



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE METALURGIA
POSGRADO EN INGENIERÍA EN MINERALES



TESIS

**“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ADSORCIÓN COLECTOR
TIPO XANTÓGENO FORMIATO/SUPERFICIE MINERAL PARA LA
FLOTACIÓN DE PLOMO EN CONDICIONES ÁCIDAS”**

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERÍA DE MINERALES

PRESENTA:

I.M.M. DANIEL VALENCIA HUERTA

ASESORADO POR:

DR. IVÁN ALEJANDRO REYES DOMÍNGUEZ

No. de beca CONACYT: 785064

Proyecto CONACYT: CB-254952-2016

San Luis Potosí, S. L. P.

Marzo de 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
INSTITUTO DE METALURGIA
POSGRADO EN INGENIERÍA EN MINERALES



TESIS

**“ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE ADSORCIÓN COLECTOR
TIPO XANTÓGENO FORMIATO/SUPERFICIE MINERAL PARA LA
FLOTACIÓN DE PLOMO EN CONDICIONES ÁCIDAS”**

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN INGENIERÍA DE MINERALES

PRESENTA:

I.M.M. DANIEL VALENCIA HUERTA

ASESORADO POR:

DR. IVÁN ALEJANDRO REYES DOMÍNGUEZ

Sinodales:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz

Dr. Cristóbal Alberto Pérez Alonso

San Luis Potosí, S. L. P.

Marzo de 2019

Agradecimientos

Gracias al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por la beca que se otorgó al CVU 785064 y proyecto CB-254952-2016.

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

Gracias al Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez por el tiempo y apoyo brindados al haber facilitado los medios y recursos necesarios para llevar a cabo las actividades realizadas durante el desarrollo de este proyecto.

A los Dres. Alien Blanco, Javier Aguilar y Cristóbal Pérez por aportar su conocimiento, dedicación y tiempo en el beneficio del proyecto.

Mi más profundo agradecimiento por los gratos momentos y amistad a Jorge Luis, Edgar, Yuliana, Lia, Jorge Eduardo, Rubicelia, Claudia, Sandra, Xóchitl, Oswaldo, Gerardo, Daniel, Carlos, Víctor y Max, que sin ellos la estancia en el posgrado no hubiese sido la misma.

Por último y no por ello menos importantes a mis padres Carolina Huerta y Alejandrino Valencia por su infinito apoyo para la culminación de esta etapa tan importante de mi vida, también a mis hermanas Ana y Vicky que siempre me brindaron su apoyo en todo momento.

Resumen

Durante la producción de zinc a partir de los concentrados sulfurosos de zinc mediante la técnica de tostación-lixiviación-electrolisis se generan residuos insolubles conocidos como residuos plomo-plata, que como su nombre lo indica contiene importantes cantidades de estos metales. Debido a esto se han optado por diversas técnicas para el procesamiento de estos residuos, siendo la más utilizada la flotación, pero debido a las condiciones ácidas de estos residuos es necesario que pasen por una etapa de neutralización, la razón de esto es que los colectores generalmente utilizados en procesos de flotación (como por ejemplo los xantatos) no muestran un buen rendimiento bajo condiciones ácidas, generando un gasto adicional al proceso.

Para solucionar este inconveniente se han desarrollado diversos colectores que presentan buenos resultados a diversas condiciones de pH como pueden ser los xantógeno formiatos. Este colector se ha utilizado principalmente en procesos de flotación de sulfuros de cobre, pero no se ha evaluado su rendimiento en otro tipo de sulfuros minerales como pueden ser los de plomo.

En este proyecto de tesis se realizaron estudios fundamentales de la interacción del colector polialquil xantógeno formiato AERO 7291 de CYTEC sobre fases de plomo (galena y anglesita), siendo el principal parámetro a evaluar el pH en un intervalo de 2 a 6. Los estudios realizados consistieron en cinéticas de adsorción, isotermas de adsorción, determinación de parámetros termodinámicos de adsorción, microflotación, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis de potencial zeta.

Contenido

Introducción.....	1
Hipótesis	6
Justificación	6
Objetivo general.....	7
Objetivos específicos.....	7
1. Antecedentes de la flotación de residuos de lixiviación, xantógeno formiatos en procesos de flotación y estudios superficiales de fases de plomo en procesos de flotación.	9
1.1. Residuos de lixiviación.....	9
1.2. Flotación de residuos de lixiviación	10
1.3. Xantógeno Formiatos.....	15
1.4. Estudios superficiales de fases de plomo en un proceso de flotación	17
2. Metodología y desarrollo experimental.....	19
2.1. Preparación de muestras minerales.....	19
2.2. Materiales.....	20
2.3. Caracterización mediante difracción de rayos X.....	20
2.4. Sulfurización de la muestra de anglesita.....	20
2.5. Pruebas de adsorción	21
2.5.1. Curva de calibración.....	21
2.5.2. Cinéticas de adsorción.....	21
2.5.3. Isotermas de adsorción	22
2.5.4. Determinación de parámetros termodinámicos.....	23
2.6. Pruebas de microflotación	24
2.7. Estudios superficiales	25
2.7.2. Pruebas de FT-IR	25

2.7.1. Pruebas de potencial zeta	26
3. Análisis de resultados	29
3.1. Caracterización de muestras	29
3.2. Estudios de adsorción	31
3.2.1. Estabilidad del colector	31
3.2.2. Estudios cinéticos de adsorción.....	32
3.2.3. Isotermas de adsorción	40
3.2.4. Análisis termodinámico.....	43
3.3. Microflotación	46
3.4. Estudios de FT-IR	49
3.5. Potencial zeta	56
4. Discusión de resultados sobre de la interacción de los xantógenos formiantos como colectores en la flotación de fases de plomo en medio ácido	61
Conclusiones.....	65
Referencias	67
Apéndices	73
A. Sulfurización	73
B. Curva de calibración	74
C. Modelos de cinéticas de adsorción.....	75
A.1. Modelo de pseudo-primer orden	75
C.2. Modelo de pseudo-segundo orden.....	76
C.3. Modelo de Elovich.....	76
C.4. Modelo de difusión intrapartícula.....	76
D. Modelos de isotermas de adsorción	78
D.1. Modelo de Langmuir.....	78

D.2. Modelo de Freundlich	79
D.3. Modelo de Sips	79
E. Análisis termodinámico.....	80
F. Microflotación	80
G. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	82
H. Potencial zeta	82

Índice de figuras

Fig. 1. Diagrama de flujo de la técnica de tostación-lixiviación-electrolisis de concentrados sulfurosos de zinc (tomado de Alfaro y col., 2000).....	2
Fig. 2. Respuesta de la flotación de anglesita en función de la concentración de sulfuro de sodio con una concentración de amyl xantato de potasio a pH de 9 (tomado de Fuerstenau y col., 1987).	11
Fig. 3. Distribución de especies del ion sulfuro en función del pH (tomado de Cheng Lui y col., 2018).	14
Fig. 4. Mecanismo de formación de un xantógeno formiato a partir de un xantato y un alquil cloroformiato (tomado de Ackerman y col., 2000).	15
Fig. 5. Mecanismo de adhesión de los xantógeno formiatos sobre la superficie de un sulfuro mineral (tomado de Ackerman y col., 2000).	15
Fig. 6. Potencial zeta de la galena en función del pH en presencia de amilxantato a 1×10^{-4} mol/L en un electrolito de KCl a una concentración de 1 mmol/L (tomado de To-hyon Park y col., 2012).	18
Fig. 7. Metodología experimental.	19
Fig. 8. Espectrómetro GENESYS 10S UV-vis.	22
Fig. 9. Sensor de temperatura acoplado a una parrilla de agitación magnética en donde se llevaron a cabo las pruebas para la determinación de parámetros termodinámicos.	24
Fig. 10. Tubo Hallimond utilizado en las pruebas de microflotación.	25
Fig. 11. Equipo de FT-IR Nicolet iS10.	27
Fig. 12. Celda utilizada para almacenar las muestras durante la medición de potencial zeta (izquierda) y Zetasizer Nano ZS90 (derecha).....	27
Fig. 13. Espectro DRX galena sintética.	29
Fig. 14. Espectro DRX anglesita sintética.....	30
Fig. 15. Espectro DRX galena natural.....	30
Fig. 16. Espectros de Uv-vis del polialquil xantógeno formiato a concentración de 30 ppm y pH de 2, 4 y 6.	31
Fig. 17. Cinéticas de adsorción de galena natural a diversos pH y a una concentración inicial de colector de 50 ppm.....	35

Fig. 18. Cinéticas de adsorción de galena sintética a diversos pH y a una concentración inicial de colector de 50 ppm.....	36
Fig. 19. Cinéticas de adsorción de anglesita sulfurizada a diversos pH y a una concentración inicial de colector de 50 ppm.....	36
Fig. 20. Cinéticas de adsorción de galena natural, galena sintética y anglesita sulfurizada, a pH 6 y concentración de colector de 50 ppm.	38
Fig. 21. Modelo de Difusión intrapartícula a pH de 2 y concentración de colector de 50 ppm, los marcadores y líneas rojas son la muestra de anglesita sulfurizada, los azules de la muestra de galena natural y los naranjas son de la muestra de galena sintética.	39
Fig. 22. Modelo de difusión intrapartícula a pH de 6 y concentración de colector de 50 ppm, los marcadores y líneas rojas son la muestra de anglesita sulfurizada, los azules de la muestra de galena natural y los naranjas son de la muestra de galena sintética.	39
Fig. 23. Gráfico de $\ln(K_c)$ contra $1/T$	43
Fig. 24. Recuperaciones obtenías en la microflotación de galena natural en diferentes condiciones de pH.	47
Fig. 25. Recuperaciones obtenías en la microflotación de galena natural modificando la concentración inicial de colector.	48
Fig. 26. Espectro FT-IR de galena natural.	49
Fig. 27. Espectro de FT-IR de galena sintética.	49
Fig. 28. Espectro FT-IR de anglesita sintética.	50
Fig. 29. Espectro FT-IR del polialquil xantógeno formiato AERO 7291.	50
Fig. 30. Espectros FT-IR de galena natural a diferentes pH; (a) pH 2, (b) pH 4 y (c) pH 6, después de su acondicionamiento a una concentración de colector de 50 ppm.	53
Fig. 31. Espectros FT-IR de galena sintética a diferentes pH; (a) pH 2, (b) pH 4 y (c) pH 6, después de su acondicionamiento a una concentración de colector de 50 ppm.	54
Fig. 32. Espectros FT-IR de anglesita sulfurizada a diferentes pH; (a) pH 2, (b) pH 4 y (c) pH 6, después de su acondicionamiento a una concentración de colector de 50 ppm.	55
Fig. 33. Mecanismo de adsorción del polialquil xantógeno formiato sobre la superficie de sulfuros de plomo.	55
Fig. 34. Potencial zeta de las muestras de galena natural y galena sintética a una concentración de KCl de 0.1 mol/L.....	57

Fig. 35. Diagrama de especiación de Pb(II) en función del pH a T=298K y concentración de Pb=0.01 mol/L (tomado de Shengxia D. y col., 2015).....	57
Fig. 36. Potencial zeta de galena natural pura y galena natural acondicionada con una concentración inicial de colector de 50 ppm, concentración KCl de 0.1 mol/L y tiempo de acondicionamiento de 9 min.....	59
Fig. 37. Potencial zeta de galena sintética pura y galena sintética acondicionada con una concentración inicial de colector de 50 ppm, concentración KCl de 0.1 mol/L y tiempo de acondicionamiento de 9 min.....	59
Fig. 38. Potencial zeta de galena natural a diferentes concentraciones de KCl, concentración inicial de colector de 50 ppm y tiempo de acondicionamiento de 9 min.	60
Fig. 39. Potencial zeta de galena sintética a diferentes concentraciones de KCl, concentración inicial de colector de 50 ppm y tiempo de acondicionamiento de 9 min.	60
Fig. 40. Absorbancia del XF a pH de 2 a diferentes concentraciones en las pruebas cinéticas de galena natural.....	74
Fig. 41. Curva de calibración del AERO 7291 a pH de 2 a diferentes concentraciones en las pruebas cinéticas de galena natural.	75
Fig. 42. Transporte de un adsorbato a través de los poros de un material adsorbente durante un proceso de adsorción (tomado de Weber y Smith, 1987).....	78
Fig. 43. Tubo de Hallimond; nivel del líquido (A), unión (B), zona de agitación (C), unión (D), válvula unidireccional (E), escape (F), entrada de nitrógeno (G), trampa (H), disco de vidrio poroso (I), tapón de corcho (J), concentrado (K) y parrilla magnética (M) (tomado de Nagy y Van Cleave, 1962).	81
Fig. 44. Doble capa eléctrica (edl) modelo que consiste de una carga superficial del sólido y es neutralizada en la capa difusa de la solución. El potencial galvánico entre las dos fases es también mostrando, así como la localización del plano de deslizamiento que determina el potencial zeta; H y OH, representan la concentraciones de iones H^+ y OH^- en la solución; H y OH sin subíndice significa las concentraciones de los iones en superficie (tomado de Drzymala, 2007).	83
Fig. 45. Muestra del potencial superficial, el potencial del plano de Stern, el potencial zeta del plano de deslizamiento o de cizallamiento, y la disminución del potencial hasta cero en	

el bulk de la solución. La distancia de $1/k$ es el centro de gravedad de los contraiones de la capa difusa (tomado de Drzymala, 2007). 84

Índice de tablas

Tabla 1. Composición química de los residuos sólidos de lixiviación Pb-Ag (tomado de Sánchez 2016).	9
Tabla 2. Parámetros cinéticos de la muestra de galena natural.	32
Tabla 3. Parámetros cinéticos de la muestra de galena sintética.	33
Tabla 4. Parámetros cinéticos de la muestra de anglesita sulfurizada.	33
Tabla 5. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la muestra de galena natural.	40
Tabla 6. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la muestra de galena sintética.	40
Tabla 7. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la muestra de anglesita sintética.	41
Tabla 8. Datos termodinámicos obtenidos de la muestra de galena natural.	44
Tabla 9. Datos termodinámicos obtenidos de la muestra de galena sintética.	44
Tabla 10. Datos termodinámicos obtenidos de la muestra de galena sintética.	45

Introducción

El plomo hace algunos años se utilizaba principalmente para la producción de pinturas, aditivos de gasolina, tuberías, sellos y soldaduras, pero debido a la gran restricción que ha sufrido el uso de plomo en los últimos años, su mercado se ha visto ampliamente reducido. De los pocos productos que lo contienen y son utilizados al día de hoy son los blindajes, vidrios (en particular los de las pantallas de televisión y computadoras), láminas para techos, estabilizadores de PVC, ánodos insolubles en la producción de metales, soldaduras electrónicas y baterías plomo-ácido (Prengaman, 2000).

Por estas mismas restricciones (debidas principalmente a las presiones sociales asociadas a la naturaleza dispersiva y toxica del plomo) los estudios realizados acerca del plomo se han enfocado principalmente a utilizar la menor cantidad de plomo posible maximizando sus propiedades únicas en productos que lo contengan y en su obtención (como algún subproducto presente en algún proceso) para su posterior procesamiento o confinamiento.

En la industria de la metalurgia una de las fuentes de plomo que se han estado estudiando desde hace más de 70 años, es la que se encuentra presente en los residuos de lixiviación generados durante el proceso de obtención de zinc metálico a partir de concentrados sulfurosos de zinc, conocidos comúnmente como residuos plomo-plata.

Hoy en día aproximadamente más del 80% de la producción mundial de zinc se obtiene a partir de los concentrados sulfurosos de zinc (ZnS), que son procesados mediante la técnica de tostación-lixiviación-electrolisis. En base al trabajo reportado por Alfaro y col., 2000 se muestra un diagrama de flujo del proceso en la Fig. 1.

La etapa de tostación consiste en convertir el sulfuro de zinc (y algunos otros sulfuros presentes entre los que se encuentran sulfuros de plomo) en óxidos (ecuación 1) los cuales son altamente solubles en ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (Boyanov y col., 2014). Este proceso se lleva a cabo dentro de un horno de lecho fluidizado, en donde por medio de aire y temperatura (930 a 980°C) se obtiene un producto sólido conocido como calcina (ZnO) y uno gaseoso, dióxido de azufre (SO_2). El primero es enviado a la etapa de lixiviación para la

extracción de zinc, y el SO_2 producido es enviado a una planta de ácidos donde se produce ácido sulfúrico, que es utilizado en las etapas de lixiviación.

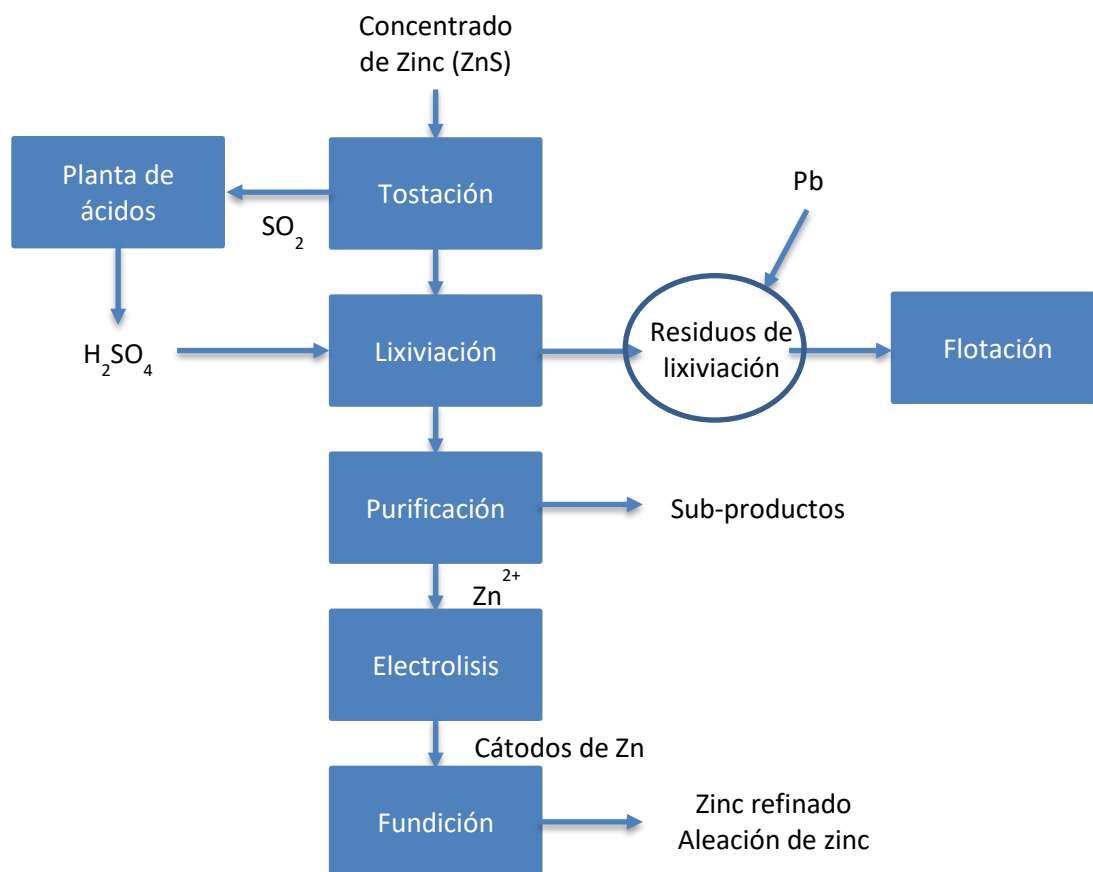
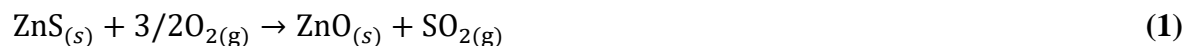


Fig. 1. Diagrama de flujo de la técnica de tostación-lixiviación-electrolisis de concentrados sulfurosos de zinc (tomado de Alfaro y col., 2000).

El proceso más ampliamente utilizado para la producción de ácido sulfúrico es el de contacto, (Ashar y Golwalkar, 2015). Consiste en primero oxidar el SO_2 a SO_3 por medio de oxígeno (ecuación 2), para después poner en contacto el SO_3 formado con ácido sulfúrico concentrado para convertirlo en ácido disulfúrico (ecuación 3). El ácido disulfúrico reacciona con el agua para formar ácido sulfúrico (ecuación 4) de alta pureza, de 97 al 99 %.





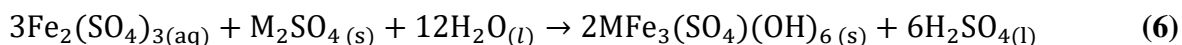
La calcina es enviada a un proceso de lixiviación (ecuación 5), que puede consistir en un “n” número de sub-etapas dependiendo de la pureza del concentrado y la eficiencia de la etapa de tostación, pero esencialmente solo son necesarias dos; una lixiviación ácida y una lixiviación ácida-caliente, (Alfaro y col., 2000).



En la lixiviación ácida (primera etapa), la calcina es atacada utilizando ácido sulfúrico concentrado; el zinc presente como óxido de zinc (y algunos otros metales) pasa a la solución, la cual se envía a una etapa de purificación para eliminar impurezas y el residuo sólido es enviado a la lixiviación ácida-caliente (segunda etapa).

Los concentrados de sulfuro de zinc siempre vienen acompañados de grandes cantidades de hierro, principalmente en forma de pirita o calcopirita, lo que provoca que en la etapa de tostación no se forme únicamente un óxido de zinc sino también un óxido de zinc-hierro llamado ferrita de zinc ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$). Este compuesto tiene como característica que es altamente insoluble en ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente, lo que provoca una gran pérdida de zinc en los residuos de lixiviación.

