



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

“Estudio de adsorción de los colectores Isobutilo Xantógeno Etil Formiato y O-pentilo S-propenilo éster, en la superficie de sulfuros de cobre y su correlación en el proceso de flotación”.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA DE MINERALES

PRESENTA:

I.Q. Delia Monserrat Ávila Márquez

DIRIGIDA POR:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

No. de beca CONACYT: 618496

Proyecto CONACYT No.: CB-254952-2016

San Luis Potosí, San Luis Potosí, Marzo del 2019





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

“Estudio de adsorción de los colectores Isobutilo Xantógeno Etil Formiato y Octileno S-propenilo éster, en la superficie de sulfuros de cobre y su correlación en el proceso de flotación”.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA DE MINERALES

PRESENTA:

I.Q. Delia Monserrat Ávila Márquez

DIRIGIDA POR:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

Sinodales:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez _____

Dra. Alien Blanco Flores _____

Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas _____

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz _____

M.C. María del Carmen Ojeda Escamilla _____

Marzo 2019



15 de noviembre de 2018

**ING. DELIA MONSERRAT ÁVILA MÁRQUEZ
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Alien Blanco Flores**, Asesor y Co-asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 15 de noviembre del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Estudio de adsorción de los colectores Isobutilo Xantógeno Etil Formiato y O-pentilo-S-propenilo ester, en la superficie de sulfuros de cobre y su correlación en el proceso de flotación"

Introducción.

1. Antecedentes: flotación de sulfuros de cobre y estudios de adsorción.
 2. Técnicas de caracterización de superficies.
 3. Hipótesis, justificación y objetivos.
 4. Desarrollo experimental para la evaluación de la interacción colector-superficie mineral.
 5. Resultados y análisis.
- Conclusiones y recomendaciones.
Apéndices.
Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E



M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Aclaración

El presente trabajo que lleva por título

“Estudio de adsorción de los colectores Isobutilo Xantógeno Etil Formiato y O-pentilo-S-propenilo ester, en la superficie de sulfuros de cobre y su correlación en el proceso flotación”

se realizó en el periodo Enero de 2017 a 30 de Diciembre 2019 bajo la dirección del **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez** y la **Dra. Alien Blanco Flores**.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este documento y asume la responsabilidad total del mismo.

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento de Tesis para fines académicos.

Nombre y Firma del autor

Delia Monserrat Ávila Márquez

Agradecimientos

A Dios. Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mis padres porque gracias a su cariño, guía, esfuerzo y apoyo he llegado a realizar uno de mis anhelos más grandes de mi vida, fruto del inmenso apoyo, amor y confianza que en mí se depositó y con los cuales he logrado terminar mis estudios que constituyen el legado más grande que pudiera recibir y por lo cual les viviré eternamente agradecida. Con cariño y respeto.

A mi hermano que ha sido mi compañero de aventuras, que, aunque tenemos diferentes puntos de vista, sin duda mi vida sin tu compañía no sería igual de divertida, gracias por todo el apoyo.

A mi abuelita por toda esa ayuda, preocupación y apoyo brindada en todo este trayecto recorrido.

A toda mi familia que de alguna manera siempre me apoyaron en lo largo de mi vida y de mi carrera.

A mi asesor Dr. en C. Iván Alejandro Reyes Domínguez, por aceptarme para realizar esta tesis de maestría bajo su dirección, haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo las actividades propuestas en el desarrollo de la tesis.

A mi asesora la Dra. Alien Blanco Flores por su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable. Por su disponibilidad y paciencia que hizo que nuestras discusiones redundaran benéficamente a nivel científico. No cabe duda de que su participación ha enriquecido el trabajo realizado y, además, ha significado el surgimiento de una sólida amistad.

A mis amigas Flor y Graciela por haber hecho más amena la estancia en el posgrado y por toda la ayuda que siempre me brindaron.

A mi amiga Sarahi que pesar de la distancia siempre estuvo brindándome su apoyo, por ser siempre esa persona incondicional.

A Paola, por la ayuda brindada en la interpretación de los XPS, así como todo su ayuda incondicional en cosas personales.

A los investigadores de la Maestría en Ingeniería de Minerales de la Universidad Autónoma de San Luis potosí (**UASLP**), que de una forma u otra me apoyaron en las investigaciones y con la infraestructura que necesité.

Por el apoyo del Instituto de Metalurgia de la UASLP, en especial a los laboratorios a cargo de Izanami López, Rosalina Tovar, Manuel Martínez y Francisco Galindo 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 los FTIR a Nicolás Miranda, en la Facultad de Ingeniería.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado por medio del proyecto CB-2015-01/254952 y la beca otorgada para la realización de mis estudios en la maestría con número de CVU 815362.

ÍNDICE

Introducción.....	1
1. Antecedentes: flotación de sulfuros de cobre y estudios de adsorción	2
1.1. Flotación.....	2
1.1.1. Flotación de cobre.....	4
1.1.2. Colectores.....	7
1.1.3. Colectores tipo xantógenos formiato	8
1.2. Adsorción	10
1.2.1. Cinética de adsorción	12
1.2.2. Isotermas de adsorción.....	14
1.3. Diseño de experimentos	16
2. Técnicas de caracterización de superficies.....	18
3. Hipótesis, justificación y objetivos	22
3.1. Hipótesis.....	22
3.2. Justificación.....	22
3.3. Objetivo general	23
3.3.1. Objetivos específicos	23
4. Desarrollo experimental para la evaluación de la interacción colector-superficie mineral	24
4.1. Obtención y preparación de los minerales y colectores	24
4.2. Caracterización de los minerales antes y después de la adsorción.....	25
4.3. Determinación de longitud de onda de trabajo de los colectores	26
4.4. Cantidad óptima de adsorbente	26
4.5. Cinética de adsorción	27

4.6. Isoterma de adsorción	27
4.7. Análisis de las variables de proceso: temperatura y pH.....	28
A. Temperatura del medio de adsorción.....	28
B. pH de las soluciones de los colectores C-4940 y C-4410	28
4.8. Determinación de pH en el punto de carga cero	28
4.9. Diseño de experimentos para estudios de microflotación.....	29
5. Resultados y análisis	31
5.1. Caracterización de los colectores	31
⇒ Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	31
5.2. Material Sintético.....	33
5.2.1. Caracterización antes y después de la adsorción de los colectores.....	33
⇒ Difracción de Rayos X.....	33
⇒ Microscopía Electrónica de Barrido.....	34
⇒ Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier.....	34
⇒ Espectroscopia Fotoelectrónica Inducida por Rayos X.....	37
5.2.2. Estudios cinéticos en el proceso de adsorción de los colectores.....	41
⇒ Relación masa/volumen para la adsorción de los colectores C-4940 y C-4410	41
⇒ Cinética de adsorción de los colectores sobre el material sintético y aplicación de modelos matemáticos.....	42
⇒ Análisis termodinámico con los colectores C-4940 y C-4410.....	46
5.2.3. Obtención de isothermas de adsorción de los colectores y aplicación de modelos matemáticos.....	48
5.2.4. Identificación del mecanismo de interacción del colector con la superficie de sulfuros de cobre.	51
⇒ pH en el punto de carga cero.....	51

5.3. Mineral Natural	54
5.3.1. Caracterización antes y después de la adsorción de los colectores	54
⇒ Difracción de Rayos X	54
⇒ Análisis químico elemental.	55
⇒ Microscopía Electrónica de Barrido.....	55
⇒ Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.	56
⇒ Análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica Inducida por Rayos X.....	58
5.3.2. Estudios cinéticos en el proceso de adsorción de los colectores.....	65
⇒ Relación masa/volumen para la adsorción de los colectores C-4940 y C-4410	66
⇒ Cinética de adsorción de los colectores sobre el mineral natural y aplicación de modelos matemáticos	66
⇒ Análisis termodinámico con los colectores C-4940 y C-4410.....	69
5.3.3. Obtención de isothermas de adsorción de los colectores y aplicación de modelos matemáticos.....	71
5.3.4. Dilucidación del mecanismo de interacción del colector con la superficie del mineral natural.....	74
⇒ pH en el punto de carga cero.....	74
5.3.5. Estudio de las microflotaciones para la recuperación de Cu	75
Conclusiones y recomendaciones.....	86
Recomendaciones	88
Apéndices	89
Referencias	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representación esquemática del proceso de flotación (Machuca, 2015).	2
Figura 2: Etapas que caracterizan el proceso de flotación.	3
Figura 3: Principales centros Mineros Productores de Cobre en 2015. (Monreal y Hernández, 2015).	4
Figura 4: Recuperación de pirita, arsenopirita y pirrotita en función del pH (Fuesrtenau y colaboradores., 1985).	5
Figura 5: Estructura de un colector.	8
Figura 6: Síntesis de colector xantógeno formiato.	9
Figura 7: Mecanismo de adhesión de los xantógeno formiatos sobre la superficie de un sulfuro mineral.	9
Figura 8: Interacción entre colector-mineral.	10
Figura 9: Diagrama del mecanismo de adsorción de un material poroso. (Gutiérrez, 2011).	13
Figura 10: Análisis por XPS de calcopirita antes y después del tratamiento coniPOPECTU; (a) antes del tratamiento y (b) después del tratamiento de 2 h. (Liu y colaboradores.,2015).	20
Figura 11: Espectros de UV-vis de BOPECTU en presencia o ausencia de iones metálicos	21
Figura 12: Espectro FTIR de BOPECTU antes y después de su respuesta a Cu^{2+} y Cu^+ ...	21
Figura 13: Espectro de UV-Vis de los colectores C-4940 y C-4410.	31
Figura 14: Espectro FTIR del colector C-4940.	32
Figura 15: Espectro FTIR del colector 4410.	33
Figura 16: Difractograma del material sintético (covelita).	33
Figura 17: Imágenes de MEB del material sintético antes (a y b) y después de la adsorción de los colectores (c y d).	34
Figura 18: Espectro FTIR de material sintético: antes y después de tratamiento con C-4940.	36

Figura 19: Espectro FTIR de material sintético: antes y después de tratamiento con C-4410.	36
Figura 20: Espectro XPS de material sintético antes de la adsorción a) Cu 2p _{3/2} y b) S 2p.	37
Figura 21: Espectro XPS después de la adsorción del MS-C-4940 a) Cu 2p _{3/2} , b) S 2p, c) O 1s y d) C 1 s.	39
Figura 22: Espectro XPS después de la adsorción del MS-C-4410 a) Cu 2p _{3/2} , b) S 2p, c) O 1s y d) C 1 s.	41
Figura 23: Relación masa- volumen del material sintético con ambos colectores.....	42
Figura 24: Cinéticas de adsorción experimentales del material sintético con C-4940.....	43
Figura 25: Cinéticas de adsorción experimentales del material sintético con C-4410.....	43
Figura 26: Cinéticas del colector C-4940-material sintético a temperaturas diferentes.	47
Figura 27: Cinéticas del colector C-4410-material sintético a temperaturas diferentes.	47
Figura 28.a: Isoterma experimental del colector C-4940-material sintético.....	49
Figura 28.b: Isoterma experimental del colector C-4410-material sintético.	49
Figura 29: Gráfico de pH _{pzc} del MS.	52
Figura 30: Mecanismo de ambos colectores con el material sintético.....	53
Figura 31: Patrón de DRX del mineral natural.	55
Figura 32: Imágenes de MEB del mineral natural antes y después de la adsorción de los colectores.....	56
Figura 33: Espectro FTIR del mineral natural: antes y después de tratamiento con C-4940.	57
Figura 34: Espectro FTIR de mineral sintético: antes y después de tratamiento con C-4410.	57
Figura 35: Espectro XPS del mineral natural antes de la adsorción a) Cu 2p _{3/2} , b) Fe 2p _{3/2} , c) O 1s y d) S.	60
Figura 36: Espectro XPS después de la adsorción del MN-C-4940 a) Cu 2p _{3/2} , b) Fe 2p _{3/2} , c) S 2p _{3/2} , d) O 1s y e) C 1s.....	62

Figura 37: Espectro XPS después de la adsorción del MN-C-4410 a) Cu 2p _{3/2} , b) Fe 2p _{3/2} , c) S 2p _{3/2} , d) O 1s y e) C 1s.....	65
Figura 38: Relación masa volumen del mineral natural con C-4940.....	66
Figura 39: Cinética de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4940.	67
Figura 40: Cinética de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4410.	67
Figura 41: Cinéticas del colector C-4940-mineral natural a temperaturas diferentes.....	69
Figura 42: Cinéticas del colector C-4410-mineral natural a temperaturas diferentes.....	70
Figura 43: Isoterma de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4940.	72
Figura 44: Isoterma de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4410.	73
Figura 45: Gráfico de pH _{pzc} del mineral natural.	75
Figura 46: Diagrama de Pareto estandarizado para el % recuperación de Cu.	77
Figura 47: Gráfico normal de efectos estandarizados.	78
Figura 48: Gráfico de probabilidad normal de residuos.....	79
Figura 49: Gráfico de residuos vs. ajustes.	80
Figura 50: Gráfica de efectos principales factoriales.....	81
Figura 51: Gráfica de superficie respuesta con la interacción de pH y C _i	82
Figura 52: Gráfica de superficie respuesta con la interacción de pH y t _f	83
Figura 53: Gráfica de superficie respuesta con la interacción de C _i y t _f	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Modelos matemáticos para procesos cinéticos de adsorción.	14
Tabla 2: Modelos de isothermas de adsorción.	15
Tabla 3: Técnicas de caracterización empleadas en la caracterización de los minerales utilizados en esta investigación.	19
Tabla 4: Descripción de la simbología del material sintético, mineral y colectores con los que se trabajarán en la investigación.	24
Tabla 5: Condiciones experimentales para la caracterización del MS y MN antes y después de la adsorción de los colectores.	26
Tabla 6: Diseño de experimentos obtenido del software Minitab.	30
Tabla 7: Variables con niveles máximo y mínimos para el diseño de experimentos.	30
Tabla 8: Tiempo de equilibrio de material sintético con ambos colectores.	42
Tabla 9: Modelos cinéticos del material sintético con C-4940.	45
Tabla 10: Modelos cinéticos del material sintético con C-4410.	46
Tabla 11: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4940 sobre material sintético.	47
Tabla 12: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4410 sobre material sintético.	48
Tabla 13: Modelos de isothermas de adsorción del colector C-4940-MS.	50
Tabla 14: Modelos de isothermas de adsorción del colector C-4410-MS.	51
Tabla 15: Composición química del mineral natural.	55
Tabla 16: Tiempo de equilibrio de mineral natural con ambos colectores.	66
Tabla 17: Modelos cinéticos del mineral natural con C-4940.	68
Tabla 18: Modelos cinéticos del mineral natural con C-4410.	68

Tabla 19: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4940 sobre mineral natural.	70
Tabla 20: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4410 sobre mineral natural.	70
Tabla 21: Modelos de isothermas del colector C-4940-mineral natural.	72
Tabla 22: Modelos de isothermas del colector C-4410-mineral natural.	73
Tabla 23: Resultados de la variable de respuesta.	76
Tabla 24: Análisis de varianza.	77
Tabla 25: Condiciones para optimizar el % de recuperación de Cu.....	84
Tabla 26: Condiciones para pruebas de microflotación del colector C-4410.	84
Tabla 27: % Recuperación de cobre del colector C-4410.	85

RESUMEN

La recuperación de cobre como especie metálica valiosa es una actividad minera importante; aun cuando los materiales que se emplean en la actualidad no permiten llevar a cabo esta en diferentes medios. Es por ello que en la investigación que se presenta se estableció como objetivo principal estudiar la adsorción de los colectores xantógeno formiato y un éster xántico en la superficie de minerales de cobre. Los procesos de adsorción se estudiaron en medio ácido, buscando las condiciones óptimas de microflotación para lograr el mejor porcentaje de recuperación de cobre. Esta actividad se realizó a través de un diseño de experimentos. Se trabajó con un material sintético para establecer el tipo de interacción entre el cobre y los colectores antes mencionados. El mineral utilizado fue la bornita con la cual se obtuvo tanto la cinética como la isoterma de adsorción de los colectores; el tiempo de equilibrio de la cinética se asoció al tiempo de contacto entre el colector y el mineral en los estudios de microflotación. Las fases por las que está constituido el mineral se identificaron a través de la difracción de rayos X (DRX). Los estudios de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) permitieron identificar la morfología de ambos materiales y con ello identificar los posibles modelos matemáticos de adsorción a utilizar, información que se complementó con el análisis de la forma de las isotermas obtenidas en cada caso. Para la identificación de los grupos funcionales del colector y como evidencia de que la adsorción procedió en la superficie de los materiales, se obtuvieron los espectros de Infrarrojo (FT-IR) para los colectores, el material sintético, el mineral antes y después de la adsorción. La identificación de la longitud de onda de trabajo para cuantificar la cantidad de colector que no se adsorbió se obtuvo a través de los espectros de absorción, obtenido por espectroscopia Uv-Vis. El mecanismo de interacción colector-material sintético y colector-mineral se obtuvo utilizando la espectroscopía fotoelectrónica inducida por rayos X (XPS). La cinética de adsorción en ambos casos se llevó a cabo para una misma concentración inicial fija (20 mg/L) y a tres valores de pH diferentes: 2, 4 y 6. Para identificar el tipo de adsorción se aplicaron los modelos matemáticos: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y segundo orden. Además, se realizó el análisis termodinámico para conocer la espontaneidad y la naturaleza del proceso. Las temperaturas establecidas fueron 10, 25 y 40 °C. Las isotermas de adsorción se trabajaron en un rango de concentraciones de 20-60 mg/L, para determinar la capacidad máxima de adsorción. Los modelos matemáticos utilizados en el análisis fueron

modelo de Langmuir, Freundlich, Temkin y Redlich-Peterson. En el diseño de experimentos para los estudios de microflotación se estudió la interacción entre las variables: tiempo de flotación, pH y concentración. La variable respuesta fue el porcentaje de recuperación de cobre.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mineral presentó varias fases mineralógicas: bornita, calcopirita y cuarzo. Presentó una superficie rugosa, formada por la aglomeración de partículas y porosidad variable en su superficie. Los tiempos de equilibrio para los diferentes valores de pH tanto en la cinética del material sintético como del mineral fueron similares y nunca superior a 15 min. La cinética se favoreció a pH 2 para la adsorción del xantógeno formiato y para el éster xántico a pH 6. El modelo que mejor describió los procesos en cada material y colector fue el de pseudo primer orden, indicando que la adsorción de los colectores se llevó a cabo por fisisorción a través de interacciones electrostáticas, confirmado ello con los valores de pH en el punto de carga cero. En los estudios térmicos, el proceso se favorece a temperatura ambiente y muestra una naturaleza endotérmica y espontánea. Las capacidades de adsorción variaron en función del tipo de colector y material. La aplicación de los modelos de isotermas de adsorción indicaron en todos los casos un proceso de adsorción favorable y que se da a través de la combinación de mecanismos en superficies heterogéneas. El mecanismo propuesto para la adsorción del xantógeno formiato en el material sintético se basó en la interacción electrostática entre los sitios de adsorción en la superficie del material (cobre) y los grupos funcionales del colector que condicionó la formación de un quelato. Los estudios de microflotación para este colector a través del diseño de experimentos permitió establecer como condiciones experimentales óptimas 20 mg/L de concentración inicial, 3 min de tiempo de flotación y pH=2 para obtener un 96 % de recuperación de cobre. En el caso del éster xántico el mejor resultado de obtuvo a pH=10 para un 84 % de recuperación de cobre, aunque a pH=2 logró un 50 % de recuperación.

Concluyendo se confirma la hipótesis establecida, ambos colectores permiten obtener porcentajes de recuperación de cobre superiores a un 50 % en medio ácido. Sin embargo, el xantógeno formiato es el que mejor funciona bajo condiciones ácidas extremas. Esto permitirá su uso posterior en la recuperación de cobre desde residuos de lixiviación.

Introducción

Los principales minerales de sulfuro de cobre son calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), tetraedrita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y enargita (Cu_3AsS_4). La fuente principal de cobre son los depósitos de mineral pórfido, que es la combinación de los minerales antes mencionados. Un mineral de sulfuro de cobre contiene varios niveles de sulfuro de hierro que generalmente incluyen pirita (FeS_2) y pirrotita (Fe_{1-x}S). A menudo están presentes oro y plata que pueden asociarse con los sulfuros o estar libres.

El principal problema está relacionado con la presencia de sulfuros de hierro, ya que estos también flotan con el cobre, diluyendo el grado de concentrado del mismo. Los reactivos colectores estándar de flotación son de clase tiol, con base de sulfuro, que pueden agruparse en las principales familias de xantato, ditiofosfato, tionocarbamato y tiocarbamato (Cheminova Danna Float). El problema principal que conlleva el uso de estos colectores es que son inestables en medio ácido, por lo que es necesario buscar y probar nuevas alternativas de usos de colectores que puedan mejorar la recuperación de valores metálicos, sin la necesidad de realizar etapas de neutralización.

Ha sido demostrado que los xantógeno formiatos (colectores para sulfuros metálicos) son estables en circuitos ácidos de flotación, a diferencia de los colectores xantatos, los cuales se descomponen en soluciones ácidas. Así, el uso de colectores xantógeno formiatos (DX) resulta en un sustancial ahorro de cal típicamente usada para alcanzar valores de $\text{pH} \approx 10.5$ (Ackerman et al. 2000).

Aunque algunos derivados de xantato (DX), como los xantógeno formiatos o ésteres xánticos parecen ser una excelente opción, actualmente existe escasa información sobre la evaluación del uso de los DX en la flotación de valores metálicos o cualquier otra fase y por lo tanto, no existe información sobre los mecanismos de adsorción en la interface sólido-líquido y su efecto en el desarrollo de la flotación. El principal objetivo de esta investigación es estudiar los mecanismos de interacción de sulfuros de cobre con dos colectores que son DX en medio ácido para su uso en la recuperación de cobre.

1. Antecedentes: flotación de sulfuros de cobre y estudios de adsorción

1.1. Flotación

A partir del siglo XX la minería toma un gran auge con la introducción y desarrollo del proceso de flotación y concentración de minerales. Esto permitió a la industria extraer mayor cantidad de mineral útil para diferentes mercados, así como hacer más eficiente su extracción, por lo que la comunidad científica continúa estudiando de manera más específica cada una de las etapas que involucra la flotación.

La flotación es un proceso cuya aplicación fundamental está dirigida a la separación y concentración de minerales. Esto se basa en las características hidrofóbicas de las partículas y su afinidad para adherirse a las burbujas de aire, de manera que el agregado burbuja-partícula asciende a través de la pulpa e ingresa a la fase espuma (**Figura 1**). El conjunto de agregados burbuja-partícula en la superficie debe adquirir la forma de una espuma estable para permitir la recuperación del mineral. En estas etapas la cinética de flotación es muy importante ya que es posible optimizar, considerando no solo el tamaño de las burbujas y la distribución de las mismas, sino también de la hidrofobicidad del mineral (Zangoi et al., 2017).

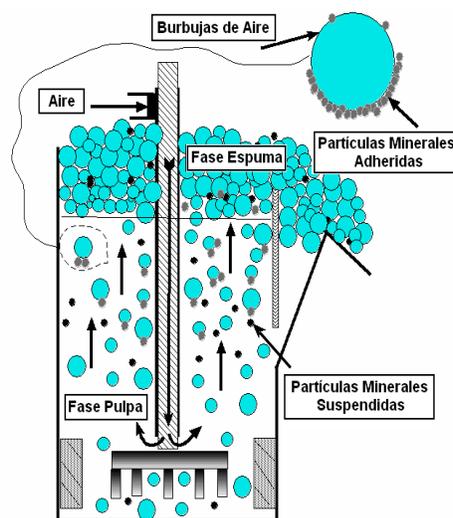


Figura 1: Representación esquemática del proceso de flotación (Machuca, 2015).

La aplicación más convencional de la flotación es la separación y concentración de minerales. Se reportan otros usos tales como la recuperación de colorantes en la industria del papel, en el tratamiento de aguas residuales y saneamiento. Debido a la eficiencia del proceso de flotación, las aplicaciones se han ampliado a la limpieza de ríos, separación de plásticos y separación de microorganismos. También se reporta la aplicación en el tratamiento de suelos para la remoción de pesticidas, aceites y elementos radioactivos; en la separación de semillas y en el tratamiento de aguas de procesos para el control de la corrosión. (González, 2011)

De manera general el proceso de flotación es considerado un proceso fisicoquímico complejo; pueden destacarse cuatro etapas fundamentales (**Figura 2**):

- I. Preparación de la pulpa, que no es más que la mezcla del mineral molido con agua.
- II. Adición de reactivos (espumantes, colectores, depresores y modificadores de pH) con el propósito de conseguir una pulpa homogénea antes de utilizarla en la flotación.
- III. Adición de aire para la formación de las burbujas. En esta etapa se debe agitar la pulpa para mantener las burbujas en constante movimiento, lo que facilita y mejora el contacto de las partículas de mineral en la pulpa dispersa, haciendo que el proceso ocurra de una manera más eficiente.
- IV. Recuperación de la espuma es la etapa que permite concentrar el mineral. Esta etapa se realiza de forma repetitiva, por lo que cada vez se va concentrando más el mineral.

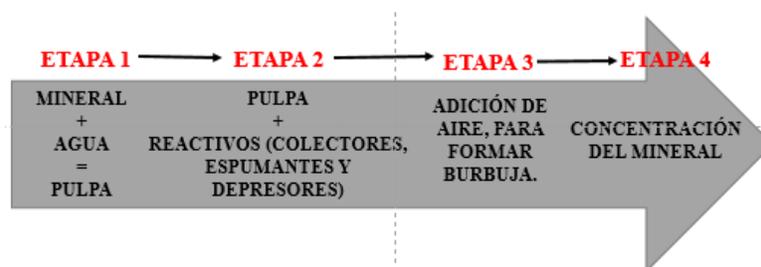


Figura 2: Etapas que caracterizan al proceso de flotación.

De acuerdo con las etapas antes mencionadas, dentro de los factores importantes en el proceso de flotación están la composición del mineral, propiedades y características del colector entre otras. Este último permite seleccionar los elementos de valor en sus concentrados y tener mejor recuperación, partiendo del hecho de que se pueden establecer

interacciones selectivas entre los colectores y las partículas minerales para dar lugar a un producto más hidrófobo.

1.1.1. Flotación de cobre

El cobre es un metal de alto valor para la industria minera debido a la gran demanda que tiene en la actualidad. Es por ello que a nivel mundial se destaca en los últimos años un incremento en la minería del cobre. En México la producción minera estaba dirigida solamente a la plata y el oro. Sin embargo, en la actualidad se ha inclinado hacia otros metales como es el caso del cobre en diferentes regiones del país (**Figura 3**). México ocupa el 9º lugar en la producción minera mundial y el 4º lugar en la producción minera de Latinoamérica. La minería mexicana se ha ubicado entre los 11 principales productores mundiales en 18 minerales, siendo para el cobre el 11º lugar. Es por ello que la principal industria del sector, considerando el valor de la producción minero-metalúrgica, es la del cobre, con una participación de 20 % (Monreal y Hernández, 2015).

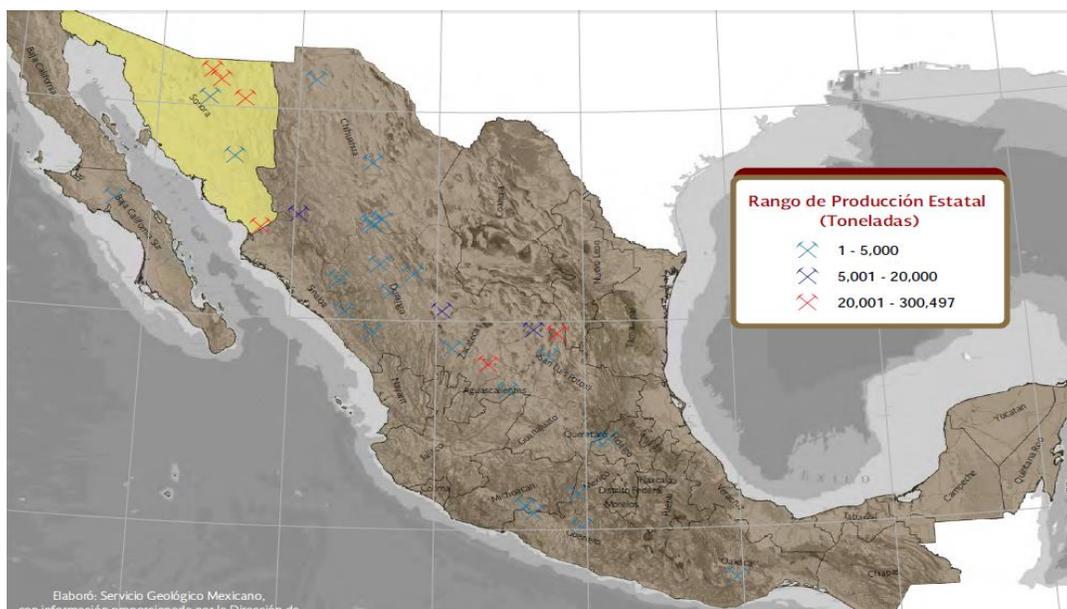


Figura 3: Principales centros Mineros Productores de Cobre en 2015. (Monreal y Hernández, 2015).

Se reporta en la literatura (CYTEC, 2010) que los minerales de cobre ocurren generalmente en depósitos de bajo grado y requieren concentración antes de la fundición, por lo que la comunidad científica busca alternativas de recuperación y concentración del metal utilizando

mejores técnicas y métodos que hagan más económico el proceso en general. Esta es la razón por la cual la mayoría de los minerales de cobre hoy en día son explotados desde depósitos porfíricos, aunque unos pocos depósitos del tipo veta se encuentran aún en explotación. El uso de un circuito alcalino es prácticamente universal en la flotación de minerales de cobre, el rango de pH es generalmente mantenido entre 9.5-11.5; en el circuito rougher, elevándose hasta 12 en el circuito de limpieza. El objetivo de tener un pH más alto es para deprimir los minerales de sulfuro de hierro presentes. Además, el pH también influye en las características de la espuma y flotabilidad de los minerales de cobre.

En las plantas actuales se utilizan colectores y para ser seleccionados, se toma en cuenta el pH del circuito en operación, considerando que éste puede cambiar. Los colectores que se emplean generalmente son los xantatos, principalmente en plantas de Cu y Cu-Mo diseminado (CYTEC, 2010).

En diferentes estudios se destaca la relación entre el pH y el potencial de óxido-reducción con la flotabilidad de sulfuros como pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S) y arsenopirita (FeAsS) cuando se emplean colectores sulfidrílicos. La **Figura 4** ilustra el efecto del pH en la recuperación de los tres sulfuros antes mencionados. En el esquema se muestra que la máxima flotabilidad es a pH neutro. Por otro lado, la pirita presenta un rango de pH más amplio para su flotación, de tal manera que el porcentaje de recuperación máximo es en medio ácido, en un pH cercano a 3. Sin embargo, la pirrotita y arsenopirita se vuelven hidrofílicas en el rango de pH de 7-10. (Fuerstenau et al., 1985).

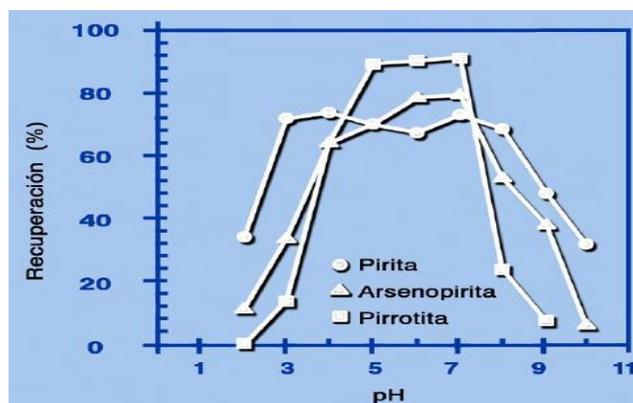


Figura 4: Recuperación de pirita, arsenopirita y pirrotita en función del pH (Fuerstenau y colaboradores., 1985)

Es importante mencionar que los óxidos son más difíciles de flotar con respecto a los sulfuros. Esto se debe a que los óxidos metálicos tienen una elevada solubilidad y humectabilidad causando un elevado carácter hidrofílico.

Considerando las etapas de la flotación también es importante conocer el efecto del potencial de pulpa en el proceso. Kalegowda y colaboradores (2015) reportan la flotación de calcopirita usando como colector etil xantato de sodio (NaEX), modificando el pH y el potencial de oxidación, a su vez realizaron estudios de UV-Vis; este último con la finalidad de observar la adsorción y desorción del xantato a diferentes potenciales. El objetivo principal de los autores fue evaluar y comprender los productos de oxidación de superficie, utilizando técnicas de Microscopía Electrónica de Emisión de Rayos X basadas en sincrotrón (X-PEEM) y Espectrometría de Masa de Iones Secundarios de Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS). Con la combinación de resultados de estas dos técnicas se pudo dilucidar la química de la superficie (productos de oxidación) de la calcopirita a diferentes condiciones de procesamiento.

Además de los xantatos, se ha comprobado que hay otros colectores que son afines a los sulfuros de cobre. En este sentido Numata y Wakamatsu (1990) realizaron el estudio del colector 2- mercaptobenzotiazol (MBT) para la flotación de los minerales calcopirita y pirita. Los autores encontraron que variando la concentración del MBT, se obtuvo una recuperación máxima de 80 % en el intervalo de pH de 4-10. En la flotación de la pirita se observó que, al aumentar el pH, la recuperación disminuyó de 90 % (pH 3-5) a 30 % (pH 6-10). Mientras que para la calcopirita la recuperación aumentó al disminuir el pH y aumentar la concentración de MBT. Además, se determinó el pH crítico para la flotación (fijación de partículas minerales a una burbuja de aire), el cual osciló entre 8 y 9.

Para obtener mejores porcentajes de recuperación, se considera lograr altos porcentajes de rendimiento de los diferentes colectores posibles de utilizar en un caso u otro. Fairthorne y colaboradores (1997), centraron el análisis en los colectores O-isopropil-N-etil tionocarbamato (IPETC), O-isobutil-N-etoxicarbonil tionocarbamato (IBECTC) y butil etoxicarbonil tiourea (BECTU). Los minerales empleados en el estudio fueron calcopirita, galena y pirita. Seleccionaron la concentración del colector y el pH del medio como las

variables a estudiar en la investigación. Los resultados indicaron que al aumentar la concentración y disminuir el pH, el rendimiento de flotación se incrementó, obteniéndose el mayor rendimiento en el caso de calcopirita. Los autores concluyeron que BECTU es más selectivo para usar en la calcopirita incluso a valores de pH altos y concentraciones bajas.

Es importante destacar que el uso de diferentes colectores en la recuperación de cobre se limita a los xantatos y otras moléculas de ditiocarbamatos sencillas, para el tratamiento de minerales como calcopirita y piritita fundamentalmente. No se reporta en la literatura una relación directa entre los estudios de adsorción del colector, considerando los tiempos de equilibrio y los tiempos de acondicionamiento en la flotación. Tampoco se considera el efecto del tipo de interacción colector-mineral para lograr mejores porcentajes de recuperación considerando diferentes relaciones mineral-colector.

1.1.2. Colectores

Para lograr una separación eficiente mediante flotación, es importante conocer las características del colector, ya que el recubrimiento selectivo del mismo es un requisito esencial en el proceso. Se reporta que los colectores son, dentro de los diferentes reactivos que se utilizan en el proceso de flotación, los más importantes. Los colectores son moléculas orgánicas que pueden ser adsorbidas en la superficie de minerales para cambiar el carácter hidrófobo del mineral, promoviendo de esta manera la adherencia entre la burbuja de aire y la partícula. (Machuca, 2015).

La estructura química de los colectores consiste en un extremo polar o iónico y otro apolar. El primero es a través del cual se establece la interacción adsorptiva con el mineral, la cual puede darse de diferentes maneras. El segundo extremo tiene la función de cambiar el carácter hidrófobo en la superficie del mineral. Este grado de hidrofobicidad puede ser mayor o menor, considerando el largo de la cadena carbonada (Liu et al., 2017) (**Figura 5**).

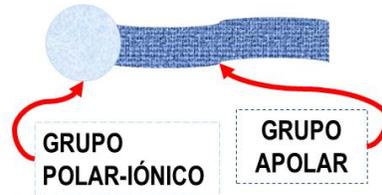


Figura 5: Estructura de un colector.

Los colectores tipo tiol que presentan un azufre en el grupo polar, son ampliamente reportados para la flotación de minerales sulfurados. Sin embargo, este tipo de colectores tiene la limitación de que sus cadenas carbonadas (hidrófobas) son muy cortas y por tanto el proceso de adsorción de éstos en el mineral es menos eficiente, pero pueden a la vez ser más selectivos hacia los diferentes sulfuros. Otra de las limitaciones es que solo pueden usarse en un rango de pH básico, por lo que, al tratar de implementarse en residuos de lixiviados, resultó muy poco eficiente el uso de los mismos debido a su degradación (Liu et al., 2012). Es por ello que la comunidad científica recurre al uso no solo de xantatos, sino que también estudia la introducción de otros tipos de colectores como son algunos derivados de xantato.

1.1.3. Colectores tipo xantógenos formiato

El uso de los xantógeno formiatos como colectores de flotación en sulfuros metálicos data desde hace más de 70 años (Fischer, 1928), pese a esto en la literatura especializada se encuentra escasa información al respecto.

Estos colectores han sido utilizados en la industria, principalmente por tener una gran afinidad por los sulfuros metálicos y porque son estables en medio ácido. La posibilidad de utilizarlos no solo en medio básico sino también en medio ácido aporta una ventaja adicional con respecto a los xantatos. Por lo tanto, se considera que los xantógenos formiato ofrecen una buena alternativa para la flotación de sulfuros, ya que pueden reducir o eliminar el consumo de reactivos para elevar el pH del proceso y por consiguiente disminuir el costo de operación de los procesos mineros que involucren la flotación (Douglas, 1927).

Los xantógenos formiatos se sintetizan poniendo en contacto un xantato con un cloroformiato de alquilo (**Figura 6**). Los xantógeno formiatos tienen dos tipos de sustituciones; una en la parte del xantógeno, cerca del átomo de azufre (S-1) y la otra en la parte del formiato, cerca

del oxígeno del carbonilo (S-2) (Ackerman et al.,1999), por lo cual pueden obtenerse diferentes tipos de estructuras de xantógenos formiato.

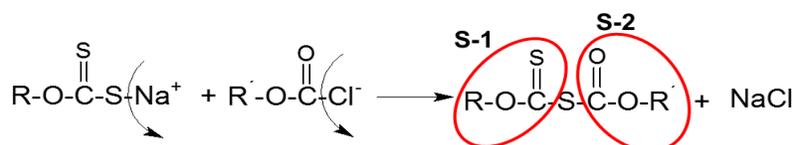


Figura 6: Síntesis de colector xantógeno formiato.

Donde R y R' son cadenas cortas de grupos alquilo a amilo, y grupos iso y alquilo secundarios.

De acuerdo con Ackerman y colaboradores (1987), el mecanismo principal por el cual un xantógeno formiato se adhiere a la superficie de un mineral sulfuroso es mediante una reacción de quelación a través de los grupos -C=S y -C=O, considerando que los metales tienen alta afinidad por los elementos no metálicos “S” y “O” (**Figura 7**).

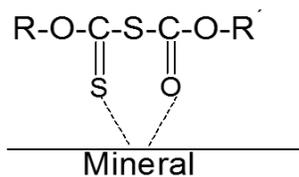


Figura 7: Mecanismo de adhesión de los xantógeno formiatos sobre la superficie de un sulfuro mineral.

En la actualidad no existen muchos trabajos enfocados al estudio de estos colectores en los procesos de flotación. Los pocos estudios que se han realizado se limitan a estudiar la interacción de xantógeno formiato con sulfuros de cobre en la flotación en minerales como calcopirita, calcocita, covelita, bornita y pirita. En otros casos reportan tiempos de acondicionamiento colector-mineral diferentes a los tiempos de equilibrio que se obtienen de los estudios de adsorción del colector, así como el uso de colectores solamente a pH básico (Guang-Yi et al., 2011).

En uno de los trabajos más destacados en este tema se emplearon nueve diferentes tipos de xantógenos, los cuales diferían en la longitud y forma de la cadena carbonada y el pH (5 a

10.5) de la solución. Los autores encontraron buena afinidad entre éstos y los minerales en el siguiente orden (Ackerman et al., 2000):

Calcopirita = Calcocita>Covelita>> Bornita >> Pirita

Ackerman y colaboradores encontraron que al aumentar la longitud de la cadena carbonada la flotabilidad de las fases de cobre aumenta. En cambio, en las pruebas a diferentes valores de pH se observó que en un medio más ácido (pH = 5) se logran mayores recuperaciones (tanto de fases de cobre como de pirita) en comparación a un medio alcalino (pH = 10.5)

1.2. Adsorción

En la (Figura 8), se plantea como etapa inicial del proceso de flotación, la interacción entre el colector y el mineral a través de un proceso de sorción. En este sentido se define sorción como un fenómeno de transporte de materia desde un medio a otro.

