie del electrodo comprobándose que los espectros obtenidos concordaban con el compuesto $\text{CuEIPTC}'$.

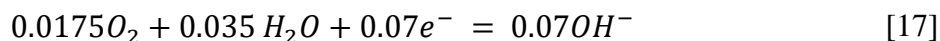
El espectro obtenido fue consistente con el del colector quimisorbido a través del S a la superficie de Cu en el proceso anódico mostrado en la ecuación 15.



En estos estudios, durante pruebas sobre mineral de Cu_2S se estableció también la reacción química entre el colector EIPTC mediante la ecuación 16.



En la flotación de sulfuro de cobre, el proceso catódico es la reducción del oxígeno (Ecuación 17).



2.13. Medición de concentración de colector tionocarbamato (EIPTC) en solución mediante técnica UV-visible.

La técnica UV-visible se basa en la cuantificación de la cantidad de radiación electromagnética desde la longitud de onda UV hasta la longitud de onda del espectro visible que es absorbida por un compuesto en solución. Esta solución se coloca entre una fuente de radiación y un fotodetector que cuantifica la cantidad de radiación absorbida.

Mediante técnica de UV-visible se ha logrado determinar la máxima absorptividad molar del EIPTC en un valor de $1.3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a una longitud de onda característica del compuesto de 241.5 nm; y se reporta que obedece la ecuación de Beer (ec. 18), hasta concentraciones de $1 \times 10^{-3} \text{ M (mol L}^{-1}\text{)}$ (Fairthorne et al., 1996).

$$A = \epsilon cl \quad [18]$$

Donde A representa absorbancia siendo adimensional, ϵ es la absorptividad molar en $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, c es la concentración molar del compuesto en solución expresado en mol L^{-1} y l es la longitud atravesada por el haz de luz (espesor de la celda).

La ley de Beer establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración. Cuando se usa esta aproximación las mediciones se deben realizar bajo las mismas condiciones, como longitud de onda y un procedimiento estandarizado, que evite que la manipulación física por parte del investigador introduzca errores considerables.

Así es posible realizar una medición de la concentración indirectamente al conocer la absorbancia de la solución utilizando UV-visible cuando las concentraciones de colector EIPTC son menores a $1 \times 10^{-3} \text{ M (mol L}^{-1}\text{)}$ (Fairthorne et al., 1996).

También la determinación de la estabilidad de la molécula se ha logrado establecer con la técnica UV-visible ya que el espectro de absorptividad molar del EIPTC, determinado en función del pH (Figura 16) ilustra la presencia de una sola especie espectroscópicamente

distinguible en solución hasta un pH de 10.5; este resultado es apoyado por el pKa reportado (> 12), que indica que el EIPTC permanece no ionizado (forma protonada) hasta un pH de al menos 12 (Fairthorne et al. 1996).

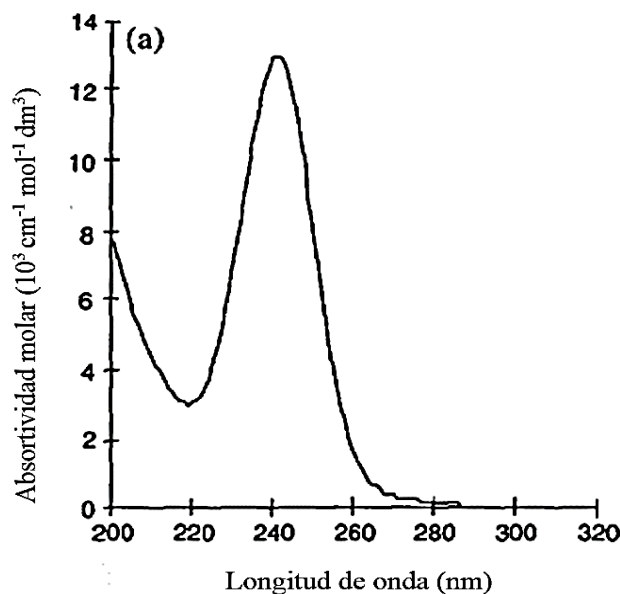


Figura 16. Absortividad molar de EIPTC como función de la longitud de onda incrementando pH de 5 a 10.5 (líneas sobrepuestas) mostrando mayor absorbancia a 241.5 nm. (Modificado de Fairthorne et al., 1996)

2.14. Modelos para cinética de adsorción.

La cinética de adsorción permite describir la velocidad a la que un adsorbato es adsorbido en la superficie del adsorbente, esto puede ser determinado de forma experimental al medir en función del tiempo que cantidad de adsorbato fue adsorbida. De forma indirecta la determinación de esta adsorción puede ser medida si conocemos la concentración del adsorbato que no reacciona en la solución.

La importancia de determinar qué ecuación de velocidad rige el sistema de adsorción es que permite obtener información sobre la naturaleza de esta; si es química, física o algunas otras aportaciones dependiendo del modelo aplicado. Algunos de los modelos que describen las cinéticas de adsorción son los mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Modelos cinéticos de adsorción.

Modelo	Definición
<p>Pseudo primer orden (ecuación de Lagergren)</p>	<p>Esta ecuación cinética ha sido usada mayormente para la adsorción de un adsorbato de una solución acuosa y describe el comportamiento de una fisorción donde la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de soluto (Ho et al., 2004; Blanco et al., 2014).</p> $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t)$ <p>Siendo la forma integrada:</p> $q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t})$ <p>Donde q_{eq} y q_t (mol m^{-2}) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y al tiempo t respectivamente, k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de pseudo primer orden.</p>
<p>Pseudo segundo orden</p>	<p>Este modelo asume que la adsorción se lleva a cabo por reacción química (Yang et al. 2005).</p> $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2$ <p>Siendo la forma integrada:</p> $q_t = \frac{(q_{eq}^2 \cdot k_2 \cdot t)}{(1 + [q_{eq} \cdot k_2 \cdot t])}$ <p>Donde q_{eq} y q_t (mol m^{-2}) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y al tiempo t respectivamente, k_2 ($\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.</p>
<p>Segundo orden (ecuación de Elovich)</p>	<p>Ha sido utilizada en procesos de adsorción química y aplicada para sistemas con superficies de adsorción heterogéneas (Cheung et al., 2000).</p> $\frac{dq_t}{dt} = a \cdot \exp(-bq_t)$ <p>Siendo la forma integrada:</p> $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$

	<p>Donde q_t (mol m^{-2}) es la capacidad adsorbida al tiempo t, a ($\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción y b (mol m^{-2}) está relacionado al grado de cobertura de la superficie y a la energía de activación para la quimisorción, también llamada en ocasiones constante de desorción. (Yakout et al., 2010; Tran et al., 2017).</p>
--	---

2.15. Modelos para isoterma de adsorción.

Una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que gobierna la retención o movilidad de una sustancia en un medio acuoso sobre una fase sólida a temperatura y pH constante (Foo et al., 2010). La curva se forma en condiciones de equilibrio de adsorción; este punto se determina cuando el adsorbato ha estado en contacto con el adsorbente por suficiente tiempo y se logra un balance en el cual la adsorción no aumenta, ni disminuye. La isoterma se muestra al graficar la adsorción en equilibrio en función de la concentración en equilibrio en la solución. Varios modelos de isotermas han sido desarrollados y son mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Modelos de isotermas de adsorción.

Modelo	Definición
Langmuir	<p>Este modelo empírico asume la adsorción de una monocapa, donde la adsorción puede sólo ocurrir en un número finito de sitios activos, donde una vez ocupados no puede ocurrir más adsorción. (Foo et al., 2010).</p> $q_{eq} = \frac{q_{sat} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ <p>Donde q_{eq} y q_{sat} (mol m^{-2}) son la densidad de adsorción en el equilibrio y densidad de adsorción máxima respectivamente, K_L (L mol^{-1}) es la constante de Langmuir y C_e (mol L^{-1}) es la concentración molar en equilibrio en la solución.</p>

<p>Freundlinch</p>	<p>Modelo empírico que no está restringido a la formación de una monocapa, por lo que es aplicable a adsorción en multicapas con una distribución no uniforme de calor de adsorción y afinidades sobre la superficie heterogénea. (Foo et al., 2010).</p> $q_{eq} = K_F \cdot C_e^{1/n}$ <p>Donde q_{eq} (mol m^{-2}) es la densidad de adsorción en equilibrio, K_F es la constante de Freundlinch ($\text{L}^{1/n} \text{mol}^{(1-1/n)}$), $1/n$ es el exponente de Freundlinch y C_e (mol L^{-1}) es la concentración molar en equilibrio en la solución. (Chung et al., 2015). A medida que C_e aumenta q_{eq} lo hace de igual manera.</p>
<p>Sips (Langmuir- Freundlinch)</p>	<p>Modificación del modelo de Freundlinch para dotar de un límite finito a la ecuación. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n; cuando $n = 1$ se simplifica la isoterma de Langmuir, por lo que puede definirse como un parámetro de la heterogeneidad, a mayor n más heterogéneo es el sistema. A bajas concentraciones del adsorbato se reduce a una isoterma Freundlinch mientras que a altas concentraciones predice la formación de una monocapa característica de isotermas de Langmuir (Foo et al., 2010).</p> $q_{eq} = \frac{q_{sat} \cdot (K_a \cdot C_e)^n}{1 + (K_a \cdot C_e)^n}$ <p>Donde q_{eq} (mol m^{-2}) es la densidad de adsorción en equilibrio, q_{sat} (mol m^{-2}) es la máxima capacidad de adsorción en el sistema, C_e (mol L^{-1}) es la concentración en equilibrio en la solución, K_a (L mol^{-1}) es la constante de adsorción y n es un número adimensional (Jeppu et al., 2012).</p>
<p>Temkin</p>	<p>Este modelo contiene un factor que toma en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato e ignora las concentraciones del adsorbato. El</p>

	<p>modelo asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa debería disminuir linealmente en lugar de logarítmicamente. (Foo et al., 2010).</p> $q_{eq} = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e)$ <p>Donde q_{eq} (mol m^{-2}) es la densidad de adsorción en equilibrio, A_T (L m^{-2}) es la constante de equilibrio para la isoterma, b es una constante propia del sistema, R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) es la constante del gas ideal, T (K) es la temperatura y C_e (mol L^{-1}) es la concentración en equilibrio en la solución (Dada et al., 2012).</p>
<p>Riedlich Peterson</p>	<p>Este modelo es un híbrido entre la isoterma de Langmuir y Freundlich que incorpora tres parámetros en una ecuación empírica, teniendo una dependencia lineal con la concentración en el numerador y una función exponencial en el denominador para representar el equilibrio de adsorción en un rango de concentración que puede ser aplicado a sistemas homogéneos o heterogéneos (Foo et al., 2010).</p> $q_{eq} = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + A_R C_e^{b_r}}$ <p>Donde q_{eq} (mol m^{-2}) es la densidad de adsorción en equilibrio, C_e es la concentración molar en equilibrio en la solución (mol L^{-1}), K_R y A_R (L mol^{-1}) son constantes y b_r es un exponente adimensional que puede variar entre 0 y 1 (Mateos, 2012).</p>
<p>Dubinin- Radushkevich</p>	<p>Este modelo es generalmente aplicado para expresar el mecanismo de adsorción con una distribución de energía gaussiana sobre superficies heterogéneas. La aproximación es usada usualmente para distinguir la adsorción física o química de iones metálicos con su energía libre media (Dada et al., 2012; Foo et al., 2010).</p>

$$q_{eq} = q_{sat} \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$$

Donde q_{eq} y q_{sat} (mol m^{-2}) es la densidad de adsorción en equilibrio y la capacidad teórica de saturación respectivamente, K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) es la constante propia de la isoterma de Dubinin, ε es la constante de isoterma de Dubinin–Radushkevich. La constante ε puede ser calculada como:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right)$$

Donde C_{eq} es la concentración molar en equilibrio en la solución (mol L^{-1}), R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) es la constante del gas ideal, T es la temperatura (K) (Dada et al. 2012).

2.16. Potencial zeta (ζ) de la esfalerita con y sin activación.

El punto isoeléctrico de la esfalerita ha sido reportado en la literatura y varía comúnmente de valor, en estudios de Salatic et al. (1975) se observó el punto isoeléctrico a $\text{pH} \leq 3$, mientras que en Fuerstenau et al. (1974) el punto isoeléctrico se reporta en un valor de pH de 6.5. El punto isoeléctrico parece depender de varios factores, como lo es el contenido de hierro, el tiempo de acondicionamiento y de la técnica aplicada para la medición.

Popov et al. (1990) realizaron estudios de potencial ζ a una muestra de marmatita con 13% de Fe. Sus resultados mostrados en la Figura 17, indican un potencial ζ positivo en condiciones ácidas y negativas en condiciones alcalinas observadas en la curva 1, así como el punto isoeléctrico a un pH de 6.5; las curvas 3 y 4 indican el comportamiento al activar la esfalerita con CuSO_4 donde se observa un aumento del potencial ζ a medida que el pH crece hasta llegar a un máximo a pH de 7 debido a la precipitación de hidróxidos de cobre. A medida que crece el pH , las partículas de mineral saturadas con hidróxido de cobre presentan el comportamiento de esta especie y comienza a caer el potencial como se observó en los estudios de Albrecht et al. (2016).

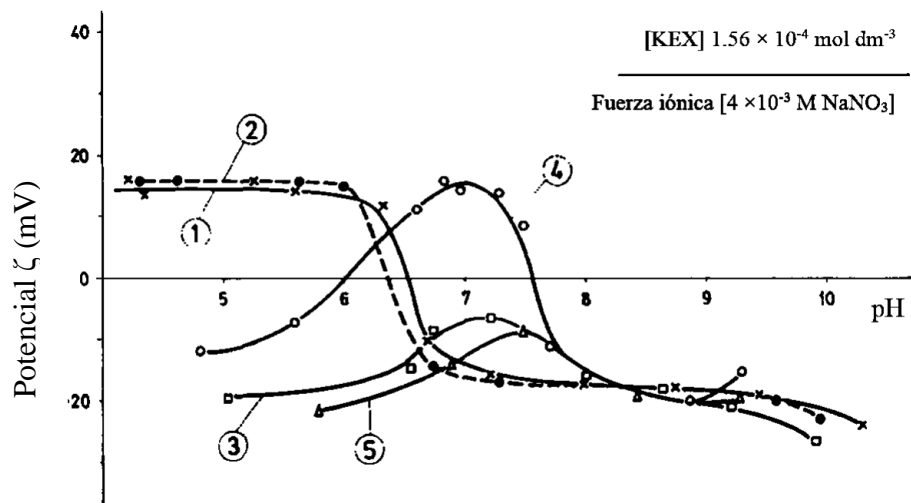


Figura 17. Potencial ζ de la esfalerita en función del pH: 1 = sin reactivos; 2 = KEX (Xantato Etilico de Potasio); 3 = 1.56×10^{-4} M CuSO_4 ; 4 = 8.0×10^{-4} M CuSO_4 ; 5 = 8.0×10^{-4} M CuSO_4 (decantación) + KEX; (Modificado de Popov et al., 1990).

En Albrecht et al. (2016) realizaron mediciones de potencial ζ a una muestra de esfalerita con un contenido de Fe de 0.18% con la finalidad de estudiar la adsorción de las especies de cobre presentes en la solución sobre la superficie y los subsecuentes cambios en las especies superficiales de la esfalerita, los resultados son mostrados en la Figura 18.

La esfalerita en la que no se agrega cobre durante su acondicionamiento, no presenta punto isoeléctrico (Figura 18), se indica que este se debe encontrar posiblemente a $\text{pH} < 3.5$ apoyado por la tendencia de la figura y la tolerancia mostrada por las barras de error. Se ha reportado que para esfaleritas no oxidadas el punto isoeléctrico está presente a $\text{pH} = 2$, mientras que en esfaleritas oxidadas el punto isoeléctrico se encuentra a pH mayor cercano a 9.5 correspondiente al del hidróxido de zinc (Healy et al., 1976).

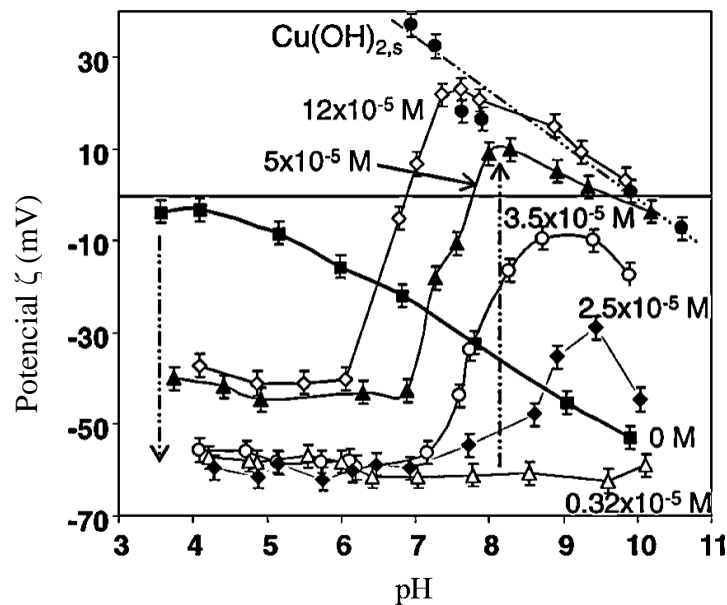


Figura 18. Potencial ζ de esfalerita en función del pH sin y con nitrato de cobre a diferentes concentraciones. El potencial ζ de hidróxido de cobre es mostrado como referencia (círculo negro) (titulación ácida; $T = 20^{\circ}\text{C}$; $[\text{KNO}_3] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{ZnS}] = 0.625 \text{ g L}^{-1}$); (Modificado de Albrecht et al., 2016).

Observaciones en Healy et al. (1976) indicaron el pH al cual el punto isoeléctrico se observa en la esfalerita parece aumentar a medida que el contenido de hierro aumenta, y de igual forma al aumentar el porcentaje de sólidos

A $\text{pH} > 7$ el aumento del potencial es consecuencia de la presencia de hidróxidos como $(\text{CuOH})^+$ o $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, los cuales precipitan en la superficie. A medida que la concentración de $\text{Cu}(\text{II})$ aumenta se observa una zona constante negativa de potencial ζ en todo el rango de concentraciones usadas a un $\text{pH} < 7$, lo que indica la adsorción de especies con carga negativa, en este caso atribuido a la formación de sulfuros de cobre y de sulfuro elemental (S°). Al incrementar la concentración de $\text{Cu}(\text{II})$ el comportamiento general del potencial debería ser hacerse negativo al contrario de lo que aquí sucede, sin embargo, debido a que el tiempo de equilibrio entre cada ajuste del pH fue de 5 min, se atribuye este comportamiento inverso a lo esperado a que los hidróxidos aún no se encontraban disueltos por completo en pH ácido para las concentraciones de $\text{Cu}(\text{II})$ más altas.

2.17. Identificación de colector tionocarbamato EIPTC y especies adsorbidas sobre sulfuro de cobre mediante la técnica FT-IR.

Basilio (1989) analizó los espectros de EIPTC líquido y de precipitados de Cu-EIPTC los cuales son mostrados en la Figura 19. Las bandas a $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas al estiramiento C-N, deformación de N-H y C-H. Las bandas a $1090-1000\text{ cm}^{-1}$ tienen contribuciones de vibración de grupos C-N, C=S y C-H. Las fuertes bandas de absorción a $1210-1230\text{ cm}^{-1}$ son en mayoría debido al estiramiento asimétrico de O-C=S, mientras que aquellas a $1130-1150\text{ cm}^{-1}$ son debido a la vibración simétrica de O-C=S. Las bandas menores cerca de 1050 cm^{-1} son debido a la vibración de C=S. A mayores números de onda la vibración de N-H es mayormente responsable de la banda 3262 cm^{-1} . Mientras que las bandas más agudas a 2979 y 2935 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones elásticas asociadas con grupos CH_3 y CH_2 . Un hecho importante que se determinó en estos estudios fue que el colector EIPTC sólo reacciona en el seno de la solución formando precipitados cuando el Cu(II) es inducido a reducirse a Cu(I).

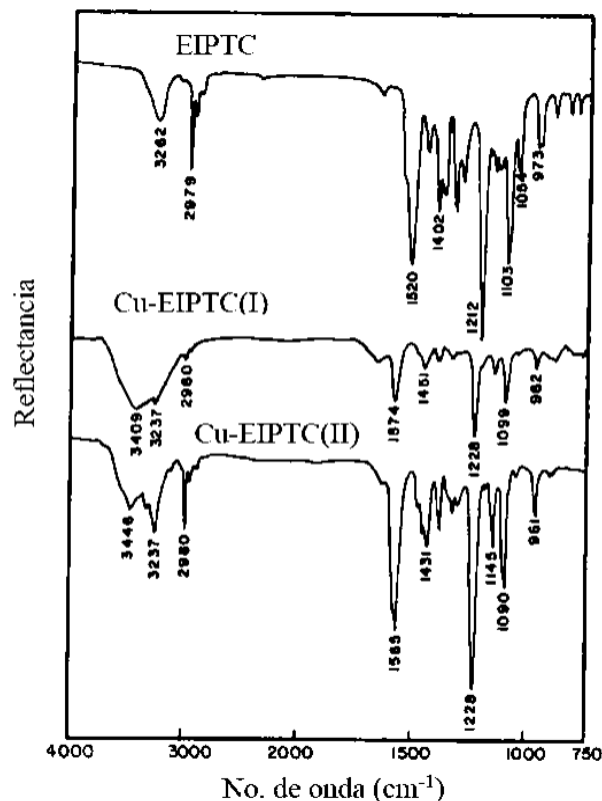


Figura 19. Espectro de reflexión FT-IR de EIPTC, Cu-EIPTC(I) y Cu-EIPTC(II) (Modificado de Basilio, 1989).

La estructura reportada de N-etil O-isopropil tionocarbamato (EIPTC) ha sido comprobada mediante estudios FT-IR por Fairthorne et al. (1996) como se muestra en la Figura 20.

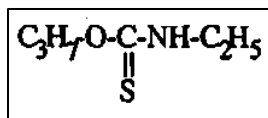


Figura 20. Estructura de N-etil O-isopropil tionocarbamato (EIPTC) (Tomado de Fairthorne et al., 1996).

Además de confirmar mediante FT-IR la estabilidad de la molécula a condiciones de pH ácidas y alcalinas, se analizaron soluciones de EIPTC mediante FT-IR las cuales muestran espectros con bandas de absorción en 1210 cm^{-1} para el grupo de vibración O-C=S, 1110 cm^{-1} para O-C=S, 1090 cm^{-1} para C-N, C=S, C-H y 1050 cm^{-1} para C=S (Figura 21).

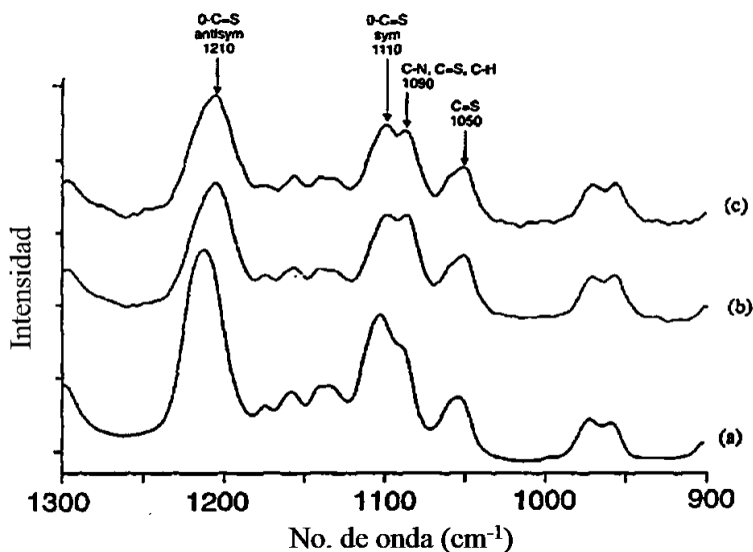


Figura 21. Bandas de absorción para soluciones de EIPTC: a) y b) en solución acuosa a concentraciones de $10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ a pH de 11 y 4 respectivamente c) colector puro. (Modificado de Fairthorne et al., 1996).

En Leppinen et al. (1988) se analizaron las especies adsorbidas sobre mineral de calcocita a diferentes valores de pH, manteniendo las concentraciones del colector EIPTC constante (Figura 22). En esta investigación se determina que hay una variación en las bandas de absorción atribuido a que, para un $\text{pH} < 6$ el EIPTC se coordina con el cobre a través del sulfuro, mientras que a $\text{pH} \geq 6$ la coordinación involucra al sulfuro y al oxígeno.