Para recuperar el zinc de estos residuos se utiliza ácido sulfúrico (1.5 mol/L) a elevadas temperaturas (80 a 85 °C), lo que permite lixiviar el zinc que se encuentra en forma de ferritas de zinc. Con la lixiviación de zinc a estas condiciones de temperatura se genera un problema adicional ya que también el hierro es lixiviado, el cual es una impureza importante en la solución de zinc. Para eliminar el hierro presente en la solución se realiza una etapa de purificación exclusiva de esta solución conocida como etapa de jarositas, en donde el hierro es precipitado en forma de un sólido comúnmente conocido como jarosita, (Han y col., 2014). El principal reactivo utilizado para la precipitación es un sulfato alcalino como pueden ser el de potasio, sodio o amonio. La reacción de precipitación se muestra a continuación (ecuación 6):



Donde M es un catión monovalente principalmente Na^+ , NH_4^+ o K^+ ; además de algunas impurezas metálicas, como el zinc, cadmio, níquel, cobalto, plomo y otras que pueden reemplazar al hierro en la estructura cristalina de la jarosita. Este residuo puede almacenarse para posteriormente ser procesado para la recuperación de valores metálicos presentes.

La solución resultante es enviada a purificación en donde se recuperan algunos metales como el cobre y cadmio, estos metales generan un valor económico adicional al proceso. Una vez purificada la solución es enviada a electrolisis en donde se obtienen electrodos de zinc con alta pureza. Posteriormente estos electrodos son enviados a fundición para obtener lingotes de zinc los cuales ya son comerciables.

Los residuos provenientes de la lixiviación de la calcina de concentrados sulfuros de zinc son de gran interés para su procesamiento, principalmente debido a su elevado volumen, presencia de elementos tóxicos (como pueden ser el arsénico, germanio o flúor) y presencia de valores metálicos como la plata y plomo. Se han propuesto diversos métodos para su procesamiento, pero uno de los más ampliamente utilizados es la flotación debido a su elevada relación rendimiento/precio. Sin embargo este proceso tiene un gran inconveniente, que debido al origen de estos residuos (lixiviación en medio ácido) no pueden ser procesados por métodos de flotación convencionales (flotación en medio neutro o alcalino).

Un proceso típico de flotación se realiza en medio neutro a alcalino ya que los minerales normalmente no presentan condiciones ácidas durante su preparación (trituración y molienda); mientras que los residuos ácidos producidos en un proceso de lixiviación deben ser neutralizados antes de someterlos a un proceso de flotación ya que muchos de los agentes colectores utilizados son inestables químicamente bajo estas condiciones. Sin embargo la neutralización de los residuos resulta inadecuada operativamente (modificación del proceso, consumo excesivo de modificadores de pH). Además, derivado del gran contenido de sales disueltas en la solución ácida, un factor adicional que puede afectar la respuesta de los agentes colectores es la interacción de estas sales con los agentes neutralizantes los cuales pueden perturbar la química superficial de los minerales de interés a separar o simplemente generar precipitados que modifican la composición mineralógica del sistema. Por lo tanto si se piensa en un proceso de flotación de residuos ácidos de lixiviación es conveniente evitar la etapa de neutralización.

Por lo que es necesario buscar y probar nuevas alternativas como el uso de colectores que puedan mejorar la recuperación de valores metálicos de los residuos de lixiviación del zinc u otros residuos generados por procesos de lixiviación ácida, sin la necesidad de realizar etapas de neutralización, que hacen necesario el uso excesivo de agua y reactivos neutralizantes (cal, carbonatos). Por ejemplo, ha sido demostrado que los xantógeno formiatos (colectores para sulfuros de cobre) tienen la ventaja de ser estables en circuitos ácidos de flotación. Este es un marcado contraste con respecto a los colectores xantatos, los cuales se descomponen en soluciones ácidas. Así, el uso de colectores xantógeno formiatos resulta en un sustancial ahorro de cal típicamente usada para alcanzar valores de $\text{pH} \approx 10.5$ (Ackerman y col., 2000).

Pese a que estos colectores ya han sido previamente estudiados en la flotación de sulfuros de cobre actualmente no existe ningún estudio específico acerca de su uso en la flotación de minerales de plomo. Por lo que el principal objetivo de esta investigación es estudiar la interacción de fases de plomo presentes en los residuos ácidos de la lixiviación de la calcina de concentrados sulfurosos de zinc utilizando como colector un polialquil xantógeno formiato AERO 7291 de CYTEC en un proceso de flotación en medio ácido.

Hipótesis

Considerando que los colectores tipo xantógeno formiato tienen una excelente estabilidad en medio ácido, se espera que el colector polialquil xantógeno formiato seleccionado ofrezca una buena respuesta en la recuperación de Pb en condiciones altamente ácidas. Para la evaluación del colector bajo estas condiciones se consideró importante comenzar con un estudio fundamental del proceso de adsorción para determinar parámetros de operación como el tiempo de acondicionamiento, concentración de colector y pH.

Justificación

Los residuos de la lixiviación ácida de concentrados sulfurosos de zinc contienen un alto grado de valores metálicos (PbS y PbSO₄, entre otros). Por lo que es necesario realizar un estudio de estos residuos de lixiviación y su proceso de flotación en medio ácido para así realizar su concentración, ya sea evitando la etapa de neutralización o minimizando la cantidad de reactivo de neutralización, reduciendo su costo de tratamiento.

Las investigaciones de xantógeno formiatos en procesos de flotación son escasas, y de las pocas que se pueden encontrar son de procesos de flotación de sulfuros de cobre y no proporcionan información específica sobre la adsorción de estos colectores en superficies minerales, lo que convierte a este estudio no solamente como un avance en la flotación de sulfuros en medio ácido sino también en un aporte dirigido a los xantógeno formiatos en un proceso de flotación.

Objetivo general

Realizar un estudio de adsorción del colector polialquil xantógeno formiato AERO 7291 de CYTEC en un amplio rango de pH en fases de plomo. Con los parámetros obtenidos del estudio de adsorción será posible realizar una correlación con la flotación observada y la especie adsorbida en la superficie del mineral.

Objetivos específicos

1. Obtener y caracterizar muestras de galena mineral, galena sintética y anglesita sintética.
2. Evaluar el efecto del pH en la adsorción del colector polialquil xantógeno formiato sobre la superficie de sulfuros de plomo, mediante cinéticas e isotermas de adsorción
3. Realizar el análisis termodinámico del proceso de adsorción del colector polialquil xantógeno formiato sobre la superficie de sulfuros de plomo.
4. Evaluar el efecto del pH y dosificación de colector en la recuperación del sulfuro de plomo en un proceso de flotación, mediante la técnica de microflotación.
5. Determinar las especies formadas debido a la adsorción del colector polialquil xantógeno formiato sobre las muestras de sulfuro de plomo, mediante la técnica de FT-IR.
6. Determinar el potencial zeta de las muestra de sulfuro de plomo antes y después de su acondicionamiento con el colector polialquil xantógeno formiato para evaluar los cambios en el PZC.

1. Antecedentes de la flotación de residuos de lixiviación, xantógeno formiatos en procesos de flotación y estudios superficiales de fases de plomo en procesos de flotación.

1.1. Residuos de lixiviación

Es necesario conocer previamente el contenido que constituyen a los residuos de lixiviación Pb-Ag para su adecuada concentración, de este tipo de estudios se pueden encontrar diversos trabajos como los realizados por Castro (2004) y Vázquez (2013), quienes observaron que las principales fases presentes en los residuos de lixiviación Pb-Ag son: anglesita, esfalerita, franklinita, natrojarosita, yeso, hidróxido de hierro, celestita, óxido de manganeso, aluminosilicato de potasio y sílice. Pero uno de los trabajos más recientes es el realizado por Sánchez (2016) en donde por medio de análisis químico, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido caracterizó los residuos de lixiviación Pb-Ag, las fases que él encontró presentes en estos residuos fueron: anglesita, anhidrita, hematita cuarzo, franklinita, azufre esfalerita y natrojarosita, su composición química se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los residuos sólidos de lixiviación Pb-Ag (tomado de Sánchez 2016).

	Zn (%)	Fe (%)	Cu (%)	Cd (%)	Mn (%)	Ca (%)	Na (%)	Pb (%)	Ag (g/ton)
Residuos Pb-Ag	6.62	16.70	0.41	0.21	0.15	0.43	0.38	8.90	1,530

Con esto se puede observar que los tres metales que se encuentran en mayor abundancia son el hierro, zinc y plomo. Todo el plomo presente en los residuos de lixiviación Pb-Ag está en forma de sulfato de plomo, fase que se encuentra presente en todos los residuos de lixiviación de la calcina de concentrados sulfurosos de zinc, siendo aproximadamente del 12.34 % en peso del total de los residuos, lo que hace que la concentración de plomo presente en estos residuos sea factible para su procesamiento mediante flotación.

Se han realizado diversas investigaciones para concentrar los residuos de la lixiviación ácida de la calcina de concentrados sulfurosos de zinc, desde procesos de flotación, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos o una combinación de estos.

Un ejemplo de esto es el trabajo realizado por Han y col., (2014) donde estudiaron la recuperación de plomo y plata de los residuos de jarositas de la lixiviación de zinc. La tostación de los complejos tipo jarosita a temperaturas de 600-700 °C se descomponen para liberar minerales valiosos como la anglesita (PbSO_4) y plata mineral. La sulfurización de estas especies se realizó con sulfuro de sodio para su posterior flotación, obteniendo un grado y recuperación de plomo de 43.89% y 66.8%, respectivamente.

Zheng y col., (2014) desarrollaron una técnica que involucró la reducción selectiva de sulfato de plomo con carbón seguido de una flotación. Se analizó termodinámicamente la reducción de la anglesita y el efecto del carbón en la misma. En condiciones óptimas de tostación se alcanzó hasta un 86.45 % de transformación de la muestra. Las recuperaciones obtenidas de galena sintética en pruebas de microflotación fueron de hasta 75.32%. Durante estas pruebas las peores recuperaciones se obtuvieron a pH por debajo de 4 y mayores de 10. Las bajas recuperaciones a pH por debajo de 4 se debieron a que los iones de Pb^{2+} de la solución provenientes de los compuestos de plomo reaccionaron con el colector formando precipitados; por otra parte, a pH por encima de 10 la galena se oxida a $\text{Pb}(\text{OH})_2$ en la superficie.

La hidrometalurgia es otra alternativa que se ha estudiado para procesar los residuos de la lixiviación de zinc, un ejemplo de ello es el estudio realizado por Şahin y Erdem (2015), donde trabajaron con residuos de lixiviación con un contenido de plomo de 19% en forma de anglesita la cual fue lixiviada en medio alcalino utilizando como agente lixivante NaOH , obteniendo recuperaciones de plomo de hasta 99.8%. Después de la lixiviación el plomo se precipitaba con Na_2S y CO_2 en forma de galena y/o hidróxido carbonatado de plomo y sodio [$\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$].

1.2. Flotación de residuos de lixiviación

Es comúnmente conocido que los óxidos son más difíciles de flotar que sus contrapartes sulfurosas. Esto se debe a que los óxidos tienen una elevada solubilidad y humectabilidad

(Fuerstenau y col., 1985) lo que les concede un elevado carácter hidrofílico. Para flotar a los minerales oxidados se realiza una modificación superficial para que sean fácilmente flotables, que consiste en convertir la superficie oxidada en un sulfuro la cual es fácilmente flotada.

La fase de plomo más comúnmente encontrada en los residuos de lixiviación de zinc es el sulfato de plomo (PbSO_4) llamado anglesita. Debido a que la anglesita es un compuesto con oxígeno es necesario realizar una modificación superficial. Para realizar esta modificación se utiliza generalmente soluciones de sulfuro de sodio o hidrosulfuro de sodio concentrados, los cuales reaccionan con la superficie de la anglesita convirtiéndola en PbS .

La flotación de las fases de plomo presente en los residuos de la lixiviación de zinc ha sido la técnica más investigada para su procesamiento, teniendo trabajos como el realizado por Fuerstenau y col., (1987) donde fue estudiado el comportamiento de flotación y características superficiales de la anglesita y cerusita (PbCO_3). Ellos reportaron que la cerusita es más fácilmente flotable que la anglesita siendo la adición de azufre y carbonato los reactivos que más afectaron la recuperación. Esto se puede observar en la Fig. 2. en donde las mejores recuperaciones se obtuvieron en un intervalo de concentración de Na_2S de 1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol/L a pH de 9.

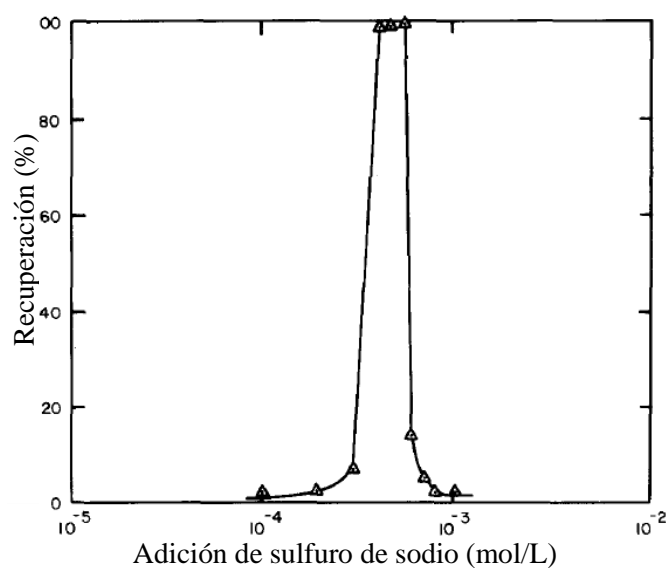


Fig. 2. Respuesta de la flotación de anglesita en función de la concentración de sulfuro de sodio con una concentración de amyl xantato de potasio a pH de 9 (tomado de Fuerstenau y col., 1987).

Otra variable que se ha tomado en consideración para la flotación de minerales de plomo es el potencial de pulpa, como en el estudio realizado por Herrera-Urbina y col., (1999). Ellos investigaron la respuesta de flotación de la cerusita y galena tratadas con soluciones de sulfuro de sodio en atmósfera abierta utilizando como colector amyl xantato. La flotación de la cerusita fue pobre tanto por la ausencia como por el exceso de azufre en la solución. Bajas dosis de azufre son consumidas por el plomo en solución provenientes del mineral el cual se precipita como sulfuro de plomo. Un exceso azufre en la superficie, modificó las condiciones de potencial de reducción lo que deprime al mineral. La flotación de la galena se detiene cuando se llega a cierta dosis de sulfuro lo que reduce el potencial de reducción, inhibiendo así la adsorción del xantato sobre el mineral.

El potencial zeta es otra herramienta que ha aportado bastante información sobre la interacción de los colectores en contacto con fases de plomo, como lo demostraron Herrera-Urbina y col., (1998) en su estudio de la adsorción de amyl xantato y la sulfurización de cerusita y galena. Los resultados de potencial zeta indicaron que los iones hidrosulfuro y xantato son adsorbidos (química o físicamente) en la interfase solución/mineral. Las moléculas de xantato de plomo cubren la superficie de la cerusita tratada con amyl xantato mientras que el xantato es quimisorbido en la superficie de la galena bajo las mismas condiciones. En la sulfurización de la superficie del mineral, el sulfuro de plomo se deposita en la superficie solo cuando se le agrega la cantidad suficiente de sulfuro, lo que provoca que el potencial zeta caiga bruscamente hasta valores muy negativos. El potencial redox permanece constante a bajas dosificaciones de reactivo haciéndose más negativo una vez que el sulfuro de sodio y el amyl xantato alcanzan una cierta concentración. Un exceso de azufre en la solución provocará una sobre-sulfurización en la superficie del mineral, bajos potenciales redox y la inhibición de la adsorción del amyl xantato. Las mediciones de potencial redox ayudaron en la mejora de la etapa de sulfurización de la cerusita lo que provocó a una mejor adsorción de xantato, optimizando el proceso de flotación.

Rashchi y col., (2005) investigaron la flotación de anglesita proveniente de los residuos de la lixiviación de zinc donde su principal objetivo era el de observar el comportamiento de flotación de la anglesita y sus características superficiales. Esta investigación consistió en dos etapas, la primera utilizando anglesita pura y la segunda con residuos de la lixiviación de

zinc. En la primera etapa se concluyó que la concentración de reactivos, pH y grado de sulfurización modifican las recuperaciones en la flotación de anglesita y que la sulfurización reduce el consumo de colector alrededor de 8 veces. En la segunda etapa la recuperación de plomo de los residuos de lixiviación de zinc se evaluó por medio de flotación batch. En estas pruebas se observó que las mejores recuperaciones ocurren en un pH más bajo ($\text{pH} \approx 9.6$) en comparación con el mineral en estado puro ($\text{pH} \approx 10$) siendo el grado de sulfurización el parámetro que más afectó la recuperación y demostrando que el consumo de sulfuro de sodio para la flotación de los residuos era hasta tres veces más que el utilizado en las pruebas utilizando anglesita pura.

Fuerstenau y col., (1985) y Herrera-Urbina y col., (1999) explicaron que la cantidad de energía necesaria para flotar anglesita o cerusita es varios órdenes de magnitud mayor que la necesaria para la flotación de galena, estos investigadores concluyeron que la razón principal para el gran consumo de colector es la siguiente posible reacción entre X^- (colector) y PbCO_3 (ecuación 7).



Los cationes de plomo de la red cristalina del mineral se disuelven y precipitan con el colector en forma de xantato de plomo que es insoluble, lo que causa un incremento en el consumo de colector. Después de que todos los iones Pb^{2+} en la solución han sido consumidos, el ion azufre S^{2-} es adsorbido sobre la superficie de la anglesita formando una capa de sulfuro de plomo, y la flotación es posible bajo estas condiciones. Cuando más iones de azufre son agregados el sistema es deprimido debido a que los iones sulfuro son adsorbidos preferencialmente por el xantato.

La solubilidad de los óxidos de plomo depende del pH, tiempo de reacción y método de acondicionamiento. Los iones de plomo en solución pueden ser re-adsorbidos sobre la superficie como complejos hidroxilo, activando o deprimiendo a los minerales, dependiendo del pH.

Rastas y Nyber (1982), Rastas y col., (1983) y Rastas y col., (1990) estudiaron la recuperación de plomo, plata y oro de los residuos de jarosita, residuos ferríticos y hematita por medio de un proceso de sulfurización y flotación. En estos estudios, la flotación se llevó

a cabo utilizando xantato y ditiofosfatos como colectores con una recuperación de plomo del 80% y un grado del 50%.

El pH es un factor que debe tomarse en consideración en el proceso de sulfurización ya que en condiciones ácidas los iones S^{2-} se consumen de acuerdo a la siguiente reacción (ecuación 8):



La especie en la que se encuentra el azufre en solución influye en la eficiencia de la sulfurización, como se puede ver en el trabajo reportado por Cheng Lui y col., (2018) en donde evaluaron la flotación del sulfato de plomo el cual habían sido previamente sulfurizado, encontrado que de la especie presente en el sulfuro de sodio que más favorece el proceso de sulfurización de la superficie es el ion bisulfuro HS^{-} , en la Fig. 3 se muestra el diagrama de especiación del sulfuro de sodio.

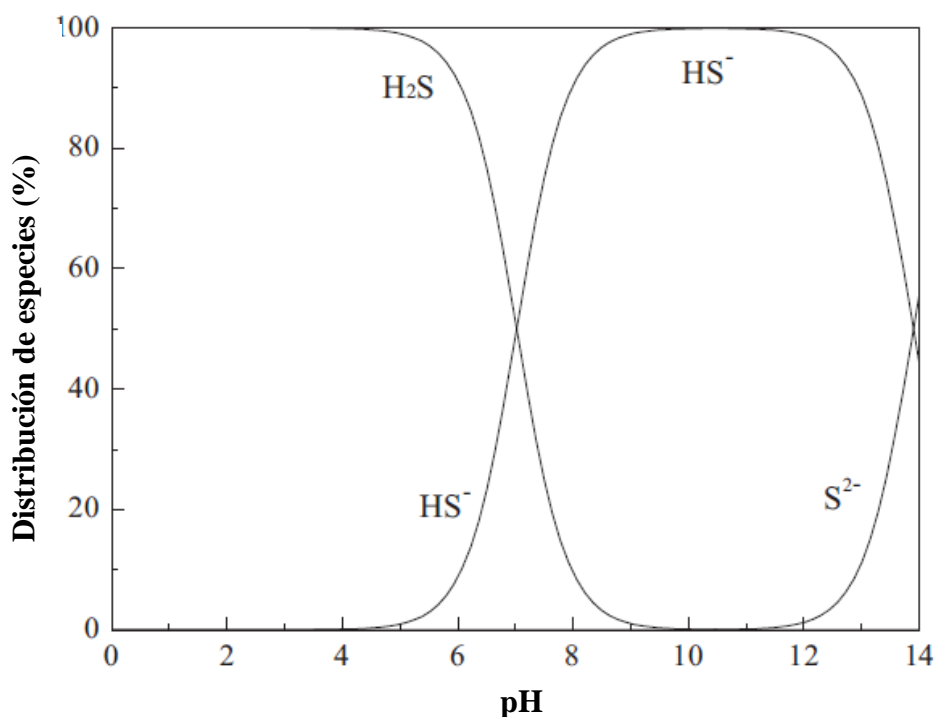


Fig. 3. Distribución de especies del ion sulfuro en función del pH (tomado de Cheng Lui y col., 2018).

Debido a esto los xantógeno formiatos 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, como por ejemplo en la flotación de residuos de lixiviación.