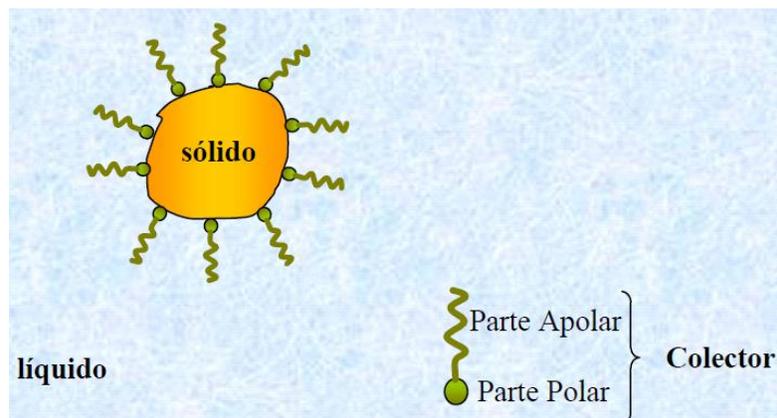


Figura 8: Interacción entre colector-mineral.

En la literatura destacan tres tipos de procesos de sorción (Burriel et al., 1985):

1. **Adsorción:** la acumulación o concentración de sustancias (denominadas adsorbatos) en una superficie o interfase (considerada adsorbente). Es un fenómeno superficial.
2. **Precipitación superficial:** es la formación de un precipitado sobre el sólido.
3. **Absorción:** Incorporación de la o las fases dentro del sólido.

Desde el punto de vista termodinámico, la sorción entendida en términos de adsorción es un proceso espontáneo. Una vez ocurrido el mismo, se presenta una disminución de la energía

libre ($\Delta G^0 < 0$) y con ello una disminución también de los grados de libertad del adsorbato cuando se une a la superficie del adsorbente. En ese caso la entropía del sistema también se ve disminuida ($\Delta S^0 < 0$), lo que conlleva a clasificar el proceso como exotérmico ($\Delta H^0 < 0$), dado por la relación que se establece a partir de la ecuación 1:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1)$$

Si se grafica ΔG^0 vs. T se obtienen los valores de los parámetros ΔH^0 (J/mol) y ΔS^0 (J/(mol·K)). A partir de la ecuación 2 es posible determinar el valor de ΔG^0 (J/mol).

$$\Delta G^{\circ} = -(RT) \ln K_c; \quad K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2)$$

Donde C_e y C_a es la concentración de adsorbato en el equilibrio en solución y adsorbido respectivamente (mg/L), T es la temperatura expresada en Kelvin (K) y R es la constante de los gases ideales (8.31 J/(mol·K)).

Generalmente el valor de la energía libre de Gibbs no solo da la espontaneidad del proceso de adsorción sino también el tipo de adsorción. Si los valores están en el rango de 0-20 kJ/mol el proceso está caracterizado por una fisorción. En cambio, si el rango es entre 80-400 kJ/mol será una quimisorción (Zapata y Alonso, 2014).

Otros de los parámetros termodinámicos importantes es la energía de activación (J/mol), la cual se puede calcular conociendo la constante de velocidad del modelo cinético que mejor describe el proceso cuando se usa el colector en cuestión. Estas variables se relacionan en la ecuación 3:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} T \quad (3)$$

Donde E_a es la energía de activación (J/mol), A es la constante de Arrhenius, R es la constante de los gases ideales (8.31 J/(mol·K)) y T la temperatura bajo la cual se desarrolla el proceso de adsorción expresada en Kelvin (K). Graficando $\ln k$ vs. $1/T$ se obtiene el valor de la energía

de activación, la cual proporciona información sobre el tipo de adsorción y se complementa con la energía libre de Gibbs (Blanco et al., 2016).

Es conocido que la adsorción puede verse afectada o beneficiada de acuerdo con diferentes factores y variables, conocidas como variables de proceso. Ejemplos de estos factores se consideran las propiedades fisicoquímicas del adsorbato en la fase líquida, las características del adsorbente y la interacción adsorbato-adsorbente. Como variables de proceso se pueden citar: el tiempo de contacto, la temperatura, la concentración inicial del adsorbato en la fase líquida, el tamaño de partícula del adsorbente, la dosis de adsorbente y el pH del medio en el cual está presente la sustancia a adsorberse como es el colector. Por lo tanto, cuando se obtienen los mejores valores de las variables de proceso se puede contribuir a hacer más eficiente el proceso de flotación desde las primeras etapas de éste.

1.2.1. Cinética de adsorción

El tiempo de contacto necesario para lograr que se adhiera toda la cantidad posible del colector en la superficie del mineral se puede conocer a través de la evaluación de la cinética de adsorción. La cinética de adsorción permite determinar la velocidad con la que ocurre el proceso de adsorción hasta que se alcanza el equilibrio y determina el tiempo de residencia o el tiempo de equilibrio (aquel para el cual se logra la mayor cantidad de adsorbato adsorbido) que es una de las características más importantes que definen la eficiencia de un adsorbente.

La cinética de adsorción puede ser controlada por varios procesos (**Figura 9**) independientes que pueden actuar en serie o en paralelo, tales como:

1. Difusión en el volumen o masa, que es la transferencia del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se lleva a cabo por difusión y/o convección.
2. Transferencia de masa externa, difusión en la película o transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. Caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa, parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la

película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, y el coeficiente de transferencia de masa global externa dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida.

3. Difusión intrapartícula o difusión del soluto en el grano, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse en estado libre, en el líquido intraparticular o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente.
4. Adsorción. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-sorbente, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física y la adsorción química. Cabe resaltar que siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, aunque uno sea mayoritario respecto al otro.

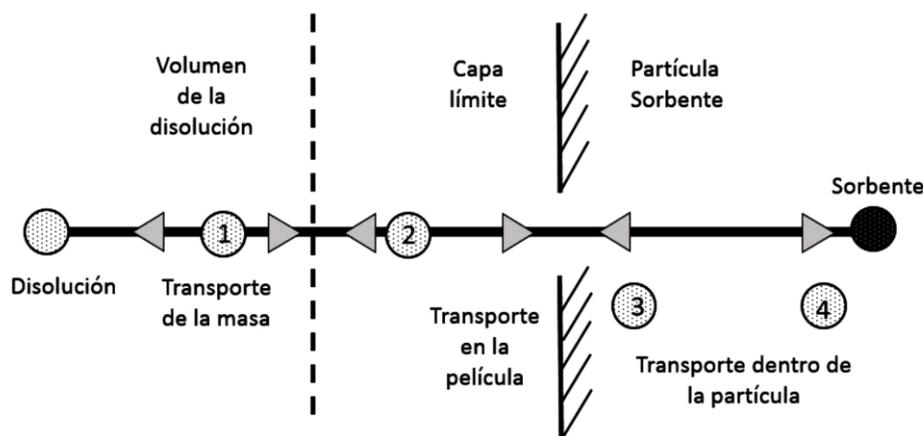


Figura 9: Diagrama del mecanismo de adsorción de un material poroso. (Gutiérrez, 2011).

De la velocidad a la cual se desarrollan estas etapas y de la capacidad de adsorción del adsorbente, en interacción con otros parámetros que intervienen en el proceso, depende la eficiencia del proceso y las potencialidades del método. Tanto el estudio de la cinética como el equilibrio de adsorción brindan información acerca de la rapidez y capacidad requerida para lograr la adecuada adsorción del colector en la superficie de los sulfuros de cobre.

El análisis cinético da información sobre el tipo de interacción y mecanismo a través del cual procede la interacción colector-mineral. Esto es posible de obtener al aplicar diferentes modelos matemáticos para la cinética de adsorción, los cuales son pseudo primer orden

(Modelo de Lagergren), pseudo segundo orden (Modelo de Ho), segundo orden (Modelo de Elovich) y difusión intrapartícula, estos modelos son descritos en la **Tabla 1** (Blanco et al.,2014).

Tabla 1: Modelos matemáticos para procesos cinéticos de adsorción.

Modelo de cinética	Ecuación	Simbología	Descripción
Pseudo primer orden	$q_t = q_e (1 - e^{-K_L t})$ (4)	q_e y q_t son las cantidades adsorbidas del adsorbato (mg/g) en el equilibrio y K_L (min^{-1}) es la constante de Lagergren.	Se usa para la adsorción en sistemas sólido/líquido en donde la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de soluto en solución. El proceso de adsorción es llevado a cabo por fisisorción. Se grafica q_e vs. t .
Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ (5)	q_e y q_t son las cantidades adsorbidas del adsorbato (mg/g) en el equilibrio en el tiempo t (min) respectivo y k_2 es la constante de velocidad para el proceso de adsorción ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$).	El proceso de adsorción se da por una adsorción química que involucra fuerzas de valencia a través de la compartición o intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente.
Segundo orden	$q_t = \frac{1}{b} (1 - abt)$ (6)	q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida de colector en el tiempo t , a es la constante de adsorción del adsorbato (mg/g) y b es la constante de desorción (mg/g). Se considera que los sitios de adsorción tienen energías diferentes sobre la superficie del adsorbente.	Se usa con frecuencia en quimisorción sobre superficies heterogéneas de materiales.

1.2.2. Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción de una especie química por un material depende no solo de la composición del adsorbente sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución. La dependencia de la cantidad adsorbida con la presión (si el medio es gaseoso) o concentración (si el medio es líquido) a temperatura constante se representa a través de las isotermas de adsorción. La forma de una isoterma de adsorción brinda información preliminar respecto al mecanismo de adsorción y sobre la naturaleza del adsorbente, ya que esta forma es característica de cada tipo de distribución (Chumpitaz, 2013).

Para simular el proceso de adsorción y obtener los valores de los parámetros antes mencionados, se han desarrollado ecuaciones o modelos matemáticos que se ajustan a las

distintas isothermas experimentales, como son las ecuaciones propuestas por Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Temkin (**Tabla 2**) (Blanco, 2016).

De manera general, las variables q_e y C_e se definen como: cantidad de adsorbato por unidad de peso unitario de adsorbente en el equilibrio (mg/g) y concentración de adsorbato en el equilibrio en solución (mg/L), respectivamente.

Tabla 2: Modelos de isothermas de adsorción.

Modelo de Isotherma	Ecuación	Simbología	Descripción
Langmuir	$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + K_L C_e}$ (8)	q_{max} es la cantidad de adsorbato adsorbido en la monocapa (mg/g), b es la constante relacionada con la energía o entalpia neta de adsorción (L/mg).	Es un modelo teórico y supone una energía de adsorción uniforme sobre la superficie, sin transmigración del adsorbato en el plano de la superficie. Para este modelo la capacidad máxima de adsorción corresponde con el llenado de la monocapa.
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (9)	K_F es la constante de adsorción de Freundlich (mg/g) y $1/n$ es una medida de la intensidad de la adsorción.	Es una ecuación empírica y puede ser utilizada para medios líquidos. Este modelo involucra una adsorción en una superficie heterogénea y se aplica a estudios en lotes.
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K C_e^{1/n}}{(1 + a C_e^{1/n})}$ (10)	K y a son constantes empíricas.	Refiere una adsorción en superficies heterogéneas dada a través de diferentes mecanismos.
Temkin	$q_e = B(A C_e)$ (11)	A es la constante de adsorción (mg/g), B es la constante de desorción (mg/g)	Supone que debido a las interacciones adsorbato-adsorbente, el calor de adsorción de todas las moléculas dentro de la capa puede disminuir linealmente con el cubrimiento de ésta.
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_r C_e}{1 + a_r C_e^{b_r}}$	K_r : constante de Redlich-Peterson (L/mg) a_r : constante (L/mg) b_r : exponente entre 0 y 1	Este modelo es una isoterma empírica. el mecanismo de adsorción no sigue la adsorción ideal en monocapa.

Es importante resaltar que en la literatura hay escasa información sobre estudios de adsorción y porcentaje de recuperación de minerales, aplicando la técnica de microflotación. En este sentido los autores Jingjing Xiao y colaboradores (2017) estudiaron el mecanismo de adsorción de un colector tipo éster, sobre la superficie de la calcopirita. El objetivo principal

de esta investigación fue evaluar el efecto del pH y la concentración del colector adicionado en el proceso de flotación de calcopirita y pirita. El colector con el cual trabajaron fue el éster de O-isopropil-S-[2-(hidroxiimino) propil] ditiocarbonato (IPXO). Los resultados del mismo permitieron concluir que los rendimientos de flotación fueron mayores para la calcopirita. Para este mineral el porcentaje de recuperación fue entre 80-90 %, mientras que para pirita la recuperación obtenida fue muy baja (20-30 %). El estudio del pH, los autores determinaron que, en medio básico, con valores de pH entre 7 y 9, se obtiene la mayor recuperación del metal, sin embargo, a valores de pH entre 9 y 11, esta recuperación disminuyó.

Es importante mencionar que en este estudio se introduce el uso de modelos matemáticos cinéticos y de isothermas para conocer el tipo de interacción entre el colector y el mineral; además de obtener los valores de las variables termodinámicas de adsorción para el análisis termodinámico del sistema. Sin embargo, los modelos que se utilizan son lineales en vez de los no lineales que dan resultados mucho más exactos del comportamiento del sistema de adsorción (Nagy et al., 2017).

1.3. Diseño de experimentos

El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados, que pueden ser analizados mediante métodos estadísticos, con el objeto de producir conclusiones válidas, objetivas y significativas a partir de los datos obtenidos. Tiene la ventaja de que con un mínimo de experimentos proporciona cuáles variables o su interacción tienen un efecto significativo en el proceso estudiado. Además, ofrece un modelo sencillo de regresión que combina las diferentes variables independientes y sus interacciones con la finalidad de predecir valores deseados en la respuesta. Para usar un enfoque estadístico al diseñar y analizar un experimento adecuadamente ha de tenerse cuidado en la elección o realización de los siguientes puntos: factores y sus niveles, la variable de respuesta, el tipo de diseño experimental y el análisis de los datos (Montgomery, 1997).

Existen diversos factores que afectan el % recuperación de las especies valiosas del mineral como el pH del medio, concentración del colector, tiempo de flotación, tiempo de acondicionamiento del mineral, tipo de colector, tamaño de partícula, mineralogía del mineral, entre otros.

De acuerdo con la información encontrada en estudios de microflotación, solo se han reportado análisis, de manera individual, de las variables que intervienen en el proceso (Liu et al., 2016). Por lo que el uso del diseño de experimentos, como herramienta para analizar más de una variable y lograr una optimización en el proceso de la flotación es limitada en el área de metalurgia y minerales, sin embargo, en el área de materiales, donde se realizan síntesis y estudios de adsorción, esta técnica es muy utilizada ya que permite conocer las variables indispensables y conocer la superficie respuesta del sistema.

2. Técnicas de caracterización de superficies

Conocer la superficie y la forma en la que ocurren diferentes procesos superficiales en los minerales, requiere realizar la caracterización de la misma utilizando diferentes técnicas; las cuales son capaces de detectar cantidades extremadamente bajas del material. Esta información, complementada con la obtenida a partir de la aplicación de modelos matemáticos (tanto de cinética como de isoterma) en el proceso de adsorción colector-mineral, permite establecer con mayor especificidad y exactitud el posible mecanismo de interacción en esta etapa del proceso de flotación.

Es posible obtener una caracterización completa de la superficie, considerando varias técnicas, las cuales proporcionan información sobre:

- Distribución cuantitativa de los elementos.
- Enlace químico.
- Distribución lateral de los elementos.
- Distribución en profundidad de los elementos.

Usualmente se requiere una combinación de diversas técnicas (microscópicas, espectroscópicas y espectrométricas) y todas están basadas en el mismo principio: se usa una sonda que localmente perturba el material y la señal característica emitida de la región perturbada es analizada (Barthes-Labrousse, 2009).

Algunas de las técnicas que con frecuencia se utilizan para el propósito antes mencionado son:

- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). (Zhang et al., 2013)
- Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). (López et al., 2013), (Wagner, 1979).
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Difracción de Rayos X (DRX).
- Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-vis).

- pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}).

Estas técnicas se describen brevemente en la **Tabla 3**:

Tabla 3: Técnicas de caracterización empleadas en la caracterización de los minerales utilizados en esta investigación.

Técnica	Descripción
FTIR	Aporta información acerca de los grupos funcionales presentes en la superficie del mineral que se esté estudiando.
XPS	Esta técnica se utiliza en el análisis químico. Proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados en la superficie de un sólido. Identifica todos los elementos de la tabla periódica excepto el hidrógeno.
MEB	Permite conocer la morfología y composición elemental de una muestra sólida a nivel superficial.
DRX	La técnica se emplea para identificar las fases del mineral antes del proceso de adsorción, así como obtener información sobre su cristalinidad.
UV-Vis	Esta técnica está limitada en gran parte a los sistemas conjugados. Esta técnica se utilizará en la cuantificación de los dos colectores en solución.
pH_{pzc}	Se utiliza para conocer la carga superficial de los minerales. Para ello se grafica $\text{pH}_{\text{inicial}}$ vs. pH_{final} de las soluciones. El punto donde se intersectan la curva anterior y la recta de $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ corresponde al pH_{pzc} .

Uno de los estudios destacados es realizado por Liu y colaboradores (2015), donde se evalúa la adsorción de N-isopropoxipropil-N'-etoxicarboniltiourea (IPOPECTU) sobre superficie de calcopirita. Los resultados de XPS, de Cu 2p y S 2p confirman que IPOPECTU se adsorbe sobre iones de cobre en superficies de calcopirita, sino que también reduce los iones cúpricos (Cu^{2+}) a iones cuprosos (Cu^{+}) mientras disminuye la oxidación superficial de la calcopirita. La **Figura 10** muestra los elementos esperados de calcopirita (Fe y Cu), además muestra una relación de concentración atómica de Fe-S a Fe-Cu de 1.06 o 3.05, indicando una superficie rica en S sobre las superficies de calcopirita no tratadas. Después de la adsorción de IPOPECTU, la relación de concentración atómica de C, N y O aumentó y la de S, Fe y Cu disminuyó, confirmando la adsorción de IPOPECTU en la calcopirita.

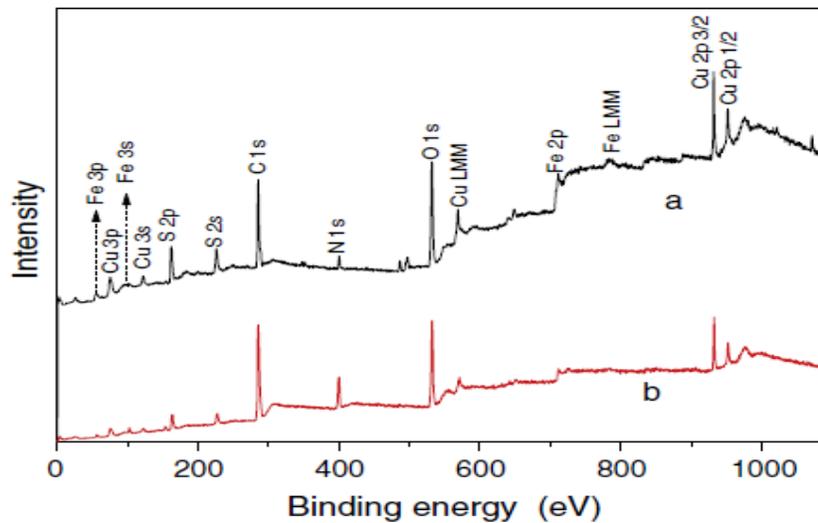


Figura 10: Análisis por XPS de calcopirita antes y después del tratamiento con iPOPECTU; (a) antes del tratamiento y (b) después del tratamiento de 2 h. (Liu y colaboradores., 2015).

En este tipo de estudio las variables importantes son: concentración del colector, temperatura y pH. Mustafa y colaboradores (2004) estudiaron la cinética de adsorción de los iones xantato (X^-) sobre la superficie de calcopirita. En todas las pruebas el tiempo para alcanzar el equilibrio fue de 10 min. De los espectros de FTIR se observó que la adsorción de calcopirita y xantato se llevó a cabo mediante la formación de xantato cuproso en la superficie del mineral, indicando que las moléculas de xantato están unidas directamente a los átomos de cobre.

Otro trabajo importante fue el realizado por Jingjing Xiao y colaboradores (2014) donde se estudió la interacción de N-butoxipropil-N-etoxicarbonil tiourea (BOPECTU) sobre superficie de calcopirita, esfalerita y pirita, se utilizaron técnicas como SECM, FTIR y UV-Vis. Para determinar la afinidad de los iones en solución con el colector fueron preparadas varias soluciones de iones metálicos (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Zn^{2+}) en presencia del colector, las cuales fueron investigadas por UV-Vis (**Figura 11**) y FTIR (**Figura 12**), se muestra que el colector tiene mayor afinidad por los iones Cu^{2+} , complementándose el resultado con los obtenidos por FTIR.

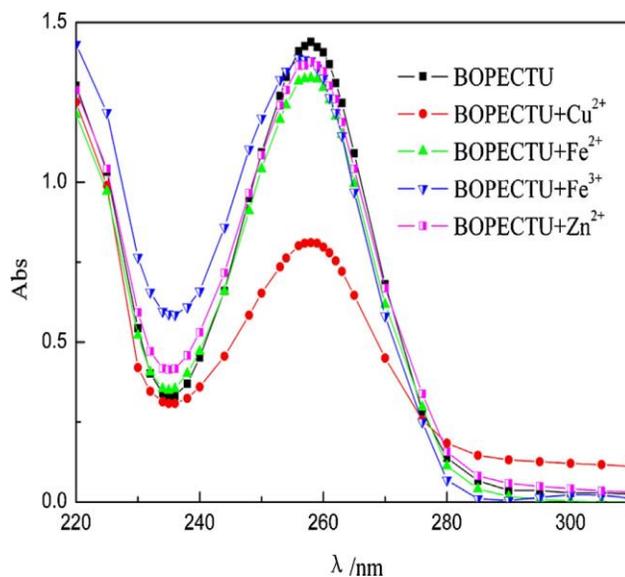


Figura 11: Espectros de UV-vis de BOPECTU en presencia o ausencia de iones metálicos (Jingjing y colaboradores., 2014).

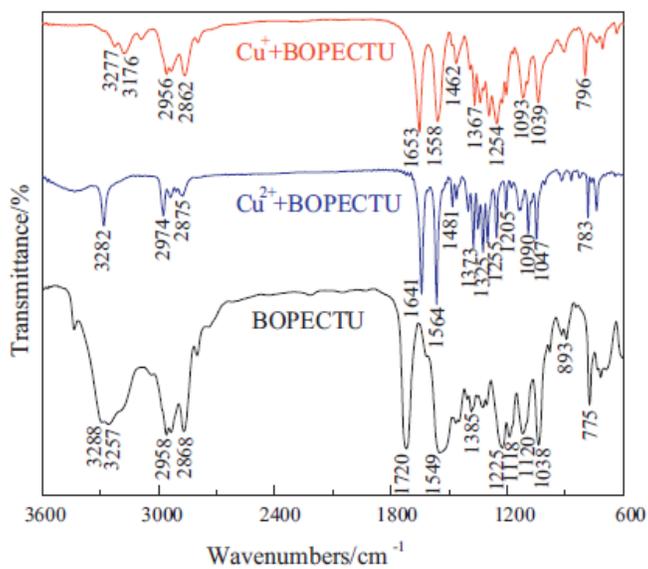


Figura 12: Espectro FTIR de BOPECTU antes y después de su respuesta a Cu²⁺ y Cu⁺ (Jingjing y colaboradores., 2014).

3. Hipótesis, justificación y objetivos

3.1. Hipótesis

Con la dilucidación de los mecanismos de adsorción de los colectores xantógeno formiato (XF) propuestos sobre las superficies de minerales de cobre, será posible proveer una dirección para la manipulación de las propiedades superficiales de la bornita y calcopirita y perfeccionar su recuperación por medio del proceso de flotación en un amplio de rango de condiciones de operación, fundamentalmente el pH.

3.2. Justificación

Derivado de la complejidad de las menas metálicas, existe la necesidad de revisar alternativas de nuevos recursos para el aprovechamiento de metales con valor económico (residuos de lixiviación) y la respectiva búsqueda de nuevos procesos o la optimización de los ya existentes como lo es, la separación de minerales por flotación, donde es necesario el uso de reactivos colectores que puedan mejorar y simplificar la recuperación de valores metálicos. Por ejemplo, sería deseable evitar las etapas de neutralización que hacen necesario el uso excesivo de agua y reactivos neutralizantes, ya que la recuperación de cobre y otros metales por flotación en residuos de lixiviación ácida, se realiza en condiciones típicamente básicas.

Algunos derivados de los xantatos como son los xantógeno formiato y éster xántico (colectores para sulfuros metálicos) tienen la ventaja de ser estables en circuitos ácidos de flotación. Este es un marcado contraste con respecto a los colectores xantatos, los cuales descomponen en soluciones ácidas. Sin embargo, la información especializada es escasa, por lo tanto, se considera importante comenzar con un estudio que aborde de manera fundamental el proceso adsorción de las especies colectoras sobre la superficie mineral, verificar la identidad de las especies adsorbidas y si existe alguna correlación de la especie colectoras adsorbida y la flotación observada.

3.3. Objetivo general

Determinar la eficiencia de los colectores C-4940 (isobutilo xantógeno etil formiato) y C-4410 (O-pentilo S-2-propenilo éster) en la recuperación de cobre a diferentes valores de pH planteando el posible mecanismo de interacción colector-mineral.

3.3.1. Objetivos específicos

- Caracterizar fisicoquímicamente (MEB-EDS, DRX, XPS, FTIR, pH en el punto de carga cero) el material sintético y el mineral antes y después de la adsorción de los colectores C-4940 y C-4410.
- Analizar la influencia de las variables de proceso: dosis de material, temperatura, pH y la estructura de los dos colectores en el proceso de adsorción.
- Obtener la capacidad máxima de adsorción de los colectores C-4940 y C-4410 en el material sintético y el mineral.
- Identificar el posible mecanismo de adsorción de los colectores C-4940 y C-4410 con el material sintético.
- Determinar la eficiencia de los colectores C-4940 y C-4410 realizando micro flotaciones en celdas Hallimond mediante un diseño de experimentos.

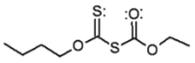
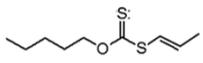
4. Desarrollo experimental para la evaluación de la interacción colector-superficie mineral

El desarrollo de la investigación estuvo conformado por las siguientes etapas:

- La primera etapa correspondió a la determinación de longitud de onda de trabajo de los dos colectores, preparación del material sintético y el mineral, así como la relación de masa-volumen del sistema de adsorción.
- En la segunda etapa se caracterizó el material sintético y el mineral antes y después de la adsorción. Posteriormente se realizó el estudio de adsorción de los colectores C-4940 y C-4410. Las cinéticas y las isothermas de adsorción de los colectores ya mencionados se obtuvieron con el material sintético y el mineral, para la determinación del tiempo de equilibrio y de la capacidad máxima de adsorción respectivamente. Además, se estudió del efecto de la dosis del material, pH, temperatura y estructura de los colectores C-4940 y C-4410.
- La tercera etapa correspondió a la obtención de las mejores condiciones para encontrar el mejor % recuperación de Cu en las microflotaciones mediante el diseño de experimentos en el mineral natural.

La simbología utilizada para nombrar el material sintético, mineral y colectores a lo largo del trabajo se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4: Descripción de la simbología del material sintético, mineral y colectores con los que se trabajarán en la investigación.

Materiales		Isobutilo xantógeno etil formiato $C_4H_9OCS_2CO_2C_2H_5$		O-pentilo-S-propenilo éster $C_5H_{11}OCS_2C_3H_5$	
Antes de la adsorción	Material sintético (MS)	C-4940		C-4410	
	Mineral (MN)				
Después de la adsorción	MS	MS4940		MS4410	
	MN	MN4940		MN4410	

4.1. Obtención y preparación de los minerales y colectores

La selección del mineral natural se realizó de acuerdo con el contenido de cobre, considerando que el propósito de la investigación fue lograr la recuperación de cobre más

eficiente. El material sintético (covelita) fue adquirido en Sigma-Aldrich Chemistry y el mineral fue obtenido del estado de Zacatecas (Minera Fresnillo), México.

El mineral natural, se molió mediante quebradoras de quijada y cono, posteriormente se realizó una homogenización del mineral usando el método de tapeteo, el cual consiste en la colocación de muestras menores a 1 kg sobre una base de papel o plástico, y mediante movimientos aleatorios de las esquinas o bordes de la base formar un cono para después distribuir las partículas de las muestras homogéneamente con una espátula en sentido de las manecillas del reloj hasta formar un círculo. Finalmente se tomaron pequeñas muestras representativas y se realizó la pulverización. Posteriormente se tamizó, para obtener el mineral con tamaño de malla de -200.

Los colectores fueron adquiridos de la empresa Flomin Inc, se decidió trabajar con los colectores C-4940 y C-4410 ya que tienen estructuras químicas diferentes, siendo un xantógeno formiato y un éster xántico respectivamente, además fueron los colectores que mostraron una mayor estabilidad (**Apéndice 2**).

4.2. Caracterización de los minerales antes y después de la adsorción

El material sintético y el mineral se caracterizaron antes y después del contacto con los colectores C-4940 y C-4410. Las técnicas instrumentales que se emplearon para la caracterización se describen en la **Tabla 5**.

Tabla 5: Condiciones experimentales para la caracterización del MS y MN antes y después de la adsorción de los colectores.

Técnica	Condiciones de operación
FTIR	Se obtienen espectros en la región de 500-4000 cm^{-1} . Se utilizará un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR, con el accesorio de ATR, con cristal de diamante y resolución de 4 cm^{-1} . La interpretación de las bandas en los espectros se realizará en base a tablas encontradas en un libro de Infrarrojo y Raman. (Socrates, 2004)
XPS	Se utilizará un equipo JEOL JPS-9200, equipado con una fuente de rayos X de Mg. La muestra se requiere perfectamente seca. El equipo trabajará a una presión del orden de 10^{-9} Torr. Utilizando un paso de energía de 15 eV. La interpretación de los picos en los espectros de cada elemento estudiado se realizará en base a la base de datos NIST X-ray.
MEB	Los análisis se realizarán en un microscopio electrónico marca JEOL JSM-6610LV, que se operará de 10-20 kV, recubriendo las muestras con una película de oro. El equipo tiene acoplado un detector de Rayos X, para hacer análisis químico por medio de EDS.
DRX	Los análisis se realizarán con un difractómetro Bruker D8 Advance, usando la línea de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas serán recolectados desde 10 a 90°, con una velocidad de escaneo de 0.03 s y una potencia de 30 kW.
UV-Vis	Los espectros se analizarán en el rango de 190-400 nm utilizando un equipo de UV visible, marca Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis spectrometer y celdas de cuarzo.
pH_{pzc}	Se determinará usando el método “drift” pH.

4.3. Determinación de longitud de onda de trabajo de los colectores

Para poder determinar la longitud de onda de trabajo característica de cada colector, se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de colector. Posteriormente éstas se llevaron al equipo de UV-vis para obtener el gráfico de longitud de onda contra absorbancia. Se eligió el valor de longitud de onda donde se observó el pico más intenso de absorbancia para las posteriores determinaciones de concentración de colector por UV/Vis.

4.4. Cantidad óptima de adsorbente

Para conocer la dosis de mineral y lograr la mayor adsorción de los colectores se realizó un estudio del efecto de la relación masa-volumen. Para ello se pesaron diferentes cantidades de MS y MN para ponerlo en contacto con 35 mL de la solución del colector. Cada determinado intervalo de tiempo, se retiraron las muestras, se filtraron y en el líquido se determinó la concentración del colector que no se adsorbió por UV/Vis. Este experimento se realizó para cada colector, material sintético y mineral por duplicado a temperatura ambiente y

manteniendo el sólido en suspensión. Los valores de pH final se midieron utilizando un pHmetro Thermo Scientific Orion Star A214 con un electrodo de pH Thermo Ultra Sure Flow con un rango de lectura de $0-14 \pm 0.01$ de $0-100 \pm 0.01^\circ\text{C}$.

4.5. Cinética de adsorción

Los experimentos de los estudios cinéticos relacionan la cantidad de colector adsorbido sobre superficie de sulfuro de cobre contra el tiempo de contacto (q_t vs. t).

La cinética de adsorción se obtuvo tanto para el colector C-4940 como para el C-4410 utilizando de manera independiente el MS y el MN. Se pesó 0.05 g de MS en un volumen determinado de la solución del colector a una concentración de 20 mg/L. Cada cierto intervalo de tiempo, se retiró una muestra, las fases se separaron y se determinó la concentración del colector que no se adsorbió; en estos experimentos el pH de trabajo se realizó a 2, 4 y 6. En el caso de la cinética de adsorción del MN se siguió el mismo procedimiento antes mencionado, considerando una masa de 0.2 g. Todos los experimentos se llevaron a cabo con agitación constante y a temperatura ambiente. Los valores de pH final se midieron en todos los experimentos, utilizando un pHmetro de la marca Thermo Scientific Orion Star A214. Los datos experimentales que se obtuvieron se utilizaron para aplicar diferentes modelos cinéticos y determinar cuál de ellos describe mejor el proceso de adsorción de los colectores en la superficie de los minerales de acuerdo con la **Tabla 1**.

4.6. Isotermas de adsorción

En este experimento se relaciona la cantidad de colector adsorbido por cada mineral contra concentración en el equilibrio (q_e vs. C_e). 35 mL de solución de colector a diferentes concentraciones iniciales (20-50 mg/L) se pusieron en contacto con una cantidad constante de mineral; durante el tiempo de equilibrio determinado previamente en la cinética de adsorción. Una vez transcurrido ese tiempo, se filtró la mezcla y se determinó la concentración del colector adsorbido (mg/g) por medio de UV/vis.

Este experimento se realizó para cada colector, material sintético y mineral, por duplicado a temperatura ambiente y manteniendo el sólido en suspensión. Los valores de pH final se midieron haciendo uso del equipo antes mencionado.

Los datos experimentales obtenidos se utilizaron para aplicar los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Temkin y Redlich Peterson (**Tabla 2**), para así obtener los parámetros característicos de las isothermas que describieron el proceso de adsorción en los sistemas colector-mineral propuestos en este estudio.

4.7. Análisis de las variables de proceso: temperatura y pH

Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando el MS y MN con los dos colectores C-4940 y C-4410.

A. Temperatura del medio de adsorción

Para analizar la termodinámica del proceso se realizaron experimentos de adsorción variando la temperatura. Para ello, se seleccionaron tres temperaturas de trabajo: 10, 25 y 40 °C. Los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales que en las cinéticas de adsorción, variando las temperaturas de trabajo. Los parámetros termodinámicos E_{act} , ΔH° , ΔS° y ΔG° se determinaron de acuerdo con las ecuaciones 1, 2 y 3 descritas anteriormente y utilizando los datos experimentales obtenidos.

B. pH de las soluciones de los colectores C-4940 y C-4410

El estudio del pH se realizó con el objetivo de conocer la química de la superficie de sulfuros de cobre de acuerdo con la forma en que existe el colector en solución y la mayor o menor afinidad de éste por los sulfuros de cobre de acuerdo con el pH del medio.

Los valores de pH seleccionados para el estudio fueron: 2, 4 y 6, ya que los xantógenos formiatos no se degradan en medios ácidos y ya que la mayoría de los estudios reportados se basan exclusivamente en medio básico. Los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales que en las cinéticas de adsorción, variando las temperaturas de trabajo.

4.8. Determinación de pH en el punto de carga cero

Se determinó usando el método “drift” pH. Para ello se pesó una determinada cantidad del MS y MN, el cual fue determinado de acuerdo con los estudios de adsorción previos, se puso

en contacto con un determinado volumen de solución de NaCl 0.01 M a diferentes valores de pH inicial ($\text{pH} = 2-12$). La mezcla se agitó por 24 hr a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se separaron las fases por filtración y se midió el pH final de las soluciones. Se graficó $\text{pH}_{\text{inicial}}$ vs. pH_{final} de las soluciones. El punto de intersección entre la curva anterior y la recta de $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ corresponde al pH_{pzc} .

4.9. Diseño de experimentos para estudios de microflotación

Los experimentos se realizaron con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de concentración de colector, tiempo de flotación y pH para lograr la mejor interacción colector-superficie mineral.

El diseño de experimento fue realizado para el colector C-4940, el cual fue el colector que mejores resultados arrojó, correspondiendo al xantógeno formiato. Se realizó un diseño factorial de 2^3 en donde los experimentos se hicieron por duplicado. El diseño se obtuvo del programa Minitab, en donde se trabajó con 3 variables: pH, concentración inicial y tiempo de flotación, a su vez se analizaron 2 niveles de las variables anteriores (alto y bajo). El diseño indicó un total de 17 experimentos incluyendo un punto central, siendo el experimento número 17 (**Tabla 6**). La variable respuesta seleccionada fue el % recuperación de Cu.

Los niveles máximos y mínimos de los factores se establecieron de acuerdo con estudios previos de microflotaciones de minerales de calcopirita y bornita, además de los estudios de adsorción (cinéticas e isothermas) previamente realizados, en la **Tabla 7** se muestran los niveles seleccionados.

Para llevar a cabo las pruebas se pesó una masa determinada de MN y se acondicionó durante un tiempo determinado, obtenido de la cinética de adsorción, se varió el pH y las concentraciones de colector C-4940 y C-4410 de acuerdo con la **Tabla 6**. Posteriormente la solución fue transferida al tubo de Hallimond y la flotación se llevó a cabo entre 1-3 min con un flujo de N_2 de 8-12 mL/min. La recuperación de Cu se determinó por medio de análisis químico por EAA.

A diferencia del colector C-4940, los experimentos para el colector C-4410 fueron más limitados. El rango de pH fue más amplio, es decir, desde un medio ácido, hasta un medio completamente básico. Las microflotaciones del C-4410 se llevaron a cabo de la misma manera que para el colector C-4940, la diferencia es que la concentración y el tiempo de flotación son constantes y el pH es variable.

Tabla 6: Diseño de experimentos obtenido del software Minitab.

Orden de experimentos	pH	C _i (mg/L)	t _r (min)
1	6	20	1
2	6	20	1
3	2	60	1
4	6	60	3
5	2	60	1
6	2	60	3
7	6	20	3
8	2	20	3
9	6	60	1
10	2	20	1
11	6	60	3
12	6	20	3
13	2	20	3
14	6	60	1
15	2	60	3
16	2	20	1
17	4	40	2

Tabla 7: Variables con niveles máximo y mínimos para el diseño de experimentos.

Variable	Factor	Niveles	
		Bajo (-)	Alto (+)
pH	A	2	6
C _i (ppm)	B	20	60
t _r (min)	C	1	3

5. Resultados y análisis

El material sintético se utilizó con la finalidad de conocer el tipo de interacción entre el cobre y los colectores. El mineral permitió estudiar el efecto de otras fases presentes en la muestra y cómo se afecta el porcentaje de recuperación de cobre, utilizando los colectores C-4940 y C-4410, objeto de estudio en la investigación. También se logró determinar cuál tuvo mayor afinidad por el metal a recuperar. Estas son las razones por las cuales no se estableció una comparación entre los resultados obtenidos para el material sintético y el mineral; ya que no aporta información útil a la investigación.

5.1. Caracterización de los colectores

⇒ Espectrometría ultravioleta-visible

De acuerdo con los resultados obtenidos por UV-Vis, se pudo determinar la longitud de onda de trabajo del colector C-4940 y C-4410, la cual fue de 274 nm y 283 nm respectivamente (**Figura 13**).

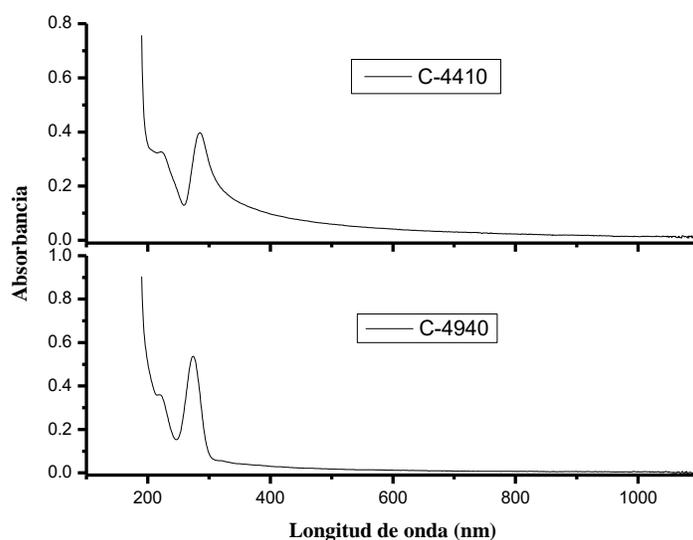


Figura 13: Espectro de UV-Vis de los colectores C-4940 y C-4410.