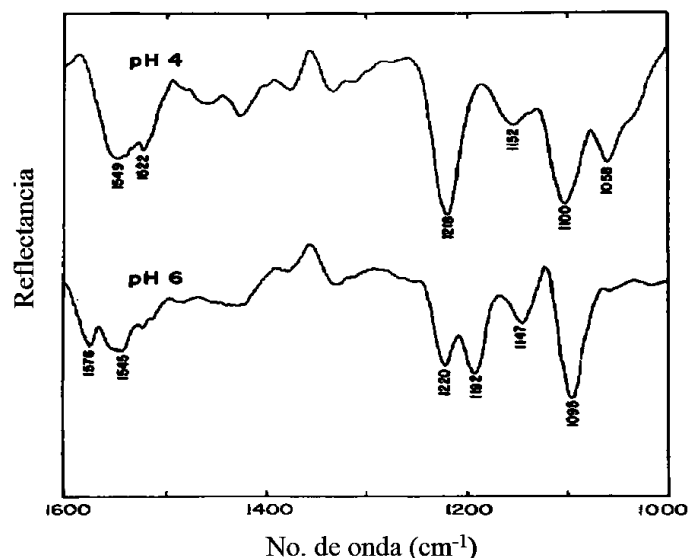


Figura 22. Espectro de reflexión FT-IR de calcocita (Cu_2S) acondicionada en solución 1×10^{-3} M de EIPTC a pH de 4 y 6. (Modificado de Leppinen et al. 1988).

En Leppinen et al. (1998), se demuestra que el aumento del pH disminuye la intensidad de la señal IR en la longitud de onda tomada como referencia ($1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) cuando muestras minerales de calcocita, calcopirita y pirita son acondicionadas con 1×10^{-3} M de EIPTC, lo que indica una disminución en la adsorción, mientras que la máxima adsorción en el caso de la calcocita se logra a un pH de 4 (Figura 23).

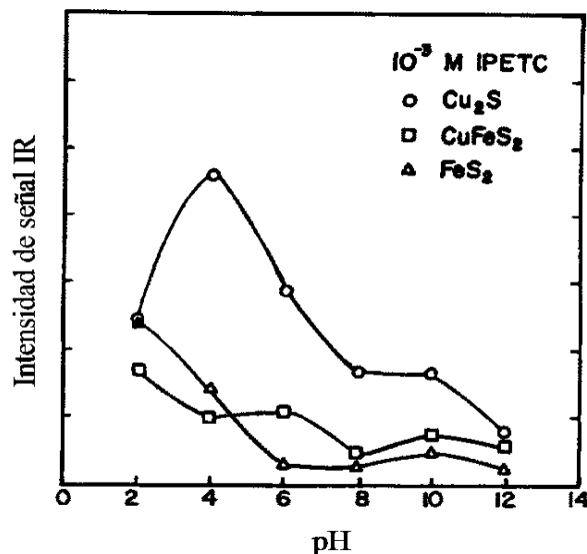


Figura 23. Efecto del pH en la intensidad de la señal IR de calcocita, calcopirita y pirita acondicionadas con 1×10^{-3} M de EIPTC (Modificado de Leppinen et al., 1988).

Los hallazgos de Leppinen fueron observados de nueva cuenta por Basilio (1989). En sus estudios observa que al acondicionar mineral de calcocita (Cu_2S) con solución 1×10^{-3} M de EIPTC y que al variar el pH de 2 a 12 se modifican los valores de reflectancia, los cuales hacen que los picos en su determinado número de onda sean menos definidos a medida que aumenta el pH y que existe un cambio en la posición de los picos a $\text{pH} \geq 6$ (Figura 24).

Se desarrollan nuevas bandas a 1576 y 1192 cm^{-1} , mientras que a 1545 - 1549 cm^{-1} y 1218 - 1220 cm^{-1} se vuelven más débiles. La señal fuerte a 1095 cm^{-1} es debido a la presencia de un hombro cerca de la banda 1100 cm^{-1} y la intensidad de esta es significativamente mayor que a pH 4. Además, la formación de bandas a $\text{pH} \geq 6$ no indican la presencia de un precipitado como los mostrados en la Figura 19, porque mientras la banda 1576 cm^{-1} es muy cercana al compuesto Cu-EIPTC, la banda a 1192 cm^{-1} no lo es.

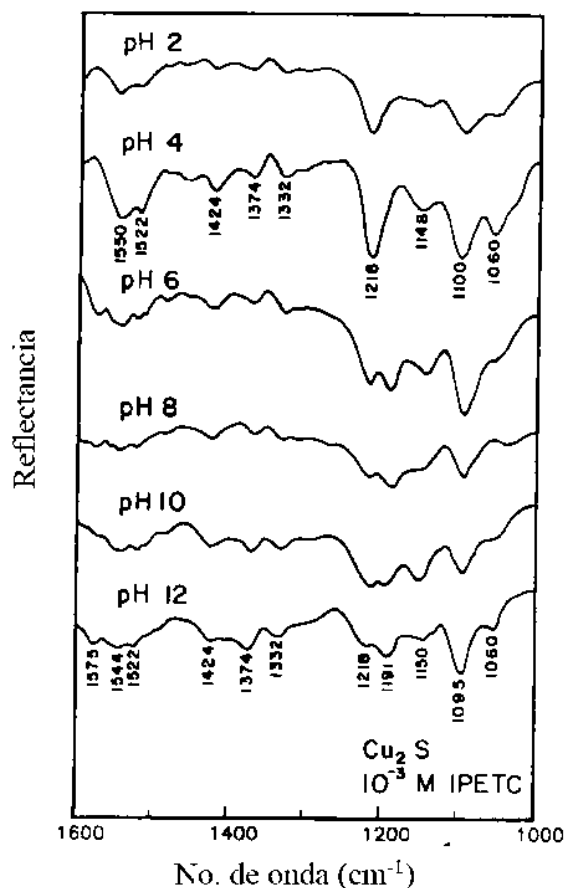


Figura 24. Espectro de reflexión FT-IR de EIPTC adsorbido sobre calcocita acondicionada con solución 1×10^{-3} M EIPTC a diferentes pH (Modificado de Basilio, 1989).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA ESTUDIOS DE ADSORCIÓN Y FLOTACIÓN DE ESFALERITA CON HIERRO EN SOLUCIÓN SÓLIDA, EN PRESENCIA DE IONES Cu(II) Y COLECTOR TIONOCARBAMATO.

La metodología general llevada a cabo durante este proyecto es mostrada en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 25.

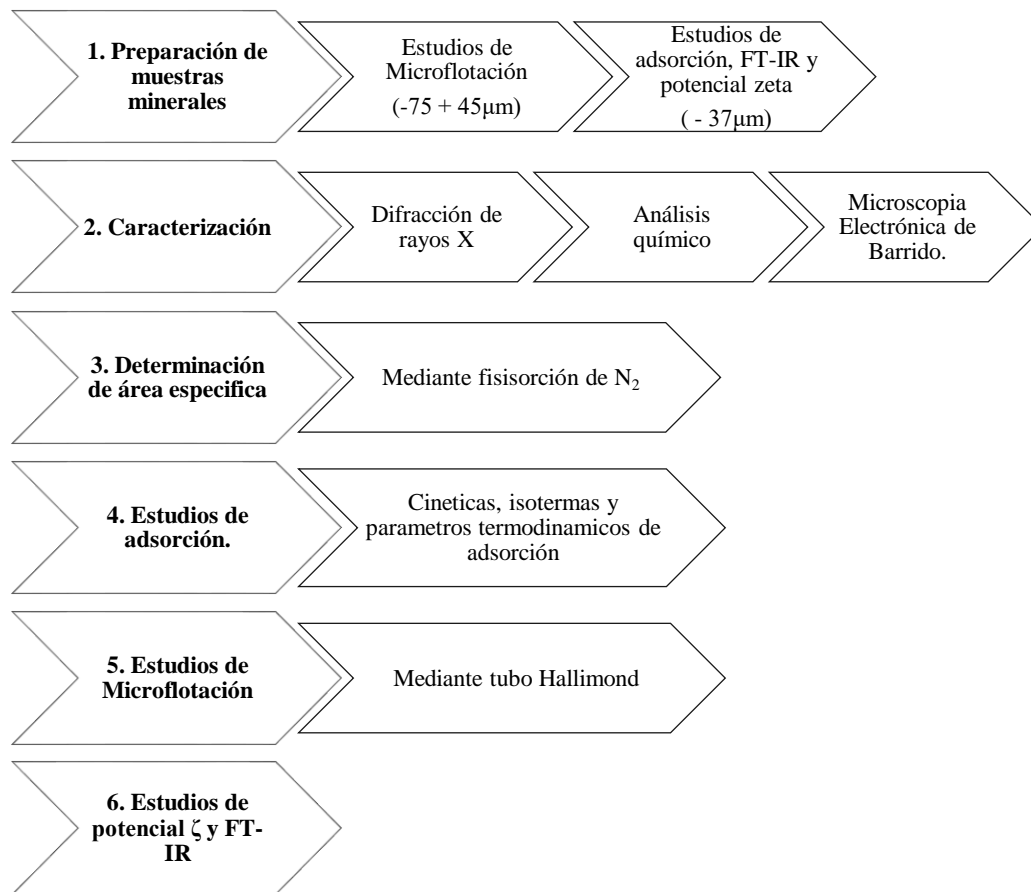


Figura 25. Metodología experimental.

3.1. Preparación de muestras minerales.

Se utilizaron dos muestras de esfalerita (ZnS) en este proyecto, obtenidas del municipio de Mazapil en el estado de Zacatecas y del municipio Charcas en San Luis Potosí respectivamente. Las muestras fueron fracturadas y se seleccionaron manualmente los cristales de esfalerita más puros distinguibles a simple vista.

Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y tamizadas para separar las fracciones de tamaño $-200 + 325$ mallas ($-75 + 45\mu\text{m}$) para las pruebas de microflotación y la fracción -400 mallas ($-37\mu\text{m}$) para los estudios de adsorción, FT-IR y potencial ζ . Durante las pruebas de FT-IR y potencial ζ se utilizó adicionalmente esfalerita pura sintética comercial para comparar los datos con los de las muestras minerales. Las muestras minerales obtenidas fueron almacenadas en contenedores cerrados herméticamente para evitar la oxidación.

Adicionalmente se obtuvo una muestra de pirita proveniente del municipio de Zimapán en el estado de Hidalgo, la cual se observó a simple vista que no contuviera impurezas. Ésta se molió en un mortero de ágata y se tamizó a un tamaño óptimo para las microflotaciones de $-200 + 325$ mallas ($-75 + 45\mu\text{m}$) justo antes de cada prueba.

3.2. Materiales.

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una conductividad de $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$, la cual fue obtenida a partir de agua de ósmosis inversa que posteriormente fue tratada por un desionizador Barnstead E-pure D4641, el cual utiliza cartucho de resinas de intercambio iónico.

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Para preparar el electrolito soporte de las soluciones se utilizó cloruro de sodio (NaCl). Para la activación del mineral de esfalerita se utilizó sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), mientras que las soluciones reguladoras de pH se prepararon con ácido clorhídrico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH). Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de la marca Fermont. La esfalerita sintética utilizada, marca Sigma-Aldrich, posee un contenido del 97% de ZnS y mínimas impurezas de Ba, Ca, Co, Fe y Mg.

El colector fue provisto por CYTEC denominado como Aero 3894 el cual contiene N-etil O-isopropil tionocarbamato $\approx 96\%$, 0-3% Isopropanol y $< 0.5\%$ 1,3-dietil-2-tiourea, este colector mostró ser soluble en agua a diferencia de otros colectores similares, pero de diferente marca.

3.3. Caracterización de muestras minerales.

3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Las muestras fueron enviadas para su análisis a un tamaño de -400 mallas, montadas en el porta muestras y compactadas evitando orientaciones preferenciales, difractadas de 4° a 90° con un tiempo total de barrido de 20 min. Mediante esta técnica se determinaron las especies mineralógicas presentes en cada muestra.

El equipo usado constó de un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8-Advance, el cual utiliza un voltaje de operación de 30 kV.

3.3.2. Análisis químico.

Las muestras de esfalerita fueron solubilizadas mediante digestión ácida con agua regia y calentamiento, posteriormente se analizaron las soluciones por Pb, Cu y Fe utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer Analyst, modelo 3110. Para el análisis de Zn, debido a su alta concentración en las muestras, fueron solubilizadas mediante digestión ácida y calentamiento, después analizadas por volumetría mediante titulación con EDTA (ácido etilendinitrilotetraacético) (Vogel, 1974). Este análisis permitió clasificar las muestras como ZnS bajo Fe y ZnS medio Fe según su contenido de Fe.

3.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La fracción -200 + 325 mallas de cada muestra mineral de esfalerita se montó en resina epóxica, se desbastó con lijas de los calibres #320, #400, #600 y #1000, después se aplicó recubrimiento de carbón. Mediante microanálisis puntual utilizando el accesorio EDS (Espectrometría por Energía Dispersa) en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se analizaron 100 partículas al azar por probeta, en diferentes campos visuales y se realizó un análisis para determinar la composición promedio de las partículas de esfalerita.

El equipo utilizado fue un microscopio marca Philips, modelo XL30, equipado con un detector de energía dispersa de rayos X (EDS) marca EDAX, modelo DX4, con un voltaje de aceleración establecido en 20 kV para microanálisis.

3.4. Determinación del área específica de muestras para estudios de adsorción.

Se determinó el área específica para las muestras de esfalerita de bajo Fe y medio Fe en la fracción de tamaño de -400 mallas (-37 μm). El equipo utilizado fue un sistema de sorción de gas Autosorb AS-1, de la marca Quantachrome, que utilizó gas nitrógeno para llevar a cabo la fisisorción. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

Para la muestra de esfalerita de bajo Fe se pesaron 6.813 g, mientras que la esfalerita de medio Fe utilizó 3.863 g, utilizándose una masa relativamente grande debido a que estudios previos (Solecki et al., 1979) de estos minerales mostraron tener áreas específicas bajas. La temperatura de desgasificación para la muestra de esfalerita de bajo Fe y medio Fe fue de 100°C durante 13 y 4 horas respectivamente, para después ser analizadas por fisisorción a una temperatura de 77.3 K.

Para la interpretación de las isotermas de adsorción, existe un método general para la determinación de áreas específicas utilizando la ecuación modificada de BET (por las siglas S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller) mostrada en la ecuación 19 (Gast, 1997). Siendo este modelo el que considera la formación de multicapas de un gas, lo que permite discernir cuando ha sido formada una monocapa usada para el cálculo del área específica.

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)x}{cV_m} \quad [19]$$

Donde x es la presión relativa del gas N_2 (P/P_0), v es el volumen del gas adsorbido, V_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie está completamente cubierta por una monocapa y c una constante.

Una vez conocido V_m y c a partir de la ecuación de la recta, es posible calcular N_m (número de moléculas necesarias para cubrir una monocapa) como se muestra en ecuación 20.

$$N_m = \frac{N_A V_m}{0.022414 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \quad [20]$$

Donde N_A representa el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas mol^{-1}). Con el área cubierta por una molécula de N_2 , la cual posee un área de sección transversal de 1.62×10^{-19} m^2 , se calculó el área específica según la ecuación 21.

$$A_e = \frac{N_m \cdot (1.62 \times 10^{-19} m^2)}{masa} \quad [21]$$

3.5. Procedimiento general aplicado durante los experimentos para los estudios de adsorción.

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo utilizando 2 g de muestra de mineral de esfalerita en la fracción de tamaño -400 mallas ($-37\mu\text{m}$). El mineral fue colocado en un vaso de precipitado al cual se le agregaron 200 ml de solución con fuerza iónica constante de 0.01M NaCl y una concentración de CuSO_4 deseada para cada prueba con agitación magnética a 400 rpm para mantener los sólidos suspendidos. El pH fue regulado con soluciones de HCl y NaOH durante un tiempo de 10 min correspondiente a la activación superficial del mineral, siendo este tiempo similar al utilizado en la etapa de activación de esfalerita cuando se desea flotar con xantatos en la industria.

Una vez terminada la activación, se filtró la pulpa utilizando papel filtro de poro cerrado para eliminar el cobre remanente en la solución. El sólido fue puesto en un vaso de precipitado al cual se le agregaron 200 ml de solución 0.01M de NaCl con el pH previamente regulado a un valor deseado y mantenido constante durante la determinación. A continuación, se agregó solución con colector tionocarbamato 1×10^{-2} M EIPTC en la cantidad requerida para que en el vaso de precipitado la concentración de la solución fuera la deseada en cada prueba y se comenzó la toma de tiempo.

Al finalizar se tomó una alícuota de 3 ml con una jeringa a la cual se le acopló un filtro de membrana con abertura de $0.45 \mu\text{m}$ y se filtró la pulpa. La solución filtrada fue colocada en celdas de cuarzo con capacidad de 4 cm^3 y una longitud transversal de 1 cm, para medir la absorbancia que presentaba la solución remanente.

Para conocer la concentración de colector en la solución remanente a partir de la absorbancia se construyó una curva de calibración la cual se muestra en el Apéndice D, la que permitió a partir de la ecuación de la recta determinar la concentración. Esta curva se basa en la ley de Beer la cual establece que la absorbancia es proporcional a la concentración como se explica en la sección de antecedentes.

El equipo utilizado para la medición de absorbancia de la solución remanente en las pruebas de adsorción fue un espectrofotómetro de UV-visible modelo Génesis 10S UV-vis marca Thermo Scientific, a una longitud de onda de 241.5 nm, determinada así en pruebas preliminares de EIPTC en solución donde se varió su concentración y se observó la estabilidad del colector en función del pH (Apéndice C).

La densidad de adsorción (Γ_{EIPTC}) fue calculada con la ecuación 22.

$$\Gamma_{\text{EIPTC}} = \left(\frac{[\text{EIPTC}]_0 - [\text{EIPTC}]_{\text{rem}}}{A_e} \right) \cdot V \quad [22]$$

Donde A_e es el área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), V el volumen de la solución en el vaso (litros), $[\text{EIPTC}]_0$ es la concentración inicial molar (mol L^{-1}) y $[\text{EIPTC}]_{\text{rem}}$ es la concentración molar remanente después de realizada la prueba de adsorción (mol L^{-1}).

3.6. Cinéticas de adsorción de colector EIPTC.

Las cinéticas se realizaron a una concentración de activador de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 ; siendo establecidas estas concentraciones debido a que en la industria se utilizan estas condiciones para activación de esfalerita según esquemas de flotación que se obtuvieron de plantas ubicadas en Charcas, San Luis Potosí y Mazapil, Zacatecas. Representando los rangos límites de concentración de CuSO_4 usadas típicamente en el circuito de flotación, mientras que la concentración de colector EIPTC usada en este estudio representa la misma concentración que la de xantato usada de igual manera en estos complejos industriales.

Las pruebas fueron realizadas a temperatura de 25°C en la solución de la siguiente manera:

1. La primera serie experimental consistió en activar durante 10 min con solución $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 las muestras de ZnS bajo y medio Fe para que posteriormente fuese acondicionando el mineral con solución $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ EIPTC a pH constante de 7.8 y 9.
2. La segunda serie experimental consistió en activar durante 10 min con solución $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 las muestras de ZnS bajo y medio Fe para que posteriormente fuese acondicionado el mineral con solución $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ EIPTC a pH constante de 7.8 y 9.

Las alícuotas fueron tomadas en lapsos de 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 30 y 45 minutos iniciando la toma de tiempo al momento de añadir el colector EIPTC. Estas cinéticas fueron comparadas

con modelos no lineales que se simularon en el software Origin 8, siendo los modelos evaluados los mostrados en la Tabla 2.

3.7. Densidad de adsorción de colector EIPTC en función del pH.

Las muestras de ZnS de bajo y medio Fe fueron activadas durante 10 min con 1×10^{-4} M y 5×10^{-4} M CuSO₄, acondicionadas con colector 1×10^{-4} M EIPTC durante 5 minutos ya que en esta etapa el tiempo de acondicionamiento con colector fue similar al utilizado en la industria de la flotación de esfalerita cuando se utilizan colectores xantato variando el pH a 7.8, 9, 10 y 11 mantenidos constantes. Se determinó la densidad de adsorción (Γ) en las muestras y se graficó en función de pH.

3.8. Isotermas de adsorción de colector EIPTC.

Se construyeron dos isotermas correspondientes para la muestra mineral de ZnS bajo Fe y medio Fe con las condiciones experimentales siguientes:

Temperatura 25°C, pH constante de 7.8, activación de 10 min con solución 1×10^{-4} M CuSO₄ y acondicionamiento con colector EIPTC donde se variaron las concentraciones iniciales usadas (1×10^{-4} , 9×10^{-5} , 7×10^{-5} , 5×10^{-5} , 3×10^{-5} M EIPTC). El tiempo de equilibrio de adsorción de colector se determinó con base en las cinéticas que fueron realizadas previamente, siendo de 15 min el tiempo al cual se observó que la adsorción de colector no variaba significativamente. Los datos obtenidos fueron evaluados con modelos no lineales de isotermas de adsorción mostrados en la Tabla 3 utilizando el software Origin 8.

3.9. Determinación de parámetros termodinámicos para la adsorción de colector EIPTC.

Con la intención de evaluar el efecto del hierro en solución durante la adsorción de colector EIPTC, se realizó el análisis termodinámico correspondiente para la adsorción colector sobre las muestras de ZnS bajo Fe y medio Fe activadas previamente.

Primero se llevó a cabo una serie de cinéticas de adsorción variando la temperatura de cada una de las pruebas, siendo de 25, 30, 35, 40 y 45 °C. La activación fue de 10 min con solución 1×10^{-4} M CuSO₄ y una concentración inicial de colector de 1×10^{-4} M EIPTC, a un pH constante de 7.8.

Estas cinéticas variaron en sus tiempos experimentales, por lo que estas se detuvieron hasta que se observó un equilibrio en la adsorción, entendiendo por equilibrio el momento al cual la adsorción se vuelve constante o no varía significativamente. Una vez logrado el equilibrio se calculó la constante de distribución K_d como se describe más adelante.

El análisis se realizó de acuerdo con las leyes termodinámicas usando las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad [23]$$

La relación entre ΔG° , ΔH° y ΔS° mediante:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [24]$$

Y mediante la ecuación de Van't Hoff que se obtuvo al sustituir ec. 23 en 24:

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad [25]$$

La constante de equilibrio es obtenida del coeficiente de distribución K_d según la ec. 26 (Rahmani-Sani et al., 2016).

$$K_d = K_c = \frac{C_{eq\ ads}}{C_{eq\ sol}} \quad [26]$$

Donde ΔG° , ΔH° son la energía libre de Gibbs estándar y la entalpia de la adsorción estándar (kJ mol^{-1}), ΔS° es la entropía estándar del sistema ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T es la temperatura (K), $C_{eq\ ads}$ y $C_{eq\ sol}$ es la concentración en equilibrio adsorbida en el sólido y la concentración molar de la solución en equilibrio respectivamente (mol L^{-1}), K_d y K_c es el coeficiente de distribución y la constante de equilibrio respectivamente siendo adimensionales.

3.10. Estudios de microflotación.

El objetivo de estos estudios fue el de evaluar la flotabilidad que produce el colector EIPTC sobre el mineral de esfalerita variando pH, concentraciones de activador y colector con tiempos de acondicionamiento similares a los utilizados en la práctica de la flotación industrial, además se analizó el efecto de estas condiciones en la recuperación del mineral de pirita que es uno de los principales minerales indeseables en los concentrados de zinc.

Esta técnica fue utilizada debido a que se utilizaron muestras puras, esto elimina la necesidad de ensayos químicos a cabeza, colas y concentrado. Además de lograr resultados reproducibles con cantidades mínimas de muestra (Fuerstenau et al., 1957).

Las pruebas de microflotación se llevaron a cabo en la celda denominada tubo Hallimond, la cual posee la configuración mostrada en la Figura 26. Este tubo posee un compartimento unido al brazo superior que permite separar el mineral flotado en concentrado y colas, además debido a su pequeño tamaño se omitió el uso de espumante porque este interfiere en su correcto funcionamiento (Crozier et al., 1991).

El procedimiento de acondicionamiento consistió en colocar 1g de mineral de la fracción de tamaño $-200 + 325$ mallas ($-75 + 45\mu\text{m}$) de esfalerita en un vaso de precipitado al cual se le agregó 100 ml de solución con una concentración conocida de CuSO_4 , posteriormente se añadió solución 1×10^{-2} M EIPTC en la cantidad requerida para obtener la concentración deseada en el vaso de precipitado para cada prueba. Todo llevado a cabo con agitación constante de 400 rpm y una fuerza iónica en las soluciones de 0.01M NaCl.