Actualmente no existen muchos trabajos enfocados al estudio de estos colectores en procesos de flotación, pero de los pocos registrados y de los más completos es el realizado por Ackerman y col., (2000), donde fue estudiada la interacción de xantógeno formiatos en la separación por flotación de sulfuros de cobre (calcopirita, calcocita, covelita y bornita) y pirita. Se trabajaron con 9 diferentes tipos de xantógenos, tomando como variable la longitud y forma de la cadena, y el pH (5 a 10.5). En donde se observó una buena afinidad por los sulfuros de cobre en comparación a la pirita, quedando la afinidad de los xantógeno formiatos sobre sulfuros de cobre de la siguiente manera:

Calcopirita = Calcocita > Covelita >> Bornita >> Pirita

Donde se puede observar claramente una buena interacción de los xantógeno formiatos por los sulfuros de cobre y mala para la pirita. Al aumentar la longitud de la cadena del xantato se aumenta la flotabilidad de las fases de cobre y en las pruebas de pH se observó que en un medio más ácido (pH de 5) se tienen mayores recuperaciones (tanto de fases de cobre como de pirita) en comparación a uno más alcalino (pH de 10.5).

Yang y col., (2012) realizaron un estudio cuantitativo de la relación estructura-actividad (QSAR) en la flotación selectiva de calcopirita en pirita mediante xantatos y sus derivados (incluidos los xantógeno formiatos). Se trabajaron con 3 combinaciones de factores: el primero topológicos y estructurales; después estructurales, fisicoquímicos, espaciales y electrónicos; y por último una combinación de todos los anteriores. Para cada una de estas condiciones se trabajaron 2 y 3 variables haciendo un total de 6 modelos analizados. Al realizar los modelados se concluyó que la fuerza del enlace entre los átomos de cobre en la superficie de la calcopirita y los átomos de oxígeno del carbonilo de los colectores son los que dan la estabilidad al proceso de flotación. Lo que explica por qué el xantato y sus derivados siguen la siguiente tendencia tioanocarbamato > xantógeno formiatos > xantato.

1.4. Estudios superficiales de fases de plomo en un proceso de flotación

Los colectores son utilizados como adsorbentes en la interfase sólido-líquido en favor de controlar la carga superficial y/o las características hidrofóbicas/hidrofílicas de la superficie. La adsorción se puede llevar a cabo por las fuerzas de van der Waals (interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión, fuerzas de inducción); o por interacciones químicas entre el colector y la superficie mineral. El primer tipo se conoce como adsorción física o fisorción y el segundo tipo se le llama adsorción química o quimisorción.

Para conocer el cómo interactúa un colector sobre la superficie de un mineral en un proceso de flotación es de gran ayuda el uso de estudios superficiales como pueden ser pruebas de potencial zeta o espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Ejemplos de estos estudios en sulfuros de plomo son el reportado por To-hyon Park y col., (2012) donde evaluaron un sistema CDR (acondicionamiento-depresión-reactivación) en minerales de galena, esfalerita y pirita, utilizando como colector amilxantato, depresor $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y activador H_2SO_4 . En la etapa de depresión se observó que los tres minerales tenían un comportamiento de flotación parecido debido a su activación previa, pero en donde en verdad se pudo observar un cambio en la recuperación fue en la tapa de reactivación donde la galena fue flotada con mayor facilidad, en comparación con la pirita y la esfalerita que requieren de un medio alcalino para su reactivación ($\text{pH} > 11$). Realizaron estudios de potencial zeta en los sulfuros puros en donde se observa que en soluciones alcalinas o ligeramente ácidas el potencial es negativo debido a que los iones metálicos de los minerales son disociados preferencialmente y la superficie mineral es recubierta por sulfuros metálicos o polisulfuros (S^{2-}). Cuando los sulfuros son acondicionados con el depresor el potencial zeta es menos negativo lo que indica que existe una interacción entre los iones Ca^{2+} los que pueden ser adsorbidos en la superficie de los sulfuros. El potencial zeta de la galena en presencia del colector sugiere que el colector interactúa fuertemente con la superficie del mineral y que su afinidad por el hidróxido de calcio es débil, debido a que la densidad de adsorción del colector es proporcional a la diferencia entre el potencial zeta del mineral con y sin colector, comportamiento que puede observarse en la Fig. 6.

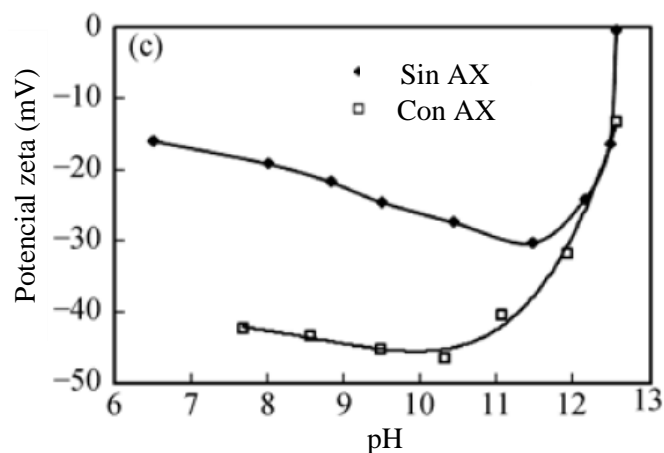


Fig. 6. Potencial zeta de la galena en función del pH en presencia de amilxantato a 1×10^{-4} mol/L en un electrolito de KCl a una concentración de 1 mmol/L (tomado de To-hyon Park y col., 2012).

Wen-ying y col., (2015) estudiaron la interacción galvánica entre una mezcla mineral de galena-pirita, su influencia en la flotabilidad y propiedades electroquímicas. Utilizando como colector butilxantato y tomando como parámetros a estudiar diversas mezclas de galena-pirita. En sus estudios de adsorción se observó que la pirita tiende a adsorber más colector que la galena, pero la galena requiere de menor cantidad de colector para ser flotada. Cuando el colector entraba en contacto con la mezcla mineral, la adsorción aumentaba y también la flotación de la pirita, ya que en el sistema la galena actuaba como ánodo y la pirita como cátodo lo que provocaba un aumento en la densidad de corriente de oxidación, en el caso de la galena pura de 0.18 a $0.78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2. Metodología y desarrollo experimental

La metodología experimental llevada a cabo para la realización de este trabajo se muestra en el diagrama de flujo de la Fig. 7.

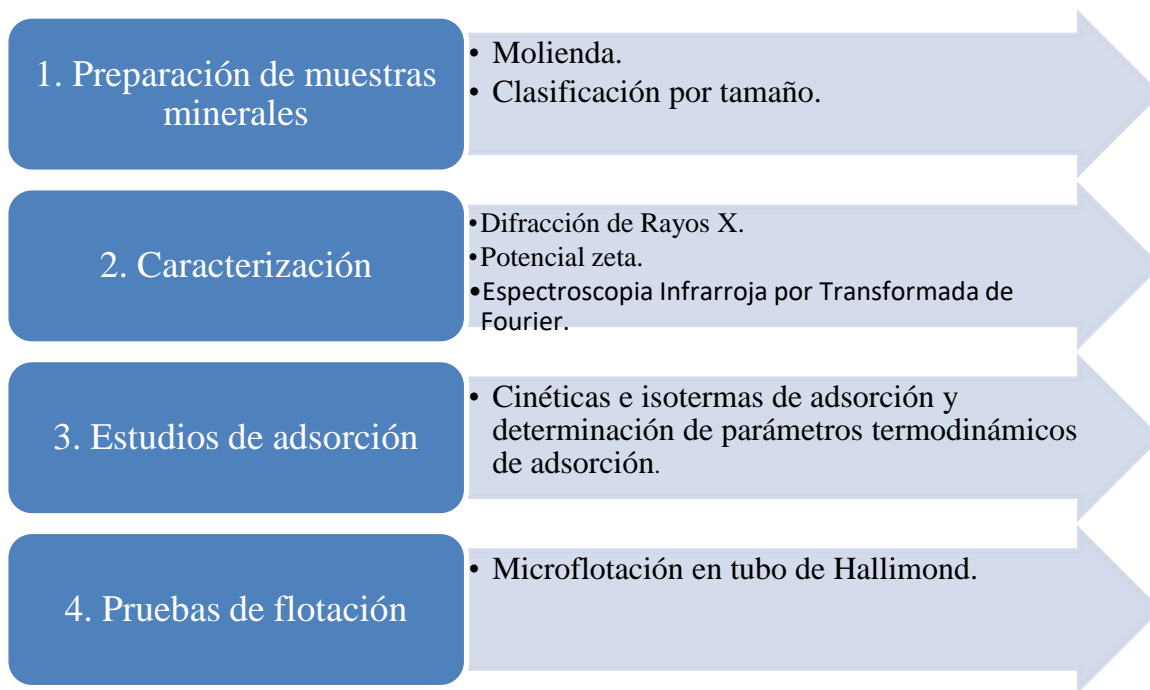


Fig. 7. Metodología experimental.

2.1. Preparación de muestras minerales

Tres muestras de plomo fueron estudiadas; galena natural, galena sintética y anglesita sintética. La muestra de galena natural utilizada fue obtenida del municipio de Mazapil en el estado de Zacatecas, esta fue fracturada y se seleccionaron manualmente los cristales de galena más puros distinguibles a simple vista. La galena natural fue molida en un mortero de ágata y tamizada para separar las fracciones de tamaño de $-200 +325$ mallas ($-75 +45\mu\text{m}$) para las pruebas de microflotación y la fracción de -400 mallas ($-37\mu\text{m}$) para las pruebas de adsorción, FT-IR y potencial zeta.

Las muestras sintéticas de galena y anglesita utilizadas fueron de origen comercial de la marca Sigma-Aldrich con purezas del 99.9% y 98%, respectivamente. Estas muestras solamente fueron tamizadas por la malla 400 para la eliminación de grumos, ya que debido

a su origen sintético no poseían una fracción de tamaño de -200 +325 mallas. Todas las muestras fueron almacenadas en contenedores herméticos para minimizar la oxidación.

2.2. Materiales

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una conductividad de 18 M Ω /cm. Los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Las soluciones de reguladores de pH se prepararon con ácido sulfúrico (H₂SO₄) e hidróxido de sodio (NaOH). Para la sulfurización de la muestra de anglesita se utilizó sulfuro de sodio (Na₂S). Alcohol etílico como disolvente del colector. En las mediciones de FT-IR se mezcló el mineral con bromuro de potación (KBr). Todos los reactivos fueron de la marca Fermont. El colector fue provisto por CYTEC con el nombre de polialquil xantógeno formiato AERO 7291 con una pureza de \approx 96%.

La preparación del colector consistió en pesar 0.1 g de colector en un matraz aforado de 100 mL con ayuda de una balanza analítica, para después vaciar lentamente 40 mL de alcohol etílico (manteniendo el matraz en agitación constante). Una vez vaciado todo el alcohol se aforo el matraz con agua desionizada (al igual que con el alcohol esta se vació lentamente y se mantuvo en agitación el matraz). La solución resultante se almaceno en un frasco para posteriormente mantenerla en refrigeración para retardar su degradación.

2.3. Caracterización mediante difracción de rayos X

Las muestras fueron enviadas para su análisis a un tamaño de partícula de -400 mallas, montadas en el porta muestras y compactadas para evitar orientación preferencial, difractadas de 4° a 90° con un tiempo de barrido de 20 min. Con el uso de esta técnica se determinaron las especies mineralógicas presentes en cada una de las muestras.

El equipo utilizado fue un difractometro de rayos X marca Bruker, modelo D8-Advance, utilizando un voltaje de operación de 30kV.

2.4. Sulfurización de la muestra de anglesita

La sulfurización superficial de la muestra de anglesita consistió en pesar 2 g de anglesita (la cual fue previamente pasada por una malla 400) y se añadió a un vaso de precipitado que contenía 200 mL de la solución de Na₂S a una concentración de 1×10^{-4} mol/L a un pH 9

durante un tiempo de 10 min. Pasado este tiempo se filtró la muestra utilizando papel filtro de poro cerrado. Dependiendo del tipo de prueba se tomaba la cantidad necesaria de muestra y se seguía la metodología descrita en su respectiva sección.

Estos parámetros se tomaron en base al trabajo realizado por Fuerstenau y col., (1987). Esta modificación se lleva a cabo debido a que los óxidos son fases más difíciles de flotar que los sulfuros, en el Apéndice A se menciona la teoría del proceso de sulfurización de superficies minerales.

2.5. Pruebas de adsorción

2.5.1. Curva de calibración

Antes de realizar cualquier prueba de adsorción se construía una curva de calibración para determinar la concentración de colector presente en la solución remanente y posteriormente calcular la cantidad adsorbida de colector por el mineral. Cada punto de la curva de calibración se obtuvo a partir de medir la absorbancia de una solución estándar con una concentración conocida por medio de un espectrómetro modelo GENESYS 10S UV-vis (Fig. 8). La preparación de los estándares consistió en vaciar en 6 matraces de 100 mL la cantidad necesaria de colector para que al aforar con agua desionizada se consiguiera una concentración de colector de 5, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm en cada uno de ellos.

Un ejemplo de la elaboración de una curva de calibración se muestra en el Apéndice B.

2.5.2. Cinéticas de adsorción

Los parámetros que se modificaron durante las pruebas cinéticas de adsorción fueron el pH (2, 4 y 6) y tipo de muestra (galena natural, galena sintética y anglesita previamente sulfurizada). La duración de cada una de las pruebas fue de 60 min.

Se pesó 2 g de muestra y se añadió en un vaso de precipitado que contenía 200 mL de la solución del colector a una concentración de 50 ppm, a la cual previamente se le ajustó el pH al deseado mediante el uso de soluciones de H_2SO_4 y $NaOH$. Todas las muestras se mantuvieron con agitación magnética a 500 rpm durante todo el experimento. La temperatura se mantuvo constante y todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Cada intervalo de tiempo (0, 3, 6, 9, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 min) se separó la mezcla por medio de filtración. Se determinó la cantidad de colector no adsorbido por medio de espectroscopia UV-vis a una longitud de onda de 190 a 400 cm^{-1} . El equipo utilizado para medir la cantidad no adsorbida por la muestra fue un espectrómetro GENESYS 10S UV-vis (Fig. 8).



Fig. 8. Espectrómetro GENESYS 10S UV-vis.

Con los resultados experimentales obtenidos se graficó q_t contra t para determinar el tiempo de equilibrio. La data experimental se utilizó para el análisis de los modelos no lineales de cinéticas de adsorción mediante el uso del software Origin versión 8.0. Cada uno de los modelos cinéticos empleados en este trabajo se mencionan en el Apéndice C.

2.5.3. Isotermas de adsorción

Los parámetros que se modificaron durante las pruebas de isotermas de adsorción fueron la concentración de colector (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 ppm), pH (2, 4 y 6) y el tipo de muestra (galena natura, galena sintética y anglesita previamente sulfurizada). La duración de cada una de las pruebas se limitó al tiempo de equilibrio obtenido a partir de las pruebas cinéticas de adsorción (este tiempo fue de 9 min para cada una de las muestras).

Se pesó 2 g de muestra y se añadió en un vaso de precipitado que contenía 200 mL de la solución del colector a una de las concentraciones antes mencionadas, a la cual previamente se le ajustó el pH al deseado mediante el uso de soluciones de H_2SO_4 y NaOH . Todas las muestras se mantuvieron con agitación magnética a 500 rpm durante todo el experimento. La temperatura se mantuvo constante y todos los experimentos se realizaron por duplicado.

Pasados los 9 min se separó la mezcla por medio de filtración. Se determinó la cantidad de colector no adsorbido por medio de espectroscopia UV-vis a una longitud de onda 190 a 400 cm^{-1} .

Con los resultados experimentales obtenidos se graficó q_e contra C_e . La data experimental se utilizó para el análisis de los modelos no lineales de isothermas de adsorción mediante el uso del software Origin versión 8.0. Cada uno de los modelos de isoterma empleados en este trabajo se mencionan en el Apéndice D.

2.5.4. Determinación de parámetros termodinámicos

La determinación de parámetros termodinámicos consistió en llevaron a cabo pruebas muy parecidas a las cinéticas de adsorción, teniendo como parámetros a modificar el pH (2, 4 y 6), tipo de muestra (galena natura, galena sintética y anglesita previamente sulfurizada) y la temperatura (25, 30, 35, 40 y 45 °C).

Se pesó 2 g de muestra y se añadió en un vaso de precipitado que contenía 200 mL de la solución del colector a una concentración de 50 ppm, a la cual previamente se le ajustó el pH al deseado mediante el uso de soluciones de H_2SO_4 y NaOH , así también por medio de un sensor de temperatura acoplado a una parrilla de agitación se reguló la temperatura de la muestra a una de las antes mencionadas (Fig. 9). Todas las muestras se mantuvieron con agitación magnética a 500 rpm durante todo el experimento. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

En cada una de las pruebas se varió el tiempo experimental, tomando alícuotas de 2 mL en el tiempo 0 y cada 3 min, deteniendo la prueba una vez se llegará al equilibrio, siendo esto cuando la adsorción sobre la muestra se mantuviera constante o no variará significativamente.

La muestra tomada se separó por medio filtración Se determinó la cantidad de colector no adsorbido por medio de espectroscopia UV-vis a una longitud de onda de 190 a 400 cm^{-1} . Todos los experimentos se hicieron por duplicado. Las ecuaciones utilizadas para la determinación de cada uno de los parámetros termodinámicos se mencionan en el Apéndice E.



Fig. 9. Sensor de temperatura acoplado a una parrilla de agitación magnética en donde se llevaron a cabo las pruebas para la determinación de parámetros termodinámicos.

2.6. Pruebas de microflotación

Los parámetros a modificar durante las pruebas de microflotación fueron el pH (2, 4 y 6) y la concentración de colector (5, 20, 40 y 60 ppm). Debido a que las muestras sintéticas no cumplían con los requisitos para llevar a cabo pruebas de microflotación solo se trabajó con la muestra de galena natural.

Se pesó 1 g de muestra y se añadió en un vaso de precipitado que contenía 100 mL de la solución del colector a una concentración de las antes mencionadas, a la cual previamente se le ajustó el pH al deseado mediante el uso de soluciones de H_2SO_4 y NaOH . Todas las muestras se mantuvieron con agitación magnética a 500 rpm durante todo el experimento. El

tiempo de acondicionamiento fue de 9 min. Acondicionada la muestra, esta fue vaciada a un tubo Hallimond, manteniendo esta en agitación magnética a 500 rpm para mantener las partículas de galena en suspensión y ajustando la colocación del agitador magnético para evitar puntos muertos donde los sólidos pudieran estancarse dentro del tubo. Con las partículas en completa suspensión se inyectó gas nitrógeno con un flujo de 20 mL/min y un tiempo de flotación de 60 segundos. Pasado ese tiempo el concentrado y las colas se secaron para después ser pesadas.

Teniendo los pesos de cada producto se calculó el % de recuperación a las diversas condiciones de operación. Las pruebas de microflotación se llevaron a cabo en un tubo Hallimond con capacidad del 100 mL que es mostrado en la Fig. 10. Todos los experimentos se hicieron por duplicado. Un resumen acerca de la técnica de microflotación se menciona en el Apéndice F.



Fig. 10. Tubo Hallimond utilizado en las pruebas de microflotación.

2.7. Estudios superficiales

2.7.2. Pruebas de FT-IR

Los parámetros a modificar durante las pruebas de FT-IR fueron el pH (2, 4 y 6) y tipo de muestra (galena natural, galena sintética y anglesita previamente sulfurizada).

Se pesó 0.5 g de muestra y se añadió en un vaso de precipitado que contenía 50 mL de la solución del colector a una concentración de 50 ppm, a la cual previamente se le ajustó el pH al deseado mediante el uso de soluciones de H_2SO_4 y NaOH . Todas las muestras se mantuvieron con agitación magnética a 500 rpm durante todo el experimento. El tiempo acondicionamiento fue de 9 min manteniendo la temperatura constante.

Pasados los 9 min se separó la mezcla por medio de filtración en vacío, esto se hizo para mantener la integridad de la muestra durante la medición. Debido al color oscuro de la muestra antes de colocarla en el equipo esta se mezcló con KBr hasta que su tonalidad cambiara a gris claro, antes de adicionar el KBr este era molido en un mortero de ágata para la eliminación de grumos.

El equipo utilizado para las mediciones fue un Nicolet iS10 marca Thermo Scientific de la serie AKX 1200356 (Fig. 11), en la modalidad de ATR y una resolución espectral de 0.4 cm^{-1} . Obtenidos los espectros de FT-IR por medio del software Origin en su versión 8.0 se realizó un suavizado y la modificación de línea base para facilitar la identificación de grupos funcionales presentes en la superficie de cada una de las muestras. Todos los experimentos se hicieron por duplicado. Un resumen acerca de la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se menciona en el Apéndice G.

2.7.1. Pruebas de potencial zeta

Los parámetros que se modificaron durante las pruebas de potencial zeta fueron el tipo de muestra (galena natura y galena sintética) y concentración de KCl (0.1, 0.01 y 0.001 mol/L) como electrolito soporte, se midió en la región de pH de 2 a 12.

Se pesó 0.1 g de muestra y se añadió en un vaso de precipitado que contenía 100 mL de la solución del colector a una concentración de 50 ppm, a la cual previamente se le ajustó el pH al deseado mediante el uso de soluciones de H_2SO_4 y NaOH . Todas las muestras se mantuvieron con agitación magnética a 500 rpm durante todo el experimento. El tiempo acondicionamiento fue de 9 min manteniendo la temperatura constante.

Pasado este tiempo se detuvo la agitación, para después esperar hasta que las partículas más pesadas se asentarán para después tomar una alícuota que se vació en una celda para su medición en el zetámetro.