⇒ Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros de los colectores C-4940 y C-4410 mostraron algunas bandas comunes, correspondientes a los grupos alifáticos $-CH_2$, $-CH_3$ entre otros. De manera general presentaron bandas características en la región de $2970-650\text{ cm}^{-1}$.

Para el colector C-4940, la banda de 2963 cm^{-1} correspondió al grupo C-H, mientras que las bandas 1746 y 1264 cm^{-1} correspondieron a los grupos C=O y C-O respectivamente. Las bandas a 1126 y 665 cm^{-1} pertenecieron a los grupos C=S y C-S. Otras señales aparecieron a 2875 , 1470 y 1371 cm^{-1} y 778 cm^{-1} , características de los grupos CH₂-O, -CH₃ asimétrico, -CH₃ simétrico, y -O-C=O respectivamente (**Figura 14**).

Mientras que para el colector C-4410, la banda de 2959 cm^{-1} correspondió al grupo C-H, la señal a 1050 cm^{-1} perteneció al grupo -C-O, las bandas de 1212 y 593 cm^{-1} pertenecen a los grupos -C=S y -C-S. Las señales a 2873 , 1467 y 1388 cm^{-1} se atribuyeron a los grupos -CH₂-O, -CH₃ asimétrico y -CH₃ simétrico. La banda característica en 1369 cm^{-1} corresponde al grupo -CH (Pretsch et al., 2000) (**Figura 14**).

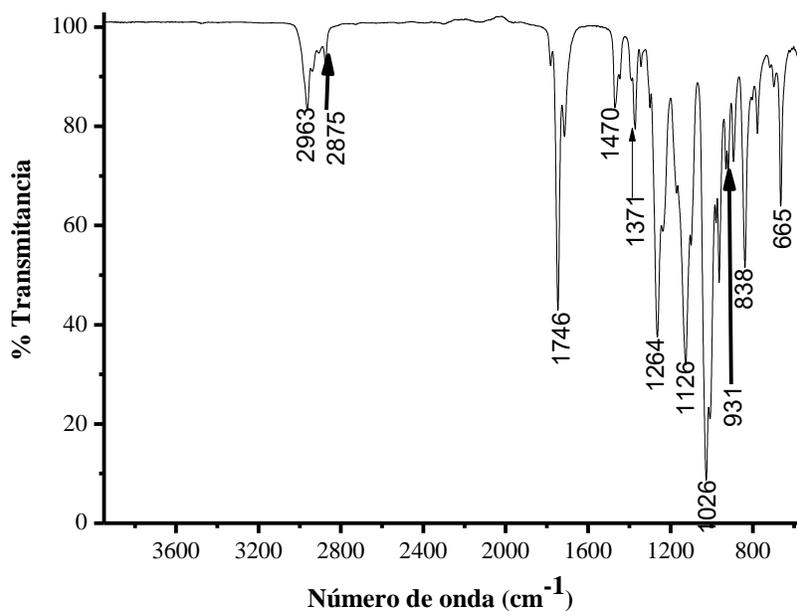


Figura 14: Espectro FTIR del colector C-4940.

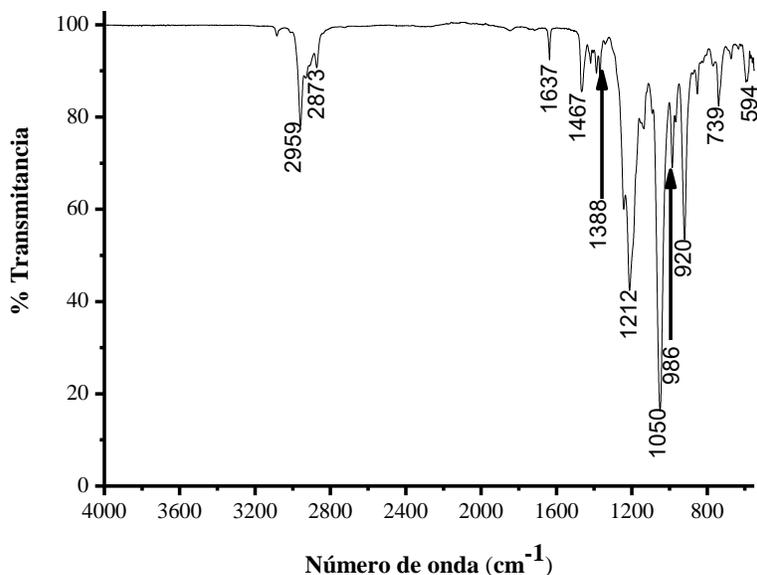


Figura 15: Espectro FTIR del colector 4410.

5.2. Material Sintético

5.2.1. Caracterización antes y después de la adsorción de los colectores

⇒ Difracción de Rayos X

En la muestra de material sintético se identificó la fase de sulfuro de cobre (II), conocido como covelita (**Figura 16**). De esta manera se comprobó que el material sintético utilizado tenía un alto grado de pureza tal y como fue indicado por el proveedor.

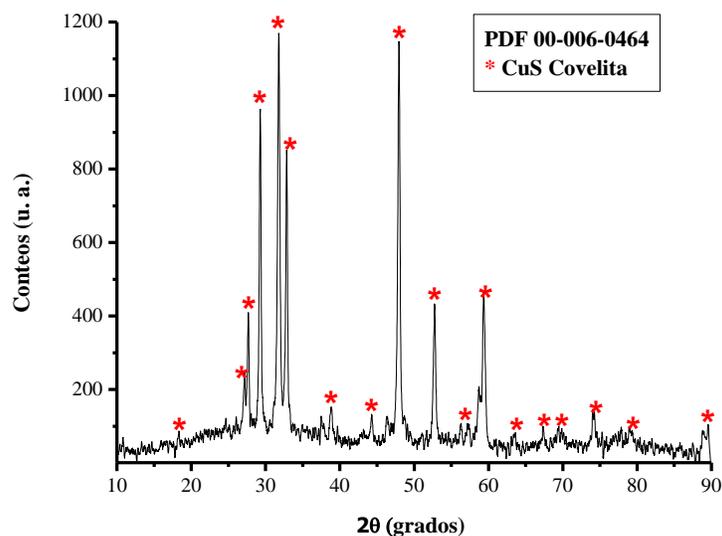


Figura 16: Difractograma del material sintético (covelita).

⇒ Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías obtenidas para el material sintético (**Figura 17 a-b**) mostraron que tiene una superficie porosa, formada por la aglomeración de partículas; así mismo los bordes de las partículas están bien definidos, comportamiento característico de los minerales.

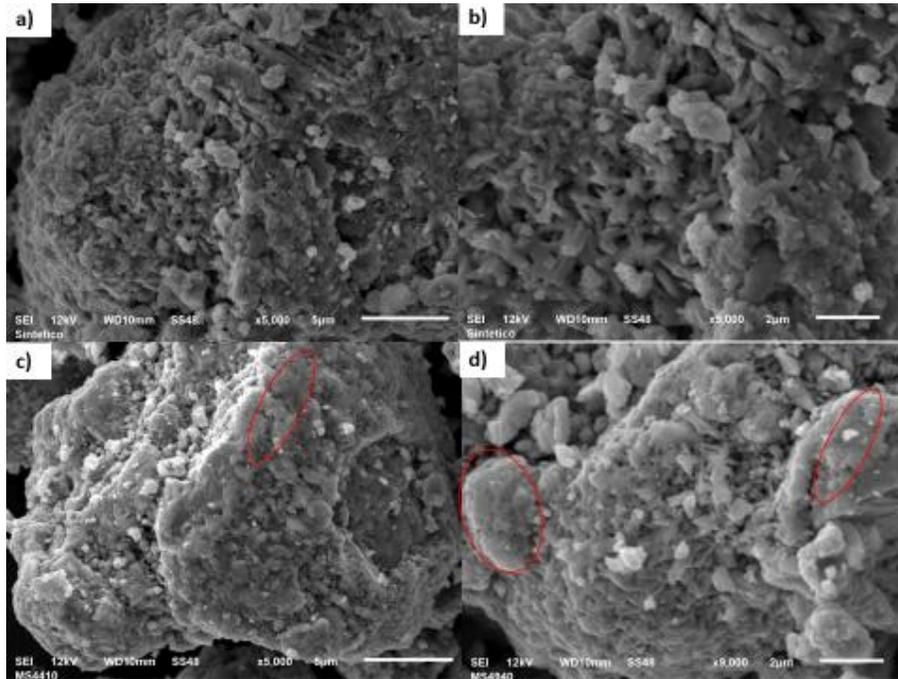


Figura 17: Imágenes de MEB del material sintético antes (a y b) y después de la adsorción de los colectores (c y d).

Sin embargo, después de la adsorción de los colectores, la superficie del material muestra zonas más suavizadas, es decir, esta se observa menos rugosa. Así mismo los bordes de las partículas perdieron definición; este comportamiento sugiere que los colectores se adsorbieron en la superficie del mineral (**Figura 17 c-d**).

⇒ Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

Los espectros FTIR del material sintético (**Figura 18 y 19**) mostraron bandas a $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las vibraciones de la covelita (Karikalan et al., 2017). La banda a 2168 cm^{-1} coincidió con las señales de MS (covelita) reportadas por Suja et al., 2013. Las bandas en el rango $1974\text{-}2024\text{ cm}^{-1}$ y superiores a 3000 cm^{-1} están relacionadas con la absorción de agua (Fredriksson, 2006).

Cuando tuvo lugar el proceso de adsorción del C-4940- sobre MS, se observó que existieron cambios en el espectro. De manera clara se evidencia la aparición de los picos característicos del colector que corresponden a las bandas de 1738, 1222, 2963 y 1375 cm^{-1} , pertenecientes a los grupos funcionales -C=O, -C=S, -C-H y -CH₃ simétrico respectivamente (**Figura 18**).

Para la adsorción del C-4410-MS se observó el mismo comportamiento que en la adsorción del colector C-4940. La diferencia radicó en que no presenta el grupo C=O-O, el colector C-4410 por tanto los picos característicos del colector se encontraron en 1248, 670 y 2910 cm^{-1} , pertenecientes a los grupos funcionales -C=S, -C-S y -C-H respectivamente (**Figura 19**). De manera general cuando existe un desplazamiento en las bandas, sugiere la adsorción de los colectores; las bandas que sufrieron este desplazamiento fueron las relacionadas con los grupos -O-C(=S), -C=S y -O-C=O, pertenecientes a los colectores. Se consideró que mediante estos grupos se estableció la interacción con el metal en la superficie del mineral, lo cual será confirmado en estudios posteriores.

Además, la señal que apareció en el espectro cerca de 610 cm^{-1} (para MS-C-4410-pH= 2 y MS-C-4940-pH= 2) puede atribuirse a la interacción Cu-O que implicó la unión entre el colector y la superficie de mineral sintético. Las bandas de interacción de Cu-S solo pueden apreciarse para valores de $<400 \text{ cm}^{-1}$ (Kagel y Nyquist, 1971).

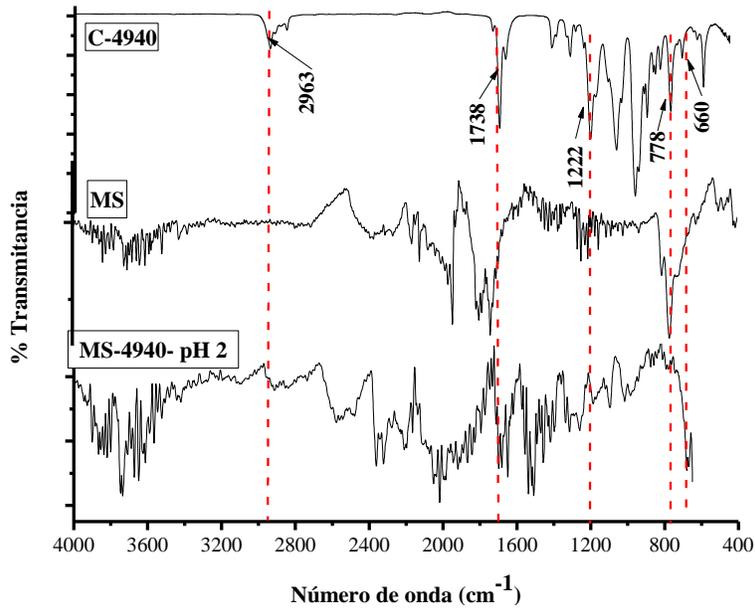


Figura 18: Espectro FTIR de material sintético: antes y después de tratamiento con C-4940.

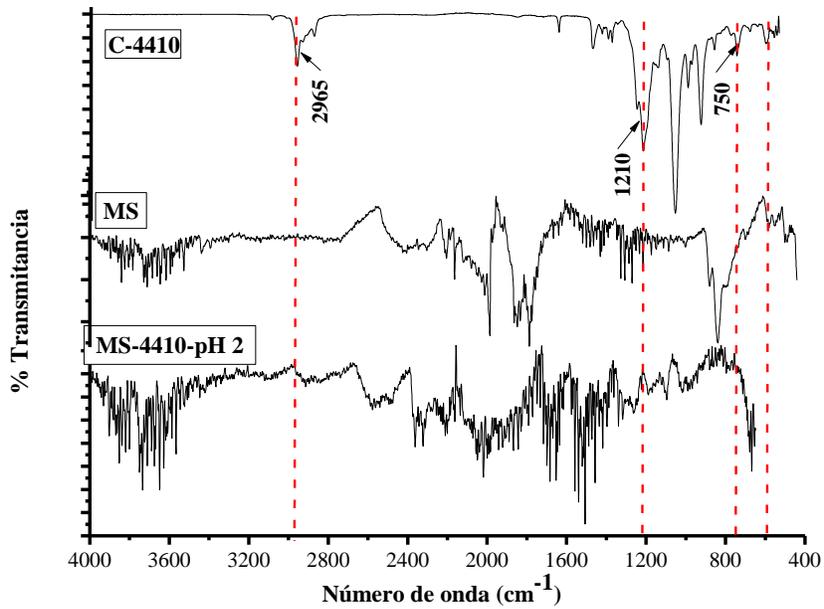


Figura 19: Espectro FTIR de material sintético: antes y después de tratamiento con C-4410.

⇒ Espectroscopia Fotoelectrónica Inducida por Rayos X

Los resultados obtenidos por XPS para el material sintético antes de la adsorción de los colectores permitió identificar en el espectro del Cu $2p_{3/2}$, la señal a 934.84 eV correspondiente a la interacción Cu-S. Esto también permitió confirmar el estado de oxidación del cobre (2+). Los picos a 159.92 eV y 161.63 eV se atribuyen a las especies químicas S^{2-} , S_2^{2-} y Cu-S respectivamente (**Figura 20 a-b**). Estas especies son características del tipo de mineral, de acuerdo con la compleja estructura del mismo (Karikalan et al., 2017).

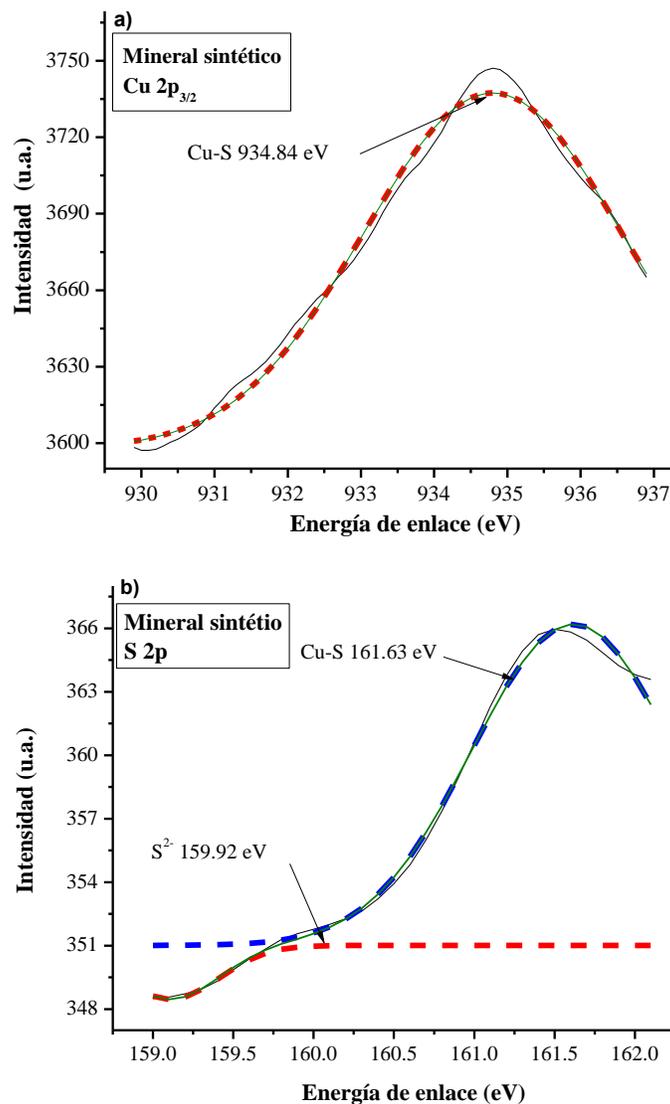
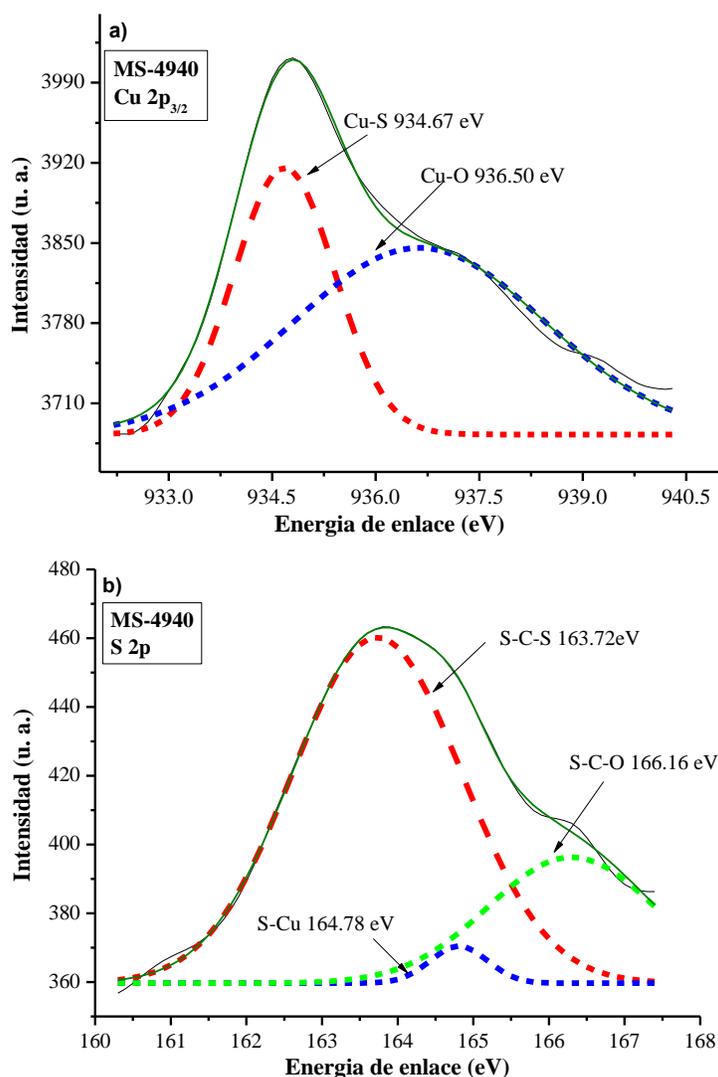


Figura 20: Espectro XPS de material sintético antes de la adsorción a) Cu $2p_{3/2}$ y b) S 2p.

Cuando los colectores se adsorbieron en la superficie del material, el espectro de este último mostró cambios dados por el corrimiento de los picos y por la aparición de nuevos. A la vez se demostró que el mineral tiene una interacción con ambos colectores a través de grupos funcionales $-C=S$ y $-C=O$.

El XPS del MS después de adsorbido el colector C-4940 demostró que el Cu^{2+} se unió a sitios $-S^{2-}$, aunque no se descarta la interacción Cu-O (**Figura 21 a-b**). Este último se refirió a las señales para el espectro de O 1s (**Figura 21 c**) que confirmaron la interacción O-Cu, también apareció la señal correspondiente a los grupos $-C-O$ (Tillborg et al., 1993). Las interacciones se complementaron con el espectro C 1s (Gelius et al., 1970) que aparece en las interacciones entre los grupos C-4940-MS (**Figura 21 d**).



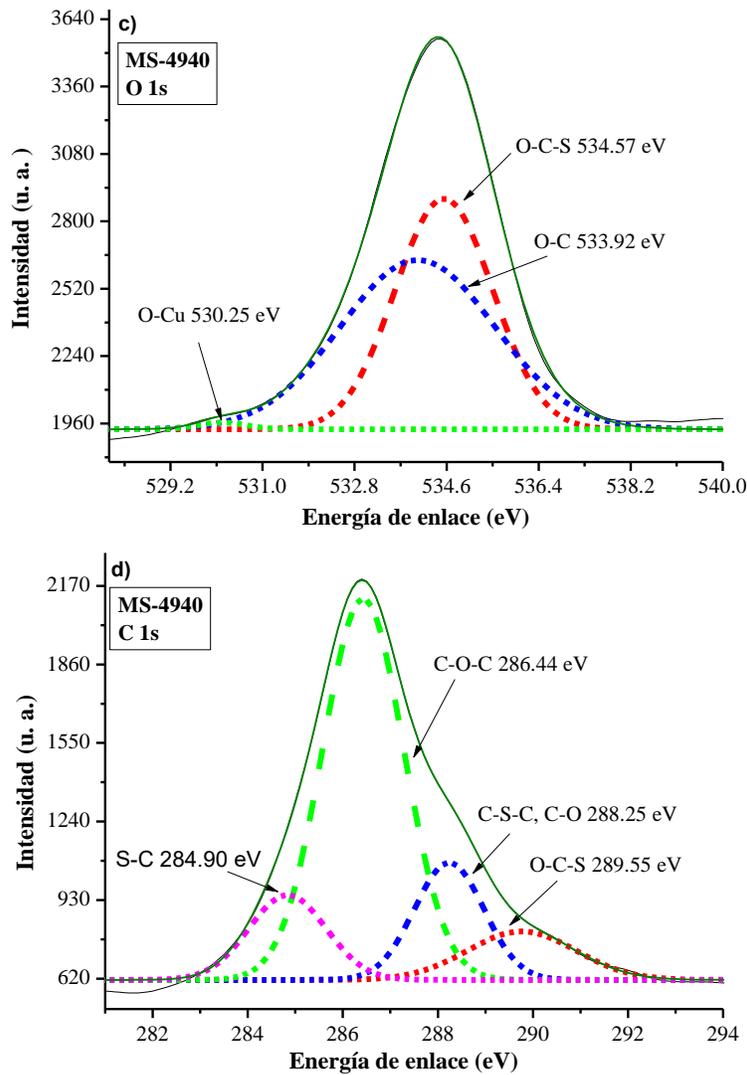
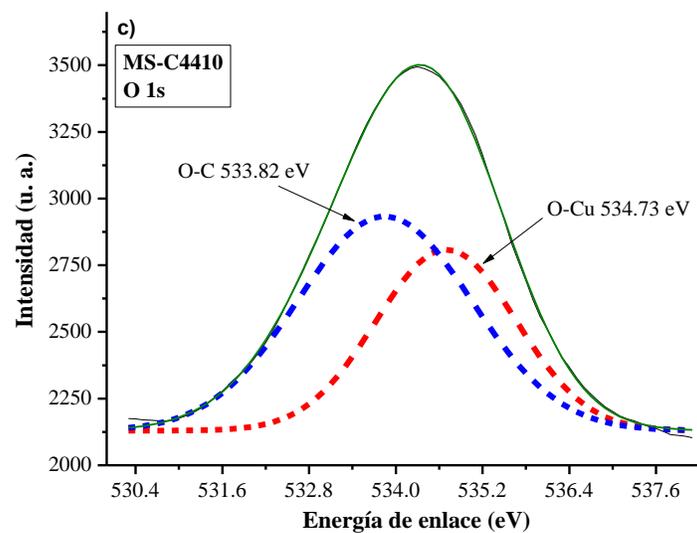
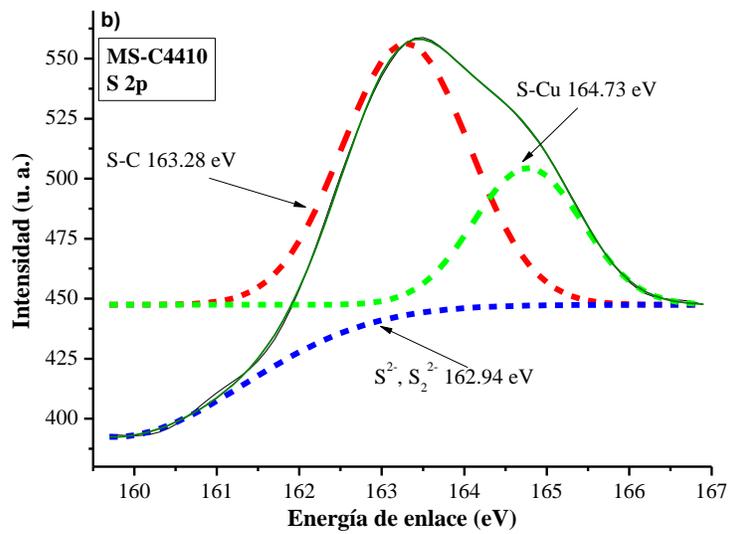
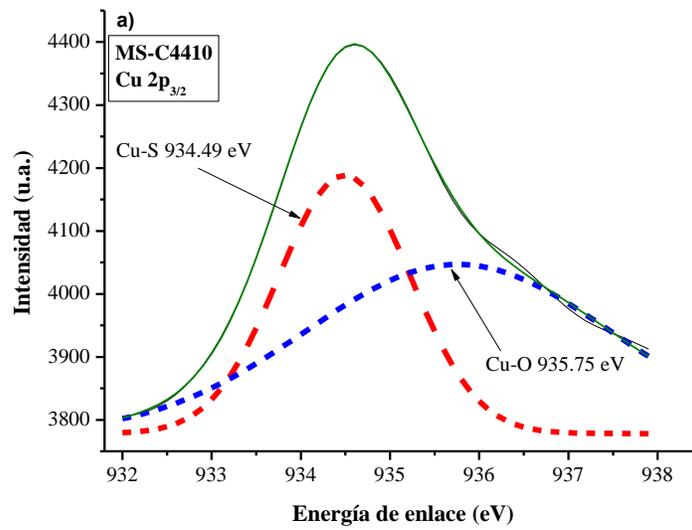


Figura 21: Espectro XPS después de la adsorción del MS-C-4940 a) Cu $2p_{3/2}$, b) S 2p, c) O 1s y d) C 1s.

Los espectros fueron muy similares a los obtenidos para la adsorción del C-4940. La diferencia con el colector C-4410 estuvo relacionada con la presencia del grupo funcional (-C=S) característico de este colector (El-Desawy, 2007) para lograr la interacción con el Cu^{2+} (Figura 22 a-d).



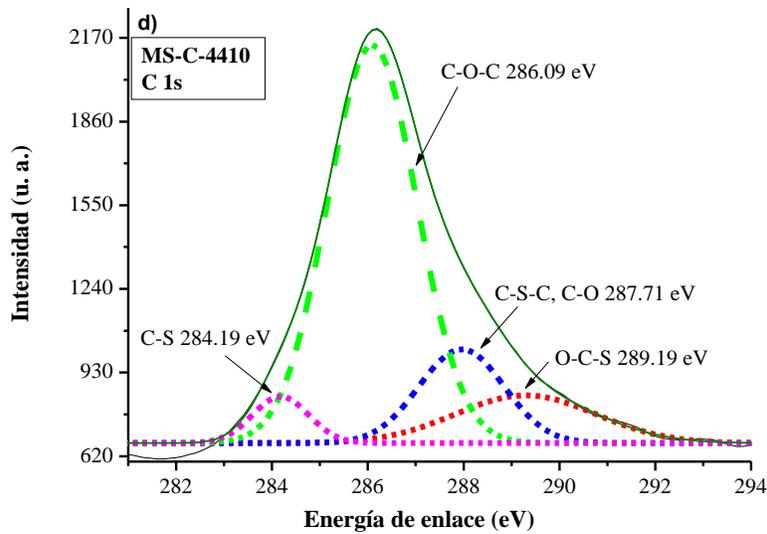


Figura 22: Espectro XPS después de la adsorción del MS-C-4410 a) Cu 2p_{3/2}, b) S 2p, c) O 1s y d) C 1s.

5.2.2. Estudios cinéticos en el proceso de adsorción de los colectores

⇒ Relación masa/volumen para la adsorción de los colectores C-4940 y C-4410

Antes de realizar los experimentos de cinética de adsorción, se requirió conocer la cantidad óptima de mineral para lograr la mayor adsorción posible de los colectores en la superficie del mineral.

En la **Figura 23** se observó que, a menor cantidad de mineral, la capacidad de adsorción del colector aumentó rápidamente, hasta que esta cantidad permaneció constante, es decir, el sistema alcanzó el equilibrio. Se concluyó que independientemente de la masa de mineral que se utilice la adsorción no muestra un aumento significativo.

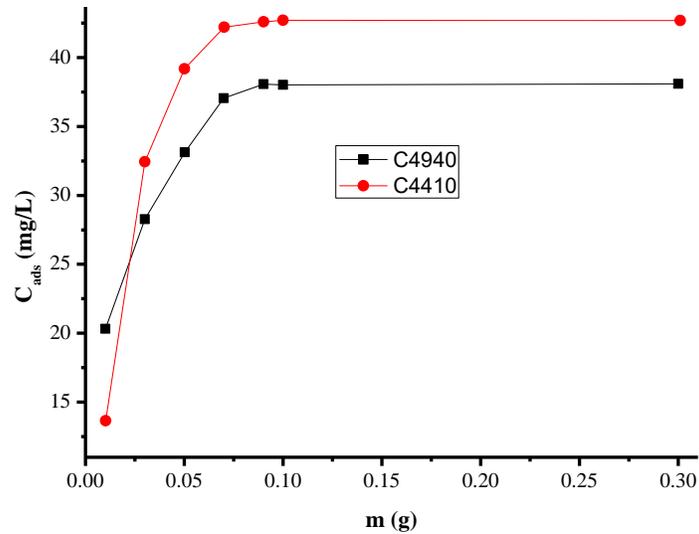


Figura 23: Relación masa- volumen del material sintético con ambos colectores.

⇒ **Cinética de adsorción de los colectores sobre el material sintético y aplicación de modelos matemáticos**

El tiempo de equilibrio para la adsorción de los colectores varió de acuerdo no solo al tipo de colector sino también al valor del pH (2, 4 y 6) en los experimentos (**Tabla 8**).

Tabla 8: Tiempo de equilibrio de material sintético con ambos colectores.

Colector	Tiempo de equilibrio (min)		
	pH=2	pH=4	pH=6
C-4940	9	12	12
C-4410	12	9	9

Para el caso del colector C-4940, el tiempo de equilibrio fue el mismo a valores de pH de 4 y 6. Cuando se trabajó a un valor de pH más ácido, el tiempo fue menor (**Figura 24**). Este resultado es satisfactorio ya que la aplicación de utilización de los colectores a pH ácidos es muy importante y con ello lograr altos valores de adsorción del colector a bajos tiempos de equilibrio, como es el caso de este estudio.

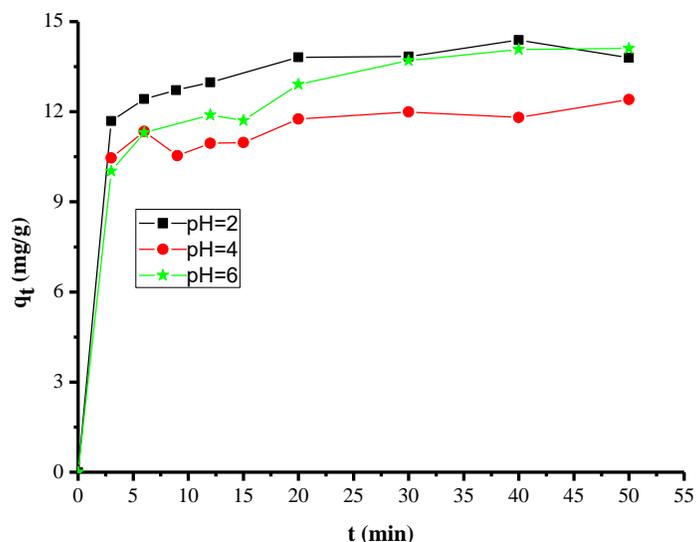


Figura 24: Cinéticas de adsorción experimentales del material sintético con C-4940.

En el caso de la adsorción del colector C-4410, el menor tiempo se alcanzó a valores de pH más altos (4 y 6). Esto puede deberse a la baja estabilidad del grupo funcional del C-4410 (éster) a pH ácidos, a diferencia del C-4940 (**Figura 25**). El colector C-4410 presenta como grupo funcional principal $-C=S$, cuando se trabaja a valores de pH muy ácidos este no es estable y se degrada dando como productos el alcohol de partida y sulfuro de carbono (Juncal, 2014). Esta debe ser la razón por la cual su capacidad de adsorción disminuyó. Este comportamiento confirma que los xantógenos formiatos tienen ventajas sobre otros tipos de colectores.

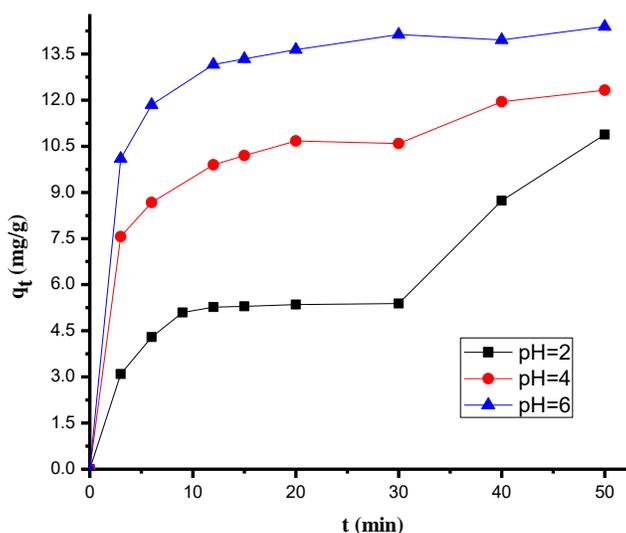


Figura 25: Cinéticas de adsorción experimentales del material sintético con C-4410.

Para ambos colectores los valores de los tiempos de equilibrio fueron diferentes aun cuando la capacidad de adsorción en el equilibrio fue similar. Estos fueron los tiempos de contacto considerados en los estudios de microflotación. Esta diferencia puede atribuirse a fenómenos de difusión en la superficie del material, relacionada con la heterogeneidad superficial, dada por la aglomeración de partículas, así como por la presencia de poros de tamaños diferentes.

La adsorción de ambos colectores aumentó desde el contacto inicial con el mineral sintético, esto es muy importante cuando la flotación es la siguiente etapa en el proceso de recuperación del mineral de interés, ya que así, es necesario un menor tiempo de contacto entre el mineral y el colector. Probablemente la presencia del grupo carboxílico en el colector C-4940 mejore la adsorción ya que los grupos funcionales actúan como otro sitio de anclaje que promueve la unión con el mineral sintético.

En el caso de los xantógenos formiatos se ha comprobado que son efectivos como colectores de minerales sulfurosos, en específico de sulfuros de cobre para un amplio rango de valores de pH entre 5-10.5 (Juncal, 2014), sin embargo, a pH menores a 5 no se ha encontrado información. El proceso de adsorción de C-4940 mostró una mejor capacidad de adsorción a $\text{pH} = 2$, aunque la diferencia fue pequeña para los otros dos valores de pH, con lo cual se pudo concluir que los xantógenos formiatos tienen una mayor capacidad de adsorción, son estables en medio ácidos y, por lo tanto, estos pueden ser utilizados en otros procesos como la recuperación de especies valiosas desde residuos de lixiviación.

Por tanto, el xantógeno formiato C-4940 puede utilizarse en un amplio rango de pH, pero el C-4410 está limitado a valores de $\text{pH} \geq 7$.

Para poder determinar a través de qué mecanismo ocurrió el proceso de adsorción de los colectores sobre la superficie del mineral, se aplicaron tres modelos matemáticos no lineales: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y segundo orden, los cuales se mencionan en el capítulo II.

El modelo cinético que mejor describió el proceso de adsorción del colector C-4940, para los tres valores de pH fue el de segundo orden. Esto indicó que la adsorción del colector se dio en una superficie heterogénea (**Tabla 9**). Este resultado se fundamenta también en los

resultados obtenidos de la superficie del material: aglomeración de partícula, tamaño y forma de poros diferentes y diferentes grupos funcionales en la molécula del colector.

Tabla 9: Modelos cinéticos del material sintético con C-4940.

Modelos cinéticos	pH=2 $q_{eexp}=12.714$ mg/g	pH=4 $q_{eexp}=10.9493$ mg/g	pH=6 $q_{eexp}=11.895$ mg/g
Pseudo- primer orden			
q_t (mg/g)	13.5180	11.4890	13.0290
K_L (1/min)	0.6153	0.7934	0.4343
R^2	0.9820	0.9745	0.9522
RRS	2.5310	2.7160	6.4144
χ^2	0.3615	0.3390	0.9163
Pseudo-segundo orden			
q_t (mg/g)	14.1283	11.8910	13.9841
K (g/(mg·min))	0.0980	0.1702	0.0508
R^2	0.9951	0.9835	0.9812
RRS	0.6834	1.7575	2.5162
χ^2	0.0976	0.2197	0.3595
Segundo orden			
a (mg/g)	18.3130	29.7210	3.8197
b (mg/g)	1.1312	1.5910	0.6658
R^2	0.9967	0.9906	0.9947
RRS	0.4586	1.0039	0.7075
χ^2	0.0655	0.1255	0.1011

Para la adsorción del colector C-4410, el modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de pseudo primer orden para el experimento realizado a pH=2. Esto significa que la adsorción tuvo lugar a través de un proceso de fisisorción; a través de interacciones electrostáticas y/o fuerzas de Van der Waals (Cu- π electrón).

Para los experimentos desarrollados a pH 4 y 6 (**Tabla 10**), el modelo que se ajustó mejor fue el de pseudo primer orden, pero de acuerdo con el parámetro estadístico R^2 también puede ajustarse el modelo de pseudo segundo orden, por lo que habría una combinación de procesos de fisisorción y quimisorción.

Tabla 10: Modelos cinéticos del material sintético con C-4410.

Modelos cinéticos	pH=2 $q_{exp}=5.272$ mg/g	pH=4 $q_{exp}=9.197$ mg/g	pH=6 $q_{exp}=13.644$ mg/g
Pseudo- primer orden			
q_t (mg/g)	5.2658	10.9861	13.5574
K_L (1/min)	0.2893	0.3180	0.4172
R^2	0.9880	0.9454	0.9746
RRS	0.2295	5.2710	3.6346
χ^2	0.0459	0.7532	0.5192
Pseudo-segundo orden			
q_t (mg/g)	5.9697	12.0352	14.4548
$K(g/(mg \cdot min))$	0.0656	0.0391	0.0510
R^2	0.9880	0.9806	0.9902
RRS	0.2300	1.8773	1.4040
χ^2	0.0460	0.2682	0.2006
Segundo orden			
a (mg/g)	9.2978	56.9575	69.1370
b (mg/g)	0.9872	0.6181	0.6907
R^2	0.9766	0.9940	0.9896
RRS	0.4467	0.5776	1.4862
χ^2	0.0894	0.0825	0.2123

⇒ **Análisis termodinámico con los colectores C-4940 y C-4410**

Se realizó el análisis termodinámico a tres temperaturas diferentes. El efecto de la temperatura en el proceso de adsorción fue un parámetro importante ya que proporcionó información sobre la espontaneidad de la adsorción del colector en el mineral.

En la cinética del colector C-4940 se pudo observar que la capacidad de adsorción no sufrió un aumento significativo al incrementar la temperatura o en su defecto disminuirla. Sin embargo, para el colector C-4410, el comportamiento fue totalmente opuesto; ya que la capacidad de adsorción menor se obtuvo cuando se trabajó a temperatura ambiente. Para temperaturas de 40 y 10 °C, la capacidad de adsorción se vio favorecida, ya que tuvo un aumento considerable, respecto a temperatura ambiente (**Figura 26 y 27**).

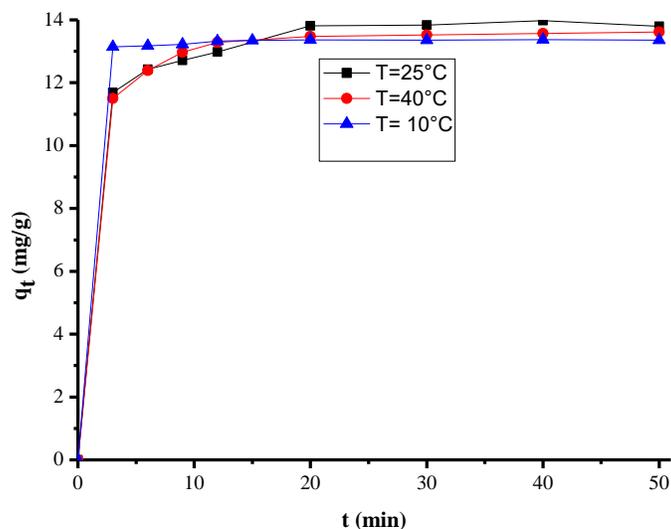


Figura 26: Cinéticas del colector C-4940-material sintético a temperaturas diferentes.