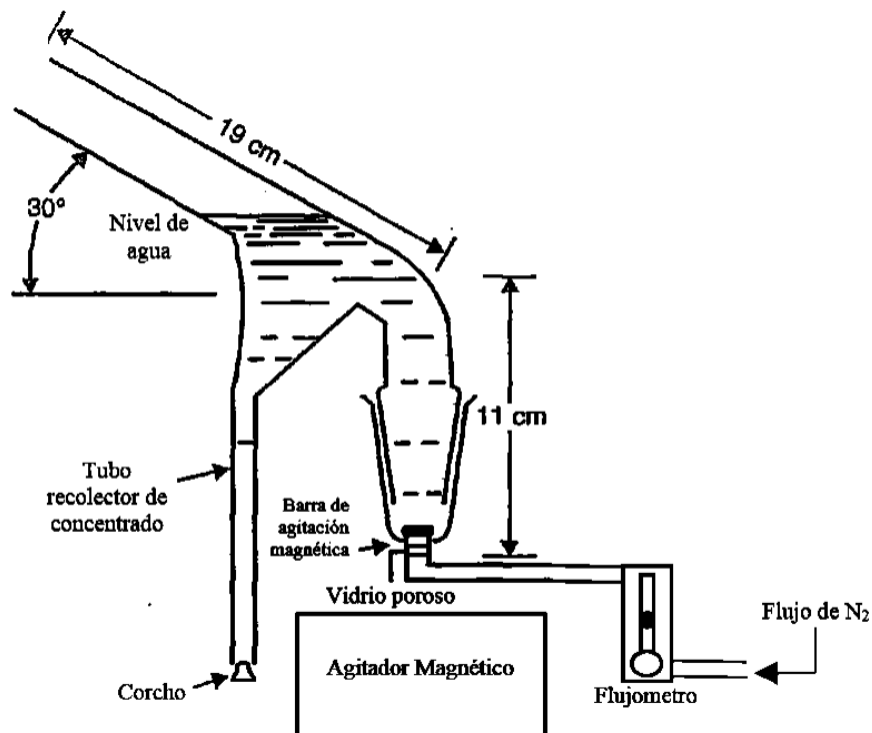


Figura 26. Esquema de tubo Hallimond (Modificado de Fuerstenau, 2003).

El acondicionamiento para la microflotación fue realizado bajo los siguientes esquemas:

1. Activación del mineral de ZnS bajo y medio Fe durante 10 min con solución 1×10^{-4} M CuSO_4 , posteriormente acondicionando con solución 1×10^{-4} M EIPTC durante 5 min, variando el pH para cada prueba siendo este de 7.8, 9, 10 y 11.
2. Activación del mineral de ZnS bajo y medio Fe durante 10 min con solución 5×10^{-4} M CuSO_4 ; posteriormente acondicionando con solución 1×10^{-4} M EIPTC durante 5 min, variando el pH para cada prueba siendo este de 7.8, 9, 10 y 11.
3. Activación del mineral de pirita (FeS_2) con soluciones 1×10^{-4} M y 5×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min; posteriormente acondicionando con solución 1×10^{-4} M EIPTC durante 5 min, variando el pH para cada prueba siendo este de 7.8, 9, 10 y 11.
4. En otra serie de pruebas experimentales se evaluó el efecto de la concentración de colector EIPTC a ambas muestras de ZnS activadas con 5×10^{-4} M CuSO_4 , los tiempos de activación y acondicionamiento con el colector EIPTC fueron de 10 y 5 min respectivamente.

Después del acondicionamiento, la pulpa fue introducida al tubo Hallimond, se encendió la agitación magnética para mantener las partículas de esfalerita en suspensión y evitar puntos muertos donde pudiesen estancarse los sólidos dentro del tubo, después se inyectó gas nitrógeno con un flujo de 20 ml min^{-1} y se flotó durante un minuto, se separaron los productos (concentrado y colas), se secaron y se pesaron para determinar recuperaciones en % en peso.

3.11. Estudios de potencial ζ .

Las pruebas de potencial ζ se realizaron con la intención de brindar soporte a los resultados arrojados por el estudio FT-IR de la siguiente manera:

Se utilizó 1 g de mineral ZnS medio Fe, bajo Fe y sintético a un tamaño de -400 mallas, este se colocó en un vaso de precipitado, donde fue acondicionada de tal forma que se midió el potencial ζ del mineral en cada etapa de adición de reactivo, siendo estas donde primero interactuó con la solución de electrolito soporte, después la etapa de activación y por último la etapa de acondicionamiento con el colector EIPTC.

Se utilizó agitación magnética constante para mantener las partículas en suspensión, posteriormente se detuvo la agitación y se decantó la solución, lo que permitió que las partículas grandes fueran separadas, de esta forma se tomó una alícuota de la parte superficial que contenía las partículas de mineral más finas y se realizó la medición de potencial ζ en celdas que fueron introducidas en el equipo Zetasizer Nano ZS90.

Este procedimiento fue llevado a cabo 1 sola vez por prueba, al final se modificó el pH de la solución extraída donde se varió el pH a valores de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 dando un espacio entre modificación de pH de por lo menos 5 min para su estabilización.

Las pruebas consistieron en las siguientes series:

1. Se acondicionó el mineral de las muestras de esfalerita (ZnS medio Fe, bajo Fe y sintético) en 100 ml de electrolito soporte (0.01 M NaCl) durante 10 min a pH 7.8.
2. En la etapa de activación, se acondicionó el mineral de las muestras de esfalerita (ZnS medio Fe, bajo Fe y sintético) en 100 ml de solución 1×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min a pH 7.8.
3. En otra serie donde se midió el potencial (ζ) en la etapa de activación aumentando la concentración de CuSO_4 , se acondicionó el mineral de las muestras de esfalerita (ZnS

- medio Fe, bajo Fe y sintético) en 100 ml de solución 5×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min a pH 7.8.
4. En la etapa acondicionamiento con colector, primero se acondicionó el mineral de las muestras de esfalerita (ZnS medio Fe, bajo Fe y sintético) en 100 ml de solución 1×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min para permitir la activación, después se agregó 1 ml de solución 1×10^{-2} M EIPTC durante 5 min a pH 7.8.
 5. Una serie adicional donde se midió el potencial ζ en la etapa de acondicionamiento con colector, aumentando la concentración de CuSO_4 en la activación fue llevada a cabo, donde, se acondicionó el mineral de las muestras de esfalerita (ZnS medio Fe, bajo Fe y sintético) en 100 ml de solución 5×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min para permitir la activación, después se agregó 1 ml de solución 1×10^{-2} M EIPTC durante 5 min a pH 7.8.

3.12. Estudios FT-IR.

Se analizó mediante la técnica de FT-IR el efecto del hierro en la formación de especies sobre las muestras de ZnS bajo, medio Fe y una muestra adicional sintética a un tamaño de -400 mallas, activadas con CuSO_4 y acondicionadas con colector EIPTC.

Utilizando 2 g de muestra de ZnS bajo Fe, medio Fe y una adicional sintética en sus respectivas pruebas, fueron activadas con 5×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min y agitación constante de 400 rpm para mantener partículas en suspensión utilizando un volumen de 200 ml, posteriormente se agregó el volumen requerido de solución 1×10^{-2} M EIPTC para lograr una concentración de 1×10^{-3} M EIPTC durante 5 min, representando esta, una concentración 10 veces mayor de EIPTC a la usada en las microflotaciones con el objetivo de conseguir una mayor resolución en los picos correspondientes a cada grupo funcional, a un pH de 7.8 y 11 representando los límites de pH usados durante las pruebas de microflotación.

Como control se analizaron los espectros de las muestras minerales sin ningún reactivo.

Después de ser activadas las muestras con CuSO_4 y acondicionadas con colector EIPTC, se filtró en vacío y se realizó un lavado con electrolito soporte al que se le ajustó el pH previamente con la finalidad de eliminar partículas coloidales que alteraran la medición.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro FT-IR, modelo Nicolet iS10, marca Thermo Scientific (Figura 27), el cual posee un accesorio ATR (Attenuated Total Reflectance) y una

resolución espectral de 0.4 cm^{-1} . Este accesorio permitió introducir una muestra en forma de pulpa con mínima humedad, esto con la intención de no alterar la química de la superficie. El manejo de los espectros consistió en suavizado de líneas para eliminar el ruido de fondo y modificación de la línea base utilizando el software Origin 8.



Figura 27. Espectrofotómetro FT-IR Nicolet iS10.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Reconstrucción mineralógica de muestras de esfalerita.

Mediante el análisis DRX se determinó, en cada caso, sólo una especie mineral como lo indican los espectros de difracción mostrados en el Apéndice A. En las muestras de esfalerita una fue designada con la tarjeta PDF 01-073-6559, la segunda con la tarjeta PDF 01-089-4937, ambas describieron el espectro de difracción de esfaleritas férricas, la diferencia fue mínima entre los espectros y fue atribuido a que el hierro en solución modificó la distancia interplanar en la estructura cristalina, lo que desplaza la posición de los picos. Mientras que el espectro de difracción correspondiente al de la pirita fue el de la tarjeta PDF 00-026-0801. El análisis químico por espectroscopia de absorción atómica (EAA) y volumetría determinó la composición porcentual elemental para ambas muestras de esfaleritas utilizadas, pudiéndose clasificar como ZnS bajo Fe y ZnS medio Fe, como se indica en la Tabla 4. De acuerdo con la Tabla 4, la muestra de esfalerita de bajo contenido de Fe contuvo alrededor de 1.2% mientras que la de medio Fe fue 4 veces mayor (4.8%).

Tabla 4. Análisis químico a muestras de esfalerita clasificadas como de bajo Fe y medio Fe.

Elemento	ZnS bajo Fe	ZnS medio Fe
% Zn	65.4	61.72
% Fe	1.186	4.842
% Cu	0.0237	0.2152
% Pb	0.2197	0.1084

La composición de las partículas de esfalerita fue determinada por medio del análisis de EDS-MEB y es mostrada en la Tabla 5. Como lo muestran las micrografías en el Apéndice A, el hierro en las esfaleritas estuvo presente en solución y no como inclusiones de alguna otra especie mineral.

La reconstrucción mineralógica correspondiente para cada muestra de ZnS es mostrada en Apéndice A. La muestra de ZnS bajo Fe contuvo 98.05% de (Zn, Fe)S con mínimas cantidades de PbS (0.25%) y ganga (1.7%); mientras que la de ZnS medio Fe contuvo 98.06% de (Zn, Fe)S con mínimas cantidades de PbS (0.12%), CuFeS₂ (0.62%) y ganga (1.2%).

Tabla 5. Composición en porcentaje en peso de las partículas de esfalerita.

Esfalerita con bajo contenido en hierro			Esfalerita con medio contenido en hierro		
%Zn	%Fe	%S	%Zn	%Fe	%S
66.7	1.21	32.09	62.94	4.75	32.31

4.2. Determinación de áreas específicas.

Las isothermas de adsorción y desorción de gas N₂ para las muestras de esfalerita y los parámetros obtenidos para la ecuación modificada BET son mostradas en el Apéndice B. Estas isothermas de adsorción presentaron ambas un comportamiento similar y la forma de estas se designó como tipo II, según la clasificación establecida por la IUPAC para isothermas de adsorción de vapor (Figura 28). A presión relativa baja fue posible distinguir la fisiorción de gas nitrógeno correspondiente al volumen adsorbido en la monocapa. A baja presión la formación de la monocapa fue el proceso que prevaleció, mientras que a altas presiones se tomó lugar la formación de multicapas; el espesor de las multicapas aumentó hasta que se llegó a la presión de condensación (Leofanti et al., 1998).

El tamaño de poros fue calculado mediante el método BJH, el cual consiste en una media ponderada de la derivada del volumen del poro respecto al radio. Para la muestra de esfalerita con bajo Fe y medio Fe, el diámetro de poro fue de 5.556 nm y 3.404 nm respectivamente. Situando entonces a los poros en la clasificación de mesoporos ya que se encontraron dentro del rango de 2 nm < diámetro < 50 nm (Leofanti et al., 1998).

La histéresis que mostraron ambas isothermas fue casi nula, lo que indicó que los poros eran de una forma uniforme, siendo de cilindro y de embudo los predominantes para este tipo de comportamientos. El área específica de las muestras es mostrada en la Tabla 6.

Tabla 6. Valor de área específica para muestras de esfalerita.

	ZnS bajo Fe	ZnS medio Fe
A _e	1.029 m ² g ⁻¹	1.018 m ² g ⁻¹

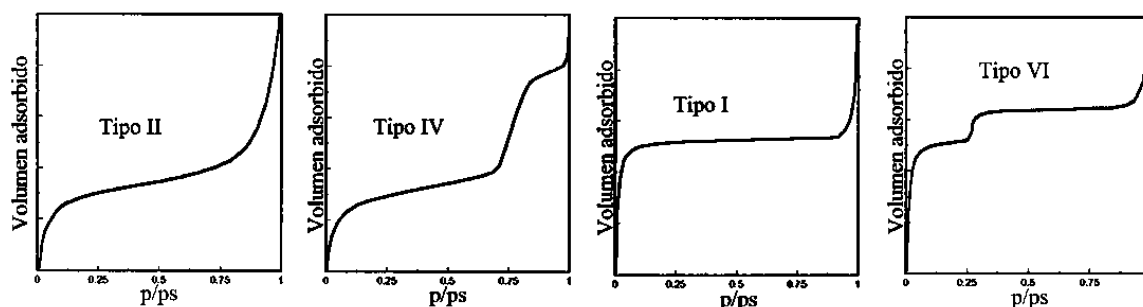


Figura 28. Tipos más comunes de isoterma de adsorción encontradas por fisisorción de Nitrógeno clasificadas de acuerdo con la IUPAC (Tomado de Leofanti et al., 1998).

En estudios preliminares se consideró el uso de esfalerita sintética durante las pruebas de adsorción, sin embargo el área específica de esta fue de $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, por lo que al tener este valor se esperaba una adsorción neta del colector del orden de 8 veces más a la obtenida en las muestras de ZnS bajo y medio Fe. Sin embargo esta proporcionalidad no se cumplió, la adsorción fue sólo del orden de 1.5 veces mayor en el mejor de los casos, por lo que al analizar los datos obtenidos, las densidades de adsorción no fueron comparables.

4.3. Estudios de adsorción de colector EIPTC.

4.3.1. Cinéticas de Adsorción.

En la primera serie de experimentos se realizó una prueba para comparar las muestras de esfalerita a pH 7.8, activadas con $1 \times 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ y acondicionadas con $1 \times 10^{-4} \text{ M EIPTC}$, cuyos resultados se muestran en la Figura 29 (los datos tabulados de todas las pruebas cinéticas se presentan en el Apéndice E). Se observó que ambas muestras lograron el equilibrio en la adsorción en un tiempo de 15 minutos, considerado así ya que a tiempos mayores la densidad de adsorción cambia de forma mínima y para fines prácticos no fueron convenientes mayores tiempos.

A este tiempo de equilibrio se observó una diferencia en la adsorción, para la muestra de esfalerita de bajo Fe la densidad de adsorción fue de $1.58 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ y para la de medio Fe el valor determinado fue de $1.07 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$, lo que significó que la esfalerita de medio Fe adsorbió 32.3% menos colector EIPTC que la muestra de esfalerita de bajo Fe.

Se realizó otra prueba donde se varió el pH a 9, con una activación de $1 \times 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ y $1 \times 10^{-4} \text{ M EIPTC}$, obteniendo los datos mostrados en la Figura 30. El tiempo de equilibrio de adsorción fue similar al que se obtuvo a pH 7.8, siendo de 15 min. Se observó que la muestra

de esfalerita con bajo Fe logró una densidad de adsorción de $1.56 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ mientras que la de medio Fe fue de $1.55 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ siendo esta una diferencia del 0.64%.

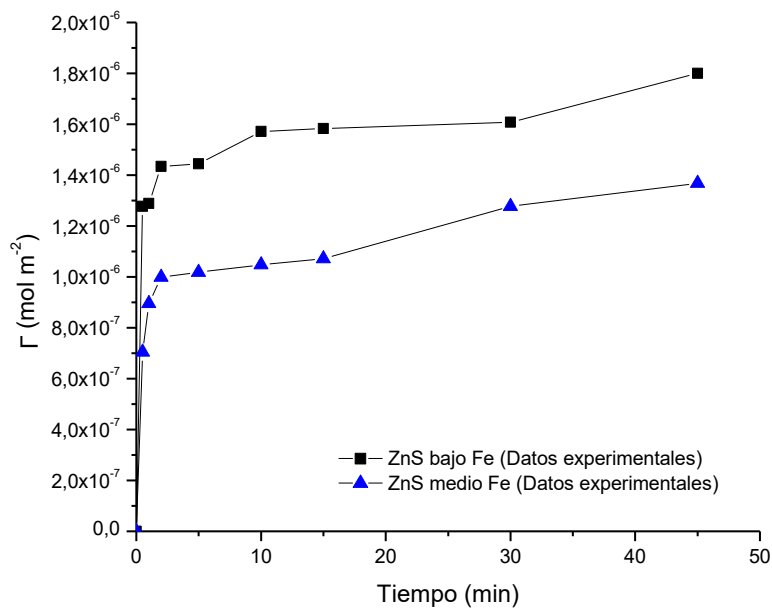


Figura 29. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

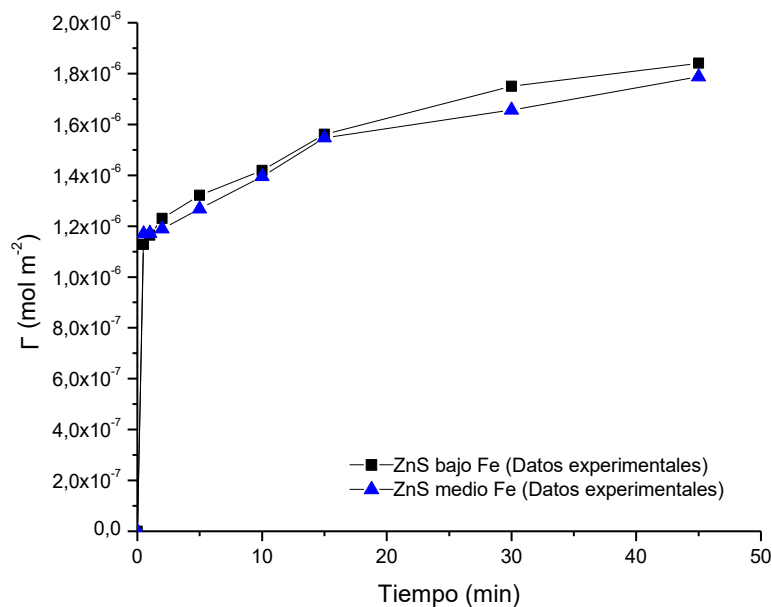


Figura 30. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

En la segunda serie de experimentos, se realizó una prueba para observar el efecto del aumento de la concentración de CuSO_4 en las muestras de esfalerita acondicionadas a pH 7.8. La activación se realizó con solución 5×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min y después acondicionadas con solución 1×10^{-4} M EIPTC cuyos resultados son mostrados en la Figura 31.

Los datos mostraron que la adsorción de colector alcanzó el equilibrio a los 15 min para ambas muestras; la densidad de adsorción a este tiempo para la esfalerita de bajo y medio Fe fueron de 2.60×10^{-6} mol m^{-2} y 2.41×10^{-6} mol m^{-2} respectivamente, significando esta una diferencia de adsorción de colector EIPTC del 7.30%.

Otra prueba se realizó (Figura 32) para un pH 9.0 y en condiciones de activación y acondicionamiento con colector similares a la prueba anterior. En este caso las densidades de adsorción a un tiempo de equilibrio de 15 min entre las muestras de esfalerita de bajo Fe y medio Fe fueron de 2.16×10^{-6} mol m^{-2} y de 2.18×10^{-6} mol m^{-2} respectivamente, lo que significó una diferencia de 0.9%. En contraste con el resultado anterior, la muestra de medio Fe adsorbió más cantidad de colector; sin embargo, la diferencia en la densidad de adsorción fue pequeña, por lo que tal diferencia fue atribuida a errores en la manipulación y medición en las pruebas.

Comparando los resultados a las dos diferentes concentraciones de CuSO_4 , fue claro que para pH 7.8, la activación con solución 1×10^{-4} M CuSO_4 en presencia de solución 1×10^{-4} M EIPTC (Figura 28), la diferencia de adsorción de EIPTC para las muestras de ZnS medio y bajo Fe es mayor; y por lo tanto a concentraciones de CuSO_4 bajas usadas en la industria, el hierro en solución sólida disminuyó la velocidad de adsorción del colector EIPTC. Asimismo, el aumentar la concentración de cobre 5 veces, hace que el hierro no tenga prácticamente un efecto en la adsorción de EIPTC.

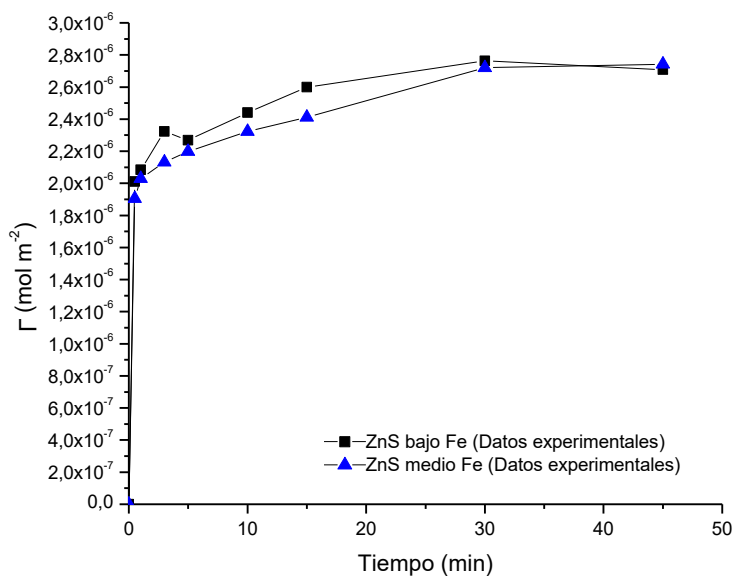


Figura 31. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

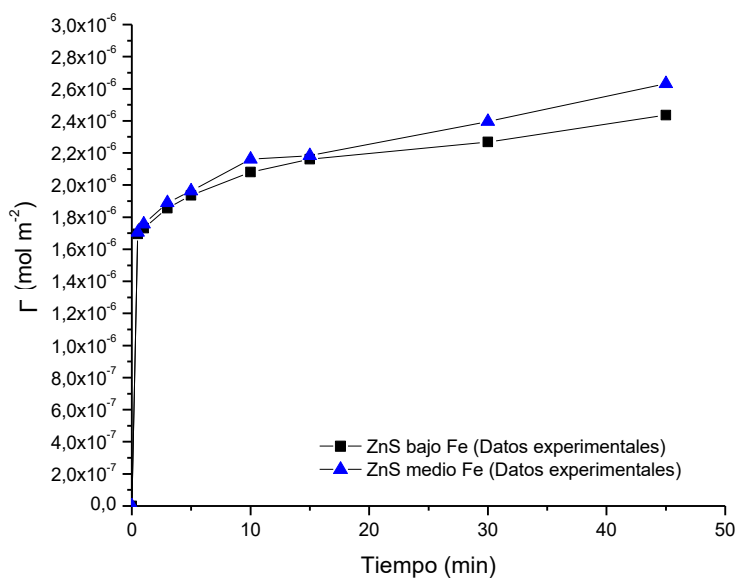


Figura 32. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Laskowski et al., (1997) concuerdan que, para valores de pH cercano al neutro, la especie $(\text{CuOH})^+$ está presente, la cual no forma una especie activa para la flotación como lo es el CuS y, por consiguiente, indican que es necesario más tiempo de activación para lograr la reducción de Cu(II) a Cu(I) y así obtener el producto considerado activo (Cu_2S) para adsorber al colector.

Prestidge et al. (1997) mostró que ha concentraciones de 1.2×10^{-4} M de Cu(II) la especie $(\text{CuOH})^+$ se presenta en mayor cantidad en la zona neutra de pH, y disminuye su concentración a medida que aumenta o decrece el pH como se observa en el diagrama de especiación de la Figura 33. A pH 7.8 se tiene alrededor de 1×10^{-7} M $(\text{CuOH})^+$, al aumentar el pH a 9 se logra alrededor de 4×10^{-9} M $(\text{CuOH})^+$, una disminución de 25 veces su concentración.

Gaudin et al. (1959) y Jain et al. (1985) indican que la reacción de activación (ec. 9) dura de 5 a 15 min correspondiente a la primera etapa de activación, y es entonces entendible que a 10 minutos y a pH 7.8 no se tenga una cantidad suficiente de especies activas para adsorber el colector (Cu_2S), para que las densidades de adsorción de EIPTC sean lo más similares entre las muestras de esfalerita de bajo Fe (donde el hierro en solución disminuye la adsorción) y la de medio Fe, a diferencia del mismo proceso, pero a pH 9.