Este estudio se realizó para conocer cómo se modificó el potencial zeta de la muestra una vez esta interactuaba con el colector. En la Fig. 12 se muestra la celda utilizada y el equipo en el cual se realizaron las mediciones, que fue un Zetasizer Nano ZS90. Todos los experimentos se hicieron por duplicado. Un resumen acerca de la técnica de potencial zeta se menciona en el Apéndice H.



Fig. 11. Equipo de FT-IR Nicolet iS10.



Fig. 12. Celda utilizada para almacenar las muestras durante la medición de potencial zeta (izquierda) y Zetasizer Nano ZS90 (derecha).

3. Análisis de resultados

3.1. Caracterización de muestras

Mediante el análisis por difracción de rayos X se confirmaron las especies presentes en las muestras con las que se trabajó. El espectro de la muestra de galena sintética (Fig. 13) confirma la presencia únicamente de PbS correspondiente a la tarjeta PDF 03-065-0307, en la muestra de anglesita sintética (Fig. 14) solamente se encontró la especie de PbSO₄ correspondiente a la tarjeta PDF 00-005-0577 y por último en la muestra de galena natural (Fig. 15) se confirmó la presencia de tres especies; PbS (galena), (Zn, Fe)S (esfalerita férrica) y Ca₃Mn(SiO₄)₂ (merwinita) correspondientes a las tarjetas PDF 01-078-1058, 01-077-8009 y 01-075-0464, respectivamente.

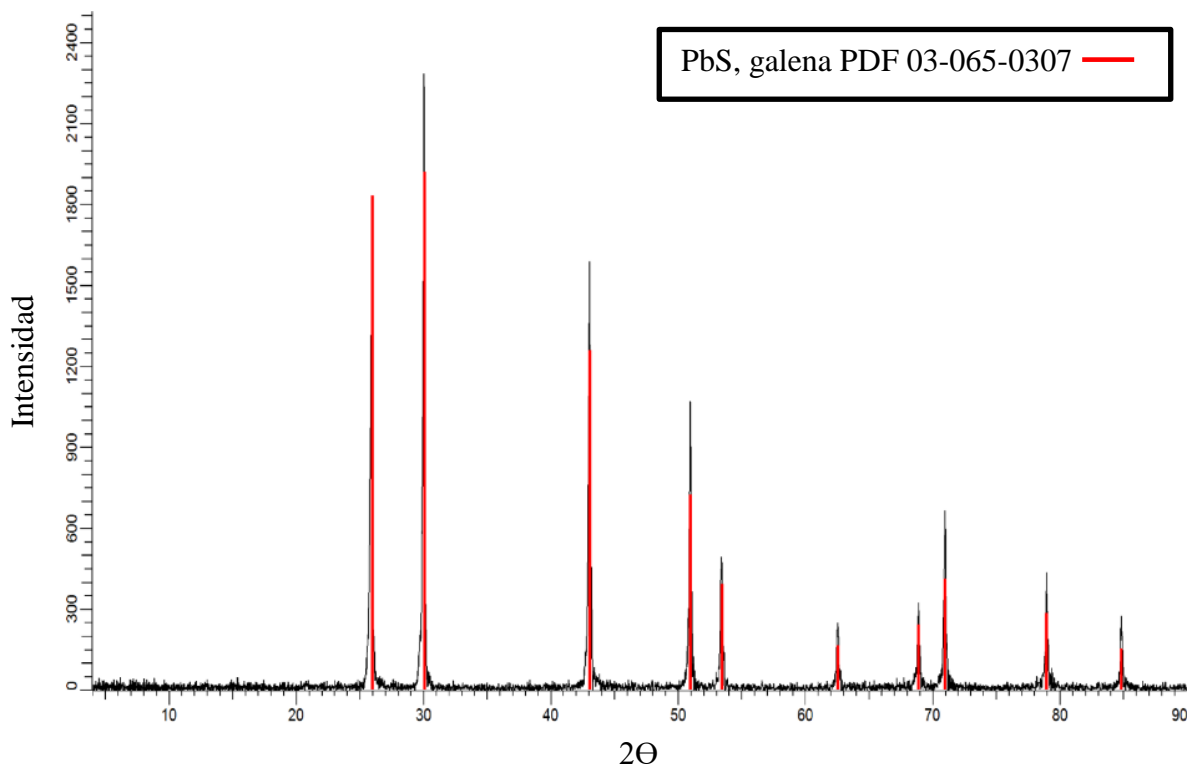


Fig. 13. Espectro DRX galena sintética.

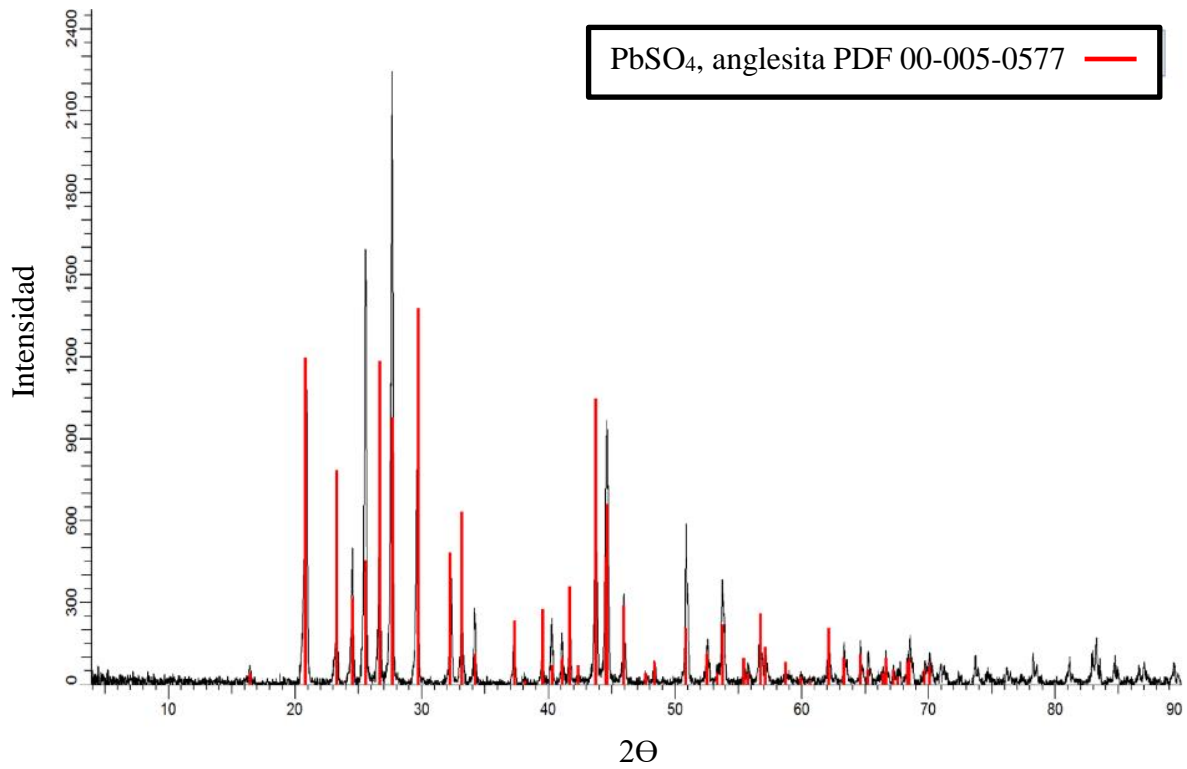


Fig. 14. Espectro DRX anglesita sintética.

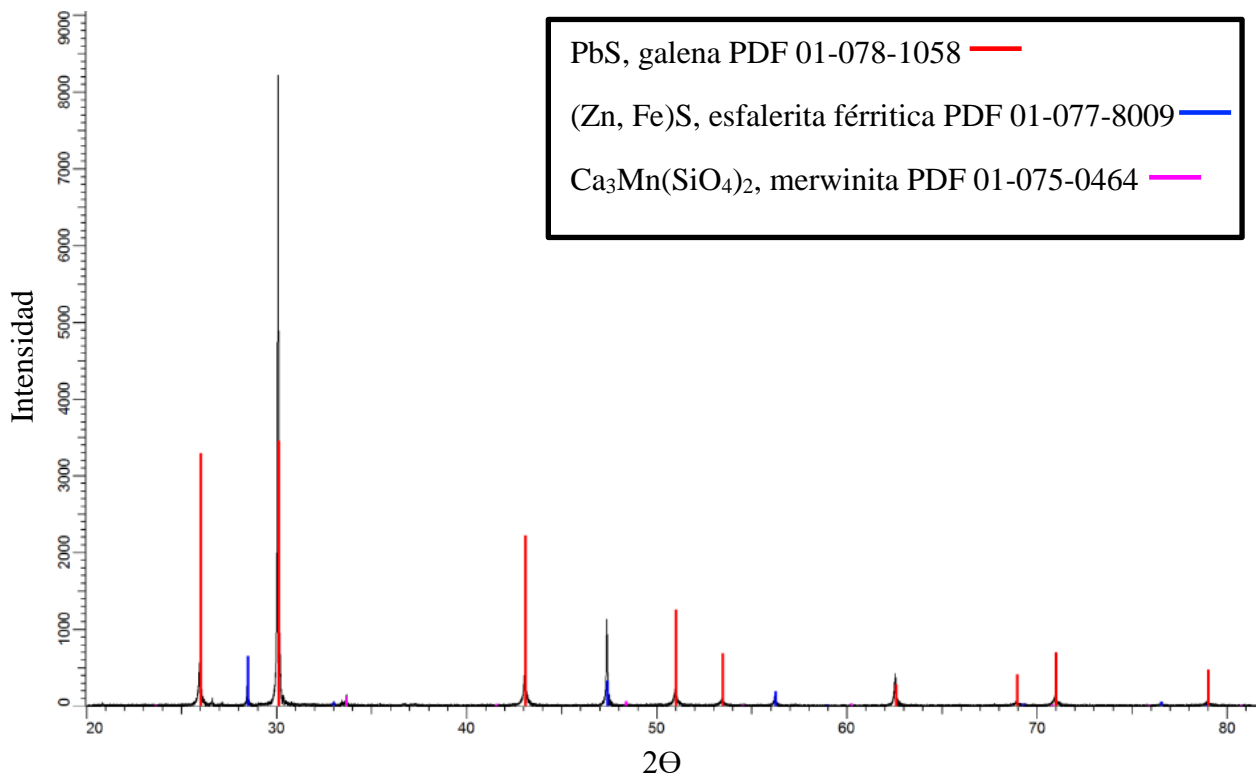


Fig. 15. Espectro DRX galena natural.

3.2. Estudios de adsorción

3.2.1. Estabilidad del colector

Una de las principales incógnitas que se tenían en un principio era hasta que condiciones de operación eran pertinentes para trabajar con el colector, para aclarar esta incógnita se evaluó la estabilidad del colector a diferentes condiciones de pH. En la Fig. 16 se muestra los espectros de ultravioleta visible del colector a valores de pH de 2, 4 y 6, a una concentración de 30 ppm. Como se puede observar la intensidad del pico característico de absorción del colector (275 nm) permanece prácticamente constante en el intervalo de pH al cual se trabajó, lo que fue gran ayuda para posteriormente comparar los resultados obtenidos tanto de las pruebas de adsorción, flotación y estudios superficiales, ya que cualquier cambio observado no se debería a una degradación del colector debido al pH del medio.

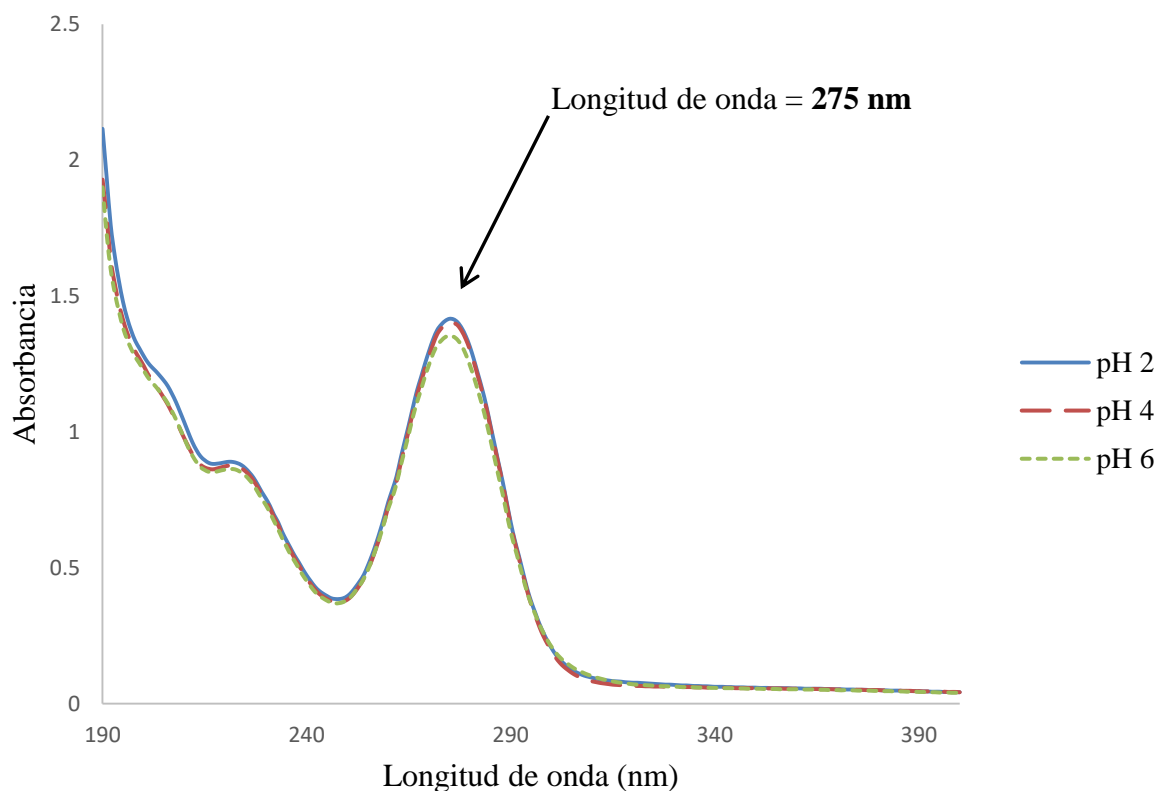


Fig. 16. Espectros de Uv-vis del polialquil xantógeno formiato a concentración de 30 ppm y pH de 2, 4 y 6.

3.2.2. Estudios cinéticos de adsorción

Como se mencionó en la parte de metodología experimental de las pruebas cinéticas, los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de adsorción de pseudo primero orden, pseudo segundo orden y de Elovich (también conocido como de segundo orden). Para valorar cuál de los modelos fue el que obtuvo los mejores ajustes con respecto a los datos experimentales se utilizaron los siguientes parámetros estadísticos; coeficiente de correlación (R^2), Chi cuadrada (χ^2) y suma de cuadrados residuales (RSS). La interpretación de cada uno de estos parámetros consistió en los siguientes criterios:

- El coeficiente de correlación lineal (R^2) se utiliza para medir el grado de relación de dos variables, en este parámetro se desea que su valor sea lo más cercano a uno.
- Chi cuadrada (χ^2) es una medida de la divergencia entre la distribución de datos y una distribución esperada, en este caso se desea un valor pequeño de este parámetro.
- Suma de cuadrados residuales (RSS) representa una medida de variación o desviación con respecto a una media, como en el caso de Chi cuadrada se busca que su valor sea lo más pequeño posible.

Las constantes cinéticas y parámetros estadísticos obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las muestras de galena natural, galena sintética y anglesita sulfurizada a pH de 2, 4 y 6, se muestran en las Tablas 2, 3 y 4, respectivamente. Los valores presentados son promedios de los datos experimentales.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de la muestra de galena natural.

Modelo de Pseudo 1° Orden					
pH	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.6009	1.8160	0.8463	0.0523	0.4710
4	0.4026	1.9495	0.8607	0.0536	0.4827
6	0.4066	2.2951	0.9471	0.0264	0.2372
Modelo de Pseudo 2° Orden					
pH	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.3852	1.9712	0.9026	0.0332	0.2983
4	0.2581	2.1367	0.9250	0.0289	0.2510
6	0.2906	2.4516	0.9711	0.0144	0.1297

Continuación **Tabla 2.**

Modelo de Elovich					
pH	α (mg/g min)	β (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.8882	4.6939	0.9552	0.0153	0.1373
4	0.3253	3.8252	0.9721	0.0108	0.0969
6	2.3263	4.1837	0.9790	0.0105	0.0941

Tabla 3. Parámetros cinéticos de la muestra de galena sintética.

Modelo de Pseudo 1° Orden					
pH	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.5768	1.8023	0.7987	0.0711	0.6395
4	0.4173	1.9032	0.8169	0.0703	0.6329
6	0.5438	1.9430	0.8868	0.0427	0.3839
Modelo de Pseudo 2° Orden					
pH	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.3375	1.9761	0.8609	0.0491	0.4422
4	0.2412	2.1101	0.8921	0.0414	0.3729
6	0.4059	2.0805	0.9227	0.0291	0.2622
Modelo de Elovich					
pH	α (mg/g min)	β (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.4008	4.2285	0.9277	0.0255	0.2297
4	0.2077	3.6358	0.9533	0.0179	0.1613
6	2.0375	4.8656	0.9584	0.0157	0.1409

Tabla 4. Parámetros cinéticos de la muestra de anglesita sulfurizada.

Modelo de Pseudo 1° Orden					
pH	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.3058	2.7356	0.8915	0.0893	0.8038
4	0.2989	2.8724	0.9378	0.0430	0.3872
6	0.2879	3.0597	0.9141	0.0824	0.7417

Continuación **Tabla 4.**

Modelo de Pseudo 2° Orden					
pH	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.1665	2.9688	0.9603	0.0327	0.2940
4	0.1399	3.1552	0.9778	0.0154	0.1381
6	0.1347	3.3394	0.9713	0.0276	0.2483
Modelo de Elovich					
pH	α (mg/g min)	β (mg/g)	R^2	χ^2	RSS
2	0.4574	2.8030	0.9940	0.0050	0.0447
4	0.2670	2.4176	0.9968	0.0022	0.0200
6	0.3388	2.3536	0.9945	0.0053	0.0476

De los valores de R^2 , χ^2 y RSS los modelos que mejor se ajustaron a lo obtenido en las pruebas para las tres diferentes tipos de muestras fueron el de Elovich seguido del de pseudo segundo orden. El modelo de Elovich se utiliza para describir procesos de adsorción que se llevan a cabo por medio de reacción química y sobre superficies heterogéneas, del cual se pueden determinar la constante cinética de adsorción “ α ” y la constante de desorción “ β ”. El modelo de pseudo segundo orden como en el modelo anterior se utiliza para describir procesos de quimisorción pero que en aquellos que se deben al intercambio de electrones.

Del modelo de pseudo segundo orden se puede ver que la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) aumenta al elevar el pH del medio, por ejemplo, en el caso de la galena natural “ q_e ” a pH de 2 fueron de 1.9712 mg/g y a pH 6 fue de 2.4516 mg/g teniendo una ganancia de aproximadamente del 19%. Este comportamiento se repite en las muestras de galena sintética y anglesita sulfurizada, con esto se puede apreciar que el pH es un factor que influye en la adsorción del colector sobre la superficie de los sulfuros de plomo.

En cuanto al modelo de Elovich el valor de “ α ” en las muestras de galena natural y sintética no cambia bruscamente a pH de 2 y 4, pero al aumentar el pH a 6 se observa un cambio brusco. Por ejemplo, en la muestra de galena natural el valor de “ α ” pasa de tener un valor

de 0.8882 mg/g min a pH 2 a uno de 2.3263 mg/g min a pH 6, lo que indica que la cinética de reacción se ve más fuertemente influenciada en regiones de pH de 6.

En cuanto para la determinación del tiempo necesario para que las muestras lleguen al equilibrio de adsorción, con ayuda de las diversas curvas cinéticas se escogió un tiempo en el cual la muestra mineral adsorbió la mayor cantidad de colector y no se observara un cambio notorio en la cantidad de colector adsorbida. En las figuras Fig. 17, Fig. 18 y Fig. 19 se presentan las cinéticas de adsorción de galena natural, galena sintética y anglesita sulfurizada, respectivamente, y se muestran tanto los datos que se obtuvieron experimentalmente (puntos) como los obtenidos de la simulación (líneas continuas).