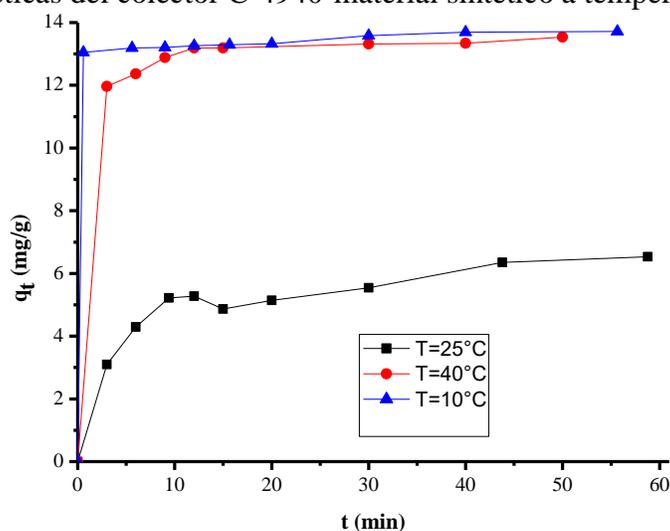


Figura 27: Cinéticas del colector C-4410-material sintético a temperaturas diferentes.

Los valores de los parámetros termodinámicos determinados usando las ecuaciones 1-3 se muestran a continuación (**Tabla 11 y 12**):

Tabla 11: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4940 sobre material sintético.

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/(mol·K))	E_a (kJ/mol)
283.15	-7.923	-11.867	0.0139	13.8825
298.15	-7.7386			
313.15	-7.5059			

Tabla 12: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4410 sobre material sintético.

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/(mol·K))	E_a (kJ/mol)
283.15	-6.2240	3.7453	-0.03512	23.7128
298.15	-6.6761			
313.15	-7.2776			

Para ambos colectores el valor de ΔG° se encontró en el rango de 0-20 kJ/mol, por lo que sugiere que existió una fisisorción, ya que cuando los valores van desde 80- 400 kJ/mol sugieren un proceso de quimisorción. Adicionalmente el valor de ΔG° fue negativo, lo que confirmó la naturaleza espontánea de la adsorción y la afinidad de ambos colectores por la superficie del material.

En el caso del colector C-4940 el valor de la entalpía fue negativo, indicando que la naturaleza es exotérmica. La naturaleza endotérmica del proceso para la adsorción del C-4410 se confirmó por el valor positivo obtenido para ΔH° . Además, el valor de entalpía permitió distinguir entre adsorción química y física. Se reporta que, para la adsorción química, los valores oscilan entre 83-830 kJ/mol, mientras que para la adsorción física oscila entre 8-40 kJ/mol (Blanco et al., 2016). Dado que el valor de ambos colectores fue inferior a 40 kJ/mol, el proceso de adsorción se pudo considerar como fisisorción. El valor de E_a es entre 5 y 40 kJ/mol (valores bajos) por lo tanto, también se confirmó que la adsorción se produce a través del proceso de fisisorción o adsorción física.

5.2.3. Obtención de isothermas de adsorción de los colectores y aplicación de modelos matemáticos

Utilizando el valor del tiempo de equilibrio, se obtuvieron las isothermas de adsorción experimentales para cada colector. Los datos experimentales generados se utilizaron para aplicar los modelos de isothermas utilizados en proceso de adsorción. Se encontró que para los colectores C-4940 y C-4410 el modelo que mejor se ajustó fue el de Redlich-Peterson (**Figura 28 a-b**). Este indicó que la adsorción debió tener lugar a través de la combinación de mecanismos, además cuando el valor de b_r está entre $0 < b_r > 1$, indica que existe una adsorción favorable.

De acuerdo con la isoterma obtenida, se observó que la adsorción del colector C-4940 a bajas concentraciones ocurrió de manera muy rápida, sin embargo, cuando las concentraciones fueron mayores se observó que el sistema alcanzó el equilibrio, es decir, la superficie del material alcanzó su máxima saturación.

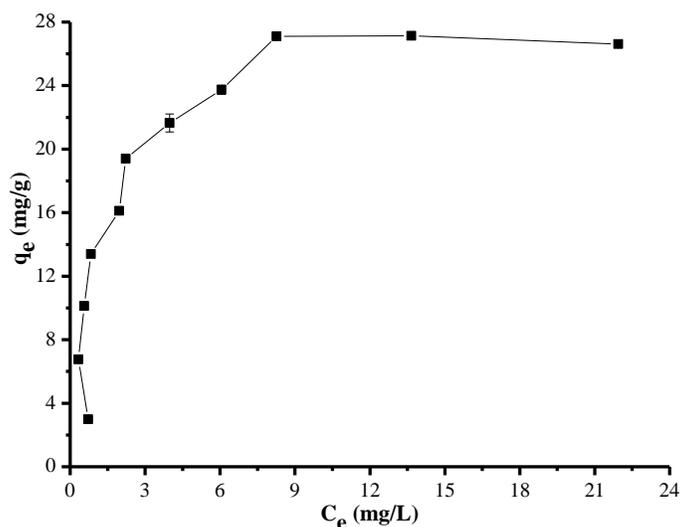


Figura 28.a: Isotherma experimental del colector C-4940-material sintético.

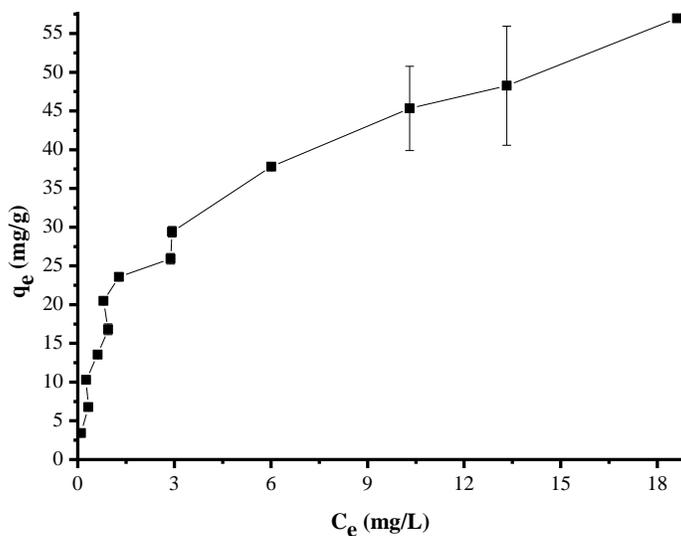


Figura 28.b: Isotherma experimental del colector C-4410-material sintético.

La capacidad máxima de adsorción del colector C-4940, determinada a través del modelo de Langmuir (**Tabla 13**), fue de 29.97 mg/g. El valor de $1/n$ obtenido del modelo de Freundlich fue de 0.29, por lo cual el proceso de adsorción se puede clasificar como favorable.

La capacidad máxima de adsorción del colector C-4410 (**Tabla 14**), fue de 57.08 mg/g. El valor de $1/n$ fue de 0.397 esto nos permitió conocer que la adsorción también fue favorable, aunque en menor medida que para el C-4940.

Los valores de $1/n$ también dan información sobre la heterogeneidad superficial. En ambos casos los valores de este parámetro son cercanos a cero, es decir, una superficie heterogénea. Así se confirman los resultados obtenidos al aplicar los modelos cinéticos, donde se menciona la ocurrencia de la adsorción en superficie heterogénea.

Tabla 13: Modelos de isotermas de adsorción del colector C-4940-MS.

Parámetro	pH=2
Modelo de Langmuir	
q_m (mg/g)	29.9703
K_l (L/mg)	0.6639
R^2	0.9278
Modelo de Freundlich	
K_f (mg/g)(1/mg) ^{1/n}	12.6238
$1/n$	0.2934
R^2	0.8488
Modelo de Langmuir-Freundlich	
q_{mb} (mg/g)	29.2878
K_{lf} (L/mg) ⁿ	0.6846
$1/n$	0.5989
R^2	0.9203
Modelo de Temkin	
a (mg/g)	8.5512
b (mg/g)	5.7562
R^2	0.9023
Modelo de Redlich-Peterson	
K_r	17.2458
a_r (mg/g)	0.4742
b_r (mg/g)	1.0700
R^2	0.9223

Tabla 14: Modelos de isotermas de adsorción del colector C-4410-MS.

Parámetro	pH=2
Modelo de Langmuir	
q_m (mg/g)	57.0767
K_l (L/mg)	0.4372
R^2	0.9488
Modelo de Freundlich	
K_f (mg/g)(1/mg) ^{1/n}	17.9052
1/n	0.3970
R^2	0.9738
Modelo de Langmuir-Freundlich	
q_{mb} (mg/g)	11.4419
K_{lf} (L/mg) ⁿ	0.1857
1/n	1.8152
R^2	0.9766
Modelo de Temkin	
a (mg/g)	7.9329
b (mg/g)	10.1234
R^2	0.9503
Modelo de Redlich-Peterson	
K_r	7.3613
a_r (mg/g)	3.0160
b_r (mg/g)	0.7055
R^2	0.9803

5.2.4. Identificación del mecanismo de interacción del colector con la superficie de la bornita

Los resultados que a continuación se reportan y discuten corresponden a los experimentos de adsorción a pH=2.

⇒ pH en el punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{pzc}), proporciona información sobre el valor del pH en donde la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material es neutra, es decir, que las cargas positivas y negativas son iguales. Esto fue importante para saber la afinidad entre el colector y el mineral.

El valor del pH_{pzc} para el mineral sintético obtenido fue de 6.04. De acuerdo con la literatura, cuando el $pH < pH_{pzc}$, la superficie del mineral se carga positivamente; sin embargo, cuando el $pH > pH_{pzc}$, la superficie se carga negativamente (Faria et al, 2004).

El pH final de las soluciones después de la adsorción del C-4410 fue de 2.12 por lo que es menor al valor de pH_{pzc} del mineral. Por tanto, se concluye que la superficie del MS se cargó positivamente, favoreciendo la interacción electrostática. Este resultado concuerda con el resultado obtenido al aplicar los modelos de cinética de adsorción para dicho colector.

En el caso de la adsorción del C-4940, el comportamiento fue el mismo, considerando el pH final de la solución (2.02), por lo cual la superficie se cargó positivamente. Los resultados se muestran en la **Figura 29**.

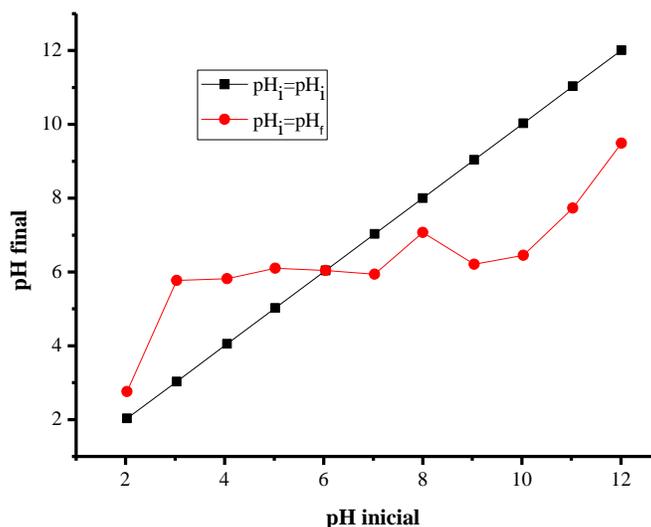


Figura 29: Gráfico de pH_{pzc} del MS.

Debido a que existen pocos estudios sobre los colectores xantógenos formiatos, el mecanismo a través del cual se da la interacción colector-superficie del mineral ha sido poco conocido y estudiado. De acuerdo con los artículos publicados por Ackerman y colaboradores (2000) se establece que el mecanismo que existe es mediante quelación, sin embargo, no se ha reportado análisis de caracterización para confirmar dicha hipótesis.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las técnicas de XPS, FTIR y pH_{pzc} fue posible plantear el mecanismo del sistema (**Figura 30**).

Con los resultados obtenidos de XPS se pudo concluir que se forma un quelato entre el colector C-4940 y los sitios de adsorción en la superficie del material, cuyo origen está en las interacciones electrostáticas identificadas al aplicar los modelos matemáticos en la cinética de adsorción. Es decir, que ambos grupos funcionales del colector interactuaron con la

superficie del mineral (fisisorción), formando de esta manera un quelato, el cual es un anillo de 6 miembros. Este tipo de anillo se reporta que es más estable porque permite una mejor distribución de la densidad electrónica y con ello la estabilidad del nuevo compuesto formado (Juncal, 2014).

Hay que destacar que todos los estudios previos, en ninguno se realiza la técnica de XPS, por lo que el mecanismo propuesto es por estudios de FTIR, por lo cual el mecanismo propuesto se da por aproximaciones, además la desventaja de esta técnica es que no se percibe interacción de los grupos funcionales del colector con el metal ni mucho menos con su entorno químico.

En esta investigación, se complementaron los resultados obtenidos por FTIR con los resultados del análisis de XPS. De esta manera se pudo confirmar la interacción entre el Cu^{2+} y los grupos funcionales característicos del colector. Siendo esto parte de la novedad de la investigación en comparación con trabajos anteriores.

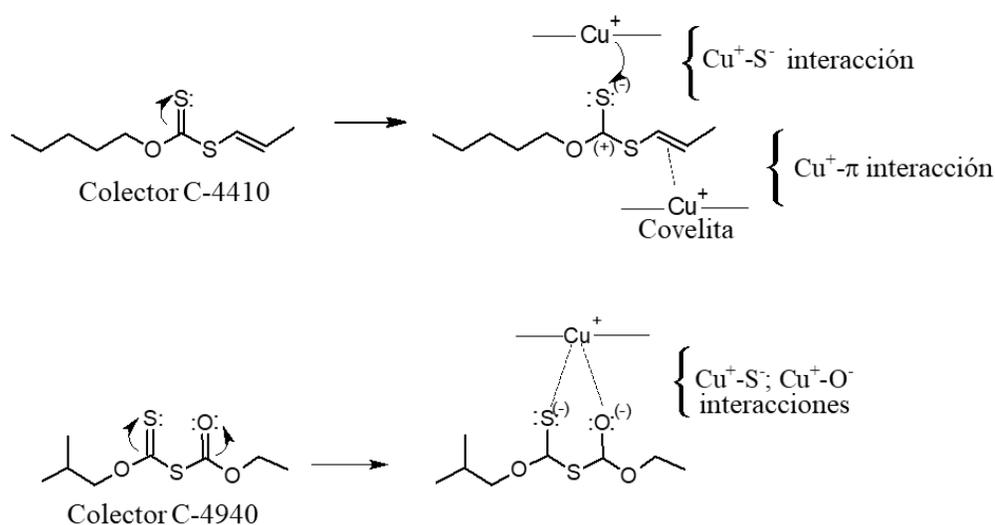


Figura 30: Mecanismo de ambos colectores con el material sintético.

El mismo tipo de interacción se da entre el C-4410 y la superficie del material, aunque este se limitó por la cantidad de grupos funcionales encargados de establecer la interacción. Podría decirse que esta también es una de las razones por la cual se facilitaría el uso de los xantógenos formiatos en aplicaciones a pH ácidos, ya que la estabilidad del intermediario con el C-4940 es mucho mayor y mejor que para el C-4410.

5.3. Mineral Natural

Una vez establecido el mecanismo, conociendo la interacción y las características de la adsorción de los colectores sobre un material sintético, se procedió a estudiar el sistema en un mineral con impurezas. La razón de ello fue validar las potencialidades de uso de los colectores utilizando minerales tal y como existen en la naturaleza. Por lo cual además se estudió cómo otras fases mineralógicas, presentes en el mineral, pueden influir o no en la adsorción de los colectores y el porcentaje de recuperación de cobre en los experimentos posteriores de microflotación.

5.3.1. Caracterización antes y después de la adsorción de los colectores

⇒ Difracción de Rayos X

Esta técnica permitió identificar las fases por las que está formado el mineral con el que se trabajó. Se encontró una mezcla de fases cristalinas, donde la fase más predominante fue la bornita (Cu_5FeS_4), seguida de calcopirita (CuFeS_2) y de manera menos abundante el cuarzo y biotita (**Figura 31**). Lo que se reporta en la literatura, es que las especies de sulfuros de cobre más abundantes en la naturaleza son calcopirita y bornita. Considerando lo antes planteado fue necesario conocer el porcentaje de hierro y cobre presentes en la muestra, para tener un panorama general de la posible recuperación de cobre en los experimentos de microflotación posteriores.

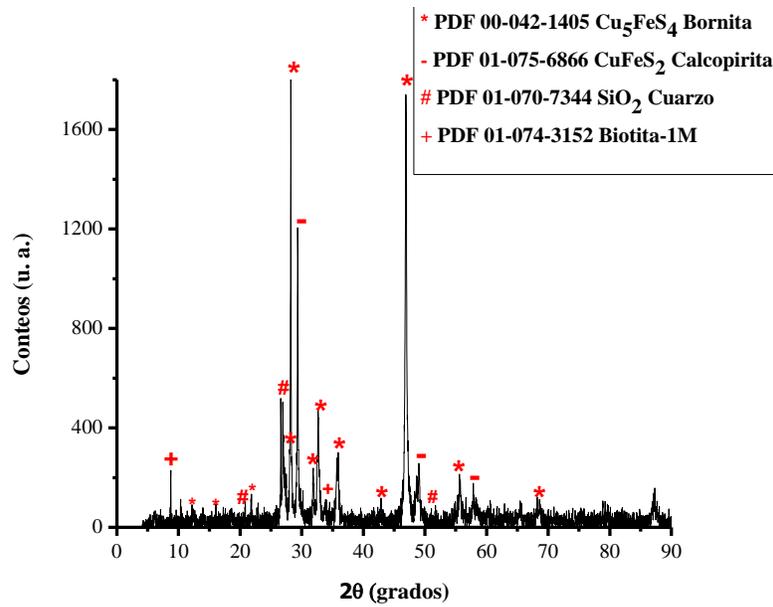


Figura 31: Patrón de DRX del mineral natural.

⇒ **Análisis químico elemental.**

Se obtuvo el análisis de composición química de los elementos que constituyen las fases del mineral natural. En la **Tabla 15** se presenta la composición química del mineral. Estos valores fueron útiles para los estudios de micloflotación en el cálculo del % recuperación de Cu y % recuperación de Fe.

Tabla 15: Composición química del mineral natural.

Especie	Composición química (%)
Cu	40.4
Fe	12.3

⇒ **Microscopía Electrónica de Barrido**

Las micrografías obtenidas para el mineral natural (**Figura 32a**) mostraron una superficie porosa; también se aprecia una aglomeración de partículas y los bordes de estas se observan claramente definidos, característicos de los minerales. Cuando tuvo lugar la adsorción de los colectores se percibieron cambios en la superficie, volviéndose menos porosa, además los bordes perdieron definición. Estas características nos indicaron, de manera cualitativa, que los colectores se adsorbieron en la superficie del mineral (**Figura 32 b-d**).

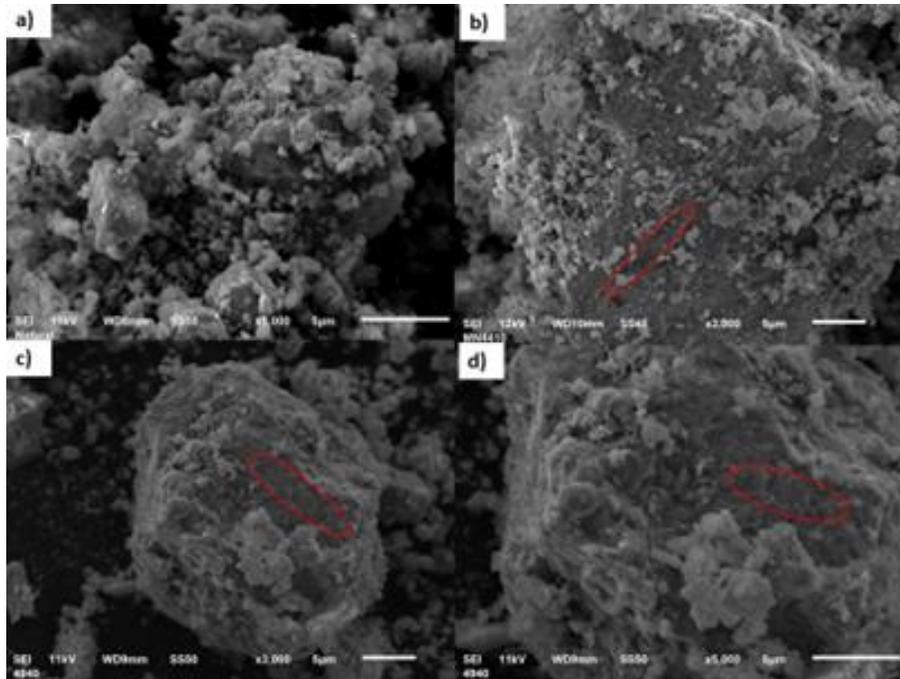


Figura 32: Imágenes de MEB del mineral natural antes y después de la adsorción de los colectores.

⇒ Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros FTIR del mineral natural (**Figura 33 y 34**) mostraron bandas en el rango 800-1400 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de calcopirita. Las bandas a 1430, 1090 y 980 cm^{-1} coincidió con las señales de mineral natural (calcopirita) reportadas por (Ma et al., 2016). Las bandas alrededor de 1974-2024 cm^{-1} y superiores a 3000 cm^{-1} están relacionadas con la absorción de agua (Fredriksson, 2006).

Cuando se llevó a cabo el proceso de adsorción del C-4940 sobre el MN, se observó que existieron cambios en el espectro. Se identificaron picos característicos del colector que corresponden a las bandas de 1839, 1546 y 1087 cm^{-1} , correspondientes a los grupos -C=O , -CH_3 simétrico y -C=S respectivamente (**Figura 33**).

El espectro del mineral después de la adsorción del colector C-4410 mostró un comportamiento similar al antes mencionado. Los picos característicos del colector se encuentran en las bandas 2867, 1513, 1094 y 1228 cm^{-1} pertenecientes a los grupos -CH , -CH_3 asimétrico, -C=S y -C-O asimétrico respectivamente (**Figura 34**).

Además, la señal que surgió en ambos espectros, cerca de 610-670 cm^{-1} (MN-C-4410-pH=2 y MN-C-4940-pH=2) puede atribuirse a la interacción Cu-O, que implicó la unión entre el colector y la superficie de mineral natural.

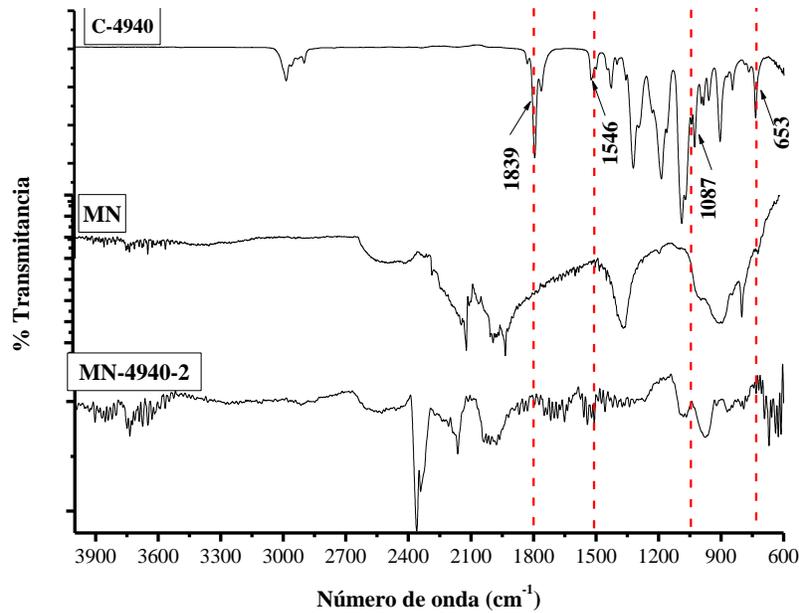


Figura 33: Espectro FTIR del mineral natural: antes y después de tratamiento con C-4940.

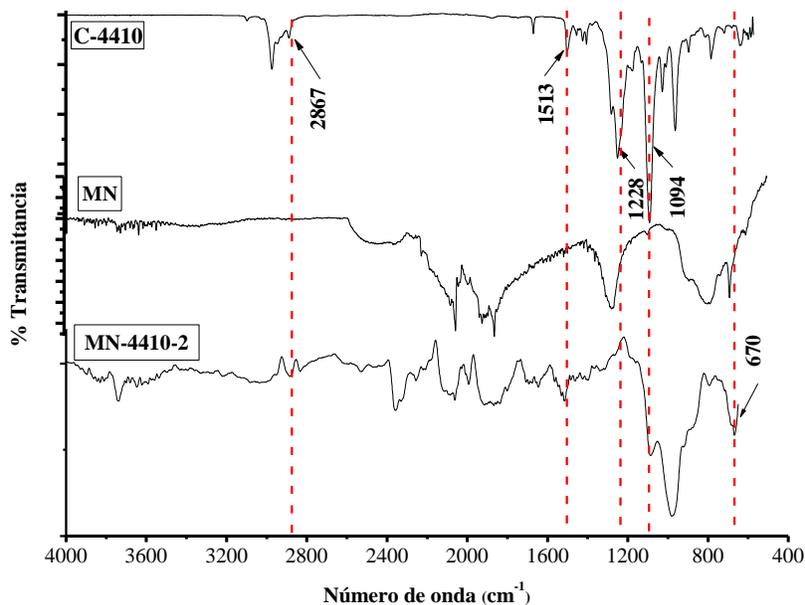


Figura 34: Espectro FTIR de mineral natural: antes y después de tratamiento con C-4410.

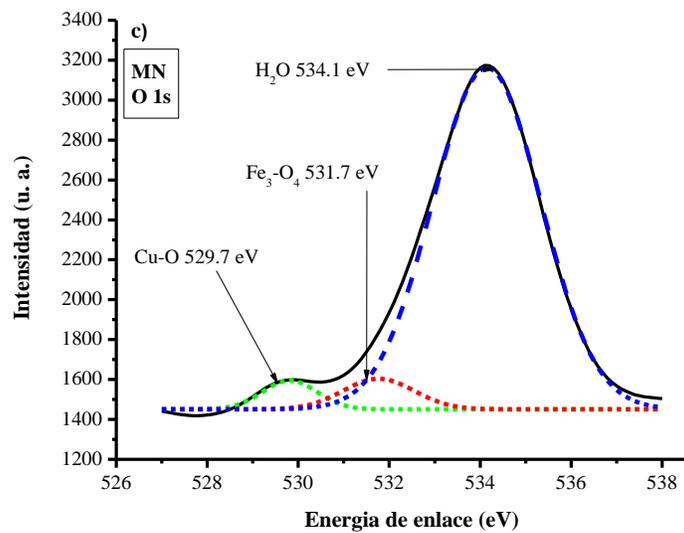
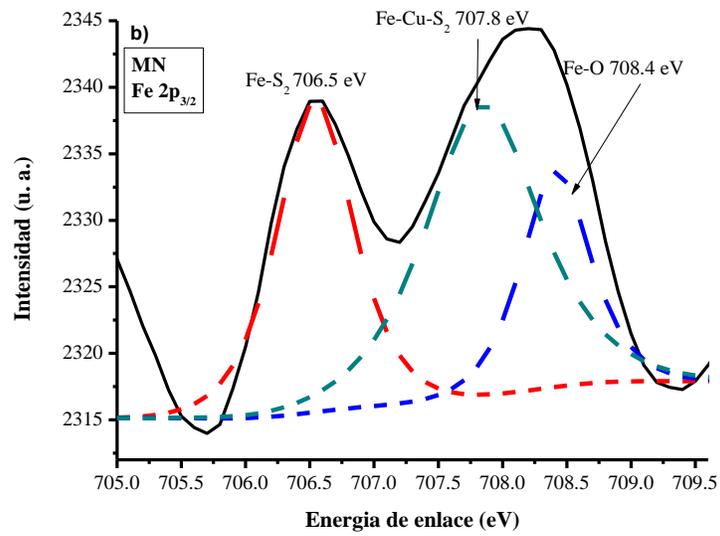
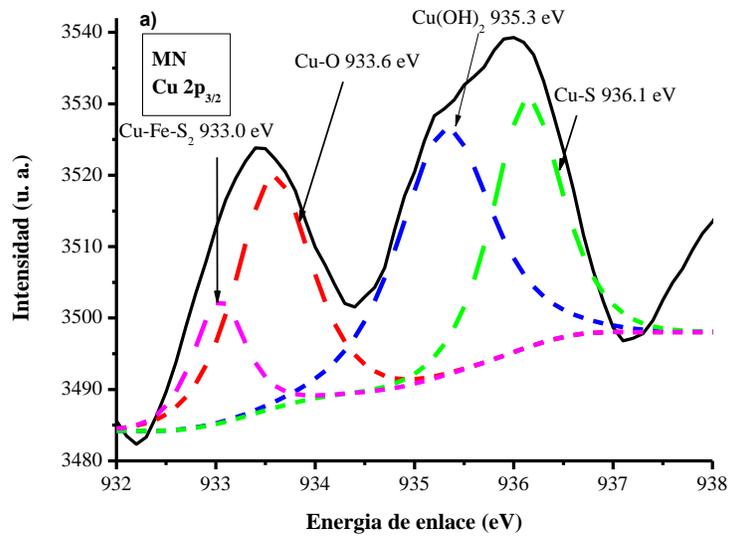
⇒ Análisis de Espectroscopia Fotoelectrónica Inducida por Rayos X

Debido a que el mineral presentó más de una fase, el análisis de los resultados de XPS se hizo más extenso, en comparación con el análisis para el mineral sintético. En este caso se analizaron las señales tanto para el Cu y como para el Fe.

En el espectro de Cu $2p_{3/2}$ para el mineral natural (MN) se observaron cuatro picos característicos. Las señales correspondientes a estos se encontraron a 933.0, 933.6, 935.3 y 936.1 eV; las cuales se atribuyeron a las interacciones Cu-Fe-S₂, Cu-O, Cu-OOH y Cu-S respectivamente (**Figura 35a**).

De acuerdo con la compleja estructura de la calcopirita (He et al., 2016), se estudió adicionalmente el espectro de Fe $2p_{3/2}$, en donde se localizaron tres picos a 706.5, 707.8 y 708.4 eV, pertenecientes a las interacciones Fe-S₂, Fe-Cu-S₂ y Fe-O respectivamente (**Figura 35b**). Para el espectro del O 1s, señales a 529.7, 531.7 y 534.1, se relacionaron con las interacciones Cu-O, Fe₃O₄ y H₂O respectivamente (**Figura 35c**).

Finalmente, en el espectro del S se encontraron dos picos. Uno de ellos se refiere al orbital $2p_{3/2}$ ubicados a 161.7 y 162.8 eV. Estos se atribuyeron a las interacciones S₂-Cu-Fe y S-Cu respectivamente. El segundo pico en 163.8 eV correspondió al orbital $2p_{1/2}$ característico de la interacción S₂-Fe (**Figura 35d**). La información obtenida en cada caso permite concluir que los resultados de la interpretación para cada elemento químico: Fe, O y S, son congruentes con la estructura de la calcopirita (Kalegowda et al., 2015).



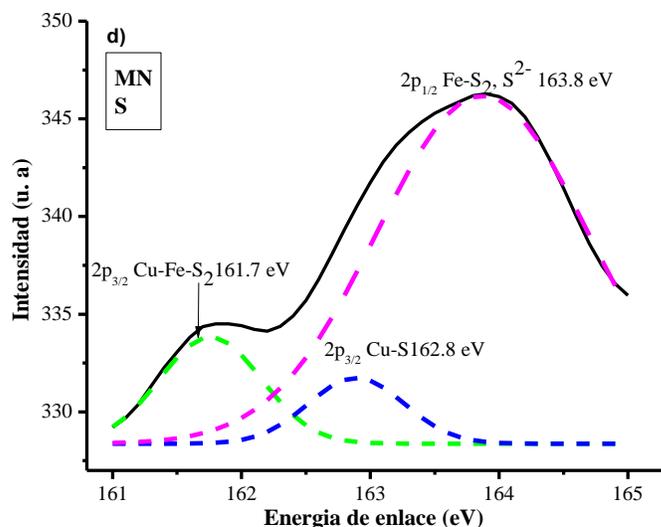
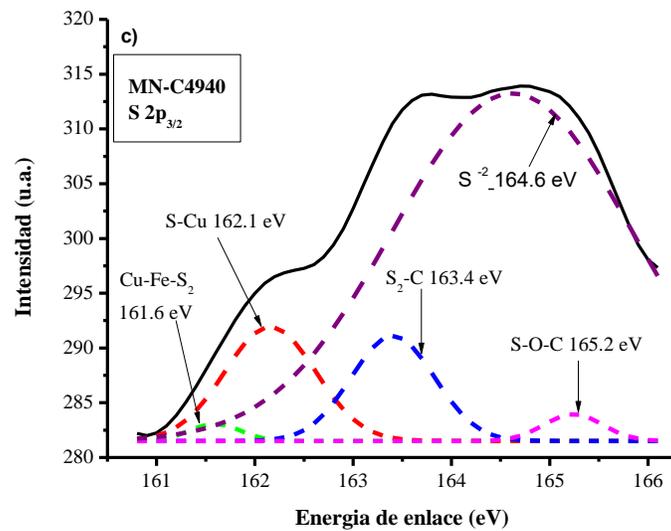
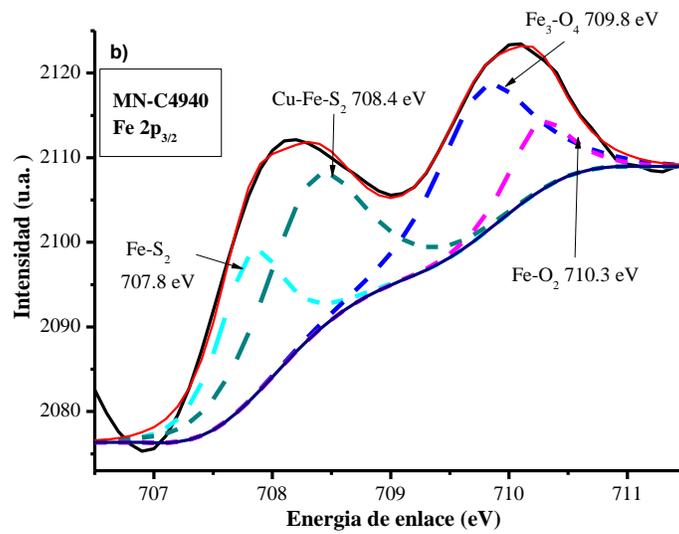
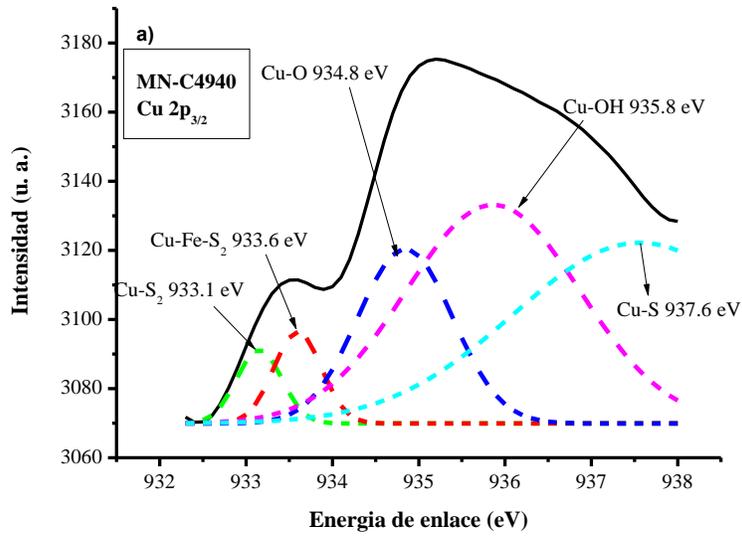


Figura 35: Espectro XPS del mineral natural antes de la adsorción a) Cu $2p_{3/2}$, b) Fe $2p_{3/2}$, c) O 1s y d) S.

Después de la adsorción de los colectores C-4940 y C-4410, utilizando esta técnica se demostró que el mineral se unió a los colectores a través de los grupos funcionales característicos de cada molécula.

Después de la adsorción del colector C-4940 (C-4940-MN), en el espectro de Cu $2p_{3/2}$ se identificaron dos picos en 934.8 y 937.6 eV, que corresponden a la unión de Cu-O y Cu-S. Para el espectro del Fe $2p_{3/2}$ existió el mismo comportamiento que con el Cu; los picos cerca de 707.8 y 710.3 eV, correspondieron a la unión Fe-S₂ y Fe-O₂. De esta manera se puede concluir que tanto el Cu y el Fe se unen a ambos grupos funcionales (**Figura 36 a-b**).

Los espectros de XPS del mineral natural después de la adsorción con el colector C-4940 fueron muy similares a los del colector C-4410. La diferencia estuvo relacionada con la presencia de los dos grupos funcionales (-C=S y O-C=O) ambos interactuando con el Cu y Fe del mineral.