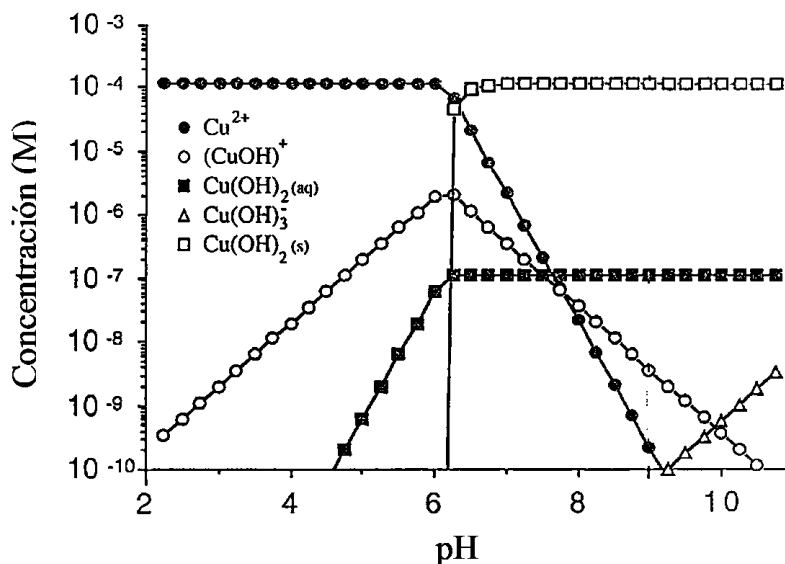


Figura 33. Diagrama de especiación para Cu(II) a concentración de 1.2×10^{-4} M. (Modificado de Prestidge et al., 1997)

Para el análisis cinético fueron aplicados modelos no lineales debido a que en esta forma las ecuaciones respetan completamente la teoría propuesta por los investigadores que las desarrollaron (Nagy et al., 2014). A partir de los modelos cinéticos se obtuvieron los resultados mostrados en las Tablas 7 y 8.

Para determinar cuál modelo describe mejor la cinética de adsorción se analizaron los valores de: sumatoria de residuales cuadrados (RSS), Chi o Ji cuadrado (χ^2) y el coeficiente de correlación (R^2).

Un valor de RSS y χ^2 pequeño indica un ajuste mejor al modelo correspondiente, particularmente χ^2 ha mostrado ser de relevancia para la determinación de modelos tanto cinéticos como de isotermas de adsorción ya que indica si los datos experimentales y los modelados son similares (Shahverdi et al., 2015), mientras que R^2 representa el porcentaje de variabilidad que tiene el parámetro dependiente, donde el valor de 1 representa una correspondencia de los datos simulados con los experimentales del 100%.

El ajuste de los resultados experimentales mostró que el modelo de segundo orden o de Elovich, describió de forma más precisa el comportamiento de la cinética de adsorción bajo las condiciones estudiadas, ya que los parámetros estadísticos de ajuste χ^2 y RSS son pequeños, y el valor de R^2 es el más cercano a la unidad, tanto para las muestras de esfalerita de bajo Fe y medio Fe. Gráficamente la simulación del modelo es mostrada en las Figuras 34, 35, 36 y 37.

El ajuste para un modelo de segundo orden (Elovich) indicó que la adsorción del EIPTC corresponde a una adsorción química sobre una superficie heterogénea (Wu et al., 2009; Blanco et al., 2014). Esto está en concordancia con lo reportado para la esfalerita, cuya activación de la superficie con Cu(II) puede ser influida por la oxidación superficial, impurezas naturales en la superficie del mineral, o hierro en solución sólida como lo indican los estudios realizados por Solecki et al. (1979), y de que el EIPTC se adsorbe por reacción química (Woods et al., 1999).

La constante “a” del modelo de Elovich a pH 7.8 y 1×10^{-4} M CuSO₄, obtenido en el ajuste para la muestra de ZnS bajo Fe fue de $0.02356 \text{ mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$, mientras que la muestra de ZnS medio Fe mostró un valor de $0.000093 \text{ mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$, es decir, que la velocidad de adsorción inicial de colector fue mayor cuando el hierro en solución fue menor.

La constante “b” a pH 7.8 y 1×10^{-4} M CuSO_4 para la muestra de ZnS bajo Fe fue de 9.38×10^6 mol m^{-2} y para la de ZnS medio Fe fue de 8.01×10^6 mol m^{-2} , esto indicó que el colector EIPTC logró cubrir una mayor área superficial en la muestra que poseía menos Fe en solución.

Un análisis similar a los demás valores de “a” y “b” a pH 9 donde fue mantenida la concentración en la activación en 1×10^{-4} M CuSO_4 , y a pH 7.8 y 9 donde fue aumentada a 5×10^{-4} M CuSO_4 , en general mostró la misma tendencia, fue mayor la velocidad inicial de adsorción y la cobertura superficial fue mayor en la muestra de ZnS bajo Fe, sin embargo, la diferencia en sus valores fue menor y como lo mostró la cinética, no fueron suficientes estos valores para alterar significativamente la adsorción en el equilibrio a los 15 min.

Tabla 7. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe.

		ZnS bajo Fe			
		1×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC		5×10^{-4} M CuSO ₄ , 1×10^{-4} M EIPTC	
Modelo	Parámetro	pH 7.8	pH 9.0	pH 7.8	pH 9.0
	q_{eq} experimental	1.58×10^{-6}	1.56×10^{-6}	2.60×10^{-6}	2.16×10^{-6}
	q_{eq} (mol m ⁻²)	1.55×10^{-6}	1.51×10^{-6}	2.49×10^{-6}	2.10×10^{-6}
	K_1 (min ⁻¹)	2.904	2.193	2.817	2.771
Pseudo 1° Orden	RSS	1.31×10^{-13}	3.36×10^{-13}	2.96×10^{-13}	3.03×10^{-13}
	χ^2	1.87×10^{-14}	4.81×10^{-14}	4.23×10^{-14}	4.33×10^{-14}
	R ²	0.9322	0.8334	0.9402	0.9156
	q_{eq} (mol m ⁻²)	1.61×10^{-6}	1.59×10^{-6}	2.58×10^{-6}	2.18×10^{-6}
	K_2 (mol m ⁻² min ⁻¹)	3.48×10^6	1.96×10^6	2.07×10^6	2.27×10^6
Pseudo 2° Orden	RSS	7.28×10^{-14}	2.14×10^{-13}	1.54×10^{-13}	1.72×10^{-13}
	χ^2	1.04×10^{-14}	3.05×10^{-14}	2.21×10^{-14}	2.46×10^{-14}
	R ²	0.9624	0.8942	0.9688	0.9519
	a (mol m ⁻² min ⁻¹)	0.02356	0.00019	0.03569	0.0073
	b (mol m ⁻²)	9.38×10^6	6.21×10^6	5.84×10^6	6.18×10^6
2° Orden (Elovich)	RSS	1.54×10^{-14}	4.43×10^{-14}	2.62×10^{-14}	2.06×10^{-14}
	χ^2	2.20×10^{-15}	6.34×10^{-15}	3.74×10^{-15}	2.94×10^{-15}
	R ²	0.9920	0.9780	0.9947	0.9942

Tabla 8. Parámetros cinéticos y estadísticos de ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe.

		ZnS medio Fe			
		1 × 10 ⁻⁴ M CuSO ₄ , 1 × 10 ⁻⁴ M EIPTC		5 × 10 ⁻⁴ M CuSO ₄ , 1 × 10 ⁻⁴ M EIPTC	
Modelo	Parámetro	pH 7.8	pH 9.0	pH 7.8	pH 9.0
	q _{eq} experimental	1.07 × 10 ⁻⁶	1.55 × 10 ⁻⁶	2.41 × 10 ⁻⁶	2.18 × 10 ⁻⁶
	q _{eq} (mol m ⁻²)	1.13 × 10 ⁻⁶	1.45 × 10 ⁻⁶	2.40 × 10 ⁻⁶	2.18 × 10 ⁻⁶
Pseudo 1° Orden	K ₁ (min ⁻¹)	1.762	2.654	2.746	2.509
	RSS	1.20 × 10 ⁻¹³	3.10 × 10 ⁻¹³	3.96 × 10 ⁻¹³	4.63 × 10 ⁻¹³
	χ ²	1.72 × 10 ⁻¹⁴	4.44 × 10 ⁻¹⁴	5.66 × 10 ⁻¹⁴	6.62 × 10 ⁻¹⁴
	R ²	0.8921	0.8341	0.9158	0.8844
	q _{eq} (mol m ⁻²)	1.19 × 10 ⁻⁶	1.53 × 10 ⁻⁶	2.49 × 10 ⁻⁶	2.28 × 10 ⁻⁶
Pseudo 2° Orden	K ₂ (mol m ⁻² min ⁻¹)	2.16 × 10 ⁶	2.62 × 10 ⁶	1.98 × 10 ⁶	1.80 × 10 ⁶
	RSS	7.64 × 10 ⁻¹⁴	2.11 × 10 ⁻¹³	2.42 × 10 ⁻¹³	2.86 × 10 ⁻¹³
	χ ²	1.09 × 10 ⁻¹⁴	3.02 × 10 ⁻¹⁴	3.47 × 10 ⁻¹⁴	4.09 × 10 ⁻¹⁴
	R ²	0.9315	0.8870	0.9484	0.9286
	a (mol m ⁻² min ⁻¹)	0.000093	0.0005	0.00766	0.00156
2° Orden (Elovich)	b (mol m ⁻²)	8.01 × 10 ⁶	7.13 × 10 ⁶	5.37 × 10 ⁶	5.16 × 10 ⁶
	RSS	2.54 × 10 ⁻¹⁴	5.68 × 10 ⁻¹⁴	4.13 × 10 ⁻¹⁴	5.31 × 10 ⁻¹⁴
	χ ²	3.63 × 10 ⁻¹⁵	8.11 × 10 ⁻¹⁵	5.90 × 10 ⁻¹⁵	6.88 × 10 ⁻¹⁵
	R ²	0.9772	0.9696	0.9912	0.9867

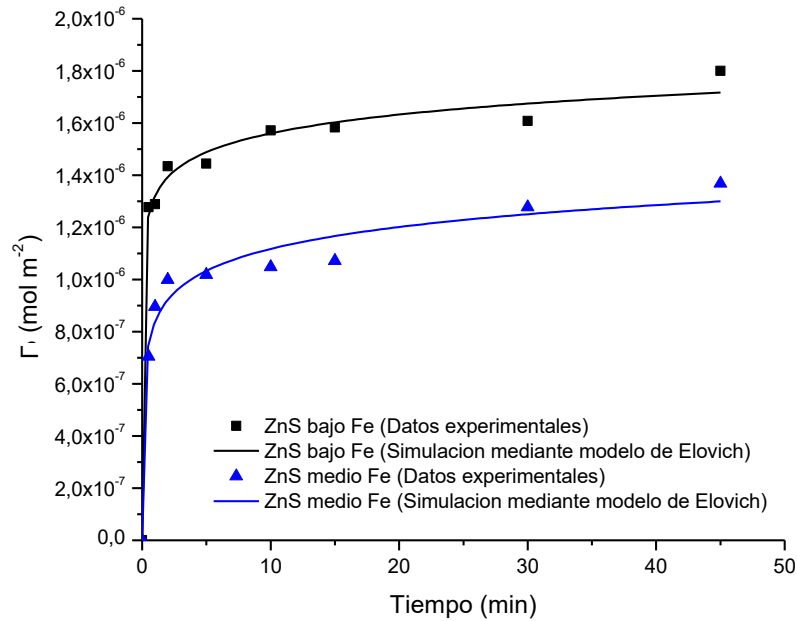


Figura 34. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

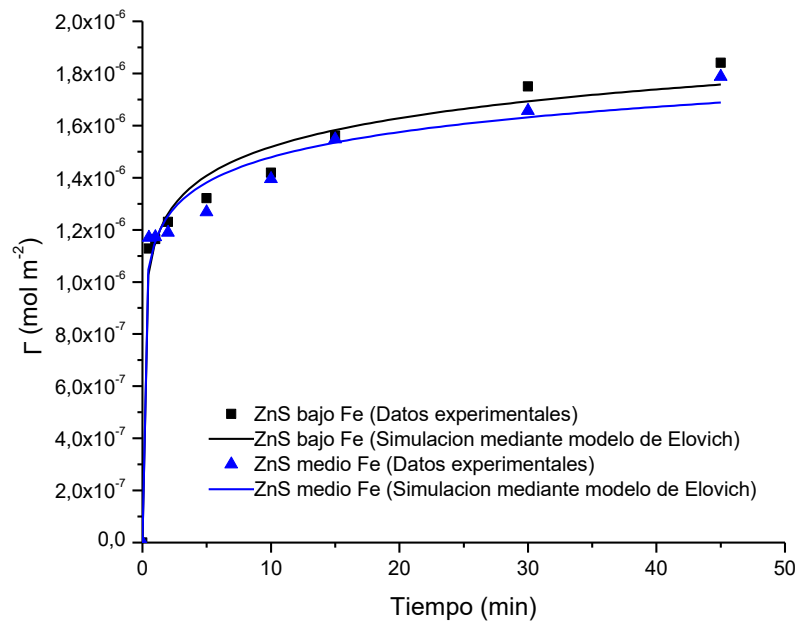


Figura 35. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

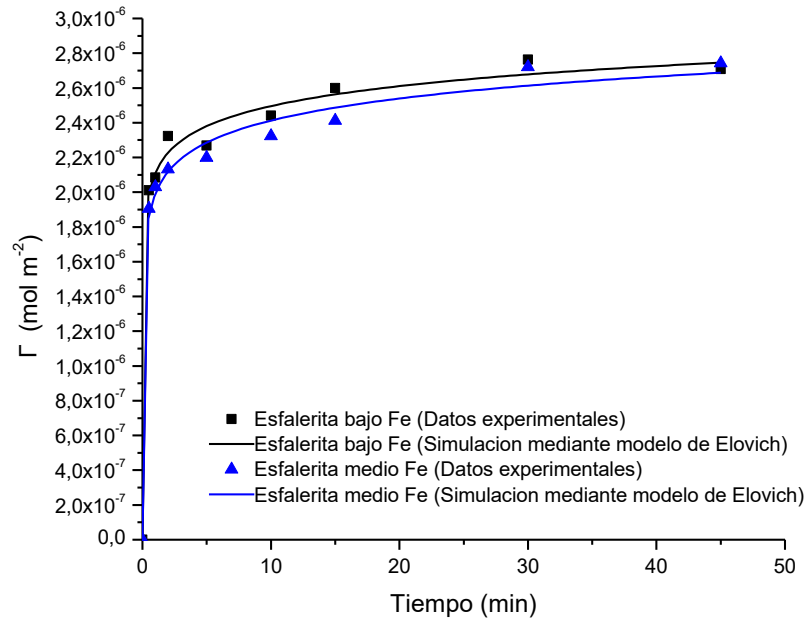


Figura 36. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

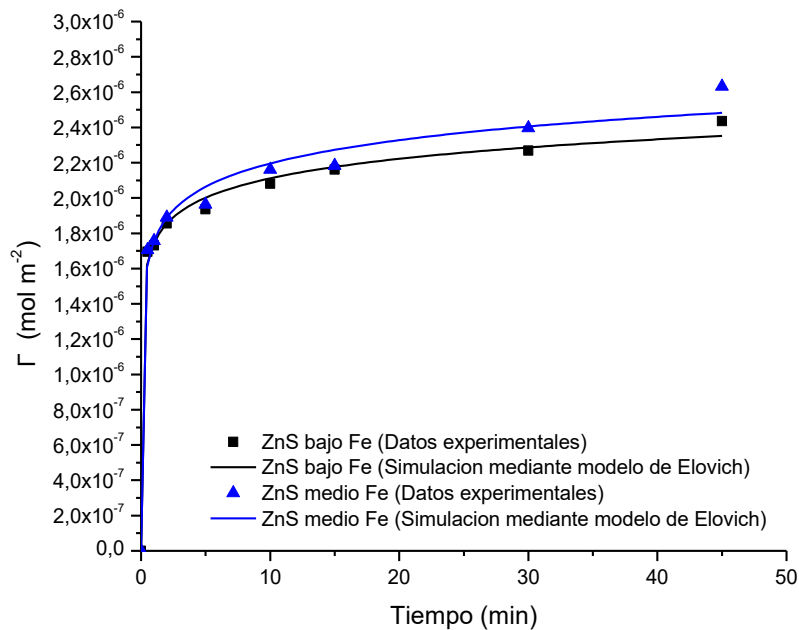


Figura 37. Densidad de adsorción de EIPTC en función del tiempo, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

4.3.2. Densidad de adsorción en función de pH

Utilizando un tiempo de adsorción de colector EIPTC de 5 min, similar al aplicado en la práctica de flotación industrial, se comparó la densidad de adsorción en función del pH.

En las pruebas que fueron activadas las esfaleritas a concentración de 1×10^{-4} M CuSO_4 (Figura 38), la densidad de adsorción de EIPTC de ambos minerales de ZnS mostró un comportamiento sinusoidal al variar el pH, con los mismos perfiles, siendo para pH 7.8 donde se observó la mayor diferencia en la adsorción; este pH es cercano al que Laskowski et al. (1997) mencionan (pH 6.5). Este pH disminuye la velocidad de formación de especies activas para adsorber el colector, ocasionado por la mayor presencia de $(\text{CuOH})^+$ a pH de 7.8, lo que concuerda con las cinéticas de adsorción, mientras que a $\text{pH} \geq 9$ es evidente que el hierro no tuvo un efecto marcado en la adsorción de colector EIPTC.

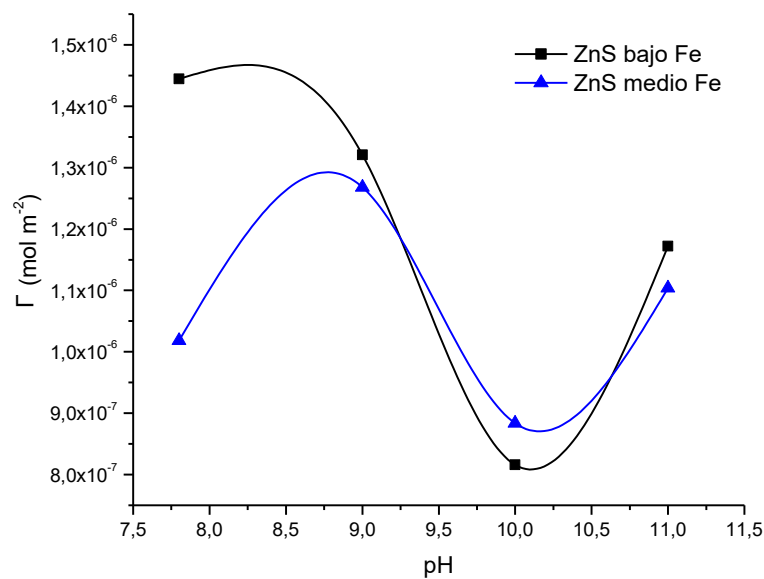


Figura 38. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.

Para concentraciones de activación de 5×10^{-4} M CuSO_4 (donde se observó que el efecto del hierro es despreciable), la adsorción de colector EIPTC disminuyó gradualmente para ambas muestras de esfalerita (Figura 39). Las adsorciones presentaron una adsorción máxima a un pH de 7.8, y a medida que se incrementó el pH, la adsorción disminuyó de forma casi lineal.

Este comportamiento fue probablemente debido a la disminución en la velocidad de activación superficial de la esfalerita a medida que aumenta el pH, como lo observaron en Davila et al. (2012) quienes determinan que la cinética de adsorción de cobre en esfalerita disminuye a pH más alcalino, atribuido a la baja actividad de las especies de Cu(II) que precipitan en la superficie, como lo muestra el diagrama de la Figura 33 donde la especie predominante es el $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.

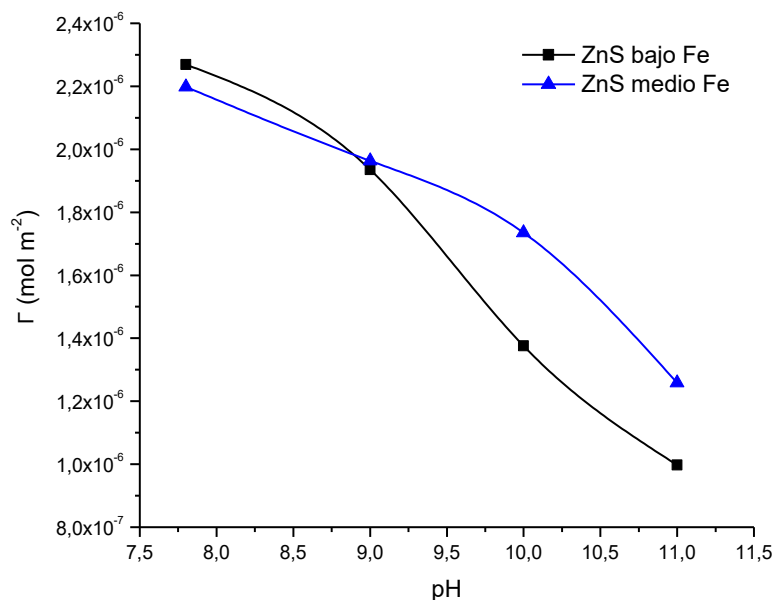


Figura 39. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4}$ M, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.

Al comparar el efecto de la variación de concentración de activador en las muestras de esfalerita de bajo Fe (Figura 40) y medio Fe (Figura 41), fue notable el cambio de perfiles en la densidad de adsorción de colector EIPTC. Debido a que la activación es una reacción que está controlada por la adsorción del Cu(II), el aumento de la concentración de CuSO_4 favoreció una activación más rápida ya que la disponibilidad del Cu(II) fue mayor. Esta situación permitió que la formación de sulfuro de cobre comenzara más rápido para una concentración de 5×10^{-4} M de CuSO_4 y que para un tiempo de 10 min existiera una mayor cantidad de calcocita (Cu_2S), que es la especie más estable para formarse según Chandra et al. (2009), la cual funciona como sitio activo para la adsorción de colector EIPTC.

Los datos tabulados para las Figuras que muestran la densidad de adsorción en función del pH son mostrados en el Apéndice F.

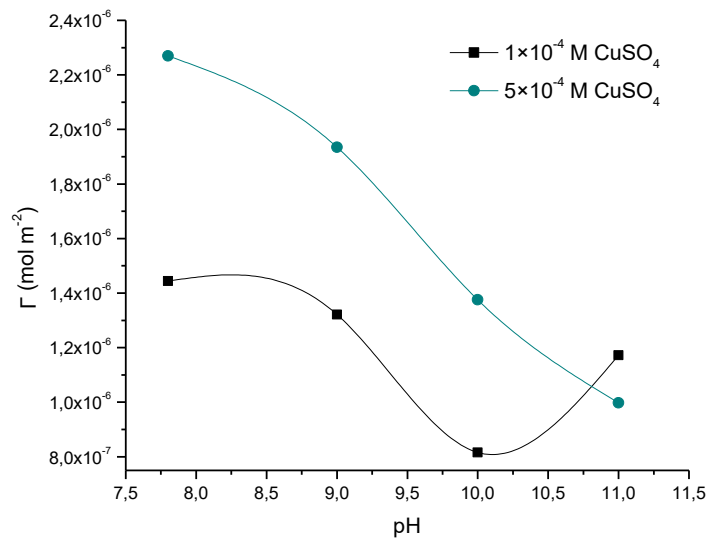


Figura 40. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH para ZnS bajo Fe, variando concentración de activador CuSO₄, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5 min de acondicionamiento con colector, [EIPTC]₀ = 1×10^{-4} M.

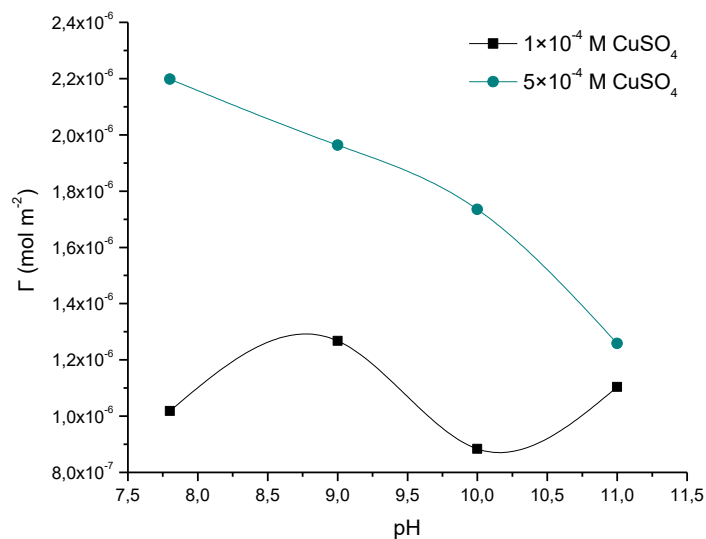


Figura 41. Densidad de adsorción de EIPTC en función del pH para ZnS medio Fe, variando concentración de activador CuSO₄, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5 min de acondicionamiento con colector, [EIPTC]₀ = 1×10^{-4} M.