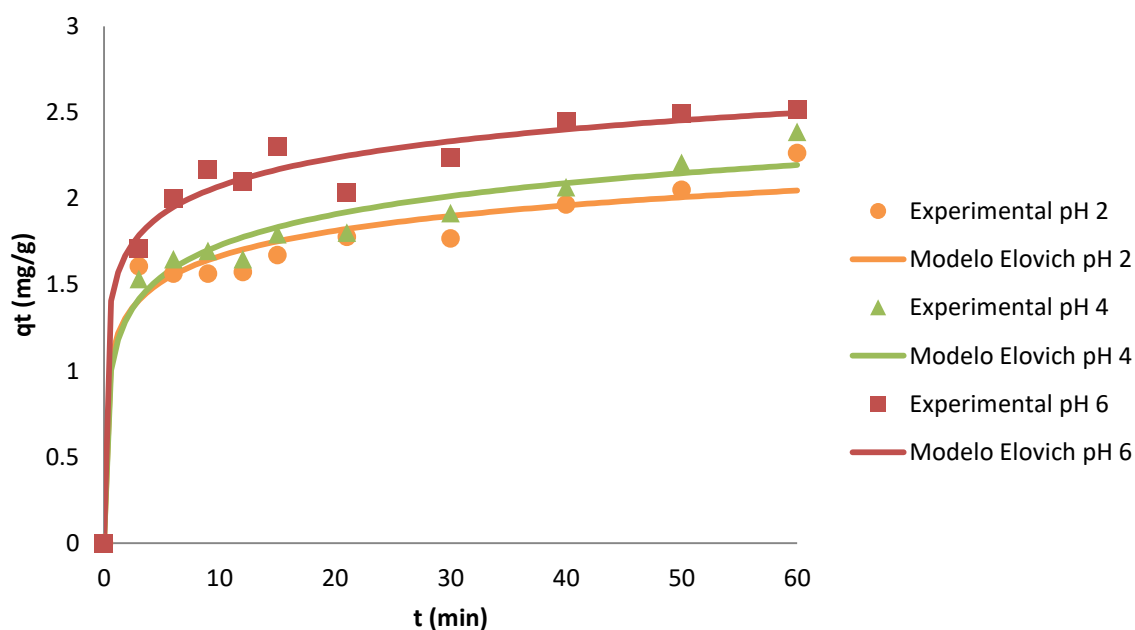


Fig. 17. Cinéticas de adsorción de galena natural a diversos pH y a una concentración inicial de colector de 50 ppm.

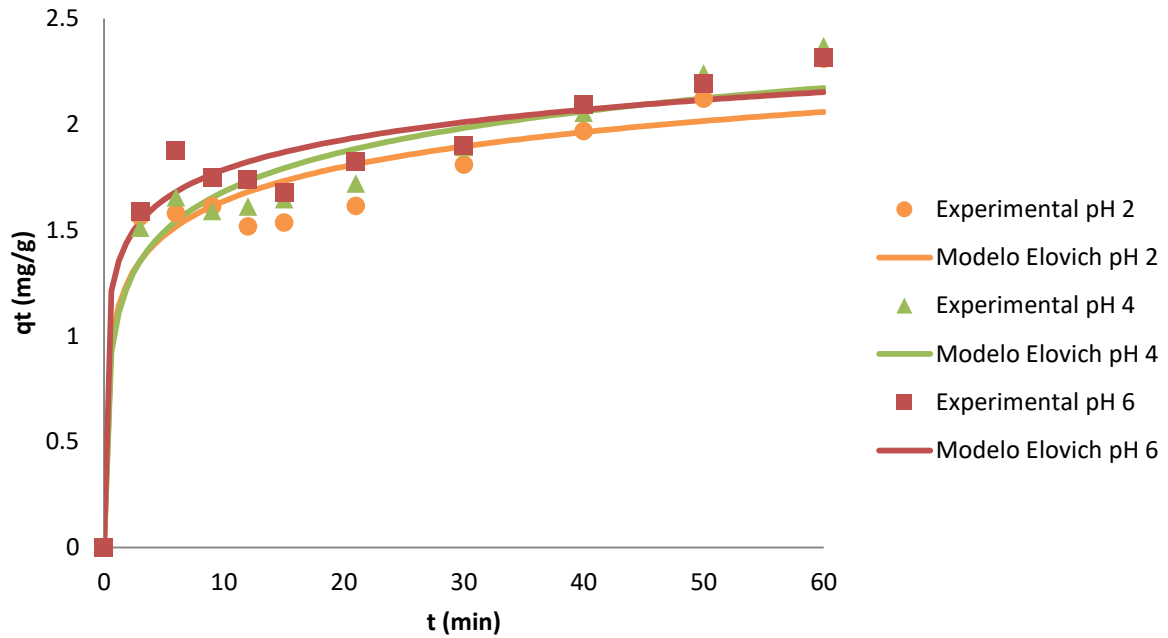


Fig. 18. Cinéticas de adsorción de galena sintética a diversos pH y a una concentración inicial de colector de 50 ppm.

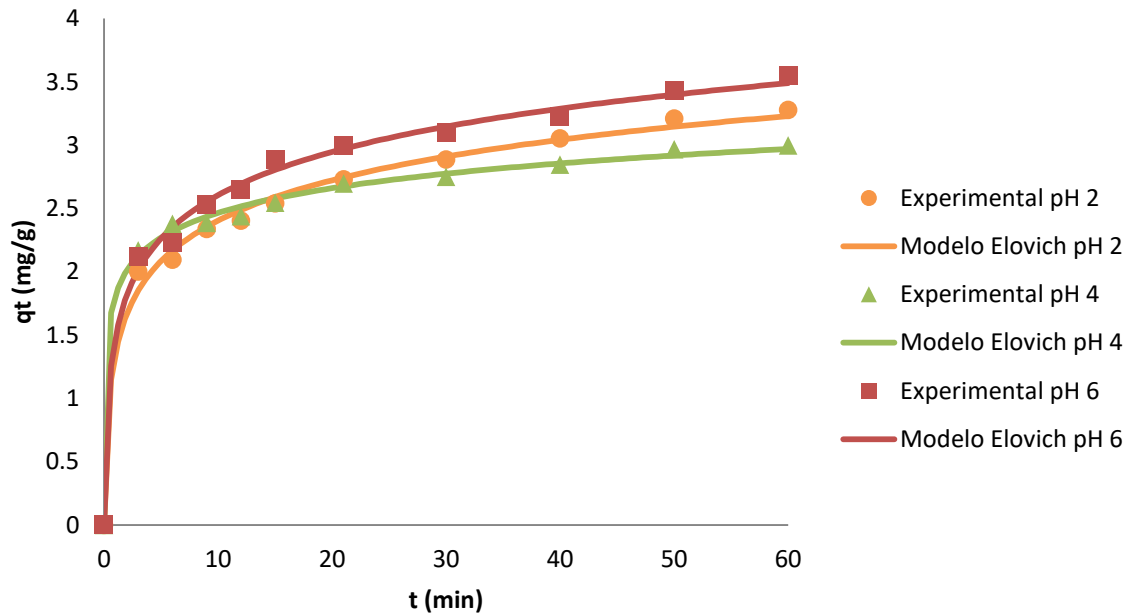


Fig. 19. Cinéticas de adsorción de anglesita sulfurizada a diversos pH y a una concentración inicial de colector de 50 ppm.

En cada una de las muestras a diferentes condiciones se puede observar que con un tiempo aproximado de 8 a 9 min se llega a un punto en donde es adsorbida la mayor cantidad de colector sobre la superficie del mineral (el mineral sigue adsorbiendo colector, pero a una velocidad mucho menor comparada con la que se lleva a cabo en ese intervalo de tiempo). Pese a esto no se decidió aumentar el tiempo de las cinéticas debido a fines prácticos, ya que el tiempo de acondicionamiento de los minerales en procesos de flotación tienen una duración de escasos minutos.

Cabe destacar que, aunque el comportamiento de adsorción de las tres muestras (tendencia) es muy parecido entre ellas la cantidad de colector adsorbida por cada uno de los minerales es diferente, esto es mostrado en la Fig. 20. Esto se puede deber a lo siguiente:

- En el caso en donde la galena natural adsorbe más que su contraparte sintética, la galena natural posee una cierta cantidad de impurezas (con impureza me refiero a cualquier otra fase que no sea la de interés, en este caso las impurezas presentes en la muestra de galena natural son la esfalerita y la merwinita) que pueden provocar que en algunos puntos en concreto de la superficie del mineral se promuevan las reacciones de óxido-reducción en la superficie.
- La anglesita sulfurizada fue la que más adsorbió de las tres muestras, esto se puede deber principalmente al proceso de sulfurización. En estudios realizados por Fuerstenau y col., 1985 y Herrera-Urbina y col., 1999 se observó que debido a la sulfurización de los sulfatos de plomo el consumo de colector para su flotación se aumentaba, esto se debía a que los iones del colector reaccionaban con el azufre en solución formando precipitados. Debido a que las muestras antes de su medición por medio de ultravioleta visible eran filtradas los precipitados que se formaron durante el acondicionamiento de la anglesita se quedan en el residuo sólido, por lo que durante la medición de la solución remanente aparentemente la muestra de anglesita fue la que más adsorbió colector, pero no se considera cuanto de este colector fue adsorbido por el mineral y cuanto fue el que reacciono con el azufre formado precipitados.

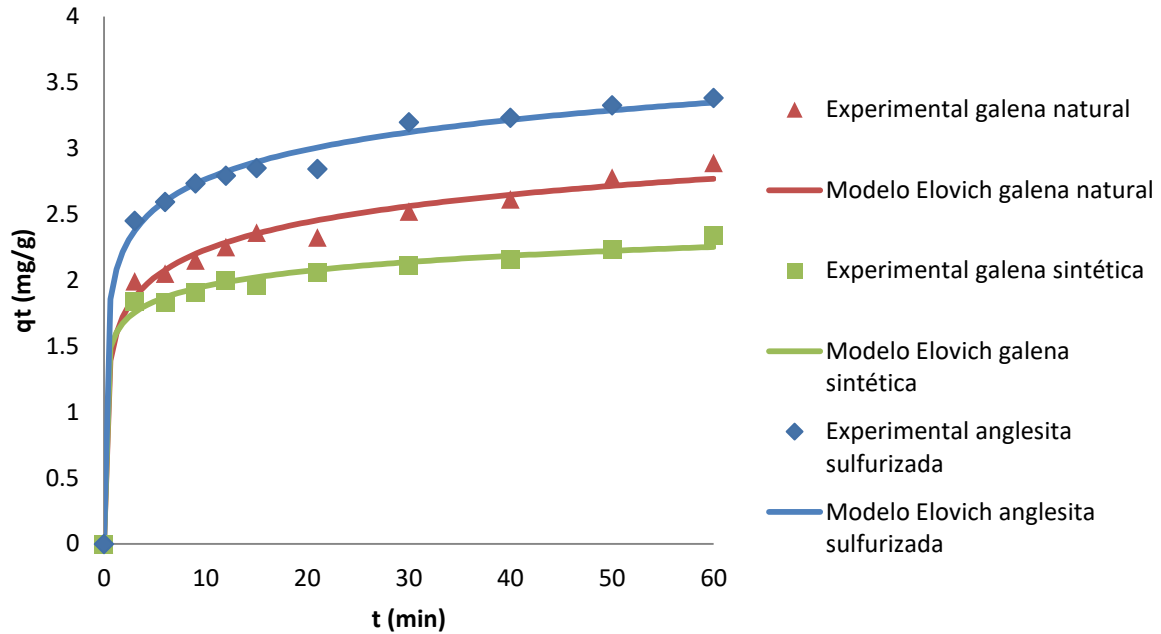


Fig. 20. Cinéticas de adsorción de galena natural, galena sintética y anglesita sulfurizada, a pH 6 y concentración de colector de 50 ppm.

La aplicación del modelo de difusión intrapartícula de las muestras de sulfuro de plomo a pH de 2 y 6 se muestran en las Figs. 21 y 22, respectivamente, los marcadores y líneas rojas son la muestra de anglesita sulfurizada, los azules de la muestra de galena natural y los naranjas son de la muestra de galena sintética. Como se puede observar en cada curva de las muestras poseen tres zonas lineales, lo que indica que el proceso de adsorción es controlado tanto por la transferencia de masa del absorbente a través del bulk a la superficie de la partícula como por la difusión intrapartícula de las moléculas del colector a un sitio de adsorción mediante un proceso de difusión de poros. Sin embargo, debido a los cortos tiempos de acondicionamiento en un proceso de flotación (de escasos minutos) la etapa controlante será el transporte de masa.

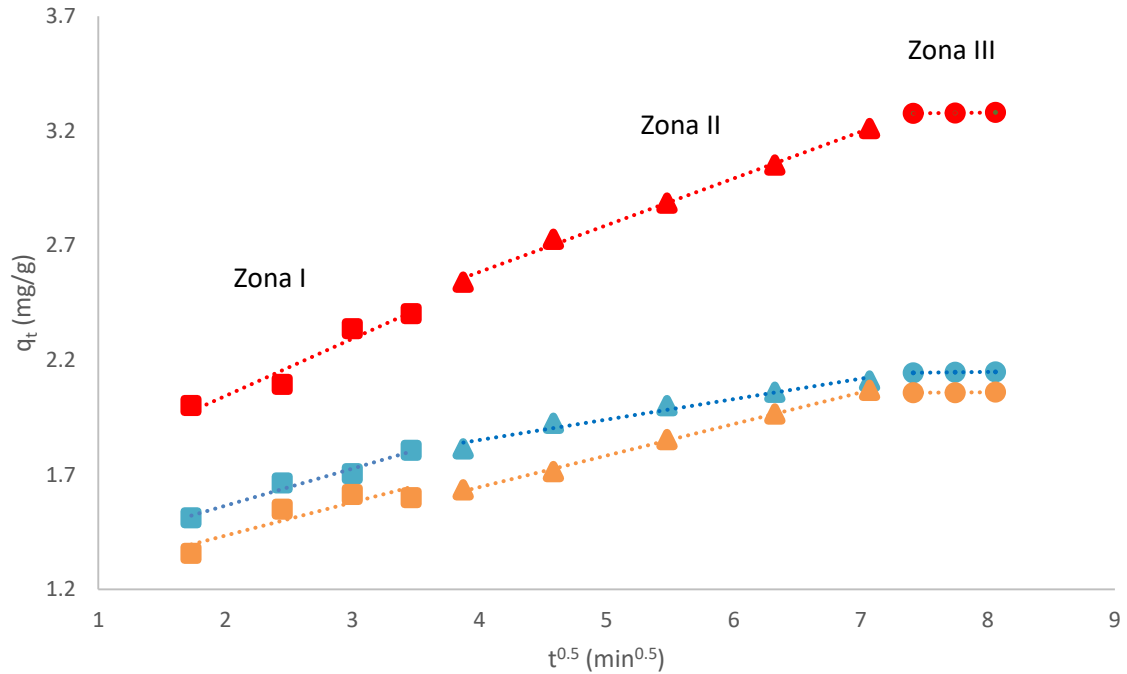


Fig. 21. Modelo de Difusión intrapartícula a pH de 2 y concentración de colector de 50 ppm, los marcadores y líneas rojas son la muestra de anglesita sulfurizada, los azules de la muestra de galena natural y los naranjas son de la muestra de galena sintética.

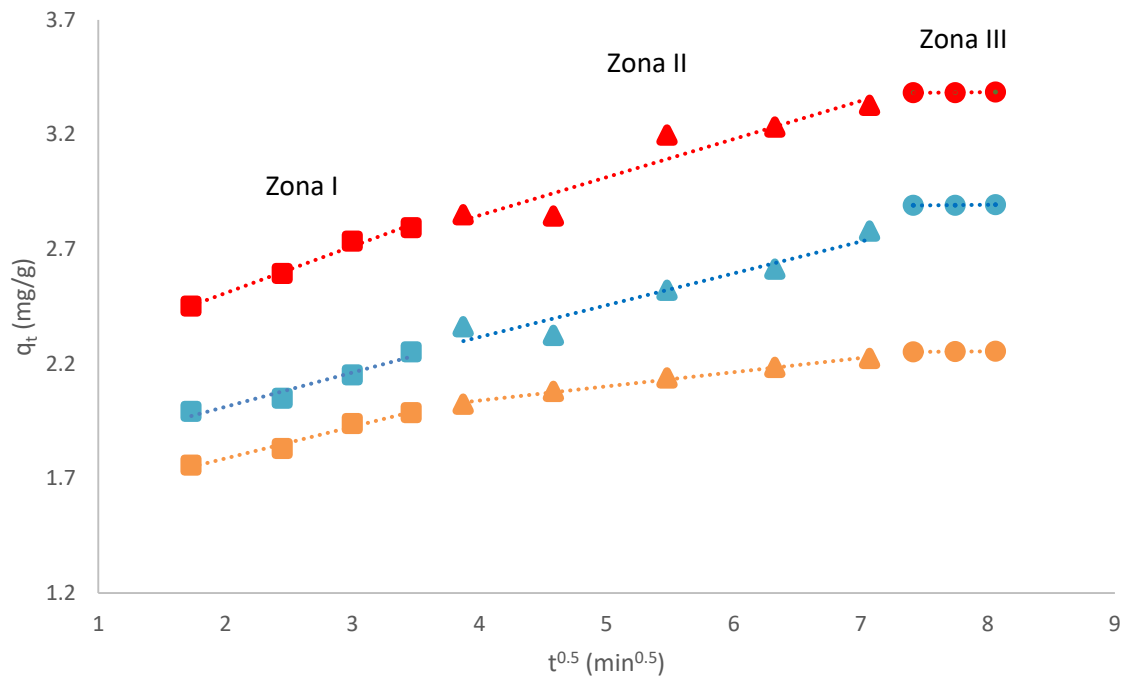


Fig. 22. Modelo de difusión intrapartícula a pH de 6 y concentración de colector de 50 ppm, los marcadores y líneas rojas son la muestra de anglesita sulfurizada, los azules de la muestra de galena natural y los naranjas son de la muestra de galena sintética.

3.2.3. Isotermas de adsorción

Como se mencionó en la parte de metodología experimental de las pruebas de isotermas, los datos experimentales se ajustaron a modelos de isotermas de adsorción, los cuales fueron los de Langmuir, Freundlich y Sips. Al igual que en análisis de resultados de las cinéticas de adsorción se utilizaron los parámetros estadísticos R^2 , χ^2 y RSS, para determinar cuál de los modelos se ajustaba mejor a los datos experimentales.

Los resultados obtenidos de las modelos de isotermas de adsorción a pH de 2, 4 y 6 de las muestras de galena natural, galena sintética y anglesita sulfurizada se muestran en las Tablas 5, 6 y 7, respectivamente, junto a sus respectivos parámetros estadísticos. Los valores presentados son promedios de los datos experimentales.

Tabla 5. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la muestra de galena natural.

Modelo Langmuir						
pH	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	RSS	
2	3.8892	0.0146	0.8812	0.0572	0.4575	
4	11.9288	0.0043	0.9108	0.0732	0.5855	
6	11.7953	0.0075	0.9075	0.1546	1.0825	
Modelo Freundlich						
pH	K_f (mg/g)/(mg/L) ⁿ	n	R^2	χ^2	RSS	
2	0.1053	1.4296	0.8524	0.0711	0.5685	
4	0.0633	1.1171	0.9016	0.0807	0.6455	
6	0.1171	1.1779	0.8943	0.1767	1.2367	
Modelo Sips						
pH	q_m (mg/g)	K_a (L/mg)	n_s	R^2	χ^2	RSS
2	1.8593	1.08×10^{-4}	2.9420	0.9327	0.0324	0.2268
4	2.8255	5.73×10^{-5}	2.8470	0.9629	0.213	0.0304
6	3.5469	5×10^{-5}	3.1637	0.9579	0.0703	0.4219

Tabla 6. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la muestra de galena sintética.

Modelo Langmuir					
pH	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	χ^2	RSS
2	4.6241	0.0136	0.9255	0.0497	0.3480
4	8.4556	0.0082	0.9312	0.0870	0.6092
6	7.4617	0.0095	0.9639	0.0339	0.2713

Continuación **Tabla 6.**

Modelo Freundlich						
pH	K_f (mg/g)/(mg/L) ⁿ	n	R ²	χ^2	RSS	
2	0.1088	1.3790	0.8967	0.0690	0.4826	
4	0.1077	1.2560	0.9148	0.1078	0.7545	
6	0.1110	1.2742	0.9504	0.0465	0.3723	
Modelo Sips						
pH	q _m (mg/g)	K _a (L/mg)	n _s	R ²	χ^2	RSS
2	2.1627	2.22×10 ⁻⁴	2.6930	0.9823	0.0118	0.0709
4	2.9443	2.54×10 ⁻⁵	3.2737	0.9910	0.0114	0.0683
6	3.3248	0.0023	1.8140	0.9793	0.0194	0.1360

Tabla 7. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la muestra de anglesita sintética.

Modelo Langmuir						
pH	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	χ^2	RSS	
2	10.5844	0.0101	0.9249	0.1438	1.0063	
4	12.8302	0.0084	0.9084	0.2306	1.1528	
6	14.5597	0.0092	0.9307	0.1847	1.4776	
Modelo Freundlich						
pH	K_f (mg/g)/(mg/L) ⁿ	n	R ²	χ^2	RSS	
2	0.1486	1.2265	0.9055	0.1809	1.2666	
4	0.1502	1.2086	0.8943	0.2660	1.3301	
6	0.1851	1.2094	0.9186	0.2168	1.7345	
Modelo Sips						
pH	q _m (mg/g)	K _a (L/mg)	n _s	R ²	χ^2	RSS
2	3.8727	2.36×10 ⁻⁴	2.6998	0.9803	0.0378	0.2261
4	3.8838	7.30×10 ⁻⁶	3.9805	0.9907	0.0235	0.0939
6	5.6289	0.00262	1.8648	0.9453	0.1457	1.0200

De los valores obtenidos de R^2 , χ^2 y RSS de cada uno de los modelos para los tres tipos de muestras se determinó que el modelo de isoterma que más se ajustó a los datos experimentales fue el isoterma de Sips. El modelo de Sips o también conocido como de Langmuir- Freundlich describe procesos de adsorción que se llevan a cabo sobre superficies heterogéneas y considera la formación de tanto monocapas como de multicapas.

Si se analizan las capacidades máximas de adsorción tanto del modelo de Sips como del de Langmuir se puede observar que la muestra que más adsorbió colector fue la de anglesita sulfurizada, seguida de la muestra de galena natural y por último la de galena sintética. El pH también fue un factor que influyó en este valor, ya que conforme va aumentando el pH también aumenta la capacidad máxima de adsorción para cada una de las muestras. Siendo los valores de q_e a pH 6 de galena natural 3.5469 mg/g, galena sintética 3.3248 mg/g y de anglesita sulfurizada 5.6289 mg/g. Esto coincide con lo obtenido de las pruebas cinéticas.