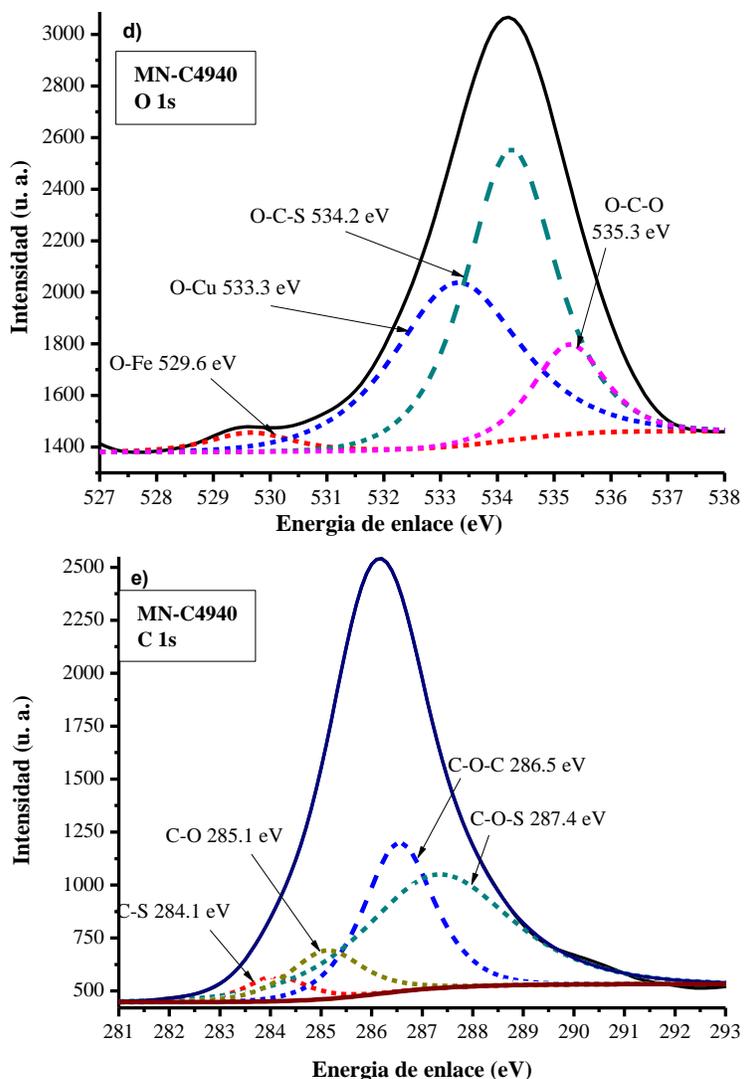
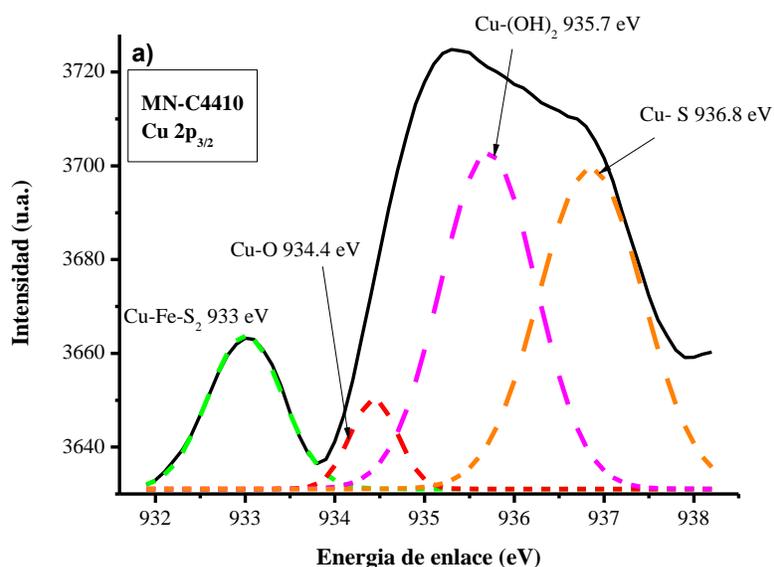


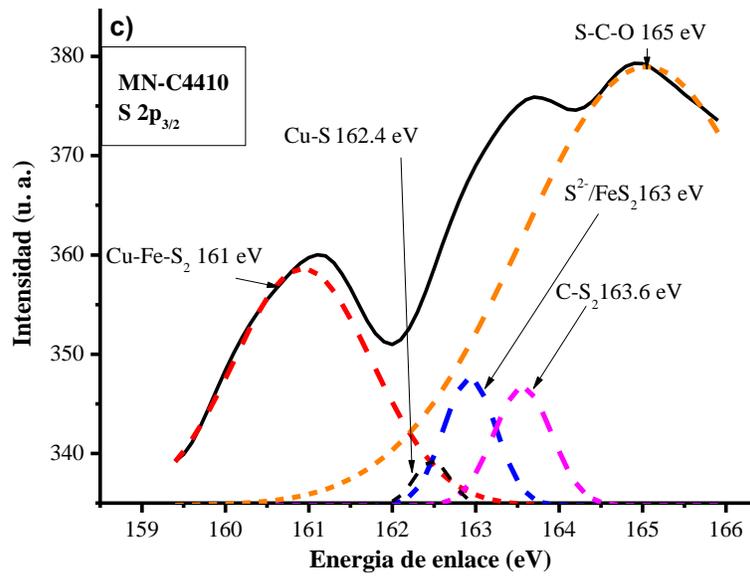
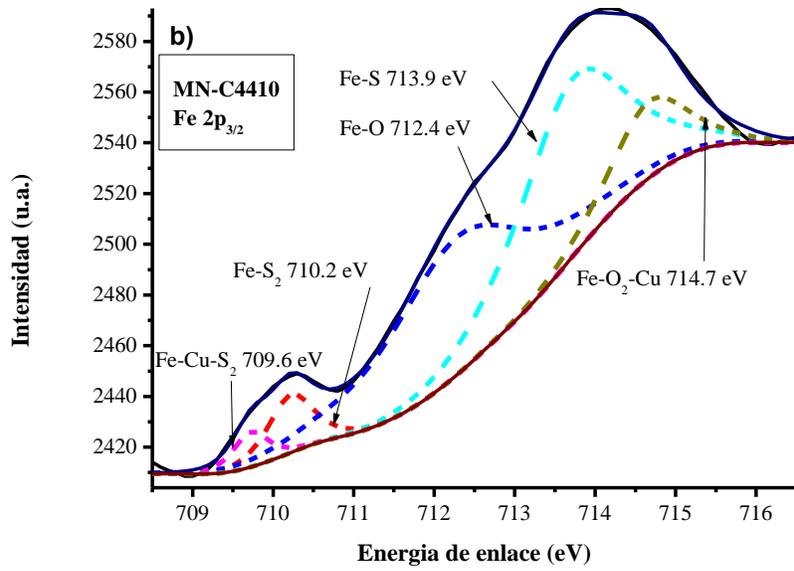
Figura 36: Espectro XPS después de la adsorción del MN-C-4940 a) Cu $2p_{3/2}$, b) Fe $2p_{3/2}$, c) S $2p_{3/2}$, d) O 1s y e) C 1s.

Los resultados de XPS del material natural después de la adsorción del C-4410 (C-4410-MN) mostraron que el Cu se unió a sitios $-S^{2-}$, pero también a sitios de $-O^{2-}$ (**Figura 37a**). De esta manera y complementando la discusión con los resultados del FTIR, se pudo demostrar que los grupos funcionales se unieron al metal. No obstante, con los resultados anteriores, la interacción del colector no se limitó a establecer la unión a través del Cu sino también del Fe. En el caso de este último se encontraron señales que indicaron una interacción entre los grupos $-S$ y $-O$ y el metal. En el espectro del Fe $2p_{3/2}$, se observó el pico cerca de 713.9 eV correspondiente a la unión Fe-S (**Figura 37b**) (Mikhlin et al., 2016).

En el espectro del S 2p_{3/2}, el pico que se encontró alrededor de 163 eV (**Figura 37c**) se identificó correspondiente a un polisulfuro. Se dice que este es la suma de contribuciones del disulfuro de la calcopirita y la adsorción del azufre presente en el colector C-4410 y que es difícil de distinguir (Liu et al., 2018).

En el caso de las señales para el espectro de O 1s (**Figura 37d**), se observó la interacción O-Cu y O-Fe, procedentes de la oxidación del mineral, asimismo apareció la señal correspondiente a los grupos -C-O. Finalmente los resultados de estas interacciones se complementaron con los resultados obtenidos para el espectro del C 1s (Puello-Polo et al., 2014) (**Figura 37e**).





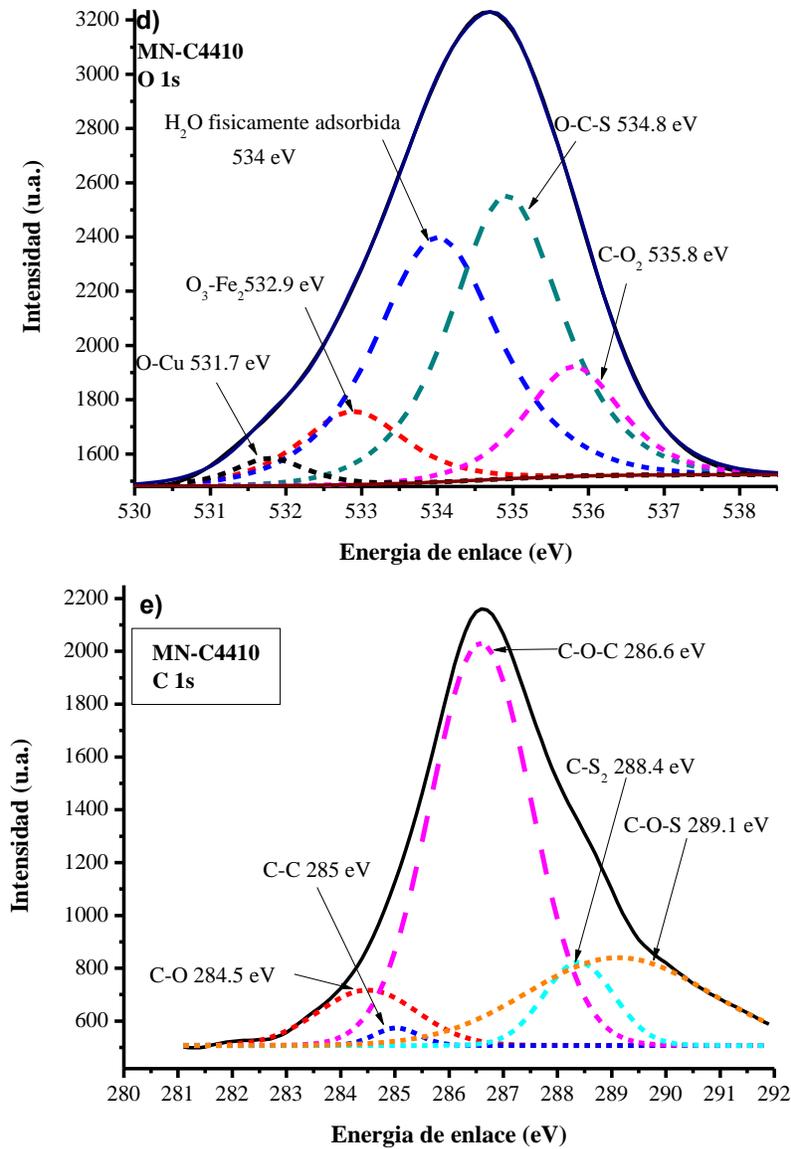


Figura 37: Espectro XPS después de la adsorción del MN-C-4410 a) Cu 2p_{3/2}, b) Fe 2p_{3/2}, c) S 2p_{3/2}, d) O 1s y e) C 1s.

5.3.2. Estudios cinéticos en el proceso de adsorción de los colectores

Es importante resaltar que, a partir de una amplia búsqueda de información bibliográfica relacionada con el proceso de flotación, se encontró que la mayoría de los investigadores y expertos en el tema de flotación, asumen un tiempo de contacto arbitrariamente entre el colector-mineral. Hasta el momento no se ha encontrado información en donde el tiempo determinado en la cinética de adsorción, se relacione con el tiempo de contacto usado en la microflotación.

⇒ **Relación masa/volumen para la adsorción de los colectores C-4940 y C-4410**

En la **Figura 38** se observó que, a mayor cantidad de mineral, la capacidad de adsorción del colector aumentó rápidamente, hasta que esta cantidad permaneció constante, o sea, el sistema alcanzó el equilibrio.

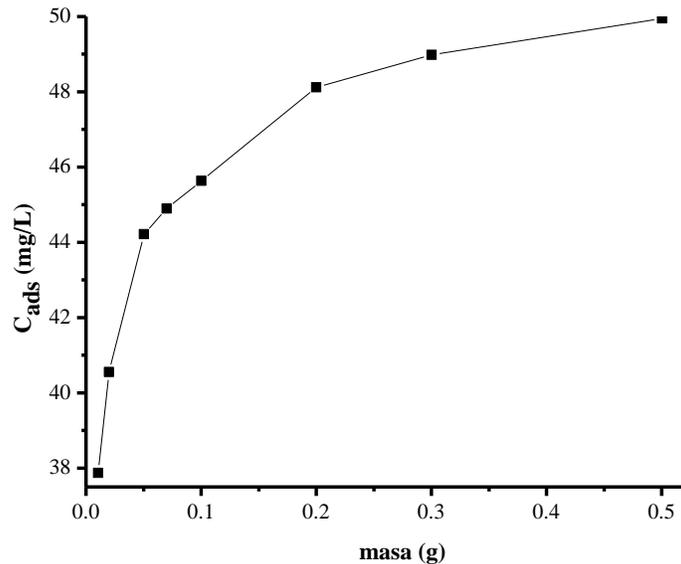


Figura 38: Relación masa volumen del mineral natural con C-4940.

⇒ **Cinética de adsorción de los colectores sobre el mineral natural y aplicación de modelos matemáticos**

El tiempo de equilibrio para la adsorción de los colectores varió de acuerdo no solo al tipo de colector sino también al valor del pH (2, 4 y 6) en los experimentos (**Tabla 16**).

Tabla 16: Tiempo de equilibrio de mineral natural con ambos colectores.

Colector	Tiempo de equilibrio (min)		
	pH=2	pH=4	pH=6
C-4940	12	15	12
C-4410	12	12	10

El tiempo de equilibrio para ambos colectores fue muy similar, el tiempo osciló entre 10 y 15 minutos. Estos fueron los valores donde se logró, a una concentración de colector inicial fija, la mayor adsorción del colector (**Figura 39 y 40**). En todos los casos los tiempos de equilibrio son pequeños, por lo que, de acuerdo con este factor, se podrían utilizar ambos colectores en un amplio rango de pH.

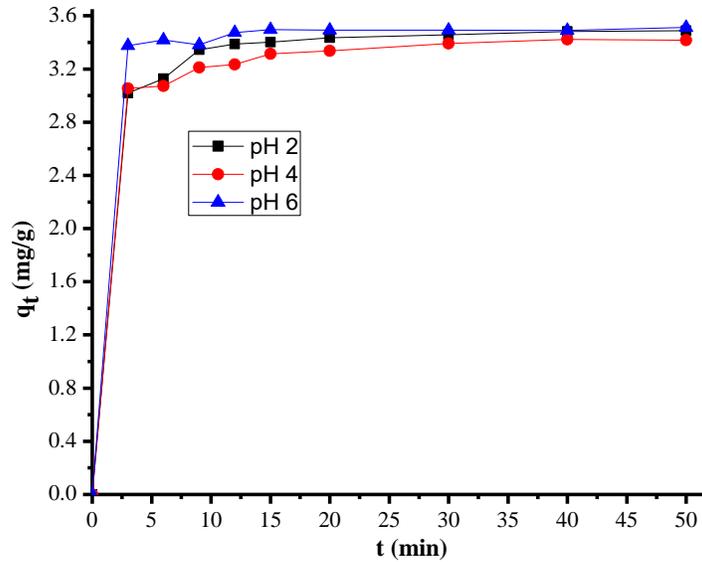


Figura 39: Cinética de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4940.

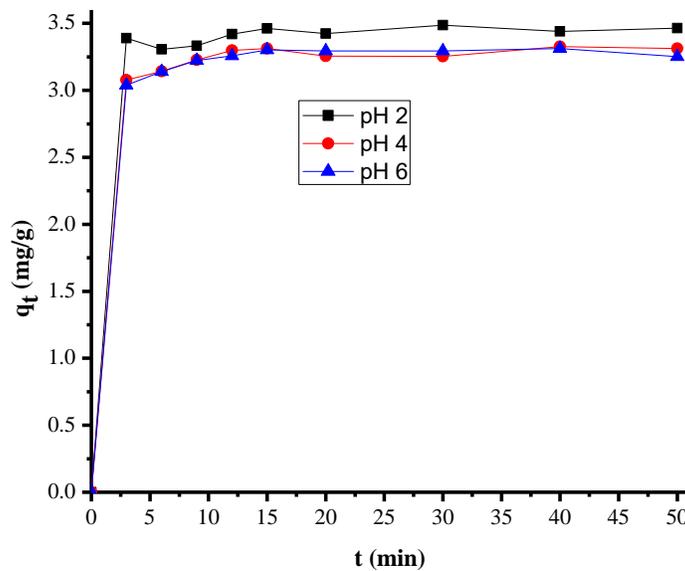


Figura 40: Cinética de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4410.

Para poder determinar a través de qué mecanismo se describió mejor el proceso de adsorción de los colectores sobre la superficie del mineral, se aplicaron tres modelos matemáticos no lineales: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y segundo orden.

El modelo cinético que mejor describió el proceso de adsorción del colector C-4940, para los tres diferentes valores de pH fue el de pseudo primer orden. Esto indicó que la adsorción del colector se dio mediante un proceso de fisisorción (**Tabla 17**).

Tabla 17: Modelos cinéticos del mineral natural con C-4940.

Modelos cinéticos	pH=2 $q_{exp}=3.3871$ mg/g	pH=4 $q_{exp}=3.3130$ mg/g	pH=6 $q_{exp}=3.4737$ mg/g
Pseudo- primer orden			
q_t (mg/g)	3.4062	3.3196	3.4517
K_L (1/min)	0.6760	0.7904	1.2637
R^2	0.9923	0.9868	0.9989
RRS	0.0710	0.1159	0.0109
χ^2	0.0089	0.0145	0.0014
Pseudo-segundo orden			
q_t (mg/g)	3.5229	3.4299	3.4732
K (g/mg·min)	0.5175	0.6137	3.2086
R^2	0.9986	0.9957	0.9991
RRS	0.0127	0.0374	0.0089
χ^2	0.0017	0.0047	0.0011

Al analizar la constante de velocidad (K_L) del proceso a pH=6, resultó el más rápido, seguido del que ocurrió a pH=4 y por último a pH=2 (**Figura 39**). A pesar de ello, la diferencia en las capacidades de adsorción no fue significativa. Por lo tanto, el colector C-4940 tuvo buen comportamiento en medio ácido.

Para el colector C-4410, el modelo que mejor describió el proceso fue el de pseudo primer orden indicando un proceso de fisorción (**Tabla 18**). Al analizar la constante de velocidad (K_L), el proceso a pH=2, fue el más rápido, seguido del proceso a pH=4 y 6.

Tabla 18: Modelos cinéticos del mineral natural con C-4410.

Modelos cinéticos	pH=2 $q_{exp}=3.4196$ mg/g	pH=4 $q_{exp}=3.2988$ mg/g	pH=6 $q_{exp}=3.2568$ mg/g
Pseudo- primer orden			
q_t (mg/g)	3.4194	3.2759	3.2844
K_L (1/min)	1.5604	0.9078	0.8406
R^2	0.9969	0.9972	0.9970
RRS	0.0287	0.0240	0.0260
χ^2	0.0036	0.0030	0.0032
Pseudo-segundo orden			
q_t (mg/g)	3.4513	3.3341	3.3421
K (g/mg·min)	2.7309	1.1253	1.0494
R^2	0.9979	0.9990	0.9975
RRS	0.0198	0.0087	0.0218
χ^2	0.0025	0.0011	0.0027

⇒ **Análisis termodinámico con los colectores C-4940 y C-4410**

Se trabajaron los mismos valores de temperaturas que para el mineral sintético. De igual forma, se obtuvo la información de los parámetros termodinámicos, calculados en base a las ecuaciones 1-3 mencionadas con anterioridad.

En la cinética del colector C-4940, se pudo observar que el mejor comportamiento se dio cuando se trabajó a temperatura ambiente, a temperatura de 10 °C, la capacidad de adsorción sufrió una disminución (**Figura 41**).

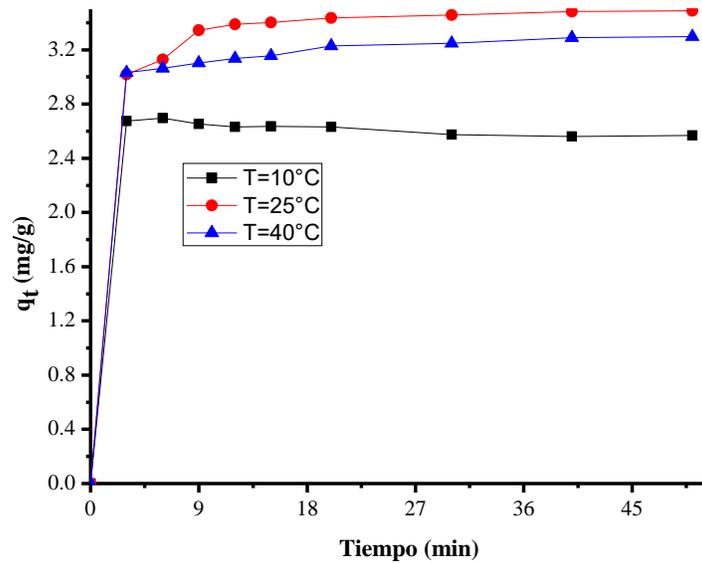


Figura 41: Cinéticas de adsorción del colector C-4940-mineral natural a temperaturas diferentes.

Para el colector C-4410 se pudo observar que cuando se trabajó a 40 °C, se obtuvo el mejor comportamiento, aunque a temperatura ambiente, la adsorción del colector fue similar respecto a los resultados obtenidos a T=40 °C. De la misma manera que con el colector C-4940, cuando la temperatura disminuyó la capacidad de adsorción también (**Figura 42**).

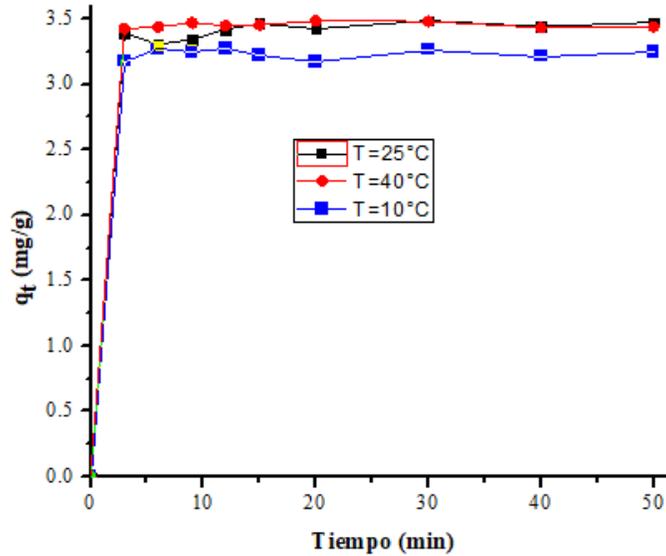


Figura 42: Cinéticas del colector C-4410-mineral natural a temperaturas diferentes.

Los resultados de los parámetros termodinámicos obtenidos se muestran en la **Tabla 19 y 20**. Los valores de ΔS° y ΔH° se obtuvieron a partir de la pendiente e intercepto respectivamente, al graficar ΔG° vs. T. Los valores de la energía de activación E_a (kJ/mol) se obtuvieron graficando $\ln k_2$ vs. $1/T$.

Tabla 19: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4940 sobre mineral natural.

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/(mol·K))	E_a (kJ/mol)
283.15	-2.6453	30.878	-0.1188	29.48
298.15	-4.7009			
313.15	-6.2153			

Tabla 20: Parámetros termodinámicos para adsorción de C-4410 sobre mineral natural.

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/(mol·K))	E_a (kJ/mol)
283.15	-6.8644	43.775	-0.1752	12.41
298.15	-8.8989			
313.15	-11.1210			

Para ambos colectores el valor de ΔG° se encontró en el rango de 0-20 kJ/mol, por lo que sugiere que existió una fisisorción. Adicionalmente el valor negativo de ΔG° , confirmó la naturaleza espontánea de la adsorción y la afinidad de ambos colectores por los sitios de adsorción en la superficie del mineral natural.

Para ambos colectores la naturaleza endotérmica del proceso se confirmó a partir del valor positivo de ΔH° . Por otra parte, el valor de entalpía permitió distinguir entre adsorción química y física. Dado que el valor de ambos colectores fue inferior a 40 kJ/mol, el proceso de adsorción se consideró físico. El valor de la E_a estuvo dentro del rango de 5 y 40 kJ/mol, por lo tanto, se confirmó que la adsorción se produjo a través del proceso de fisisorción.

5.3.3. Obtención de isothermas de adsorción de los colectores y aplicación de modelos matemáticos

Utilizando el valor del tiempo de equilibrio, se obtuvieron las isothermas de adsorción experimentales para cada colector. Los datos experimentales generados se utilizaron para aplicar los modelos de isoterma utilizados en proceso de adsorción. Se encontró que el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales del MN-C-4940 a pH= 2 y pH= 4 fue el modelo de Temkin mientras que para pH= 6 fue modelo de Langmuir-Freundlich (**Figura 43**). Por lo que la adsorción tuvo lugar a través de la combinación de mecanismos.

Al analizar las capacidades máximas de adsorción obtenidas por el modelo de Langmuir (**Tabla 21**), se observó que, al trabajar con un sistema ácido (pH=2), el colector tiende a absorberse más en la superficie, por lo que nuevamente se corrobora que este colector tiene un buen funcionamiento en medios muy ácidos, ya que en el sistema de pH =4 y pH=6, la capacidad de adsorción disminuye.

Con el modelo de Freundlich, se analizó el valor de $1/n$, indicando que la adsorción a pH=2 y pH=6 es favorable, mientras que para pH=4 el valor de $1/n$ es mayor a 1, lo que nos indicó que la adsorción es desfavorable, así nos permite explicar el comportamiento de la adsorción del colector a pH=4, ya que tiene la menor capacidad de adsorción. La mayor afinidad del colector por la superficie del sulfuro de cobre fue a pH=2.

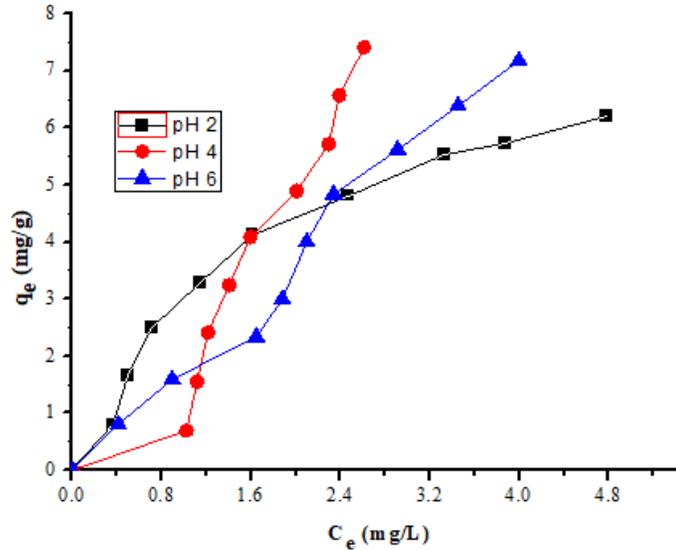


Figura 43: Isoterma de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4940.

Tabla 21: Modelos de isotermas del colector C-4940-mineral natural.

Parámetro	pH=2	pH=4	pH=6
Modelo de Langmuir			
q_m (mg/g)	8.8889	2.4907	2.7758
K_L (L/mg)	0.4879	0.0994	0.0663
R^2	0.9894	0.9496	0.9567
Modelo de Freundlich			
K_f (mg/g)(1/mg) ^{1/n}	2.8134	1.6130	1.7535
1/n	0.5400	1.5955	1.0422
R^2	0.9451	0.9609	0.9775
Modelo de Langmuir-Freundlich			
q_{mb} (mg/g)	7.0942	9.5321	1.9999
K_{LF} (L/mg) ⁿ	0.7261	0.1570	0.0867
1/n	0.7528	0.3341	0.7316
R^2	0.9923	0.9664	0.9765
Modelo de Temkin			
a (mg/g)	4.4241	1.1453	2.2031
b (mg/g)	2.0419	6.4129	2.8561
R^2	0.9976	0.9627	0.8781
Modelo de Redlich Peterson			
K_r	3.7560	2.6564	1.9570
a_r (mg/g)	0.2843	0.2813	0.1286
b_r (mg/g)	1.2303	0.9828	0.6336
R^2	0.9894	0.9651	0.9545

En el caso de los datos experimentales para todos los valores de pH del colector C-4410, se encontró que el modelo que mejor se ajustó fue el modelo de Redlich-Peterson (Tabla 22), en donde la adsorción tuvo lugar a través de una combinación de mecanismos. Con el modelo de Langmuir se obtuvo la capacidad máxima de adsorción. Con los valores obtenidos, se

pudo concluir que cuando el medio es más ácido la capacidad de adsorción fue mayor, mientras que a pH= 4 la capacidad de adsorción disminuyó (**Figura 44**).

Con el modelo de Freundlich, se pudo concluir que para los tres diferentes valores de pH la adsorción es favorable, en concordancia con el valor obtenido del parámetro 1/n.

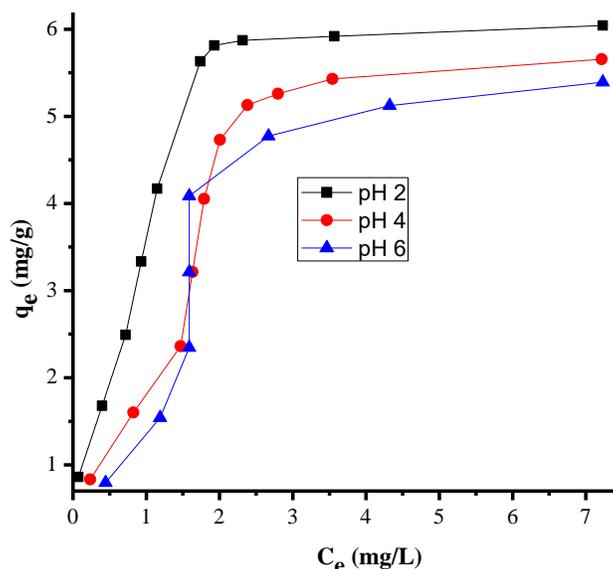


Figura 44: Isoterma de adsorción experimental del mineral natural con colector C-4410.

Tabla 22: Modelos de isotermas del colector C-4410-mineral natural.

Parámetro	pH=2	pH=4	pH=6
Modelo de Langmuir			
q_m (mg/g)	9.0331	6.1176	8.0758
K_L (L/mg)	0.6393	0.0977	0.3865
R^2	0.9643	0.9033	0.8989
Modelo de Freundlich			
K_f (mg/g)(1/mg) ^{1/n}	3.4041	2.3345	2.4361
1/n	0.5779	1.1759	0.4459
R^2	0.9579	0.8950	0.8884
Modelo de Langmuir-Freundlich			
q_{mb} (mg/g)	4.2798	6.7691	6.0610
K_{Lf} (L/mg) ⁿ	0.5173	0.2682	0.3588
1/n	1.0980	0.4201	0.4369
R^2	0.9576	0.9134	0.9189
Modelo de Temkin			
a (mg/g)	5.4695	3.9607	3.2581
b (mg/g)	1.3724	2.1613	1.8814
R^2	0.9575	0.9166	0.9121
Modelo de Redlich Peterson			
K_r	3.9678	2.1989	2.2028
a_r (mg/g)	0.9940	0.5252	0.0741
b_r (mg/g)	1.0573	1.2230	1.5654
R^2	0.9882	0.9348	0.9687

5.3.4. Dilucidación del mecanismo de interacción del colector con la superficie del mineral natural

De la misma forma que con el mineral sintético y con los resultados obtenidos de XPS se pudo concluir que el mecanismo a través del cual se dio la interacción del mineral con el colector C-4940 fue por quelación. Es decir, ambos grupos funcionales del colector interactuaron con los sitios de adsorción de la superficie del mineral (Cu^{2+} y Fe^{2+}), formando de esta manera un quelato de 6 miembros.

Hay que destacar que, en los estudios previos reportados por diferentes autores, en ninguno se utiliza la técnica de XPS para inferir el mecanismo de interacción. Solo proponen el mecanismo en base a resultados de FTIR. En este caso se considera que solamente utilizar esta última técnica, nos brinda información que no se había confirmado antes.

⇒ pH en el punto de carga cero

Se realizó el análisis de pH_{pzc} en el intervalo de 2-12; el valor del pH_{pzc} del mineral natural obtenido fue de **8.01**.

El pH final de las soluciones del C-4940 fue de 2.28 por lo que es menor al valor de pH_{pzc} , de esta manera se infiere que la superficie del mineral se cargó positivamente, permitiendo la interacción electrostática. En el caso del C-4410, el comportamiento fue el mismo, su superficie se cargó positivamente ya que el valor de las soluciones después de la adsorción fue de 3.12 por lo que es menor al valor del pH_{pzc} . Los resultados se muestran en la **Figura 45**.

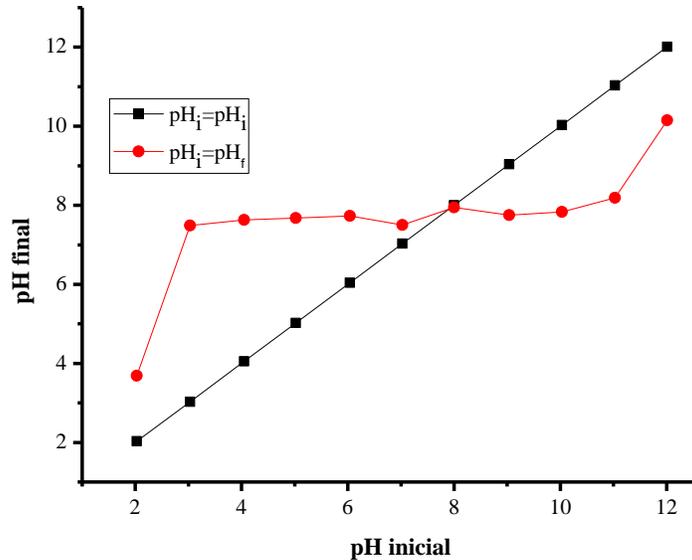


Figura 45: Gráfico de pH_{pzc} del mineral natural.

5.3.5. Estudio de las microflotaciones para la recuperación de Cu

En la **Tabla 23** se muestran los resultados para el colector C-4940, en donde el % de recuperación de Cu mínimo fue de 50 %. Este valor se obtuvo en un medio ácido ($pH=2$), además la concentración y el tiempo de flotación fueron en el nivel bajo ya establecido (20 ppm y 1 min), mientras que el % de recuperación de Cu mayor fue de 96 %, manteniendo los valores de pH y concentración inicial del colector anteriores, pero para un tiempo de flotación de 3 min. De tal manera se pudo concluir que el C-4940, es estable en medios ácidos, obteniendo buenos resultados.

Aunque el mejor medio fue a pH muy ácido y con concentraciones bajas del colector, el % de recuperación de Cu aumentó de manera significativa, cuando el tiempo de flotación se incrementó. Por lo tanto, este es un efecto que se debe considerar como factor muy importante para flotaciones en banco.

Tabla 23: Resultados de la variable de respuesta del colector C-4940.

# de corridas experimentales	pH	C _i (mg/L)	t _f (min)	% Rec Cu
1	2	20	1	55.19
2	6	20	1	59.38
3	2	60	1	86.41
4	6	60	1	65.62
5	2	20	3	96.98
6	6	20	3	91.01
7	2	60	3	57.27
8	6	60	3	94.06
9	2	20	1	50.35
10	6	20	1	61.41
11	2	60	1	93.75
12	6	60	1	69.89
13	2	20	3	95.85
14	6	20	3	83.10
15	2	60	3	65.34
16	6	60	3	87.20
17	4	40	2	73.70

El diagrama de Pareto (**Figura 46**) permitió determinar la variable de mayor efecto sobre el % de recuperación de Cu; además mostró las variables que intervienen en el proceso. De acuerdo con los resultados obtenidos, el tiempo de flotación fue el único factor independiente que tuvo un efecto significativo, siendo congruente con el análisis que se llevó a cabo de los resultados experimentales obtenidos.

Sin embargo, la relación entre las variables de pH-t_f, C_i-t_f y pH-C_i-t_f también mostraron un efecto significativo. Por lo tanto, se pudo concluir que en las microflotaciones desarrolladas fue importante la correlación que existió entre las variables, ya que de manera individual no mostraron tener un efecto significativo.

La **Tabla 24** muestra los resultados del análisis de varianza para cada variable, obteniéndose la significancia estadística de cada uno de estos. Solo cuatro efectos tuvieron un valor-p menor que 0.05, indicando un nivel de confianza de 95 %, lo que corroboró lo observado en el diagrama de Pareto.

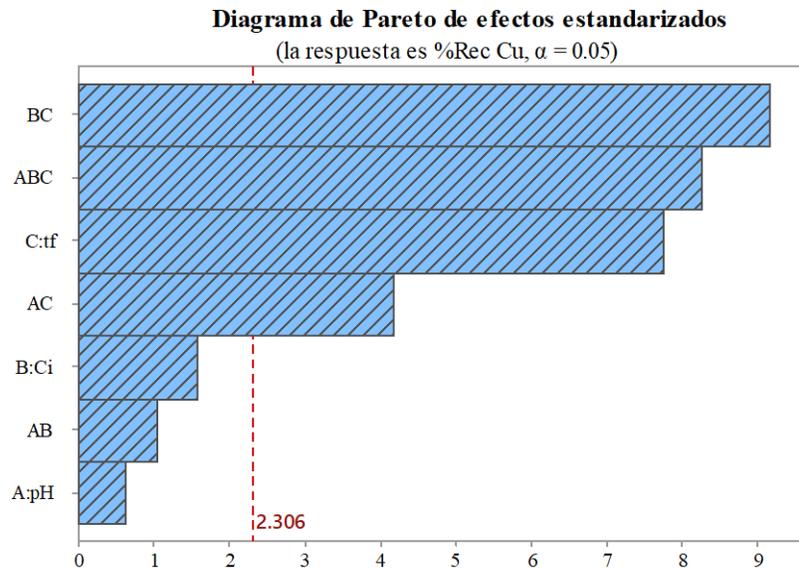


Figura 46: Diagrama de Pareto estandarizado para el % recuperación de Cu.

Tabla 24: Análisis de varianza.

Fuente	Valor-p
A: pH	0.543
B: Concentración inicial	0.153
C: tiempo de flotación	0
AB	0.325
AC	0.003
BC	0
ABC	0

Para complementar todos los análisis anteriores se analizó el gráfico de probabilidad normal, el cual detecta los puntos que están cerca de la línea recta e indican que los residuos están distribuidos normalmente. Por lo cual estos efectos tendrán un efecto no significativo. Sin embargo, cuando los puntos están más alejados de esta línea el efecto es significativo ya que los residuos no están distribuidos normalmente. Se pudo visualizar (**Figura 47**) que el tiempo de flotación tiene un efecto significativo, pero también la relación de los efectos pH-t_f, C_i-t_f y pH-C_i-t_f. Nuevamente se corroboran los datos observados en el diagrama de Pareto, resultados experimentales y el análisis de varianza.

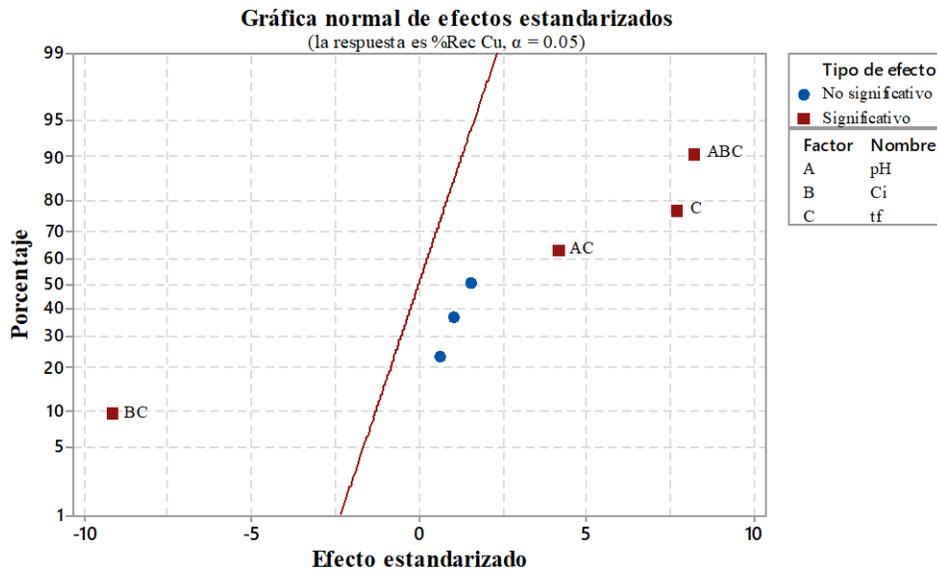


Figura 47: Gráfico normal de efectos estandarizados.

También fue importante conocer el efecto estadístico de los residuos en el análisis de los resultados, considerando que la definición de residuo es la diferencia entre el valor observado y su valor ajustado correspondiente. Para poder llevar a cabo un análisis se obtuvo el gráfico de residuos, el cual es una gráfica utilizada para examinar la generosidad de ajuste en la regresión.

El gráfico de probabilidad normal de residuos permitió verificar que los residuos estaban distribuidos normalmente, esta gráfica debe seguir aproximadamente una línea recta (Minitab, 2017). Para el análisis en cuestión (**Figura 48**) se observó que los puntos asemejan una curva con forma de S invertida, por lo que se pudo concluir que existe una distribución homogénea de los resultados, aunque algunos puntos están por encima o debajo de la línea recta.

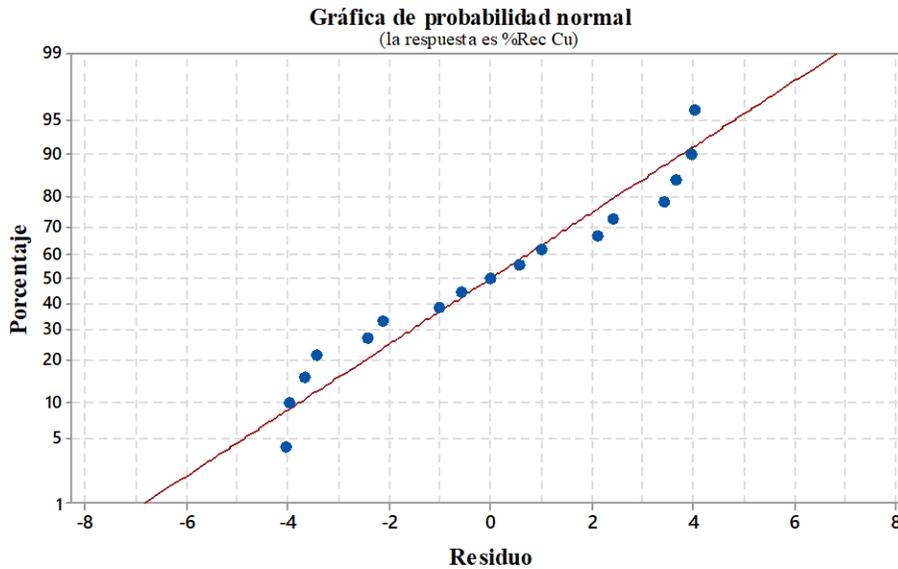


Figura 48: Gráfico de probabilidad normal de residuos.