4.3.3. Isotermas de adsorción de EIPTC.

Las isotermas representaron el equilibrio en la adsorción de EIPTC sobre las muestras de esfalerita activada con Cu(II); es decir, la relación entre la cantidad adsorbida de EIPTC y la cantidad presente de EIPTC en la solución remanente a un tiempo de equilibrio de 15 min, temperatura de 25 °C y pH constante de 7.8. Los datos obtenidos para la construcción de las isotermas son mostrados en el Apéndice G. La recopilación de los parámetros y datos de ajuste para los modelos de isotermas utilizados se presentan en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Parámetros de modelos de isoterma y de ajuste para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe. T = 25 °C, pH = 7.8, [CuSO₄] = 1 × 10⁻⁴ M, [EIPTC] = 1 × 10⁻⁴ M.

Modelo	Parámetros			RSS	χ^2	R ²
Langmuir	$q_{\text{sat}} = 1.96 \times 10^{-6}$	$K_L = 46531.1$		3.20×10^{-14}	1.06×10^{-14}	0.8387
Freundlinch	$n = 2.9089$	$K_F = 4.022 \times 10^{-5}$		1.52×10^{-14}	5.08×10^{-15}	0.92318
Sips	$n = 0.34395$	$K_a = 0.01214$	$q_{\text{sat}} = 0.00332$	1.52×10^{-14}	7.62×10^{-15}	0.88475
Temkin	$b = 4.18 \times 10^{-7}$	$A_T = 509512.94$		2.30×10^{-14}	7.66×10^{-15}	0.88410
Riedlich Peterson	$A_R = 3.19 \times 10^6$	$K_R = 152.64$	$b_r = 0.65633$	1.52×10^{-14}	7.62×10^{-15}	0.88473
Dubinin-Radushkevich	$q_{\text{sat}} = 4.02 \times 10^{-5}$	$K_{DR} = 1.39 \times 10^{-4}$		1.52×10^{-14}	5.08×10^{-15}	0.92317

Tabla 10. Parámetros de modelos de isoterma y de ajuste para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe. T = 25°C, pH = 7.8, [CuSO₄] = 1 × 10⁻⁴ M, [EIPTC] = 1 × 10⁻⁴ M.

Modelo	Parámetros			RSS	χ^2	R ²
Langmuir	$q_{\text{sat}} = 1.24 \times 10^{-6}$	$K_L = 72341.78$		3.57×10^{-15}	1.19×10^{-15}	0.92765
Freundlinch	$n = 4.1487$	$K_F = 1.03 \times 10^{-5}$		1.96×10^{-15}	6.55×10^{-16}	0.96018
Sips	$n = 0.25003$	$K_a = 0.45108$	$q_{\text{sat}} = 2.60 \times 10^{-5}$	1.96×10^{-15}	9.82×10^{-16}	0.94027
Temkin	$b = 2.23 \times 10^{-7}$	$A_T = 1.462 \times 10^6$		2.17×10^{-15}	7.23×10^{-16}	0.95602
Riedlich Peterson	$A_R = 2.25 \times 10^7$	$K_R = 232.58$	$b_r = 0.75903$	1.96×10^{-15}	9.82×10^{-16}	0.94026
Dubinin-Radushkevich	$q_{\text{sat}} = 1.03 \times 10^{-5}$	$K_{DR} = 9.73 \times 10^{-5}$		1.96×10^{-15}	6.55×10^{-16}	0.96018

El modelo de Freundlich, así como el de Dubinin-Radushkevich mostraron los mejores ajustes a los datos experimentales, por lo que fueron considerados como los modelos de isothermas que mejor describieron el proceso de adsorción. Los valores estadísticos de RSS y χ^2 presentaron los valores más pequeños, y los de R^2 más cercanos a la unidad; los gráficos simulados con estos dos modelos aparecen traslapados como se muestra en la Figura 42.

La Figura 42 muestra que al cambiar la concentración en equilibrio de colector EIPTC, varía la densidad de adsorción en equilibrio. Al ser comparadas las muestras de esfalerita se apreció que el hierro juega un papel que inhibe la adsorción del colector tionocarbamato a un pH constante de 7.8, una activación de 10 min, a una concentración de CuSO_4 de 1×10^{-4} M y posteriormente un acondicionamiento durante 15 min en solución 1×10^{-4} M EIPTC.

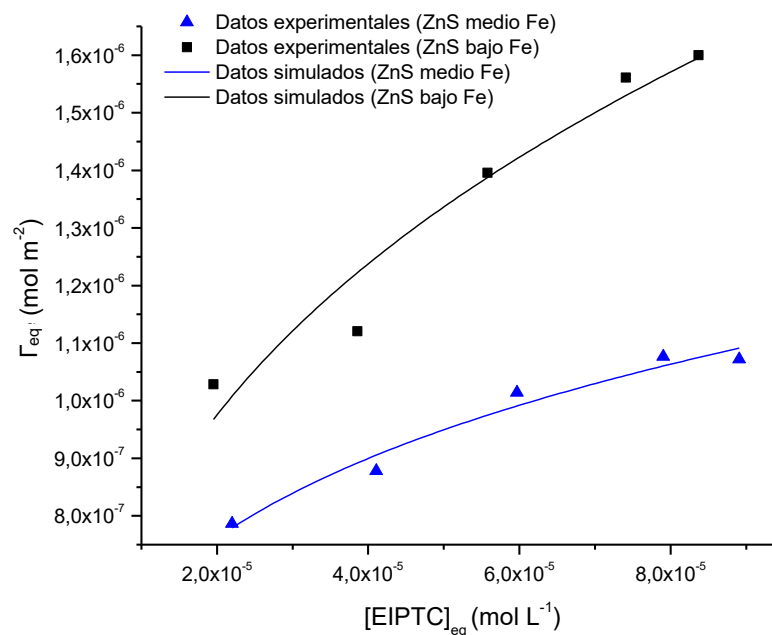


Figura 42. Densidad de adsorción de EIPTC en equilibrio en función de la concentración en equilibrio remanente de EIPTC. Modelos simulados Freundlich y Dubinin-Radushkevich se presentan traslapados. Condiciones de experimentación: $T = 25^\circ\text{C}$; pH constante de 7.8; 10 min de activación; $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M; tiempo de equilibrio = 15 min.

Ambos modelos expresaron una adsorción sobre una superficie heterogénea (Dada et al., 2012; Foo et al., 2010) teniendo concordancia con el ajuste al modelo cinético de segundo orden.

El modelo de Freundlich es aplicado a procesos de quimisorción, mientras que el de Dubinin-Radushkevich permite diferenciar si se trata de una fisisorción o una quimisorción como se muestra a continuación (Foo et al., 2010; Yakout et al., 2010; Dada et al., 2012; Tran et al., 2017):

La constante K_{DR} ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) permitió calcular la energía media de adsorción (E) por molécula de adsorbato (kJ mol^{-1}), a través de la ecuación (27):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad [27]$$

Bajo las condiciones a las que se realizaron las isotermas, las energías medias de adsorción de EIPTC sobre las muestras de ZnS activado con Cu(II) fueron las siguientes: para la de bajo Fe la energía fue de 60 kJ mol^{-1} , mientras que para la de medio Fe fue de 71.7 kJ mol^{-1} . Estos valores de E permitieron diferenciar que se trata de una quimisorción (Tran et al., 2017), y que la adsorción requiere de más energía cuando el hierro en solución aumenta en la esfalerita, lo cual se analizó con más detalle en la sección siguiente.

4.3.4. Determinación de parámetros termodinámicos para la adsorción de EIPTC.

Utilizando la ecuación 26 se obtuvieron los datos para graficar $\ln K_c$ en función del inverso de la temperatura (Apéndice H). A partir de estos gráficos se determinaron los parámetros termodinámicos mediante las ecuaciones 23, 24 y 25 mostrados en las Tablas 11 y 12.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe. Condiciones de experimentación: pH 7.8; 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

T (°C)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
25	38.81	0.12	4.44
30	38.81	0.12	3.86
35	38.81	0.12	3.29
40	38.81	0.12	2.71
45	38.81	0.12	2.13

Tabla 12. Parámetros termodinámicos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe. Condiciones de experimentación: pH 7.8; 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

T (°C)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
25	48.24	0.14	5.06
30	48.24	0.14	4.33
35	48.24	0.14	3.61
40	48.24	0.14	2.88
45	48.24	0.14	2.16

Worch, (2012) y Ruthven, (1984) indican que las entalpías de adsorción permiten distinguir si se trata de una adsorción química o física. En el trabajo de Worch (2012) se menciona que la entalpía estándar de adsorción para una fisisorción es menor a 50 kJ mol⁻¹, ya que esta se presenta debido a las fuerzas de Van Der Waals que implican interacciones débiles, mientras que la quimisorción, se basa en reacciones químicas entre el adsorbato y la superficie, el

orden de la entalpia es $> 50 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aunque comenta que los valores para la clasificación son arbitrarios y sus límites pueden variar.

Se utilizó este criterio con los valores de la energía media de adsorción (E) obtenidos a partir del parámetro K_{DR} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ generados de la isoterma de Dubinin-Radushkevich. Hubo concordancia en que se trata de una adsorción química, mientras que los valores de ΔH° de adsorción fueron ligeramente menores a los 50 kJ mol^{-1} utilizados en el criterio de Worch. Los valores de ΔH° resultaron ligeramente bajos debido a la dispersión de los datos en los gráficos mostrados en el apéndice H. Los modelos cinéticos y de isotermas determinados concordaron en que la adsorción de EIPTC sobre las muestras de esfalerita activada sugiere una quimisorción. Mientras los valores de ΔH° y energía media de adsorción (E) indicaron que se trata de un proceso endotérmico, el cual extrajo energía del medio para iniciar la reacción química, siendo particularmente la muestra de ZnS Medio Fe la que requirió una mayor energía en la adsorción y por lo tanto presentaba una barrera energética mayor para lograr la adsorción de EIPTC.

El valor de ΔS° positivo reflejó una afinidad del EIPTC sobre la superficie, y el carácter aleatorio en la interfaz sólido-líquido durante el proceso de adsorción.

Así mismo, el valor de ΔG° indicó la relación de actividades de reactivos y productos en el equilibrio. Al ser este valor positivo, la respectiva constante K_c es menor a 1, lo que indica un desplazamiento de la reacción hacia los reactivos por lo que existe en solución más colector EIPTC que el reaccionado. Al aumentar la temperatura se favoreció la adsorción del EIPTC por lo que el valor de ΔG° disminuyó.

4.4. Estudios de Microflotación.

El efecto del hierro en la adsorción fue apreciable a un pH de 7.8, por otro lado, los estudios de microflotación mostraron resultados diferentes que indicaron que el efecto del hierro en solución es apreciable en la recuperación a pH mayor. Los datos tabulados en las microflotaciones se presentan en el Apéndice I.

La Figura 43 muestra los resultados en la microflotación donde se utilizó una activación de 10 min con 1×10^{-4} M CuSO_4 . Debido a que en estas pruebas se replicaron las condiciones comunes de la flotación industrial con xantato, el acondicionamiento con colector se realizó durante 5 min con 1×10^{-4} M EIPTC. La Figura muestra que existió una diferencia en la recuperación de la esfalerita de bajo Fe y medio Fe, ya que a pH 9 y 10 es visible que existe una depresión cuando la esfalerita posee más cantidad de hierro en solución, hasta que sus comportamientos se vuelven iguales a pH de 11 donde ambas son deprimidas en la misma medida. A un pH de 7.8, a pesar de que el hierro en solución tuvo un efecto negativo en la adsorción, en la recuperación no fue así, ya que se alcanzó una recuperación máxima de 90% en ambas muestras de esfalerita, mientras que la pirita logró una mínima recuperación del 30%.

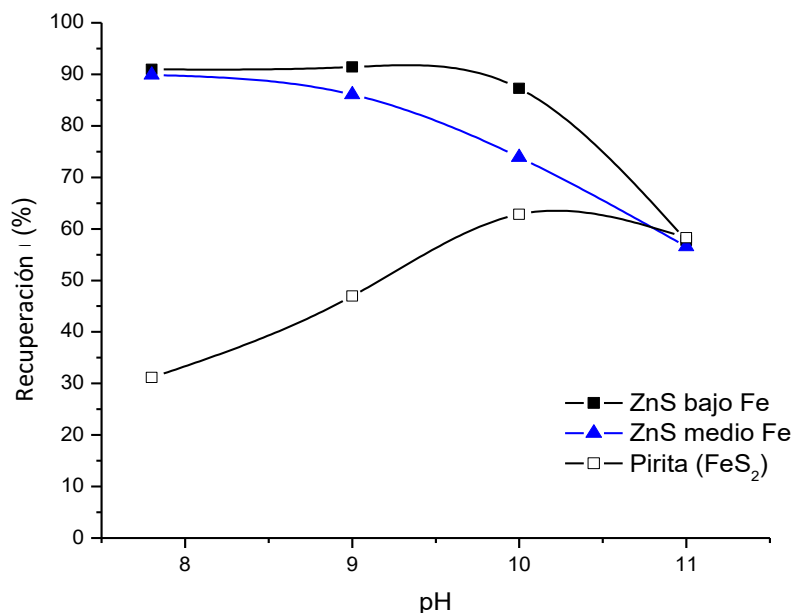


Figura 43. Recuperación en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4}$ M, 1 min de flotación.

A concentraciones de activación de 1×10^{-4} M CuSO_4 , la diferencia en las recuperaciones significó que el Fe en solución benefició la precipitación de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$) a medida que aumentó el pH, que tiene la característica de ser una especie hidrofílica, lo cual se analizó en la sección dedicada al análisis del potencial ζ .

La Figura 44 muestra las recuperaciones en función del pH obtenidas al aumentar la concentración durante la activación a 5×10^{-4} M de CuSO_4 . La recuperación en este caso se volvió independiente del hierro en solución hasta un pH de 10, para un pH de 11 sucedió depresión de las esfaleritas y el efecto del hierro volvió a ser apreciable. A pH de 7.8, 9 y 10 se logró un máximo en la recuperación de ambas muestras de esfalerita de alrededor del 90%, además de que la pirita logró recuperaciones mínimas de entre 40 y 45 %.

Un problema observado para la flotación de pirita fue que en ambas pruebas (Figura 43 y 44) a pH de 7.8 y 9, no se observó mineral flotado en la espuma, por lo que la recuperación obtenida fue influida por el arrastre de partículas creado por el flujo de burbujas, por lo tanto, bajo estos valores de pH se tienen condiciones que favorecen la depresión de la pirita. A pH de 10 y 11 la flotación de la pirita fue más evidente a simple vista, lo que concuerda con los valores de recuperación mostrados en los gráficos.

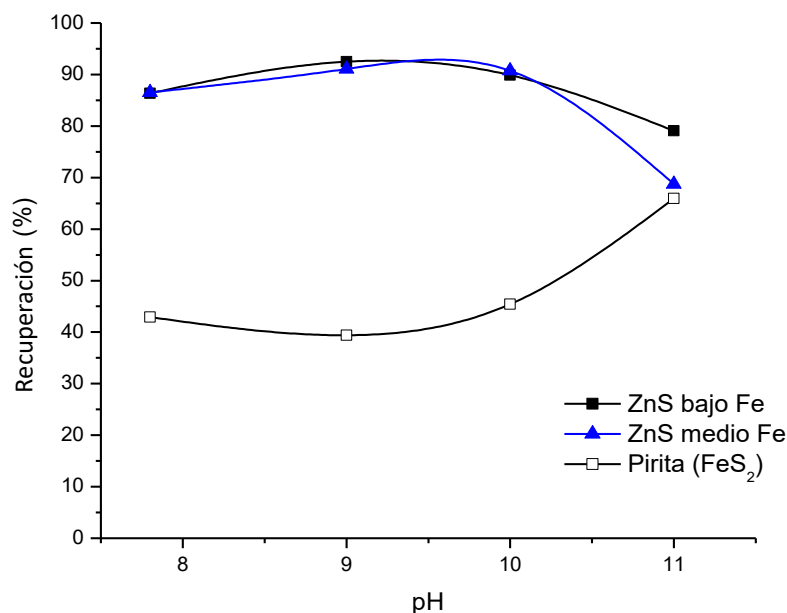


Figura 44. Recuperación en función del pH, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4}$ M, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4}$ M, 1 min de flotación.

La tendencia general indica que a mayor pH la recuperación de las esfaleritas comienza a disminuir, esto derivado de la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dado que se excede el límite de solubilidad del hidróxido de cobre (6.8×10^{-6} M), y su estabilidad se favorece cuando se incrementa el pH, como se muestra en el diagrama de especiación de la Figura 33, lo que concuerda con los estudios de Albretch et al. (2016), Chandra et al. (2009), Fornasiero et al. (2006) y Prestidge et al. (1997).

La Figura 45 muestra la recuperación de las muestras de ZnS en función de la concentración de colector EIPTC, cuando se activó el mineral con solución 5×10^{-4} M CuSO_4 (la cual se determinó brinda las mejores recuperaciones). Esta figura indica que usar concentraciones de 5×10^{-5} M EIPTC o mayores, logra recuperaciones prácticamente iguales y que el hierro no influye en la flotación del mineral de esfalerita, por lo tanto, el agregar cantidades de colector EIPTC que representen concentraciones $> 5 \times 10^{-5}$ M no implica una mejora significativa en la recuperación. Al usar una concentración de colector de 1×10^{-5} M EIPTC, el efecto del hierro en solución fue relevante en la recuperación de la muestra de ZnS medio Fe, ya que esta concentración disminuyó la recuperación hasta valores del 60%, efecto que no fue observado en la muestra de bajo Fe.

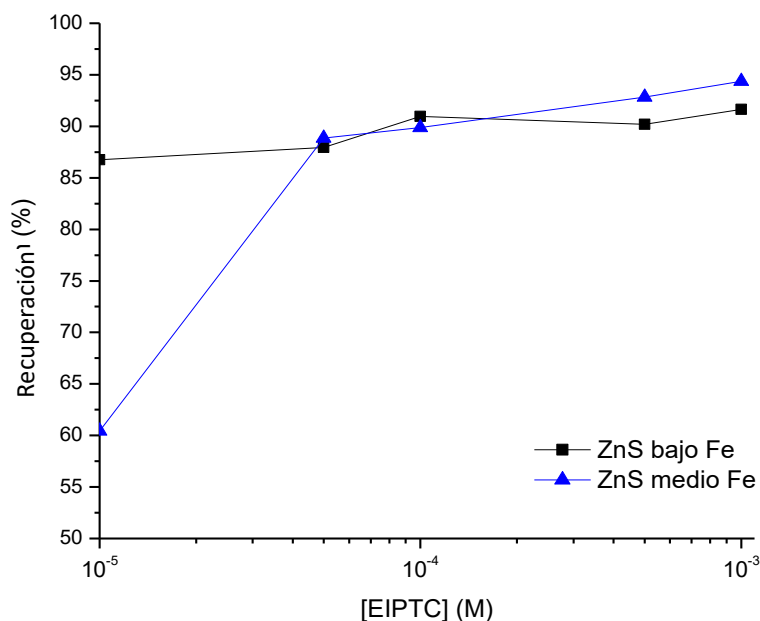


Figura 45. Recuperación en función de la concentración de EIPTC, condiciones de experimentación: pH 7.8, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4}$ M, 5 min de acondicionamiento con colector, 1 min de flotación.

4.5. Estudios de potencial ζ .

Los datos obtenidos de las series realizadas se presentan tabulados en el Apéndice J. La serie 1 (Figura 46) corresponde al comportamiento del potencial ζ de la esfalerita que interactuó con 0.01 M NaCl (electrolito soporte), donde se observó que los potenciales son influidos por el contenido de hierro en solución sólida; a menor cantidad de hierro (para un pH constante) se favoreció un potencial más negativo en la zona alcalina. Asimismo, el punto isoeléctrico no se detectó para ninguna de las mediciones, siendo probable que éste se encontrara a $\text{pH} < 5$. El hecho de que el punto isoeléctrico pudiese estar a pH ácido determinó que las esfaleritas poseían baja oxidación (Healy et al., 1976) como se describió en los antecedentes de este trabajo.

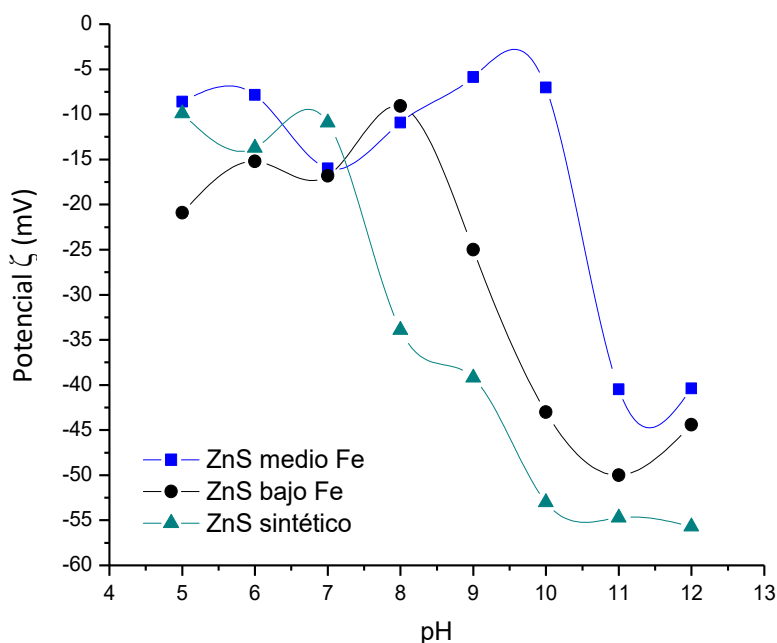


Figura 46. Serie 1. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$.

Para la serie 2 (Figura 47) se llevó a cabo la activación del ZnS con $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 , cuyos valores entre los tres tipos de minerales no mostraron una tendencia en su comportamiento. Estos resultados no presentaron una concordancia con lo explicado en el trabajo de Albrecht et al. (2016) excepto para la muestra de medio Fe, en la cual, el aumento máximo de potencial a un $\text{pH} = 7.8$ y disminución del potencial a medida que aumentó el pH indicó la precipitación de $(\text{CuOH})^+$ y $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$, por lo que se dedujo que el Fe en solución facilita su precipitación.

Es entonces posible que este comportamiento sin una tendencia establecida comparable entre muestras, se debió a que el tiempo de activación no fue suficiente, como lo indicaron los estudios de adsorción, y que bajo estas concentraciones de CuSO_4 la activación estuvo incompleta.

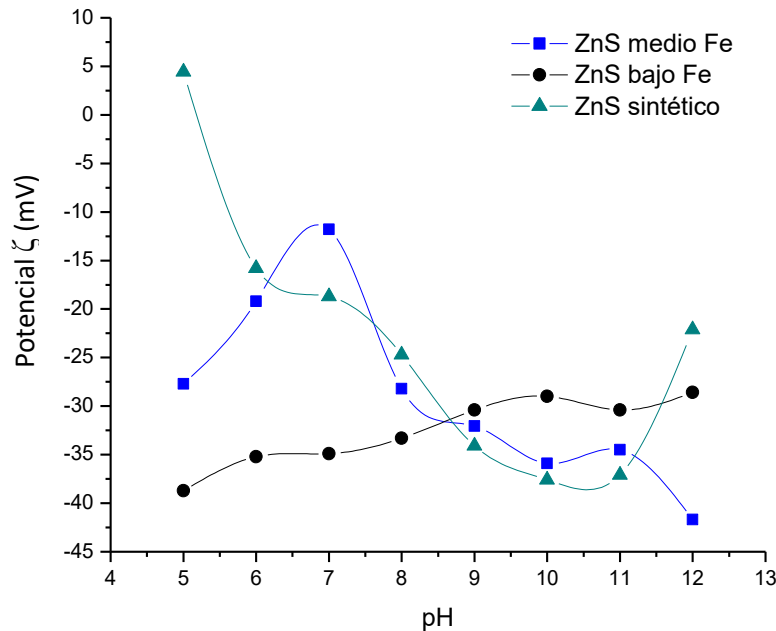


Figura 47. Serie 2. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Para la serie 3 (Figura 48), el efecto de la activación mostró potenciales que concordaron con lo esperado. El potencial fue negativo a $\text{pH} < 7$, donde la formación de Cu_2S fue observada sin la presencia de hidroxidos, así mismo ha sido reportado de que el S° también es posible que aporte en la disminución del potencial a estos pH (Albrecht et al., 2016) aunque no fue confirmado en este estudio. A pH 7 la adsorción de las especies $(\text{CuOH})^+$ y $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ generaron un aumento del potencial y a medida que aumentó el pH, la adsorción de hidróxidos continuó por lo que el potencial disminuyó debido a la saturación de la superficie con $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ y finalmente tuvo el comportamiento de esta especie (Albrecht et al., 2016). El efecto del hierro en solución fue apreciable a $\text{pH} < 7$; para el mineral de ZnS sintético el potencial más negativo indicó que al no contener Fe en su estructura se favoreció el intercambio entre Zn por Cu para formar Cu_2S . Después, el mineral ZnS bajo Fe aumentó su potencial y finalmente el ZnS medio Fe exhibió el potencial más positivo.