El parámetro “n” del modelo de Freundlich está relacionado a la heterogeneidad de la superficie y también de que tan buen adsorbente es un material. Si el valor de “n” es mayor a 1 se considera que es un buen material adsorbente Dobbs y Cohen (1980). Con esto en consideración las tres muestras son buenos materiales adsorbentes ya que su valor de n es mayor a uno en cada una de ellas en cualquier intervalo de pH.

3.2.4. Análisis termodinámico

Como se mencionó en la parte de metodología del análisis termodinámico se obtuvieron los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° para las muestras de galena natura (Tabla 8), galena sintética (Tabla 9) y anglesita sintética (Tabla 10), a temperaturas de 25, 30, 35, 40 y 45 °C y pH de 2, 4 y 6. Los valores presentados son promedios de los datos experimentales.

Por medio de un gráfico de $\ln(K_c)$ contra $1/T$ (Fig. 23) es posible determinar el valor de ΔH° y ΔS° por medio de la ecuación 21, un ejemplo de lo anterior se muestra a continuación.

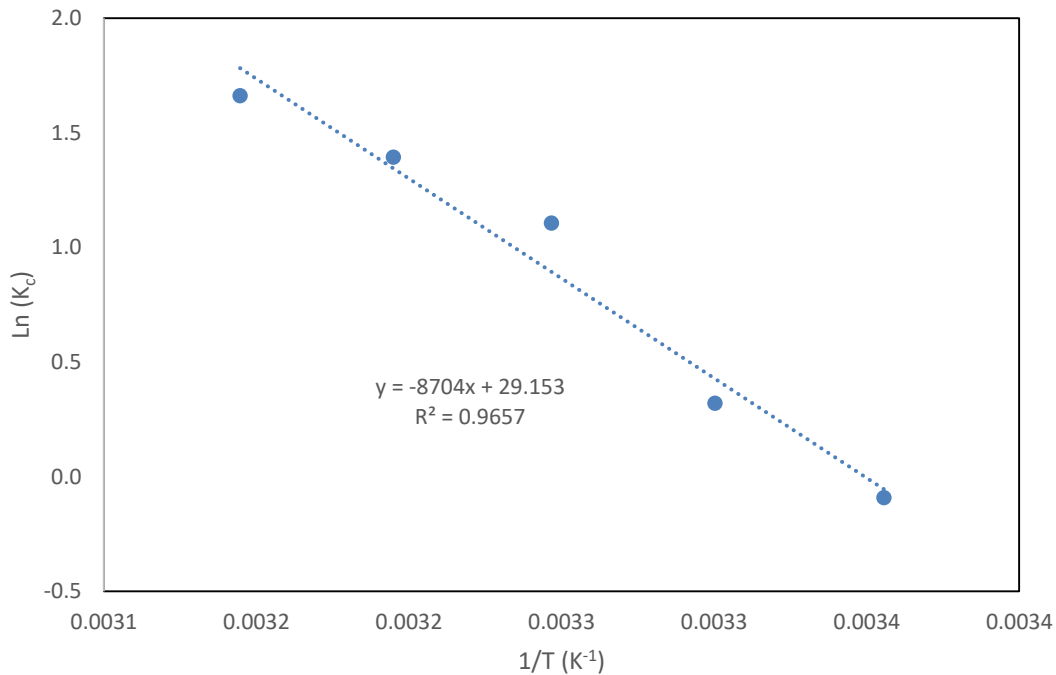


Fig. 23. Gráfico de $\ln(K_c)$ contra $1/T$.

$$m = -\frac{\Delta H^\circ}{R}; b = \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Donde m es la pendiente y b es la ordenada al origen.

Con los valores de ΔH° y ΔS° se determinó el valor de ΔG° a cada una de las temperaturas por medio de la ecuación 20.

Tabla 8. Datos termodinámicos obtenidos de la muestra de galena natural.

pH 2			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.11	64.84	0.21
303	-0.18		
308	-1.25		
313	-2.32		
318	-3.40		
pH 4			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.16	65.19	0.21
303	-0.31		
308	-0.63		
313	-1.70		
318	-2.78		
pH 6			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.29	71.11	0.23
303	-0.56		
308	-1.09		
313	-2.26		
318	-3.43		

Tabla 9. Datos termodinámicos obtenidos de la muestra de galena sintética.

pH 2			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.43	57.53	0.19
303	-0.83		
308	-0.75		
313	-1.70		
318	-2.65		
pH 4			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.33	64.45	0.21
303	-0.69		
308	-0.88		
313	-1.94		
318	-3.00		

Continuación **Tabla 9.**

pH 6			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-7.39	67.55	0.25
303	-8.65		
308	-9.91		
313	-11.17		
318	-12.42		

Tabla 10. Datos termodinámicos obtenidos de la muestra de galena sintética.

pH 2			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.35	59.5415	0.1993
303	-0.86		
308	-1.85		
313	-2.85		
318	-3.85		
pH 4			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.98	61.42	0.21
303	-2.03		
308	-3.08		
313	-4.13		
318	-5.17		
pH 6			
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
298	-0.53	72.10	0.24
303	-1.12		
308	-2.33		
313	-3.53		
318	-4.74		

Se han publicado diversos trabajos acerca de cómo interpretar los datos termodinámicos en procesos de adsorción como por ejemplo el de Worch (2012). El menciona que si la ΔH° es menor a 50 kJ/mol la adsorción se lleva a cabo por las fuerzas de van der Waals (interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión, fuerzas de inducción), lo que indica que es una fisisorción. En caso de que el valor de la ΔH° sea mayor a 50 kJ/mol la adsorción es llevada

a cabo por reacción química entre el adsorbente y los sitios superficiales por lo que este proceso es controlado por quimisorción. Aunque comenta que los valores para la clasificación son arbitrarios y sus límites pueden variar.

Los valores de ΔH° para las tres muestras de sulfuro de plomo acondicionadas con el polialquil xantógeno formiato tienen valores por encima de 50 kJ/mol, siendo el más bajo el de galena sintética a 25°C a pH 2 (57.53 kJ/mol) y el más alto el de la anglesita sulfurizada a 45°C a pH de 6 (72.10 kJ/mol), lo que indica que la adsorción es controlada por medio de reacción química. Así como también que el proceso de adsorción del colector sobre la superficie de sulfuros de plomo es un proceso endotérmico.

En las tres muestras el valor de ΔS° es positivo por lo que refleja una afinidad del colector sobre la superficie de los sulfuros de plomo, y el carácter aleatorio de la interfaz sólido-líquido durante el proceso de adsorción.

El valor de ΔG° en todas las muestras de plomo se vuelve más negativo al aumentar el pH y temperatura del medio, lo que indica que el proceso de adsorción del colector sobre la superficie de los sulfuros de plomo se ve favorecido.

3.3. Microflotación

Antes de empezar con las pruebas de microflotación fue necesario conocer cuánto era el tiempo de acondicionamiento necesario para que pudiera llevarse a cabo la flotación de sulfuros de plomo. Este tiempo se tomó a partir de las cinéticas de adsorción siendo el tiempo en el cual se alcanzará el equilibrio del proceso, este tiempo fue de 9 min. Los valores presentados son promedios de los datos experimentales.

Como se mencionó en la parte de metodología experimental de las pruebas de microflotación debido a las características que requieren las muestras (un tamaño de partícula de -75 +45 μm) sólo se pudo trabajar con la de galena natural.

En la Fig. 24 se muestran los resultados de microflotación obtenidos a diferentes condiciones de pH (2, 4 y 6) y la concentración inicial de colector (5, 20, 40 y 60 ppm). Donde se observa que mientras más alcalino es el medio, mayor es la recuperación de plomo, siendo el pH de

6 el más alto al cual se trabajó y donde se obtuvo la mayor recuperación (de alrededor de 94%).

También lo que se pudo observar que al aumentar la concentración de colector aumenta la recuperación hasta llegar a un equilibrio, esto se puede observar en la Fig. 25, en donde el beneficio de recuperación es mínimo al aumentar la cantidad de colector, alrededor del 20 ppm.

Estos resultados eran esperados debido a que, en las pruebas de adsorción, mientras más aumentaba el pH mayor era la adsorción del colector sobre el mineral, tanto para la galena natural, galena sintética y anglesita sulfurizada. Aun si, es posible notar que las recuperaciones que se obtienen en medio ácido (pH de 2) son mayores del 90% lo que hace del proceso de flotación de sulfuros de plomo en condiciones acidas utilizando como colector un polialquil xantógeno formiato AERO 7291 una alternativa viable.

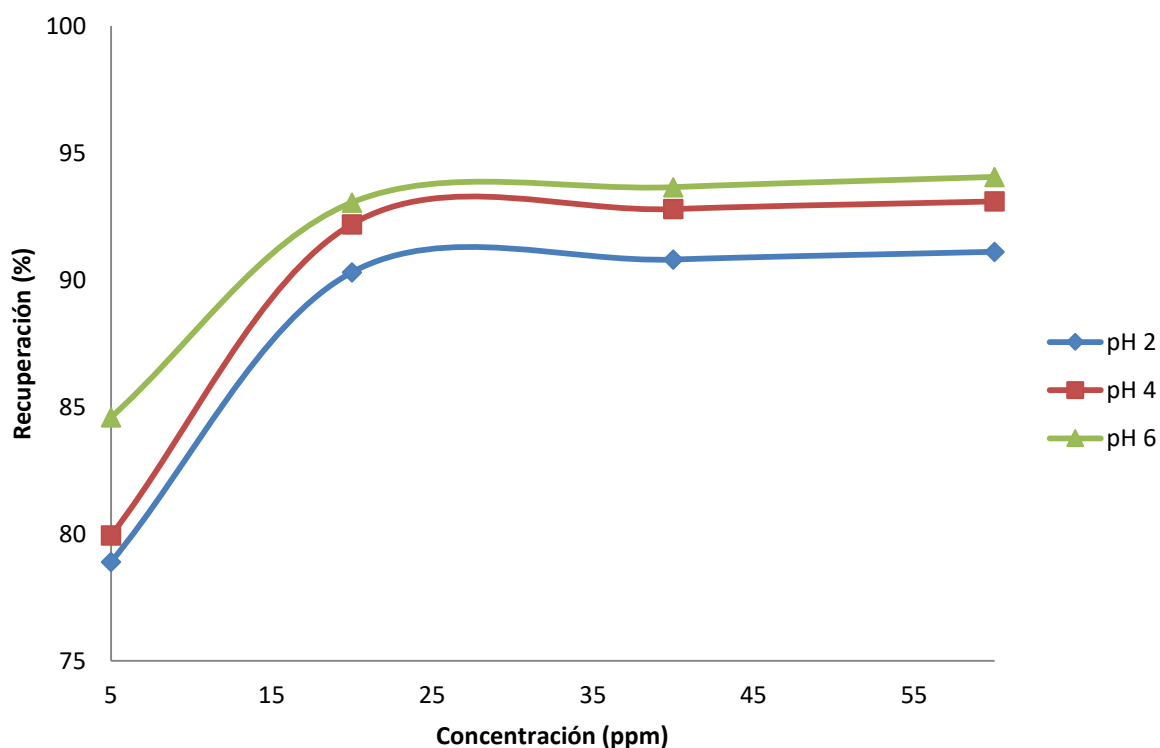


Fig. 24. Recuperaciones obtenidas en la microflotación de galena natural en diferentes condiciones de pH.

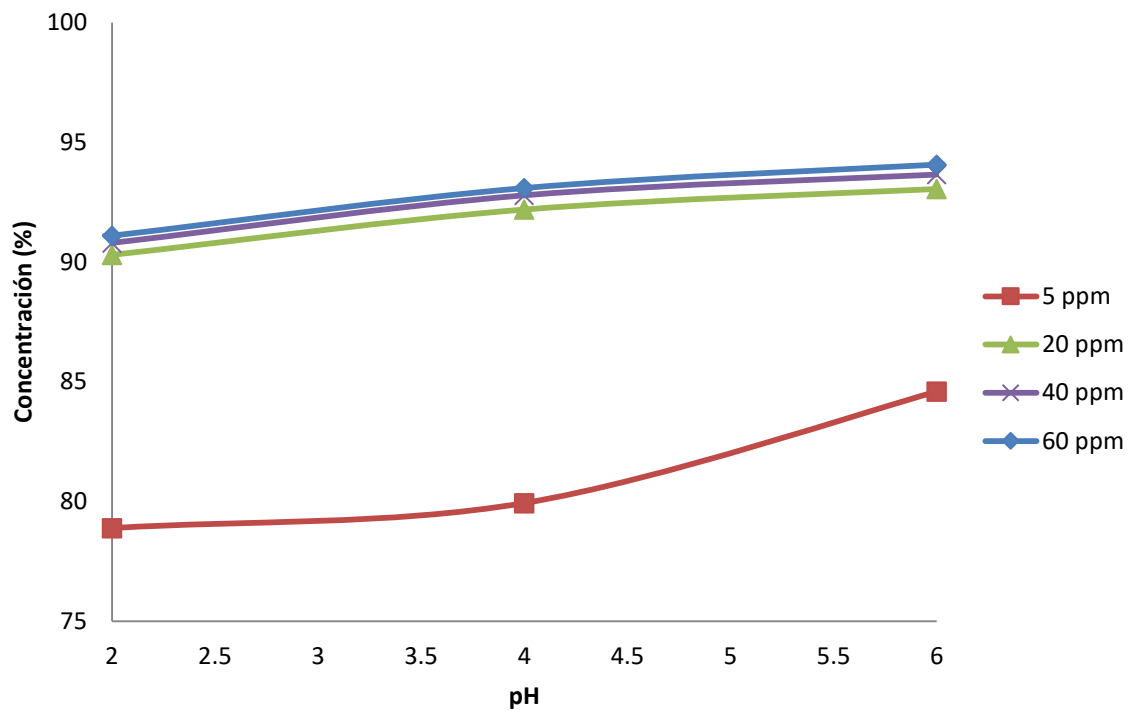


Fig. 25. Recuperaciones obtenías en la microflotación de galena natural modificando la concentración inicial de colector.

3.4. Estudios de FT-IR

Los espectros de galena natural, galena sintética, anglesita sintética y polialquil xantógeno formiato AERO 7291 se muestran en las Figs. 26, 27, 28 y 29, respectivamente.

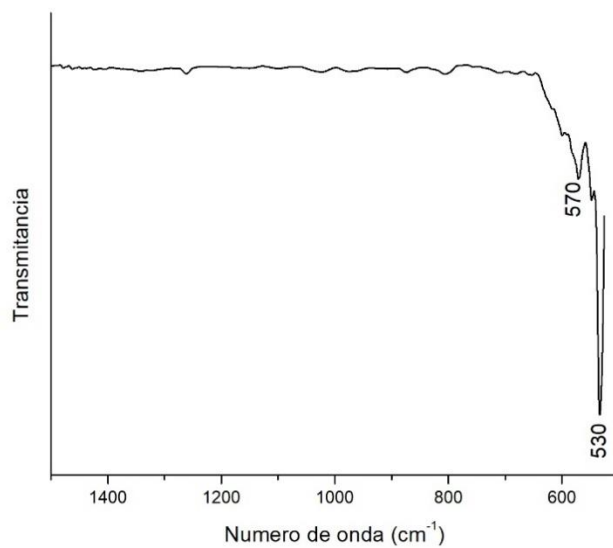


Fig. 26. Espectro FT-IR de galena natural.

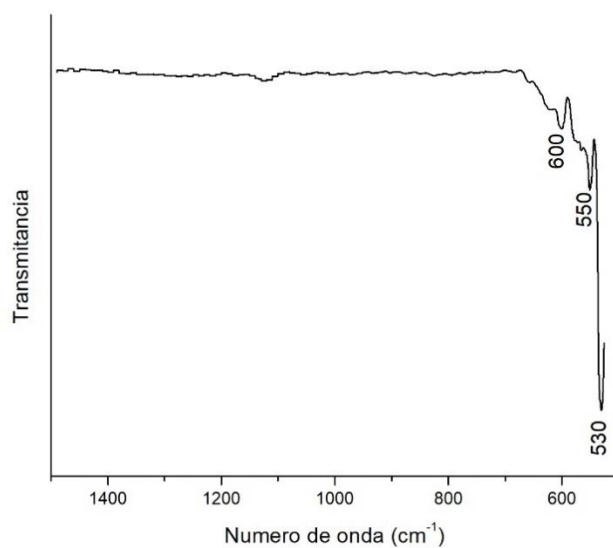


Fig. 27. Espectro de FT-IR de galena sintética.

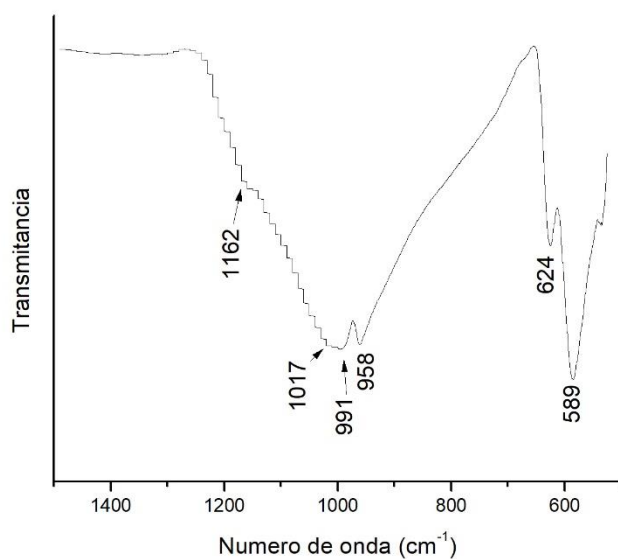


Fig. 28. Espectro FT-IR de anglesita sintética.

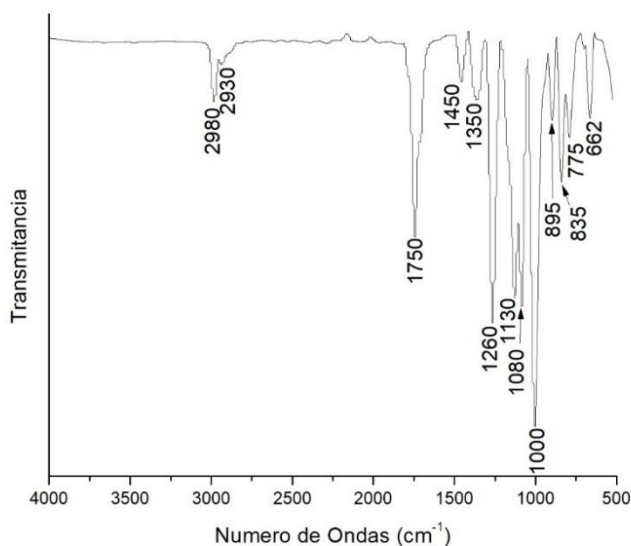


Fig. 29. Espectro FT-IR del polialquil xantógeno formiato AERO 7291.

En todos los espectros analizados se puede ver que la región a la cual se trabajó fue en el número de onda va de 1500 a 500 cm^{-1} y no de 4000 a 500 cm^{-1} , que fue la utilizada durante las mediciones, esto se debe a que la región de 1500 a 500 cm^{-1} es donde se encuentran las señales características de las especies iónicas de plomo que aparecen como producto de la oxidación de la superficie.

Los espectros de galena tanto natural como sintética son prácticamente planos, esto concuerda con los resultados reportados por diversos investigadores como Zhingang y col., (2017), Cases y De Donato (1990) y Greenler (1961). Las señales que se observan en los números de onda de 600, 570, 550 y 530 cm^{-1} se deben a la presencia de óxidos de plomo.

El espectro de la anglesita tiene seis señales intensas en 1162, 1017, 991, 958, 624 y 589 cm^{-1} que corresponden a los de un espectro típico de sulfato de plomo, Database of ATR-FT-IR spectra of various materials (2015).

En el espectro del polialquil xantógeno formiato AERO 7291 posee los siguientes números de onda asociada a sus respectivos grupos funcionales:

- Las señales de 2980 y 2930 cm^{-1} corresponden a las señales de los enlaces CH_3 y CH_2 , respectivamente.
- La señal de 1750 cm^{-1} corresponde al enlace $\text{C}=\text{O}$.
- La señal de 1450 cm^{-1} corresponde al enlace covalente $\text{C}-\text{OH}$.
- Las señales de 1260 y 1130 cm^{-1} corresponden al enlace $\text{C}-\text{O}$.
- Las señales de 1080, 1000 y 895 cm^{-1} corresponde al doble enlace $\text{C}=\text{S}$.
- La señal de 835 cm^{-1} se debe a la cadena alquílica del colector $>\text{C}=\text{CH}-$.
- Las últimas dos señales de 775 y 662 cm^{-1} corresponden al enlace $\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ del grupo formiato.

Los espectros de galena natural, galena sintética y anglesita sintética a pH de 2, 4 y 6 a una concentración inicial de AERO 7291 de 50 ppm y tiempo de acondicionamiento de 9 min se muestran en la Figs. 30, 31 y 32, respectivamente. Como se aprecia en los espectros de cada una de las muestras comparten los mismos picos de mayor intensidad entre sí. Teniendo como diferencia la intensidad de la señal de cada una de las vibraciones. Siendo las señales tanto galena natural como sintética parecidas entre sí y las obtenidas en la muestra de anglesita sintética las de mayor intensidad. No solamente el tipo de muestra afectó la intensidad de la señal, también las condiciones de pH a las cuales fueron sometidas, ya que al aumentar el pH la intensidad de las señales también aumentó y observo la aparición de otras señales.