Otro tipo de gráfico que aportó información de la distribución de los resultados fue el gráfico de residuos *vs.* ajustes. Con este se verifica que los residuos estuvieran distribuidos aleatoriamente y tuvieran una varianza constante. En este caso lo ideal es que los puntos se ubicaran aleatoriamente a ambos lados del 0. Las microflotaciones se realizaron por duplicado a las diferentes condiciones establecidas y se graficaron los resultados, fue posible observar que la varianza fue constante para las mismas condiciones, es decir en las repeticiones de cada experimento (**Figura 49**). Sin embargo, cuando se analizaron todos los puntos se logró ver que la varianza no fue constante. Esto fue correcto, ya que desde el inicio se esperó que al modificar los tres factores iniciales (pH, C_i y t_f), la variable respuesta cambiara considerablemente, sobre todo cuando los cambios fueran en el pH y t_f , ya que estos son los parámetros que se consideran más importantes en la flotación de sulfuros de cobre y de acuerdo con las características del colector C-4940.

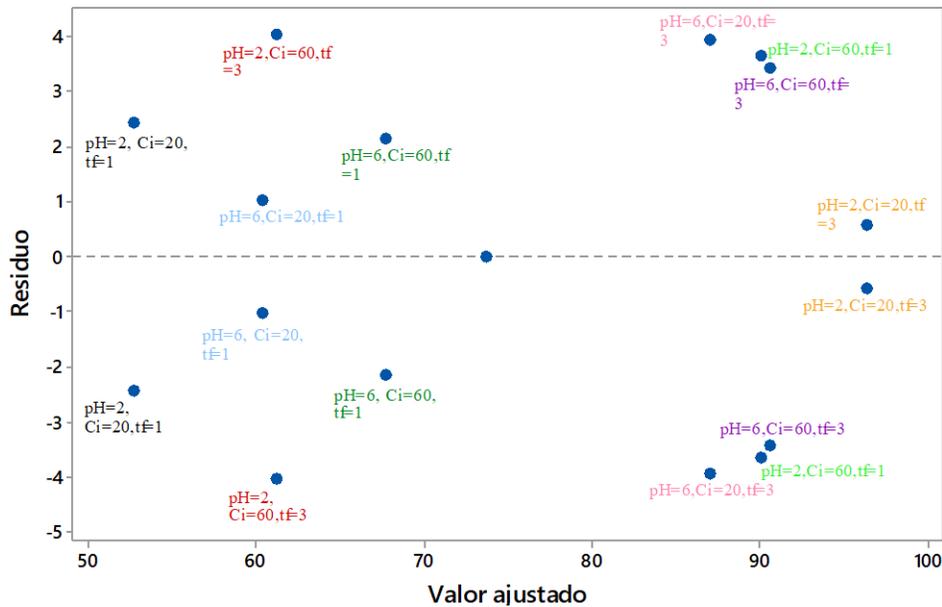


Figura 49: Gráfico de residuos vs. ajustes.

Todo lo anterior se complementó con las gráficas factoriales, en donde se encuentra la gráfica de efectos principales y la gráfica de interacción. En el gráfico de efectos principales (**Figura 50**), la línea horizontal punteada indica la media de los 17 experimentos que se realizaron. Por tanto, la media fue equivalente a un 75.80 % de recuperación de Cu, a su vez se pudo analizar como varía este valor de acuerdo con el pH, C_i y t_f .

En el caso del pH, se observó que, en un medio completamente ácido, es decir, pH=2 el % de recuperación de Cu fue de 75.14 %, indicando un valor cercano a la media. En contraposición, cuando el medio fue más cercano a un pH neutro, el % de recuperación de Cu incrementó su valor, para pH= 6 el valor fue de 76.46 %, al comparar estos valores. Se concluye que cuando el pH aumenta el % de recuperación de Cu no fue significativo.

Así mismo se analizó la concentración del colector, para una $C_i= 20$ ppm, el % de recuperación de Cu fue de 74.16 %. Sin embargo, al fijar una $C_i= 60$ ppm, el % de recuperación incrementó a 77.44 %; por lo que al incrementar la concentración el aumento del % de recuperación de Cu fue más significativo que en el caso del pH, esto significa que es preferible utilizar una concentración mayor de colector. No obstante, cabe resaltar que cuando se aumenta la concentración, puede tener lugar la formación de micelas (agregados de moléculas de colector de tamaño coloidal entre las cadenas de hidrocarburos del colector).

Aunque investigadores reportaron que al aumentar la dosificación del colector se puede obtener una mayor recuperación, pero la selectividad disminuye (Bulatovic, 2007).

Variando el tiempo de flotación fue notable que al aumentar este, el % de recuperación de Cu también lo hizo, por lo que se prefiere trabajar con $t_f = 3$ minutos.

De esta manera se concluye que las mejores condiciones de trabajo con el colector C-4940 fue a una concentración inicial del mismo de 20 ppm, tiempo de flotación de 3 minutos y el pH fue un factor que se pudo trabajar ampliamente en diferentes rangos.

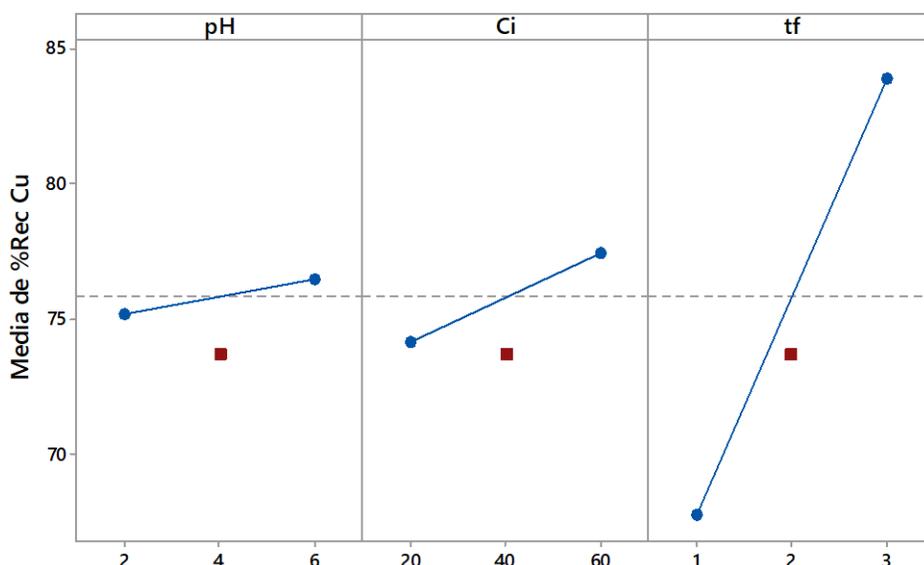


Figura 50: Gráfica de efectos principales factoriales.

Los resultados obtenidos se ajustaron con el siguiente modelo, el cual describió la relación del pH, C_i y t_f con el % de recuperación de Cu. Este modelo fue proporcionado por el programa de Origin.

Modelo ajustado

$$\% \text{Rec Cu} = -29.9 + 12.06 \text{ pH} + 2.641 C_i + 52.75 t_f - 0.4017 \text{ pH} * C_i - 6.41 \text{ pH} * t_f - 1.334 C_i * t_f + 0.2145 \text{ pH} * C_i * t_f - 2.10 \text{ punto central}$$

El estadístico R-cuadrado indicó que el modelo ajustado explicó el 96.70 % de la variabilidad del % de recuperación de Cu. Para afirmar que el modelo tuvo un buen ajuste, el R-cuadrado

debe ser mayor que 90 %, que en este caso se logró. Otro parámetro importante para evaluar que tan bien el modelo describió el % de recuperación de Cu fue la desviación estándar (S). Se reporta que mientras más bajo sea el valor de S, mejor será descrita la respuesta por el modelo. Para los resultados mostrados con el modelo, el valor fue de $S= 4.1524$, lo cual confirmó que el modelo explicó correctamente la respuesta.

En las **Figuras 51-53** se muestra el diagrama de superficie correspondiente a la optimización de la variable respuesta. Se puede observar la zona del óptimo local en función de la variable respuesta (% de recuperación de Cu). En el primer gráfico (**Figura 51**) se visualiza que la superficie respuesta fue homogénea, esto es correcto debido a que los factores de pH y C_i no tuvieron un efecto significativo de manera individual y tampoco en forma de interacción, por lo que al momento de realizar las microflotaciones no se vieron reflejados estos cambios.

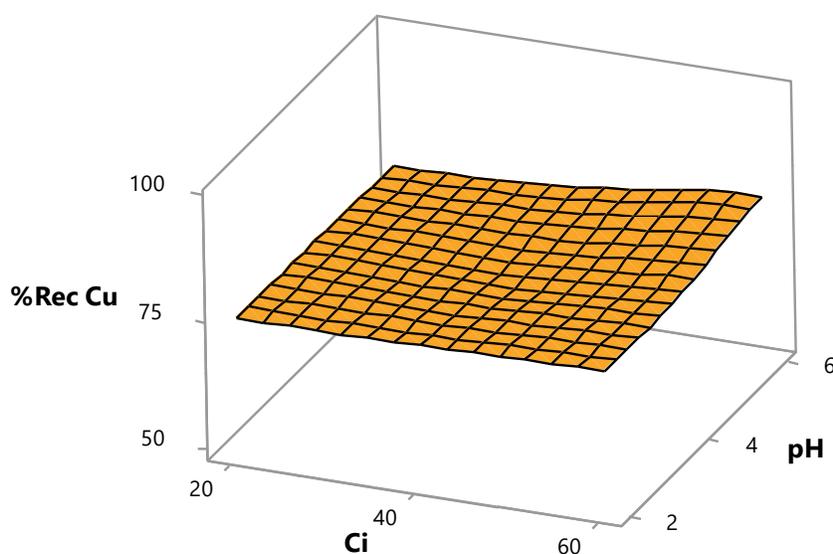


Figura 51: Gráfica de superficie respuesta con la interacción de pH y C_i .

Cuando los factores que intervinieron fueron el pH y t_f (**Figura 52**), se muestra claramente que la superficie respuesta presentó un máximo, es decir, que en estas condiciones fue donde se encontró el punto de óptimo local para: $pH= 6$, $t_f= 3$ min y con 90 % de recuperación de Cu. Así se corrobora que estos dos factores tuvieron un efecto significativo en la flotación.

Cuando las variables fueron C_i y t_f , se evidencia que la superficie respuesta tuvo oscilaciones significativas y presentó un punto máximo. Tomando en consideración los estudios del diagrama de Pareto y el diagrama de efectos estandarizados, se concluye que la interacción

de estos efectos fue importante. El punto de óptimo local de este análisis se obtuvo con $C_i=60$ ppm, $t_f=3$ min y con un % de recuperación de cobre de 80 % (**Figura 53**).

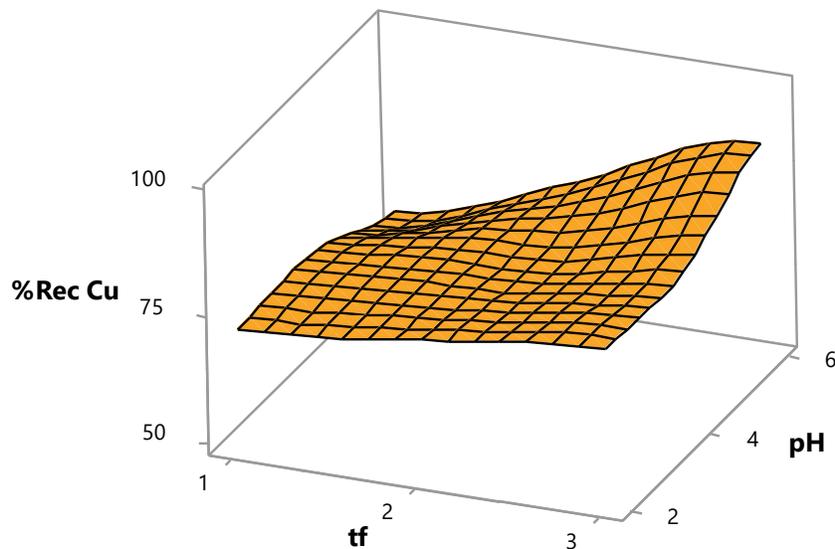


Figura 52: Gráfica de superficie respuesta con la interacción de pH y t_f .

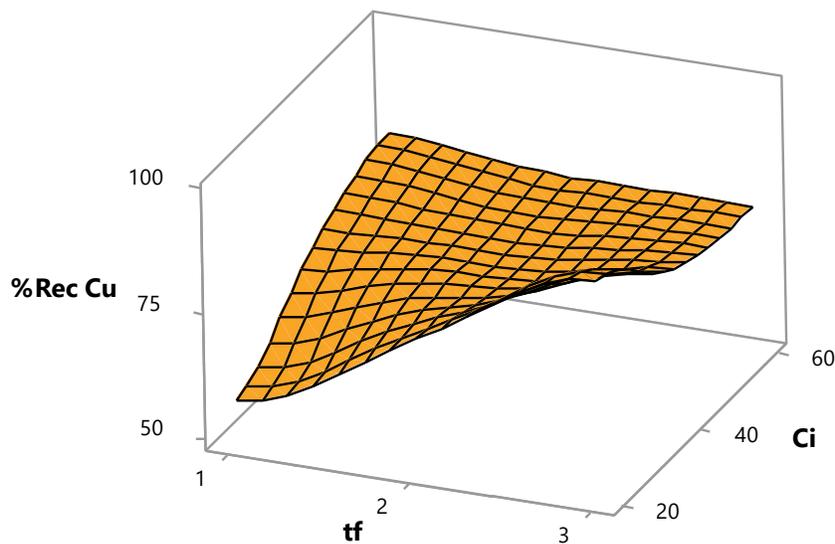


Figura 53: Gráfica de superficie respuesta con la interacción de C_i y t_f .

De esta manera y haciendo un análisis de las tres figuras de superficie respuesta en donde están involucrados los tres factores, se concluye que el punto de óptimo local se obtuvo considerando las condiciones que se resumen en la **Tabla 25**.

Es importante resaltar que con este experimento se demostró la influencia del pH sobre la flotación de Cu. Además de que este colector puede utilizarse en un amplio rango, desde

condiciones ácidas a básicas. Esto le da una mayor importancia al uso del mismo porque podría implementarse en la recuperación de Cu desde los residuos de lixiviación y evitar la etapa de neutralización que implica mayor gasto económico.

Tabla 25: Condiciones para optimizar el % de recuperación de Cu.

pH	C _i (ppm)	t _r (min)	% Rec de Cu
2	20	3	90-95

Para el caso del colector C-4410, se llevaron a cabo cinco experimentos de microflotaciones cada uno por duplicado, las condiciones que se usaron fueron las siguientes (**Tabla 26**). Por lo tanto, en este caso se analizará como varía el % de recuperación de Cu al cambiar el pH del medio.

Tabla 26: Condiciones para pruebas de microflotación del colector C-4410.

pH	C _i (mg/L)	t _r (min)
2	20	1
4		
6		
8		
10		

Al obtener los valores de análisis químico se pudieron obtener los resultados que se muestran en la **Tabla 27**. Conforme se aumentó el pH del medio, el % de recuperación de Cu aumentó, que era el comportamiento esperado, y fue corroborado con otros artículos publicados donde se realizan el análisis de este tipo de colectores y se puede concluir que tienen un mejor porcentaje de recuperación cuando el medio de trabajo es mayor a un pH de 7, es decir, medio básico (Xiao et al. 2017). La mayor recuperación se dio en un medio básico, que son las flotaciones típicas de sulfuros metálicos.

Tabla 27: % Recuperación de cobre del colector C-4410.

pH	% Rec Cu	Promedio	Desviación estándar
2	50.18	52.94	3.90
	55.70		
4	69.51	69.55	0.06
	69.60		
6	73.06	71.42	2.31
	69.79		
8	79.83	79.32	0.72
	78.82		
10	79.08	84.01	6.97
	88.94		

Realizando el análisis de ambos colectores, podemos concluir que tienen un buen comportamiento en medios totalmente ácidos y permitiendo lograr un alto porcentaje de recuperación de cobre. Por ello sería factible usarlos en residuos de lixiviación para recuperar metales de alto valor económico (Cu, Pb, Au, Ag, entre otros). Así mismo, el efecto que tuvo mayor relevancia en las microflotaciones fue el tiempo de flotación, el cual en interacción con la concentración inicial del colector permite obtener buenos resultados.

Conclusiones y recomendaciones

En esta tesis se pudo concluir lo siguiente:

Material Sintético

Se logro identificar que el material estaba compuesto principalmente de Cu y S, existiendo únicamente una sola fase. La adsorción de los colectores se confirmó mediante FTIR, MEB y XPS. La superficie del material cambio cuando se llevó a cabo la adsorción. Los resultados de XPS indicaron la interacción de Cu-S con el colector C-4410 (ester), mientras que la interacción de Cu-S y Cu-O con el colector C-4940 (xantógeno) se dio por medio de los dos grupos funcionales característicos.

El tiempo de equilibrio para cada proceso de adsorción fue diferente. En el caso de la adsorción de C-4410 existió una acentuada diferencia entre los tres valores de pH, mostrando que el mejor tiempo de equilibrio fue para un pH= 6, por lo que este colector es mejor a pH cercanos al neutro o básico. Sin embargo, para el C-4940 el proceso de adsorción se favoreció para un pH= 2, pero la diferencia es mínima con respecto al pH= 6, el cual es el tiempo de equilibrio más largo, por lo que este colector se puede utilizar en un amplio rango de pH y su capacidad de adsorción sigue siendo muy similar.

Cuando se aplicaron los modelos matemáticos, se concluyó que la adsorción de C-4410 puede ocurrir a través de un proceso de fisisorción que involucra interacciones electrostáticas y de Van der Waals. Para la adsorción de C-4940 ocurrió mediante un proceso de fisisorción, pero no puede descartarse que existan procesos de quimisorción.

El mejor modelo de adsorción isotérmica para los procesos C-4410 y C-4940 fue el modelo de Redlich-Peterson y Freundlich, respectivamente. Para C-4940, el proceso implica que la adsorción se produce en superficies heterogéneas. Se pudo dilucidar el mecanismo de interacción observando que el cobre interactúa con los grupos funcionales de los colectores.

Con el estudio de la variable temperatura se concluyó que una disminución o aumento del valor no promueve la adsorción del colector, aunque este proceso se definió como espontáneo, endotérmico y entrópico para los tres valores de temperatura estudiados.

Mineral Natural

La composición del mineral obtenida fue Cu, Fe y S principalmente, además existía más de una fase presente, siendo la fase más predominante la bornita y en menor cantidad la calcopirita. La adsorción de los colectores se confirmó mediante FTIR, MEB y XPS. Debido a la adsorción, la superficie del mineral tuvo cambios. Mediante XPS se observó la interacción de Cu-S, Fe-S, Cu-O y Fe-O con el colector C-4940, es decir, la adsorción del colector fue mediante los dos grupos funcionales característicos, mientras que para el colector C-4410 la interacción fue por Cu-S y Fe-S. Ambos colectores tienen afinidad por el Cu y Fe.

El tiempo de equilibrio para la adsorción fueron muy similares. Para el C-4940 la adsorción fue mejor para un pH de 2 y 6, pero la diferencia fue poca con respecto al pH= 4, por lo que este colector se puede utilizar en un amplio rango de pH y su capacidad de adsorción sigue siendo muy similar.

Mientras que para la adsorción de C-4410, fue mejor para un pH= 6, por lo que para pH 2 y 4, el tiempo fue el mismo. Al aplicar los modelos matemáticos, se concluyó que la adsorción de C-4940 y C-4410 se dio por fisisorción, la cual involucra interacciones electrostáticas y de Van der Waals.

Respecto a los modelos de adsorción isotérmica, el que mejor se ajustó para el colector C-4940 con un pH=2 y pH=4 fue el modelo de Temkin, mientras que para un pH=6 fue el modelo de Langmuir-Freundlich. Por lo que la adsorción tuvo lugar a través de la combinación de mecanismos. La capacidad de adsorción máxima fue de 8.89 mg/g. A medida que se incrementa el valor de pH la capacidad de adsorción va disminuyendo, por lo que nuevamente se corroboró el buen comportamiento del colector en medio ácido.

El mejor modelo de adsorción isotérmica para el colector C-4410 para todos los valores de pH fue el modelo de Redlich-Peterson. Por lo que la adsorción tuvo lugar a través de la combinación de mecanismos. La capacidad de adsorción máxima fue de 9.03 mg/g. Como se mencionó anteriormente el proceso fue espontáneo, endotérmico y entrópico.

De acuerdo con el diseño de experimentos el % de recuperación máximo de Cu fue de 96.98%, trabajando con un pH=2, $C_i = 20$ mg/L y $t_f = 3$ min, sin embargo, el valor de % de

recuperación de Cu menor fue de 50.35, las condiciones fueron las mismas, la diferencia fue que el tiempo de flotación fue de un minuto. El tiempo de flotación fue el único factor independiente que tuvo un efecto significativo, siendo congruente con el análisis que se llevó a cabo de los resultados experimentales obtenidos.

Sin embargo, la relación entre las variables de pH- t_f , C_i - t_f y pH- C_i - t_f también mostraron un efecto significativo. Por lo que la correlación que existió entre las variables fue importante, ya que de manera individual no mostraron tener un efecto significativo.

Con el análisis de varianza para cada variable, se encontró que solo cuatro efectos tuvieron un valor-p menor que 0.05, indicando un nivel de confianza de 95 %, estas variables fueron el t_f , pH- t_f , C_i - t_f y pH- C_i - t_f .

Los resultados obtenidos se ajustaron adecuadamente al modelo, este explico el 96.70 % de la variabilidad del % recuperación de Cu. Para el análisis de superficie-respuesta, las variables que más efecto tuvieron fueron la C_i y t_f .

Con el análisis para el colector C-4410 se concluyó que al aumentar el pH el % de recuperación sería proporcional, la mayor recuperación fue en un medio básico.

Recomendaciones

Se recomienda que, para futuras investigaciones en el tema, se complementen las etapas posteriores a la adsorción en el proceso de flotación utilizando residuos de lixiviados para la recuperación de cobre. Además de que se implementen los reactivos faltantes en la flotación (espumantes y depresores).

Apéndices

A continuación, se describen los mismos:

- ⇒ **Apéndice 1.** Fundamento de las técnicas de caracterización utilizadas en la investigación.
- ⇒ **Apéndice 2.** Artículo “Study of the influence of xanthate derivative structures on copper sulfide mineral adsorption under acidic conditions”, publicado en la revista Metallurgical and Materials Transactions B, de Springer.
- ⇒ **Apéndice 3.** Artículo “Copper recovery by flotation process under acidic conditions: adsorption studies and experimental design approach” enviado a Minerals Engineering.
- ⇒ **Apéndice 4.** Constancia de participación en el 53 Congreso Mexicano de Química, con el trabajo “Estudio de adsorción del colector Isobutilo Xantógeno Etil Formiato, en la superficie de sulfuro de cobre y su correlación en el proceso de flotación”.
- ⇒ **Apéndice 5.** Publicación del trabajo “Estudio de adsorción del colector Isobutilo Xantógeno Etil Formiato, en la superficie de sulfuro de cobre y su correlación en el proceso de flotación”, presentado en el 53 Congreso Mexicano de Química en las memorias del congreso.
- ⇒ **Apéndice 6.** Constancia de estancia de investigación en el Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Estado de México.
- ⇒ **Apéndice 7.** Constancia de estancia de investigación en el Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable, de la Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México.
- ⇒ **Apéndice 8.** Constancia de participación en el Taller de introducción a las técnicas analíticas y herramientas computacionales aplicadas a la Química. Impartido en el Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable, de la Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México.
- ⇒ **Apéndice 9.** Certificado de reconocimiento por la exposición en el Seminario Internacional celebrado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.

Apéndice 1.

⊗ Difracción de Rayos X

El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Skoog et al., 2001).

⊗ Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es una técnica para el análisis morfológico, y elemental (Sunkar y Nachivar, 2011). Es la técnica más usada dentro de las técnicas de microscopía electrónica. El SEM examina la estructura microscópica escaneando (barriendo) la superficie de los materiales con una alta resolución y profundidad de campo.

Básicamente el funcionamiento de un SEM funciona con un circuito cerrado de televisión donde un haz de electrones es generado por un filamento de tungsteno situado en la parte superior de la columna excitado al momento de la observación por una corriente de alto voltaje (entre 1 y 30 keV). La columna se mantiene a 10^{-7} bar permitiendo que el haz de electrones se desplace libremente a través de una serie de lentes electromagnéticas, reduciendo progresivamente el diámetro del haz incidente hasta un diámetro de 5 nm o menos. Este haz de electrones impacta sobre la superficie de la muestra con un patrón de rastreo en líneas paralelas íntimamente espaciadas causando una excitación de electrones secundarios sobre la muestra. El número de electrones secundarios depende de la topografía de la superficie de la muestra, de su composición y de los cuidados observados durante el procesamiento. Estos electrones secundarios pasan al colector que los acelera y hace que choquen con un cintillador, así se producen fotones que entran y atraviesan un multiplicador, lo cual sirve para producir un gran número de electrones adicionales. Del fotomultiplicador pasa cierto número de electrones a los rayos catódicos de imagen y registro (TRC) donde se hace la observación (Brunde et al., 1992).

Las principales señales producidas por un SEM son tres: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y rayos X característicos. Los electrones secundarios y los retrodispersados son convencionalmente separados de acuerdo con sus energías (Lux, 1980).

Las señales antes mencionadas son el resultado de la interacción de los electrones con la muestra, como la emisión de electrones secundarios que son producidos por bajas energías (menores a 50 eV) y que se originan a pocos nanómetros de la superficie de la muestra.

Por otro lado, la reflexión de los electrones primarios da lugar a un haz de electrones retrodispersados que salen de la muestra con una energía mayor a 50 eV, igualmente que los electrones Auger (Brunde et al., 1992).

Adicionalmente, un SEM permite obtener información química de una muestra usando un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS). A pesar de que esta técnica está fuertemente ligada a la espectroscopia electrónica de barrido porque se desarrolla con el mismo SEM.

⊗ **Espectroscopia de rayos ultravioleta UV-Vis**

Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV=200-400 nm, VIS=400-800 nm) corresponde a las transiciones electrónicas de los niveles de energía de los orbitales moleculares en los sistemas. Estas transiciones involucran orbitales p y de no enlace para la fácil identificación de sistemas conjugados debido a que sus absorciones son más fuertes. La transición de energía más baja es la que está entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). La absorción de la energía de radiación excita a un electrón de LUMO, que es más favorable en sistemas conjugados. El color que nosotros vemos en tintas, flores, etc., es debido a que las moléculas están debidamente conjugadas. La parte de la molécula que es responsable de la absorción se llama cromóforo (Jaffé et al., 1963)

La radiación en la región Uv-visibles puede excitar un electrón a un orbital de mayor energía. La energía que absorbe la molécula se relaciona con la cantidad de energía necesaria (AE) para promover dicha excitación.

Generalmente a mayor conjugación de enlaces en una molécula, es menor la energía para excitar a un electrón, esto es porque el espacio que hay entre un orbital lleno a uno vacío es menor y por lo tanto no se necesita mayor cantidad de energía para excitar al electrón al siguiente orbital molecular (Crabtree, 2009).

⊗ **Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)**

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada.

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados (Skoog et al., 2001).

⊗ **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

El análisis de la composición química de un material es determinante dentro de las técnicas de caracterización en ciencias e ingenierías materiales. La espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X nos ayuda a conocer la composición elemental de los materiales, mediante la determinación de la energía de enlace de los elementos presentes en la superficie de un espécimen, así como los estados de oxidación de dichos elementos (López et al., 2013) . La técnica consiste en hacer incidir un fotón de energía mediante un haz de rayos X característicos monocromáticos sobre una muestra sólida. Los fotones de rayos X, serán absorbidos por los electrones de los átomos superficiales de la muestra (entre 1 y 10 nm de profundidad), siendo expulsados como fotoelectrones con cierta energía cinética. Esta energía cinética es proporcional a la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace del electrón con el átomo (German, 2005). Finalmente, analizando la energía de los fotoelectrones, y conociendo la energía de los Rayos X incidentes podemos obtener información de la composición elemental del material analizado. El espectro XPS consiste en una serie de picos que corresponden a las energías de enlace de los fotoelectrones detectados.

Apéndice 2.

Study of the Influence of Xanthate Derivative Structures on Copper Sulfide Mineral Adsorption Under Acidic Conditions



D.M. ÁVILA-MÁRQUEZ, I.A. REYES-DOMÍNGUEZ, A. BLANCO-FLORES, H.P. TOLEDO-JALDIN, G. LÓPEZ-TÉLLEZ, J. AGUILAR-CARRILLO, and E.J. GUTIÉRREZ-CASTAÑEDA

Adsorption of commercial xanthate derivatives on copper sulfide mineral (covellite, CuS) was studied by kinetics and isotherm adsorption experiments. The adsorption of xanthate derivatives was confirmed by FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) results. Experiments were performed with two different xanthate derivatives, C-4410 (*O*-pentyl *S*-2-propenyl ester) and C-4940 (isobutyl xanthogen ethyl formate), on individual doses of 0.05 g of powdered covellite. It was found that the equilibrium times at pH 2, 4, and 6 were different for both xanthate derivatives. The shortest times were achieved at pH 2 and 4. The results suggest that C-4110 can be used as collector in a wide range of pH, while C-4940 is limited to lower pH values. Pseudo first- and pseudo second-order kinetics models were thus applied to the experimental data for pH 2. The information obtained from the kinetics models combined with XPS allowed proposing the adsorption mechanism for the covellite-xanthate derivative pair. The adsorption takes place through a non-covalent interaction for C-4410 and chemisorption process for C-4940. The best-fitting isotherm models for C-4410 and C-4940 adsorption were Redlich–Peterson and Freundlich, respectively, which yield a maximum adsorption capacity of 57.07 mg g⁻¹ for C-4410 and 44.62 mg g⁻¹ for C-4940.

<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1452-z>

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2018

I. INTRODUCTION

CURRENTLY, the mining and metallurgical industries are interested not only in optimization of conventional methods of minerals concentration from natural deposits, but also in investigating new alternatives that allow to recover valuable species from other sources, such as leaching residues. Most of these wastes are generated at extremely acid conditions, which make it difficult to use xanthates for metal separation by flotation process. The generation of these insoluble residues is common in all types of metallurgical complexes such as those from the zinc production by hydrometallurgical processes (leaching with H₂SO₄), which represent an economically attractive product for their treatment, when the production of these wastes is a function of the metallic content of the concentrates used in the leaching stages. Dutrizac^[1] characterized a typical zinc concentrate used in a electrolytic plant, where amounts of Ag, Pb, and Cu were about 250 ppm, 0.56 wt pct, and 0.76 wt pct, respectively. Scott and Dienstbach^[2] reported that in the case of a zinc refining plant, 5 ton of residues were produced for every 100 ton of calcine fed to the circuit. Residues contain several

D.M. ÁVILA-MÁRQUEZ is with the Instituto de Metalurgia-Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas 2a sección, 78210 San Luis Potosí, San Luis Potosí, Mexico. I.A. REYES-DOMÍNGUEZ, J. AGUILAR-CARRILLO, and E.J. GUTIÉRREZ-CASTAÑEDA are with the Instituto de Metalurgia-Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí and also with Catedrático CONACYT - Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Colonia Crédito Constructor Del. Benito Juárez, 03940 Ciudad de México, Mexico. Contact e-mails: iareyesdo@conacyt.mx; alejandro.reyes@uaslp.mx A. BLANCO-FLORES is with the División de Mecánica, Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Carretera Tenango-Marquesa km 22, Santiago Tilapa, 52650 Santiago Tianguistenco, Estado de México, Mexico. Contact e-mails: blancoflores81@hotmail.com; alien.blanco@test.edu.mx H.P. TOLEDO-JALDIN is with the Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Toluca y Paseo Colon, 50110 Toluca, Estado de México, Mexico. G. LÓPEZ-TÉLLEZ is with the Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, (CCIQS), Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Unidad El Rosedal, 50200 Toluca, Estado de México, Mexico.

Manuscript submitted May 25, 2018.

metallic species with economical value such as Ag, Pb, Cu, Zn, among others. These species are present in different phases, mainly as sulfides (Ag_2S , $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S}$, Cu_2S , ZnS), sulfates (PbSO_4), and oxides ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$).^[3]

The concentration of copper by flotation processes requires the use of several reagents, added to the process to increase efficiency. Among the many types of collectors used in the flotation process, xanthogen formates and xanthic esters constitute a very important category. Xanthogen formates are synthesized by reacting xanthate with alkyl chloroformate, whose alkyl groups can vary with the chain length.^[4] They have the capability of increasing the flotation of copper, zinc, and others metallic sulfides, due to their higher stability in acidic and basic media.^[5] Ackerman *et al.*^[4] found that xanthogens are more stable and effective for copper sulfide adsorption at a range of pH 5.0 to 10.0; however, adsorption at pH lower than 5.0 has not been reported in the literature.^[6] Stability at a lower pH becomes very important considering the fact that it is not necessary to neutralize the acid residues of the leaching process, in contrast they can also be used for the recovery of metals by flotation.^[7] Additionally, the affinity between S and O atoms of xanthate derivatives and Cu atoms from minerals is stronger than in the case of others collectors such as xanthates.

However, there is no information available in the literature regarding the influence of the structure of xanthate derivatives on their interactions with minerals, interactions established through an adsorption process specifically. The surface adsorption of mineral collectors is significant in flotation and concentration processes because the interfacial region of this biphasic system is governed by many interactions that involve several variables such as pH, adsorbent dose, temperature, or structure of collector molecules.^[8] Molecular and mineral surface characteristics determine the interaction forces responsible for the adsorption and their effect on solid-liquid interfacial properties such as surface charge and hydrophobicity.^[9] Therefore, it is important to understand the mechanism and characteristics of xanthate derivatives adsorption of sulfide minerals, because adsorption interactions may improve the selective separation of metals from the mineral and give a better understanding of the main mechanism between collector and mineral. Furthermore, the adsorption method provides information about contact time and maximum adsorption capacity, and while these type of studies have been conducted for xanthate collectors, they have not yet been carried out for compounds derived from xanthate.^[10]

Nowadays, xanthate compounds are used as collectors in the flotation concentration process of valuable species. Some xanthate derivatives, such as xanthogen formates and xanthic esters have a high stability in acid medium and therefore, they can be considered as promising candidates not only to replace conventional collectors, but also to be used in concentration processes that involve highly acidic pH working conditions. There have been reported some investigations related to the interaction of xanthogens with mineral sulfides;

however, the efficiency of these collectors has been only examined at neutral and basic pH conditions.^[1] Several hypotheses have been proposed to describe the possible mechanisms of the interaction between xanthogens and minerals; however, they have not been supported with experimental results. The XPS technique is a powerful tool that allows validating the hypotheses that other authors have proposed regarding the adsorption mechanisms. Besides the facility to establish the bases of the mechanism, it is also possible to determine with precision and accuracy the interactions between the minerals and the organic groups of the collectors. It may settle the bases for future work to modify the surface of minerals or even to modify the structure of the collectors in order to improve the percentages of recovery, either from metals present in ores or in other sources such as acid leaching residues.

In the present research, isobutyl xanthogen ethyl formate and *O*-pentyl *S*-2-propenyl ester were used to investigate their interactions with copper sulfide mineral, in order to determine the mineral affinity. The influence of functional groups and chain length of two xanthate derivatives in the adsorption mechanism was evaluated through kinetics and adsorption experiments, being the adsorption process of collectors analyzed by FTIR and XPS techniques.

II. EXPERIMENTAL SECTION

A. Reagents and Instruments

Isobutyl xanthogen ethyl formate (C-4940) and *O*-pentyl *S*-2-propenyl ester (C-4410), with purities higher than 90 pct, were used as collectors in the present work. The molecular structures of the studied collectors are represented as in Figure 1.

Collectors were obtained from SNF FlominTM mining reagent suppliers. Synthetic copper sulfide (CuS) was used as a stand-in for the mineral covellite and was acquired from Sigma-Aldrich Company (99 pct purity).

Phases were identified by X-ray diffraction (XRD) in a 2θ range of 0 to 90 deg, using a Bruker D8 Advance

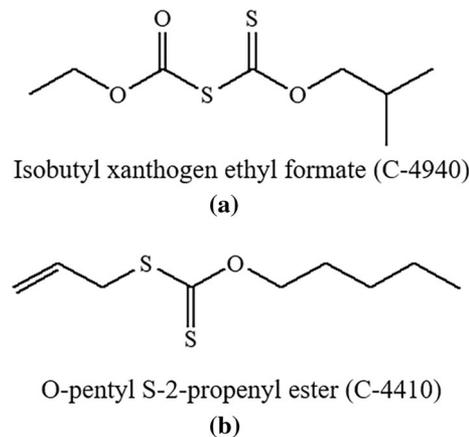


Fig. 1—Molecular structure of collectors: (a) C-4940 and (b) C-4410.

X-ray diffractometer; equipped with a CuK radiation source and SOL-X solid-state detector.

Analysis included 2θ steps with a counting time of 0.3 seconds. Mineral phase identification was made with the ICDDPDF-2/4 database using the Diffrac. EVA V4.2.1 diffraction software. Fourier Transform Infrared Spectroscopy technique (FTIR) was used to analyze the two xanthate derivatives and the mineral before and after adsorption, to characterize the surface interactions between them. It was recorded in the 4000 to 400 cm^{-1} region with a Thermo Scientific Nicolet iS10 infrared spectrophotometer.

The experiments for the pH at the point of zero charge (pH_{pzc}) were carried out according to Blanco-Flores *et al.*^[11] using a Thermo Scientific Orion Star A325 pHmeter. The UV/Vis technique was used to quantify the xanthate derivatives adsorbed on mineral surface at 284 and 274 nm for C-4410 and C-4940, respectively. The UV/Vis spectrum was obtained in a Thermo Scientific Genesys 10S UV/Vis spectrophotometer. The wide and narrow spectra of XPS were acquired using a JEOL JPS-9200, equipped with a Mg X-ray source (1253.6 eV) at 200 W, an area of analysis of 3 mm^2 , a pass energy of 15 eV, and a vacuum of the order of 7.5×10^{-9} Torr for all samples. The spectra were analyzed using the SpecsuriTM software included with the instrument; all spectra were charge corrected using the adventitious carbon signal (C1s) at 284.5 eV. The Shirley method was used for the background subtraction, whereas curve fitting employed the Gauss-Lorentz method.

B. Kinetic Adsorption Experiments

Kinetic adsorption experiments were performed for determination of the time required for the mineral surface hydrophobization. The experimental set-up required batch experiments, at an initial xanthate derivative concentration of 20 mg g^{-1} , adding a dose of covellite and 35 mL of xanthate derivative solution. The mixture was blended at room temperature at 400 rpm using a magnetic stirrer. The covellite was then separated by filtration to determine the fraction of non-adsorbed xanthate derivatives in each experiment.

To study the effect of covellite dose on adsorption of both xanthate derivatives, the values of doses for the different experiments were 10, 30, 50, 70, 90, 100, and 300 mg. To study the effect of pH in the xanthate derivative solutions, pH was adjusted from 2 to 6 using 0.1 mol L^{-1} HCl and 0.1 mol L^{-1} NaOH solutions. All experiments were carried out at room temperature and were performed in duplicate for C-4410 and C-4940 xanthate derivatives.

C. Isothermal Adsorption Experiments

One dose of covellite was put in contact with 35 mL of solution at different initial concentrations of xanthate derivatives ranging from 5 to 45 mg L^{-1} for any time period above to equilibrium time, obtained from the kinetic experiments at room temperature determined separately for both xanthate derivatives. The mixture

was afterwards filtered to determine the non-adsorbed amount of xanthate derivatives. These experiments were performed by duplicate.

For all experiments of kinetic and isothermal adsorption, the pH solution values were measured before and after the process with an Orion 3-Star pH meter equipped with a Thermo Ultra-Sure flow electrode, which has a reading pH range of 0 to 14 ± 0.01 at a maximum temperature of 100 °C. The adsorbed amount of xanthate derivatives (q) at time (mg g^{-1}) was determined from Eq. [1]:

$$q = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V, \quad [1]$$

where C_i (mg L^{-1}) is the initial xanthate derivative concentration, C_t (mg L^{-1}) is the concentration of the solution at time t , V (L) is the volume of xanthate derivative solution, and m (g) is the dose of covellite.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Evaluation of Xanthate Derivatives Stability in Aqueous Solution

To evaluate the stability of the xanthate derivatives used in this investigation, several samples of the collectors were placed in aqueous solution at different conditions of pH and time. The residual concentration was determined by UV/Vis spectrometry.