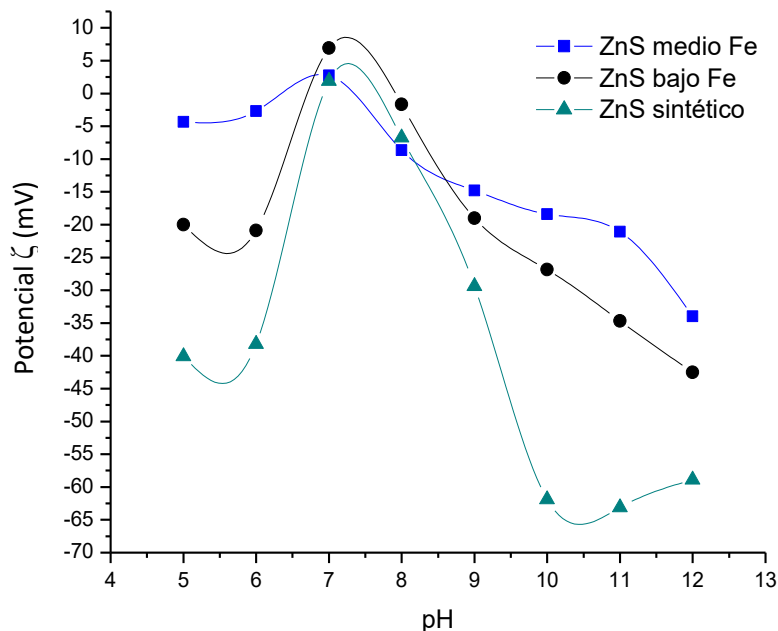


Figura 48. Serie 3. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Los datos de la serie 4 (Figura 49) consideraron la activación con $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 y acondicionamiento con $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ EIPTC. Los resultados indicaron que la tendencia general al adsorber el colector fue disminuir el potencial ζ de las muestras a medida que aumenta el pH, donde fue notable que el orden del potencial es $\zeta_{\text{ZnS sintético}} < \zeta_{\text{ZnS bajo Fe}} < \zeta_{\text{ZnS medio Fe}}$. Relacionando este orden de potenciales con lo observado en los experimentos de adsorción, existió una concordancia, la cual fue que mientras más negativo es el potencial, existió mayor adsorción, ya que la muestra que más colector adsorbió fue la de bajo Fe, seguido de la de medio Fe. Entonces la ausencia de hierro en solución se determinó que maximiza la activación cuando se acondiciona a concentración de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 , lo que genera una activación más completa y una adsorción mayor de EIPTC. Prueba de esto fue que la muestra sintética apoyó esta tendencia, donde se observó el potencial más negativo y por lo tanto se esperaría que sucediera una mayor adsorción de colector EIPTC debido a la ausencia de hierro en solución.

A pH de 7.8 para la muestra de medio Fe se observó un aumento del potencial, esto indicó que las especies de $(\text{CuOH})^+$ y $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ tienen más facilidad de estar presentes en su superficie.

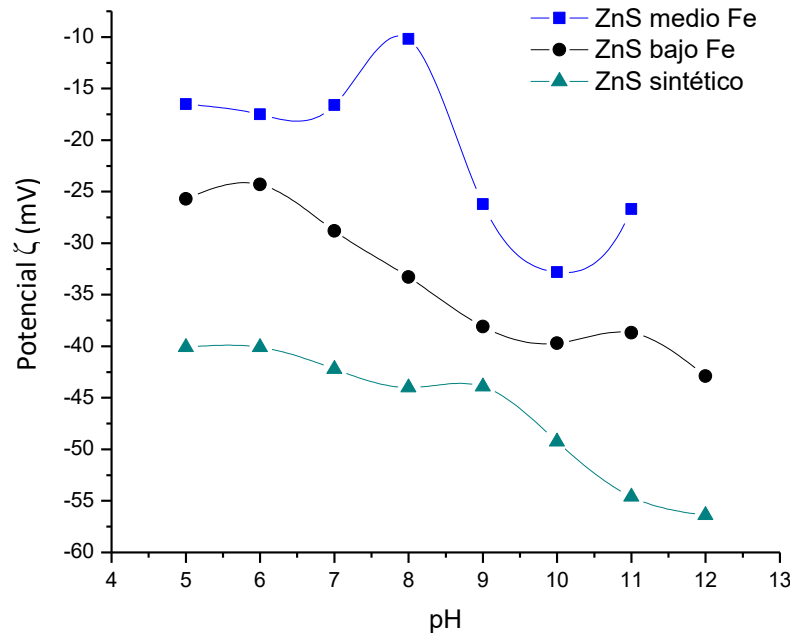


Figura 49. Serie 4. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Por otro lado, en la serie 5 (Figura 50) donde se aumentó la concentración de activador a $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 y se mantuvo la concentración de colector en $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ EIPTC, indica que tanto la muestra de bajo Fe y medio Fe tuvieron un comportamiento similar en los potenciales medidos; esto apoya lo observado en los estudios de adsorción de colector EIPTC, en los cuales las adsorciones son similares en los intervalos de pH 7.8-11, y el hierro en solución no tiene un efecto relevante.

La muestra sintética generó el potencial más negativo, por lo que esto indicó que más colector fue adsorbido, lo que significa que la ausencia total de hierro en solución maximiza la adsorción del colector EIPTC, siendo esta característica imposible de encontrar en muestras naturales.

En general, al estar presente Cu(II) en solución, ya sea en las series donde se realizó solo activación como en las que se acondicionó con colector EIPTC, a medida que aumenta el pH la especie de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$) se vuelve predominante sobre otras especies de cobre (Figura 33) por lo que su precipitación sobre las partículas de esfalerita contribuyó a la disminución de los valores de potencial.

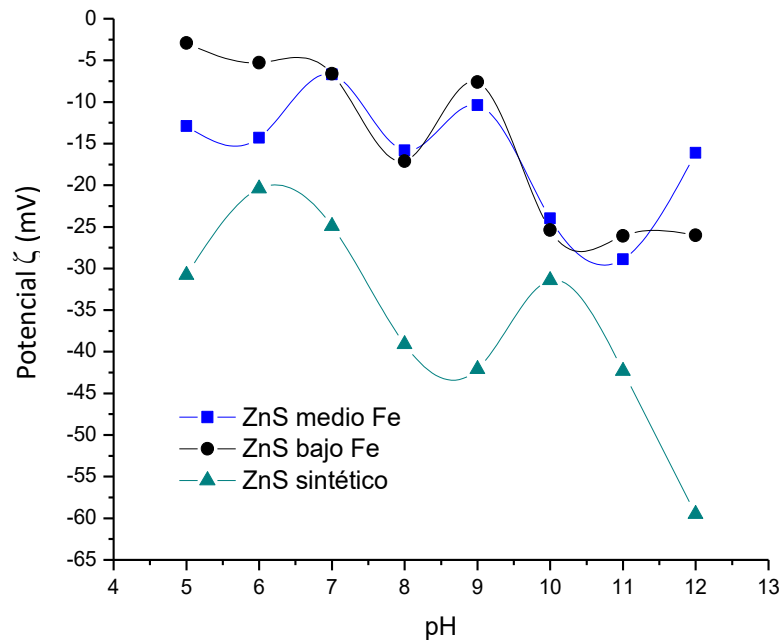


Figura 50. Serie 5. Potencial ζ en función del pH, condiciones de experimentación: $[\text{NaCl}] = 0.01 \text{ M}$, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

4.6. Estudios FT-IR

Los espectros de las muestras minerales de ZnS medio Fe, bajo Fe y sintético sin ningún acondicionamiento son mostrados como referencia en la Figura 51.

Los picos respectivos a la muestra de ZnS medio Fe fueron observados en el número de onda $1575, 1260 \text{ y } 1098 \text{ cm}^{-1}$; para la muestra de ZnS bajo Fe en los números de onda $1560, 1260 \text{ y } 1098 \text{ cm}^{-1}$; mientras que en la sintética en los números de onda son $1560, 1260, 1224, 1173, 1115 \text{ y } 1072 \text{ cm}^{-1}$. El origen sintético de la muestra generó picos ajenos a una muestra natural.

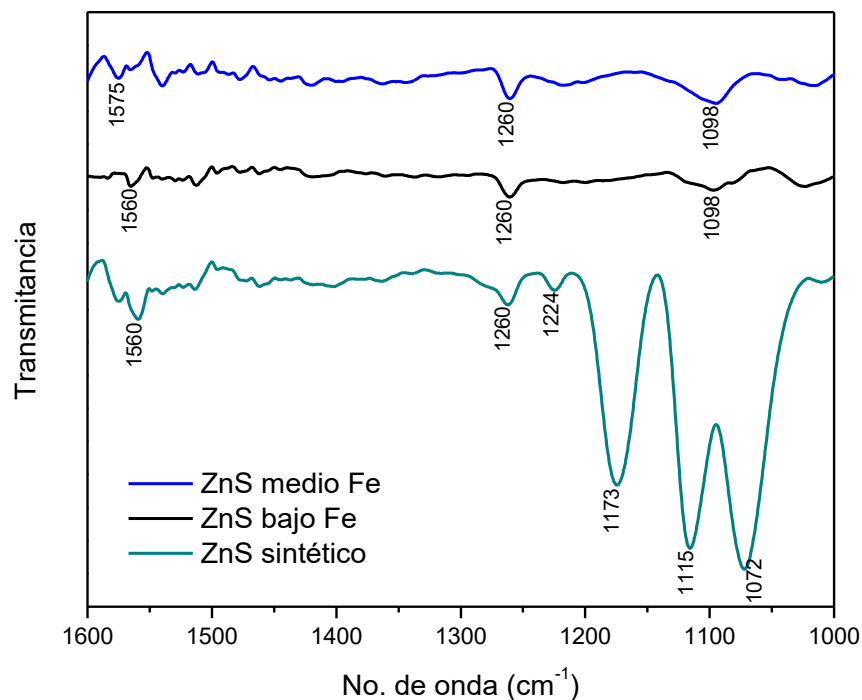


Figura 51. Espectro FT-IR para muestras de ZnS bajo Fe, medio Fe y sintético.

Estos estudios permitieron determinar las especies adsorbidas de EIPTC sobre las muestras de esfalerita activadas a concentración de 5×10^{-4} M CuSO_4 durante 10 min y acondicionamiento con solución 1×10^{-3} M EIPTC durante 5 min, a pH 7.8 y 11, que representan los valores límite de pH usados en las microflotaciones.

La medición de los espectros de la Figura 52 se llevaron a cabo a pH 7.8, la cual hace visible la formación de picos en los números de onda 1578, 1220, 1192 y 1140 cm^{-1} para las muestras de esfalerita de bajo Fe y medio Fe. En el espectro de la muestra sintética solo se detectaron los picos formados en 1578 y 1220 cm^{-1} .

Al comparar el espectro de la Figura 51 y 52 correspondiente para la muestra sintética, se observó que los picos generados en 1192 y 1140 cm^{-1} no están presentes, esto se debe a que están muy próximos a los picos de la muestra en los números onda 1173 y 1115 por lo que debido a su intensidad ocultan la presencia de los picos generados, y a que la manipulación del espectro para eliminar el ruido de fondo acentuó su desaparición.

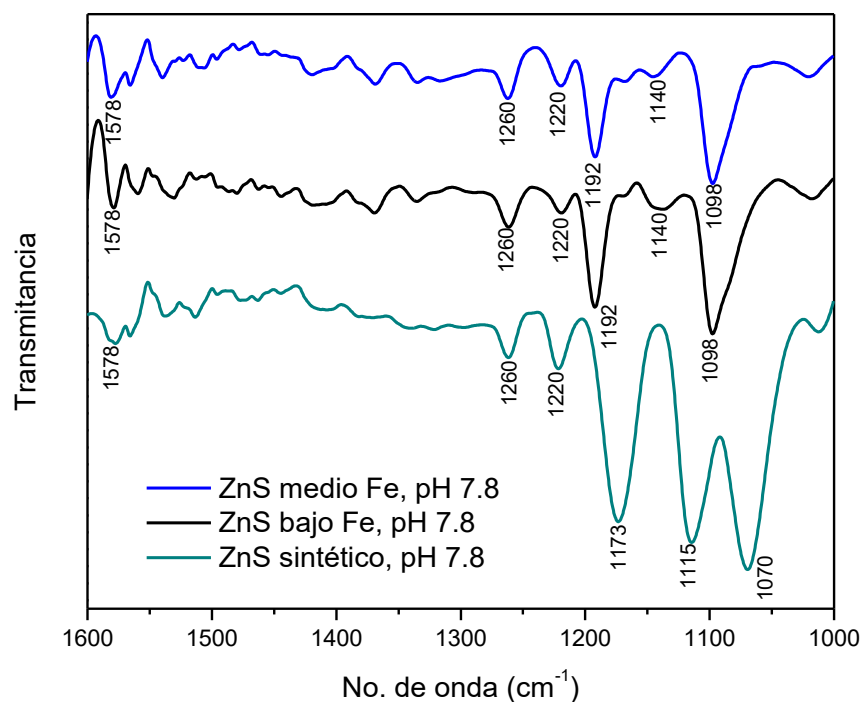


Figura 52. Espectro FT-IR para muestras de ZnS bajo Fe, medio Fe y sintético, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4}$ M, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-3}$ M, pH 7.8.

Las muestras acondicionadas a pH 11 mostraron una menor intensidad en los picos (Figura 53). La muestra de esfalerita medio Fe exhibió la formación de picos en los números de onda en 1576, 1560 y 1192 cm^{-1} ; la muestra de esfalerita de bajo Fe en 1576 y 1192 cm^{-1} , mientras que en la sintética se desarrolló un aumento de la intensidad del pico en 1560 cm^{-1} y se generó un pico en el número de onda de 1220 cm^{-1} .

Estos números de onda detectados concuerdan con los observados por Leppinen et al. (1988) y Basilio (1989), quienes señalan rangos de onda que se ajustan a lo obtenido en este trabajo de tesis, siendo los siguientes: los números de onda de 1578 y 1576 cm^{-1} corresponden al estiramiento de C-N, deformación de N-H y C-H; 1220 cm^{-1} al estiramiento asimétrico de O-C=S; 1192 cm^{-1} es característico para un $\text{pH} \geq 6$ que sugiere la unión del sulfuro y el oxígeno del compuesto EIPTC con el cobre de la calcocita (Cu_2S) formada debido a la activación de las esfaleritas, y 1140 cm^{-1} al estiramiento simétrico del O-C=S.

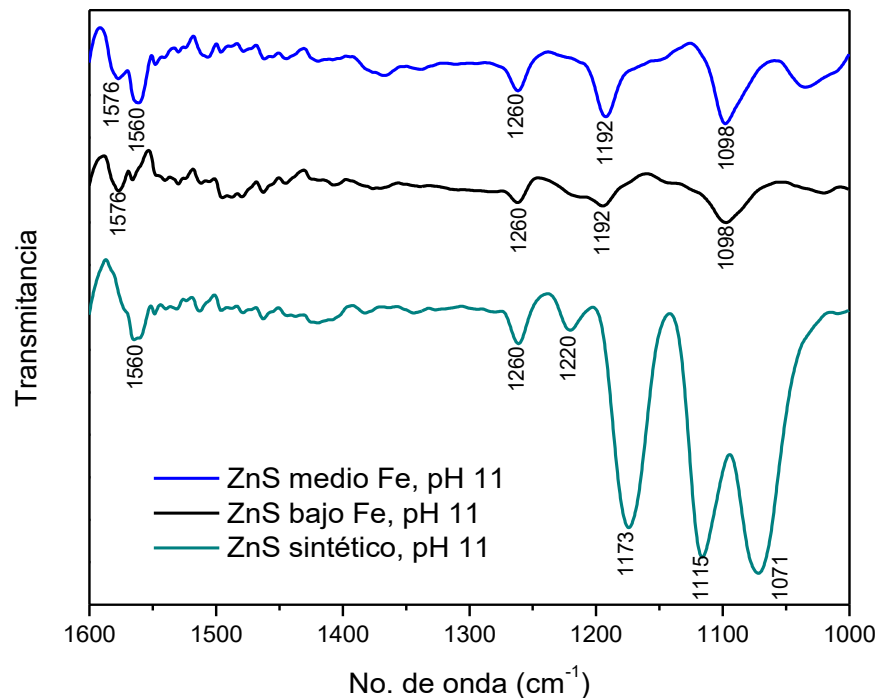


Figura 53. Espectro FT-IR para muestras de ZnS bajo Fe, medio Fe y sintético, condiciones de experimentación: 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5 min de acondicionamiento con colector, $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, pH 11.

Esto indica que las especies formadas bajo condiciones de pH de 7.8-11 son las mismas en las tres muestras usadas correspondiendo a $\text{CuEIPTC}'$ (producto en la ec. 17) asumiendo que efectivamente en la muestra sintética algunos picos generados están ocultos por la intensidad de los picos pertenecientes a la muestra. Esta especie que se formó es resultado de la unión de la molécula de EIPTC con el Cu (de la especie Cu_2S) mediante el átomo de O y S (Figura 15 a $\text{pH} \geq 6$). Lo que indicó que las recuperaciones durante las microflotaciones no fueron afectadas por la existencia de especies diferentes formadas por la adsorción del EIPTC entre las muestras de ZnS bajo Fe y medio Fe, sino a que estuvo presente el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que precipitó como lo indicaron los estudios de potencial ζ .

A pH 11 se detectó una disminución de la intensidad en los picos indicando entonces que a este pH la adsorción del colector fue menor que a pH 7.8, fenómeno que fue observado por Leppinen et al. (1988) y Basilio (1989).

En los estudios de adsorción esto sucedió cuando se compararon las densidades de adsorción de EIPTC en función del pH.

CONCLUSIONES

El presente trabajo cumplió con éxito los objetivos propuestos para los cuales se concluyó lo siguiente:

- Se logró obtener muestras de ZnS con diferente contenido de hierro en solución sólida a las cuales se clasificó como de bajo Fe (1.21 % Fe) y medio Fe (4.75 % Fe).
- Las muestras destinadas a los estudios de adsorción de ZnS bajo Fe y medio Fe presentaron áreas específicas de $1.029 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $1.018 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente.
- Mediante los estudios de adsorción de colector EIPTC, se determinó en las cinéticas que bajo los tiempos de activación con CuSO_4 (10 min) y concentraciones de colector EIPTC usadas (siendo estos parámetros similares a esquemas de flotación de esfalerita mediante xantatos), a medida que el hierro en solución aumentó, se tuvo por efecto la disminución de la adsorción de colector EIPTC a bajas concentraciones de CuSO_4 ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) en la etapa de activación y pH de 7.8, ya que la especie $(\text{CuOH})^+$ estuvo presente en mayor proporción, esta favoreció la formación de CuS a corto plazo, considerada una especie no activa para adsorber el colector.

A concentración de CuSO_4 de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ el efecto del hierro en solución se volvió irrelevante debido a la alta disponibilidad de Cu(II), además de que el aumento del pH disminuyó la adsorción del colector EIPTC debido a que la cinética de adsorción de Cu(II) en la etapa de activación se vuelve más lenta.

Las cinéticas de adsorción de EIPTC fueron representadas por el modelo no lineal de Elovich, que determinó que la adsorción se lleva a cabo por reacción química sobre una superficie heterogénea, donde el parámetro “a” indicó una adsorción inicial más rápida del colector en la muestra ZnS bajo Fe, mientras que el parámetro “b” indicó una mayor cobertura superficial en la muestra de igual manera en la de ZnS bajo Fe. Las isothermas de adsorción de colector EIPTC fueron llevadas a cabo a concentraciones de activación de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ CuSO_4 , pH 7.8 y 25°C , estas mostraron ser representadas por los modelos no lineales de Freundlich y Dubinin-Radushkevich que indicaron que la adsorción se llevó a cabo por reacción química

sobre una superficie heterogénea y que se requirió más energía para la adsorción en la muestra con mayor cantidad de Fe.

- Los estudios termodinámicos de la adsorción de EIPTC, llevados a cabo a concentraciones de activación de 1×10^{-4} M CuSO_4 y pH 7.8, indicaron que la entalpia de adsorción creció cuando el contenido de hierro aumentó y por lo tanto la barrera energética necesaria para que ocurra la adsorción aumentó, a medida que subió la temperatura se benefició la adsorción de colector EIPTC.
- Los estudios de microflotación indicaron que a pesar de estar presente la especie $(\text{CuOH})^+$ en mayor proporción al trabajar a pH 7.8, tanto para las muestras de ZnS bajo y medio Fe, no significó una disminución en la recuperación de la esfalerita durante la flotación, por el contrario, se vio beneficiada, debido a la menor cantidad de precipitados $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en la superficie del mineral, donde a su vez, se maximizó la depresión del mineral de pirita. El aumento del pH disminuyó la selectividad del colector respecto a la esfalerita.

Se determinaron las condiciones óptimas para la flotación de $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$. Durante la activación con CuSO_4 a concentración de 5×10^{-4} M a un tiempo de 10 min y posterior acondicionamiento con una concentración de colector EIPTC de 5×10^{-5} M durante 5 min, a pH de 7.8. Con base a lo investigado estas condiciones eliminan el efecto depresor del hierro en solución durante la flotación y adicionalmente el FeS_2 es deprimido.

- Los estudios de potencial ζ determinaron que las muestras de ZnS poseían baja oxidación; el hierro en solución se observó que disminuyó la formación de sulfuro de cobre (Cu_2S), pero sólo cuando se utilizó concentración de 5×10^{-4} M CuSO_4 , que es donde se observó una activación más rápida y completa. La precipitación de $(\text{CuOH})^+$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a concentración de 1×10^{-4} M CuSO_4 se vio beneficiada en la muestra de ZnS medio Fe con y sin EIPTC.
- Los estudios FT-IR determinaron la forma adsorbida del colector en las esfaleritas como $\text{CuEIPTC}'$ (producto en la ec. 17). Esta especie que se adsorbió de EIPTC en las muestras de ZnS de bajo Fe, medio Fe y sintética, indicó que la recuperación durante la microflotación no fue afectada por la existencia de especies diferentes

formadas por la adsorción del EIPTC entre las muestras de ZnS bajo Fe y medio Fe, sino a la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ como lo indicaron los estudios de potencial ζ .

Por lo anterior, el colector EIPTC representa una opción viable para sustituir al colector xantato en la flotación de mineral de esfalerita activada con cobre. El cambio de colector puede traducirse en un importante beneficio económico, poniendo en perspectiva que el xantato se trabaja a $\text{pH} \geq 9$, $5 \times 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ y $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ xantato, como fue observado en esquemas industriales a los que se tuvo acceso.

El uso de EIPTC permite la disminución de consumo de regulador de pH y colector, incluso la disminución de CuSO_4 siempre y cuando se conozca el contenido de hierro en solución, por lo que representa un punto de mejora en el proceso de flotación.

Antes de aplicar un esquema similar al obtenido en esta investigación a mayor escala, el cual logró eliminar el efecto del hierro en solución en la recuperación de $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ y deprimir mineral contaminante de concentrados como lo es el FeS_2 , es necesario como mínimo desarrollar estudios en celdas de flotación de laboratorio convencionales utilizando muestras representativas del mineral a usar, trasladando las relaciones de reactivo-masa usadas en este trabajo, esto puede servir como punto de partida para estudios futuros.