En todas las muestras de plomo acondicionadas con el polialquil xantógeno formiato AERO 7291 se presentan señales en el número de onda de 1265, 1084, 1014, 628, 595, 572 y 548 cm^{-1} .

Las señales en la región de 595 y 572 cm^{-1} corresponden a tiosulfato de plomo (PbS_2O_3), Cases y col., 1991. Ellos indicaron que es un producto que comúnmente se forma en la superficie de los sulfuros de plomo durante su oxidación.

Las señales de 628 y 548 cm^{-1} confirman a la presencia de PbO , producto que se debe a la interacción de los iones plomo de la superficie mineral con el oxígeno del colector siendo este el enlace químico del colector con la superficie del sulfuro de plomo.

Y por último las señales en 1265, 1084, 1014 y 835 cm^{-1} corresponden al colector, estas señales pueden deberse principalmente a las vibraciones de estiramiento asimétricas de los grupos C-O-C y S-C-S.

Cabe resaltar que entre las señales que más aumentan su intensidad al aumentar la alcalinidad del medio son las de 595 y 572 cm^{-1} para cada una de las muestras esto indica que se favorece la formación de tiosulfato de plomo en la superficie.

En base a las especies formadas debido a la adsorción del colector sobre las superficies de los sulfuros de plomo y en los trabajos reportado por Ackerman y col., (1987 y 1999) se propone el mecanismo de adsorción que se muestra en la Fig. 33, en donde los iones Pb^{2+} de la superficie mineral reacciona con el O y S de la estructura del colector formado Pb-O y Pb-S.

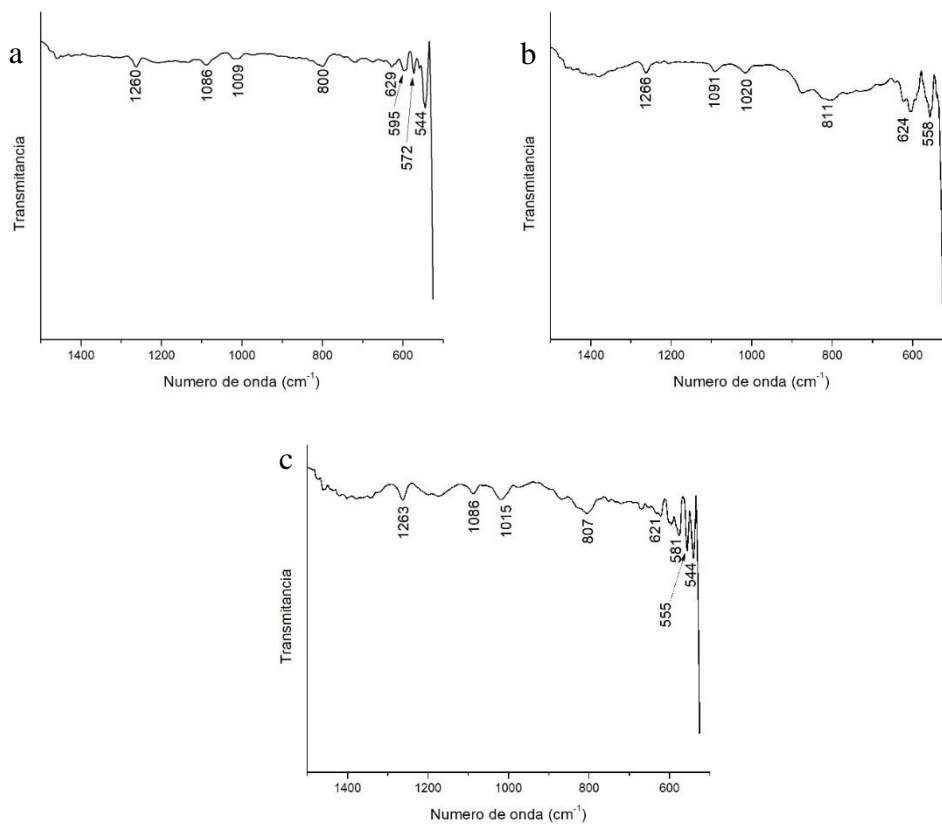


Fig. 30. Espectros FT-IR de galena natural a diferentes pH; (a) pH 2, (b) pH 4 y (c) pH 6, después de su acondicionamiento a una concentración de colector de 50 ppm.

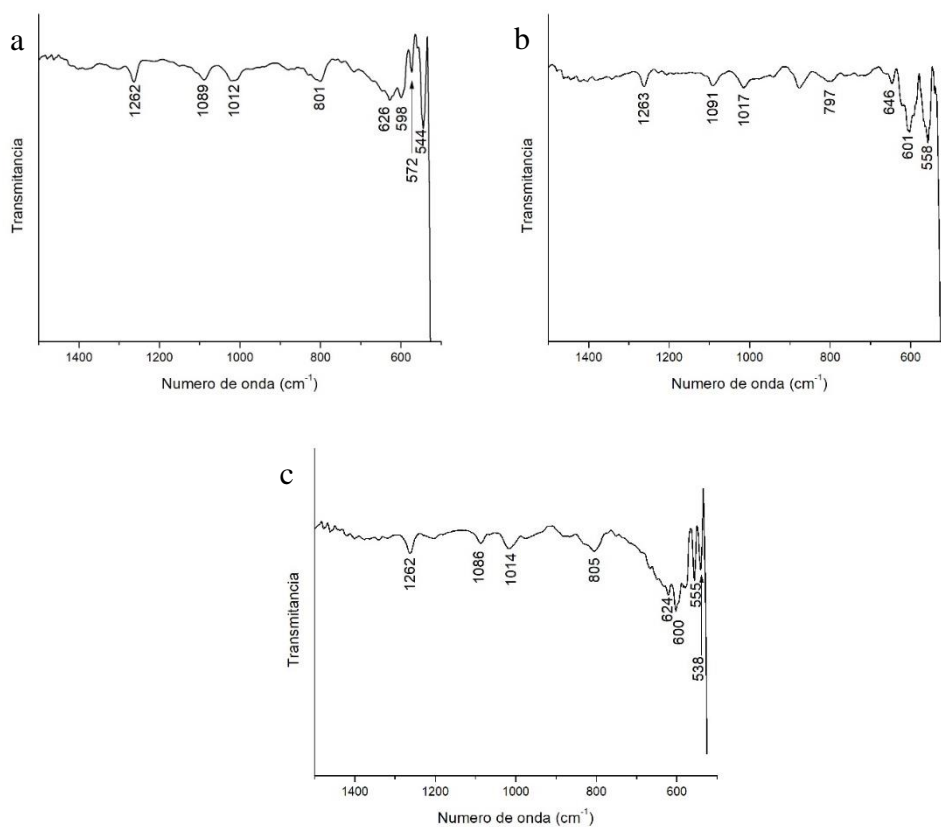


Fig. 31. Espectros FT-IR de galena sintética a diferentes pH; (a) pH 2, (b) pH 4 y (c) pH 6, después de su acondicionamiento a una concentración de colector de 50 ppm.

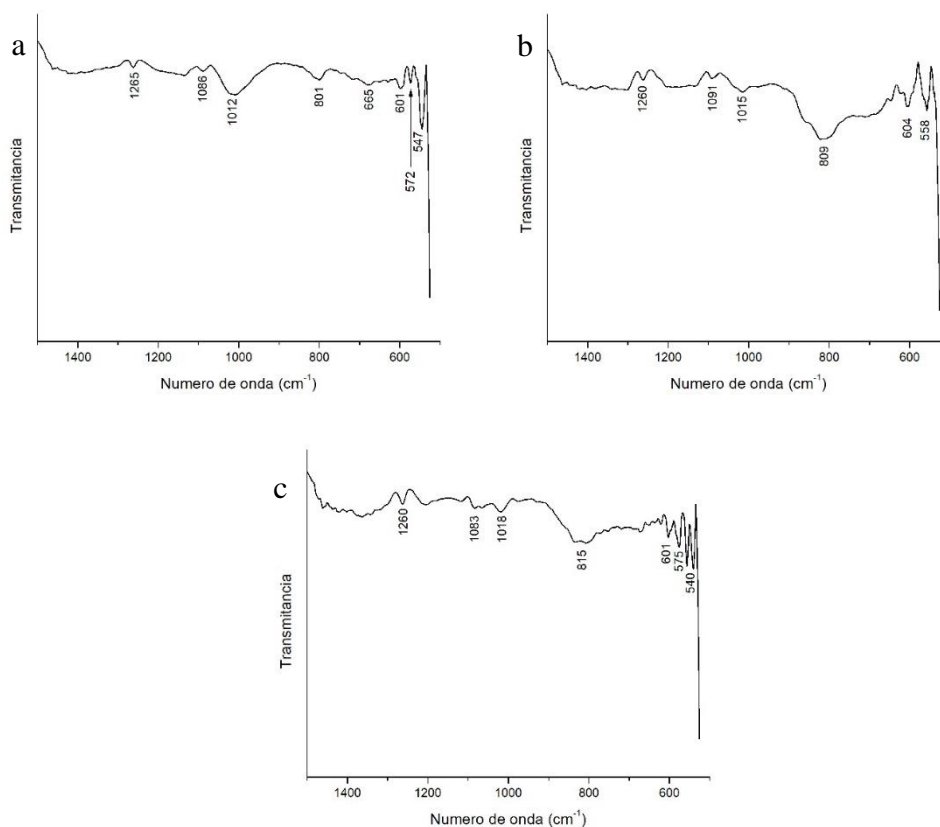


Fig. 32. Espectros FT-IR de anglesita sulfurizada a diferentes pH; (a) pH 2, (b) pH 4 y (c) pH 6, después de su acondicionamiento a una concentración de colector de 50 ppm.

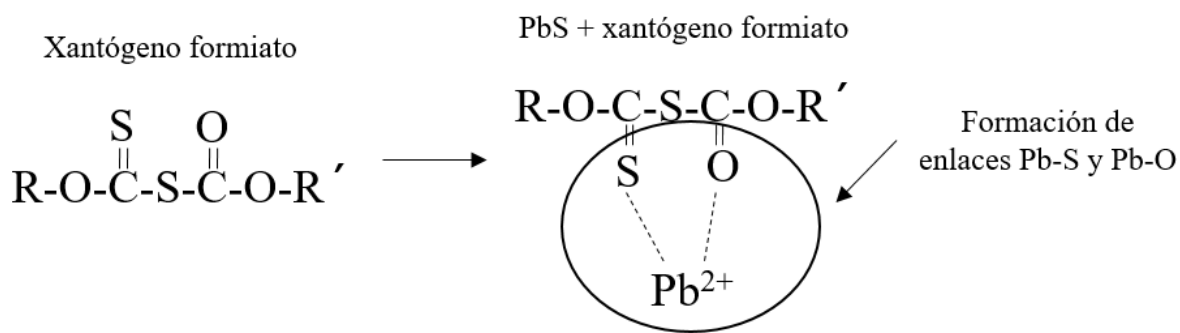


Fig. 33. Mecanismo de adsorción del polialquil xantógeno formiato sobre la superficie de sulfuros de plomo.

3.5. Potencial zeta

Los resultados de potencial zeta de las muestras puras de galena natural y sintética a una concentración de KCl de 0.1 mol/L se muestran en la Fig. 34. Como se puede observar ambas muestras no presentan punto isoeléctrico en el intervalo de pH de 2 a 12 dato que concuerda con diversos resultados reportados de potencial zeta en muestras puras de sulfuro de plomo, por ejemplo, los publicados por Wen-qing y col., (2015) y Vergouw y col., (1998) que encontraron el punto isoeléctrico a valores de pH alrededor de 1 o el realizado por Neville y Hunter (1976) que encontraron una relación en entre el tiempo al cual es expuesta la galena al agua, encontrado que para una galena que es expuesta a tiempo muy cortos (se medía inmediatamente después de ajusta el pH del medio) exhibe un punto isoeléctrico a pH de 2 pero que después de tiempos prolongados (más de una hora) en contacto con el agua este punto se desplaza hasta pH de 4. Con lo previamente mencionado se puede estimar que el punto isoeléctrico de las muestras de plomo se encontraría a pH menor de 2.

El comportamiento de las muestras durante las pruebas de potencial zeta se debe a las diferentes especies de plomo que se forman en la superficie del mineral, estas especies se muestran en el diagrama de especiación del Pb(II) Fig. 35. Siendo el Pb^{2+} la especie predominante en la superficie en la región de pH de 2 a 6, debido a la disminución de la concentración de Pb^{2+} al aumentar el pH el potencial zeta de las muestras se vuelve más negativo.

Mientras que en la región de pH de 7 a 12 las especies predominantes son $Pb(OH)_2^0$, $PbOH^+$ $Pb(OH)_3^-$, esto se aprecia con el cambio de pendiente de las gráficas, hasta llegar a pH 12 donde ocurre un cambio brusco del potencial de la doble capa eléctrica, esto se puede deber principalmente a la adsorción de $Pb(OH)_2^0$ sobre la superficie del mineral.

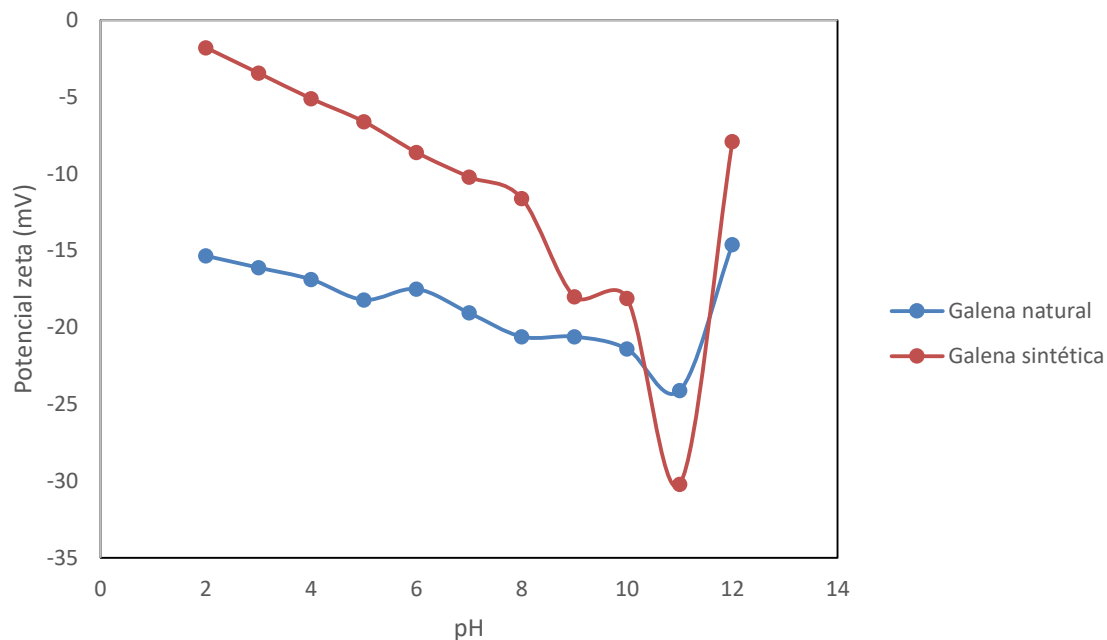


Fig. 34. Potencial zeta de las muestras de galena natural y galena sintética a una concentración de KCl de 0.1 mol/L.

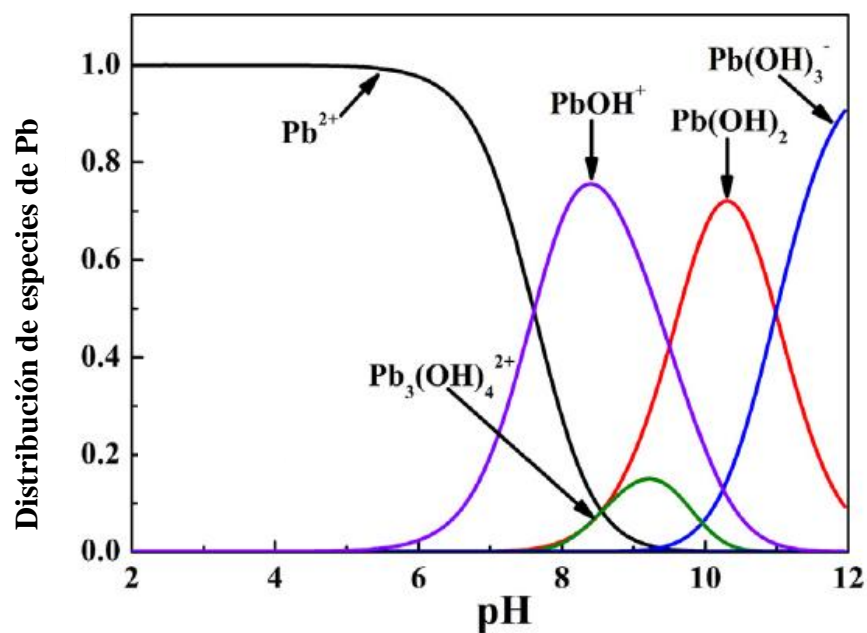


Fig. 35. Diagrama de especiación de Pb(II) en función del pH a T=298K y concentración de Pb=0.01 mol/L (tomado de Shengxia D. y col., 2015)

Los resultados de las muestras acondicionadas de galena natural y galena sintética con una concentración de polialquil xantógeno formiato AERO 7291 y KCl de 50 ppm y 0.1 mol/L,

respectivamente, y un tiempo de acondicionamiento de 9 min son mostrados en las Figs. 36 y 37, respectivamente.

El potencial de ambas muestras disminuyó, pero mantenían un comportamiento prácticamente idéntico (forma de la curva) al variar el pH. Este es un fenómeno comúnmente observado en muestras minerales que adsorben químicamente algún reactivo, como puede verse en trabajos reportados por To-Hyon Park y col., 2012 y Vergouw y col., 1997 donde estudiaron la adsorción de amilxantato e iones Ca^{2+} . Ellos también mencionan que existe una relación entre la densidad de adsorción y el potencial, esto quiere decir que entre mayor sea la diferencia entre el potencial de la muestra pura y acondicionada mayor es la afinidad entre el colector y la superficie mineral. Bajo este criterio se puede observar que la muestra de galena natural es la que posee una mayor afinidad por el colector seguida de la muestra sintética, resultado que coincide con los resultados obtenidos de las pruebas adsorción.

También se evaluó que la concentración de electrolito soporte KCl a concentraciones de 0.1, 0.01 y 0.001 mol/L. Esto para asegurar que el punto isoeléctrico no se viera modificado debido a la presencia de iones externos.

Estos resultados se muestran en las Fig. 38 y Fig. 39, para la muestra de galena natural y galena sintética, respectivamente. Como se puede apreciar lo único que se ve modificado es el potencial, no muestran ningún punto isoeléctrico en ningún valor de pH y mantienen un comportamiento bastante parecido a diferentes concentraciones de electrolito. Esto lleva a la conclusión que a las diversas condiciones pH a las cuales se trabajaron no hubo una influencia de los iones externos durante las mediciones y que de haber algún cambio en el comportamiento de las muestras durante su medición no se debería la presencia de estos iones.

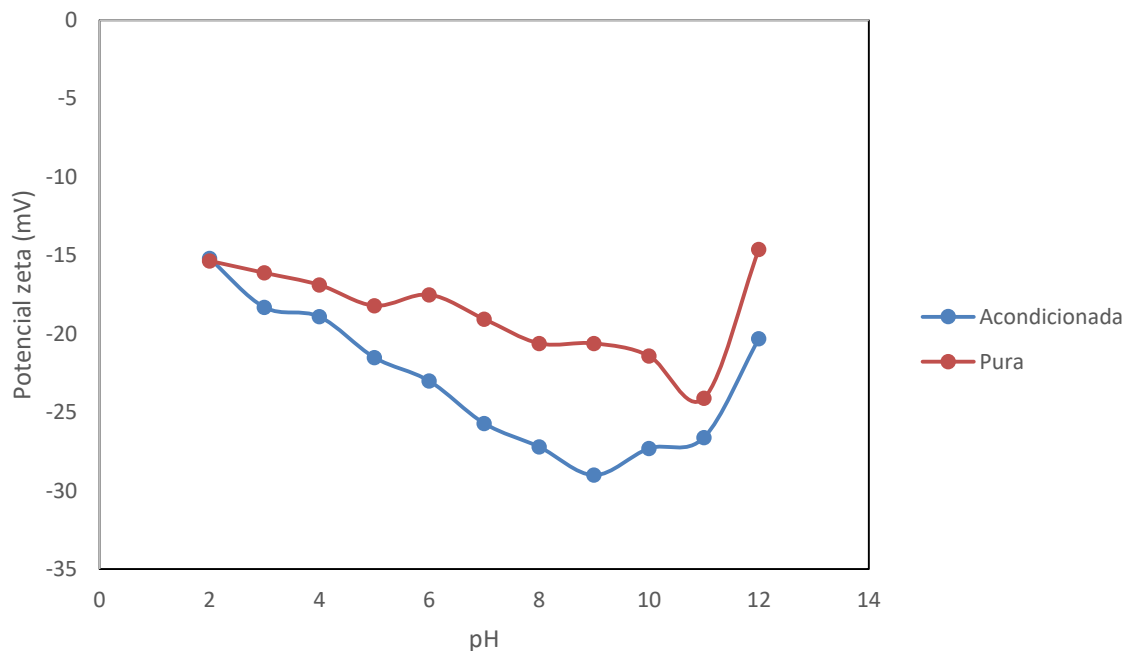


Fig. 36. Potencial zeta de galena natural pura y galena natural acondicionada con una concentración inicial de colector de 50 ppm, concentración KCl de 0.1 mol/L y tiempo de acondicionamiento de 9 min.