Both collectors obeys the Beer's law, showing linearity until concentrations of about 70 mg L^{-1} . Likewise, the wavelengths of maximum absorption were 284 and 274 nm for collectors C-4410 and C-4940, respectively. As it is observed in Figure 2, the intensity of C-4410 collector is almost constant in the evaluated pH range (2 to 6). Additional signals that indicate the existence of other species were not observed under the investigated conditions, even at higher pH values (8 and 10). On the

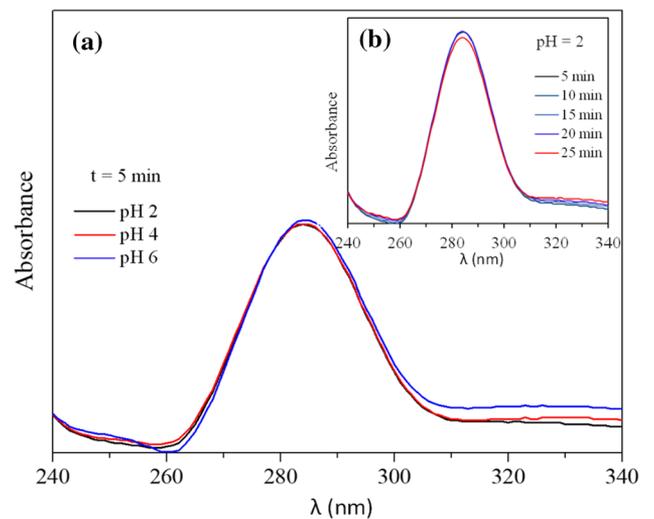


Fig. 2—Evaluation of stability in aqueous solution of collector C-4410, $[\text{C-4410}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, as a function of: (a) pH; (b) contact time with water.

other hand, according to Figure 2(b), the C-4410 collector shows a slight degradation after 25 min in aqueous solution, being much longer than the acceptable time of pulp conditioning in a typical flotation process (5 minutes). Likewise, prolonged conditioning times could have negative effects on the flotation process. A similar behavior was found in the case of C-4940 collector under the same conditions (Figure 2), but for higher pH values (8 and 10) were observed two spectroscopically distinct species present at 226 and 301 nm, which indicate the instability of C-4940 collector at higher pH values. According to Fairthorne,^[12] these two species can be assigned to the basic and acidic form of the collector.

B. Characterization

Figure 3 shows the XRD pattern corresponding to synthetic copper sulfide (covellite). As can be seen, the main reflections of this phase are in agreement with PDF 00-006-0464, which confirms the information provided by suppliers of the synthetic mineral. Additional signals of other phases are not observed in the XRD pattern confirming the presence of a pure phase.

The FTIR spectra obtained from the pure xanthate derivative, copper sulfide, and xanthate derivative + copper sulfide at pH 2 are shown in Figures 4(a) and (b); the main bands of absorption are included in this figure. Spectrums of C-4410, copper sulfide without treatment, and C-4410 + copper sulfide are presented Figure 4(a). The most intense signals that appear at 1050 and 1208 cm^{-1} are related to the asymmetric and symmetric stretching of the C-O-C bond, respectively, of the ester functional group. The weakest signals observed at 920, 985, and 1464 cm^{-1} belong to the stretching of the C-S bond, in addition, the signal at $\approx 736 \text{ cm}^{-1}$ is related to the stretching of the C-S-C bond. At 1638 cm^{-1} , it is possible to observe the stretching of the C=C from the propenyl group, while signals observed at 2960, 1377,

and 1464 cm^{-1} belong to the stretching of the C-H, -CH₂-, and -CH₃ bonds.^[13]

The spectrum of C-4940 is shown in Figure 4(b), in this case, the most intense signals observed at 1745 and 1025 cm^{-1} are related to the C=O bond from the formate group. Signals at 1127 and 1265 cm^{-1} relate to the asymmetrical and symmetrical stretching of the C-O-C bond, respectively, and the weak signal at 774 cm^{-1} is due to the stretching of the O-(C=O)- group (formate). Signals at 2965, 1468, and 1375 cm^{-1} are characteristic vibration modes from the C-H, -CH₂-, and -CH₃ bonds, respectively.^[13]

In the case of the copper sulfide spectrums, there are no intense signals due to the fact that this compound does not absorb in the range of 4000 to 500 cm^{-1} , the CuS signals can only be observed at values less than 400 cm^{-1} .^[14]

Regarding the copper sulfide spectrums treated with xanthate derivatives at pH 2 presented in Figure 5 (approach of the zones marked in Figures 2(a) and (b)), it can be observed that the main signals of the collector are slightly shifted. This indicates that the adsorption of xanthate derivative on the copper sulfide surface has occurred. These absorption bands are related with the -O-C(=S)-, C=S y -O-C=O groups and correspond to the adsorption sites on the copper sulfide surface. In the case of C-4410 + CuS (Figure 5(a)), the bands observed at 920, 1058, and 1212 cm^{-1} correspond to the principal signals observed in the spectrum of pure C-4410 (Figure 4(a)). While the signals in the spectrum of C-4940 + CuS (Figure 5(b)) at 845, 960, 1030, 1130, 1265, and 1745 cm^{-1} correspond to principal signals observed in the spectrum of pure C-4940 (Fig. 4(b)). Additional signals are observed and they are related to the Cu-O interaction on the copper sulfide surface. In both spectrums of xanthate derivative + CuS, it is possible to observe signals at ≈ 2165 , 2110, 2040, 1982, and 1700 cm^{-1} that correspond to the C-O interaction with Cu²⁺ cations.^[13,15] Additionally, the strong band at $\approx 1520 \text{ cm}^{-1}$ along with other signals with low intensity are probably related to precipitation of CuCO₃ on the surface of the treated copper sulfide, and the unidentified signals are related with other C-O interactions, which is consistent with the results of Busca.^[15]

XPS studies on copper sulfide conducted before and after adsorption process for C-4410 and C-4940 collectors revealed that the mineral interacted with both collectors through C=S and C=O functional groups. Covellite was identified by the Cu 2p^{3/2} spectrum at 934.84 eV. The presence of two peaks at 159.92 and 161.63 eV is attributed to CuS, and S²⁻, and S₂²⁻ bonds, respectively (Figures 6(a) and (b)). This is consistent with the complex structure of covellite.^[16]

The XPS results of C-4410 adsorption by covellite show that Cu atoms are preferentially bonding to -S sites although the interaction Cu-O could have also taken place (Figures 7(b) and (c)). The latter interaction is clearly recorded in the signals of the O 1s spectrum (Figure 7(d)), where a signal corresponding to C-O groups is also registered.^[17] These interactions are complemented by the signals in the C 1s spectrum^[18]

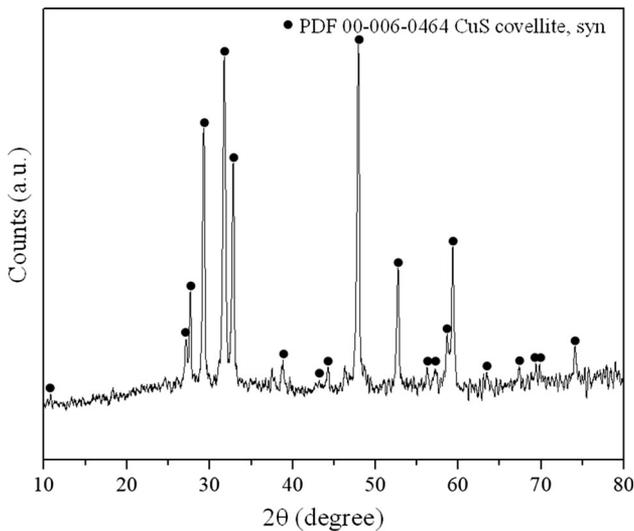


Fig. 3—X-ray pattern corresponding to synthetic copper sulfide.

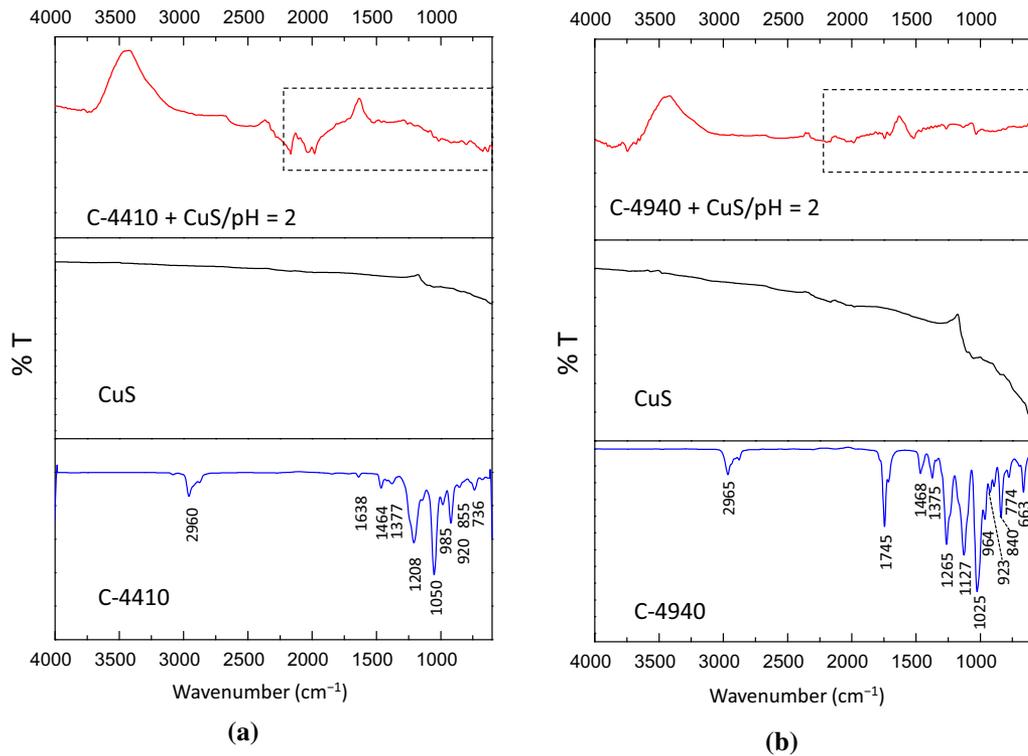


Fig. 4—FTIR spectrums of pure xanthate derivative and copper sulfide before and after adsorption: (a) C-4410 and (b) C-4940; pH 2, (xanthate derivative) = 30 mg L⁻¹, and contact time $t = 5$ min.

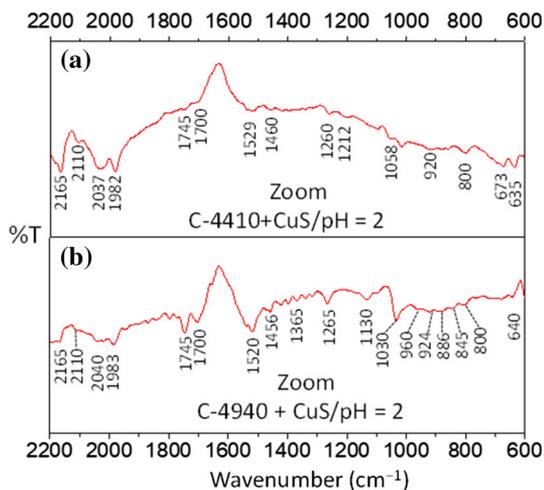


Fig. 5—FTIR spectrums of xanthate derivative + CuS (approach of the areas marked in Figs. 4(a) and (b)): (a) C-4410 and (b) C-4940.

that shows the interactions between the groups constituting C-4410 (Figure 7(a)).

In the case of C-4940 adsorption, the spectra are similar to those of C-4410 adsorption, with the main difference related to the presence of two functional groups -C=S and -C=O,^[19] necessary to achieve Cu interaction (Figures 8(a) through (d)).

These results suggest a mechanism of interaction between covellite and xanthogen when the adsorption took place.

C. Kinetic Adsorption Experiments

1. Effect of covellite dose

The dose of covellite selected for adsorption experiments was 0.05 g (Figure 9). With a higher amount, the adsorption of C-4940 and C-4410 collectors may decrease due to a mass transfer resistance increase or because the fine powder could agglomerate causing the reduction of surface area and blockage of the adsorption sites.^[20] Besides, the hydrophobicity of the mineral may be reduced.

2. Effect of pH of the xanthate derivative solutions

The equilibrium time for each adsorption process was different. The obtained equilibrium times at pH 2, 4, and 6 were for C-4410 12, 12, and 20 minutes; and for C-4940 were 9, 12, and 30 minutes, respectively. The shortest time was achieved for C-4410 adsorption at pH 2 and 4. For C-4940 adsorption, the shortest time was achieved at pH 2 followed by pH 4. The adsorption at pH 6 for C-4410 and C-4940 required more time, probably due to the hindrance a higher pH creates for the molecule to reach the adsorption sites. In general terms, the obtained equilibrium times are in accordance with the conditioning times for a typical flotation process.^[21]

The adsorbed amount of xanthate derivative for the different pH values also showed significant differences (Figures 10(a) and (b)). For both xanthate derivatives, the adsorption increases with time from the initial contact between mineral and xanthate derivative solutions. This is very important since flotation is the next

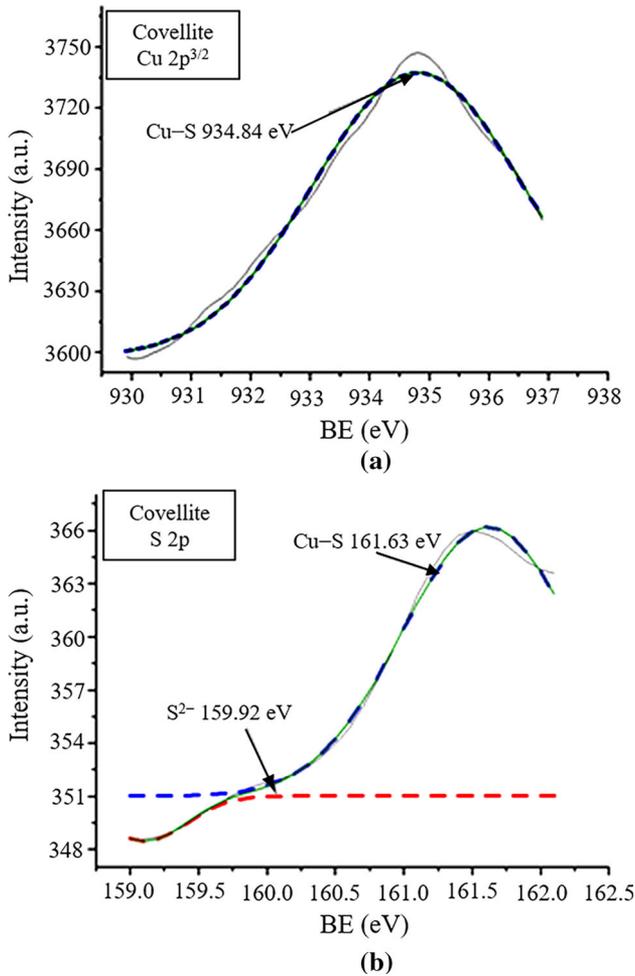


Fig. 6—XPS spectrum of covellite before adsorption: (a) Cu 2p_{3/2} and (b) S 2p.

stage in the metal recovery process and it requires a lower contact time between mineral and collector. In Figure 10(a), the adsorption of C-4410 shows a marked difference between the three values of pH, being higher at pH 6. This behavior is in concordance with the findings reported by other authors. They stated that xanthogens are effective as copper sulfides collectors in a wide range of pH values from 5 to 10.5.^[22] In contrast, the C-4940 adsorption process is favored at pH 2 (Figure 10(b)), although the difference is small at pH 6 for a longer contact time. This is probably due to the presence of carboxylic groups in C-4940 that improve adsorption since these functional groups act as alternative sites for bonding with the covellite.

Therefore, the C-4410 xanthogen can be used as a collector in a wide range of pH but C-4940 xanthic ester is limited to less acidic pH according to the UV/Vis results. However, the equilibrium time at pH 2 and 4 in all experiments was similar. The subsequent flotation process could be carried out at the same contact time but the use of a particular collector will depend on the pH of medium.

Since the main objective of the present research was to assess the effectiveness of collectors at acidic pH, they were used the experimental data for pH 2 in the subsequent steps. Thus, the pseudo first- and pseudo second-order kinetic non-linear models^[23] were applied to experimental data for pH 2 for C-4410 and C-4940 adsorption (Table II).

The pseudo first-order model is commonly used for homogeneous sorbents and physical adsorption, where the adsorption rate is proportional to the solute concentration. The experimental kinetic data could be adjusted to the following Eq. [2]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}), \quad [2]$$

where q_t and q_e are the amounts of collector adsorbed (mg g^{-1}) in the equilibrium and at time t (minutes), respectively, and k (min^{-1}) is the adsorption rate constant of the pseudo first-order model.

The pseudo second-order model can be represented by Eq. [3], where the rate-limiting step is the surface adsorption that includes chemisorption, involving valence forces through the sharing or exchange of electrons between covellite and xanthate derivatives.

$$q_t = \frac{q_e^2 tk_2}{1 + q_e tk_2}, \quad [3]$$

where q_t and q_e are the amounts of collector adsorbed (mg g^{-1}) in the equilibrium and at time t (min), respectively, and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) is the adsorption constant of pseudo first-order rate constant. The obtained kinetic model parameters for C-4410 and C-4940 adsorption onto covellite are shown in Table II.

q_{exp} and q_{ecal} values are similar for the pseudo first-order model, and the statistic parameters values had a better fit for the pseudo first-order model results. Both aspects indicate that experimental data have a slightly better fitted for the pseudo first-order model than pseudo second-order model for C-4410 adsorption. Therefore, the C-4410 adsorption probably takes place through a non-covalent interaction process that involves electrostatic and van der Waals (Cu- π electron) interactions (Figure 11). Since pH_{zpc} (6.05) is higher than pH solutions after C-4410 adsorption (pH_f 2.12), the surface is positively charged and electrostatic interactions are present.

The best fit for C-4940 adsorption was achieved for the pseudo second-order model, which means that the interaction was through a chemisorption process. This is consistent with the results obtained from the comparison between covellite pH_{zpc} and pH_f (2.17) for the C-4940 adsorption process, because the surface is charged positively. Moudgil *et al.*,^[24] consider the electrostatic interaction to be less important for flotation purposes (Figure 11). Therefore, the adsorption of C-4410 is less feasible than C-4940 for later stages of flotation minerals. The information obtained from the kinetic models allowed to propose the mechanism of the covellite-collectors interaction (Figure 11), which is in agreement with the results obtained from XPS analyses

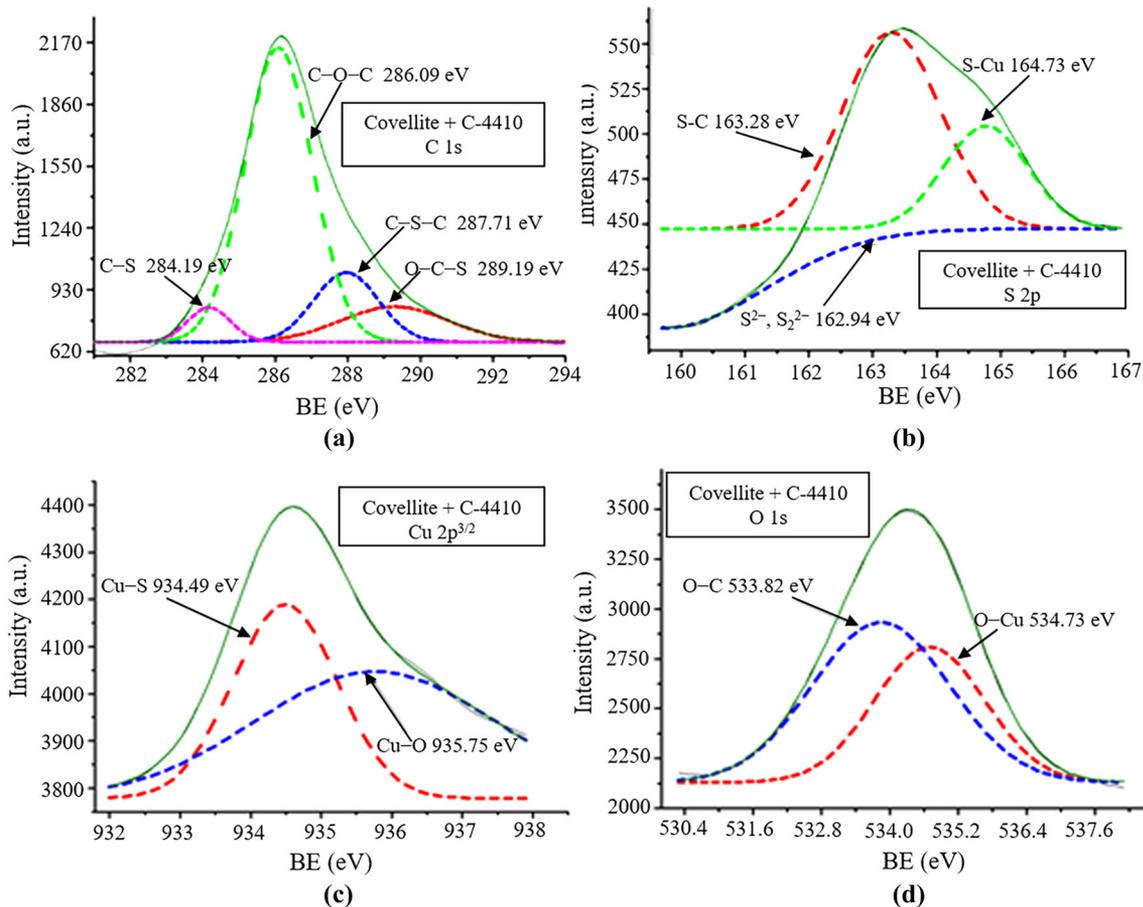


Fig. 7—XPS spectra of covellite after xanthate derivative: (a) C 1s, (b) S 2p, (c) Cu 2p^{3/2}, and (d) O 1s.

of covellite, and C-4410 and C-4940 adsorption on mineral (Figures 6 through 8).

D. Isotherm Adsorption Experiments

The experimental data obtained from the isotherms were used to apply Langmuir, Freundlich, Langmuir–Freundlich, Temkin, Redlich–Peterson, and Dubinin–Radushkevich non-linear models.^[25,26] These isotherm models are the most frequently used for liquid/solid adsorption systems (see Table I).

The better-fit models for C-4410 and C-4940 adsorption were Redlich–Peterson and Freundlich model, respectively (Table II). However, the value of $b_{rC-4410}$ is closer and describes an isotherm similar to that of the Freundlich model.^[30] The value of $1/n$ for both adsorption processes (0.40 and 0.37, respectively) was between 0 and 1 indicating favorable processes. The heterogeneity was higher for C-4940 than C-4410 adsorption, probably related to the different functional groups on the C-4940 xanthic ester molecule (Figure 10), meaning that for C-4940, the adsorption preferentially occurred on heterogeneous surfaces. From the Temkin constant (B) a factor (b) was obtained related to adsorbent–adsorbate interactions. The

C-4410-covellite interaction (244.62) was lower than C-4940-covellite (313.53) interaction.^[31]

The maximum adsorption capacity was 57.07 and 44.62 mg g⁻¹ for C-4410 and C-4940, respectively. Such values could be explained as derived from the dimensions of the xanthate derivative molecules. The C-4410 molecule (14.49 × 5.51 Å) is smaller than the C-4940 molecule (14.38 × 7.18 Å) and this could favor the existence of a steric impediment between large molecule and the distributions of adsorption sites. The values of “ b_r ” parameters from Redlich–Peterson model confirm this idea.^[23] Therefore, both selected organic compounds are potential collectors for copper recovery in an acid flotation process.

E. Microflotation Tests

Microflotation tests with synthetic copper sulfide were not possible to carry out since the particle size is extremely fine, therefore it was decided to conduct microflotation tests with a natural massive sample of Cu mineral. The sample was obtained from the Santa Maria de la Paz mine localized in San Luis Potosi, Mexico. Elemental chemical analysis show high copper and iron contents, 40.4 and 12.3 wt pct, respectively. According

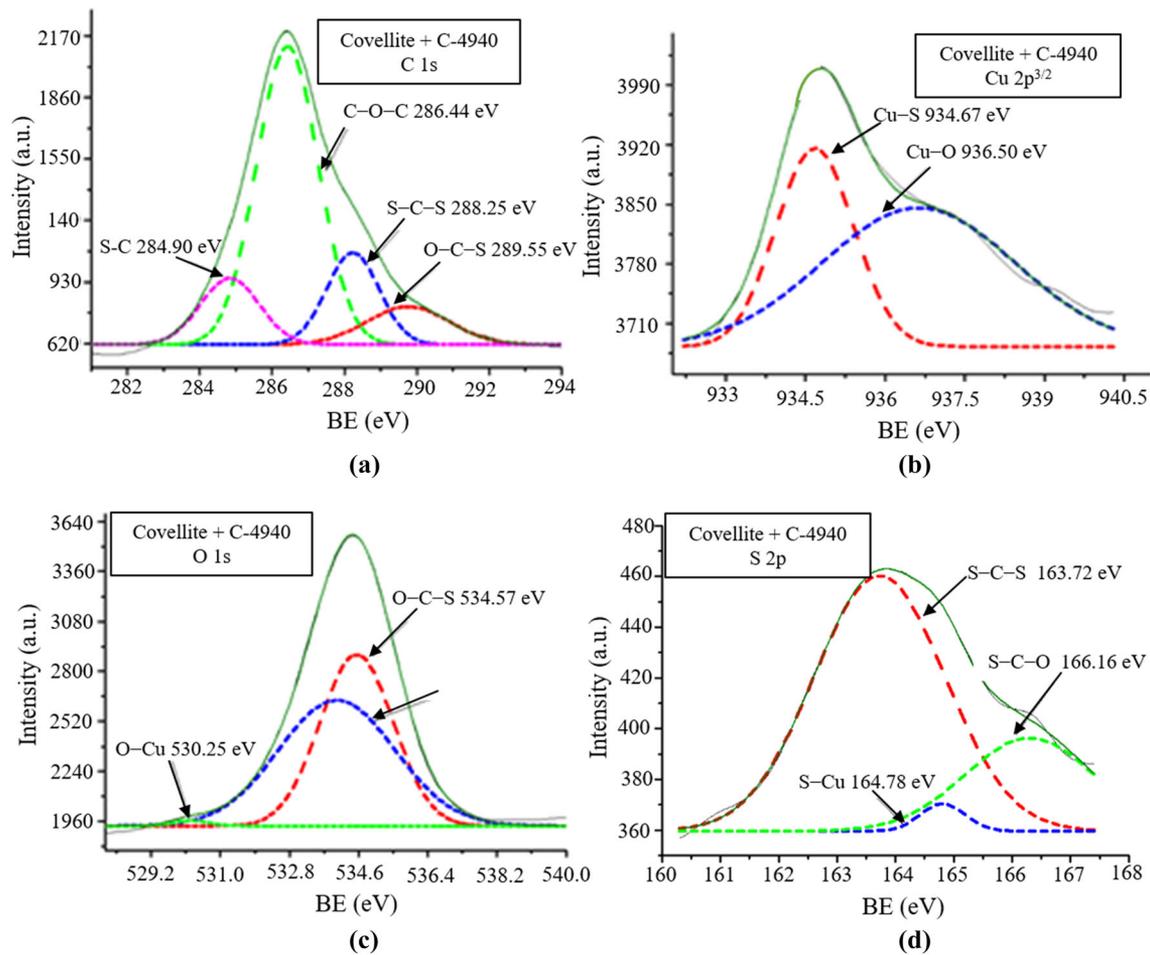


Fig. 8—XPS spectrum of covellite after xanthate derivative (a) C 1s, (b) Cu 2p^{3/2}, (c) O 1s, and (d) S 2p.

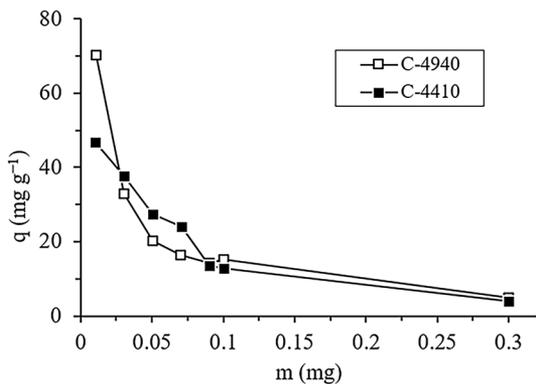


Fig. 9—Dose of covellite for C-4940 and C-4410 adsorption.

to results of XRD, the sample is mainly constituted for chalcopyrite and bornite, and to a lesser extent for covellite. The mineral sample was grounded using a porcelain mortar and then sieved; the particle size used for microflotation tests was the one retained in the 325 mesh. For every microflotation test, 100 mL of

deionized water, 1 g of Cu mineral, and the collector solution needed to adjust a concentration of [C-4410] = 20 mg L⁻¹, were simultaneously added. The pulp was conditioned for 5 minutes and pH was kept constant.

The pulp was then transferred to a Hallimond tube, bubbling pure N₂ at a flow of 8 mL min⁻¹. After 1 minute of bubbling, the products were collected by filtration, dried, and weighed for later determination of Cu. It was determined *via* atomic absorption spectroscopy in a PerkinElmer AAnalyst 200 spectrometer. Results of the microflotation tests are presented in Figure 12.

Considering that C-4410 collector showed higher stability in a wide range of pH, based on the UV/Vis analysis, there are only presented the results obtained for this collector. Figure 12 shows the recovery of Cu at pH values of 2, 4, 6, 8, and 10. As can be seen, at pH 2, the collector exhibits a Cu recovery of 53 pct; with increments in pH, the recovery increases up to at pH 10 it is about 84.01 pct. In general, it is observed that the collector C-4410 has an excellent response in both acidic and alkaline medium. Although the recovery for pH 2 can be considered as acceptable, it is possible to improve

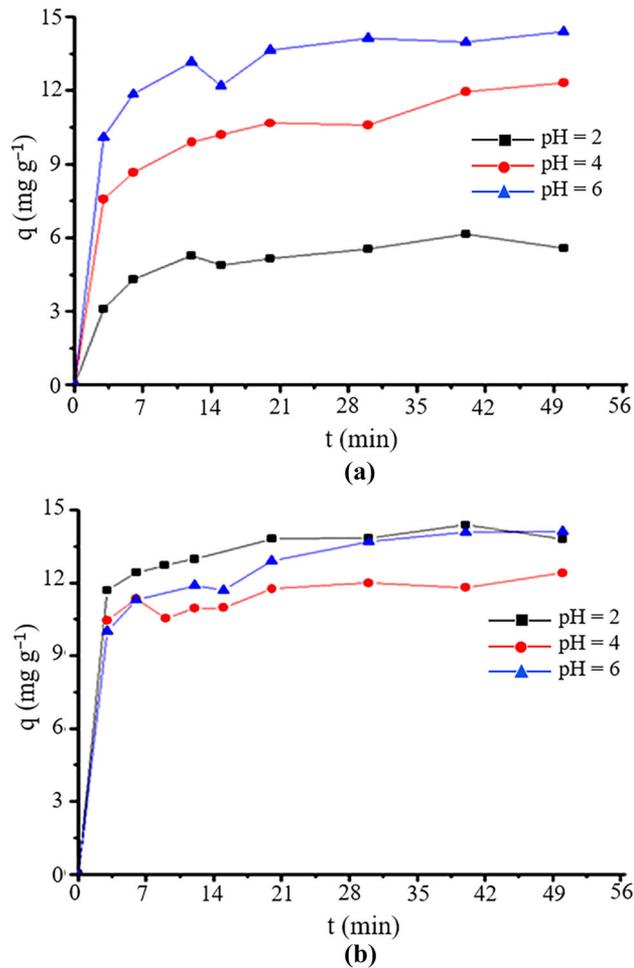


Fig. 10—Kinetic adsorption on covellite mineral for different pH values: (a) C-4410 and (b) C-4940 xanthate derivative solutions.

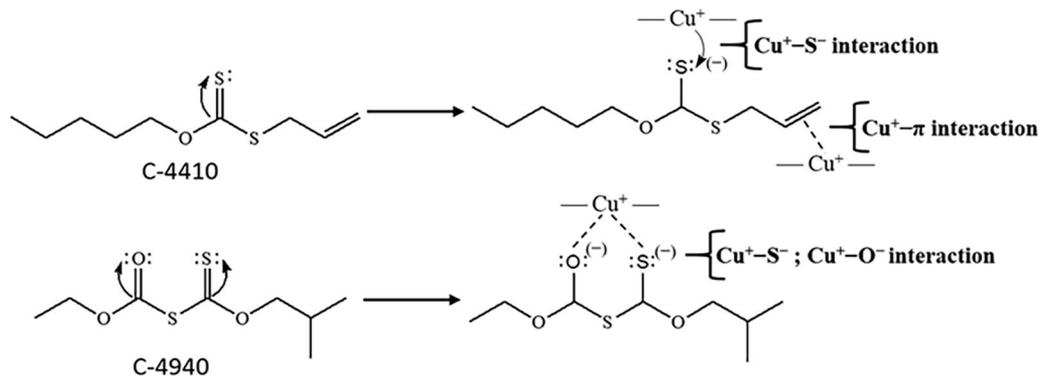


Fig. 11—Mechanisms of interaction for covellite mineral and xanthate derivative collectors.

the efficiency by varying the flotation variables. This observation is consistent with the data reported by Ackerman *et al.*,^[32] who obtained similar results using isopropyl xanthogen ethyl formate in the flotation of copper sulfides (chalcopyrite, chalcocite, bornite, and covellite) at different pH conditions (5.5 to 10.5).

IV. CONCLUSIONS

The collectors C-4940 and C-4410 have functional groups distinguished by their marked affinity for the Cu contained in the covellite. The adsorption of both xanthate derivatives was confirmed by FTIR and XPS analyses. XPS results indicate the actuality of Cu-S interaction in C-4410 adsorption, and Cu-S and Cu-O interaction in C-4940 adsorption. The equilibrium time for each adsorption process was different. The adsorption of the C-4410 collector showed a marked difference between three values of pH being higher at pH 6. In contrast, the C-4940 adsorption process is favored at pH 2 but the difference is small at pH 6 for a longer contact time. The C-4410 xanthogen can be used as collector in a wider range of pH but C-4940 is limited at acidic pH. The C-4410 adsorption process occurs through non-covalent interaction processes that involve electrostatic and van der Waals interactions, while the C-4940 adsorption was achieved through a chemisorption process. The better-fit isotherm adsorption models for C-4410 and C-4940 adsorption processes were Redlich–Peterson and Freundlich model, respectively. For C-4940, the adsorption process occurs on heterogeneous surfaces. The maximum adsorption capacities were 57.07 and 44.62 mg g^{-1} for C-4410 and C-4940, respectively.

Table I. List of Adsorption Isotherm Models Used in the Evaluation of Covellite-Xanthate Derivatives Interaction

Isotherm Models	Non-linear Equation	Description Parameters	Description of Models
Langmuir	$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + C_e K_L}$	q_{\max} : maximum adsorption capacity (mg/g) K_L : constant related to the free energy of adsorption ($L g^{-1}$)	the model assumes uniform adsorption energies on the homogeneous adsorbent surface ^[27]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F : constant indicative of the relative adsorption capacity of the adsorbent ($mg g^{-1}$) ($mg L^{-1}$) ^{n} $1/n$: indicates the intensity of the adsorption K and a are empirical constants	the Freundlich isotherm is an empirical equation suited for heterogeneous surfaces ^[27]
Langmuir–Freundlich	$q_e = \frac{K C_e^{1/n}}{(1 + a C_e^{1/n})}$		this model is a combination of both Langmuir and Freundlich models ^[11]
Temkin	$q_e = \frac{RT}{B} \ln(AC_e)$	B : Temkin constant which is related to the heat of sorption ($J mol^{-1}$) A : Temkin isotherm constant ($L g^{-1}$)	the model is based on the adsorbent–adsorbate interaction on adsorption isotherm ^[28]
Redlich–Peterson	$q_e = \frac{K_1 C_e}{1 + a_1 C_e^{b_1}}$	K_1 : Redlich–Peterson constant ($L mg^{-1}$) a_1 : constant ($L mg^{-1}$) b_1 : exponent between 0 and 1	this model is an empirical isotherm. the mechanism of adsorption does not follow ideal monolayer adsorption ^[29]
Dubinin–Radushkevich	$q_e = q_s e^{-K_D \epsilon^2}$	K_D : Dubinin–Radushkevich isotherm constant ($mol^2 kJ^{-2}$) ϵ : characteristic energy of adsorption ($kJ mol^{-1}$) q_s : theoretical saturation capacity ($mg g^{-1}$)	this isotherm describes the adsorption mechanism with a Gaussian energy distribution onto a heterogeneous surface ^[27]

q_e : amount of solute adsorbed per unit weight of adsorbent at equilibrium ($mg g^{-1}$), C_e : equilibrium concentration of solute in bulk solution ($mg L^{-1}$).

Table II. Kinetic and Isotherm Model Parameters for C-4410 and C-4940 Adsorption on Covellite

Parameters/Collector	C-4410	C-4940
Kinetic model parameters		
Pseudo first order		
q_{exp} (mg g ⁻¹)	5.219	13.8037
q_{ecal} (mg g ⁻¹)	5.2658	12.7043
k (min ⁻¹)	0.2890	0.6153
R^2	0.9880	0.9820
RSS	0.2295	2.5303
χ^2	0.0459	0.3615
Pseudo second order		
q_{ecal} (mg g ⁻¹)	5.9697	14.1283
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0656	0.0979
R^2	0.9879	0.9951
RSS	0.2300	0.6834
χ^2	0.04601	0.0976
Isotherm model parameters		
Langmuir		
q_{max} (mg g ⁻¹)	57.07	44.62
K_L (L g ⁻¹)	0.44	0.26
R^2	0.9572	0.9183
Freundlich		
K_F (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ⁿ	17.91	12.01
1/n	0.40	0.37
R^2	0.9781	0.9587
Langmuir–Freundlich		
q_{max} (mg g ⁻¹)	114.40	333.32
K_{LF} (L g ⁻¹)	0.19	0.04
1/n	1.82	2.51
R^2	0.9806	0.9551
Temkin		
A (L g ⁻¹)	7.93	4.91
B (J mol ⁻¹)	10.12	7.90
R^2	0.9584	0.9363
Redlich–Peterson		
K_r (L mg ⁻¹)	73.62	71.64
a_r (L mg ⁻¹)	3.02	5.04
b_r	0.71	0.68
R^2	0.9836	0.9566
Dubinin–Radushkevich		
q_{max} (mg g ⁻¹)	43.29	34.17
β (mol ² J ⁻²)	2.48×10^{-7}	4.61×10^{-7}
ε (kJ mol ⁻¹)	1.42	1.04
R^2	0.8332	0.7494

R^2 coefficient of correlation, RSS residual sum of squares, χ^2 Chi square.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank The National Council of Science and Technology (CONACYT by its Spanish acronym) of Mexico for the financial support granted through the project CB-254952-2016 and The Institute of Metallurgy of the Autonomous University of San Luis Potosi (IM-UASLP by its Spanish acronym) for the facilities to development the experimental work. Delia Ávila thanks the CONACYT for the post-graduate studies scholarship granted. The technical assistance of Francisco Galindo and Rosa Lina Tovar, from the IM-UASLP, and Nicolas Miranda from the Engineering Faculty of the UASLP is also recognized.

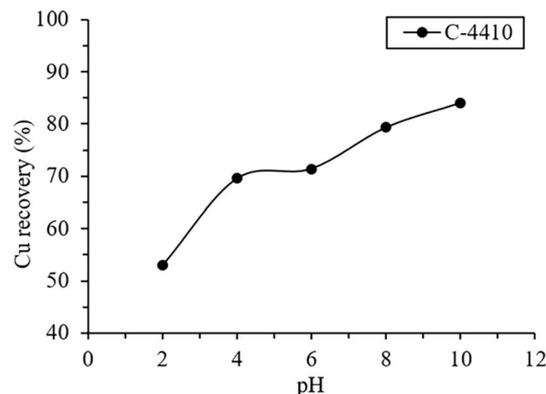


Fig.12—Cu recovery during flotation of a natural sample of copper sulfide. [C-4410] = 20 mg L⁻¹, conditioning time $t = 5$ min, flotation time $t = 1$ min.