REFERENCIAS

1. Albrecht, T., Addai-Mensah, J. y Fornasiero, D. (2016). Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector. *Int. J. Miner. Process.* 146, 15–22.
2. Basilio y Yoon. (1989). Fundamental studies of thionocarbamate interactions with sulfide minerals. Tesis de doctorado. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
3. Blanco, A. (2014). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 35, 1508–1519.
4. Boulton, A., Fornasiero, D. y Ralston, J. (2003). Characterisation of sphalerite and pyrite flotation samples by XPS and ToF-SIMS. *Int. J. Miner. Process.* 70, 205–219.
5. Boulton, A, Fornasiero, D. y Ralston, J. (2005). Effect of iron content in sphalerite on flotation. *Minerals Engineering* 18(11): 1120–22.
6. Buckley, A. (2014). Adsorption of O-isopropyl-N-ethyl thionocarbamate on Cu sulfide ore minerals. *Minerals Engineering* 69: 120–32.
7. Bulatovic, S. (2007). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice flotation of sulfide ores*, Ontario, Canada, Elsevier.
8. Camacho, B. (2010). Estudios de mecanismos de formación de azufre, en la lixiviación férrica de concentrados de zinc. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, San Luis Potosí, México.
9. Chandra, A. y Gerson, A. (2009). A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Adv. Colloid Interface Sci.* 145, 97–110.

10. Chen, Z. y Yoon, R. (2000). Electrochemistry of copper activation of sphalerite at pH 9.2. *Int. J. Miner. Process.* 58, 57–66.
11. Cheung, C., Porter, J. y McKay, G. (2000). Elovich equation and modified second-order equation for adsorption of cadmium ions onto bone char. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 963–970.
12. Chung, H. (2015). Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 241–246.
13. Clifford, R., Purdy, K. y Miller, J. (1975). Characterization of sulfide mineral surfaces in froth flotation systems using ESCA. *Advances in interfacial phenomena. AIChE Symp. Ser.* 71, 138–147.
14. Crozier, R. (1992). *Flotation: Theory, Reagents and Ore Testing.* Oxford, England, Pergamon Press.
15. Crozier, R. (1991). Sulphide collector mineral bonding and the mechanism of flotation. *Minerals Engineering* 4, 7–11: 839–58.
16. Dada, A. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR J. Appl. Chem.* 3, 38–45.
17. Dana, Hurlbut. (1960). *Manual de Mineralogía*, México, Editorial Reverte S. A.
18. Davila, G., Uribe, A. y Nava, F. (2012). Revisiting the chemistry and kinetics of sphalerite activation with Cu(II): A Contact Angle Study. *The Open Mineral Processing Journal* 52(II): 1–5.
19. Dávila, G. y Uribe, A. (2011). Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu(II) y Pb(II). *Revista de Metalurgia* 47(4): 329–40.

20. Dichmann, T. y Finch, J. (2001). Role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity. *Miner. Eng.* 14, 217–225.
21. Fairthorne, G., Fornasiero, D., y Ralston, J. (1996). Solution properties of thionocarbamate collectors. *International Journal of Mineral Processing* 46(1–2): 137–53.
22. Finkelstein, N. P. (1997). Addendum to: The activation of sulphide minerals for flotation: a review. *International Journal of Mineral Processing* 55(4): 283–86.
23. Foo, K. y Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156, 2-10.
24. Fornasiero, D. y Ralston, J. (2006). Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite. *Int. J. Miner. Process.* 78, 231–237.
25. Fuerstenau D., Metzger, P. y Seele, G. (1957). How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. *Engineering and Mining Journal*: 93-95.
26. Fuerstenau, M. (1974). The role of zinc-xanthate precipitation in sphalerite flotation. *International Journal of Mineral Processing*. 307–318.
27. Fuerstenau, M. (2003). *Principles of Mineral Processing*. Colorado, USA, Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc.
28. Gaudin, M., Fuerstenau D. y Mao, G. (1959). Activation and deactivation studies with copper on sphalerite. *Mining Engineering*. 11, 430-436.
29. Gast, A. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, USA, Jhon Wiley and Sons, Inc.

30. Hicyilmaz, C., Altun, N., Ekmekci, Z. y Gokagac, G. (2004). Quantifying hydrophobicity of pyrite after copper activation and DTPI addition under electrochemically controlled conditions. *Miner. Eng.* 17, 879–890.
31. Healy, T., Moignard, M. (1976). A review of electrokinetic studies of metal sulphides. In: Fuerstenau, M.C. (Ed.), *Flotation A.M. Gaudin Memorial volume 1*. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, pp. 275–297.
32. Ho, Y. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 59, 171–177.
33. Hurlbut, C. (1997), *Manual de Mineralogía*, Barcelona, España, Editorial Reverte S. A.
34. Jain, S., Fuerstenau, D. (1985). Activation in the flotation of sphalerite. K.S.E. Forsberg Ed., *Flotation of Sulfide Minerals*. Elsevier, Amsterdam, pp. 159–174.
35. Jeppu, G. y Clement, T. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *J. Contam. Hydrol.* 129–130, 46–53.
36. Kakovsky, I. (1955). Physico-chemical properties of certain organic flotation reagents and of their salts with ions of heavy non-ferrous metals. *Tr. Inst. Gorn. Dela.*, 3:255.
37. Kartio, I., Basilio, C., Yoon, R. (1996). An XPS study of sphalerite activation by copper. In: Woods, R., Doyle, F.M., Richardson, P.E. Eds., *Proc. Int. Symp. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing IV*. Electrochem. Soc., Pennington, NJ, pp. 25–37.
38. Latimer, W. (1964). *Oxidation Potentials*. Prentice-Hall, N.J., p.168.

39. Laskowski, J., Liu, Q. y Zhan, Y. (1997). Sphalerite activation: Flotation and electrokinetic studies. *Miner. Eng.* 10, 787–802.
40. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. y Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today* 41, 207-219.
41. Leppinen, J., Basilio, C. y Yoon, R. (1988). FT-IR study of thionocarbamate adsorption on sulfide minerals. *Colloids and Surfaces* 32(C): 113–25.
42. Mateos, M. (2012). Estudios de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
43. Nagy, B., (2014). Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *agaricus bisporus* macrofungus. *Arab. J. Chem.* 10, S3569-S3579.
44. Popov, S. y Vucinic, D. (1990). The ethylxanthate adsorption on copper-activated sphalerite under flotation-related conditions in alkaline media. *Int. J. Miner. Process.* 30, 229–244.
45. Prestidge, C., Skinner, W., Ralston, J. y Smart, R. (1997). Copper(II) activation and cyanide deactivation of zinc sulphide under mildly alkaline conditions. *Appl. Surf. Sci.* 108, 333–344.
46. Rahmani-Sani, A., Shan, R., Yan, L. y Hosseini-Bandegharaei, A. (2017). Response to ‘Letter to Editor: Minor correction to the thermodynamic calculation using the distribution constant by Shan et al. and Rahmani-Sani et al.’ *J. Hazard. Mater.* 325, 367–368.
47. Rao, S. (2004). Surface chemistry of froth flotation. *Reagents and Mechanisms*, 2nd edition, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers.

48. Ruthven, D. (1984), Principles of Adsorption and adsorption processes. USA, Jhon Wiley and Sons Inc.
49. Salatic, D., Puštric, S. y Daković, D. (1975). Influence of copper and zinc salts on the surface phenomena of galena, chalcopyrite and sphalerite and the correlation between their zeta- potentials and floatability. Proc. 11 th Int. Miner. Congr., Cagliari, pp. 59-71.
50. Shahverdi, F., Ahmadi, M., Avazmoghadam, S. y Fathabadi, G. (2015). Comparative studies of linear and nonlinear methods of pseudo-second-order kinetic in Ni(II) removal from aqueous solution onto calcium alginate. Desalin. Water Treat. 57, 12663–12674.
51. Solecki, J., Komosa, A. y Szczypa, J. (1979). Copper ion activation of synthetic sphalerites with various iron contents. Int. J. Miner. Process. 6, 221–228.
52. Steininger, J. (1968). The depression of sphalerite and pyrite by basic complexes of copper and sulfhydryl flotation collectors. Min. Metall. Eng. March. 34–41.
53. Tran, H., You, S., Hosseini-Bandegharai, A. y Chao, H. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Water Res. 120, 88–116.
54. Vogel, A (1974). Química analítica cualitativa. Editorial Kapeluz. Quinta edición.
55. Woods, R. y Hope, G. (1999). A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate with copper surfaces. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 146, 63–74.
56. Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter.

57. Wu, F., Tseng, R. y Juang, R. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.* 150, 366–373.
58. Yakout, S. y Elsherif, E. (2010). Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. *Carbon - Sci. Technol.* 3, 144–153.
59. Yang, X. y Al-Duri, B. (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 287, 25–34.
60. Zhang, Q., Xu, Z., Bozkurt, V. y Finch, J. (1997). Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite. *International Journal of Mineral Processing* 52, 187-201.

APÉNDICE.

A. Reconstrucción mineralógica de muestras de esfalerita y espectro de difracción de muestra de pirita.

A.1. Esfalerita con bajo Fe.

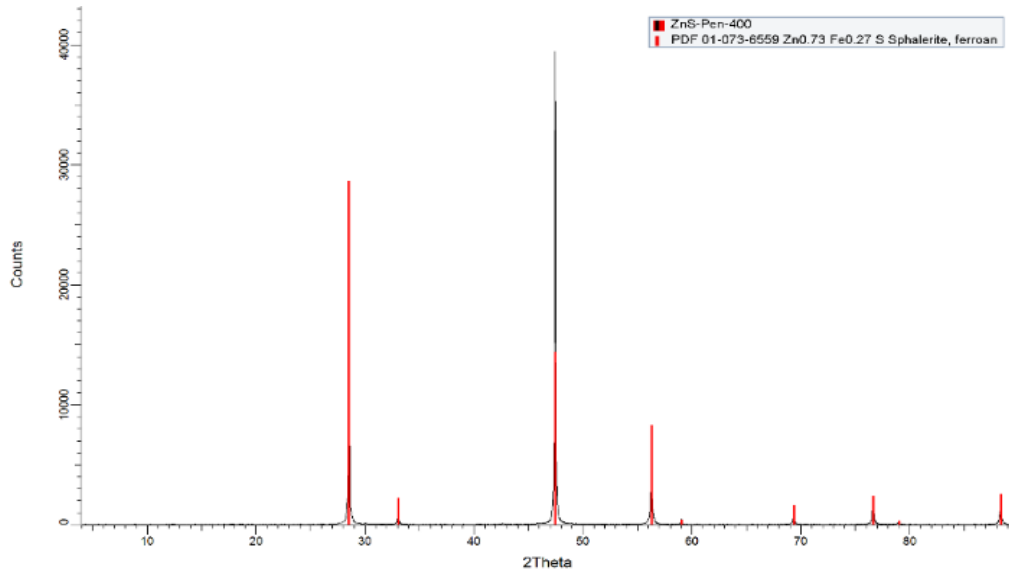


Figura 54. Espectro de difracción de rayos X (PDF 01-073-6559)

Tabla 13. Análisis químico de muestra de esfalerita con bajo Fe.

Muestra	
%Zn	65.4
%Fe	1.186
%Cu	0.0237
%Pb	0.2197

Tabla 14. Composición de esfalerita con bajo Fe determinado mediante conteo de partículas utilizando MEB.

	S	Fe	Zn
%Peso	32.09	1.21	66.70

Tabla 15. Distribución de contenidos en la muestra de esfalerita de bajo Fe.

Especie	Zn	Fe	Pb	Cu	S	% peso
(Zn, Fe)S	65.400	1.186	---	---	31.460	98.046
PbS	---	---	0.2197	---	0.034	0.254
Ganga	---	---	---	0.0237	---	1.700
TOTALES	65.4	1.186	0.2197	0.0237	31.494	100.000

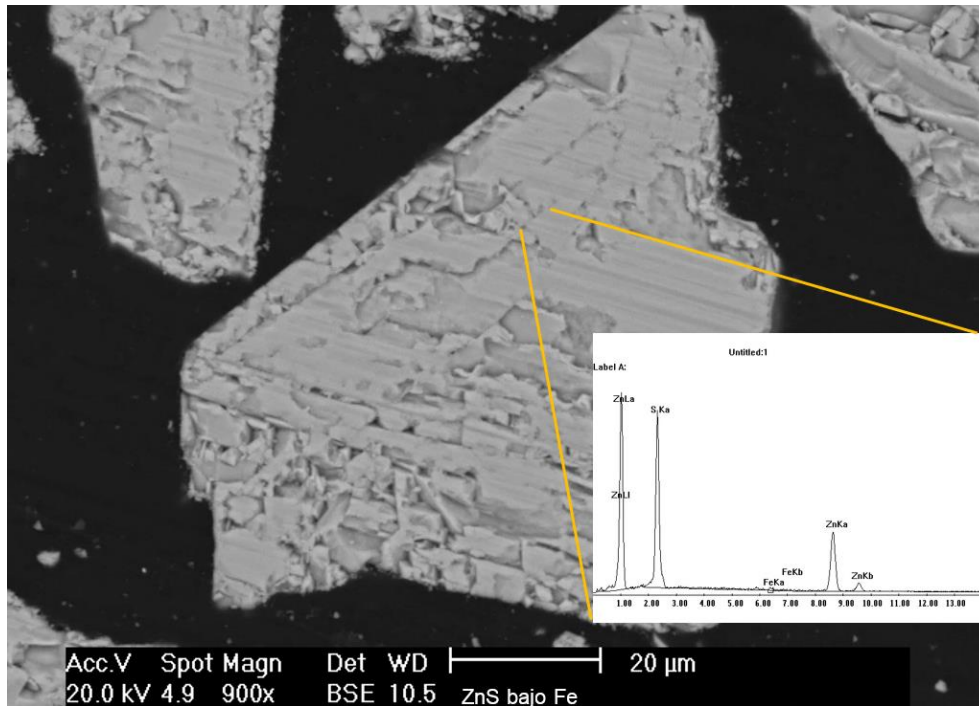


Figura 55. Micrografía de partícula de ZnS bajo Fe mostrando espectro del hierro en solución sólida

A.2. Esfalerita con medio Fe.

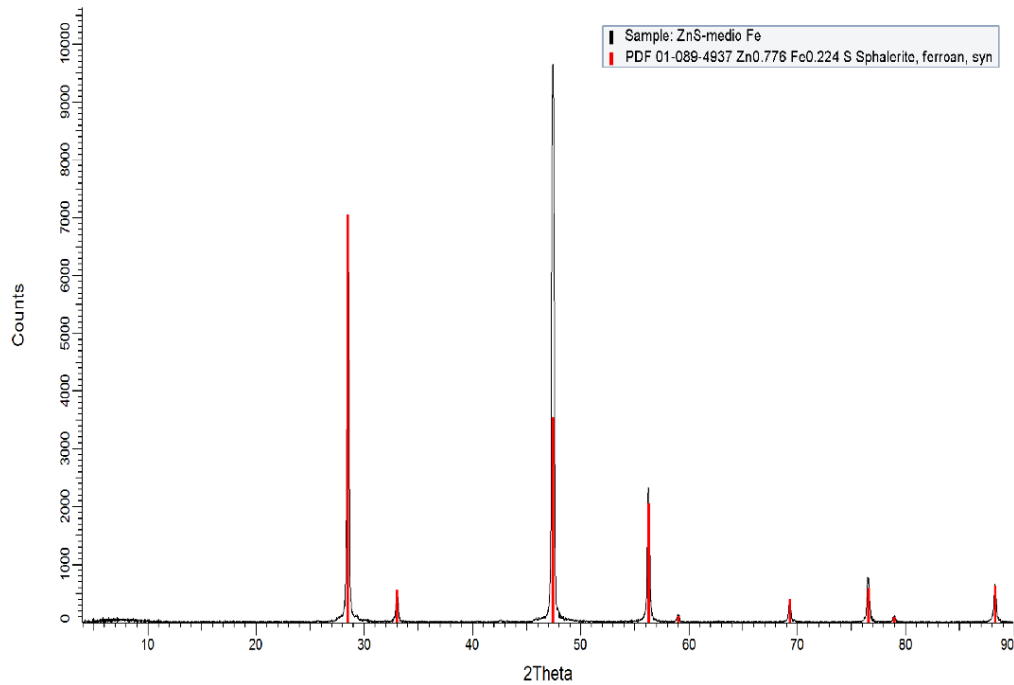


Figura 56. Espectro de difracción de rayos X (PDF 01-089-4937)

Tabla 16. Análisis químico de muestra de esfalerita con medio Fe.

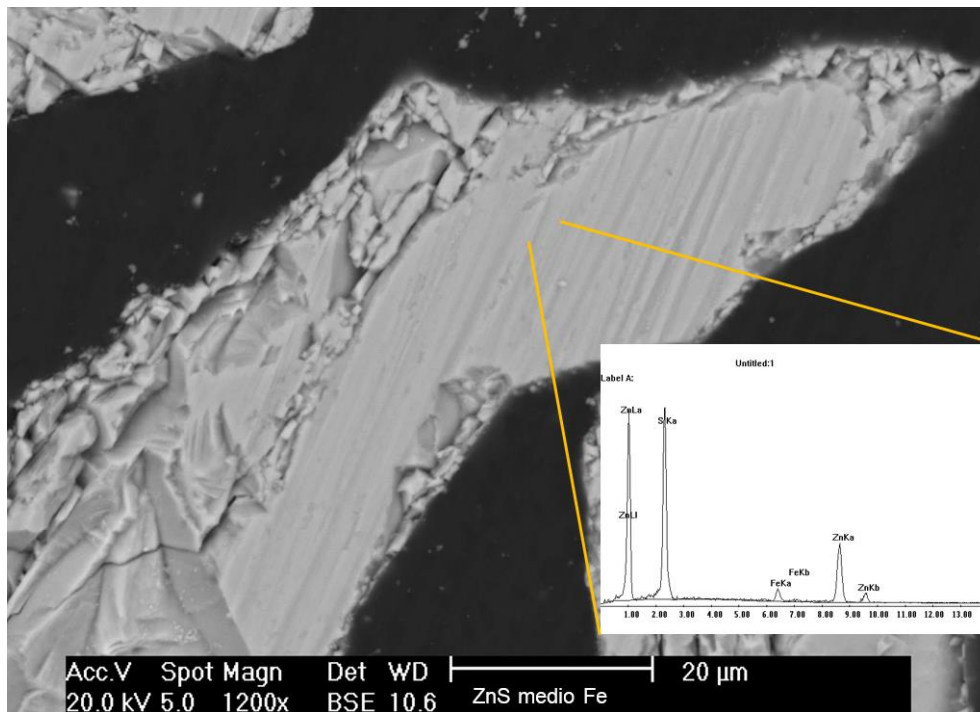
Muestra	
%Zn	61.72
%Fe	4.842
%Cu	0.2152
%Pb	0.1084

Tabla 17. Composición de esfalerita con medio Fe determinado mediante conteo de partículas utilizando MEB.

	S	Fe	Zn
% Peso	32.31	4.75	62.94

Tabla 18. Distribución de contenidos en la muestra de esfalerita de medio Fe.

	Zn	Fe	Pb	Cu	S	% peso
(Zn, Fe)S	61.720	4.653	---	---	31.682	98.056
PbS	---	---	0.108	---	0.017	0.125
CuFeS ₂	---	0.189		0.215	0.217	0.621
Ganga	---	---	---	---	---	1.198
TOTALES	61.720	4.842	0.108	0.215	31.916	100.000



.Figura 57. Micrografía de partícula de ZnS medio Fe mostrando espectro del hierro en solución sólida.

A.3. Difractograma del mineral de pirita (FeS₂).

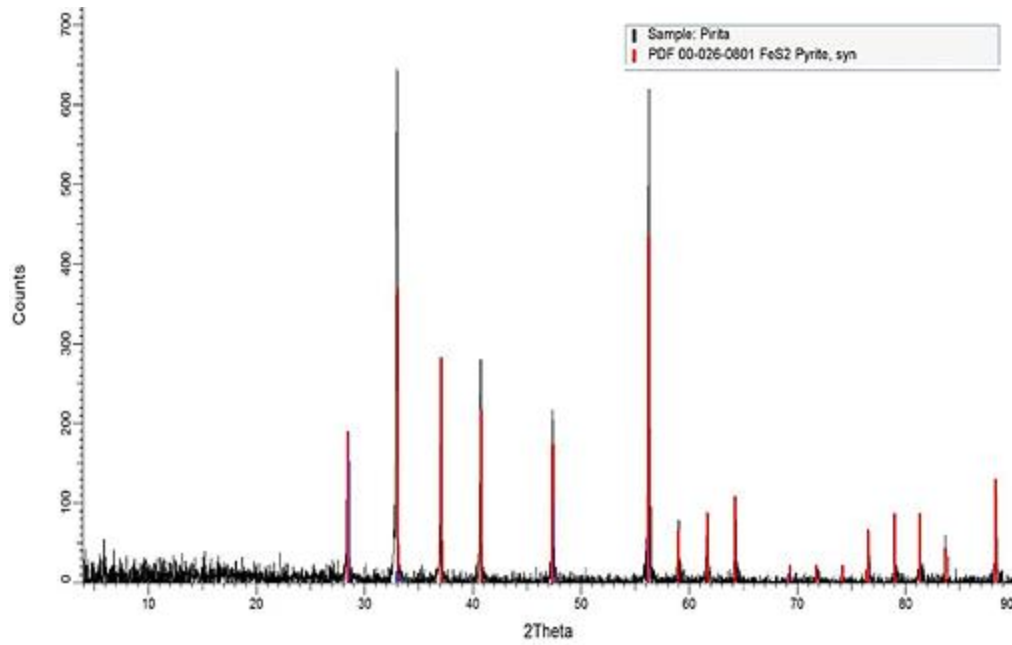


Figura 58. Espectro de difracción de rayos X (PDF 00-026-0801).

B. Isotermas de fisorción de N₂

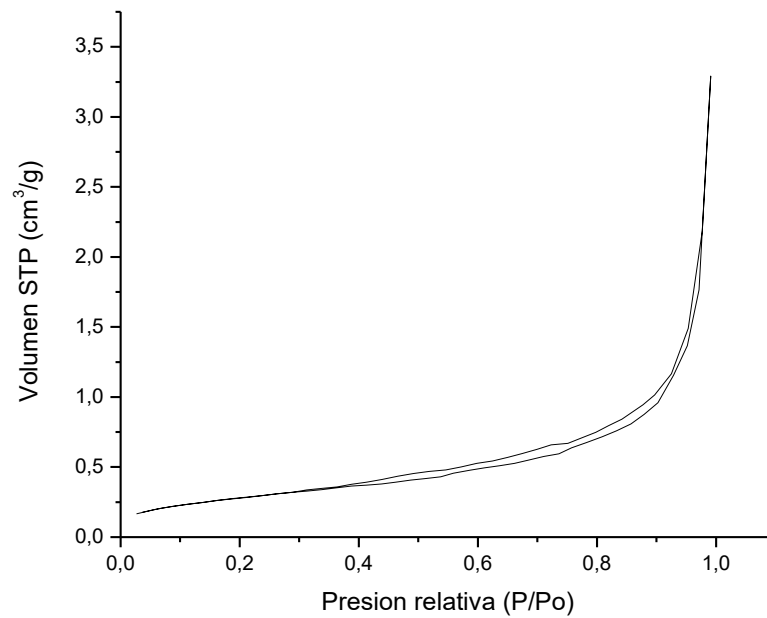


Figura 59. Isotermas de adsorción y desorción para muestra de ZnS bajo Fe.

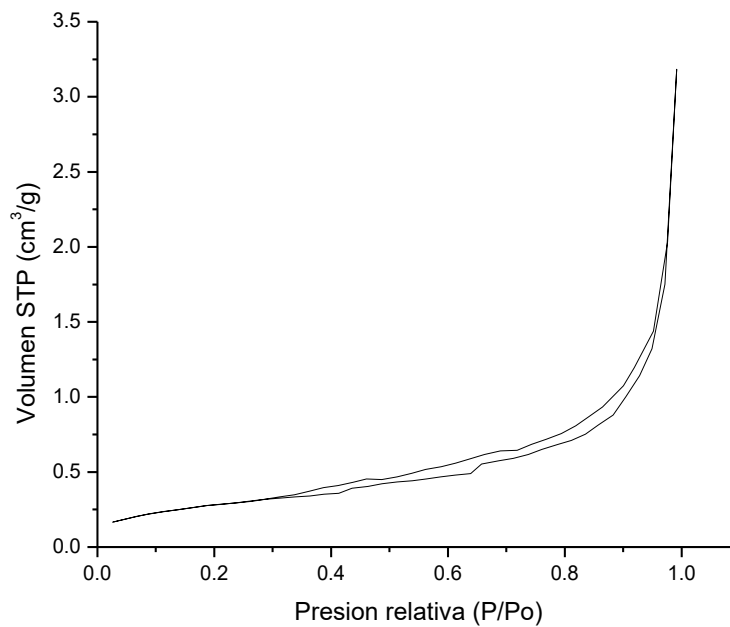


Figura 60. Isotherma de adsorción y desorción para muestra de ZnS medio Fe.

Tabla 19. Parámetros para ecuación modificada BET.

Parámetro	ZnS bajo Fe	ZnS medio Fe
Pendiente	3331.806	3373.691
Intercepto	5.377	4.664
R^2	0.9998	0.9997
C	62.967	73.329

C. Determinación de estabilidad de colector y longitud de onda de máxima absorbancia para colector EIPTC.

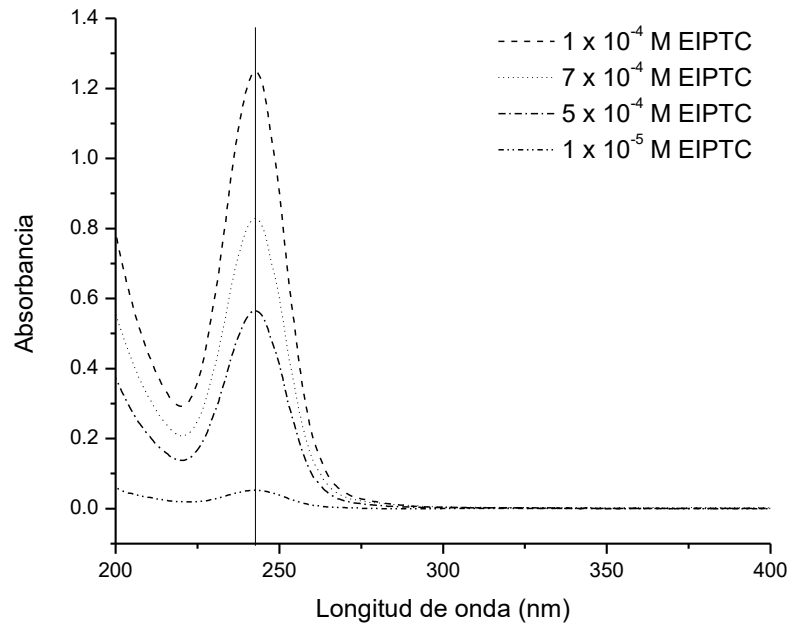


Figura 61. Absorbancia en función de longitud de onda. Identificación de longitud de onda con máxima absorbancia. $\lambda = 241.5 \text{ nm}$.

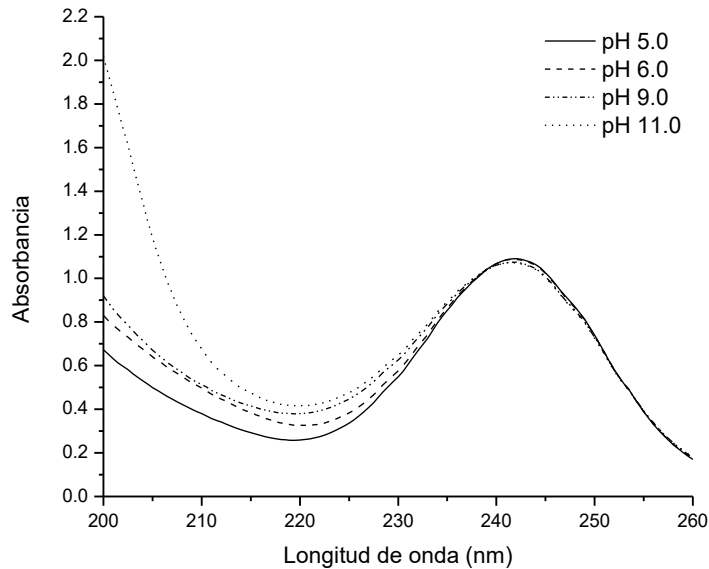


Figura 62. Absorbancia en función de longitud de onda. Determinación de estabilidad de compuesto EIPTC en solución al variar pH. $[\text{EIPTC}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

D. Curva de calibración para el colector EIPTC.

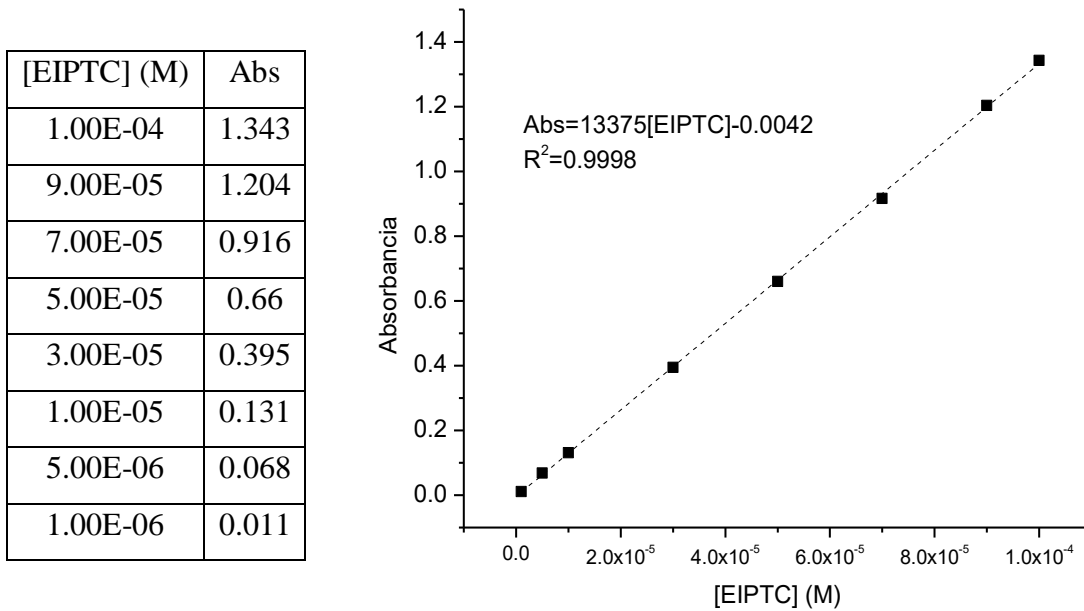


Figura 63. Curva de calibración para colector EIPTC, Electrolito soporte = 0.01 M NaCl.

E. Cinéticas de adsorción de EIPTC

Tabla 20. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO_4 , 1×10^{-4} M EIPTC, $V = 0.2$ L, $m = 2$ g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	8.69E-05	1.31E-05	1.28E-06
1	8.67E-05	1.33E-05	1.29E-06
2	8.52E-05	1.48E-05	1.43E-06
5	8.51E-05	1.49E-05	1.44E-06
10	8.38E-05	1.62E-05	1.57E-06
15	8.37E-05	1.63E-05	1.58E-06
30	8.35E-05	1.65E-05	1.61E-06
45	8.15E-05	1.85E-05	1.80E-06

Tabla 21. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO_4 , 1×10^{-4} M EIPTC, $V = 0.2$ L, $m = 2$ g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	9.28E-05	7.18E-06	7.05E-07
1	9.09E-05	9.12E-06	8.96E-07
2	8.98E-05	1.02E-05	9.99E-07
5	8.96E-05	1.04E-05	1.02E-06
10	8.93E-05	1.07E-05	1.05E-06
15	8.91E-05	1.09E-05	1.07E-06
30	8.70E-05	1.30E-05	1.28E-06
45	8.61E-05	1.39E-05	1.37E-06

Tabla 22. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO_4 , 1×10^{-4} M EIPTC, $V = 0.2$ L, $m = 2$ g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	8.84E-05	1.16E-05	1.13E-06
1	8.80E-05	1.20E-05	1.16E-06
2	8.73E-05	1.27E-05	1.23E-06
5	8.64E-05	1.36E-05	1.32E-06
10	8.54E-05	1.46E-05	1.42E-06
15	8.39E-05	1.61E-05	1.56E-06
30	8.20E-05	1.80E-05	1.75E-06
45	8.11E-05	1.89E-05	1.84E-06

Tabla 23. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO₄, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ(mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	8.81E-05	1.19E-05	1.17E-06
1	8.81E-05	1.19E-05	1.17E-06
2	8.79E-05	1.21E-05	1.19E-06
5	8.71E-05	1.29E-05	1.27E-06
10	8.58E-05	1.42E-05	1.40E-06
15	8.43E-05	1.57E-05	1.55E-06
30	8.31E-05	1.69E-05	1.66E-06
45	8.18E-05	1.82E-05	1.79E-06

Tabla 24. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ(mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	7.93E-05	2.07E-05	2.01E-06
1	7.86E-05	2.14E-05	2.08E-06
2	7.61E-05	2.39E-05	2.32E-06
5	7.67E-05	2.33E-05	2.27E-06
10	7.49E-05	2.51E-05	2.44E-06
15	7.32E-05	2.68E-05	2.60E-06
30	7.16E-05	2.84E-05	2.76E-06
45	7.21E-05	2.79E-05	2.71E-06

Tabla 25. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ(mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	8.06E-05	1.94E-05	1.90E-06
1	7.93E-05	2.07E-05	2.03E-06
2	7.83E-05	2.17E-05	2.13E-06
5	7.76E-05	2.24E-05	2.20E-06
10	7.64E-05	2.36E-05	2.32E-06
15	7.55E-05	2.45E-05	2.41E-06
30	7.23E-05	2.77E-05	2.72E-06
45	7.21E-05	2.79E-05	2.74E-06

Tabla 26. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ(mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	8.26E-05	1.74E-05	1.70E-06
1	8.22E-05	1.78E-05	1.73E-06
2	8.09E-05	1.91E-05	1.85E-06
5	8.01E-05	1.99E-05	1.93E-06
10	7.86E-05	2.14E-05	2.08E-06
15	7.78E-05	2.22E-05	2.16E-06
30	7.67E-05	2.33E-05	2.27E-06
45	7.49E-05	2.51E-05	2.44E-06

Tabla 27. Datos cinéticos para la adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 9.0, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO_4 , 1×10^{-4} M EIPTC, $V = 0.2$ L, $m = 2$ g.

Tiempo (min)	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
0	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
0.5	8.26E-05	1.74E-05	1.71E-06
1	8.21E-05	1.79E-05	1.76E-06
2	8.08E-05	1.92E-05	1.89E-06
5	8.00E-05	2.00E-05	1.96E-06
10	7.80E-05	2.20E-05	2.16E-06
15	7.78E-05	2.22E-05	2.18E-06
30	7.56E-05	2.44E-05	2.40E-06
45	7.32E-05	2.68E-05	2.63E-06

F. Pruebas de densidad de adsorción en función de pH

Tabla 28. Adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO_4 , 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, $V = 0.2$ L, $m = 2$ g.

pH	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
7.8	8.51E-05	1.49E-05	1.44E-06
9	8.64E-05	1.36E-05	1.32E-06
10	9.16E-05	8.40E-06	8.16E-07
11	8.79E-05	1.21E-05	1.17E-06

Tabla 29. Adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO_4 , 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, $V = 0.2$ L, $m = 2$ g.

pH	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
7.8	8.96E-05	1.04E-05	1.02E-06
9	8.71E-05	1.29E-05	1.27E-06
10	9.10E-05	8.99E-06	8.84E-07
11	8.88E-05	1.12E-05	1.10E-06

Tabla 30. Adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.

pH	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
7.8	7.67E-05	2.33E-05	2.27E-06
9	8.01E-05	1.99E-05	1.93E-06
10	8.58E-05	1.42E-05	1.38E-06
11	8.97E-05	1.03E-05	9.98E-07

Tabla 31. Adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con colector, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g.

pH	[EIPTC] _{remanente} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ (mol m ⁻²)
7.8	7.76E-05	2.24E-05	2.20E-06
9	8.00E-05	2.00E-05	1.96E-06
10	8.23E-05	1.77E-05	1.74E-06
11	8.72E-05	1.28E-05	1.26E-06

G. Isotermas de adsorción de EIPTC.

Tabla 32. Datos para construcción de isoterma de adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO₄, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L, m = 2 g, T=25 °C.

[EIPTC] ₀ (mol/l)	[EIPTC] _{equilibrio} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ _{eq} (mol m ⁻²)
1.00E-04	8.37E-05	1.63E-05	1.60E-06
9.00E-05	7.41E-05	1.59E-05	1.56E-06
7.00E-05	5.58E-05	1.42E-05	1.40E-06
5.00E-05	3.86E-05	1.14E-05	1.12E-06
3.00E-05	1.95E-05	1.05E-05	1.03E-06

Tabla 33. Datos para construcción de isoterma de adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO₄, 1×10^{-4} M EIPTC, V = 0.2 L. m = 2 g, T=25 °C.

[EIPTC] ₀ (mol/l)	[EIPTC] _{equilibrio} (mol L ⁻¹)	[EIPTC] _{adsorbido} (mol L ⁻¹)	Γ _{eq} (mol m ⁻²)
1.00E-04	8.91E-05	1.09E-05	1.07E-06
9.00E-05	7.90E-05	1.10E-05	1.08E-06
7.00E-05	5.97E-05	1.03E-05	1.01E-06
5.00E-05	4.11E-05	8.94E-06	8.78E-07
3.00E-05	2.20E-05	8.00E-06	7.86E-07

H. Construcción de gráficos de Van't Hoff

Tabla 34. Datos para construcción de gráfico de Van't Hoff sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO_4 , 1×10^{-4} M EIPTC.

T(°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	t _e (min)	C _{e sol} (mol L ⁻¹)	C _{e ads} (mol L ⁻¹)	K _c	Ln(K _c)
25	298	0.0034	15	8.37E-05	1.63E-05	0.1945	-1.6372
30	303	0.0033	15	8.41E-05	1.59E-05	0.1897	-1.6621
35	308	0.0032	60	8.14E-05	1.86E-05	0.2280	-1.4786
40	313	0.0032	150	7.11E-05	2.89E-05	0.4061	-0.9011
45	318	0.0031	90	6.86E-05	3.14E-05	0.4582	-0.7804

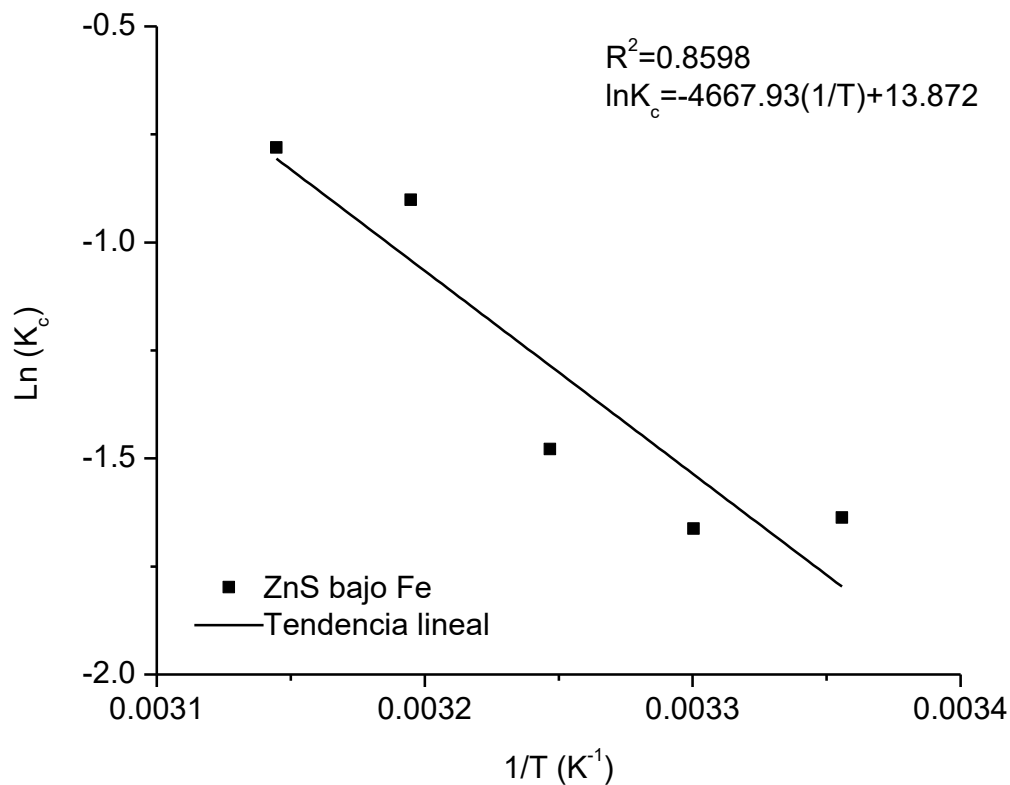


Figura 64. Gráfico de Van't Hoff para la adsorción de EIPTC sobre ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M, $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.

Tabla 35. Datos para construcción de gráfico de Van't Hoff sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO_4 , 1×10^{-4} M EIPTC.

T(°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	t _e (min)	C _{e sol} (mol L ⁻¹)	C _{e ads} (mol L ⁻¹)	K _c	Ln(K _c)
25	298	0.0034	15	8.91E-05	1.09E-05	0.1225	-2.0996
30	303	0.0033	30	8.11E-05	1.89E-05	0.2336	-1.4540
35	308	0.0032	60	8.47E-05	1.53E-05	0.1813	-1.7074
40	313	0.0032	60	7.46E-05	2.54E-05	0.3413	-1.0751
45	318	0.0031	90	6.81E-05	3.19E-05	0.4695	-0.7562

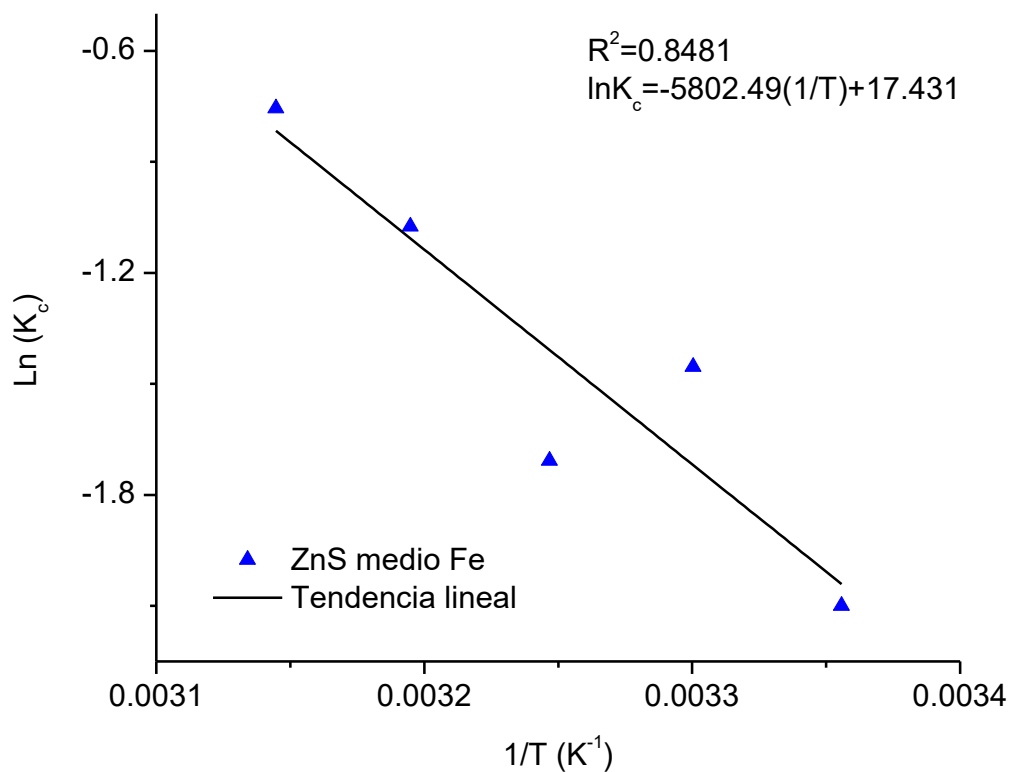


Figura 65. Gráfico de Van't Hoff para adsorción de EIPTC sobre ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: pH 7.8; 10 min de activación; $[\text{CuSO}_4] = 1 \times 10^{-4}$ M; $[\text{EIPTC}]_0 = 1 \times 10^{-4}$ M.

I. Microflotación

Tabla 36. Microflotaciones de muestra ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.

pH	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
7.8	0.758	0.075	0.833	90.970
9.0	0.775	0.073	0.847	91.419
10.0	0.762	0.111	0.873	87.290
11.0	0.517	0.378	0.895	57.745

Tabla 37. Microflotaciones de muestra ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.

pH	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
7.8	0.787	0.089	0.875	89.889
9.0	0.808	0.131	0.939	86.076
10.0	0.673	0.238	0.911	73.904
11.0	0.505	0.388	0.893	56.587

Tabla 38. Microflotaciones de muestra de pirita, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 1×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.

pH	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
7.8	0.245	0.542	0.787	31.131
9.0	0.383	0.433	0.816	46.936
10.0	0.492	0.291	0.783	62.835
11.0	0.464	0.332	0.796	58.291

Tabla 39. Microflotaciones de muestra ZnS bajo Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.

pH	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
7.8	0.769	0.121	0.890	86.366
9	0.819	0.066	0.885	92.522
10	0.845	0.095	0.939	89.908
11	0.731	0.193	0.924	79.104

Tabla 40. Microflotaciones de muestra ZnS medio Fe, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.

pH	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
7.8	0.680	0.106	0.786	86.549
9	0.802	0.079	0.881	91.046
10	0.857	0.088	0.945	90.715
11	0.637	0.290	0.928	68.704

Tabla 41. Microflotaciones de muestra de pirita, condiciones de experimentación: 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con 1×10^{-4} M EIPTC.

pH	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
7.8	0.346	0.460	0.806	42.928
9	0.320	0.492	0.812	39.409
10	0.360	0.433	0.793	45.397
11	0.531	0.274	0.805	65.963

Tabla 42. Microflotaciones de ZnS bajo Fe en función de la concentración de EIPTC, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con colector EIPTC.

[EIPTC], M	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
1.00E-05	0.709	0.108	0.817	86.764
5.00E-05	0.787	0.108	0.894	87.946
1.00E-04	0.758	0.075	0.833	90.970
5.00E-04	0.773	0.084	0.857	90.205
1.00E-03	0.881	0.080	0.961	91.647

Tabla 43. Microflotaciones de ZnS medio Fe en función de la concentración de EIPTC, condiciones de experimentación: pH 7.8, 10 min de activación, 5×10^{-4} M CuSO₄, 5 min de acondicionamiento con colector EIPTC.

[EIPTC], M	Peso concentrado (g)	Peso colas (g)	Peso total (g)	Recuperación (%)
1.00E-05	0.568	0.372	0.940	60.421
5.00E-05	0.790	0.099	0.889	88.850
1.00E-04	0.787	0.089	0.875	89.889
5.00E-04	0.818	0.063	0.881	92.846
1.00E-03	0.808	0.048	0.856	94.382

J. Pruebas de potencial ζ .

 Tabla 44. Potencial ζ . Serie 1.

	ZnS medio Fe	ZnS bajo Fe	ZnS sintético
pH	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)
5	-8.6	-20.9	-9.9
6	-7.8	-15.2	-13.7
7	-16.0	-16.8	-10.9
8	-10.9	-9.1	-33.9
9	-5.9	-25.0	-39.2
10	-7.0	-43.0	-53.0
11	-40.5	-50.0	-54.7
12	-40.4	-44.4	-55.7

 Tabla 45. Potencial ζ . Serie 2.

	ZnS medio Fe	ZnS bajo Fe	ZnS sintético
pH	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)
5	-27.7	-38.7	4.4
6	-19.2	-35.2	-15.8
7	-11.8	-34.9	-18.7
8	-28.2	-33.3	-24.7
9	-32.1	-30.4	-34.1
10	-35.9	-29.0	-37.6
11	-34.5	-30.4	-37.1
12	-41.7	-28.6	-22.1

Tabla 46. Potencial ζ . Serie 3.

	ZnS medio Fe	ZnS bajo Fe	ZnS sintético
pH	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)
5	-4.3	-20.0	-40.1
6	-2.7	-20.9	-38.2
7	2.7	6.9	1.9
8	-8.7	-1.7	-6.7
9	-14.8	-19.0	-29.4
10	-18.4	-26.9	-61.9
11	-21.1	-34.7	-63.1
12	-34.0	-42.5	-58.9

 Tabla 47. Potencial ζ . Serie 4.

	ZnS medio Fe	ZnS bajo Fe	ZnS sintético
pH	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)
5	-16.5	-25.7	-40.1
6	-17.5	-24.3	-40.1
7	-16.6	-28.8	-42.2
8	-10.2	-33.3	-44
9	-26.2	-38.1	-43.9
10	-32.8	-39.7	-49.25
11	-26.7	-38.7	-54.6
12	---	-42.9	-56.4

 Tabla 48. Potencial ζ . Serie 5.

	ZnS medio Fe	ZnS bajo Fe	ZnS sintético
pH	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)	Potencial ζ (mV)
5	-12.9	-2.9	-30.8
6	-14.3	-5.3	-20.4
7	-6.7	-6.6	-24.9
8	-15.8	-17.1	-39.1
9	-10.4	-7.6	-42.1
10	-24.0	-25.4	-31.4
11	-28.9	-26.1	-42.3
12	-16.1	-26.0	-59.5