REFERENCES

- J. E. Dutrizac: *Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, Sponsored by the TMS Lead, Zinc, and Tin Committee, 1990, vol. 11, pp. 161–91.
- J.D. Scott and U. Dienstbach: in *IMM Conf. on Extractive Metallurgy*, 1990, pp. 121–34.
- T.T. Chen and J.E. Dutrizac: *Metall. Trans. B*, 1988, vol. 19, pp. 803–17.
- P.K. Ackerman, G.H. Harris, R.R. Klimpel, and F.F. Aplan: *Int. J. Miner. Process.*, 2000, vol. 58, pp. 1–13.
- P. Somasundaran and M. B. Moudgil: *Reagents in Mineral Technology*, 21st ed., New York, N. Y., Marcel Dekker Inc., 1998, pp. 79–104.
- J. Xiao, G. Liu, H. Zhong, Y. Huang, and Z. Cao: *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2017, vol. 71, pp. 38–46.
- L.C. Juncal, M.V. Cozzarin, and R.M. Romano: *Spectrochim. Acta A*, 2015, vol. 139, pp. 346–55.
- F. Yang, W. Sun, and Y. Hu: *Miner. Eng.*, 2012, vol. 39, pp. 140–48.
- P. Somasundaran and L. Zhang: *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2006, vol. 52, pp. 198–212.
- J. Xiao, N. Di, G. Liu, and H. Zhong: *Colloid. Surf. A*, 2014, vol. 456, pp. 203–10.
- A. Blanco-Flores, A. Colín-Cruz, E. Gutiérrez-Segura, V. Sánchez-Mendieta, D.A. Solís-Casados, M.A. Garrudo-Guirado, and R. Batista-González: *Environ Technol*, 2014, vol. 35, pp. 1508–19.
- G. Fairthorne, D. Fornasiero, and J. Ralston: *Int. J. Miner. Process.*, 1996, vol. 46, pp. 137–53.
- G. Socrates: *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies-Tables and Charts*, 3rd ed., Wiley, Chichester, 2001, pp. 222–23.
- R.O. Kagel and R.A. Nyquist: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds-(3800-45cm⁻¹)*. Academic Press, Inc, New York, N.Y., 1971, pp. 249–50.
- G. Busca: *J. Mol. Catal.*, 1987, vol. 43, pp. 225–36.
- N. Karikalan, R. Karthik, S.M. Chen, C. Karuppiah, and A. Elangovan: *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 2494.
- H. Tillborg, A. Nilsson, B. Hernnäs, N. Mårtensson, and R.E. Palmer: *Surf. Sci.*, 1993, vol. 295, pp. 1–12.
- U. Gelius, P.F. Heden, J. Hedman, B.J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, and K. Siegbahn: *Phys. Scripta*, 1970, vol. 2, pp. 70–80.
- M. El-Desawy: *Characterization and application of aromatic self-assembled monolayers* (Doctoral dissertation, University of Bielefeld), 2007.
- J.O. Babalola, B.A. Koiki, Y. Eniyawu, A. Salimonu, J.O. Olowoye, V.O. Oninla, V.O. Oninlac, H.A. Alabic, E.A. Ofomaja, and M.O. Omorogie: *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, vol. 4, pp. 3527–36.

21. S.M. Bulatovic: *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice Flotation of Sulfide Ores*, vol. 1, 1st ed., Nueva York, NY, Elsevier Science; 2007, pp. 235–40.
22. L.C. Juncal: *Preparación, caracterización y estudio de las propiedades de compuestos xantatos y xantógenos con potenciales aplicaciones farmacológicas* (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de la Plata), 2014.
23. T.M. Berhane, J. Levy, M.P. Krekeler, and N.D. Danielson: *Chemosphere*, 2017, vol. 176, pp. 231–42.
24. B.M. Moudgil, H. Soto and P. Somasundaran: *Reagents in Mineral Technology*, New York, N. Y., Marcel Dekker Inc., 1988, pp. 79–104.
25. A. Verma, S. Kumar, and S. Kumar: *J. Environ. Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, pp. 2290–2304.
26. H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, and H.P. Chao: *Water Res.*, 2017, vol. 120, pp. 88–116.
27. M.L. Soto, A. Moure, H. Domínguez, and J.C. Parajó: *J. Food Eng.*, 2011, vol. 105, pp. 1–27.
28. K.C. Nebaghe, Y. El Boundati, K. Ziat, A. Naji, L. Rghioui, and M. Saidi: *Fluid Phase Equilib.*, 2016, vol. 430, pp. 188–94.
29. N. Ayawei, A.N. Ebelegi and D. Wankasi: *J. Chem.* 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
30. L. Bartoňová, L. Ruppenthalová, and M. Ritz: *Chin. J. Chem. Eng.*, 2017, vol. 25, pp. 37–44.
31. R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, and N.E. Fard: *Korean J. Chem. Eng.*, 2015, vol. 32, pp. 787–99.
32. P.K. Ackerman, G.H. Harris, R.R. Klimpel, and F.F. Aplan: *Int. J. Miner. Process.*, 1987, vol. 21, pp. 105–27.

Apéndice 3.

Elsevier Editorial System(tm) for Minerals

Engineering

Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Copper recovery by flotation process under acidic conditions: adsorption studies and experimental design approach.

Article Type: Research Paper

Keywords: Isobutyl xanthogen ethyl formate; microflotation tests; XPS-mechanism; bornite mineral; experimental design.

Corresponding Author: Dr. Alien Blanco, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Tecnológico de Estudios Superiores de Tlanguistenco

First Author: Alien Blanco, Ph.D

Order of Authors: Alien Blanco, Ph.D; Delia M Ávila Márquez, MSc.; Iván A Reyes-Domínguez, Dr.; Helen P Toledo-Jaldin, MSc.; Roel Cruz-Gaona, Dr.

Abstract: Isobutyl xanthogen ethyl formate (C-4940) was used as collector compound in the flotation process for Cu recovery from copper sulfide minerals under acidic conditions. This latter was characterized by XRD, FT-IR, SEM and XPS techniques. The mineral was constituted by bornite as the main mineralogical phase and by chalcopyrite and quartz in lower proportions. The copper sulfide mineral presented a rough and porous surface. Adsorption experiments included kinetics, a thermodynamic study and isotherm tests. The equilibrium time at pH 2 was 15 min. Two kinetic models were employed for the best description of the adsorption process: pseudo first order and pseudo second order model. The adsorption capacity was 8.8 mg g⁻¹ achieved by a combination of mechanisms on a heterogeneous surface. The optimum processing conditions for the highest Cu recovery as determined from an experimental design were an initial collector concentration of 20 mg L⁻¹, a microflotation contact time of 3 min and pH=2. The adsorption experiments showed that the collector C-4940 can be used satisfactorily at lower pH values. The functional group of collector molecules acted on Fe and Cu ion of the mineralogical phases, although it was proved that C-4940 collector molecules have higher affinity for Cu ions than for Fe ions.

Research Data Related to this Submission

There are no linked research data sets for this submission. The following reason is given:

Data will be made available on request

3
4 **“2018. Año del Bicentenario del Natalicio de Ignacio Ramírez Calzada, El Nigromante”.**

5
6
7
8
9 Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, TEST
10 Carretera Tenango – La Marquesa Km 22. C. P. 52650,
11 Estado de México, México, January 10th, 2019.
12
13

14 B. A. Wills,
15 Editor-in-Chief
16 Minerals Engineering
17 MEI, Cornwall, England, UK
18
19
20

21 Dear Editor,
22

23 Enclosed, please find the manuscript “Copper recovery by flotation process under acidic
24 conditions: adsorption studies and experimental design approach” for your consideration and
25 possible publication in the Minerals Engineering. We hope that the manuscripts will fulfill
26 the requirements of the journal.
27
28
29

30
31
32 The present work is based on the use of collector for the adsorption onto bornite mineral to
33 find the best conditions to improve the flotation process. So far he has found studies with a
34 xanthogen formate as a collector, to improve the percentage of copper recovery. In addition,
35 the results of the study of the type of interaction that takes place between the collector and
36 the surface of the mineral are presented. In addition, new mathematical models for adsorption
37 isotherms are included. These models are non-linear and allow obtaining the values of the
38 most important adsorption parameters and information that enriches more the collector's
39 study. A detailed study of the results obtained in the design of experiments is presented,
40 where the interaction between the study variables is analyzed jointly and not isolated to make
41 possible the greater recovery of copper. The studies of the interactions are complemented
42 with the results obtained from the analysis of the kinetic models, FTIR and XPS.
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58



“2018. Año del Bicentenario del Natalicio de Ignacio Ramírez Calzada, El Nigromante”.

This work generates knowledge on the possibility of study not only the adsorption factors (temperature and pH of solutions) but also the flotation variable such as flotation time. Thus could be improved the recovery of metal.

The manuscript was prepared according to the guide for authors and the ethics in publishing policy of the journal. The content of the paper is original work and it is not under consideration by any other journal. This research is related to the knowledge of traditional engineering and multidisciplinary science.

On behalf of the authors, I want to thank you for your attention to this matter.

Yours sincerely,



Dra. Alien Blanco Flores

E-mail: blancoflores81@hotmail.com, alien.blanco@test.edu.mx



Apéndice 4. **Sociedad Química de México, A.C.**



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

"La química nos une"

otorgan la presente

Constancia

a

Delia Monserrat Ávila Márquez

por haber asistido al

53° Congreso Mexicano de Química

37° Congreso Nacional de Educación Química

2 al 5 de octubre

Ciudad de México, México, 2018.

M. del Jesús Rosales Hoz

Dra. María del Jesús Rosales Hoz

Presidente Nacional

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Ignacio González M.

Dr. Ignacio González Martínez

Presidente de Congresos

SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.

Estudio de adsorción del colector Isobutilo Xantógeno Etil Formiato, en la superficie de sulfuro de cobre y su correlación en el proceso de flotación

Delia Monserrat Ávila Márquez¹, Iván Alejandro Reyes Domínguez^{1,2}, Alien Blanco Flores³

¹ Instituto de Metalurgia-Universidad Autónoma de San Luis Potosí, C.P. 78210 San Luis Potosí, S.L.P. México. monse_ang19@hotmail.com

² Catedrático CONACYT, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, C.P. 03940, Cd. de México, México

³ División de Ingeniería Mecánica, Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, Carretera Tenango-Marquesa Km 22, Santiago Tilapa, C.P. 52650, Santiago Tianguistenco, Estado de México, México

Resumen

Los xantógeno formiatos (colectores para sulfuros metálicos) son estables en circuitos ácidos de flotación, a diferencia de los colectores xantatos, los cuales se descomponen en soluciones ácidas. Así, el uso de colectores xantógeno formiatos (XF) resulta en un sustancial ahorro de cal típicamente usada para alcanzar valores de pH \approx 10.5. Aunque los XF parecen ser una excelente opción, actualmente existe escasa información sobre la evaluación del uso de los XF en la flotación de valores metálicos o cualquier otra fase y por lo tanto no existe información sobre los mecanismos de adsorción en la interface sólido-líquido y su efecto en el desarrollo de la flotación. El principal objetivo de esta investigación es estudiar los mecanismos de interacción de sulfuro de cobre con dos colectores de XF en medio ácido para su uso en la recuperación de cobre.

Introducción.

Los principales minerales de sulfuro de cobre son calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), covelita (CuS), bornita (Cu_5FeS_4), tetraedrita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) y enargita (Cu_3AsS_4). La fuente principal de cobre son los depósitos de mineral pórfido que es la combinación de los minerales antes mencionados. Un mineral de sulfuro de cobre contiene varios niveles de sulfuro de hierro que generalmente incluyen piritita (FeS_2) y pirrotita (Fe_{1-x}S).

Los reactivos estándar de colectores de flotación son colectores de clase tiol con base de sulfuro que pueden agruparse en las principales familias de xantato, ditiofosfato, tionocarbamato y tiocarbamato (Cheminova Danna Float). El problema principal que conlleva el uso de estos colectores es que estos son inestables en medio ácido, por lo que es necesario buscar y probar nuevas alternativas de usos de colectores que puedan mejorar la recuperación de valores metálicos, sin la necesidad de realizar etapas de neutralización.

Ha sido demostrado que los xantógeno formiatos (colectores para sulfuros metálicos) son estables en circuitos ácidos de flotación, a diferencia de los colectores xantatos, los cuales se descomponen en soluciones ácidas. Así, el uso de colectores xantógeno formiatos (XF) resulta en un sustancial ahorro de cal típicamente usada para alcanzar valores de pH \approx 10.5. (Ackerman, 2000)

Aunque los XF parecen ser una excelente opción, actualmente existe escasa información sobre la evaluación del uso de los XF en la flotación de valores metálicos o cualquier otra fase y por lo tanto no existe información sobre los mecanismos de adsorción en la interface sólido-líquido y su efecto en el desarrollo de la flotación. El principal objetivo de esta investigación es estudiar los mecanismos de interacción de sulfuros de cobre con dos colectores de XF en medio ácido para su uso en la recuperación de cobre.

Metodología

El mineral se caracterizó antes y después de la adsorción, mediante las técnicas de MEB, FT-IR, DRX, XPS y EAA.

Posteriormente se obtuvo el tiempo de equilibrio y la capacidad de máxima adsorción mediante la obtención de cinéticas e isothermas de adsorción. En la cinética se puso en contacto una determinada cantidad del mineral con un volumen de la solución del colector a una concentración de 20 mg/L. Cada intervalo de tiempo, se retiró una muestra, y se cuantificó la cantidad de colector no adsorbido, a través de UV-vis a una longitud de onda de 274 nm. Él estudió se siguió variando el pH de trabajo entre 2, 4 y 6.

Para la isoterma de adsorción se puso en contacto una determinada cantidad de mineral, con un volumen de la solución del colector en un rango de concentraciones entre 5-45 mg/L, durante el tiempo de equilibrio determinado en la cinética de adsorción. Al finalizar este tiempo, se retiraron las muestras y se cuantificó la cantidad de colector no adsorbido utilizando la técnica antes mencionada.

Los datos experimentales que se obtuvieron de las cinéticas e isothermas de adsorción se utilizaron para aplicar diferentes modelos matemáticos para determinar cuál describió mejor el proceso de adsorción del colector en la superficie del mineral.

Discusión de resultados

Las micrografías (Figura 1 a-b) mostraron que el mineral tiene una superficie porosa, formada por la aglomeración de partículas, así mismo los bordes tienen una definición clara características de los minerales. Sin embargo, cuando el colector se adsorbió la morfología cambió haciéndose menos rugosa además se observó que los bordes perdieron definición corroborando la adsorción del colector sobre la superficie del mineral (Figura 1 c-d).

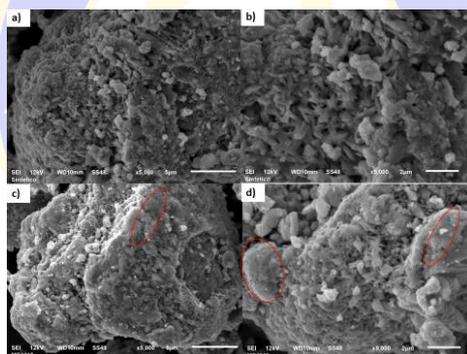


Figura 1: Micrografías de SEM del mineral antes (a y b) y después de la adsorción del colector (c y d).

El espectro IR del colector C-4940 presentó bandas características en la región de 2970-650 cm^{-1} . Las bandas de 2963 cm^{-1} correspondieron al grupo C-H, mientras que las bandas 1746 y 1264 cm^{-1} correspondieron a los grupos C=O y C-O respectivamente, las bandas de 1126 y 665 cm^{-1} pertenecieron a los grupos C=S y C-S, la banda de 2875 cm^{-1} es del grupo CH₂-O, las bandas de 1470 y 1371 cm^{-1} se atribuye al grupo CH₃ asimétrico y CH₃ simétrico, la banda de 778 cm^{-1} es correspondiente a -O-C=O.

El espectro IR del mineral (Figura 2) mostró bandas a 800-1200 cm^{-1} que correspondieron a las vibraciones del mineral (Karikalán et al., 2017). La banda a 2168 cm^{-1} coincide con las señales del mineral reportadas por (Suja et al., 2013). Las bandas alrededor de 1974-2024 cm^{-1} y superiores a 3000 cm^{-1} están relacionadas con la absorción de agua (Frediksson, 2006).

Cuando se llevó a cabo el proceso de adsorción del C-4940, se observaron diferencias con respecto al espectro del mineral. Se observó la aparición de los picos característicos del colector que correspondieron a las bandas de 1738, 1222, 2963 y 1375 cm^{-1} , correspondientes a los grupos funcionales C=O, C=S, C-H y CH₃ simétrico respectivamente (Figura 2). Las bandas que sufrieron este desplazamiento son las relacionadas con los grupos O-C (= S), C = S y -O-C = O, pertenecientes al colector y mediante ellos se dio la interacción con el metal en la superficie del mineral. La señal que apareció en el espectro cerca de 610 cm^{-1} (Mineral-C-4940-pH = 2) pudo atribuirse a la interacción Cu-O que implicó la unión entre el colector y la superficie de mineral.

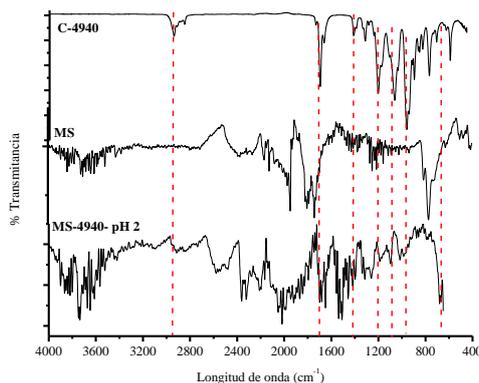


Figura 2: Espectro FTIR de mineral: antes y después de tratamiento con C-4940.

El tiempo de equilibrio para el proceso de adsorción del colector, fue diferente para cada valor de pH (Tabla 1). La adsorción del C-4940 fue más corta a pH = 2 seguido de pH = 4, mientras que para pH=6 se requirió de más tiempo para la adsorción. En general, los tiempos de equilibrio obtenidos están de acuerdo con los tiempos de acondicionamiento para un proceso típico de flotación. (Bulatovic, 2007).

Tabla 1: Tiempo de equilibrio para la adsorción del colector C-4940 sobre mineral sintético

pH	t _{eq} (min)
2	9
4	12
6	30

La adsorción aumentó desde el contacto inicial entre soluciones de mineral-colector, esto es muy importante cuando la flotación es la siguiente etapa en el proceso de recuperación de metal porque requiere un menor tiempo de contacto. El proceso de adsorción de C-4940 se favoreció a pH 2, pero la diferencia es pequeña a pH 6 que es el tiempo de contacto más largo. Por lo tanto, el colector C-4940 pudo usarse en un amplio rango de pH.

El principal objetivo de la investigación fue evaluar la efectividad del colector a pH ácido, por lo que se usaron los datos experimentales provenientes de pH=2. Los modelos no lineales de cinética de pseudo primer y pseudo de segundo orden (Berhane et al., 2017) se aplicaron a los datos experimentales para pH = 2 para la adsorción del colector C-4940 (Tabla 2).

Tabla 2: Parámetros cinéticos del modelo para la adsorción de C-4940 sobre mineral de covelita.

Parámetro	C-4940 q _{exp} = 13.8037 mg/g
Pseudo primer orden	
q _{ecal} (mg/g)	12.7043
k (min ⁻¹)	0.6153
R ²	0.9820
RSS	2.5303
X ²	0.3615
Pseudo Segundo orden	
q _{ecal} (mg/g)	14.1283
k ₂ (g/mg·min)	0.0979
R ²	0.9951
RSS	0.6834
X ²	0.0976

R²: Coeficiente de correlación; RSS: Suma de residuales cuadrados; X²: Chi cuadrado

El mejor ajuste para la adsorción de C-4940 fue con el modelo de pseudo segundo orden, por lo que la interacción fue a través del proceso de quimisorción. La información obtenida de los modelos cinéticos permitió proponer el mecanismo para la interacción covelita-colector (Figura 3). El mecanismo ilustrado en la Figura 3 estuvo de acuerdo con la información obtenida de los análisis de la adsorción de mineral sintético, con colector C-4940 en el mineral.

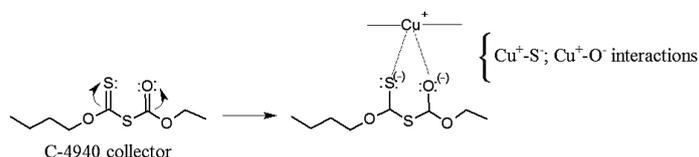


Figura 3: Mecanismo de interacción del mineral de covelita y el colector de xantógeno.

Cuando se obtuvieron las isotermas de adsorción, el mejor modelo para la adsorción de C-4940 fue el modelo de Freundlich, (Tabla 3). La adsorción se produjo en superficies heterogéneas. El valor de $1/n$ para la adsorción (0.37) estaba entre 0 y 1 indicando procesos favorables. Por esta razón, la heterogeneidad fue mayor para C-4940. De la constante de Temkin (B) se obtuvieron un factor (b) relacionado con las interacciones adsorbente-adsorbato. La interacción de C-4940-covelita es de 313.53 (Saadi et al., 2015). La capacidad máxima de adsorción fue de 44.62 mg/g.

Table 3: Parámetros del modelo de isoterma para la adsorción de C-4940 en mineral de covelita.

Parámetro	C-4940
q_{max} (mg/g)	44.62
K_L (L/g)	0.26
R^2	0.9183
K_F (mg/g)/(mg/L) ⁿ	12.01
$1/n$	0.37
R^2	0.9587
q_{max} (mg/g)	333.32
K_{LF} (L/g)	0.04
$1/n$	2.51
R^2	0.9551
A (L/g)	4.91
B (J/mol)	7.90
R^2	0.9363
K_r (L/g)	71.64
a_r (L/mg)	5.04
b_r	0.68
R^2	0.9566
q_{max} (mg/g)	34.17
B (mol ² /J ²)	$4.61 \cdot 10^{-7}$
E(kJ/mol)	1.04
R^2	0.7494

Conclusiones

El colector de xantógeno C-4940 puede usarse como colector para la recuperación de cobre en el proceso de flotación. El tiempo de equilibrio para cada proceso de adsorción fue diferente. El proceso de adsorción C-4940 se favoreció a pH 2 pero la diferencia es pequeña a pH 6 para el tiempo de contacto más largo. El colector C-4940 se puede utilizar como colector en un amplio rango de pH.

La adsorción de C-4940 se ajustó mejor con el modelo de pseudo segundo orden. La interacción fue a través del proceso de quimisorción. El mejor modelo de adsorción isotérmica para el proceso C-4940 fue el modelo de Freundlich. Para el proceso C-4940 implica que la adsorción ocurre en superficies heterogéneas. La capacidad máxima de adsorción fue de 44.62 mg/g para C-4940. El compuesto orgánico

es un potencial colector para la recuperación de cobre a partir de minerales sulfurados en un proceso de flotación.

Bibliografía

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., & Aplan, F. F. (2000). Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite. *International journal of mineral processing*, 58(1-4), 1-13.

Berhane, T. M., Levy, J., Krekeler, M. P., & Danielson, N. D. (2017). Kinetic sorption of contaminants of emerging concern by a palygorskite-montmorillonite filter medium. *Chemosphere*, 176, 231-242.

Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*. Elsevier.

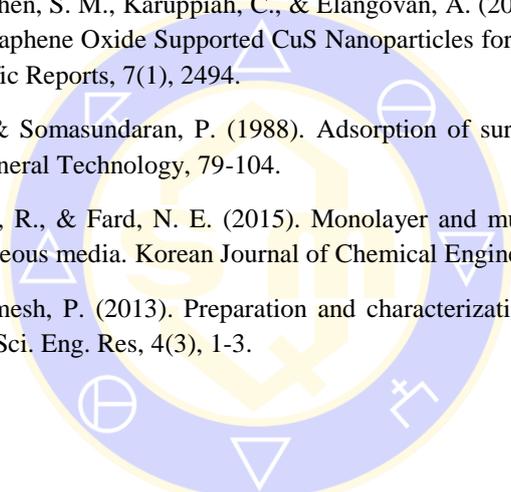
Fredriksson, A. (2006). Kinetics of collector in-situ adsorption on metal sulphide surfaces studied by ATR-FTIR spectroscopy (Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet).

Karikalan, N., Karthik, R., Chen, S. M., Karuppiah, C., & Elangovan, A. (2017). Sonochemical Synthesis of Sulfur Doped Reduced Graphene Oxide Supported CuS Nanoparticles for the Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications. *Scientific Reports*, 7(1), 2494.

Moudgil, B. M., Soto, H., & Somasundaran, P. (1988). Adsorption of surfactants on minerals. Marcel Dekker, Inc., *Reagents in Mineral Technology*, 79-104.

Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787-799.

Suja, R., Geetha, D., & Ramesh, P. (2013). Preparation and characterization of CuS nanomaterials by solvothermal method. *Int. J. Sci. Eng. Res*, 4(3), 1-3.



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
“La química nos une”

EL TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TIANGUISTENCO

OTORGA EL PRESENTE

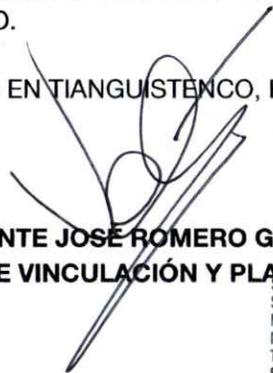
RECONOCIMIENTO

A:

DELIA MONSERRAT ÁVILA MÁRQUEZ

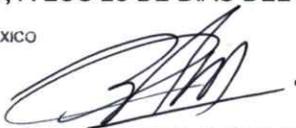
EN AGRADECIMIENTO A SU **DESTACADA PARTICIPACIÓN EN DOS ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN** REALIZADAS EN LA DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA DE ESTE TECNOLÓGICO, BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DRA. ALIEN BLANCO FLORES, PROFESORA DE TIEMPO COMPLETO E INVESTIGADORA DE DICHA DIVISIÓN, DURANTE LOS PERIODOS DEL 12 AL 23 DE FEBRERO Y DEL 19 AL 23 DE MARZO DEL AÑO EN CURSO.

ES OTORGADO EN TIANGUISTENCO, ESTADO DE MÉXICO, A LOS 23 DE DÍAS DEL MES DE MARZO DEL 2018


ING. VALENTE JOSÉ ROMERO GAYTÁN
DIRECTOR DE VINCULACIÓN Y PLANEACIÓN

GOBIERNO DEL ESTADO DE MÉXICO





DRA. ALIEN BLANCO FLORES
PROFESORA DE TIEMPO COMPLETO DE LA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA MECÁNICA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN
SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN
MEDIA SUPERIOR Y SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR
TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE TIANGUISTENCO
DIRECCIÓN DE PLANEACIÓN Y VINCULACIÓN


DR. ROBERTO GONZÁLEZ GALÁN
SUBDIRECTOR DE APOYO Y
DESARROLLO ACADÉMICO



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN
SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN MEDIA SUPERIOR Y SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR

Carretera Tenango-La Marquesa km 22, C.P. 52650, Santiago Tlanguistenco, Estado de México
Tel.: (01 713) 135 09 00, ext.: 105. dir_dtanguistenco@test.edu.mx



Centro Conjunto de Investigación en Química
Sustentable UAEM-UNAM



Apéndice 7.

Toluca, Estado de México a 26 de Abril de 2018

Dr. ROEL CRUZ GAONA
COORDINADOR ACADÉMICO DEL POSGRADO EN INGENIERÍA DE MINERALES
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

P R E S E N T E

Anticipando un cordial saludo, por este conducto le comunico que acepto la solicitud para realizar una estancia de investigación, de la alumna Delia Monserrat Ávila Marquez, quien cumple con los requisitos necesarios para realizar labores de investigación en el **Laboratorio de Materiales** de esta institución. La alumna desarrollará temas afines a su investigación de maestría, bajo la responsabilidad técnica de su servidor Dr. Gustavo López Téllez. Las actividades que realizará la alumna cubrirán el periodo que abarca del **1 de mayo de 2018 al 1 de diciembre del año en curso**, finalmente y como requisito para cualquier alumno interesado en trabajar en el CCIQS, es necesario que la alumna se presente antes de la fecha indicada arriba, de preferencia con una o dos semanas de anticipación, para que realice los trámites pertinentes en la institución para poder hacer uso de las instalaciones, así como familiarizarse con las mismas, con las reglas de seguridad y trabajo del centro de investigación.

Sin más por el momento, y agradeciendo la atención que sirva prestar a este documento, reciba un saludo cordial.

Attentamente

Dr. Gustavo López Téllez
Profesor-Investigador tiempo completo
Laboratorio de Materiales
Cuerpo académico de Nanomateriales

Apéndice 8.



EL CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA
SUSTENTABLE CCIQS UAEM-UNAM



Otorga la presente

CONSTANCIA

A: **Delia Monserrat Ávila Márquez**

Por su asistencia al

**“12° Taller de Introducción a las Técnicas Analíticas y Herramientas
Computacionales Aplicadas a la Química”**

Realizado en el CCIQS, del 25 de junio al 4 de julio de 2018, con 61 horas de duración del taller

Toluca, Estado de México, a 4 de julio de 2018

Dr. Erick Cuevas Yáñez
Director
Facultad de Química, UAEM

Dr. Raúl A. Morales Luckie
Coordinador
CCIQS UAEM-UNAM

Dr. Jorge Peón Peralta
Director
Instituto de Química, UNAM



Apéndice 9.



UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA Y PROGRAMAS ACADÉMICOS DE INGENIERÍA
PETROQUÍMICA, INGENIERÍA AMBIENTAL E INGENIERÍA DE ALIMENTOS

Otorga el presente:

CERTIFICADO DE RECONOCIMIENTO

A: *Ing. Delia Monserrat Ávila Márquez*

En agradecimiento por la excelente Exposición en el Seminario Internacional “CIENCIA DE LOS MATERIALES Y SU APLICACIÓN AL SECTOR INDUSTRIAL: TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES”, realizada en el Aula Magna de la Carrera de Ingeniería Química y los Programas Académicos de Ingeniería Petroquímica, Ingeniería Ambiental e Ingeniería de Alimentos, en fecha 10 de agosto de 2018.

Es otorgado en la ciudad de La Paz, a los 10 días del mes de agosto de 2018.


Ing. Luis CHAVEZ RIOS
DIRECTOR a.i. DE CARRERA
INGENIERIA QUIMICA Y PROGRAMAS ACADÉMICOS
DE INGENIERIA PETROQUIMICA, INGENIERÍA
AMBIENTAL E INGENIERÍA DE ALIMENTOS




Ing. E. Gabriela GUISBERT LIZARAZU
COORDINADORA UNIDAD DE POSGRADO
INGENIERIA QUIMICA Y PROGRAMAS ACADÉMICOS
DE INGENIERIA PETROQUIMICA, INGENIERÍA
AMBIENTAL E INGENIERÍA DE ALIMENTOS



Referencias

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., & Aplan, F. F. (1987). Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, I. Common sulfhydryl collectors. *International Journal of Mineral Processing*, 21(1-2), 105-127.

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., & Aplan, F. F. (1999). Use of chelating agents as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite. *Minerals & Metallurgical Processing*, 16(1), 27-35.

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., & Aplan, F. F. (2000). Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1-4), 1-13.

Aplicación de la flotación en procesos industriales. (2017, noviembre 3). La guía. <https://fisica.laguia2000.com/dinamica-clasica/dinamica-de-una-particula/flotacion-aplicacion-de-la-flotacion-en-procesos-industriales>.

Barthes-Labrousse, M.G.; (2009). Surface Characterization, in *Physical Methods, Instruments and Measurements*. Ed. Yuri Mikhailovitch Tsipenyuk, Vol. III.

Blanco-Flores, A. (2016). Modificación de una toba vítrea, tufuita, bentonita y escoria metalúrgica con nanopartículas de Fe-Cu para la remoción de verde malaquita en solución acuosa. (Tesis de doctoral). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca.

Blanco-Flores, A., Colín-Cruz, A., Gutiérrez-Segura, E., Sánchez-Mendieta, V., Solís-Casados, D. A., Garrudo-Guirado, M. A., & Batista-González, R. (2014). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. *Environmental Technology*, 35(12), 1508-1519.

Blanco-Flores, A., Sánchez-Mendieta, V., Gutiérrez-Segura, E., Vilchis-Néstor, A. R., & Morales-Luckie, R. A. (2016). Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4472-4484.

Brundle, C. R., Evans, C. A., & Wilson, S. (1992). Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. Gulf Professional Publishing.

Bulatovic, S. M. (2007). Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores. Elsevier.

Burriel F., Lucena F., Arribas S. y Hernández J. Química Analítica Cualitativa (1985).; Ed. Paraninfo S.A., Madrid.

Chumpitaz, O. M., & Soto, R. L. (2013). Obtención de carbones activados a partir de un carbonizado de cascarón coco. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química, 16(1), 5-12.

Crabtree, R. H. (2009). The organometallic chemistry of the transition metals. John Wiley & Sons.

CYTEC. (2010). Mining Chemicals Handbook. Editorial: Cytec Industries, Inc.

Dil, E. A., Ghaedi, M., Asfaram, A., Mehrabi, F., & Bazrafshan, A. A. (2018). Optimization of process parameters for determination of trace Hazardous dyes from industrial wastewaters based on nanostructures materials under ultrasound energy. Ultrasonics sonochemistry, 40, 238-248.

Douglass, W. A. (1927). U.S. Patent No. 1,652,099. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

El-Desawy, M. (2007). Characterization and application of aromatic self-assembled monolayers.

Fairthorne, G., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1997). Interaction of thionocarbamate and thiourea collectors with sulphide minerals: a flotation and adsorption study. International Journal of Mineral Processing, 50(4), 227-242.

Fischer, A. H. (1928). U.S. Patent No. 1,684,536. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Fredriksson, A. (2006). Kinetics of collector in-situ adsorption on metal sulphide surfaces studied by ATR-FTIR spectroscopy (Doctoral dissertation, Luleå tekniska universitet).

Fuerstenau, M. C., Miller, J. D., & Kuhn, M. C. (1985). Chemistry of flotation. Soc of Mining Engineers of AIME.

Gelius, U., Heden, P. F., Hedman, J., Lindberg, B. J., Manne, R., Nordberg, R., ... & Siegbahn, K. (1970). Molecular spectroscopy by means of ESCA III. Carbon compounds. *Physica Scripta*, 2(1-2), 70.

German, R. M. (2005). Powder metallurgy and particulate materials processing: the processes, materials, products, properties, and applications (pp. 231-232). Princeton: Metal powder industries federation.

Guang-Yi, L., Hong, Z., Liu-Yin, X., Shuai, W., & Zheng-He, X. (2011). Improving copper flotation recovery from a refractory copper porphyry ore by using ethoxycarbonyl thiourea as a collector. *Minerals Engineering*, 24(8), 817-824.

Gutiérrez-Segura, E. (2011). Remoción de azul índigo y cadmio presentes en soluciones acuosas empleando un material zeolítico modificado y un material carbonoso activado (Doctoral dissertation, tesis doctoral, Facultad de Química, UAEM, Toluca).

He, Z., Liu, G., Yang, X., & Liu, W. (2016). A novel surfactant, N, N-diethyl-N'-cyclohexylthiourea: Synthesis, flotation and adsorption on chalcopyrite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 107-114.

Jaffé, H. H., Orchin, M., & Weiner, M. A. (1963). Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(4), 97C-97C.

Juncal, L. C. (2014). Preparación, caracterización y estudio de las propiedades de compuestos xantatos y xantógenos con potenciales aplicaciones farmacológicas (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas).

Kagel, R. O., & Nyquist, R. A. (1971). Infrared Spectra of Inorganic Compounds. Chemical Physics Research Laboratory. The Dow Chemical Company. ed: Academic Press, Inc.

Kalegowda, Y., Chan, Y. L., Wei, D. H., & Harmer, S. L. (2015). X-PEEM, XPS and ToF-SIMS characterisation of xanthate induced chalcopyrite flotation: Effect of pulp potential. *Surface Science*, 635, 70-77.

Karikalan, N., Karthik, R., Chen, S. M., Karuppiah, C., & Elangovan, A. (2017). Sonochemical Synthesis of Sulfur Doped Reduced Graphene Oxide Supported CuS Nanoparticles for the Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications. *Scientific Reports*, 7(1), 2494.

Liu, G., Huang, Y., Qu, X., Xiao, J., Yang, X., & Xu, Z. (2016). Understanding the hydrophobic mechanism of 3-hexyl-4-amino-1, 2, 4-triazole-5-thione to malachite by ToF-SIMS, XPS, FTIR, contact angle, zeta potential and micro-flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 503, 34-42.

Liu, G., Qiu, Z., Wang, J., Liu, Q., Xiao, J., Zeng, H., & Xu, Z. (2015). Study of N-isopropoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea adsorption on chalcopyrite using in situ SECM, ToF-SIMS and XPS. *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 42-49.

Liu, G., Yang, X., & Zhong, H. (2017). Molecular design of flotation collectors: A recent progress. *Advances in Colloid and Interface Science*, 246, 181-195.

Liu, G., Zeng, H., Lu, Q., Zhong, H., Choi, P., & Xu, Z. (2012). Adsorption of mercaptobenzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: A density functional theory study of structure–reactivity relations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 409, 1-9.

Liu, L., Wang, X., Zou, H., Yu, M., & Xie, W. (2017). Optimizing synthesis parameters of short carbon fiber reinforced polysulfonamide composites by using response surface methodology. *Polymer Testing*, 59, 355-361.

Liu, S., Zhong, H., Liu, G., & Xu, Z. (2018). Cu (I)/Cu (II) mixed-valence surface complexes of S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N, N-dibutyldithiocarbamate: Hydrophobic mechanism to malachite flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 512, 701-712.

López Iturbe, J., Vilchis Nestor, A. R., Sánchez Mendieta, V., & Avalos Borja, M. (2013). Obtención y caracterización de nanopartículas de plata soportadas en fibra de algodón. *Superficies y vacío*, 26(3), 73-78.

López Iturbe, J., Vilchis Nestor, A. R., Sánchez Mendieta, V., & Avalos Borja, M. (2013). Obtención y caracterización de nanopartículas de plata soportadas en fibra de algodón. *Superficies y Vacío*, 26(3), 73-78.

Lux, A (1980). *Manual de microscopia electrónica, ultraestructura y citología vegetal*.

Ma, X., Hu, Y., Zhong, H., Wang, S., Liu, G., & Zhao, G. (2016). A novel surfactant S-benzoyl-N, N-diethyldithiocarbamate synthesis and its flotation performance to galena. *Applied Surface Science*, 365, 342-351.

Machuca, L. E. L. (2015). Evaluación del uso de Nash en el circuito de flotación selectiva de molibdeno de los pelambres.

Mikhlin, Y., Karacharov, A., Tomashevich, Y., & Shchukarev, A. (2016). Cryogenic XPS study of fast-frozen sulfide minerals: Flotation-related adsorption of n-butyl xanthate and beyond. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 206, 65-73.

Minitab Inc. (2017). Diseño de un experimento. Soporte de Minitab 18. Recuperado de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/getting-started/designing-an-experiment>.

Minitab Inc. (2017). Gráficas de residuos incluidas en Minitab. Soporte de Minitab 18. Recuperado de <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling->

statistics/regression/supporting-topics/residuals-and-residual-plots/residual-plots-in-minitab.

Monreal, R. y Hernandez P.Y., (2015). Mi México es minero. Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C., 3ª edición, Distrito Federal México. ISBN: 978-607-95292-9-1.

Montgomery, D. C.; Design and analysis of experiments, 5th ed.; John Wiley and Sons Inc.: United States of America, 1997, chapter 6.

Mustafa, S., Hamid, A., & Naeem, A. (2004). Xanthate adsorption studies on chalcopyrite ore. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4), 317-325.

Nagy, B., Mânzatu, C., Măicăneanu, A., Indolean, C., Barbu-Tudoran, L., & Majdik, C. (2017). Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3569-S3579.

Numata, Y. y Wakamatsu, T. (1990). Fundamental study of sulfide mineral flotation using 2 mercaptobenzothiazole as a collector. Preprints SME Annual Meeting.

Puello-Polo, E., Ayala, M. V., & Brito, J. L. (2014). Carburos de Cobalto-Molibdeno soportados sobre carbón activado: efecto del método de síntesis, velocidad de calentamiento, tipo de precursor de cobalto y agente presulfurante en la hidrosulfuración de tiofeno. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (70).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España.

Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons.

Sunkar, S., & Nachiyar, C. V. (2011). Green synthesis of silver nanoparticles using *Bacillus cereus*, an endophytic bacterium isolated from *Garcinia xanthochymus*. In *Nanoscience*,

Engineering and Technology (ICONSET), 2011 International Conference on (pp. 381-385). IEEE.

Tillborg, H., Nilsson, A., Hernnäs, B., Mårtensson, N., & Palmer, R. E. (1993). X-ray and UV photoemission studies of mono-, bi-and multilayers of physisorbed molecules: O₂ and N₂ on graphite. *Surface science*, 295(1-2), 1-12.

Wagner, C. D. (1979). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer.

Wagner, C. D. (Charles Daniel), 1917-. (1991). *The NIST X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) database*. Gaithersburg, MD :U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology,

Xiao, J., Di, N., Liu, G., & Zhong, H. (2014). The interaction of N-butoxypropyl-N'-ethoxycarbonylthiourea with sulfide minerals: Scanning electrochemical microscopy, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 456, 203-210.

Xiao, J., Liu, G., & Zhong, H. (2017). The adsorption mechanism of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester to copper minerals flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 166, 53-61.

Xiao, J., Liu, G., Zhong, H., Huang, Y., & Cao, Z. (2017). The flotation behavior and adsorption mechanism of O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbonate ester to chalcopyrite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 38-46.

Zangooi, A., Gomez, C. O., & Finch, J. A. (2017). Mapping frother distribution in industrial flotation circuits. *Minerals Engineering*, 113, 36-40.

Zapata, V., & Alonso, H. (2014). *Preparación, caracterización y actividad antibacteriana de compositos hidrogel-nanoplatina basados en copolímeros de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio* (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química).

Zhang, B., Han, X., Gu, P., Fang, S., & Bai, J. (2017). Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 316-325.

Zhang, Y., Cao, Z., Cao, Y., & Sun, C. (2013). FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 434-440.