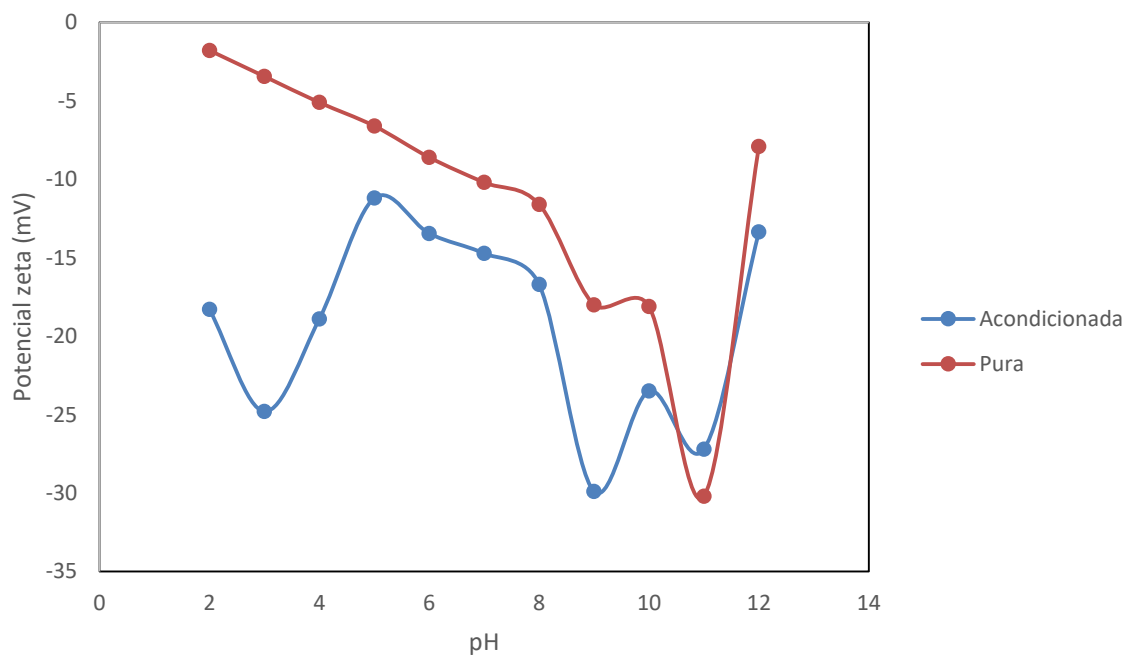


Fig. 37. Potencial zeta de galena sintética pura y galena sintética acondicionada con una concentración inicial de colector de 50 ppm, concentración KCl de 0.1 mol/L y tiempo de acondicionamiento de 9 min.

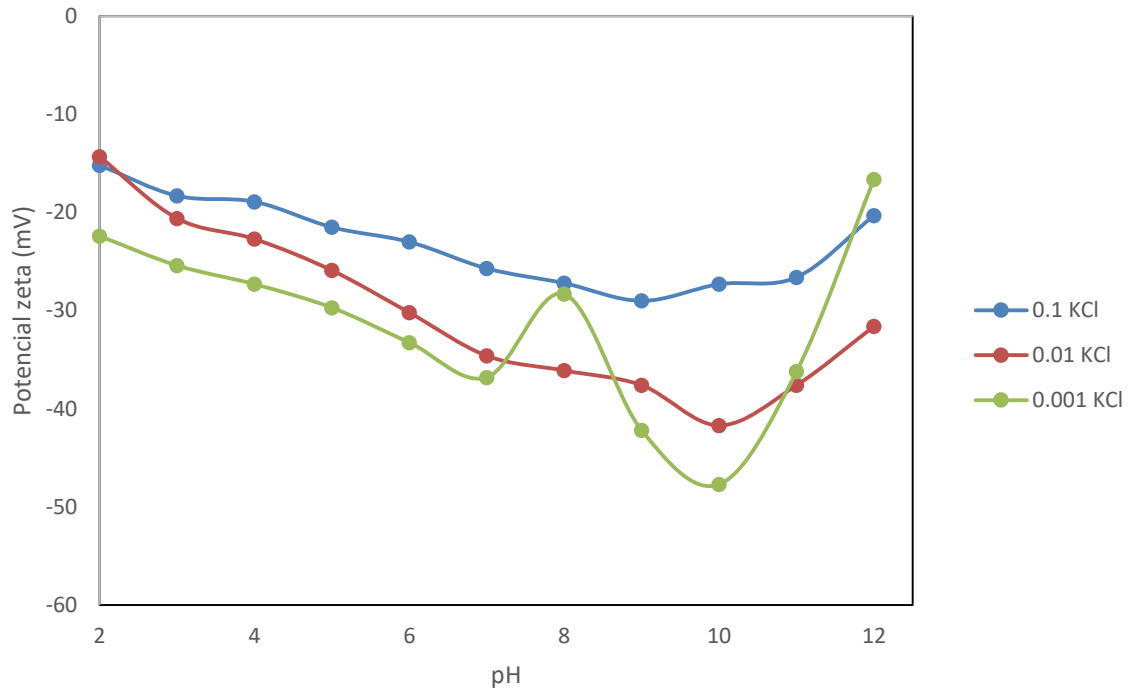


Fig. 38. Potencial zeta de galena natural a diferentes concentraciones de KCl, concentración inicial de colector de 50 ppm y tiempo de acondicionamiento de 9 min.

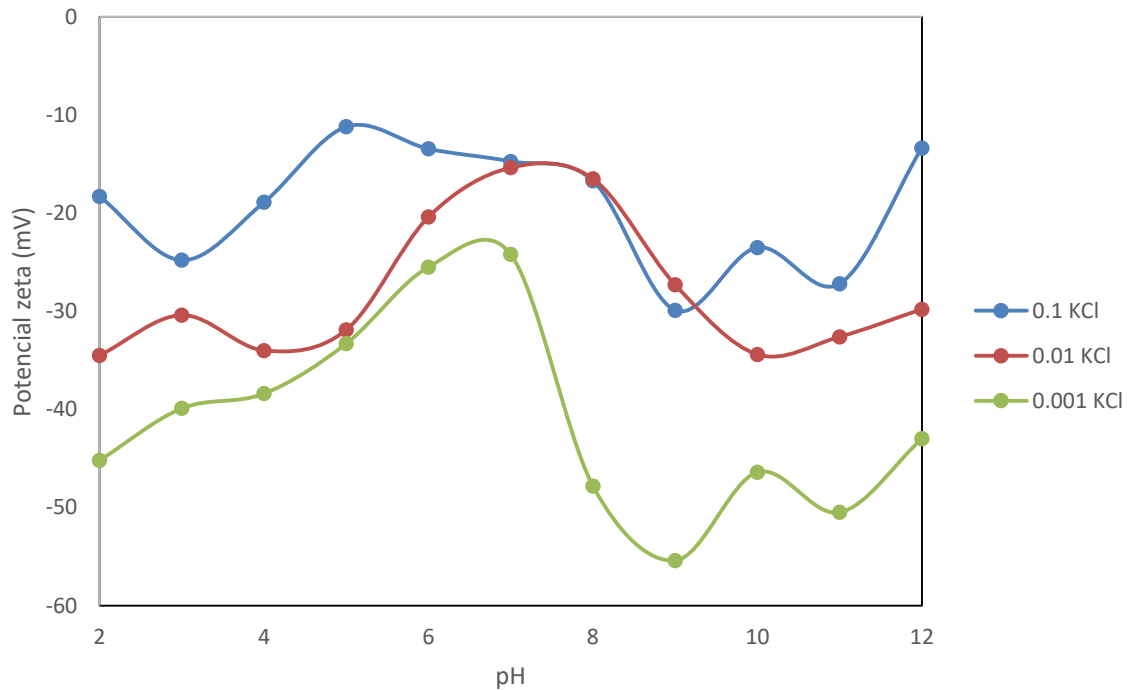


Fig. 39. Potencial zeta de galena sintética a diferentes concentraciones de KCl, concentración inicial de colector de 50 ppm y tiempo de acondicionamiento de 9 min.

4. Discusión de resultados sobre de la interacción de los xantógenos formiantos como colectores en la flotación de fases de plomo en medio ácido

Se encontró el pico característico de adsorción del polialqui xantógeno formiato AERO 7291 en la longitud de onda de 275 nm trabajando en zonas de concentración de 5 hasta 50 ppm. Así como también su estabilidad a diversas condiciones de pH, encontrando que el colector no presenta una degradación en medio tanto ácido (pH 2) como alcalino (pH 9), lo que confirma lo previamente establecido para el uso de este reactivo en procesos de flotación donde los minerales son expuestos a cambios bruscos de pH en especial en medios altamente ácidos.

En las pruebas cinéticas de galena natural, galena sintética y anglesita sulfurizada; se observó que el modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales a diversas condiciones de pH's fue el modelo de segundo orden o también conocido como modelo de Elovich, el cual describe procesos de quimisorción. El tiempo necesario para que las tres muestras llegaran al equilibrio fue de aproximadamente 9 minutos tiempo que dentro de los procesos de flotación es aceptable. Pese a que las muestras tenían un comportamiento muy parecido entre ellas, el origen (natural o sintética) de las mismas y/o tratamientos previos (sulfurización) a la adsorción del colector modifican la densidad de adsorción. La muestra de anglesita sulfurizada fue la que obtuvo la mayor densidad de adsorción, esto se atribuyó principalmente a que durante la etapa de sulfurización los iones azufre que aún se encontraban sin reaccionar con la superficie del sulfato reaccionaban con los iones del colector provocando una disminución de la concentración residual de la solución cuando se procedía a su medición en el equipo de UV-vis. La que obtuvo una densidad de adsorción intermedia fue la muestra de galena natural esto se puede deber principalmente a que en la superficie de la galena natural se encuentran presentes impurezas (como pueden ser otros sulfuros metálicos o carbonatos) que a pesar que se encuentran en muy pequeñas cantidades pueden generar un aumento de los sitios activos de la superficie provocando un aumento de la densidad de adsorción.

Los estudios de intrapartícula revelaron que la velocidad de adsorción no se debía únicamente a la difusión intrapartícula sino también otros mecanismos involucrados en la adsorción del

colector sobre la superficie mineral, como son el transporte en el bulk, la difusión en la película y la absorción del colector sobre los poros del mineral. Así como también que el espesor de la capa límite aumenta en función del tiempo (las constantes de difusión intrapartícula disminuían al paso del tiempo), esto se debe a que el tamaño de poros en la muestra no es homogéneo, las muestras poseen tanto micro, macro y meso poros.

El modelo de isoterma que obtuvo el mejor ajuste de los datos experimentales fue el de Freundlich, el cual describe procesos de quimisorción en superficies heterogéneas. Los parámetros obtenidos de este modelo, K_f y n , nos indican que la muestra que tiene la mayor capacidad de adsorción de las tres es la de anglesita sulfurizada a pH de 9 y la que tiene la superficie más heterogénea es la galena natural (lo cual era de esperarse debido a la presencia de impurezas). El parámetro n también se utiliza para determinar si un material es bueno o malo como adsorbente y en el caso de las tres muestras se obtuvieron valores de n mayores a uno haciéndolo materiales intermedios para adsorber el colector.

Los parámetros termodinámicos obtenidos de las muestras de sulfuro de plomo indicaron que al tener entalpías estándar por encima de 50 kJ/mol la adsorción del colector al mineral era por medio de quimisorción. La entropía estándar positiva de cada una de las muestras indicaba que la reacción era endotérmica. Y que la energía libre estándar se volvía más negativa (se favorecía la reacción) cuando se aumentaba la alcalinidad del medio, lo que aumenta la capacidad de adsorción de los sulfuros de plomo.

En los estudios de microflotación se observó que al aumentar el pH se beneficiaba la recuperación por flotación de la galena, teniendo recuperaciones de alrededor del 90% a pH 2 y de hasta 99% a pH 9, pero inclusive a condiciones ácidas es posible realizar una flotación de galena bajo sin que se vea afectada significativamente la recuperación. La concentración de colector necesaria para que la galena sea acondicionada adecuadamente fue de 400 g/ton, ya que llegando a ese punto de concentración el beneficio en la recuperación fue mínimo, o inclusive nula.

Los espectros de FT-IR comprobaron que las especies formadas en la superficie de los sulfuros de plomo después del acondicionamiento eran las mismas independientemente del origen de la muestra (natural, sintética o pre-tratada) y las condiciones a las cuales fueron

sometidas (medio ácido o alcalino), siendo la única variación la intensidad de las señales características de estas especies. Las señales de 628 y 548 cm^{-1} indican la presencia de Pb-O especie que coincide con los mecanismos de adsorción de los xantógeno formiatos a sobre la superficie de sulfuros minerales, siendo esta una unión por quelación. La otra de las especies identificadas fueron los tiosulfatos de plomo, un producto común de la oxidación de los sulfuros metálicos, esta especie era la que más se veía afectada por el pH ya que sus señales fueron las que tuvieron un mayor aumento de la intensidad al aumentar el pH, dicho de otra forma se favorecería la formación de tiosulfato de plomo en la superficie, con esto se puede prever que, si se sigue aumentando la alcalinidad del medio es posible fomentar la inhibición de los sulfuros de plomo en un proceso de flotación, debido a que el tiosulfato de plomo es altamente hidrofílico.

El punto isoeléctrico de las muestras de galena natural y sintética no fue apreciado a las condiciones de pH a las que se trabajó, y que el comportamiento de las muestras tratadas y sin tratar no se modificaba. Lo único que cambiaba era el valor en el potencial ya que las muestras tratadas con el colector disminuían su potencial, un comportamiento común de los colectores que son adsorbidos químicamente por la superficie de sulfuros metálicos. Este cambio de potencial está directamente relacionado a la densidad de adsorción, siendo la muestra de galena natural la que obtuvo el mayor diferencial de potencial, dato que coincide con los resultados de adsorción. También se estudió si el electrolito soporte (KCl) utilizado no modifica el potencial (principalmente el punto isoeléctrico) debido a algún ion del electrolito en solución. De estos estudios se pudo comprobar que la concentración de electrolito no modifica el comportamiento de las muestras (no alteraba el proceso de adsorción), con esto se pudo afirmar que de haberse observado algún cambio en el potencial este no se debería a los iones externos en solución.

Conclusiones

- Se encontró el pico característico de adsorción del polialqui xantógeno formiato AERO 7291 en la longitud de onda de 275 nm trabajando en zonas de concentración de 5 hasta 50 ppm. Así como también su estabilidad a diversas condiciones de pH, encontrando que el colector no presenta una degradación bajo las condiciones de pH a las cuales se trabajó.
- En las pruebas cinéticas los modelos que mejor se ajustaron para las tres muestras en todo el intervalo de pH fueron los de pseudo segundo orden y Elovich. El tiempo necesario para que las tres muestras llegaran al equilibrio fue de aproximadamente 9 min. Así como también por medio del modelo de difusión intrapartícula que la etapa controlante en el proceso es el transporte de masa.
- El modelo de isoterma que obtuvo el mejor ajuste de los datos experimentales fue el de Sips, el cual describe procesos de en donde se considera la formación de tanto monocapas como de multicapas, así como también que ocurre sobre superficies heterogéneas. La muestra que obtuvo la mayor capacidad de adsorción fue la de anglesita sulfurizada, seguida de la galena natural y por último la de galena sintética. El pH también afectó este parámetro, ya a pH de 6 las tres muestras obtuvieron las mayores adsorciones de colector. El parámetro n de las tres muestras indicó que son buenos materiales adsorbentes del colector.
- Los parámetros termodinámicos obtenidos de las muestras de sulfuro de plomo indicaron que al tener ΔH° por encima de 50 kJ/mol la adsorción del colector sobre la superficie mineral es por medio de reacción química y que la reacción es endotérmica. Al aumentar la temperatura y el pH se favorecía el proceso de adsorción debido a que su ΔG^0 se volvió más negativo.
- En las pruebas de microflotación se obtuvieron las mejores recuperaciones a una concentración de colector de 20 ppm. A pH de 2 se obtuvieron recuperaciones de alrededor del 90% y de hasta 94% a pH de 6, demostrando que la recuperación no se ve muy fuertemente afectada al disminuir el pH del medio.
- Los espectros de FT-IR comprobaron que las especies formadas en la superficie de los sulfuros de plomo después del acondicionamiento eran las mismas

independientemente del tipo de la muestra y las condiciones a las cuales fueron sometidas (medio ácido o alcalino), siendo la única variación la intensidad de las señales características de estas especies.

- El punto isoeléctrico de las muestras de galena natural y sintética no apareció a las condiciones de pH a las que se trabajó, y el comportamiento de las muestras tratadas y sin tratar no se modificó. Lo único que cambio fue el valor en el potencial ya que las muestras tratadas con el colector provoco una disminución del potencial. Siendo la muestra de galena natural la que obtuvo el mayor diferencial de potencial. Al modificar la concentración de electrolito soporte se pudo confirmar que los cambios de potencial no se debían a la presencia de iones externos en solución.

Con lo anteriormente mencionado se puede concluir que el colector polialquil xantógeno formiato AERO 7291 es un reactivo adecuado para la flotación de sulfuros de plomo a diferentes condiciones de operación (tanto en medio ácido como alcalino), debido a su buena afinidad y estabilidad. Siendo este un reactivo que se recomienda utilizar en la flotación de residuos de lixiviación enfocada a la recuperación de fases de plomo.

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. *Int. J. Miner. Proc.* 21, 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. *Miner. Met. Process* 16 (1), 27–35, February.
- 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. *Int. J. Miner. Process.* 58, 1–13.
- Alfaro P., Moctezuma C. y Castro S., “Improvements in the leaching circuit of IMMSA’s zinc plant in San Luis Potosí, México”, (2000), *Lead and Zinc*, Dutrizac, Gonzales, Henke, James, and Siegmund Editors, TMS – The Mineral, Metals and Materials Society, 251-259.
- Ashar Navin G. and Kiran R. Golwalkar, (2013), “Processes of Manufacture of Sulfuric Acid”, *A Practical Guide to the Manufacture of Sulfuric Acid, Oleums, and Sulfonating Agents*, 9-29.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18 (12), 1501-1507.
- Boyan Boyanov, (2014), Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different ironcontent at oxidative roasting, *Thermochimica Acta* 586, 9–16.
- Cases, J.M., Kongolo, M., De Donato, P., Michot, L. and Erre, R., (1990). Interaction between finely ground galena and potassium amyloxanthate in flotation: 1. Influence of alkaline grinding. *Int. J. Miner. Process.*, 28: 313-337.

- Cases y De Donato (1991), FT-IR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena, *International Journal of Mineral Processing*, 33 (1991) 49-65.
- Castro S.A. (2004), “Optimización del proceso de recuperación de plata y oro en la flotación de los lodos ácidos de plomo-plata en refinerías electrolíticas de zinc”, Tesis de maestría en Ingeniería de minerales, UASLP.
- Cheng L., Wencai Z., Shaoxian S., Hongqiang L. and Xiangke J. (2018). A novel insight of the effect of sodium chloride on the sulfidization of cerussite. *Powder Technology* 344 103–107.
- Dobbs R.A. Cohen J.A., 1980, Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics. Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental protection Agency, EPA-600/8-80-023.
- Database of ATR-FT-IR spectra of various materials, (2015), {HYPERLINK “http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/paint/fillers/lead-sulphate/”}
- Drzymala Jan, “Electrical phenomena at interfaces”, (2007), *Mineral Processing Foundations of theory and practice of minerallurgy*, 284-296.
- Douglass, W.A., (1927). Process for concentrating ores and minerals by flotation. US Patent 1,652, 099. Dec. 6.
- Fischer, A.H., (1928). Flotation process. US Patent 1, 684, 536. Sept. 18.
- Freundlich, H., (1906). Über die Adsorption in Losungen. *Z Phys. Chem.* 57, 385-471.
- Foo, K. y Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156, 2-10.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Kuhn, M.C., (1985). *Chemistry of Flotation*. Society of Mining Engineers,AIME. Littleton, CO, 177 pp.

- Fuerstenau, M. C., & Olivas, S. A. (1987). The Surface Characteristics and Flotation Behavior of Anglesite and Cerussite. *International Journal of Mineral Processing*, 20, 73-85.
- Greenler (1961), An infrared investigation of xanthate adsorption by lead sulfide Research Division, Allis-Chalmers Mfg. Co., Milwaukee 1, Wisconsin Received November 1.
- Han H., Sun W., Hu Y., Jia B., Tang H., (2014), Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidization flotation in zinc hydrometallurgy, *Journal of Hazardous Materials*.
- Herrera-urbina, R., Sotillo, F. J., & Fuerstenau, D. W. (1998). Amyl xanthate uptake by natural and sulfide-treated cerussite and galena. *Int. J. Miner. Process.* 55, 113–128.
- Herrera-urbina, R., Sotillo, F. J., & Fuerstenau, D. W. (1999). Effect of sodium sulfide additions on the pulp potential and amyl xanthate flotation of cerussite and galena. *Int. J. Miner. Process.* 55, 157–170.
- Lagergren, S., (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. Handl.* 24 (4), 1e39.
- Langmuir, (1916), The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 2221–2295.
- Lui Q. y Laskowski J. S., (1989), The Role of Metal Hydroxides at Mineral Surfaces in Dextrin Adsorption, I I . Chalcopyrite-Galena Separations in the Presence of Dextrin, *International Journal of Mineral Processing*, 27 147-155.
- Neville, P.C. & Hunter, R.J., (1976) The control of slime coatings in mineral processing. Paper presented to 4th. RACI Electrochemistry Conference, Adelaide.
- Prengaman R. D., “Lead product development in the next millennium”, (2000), Lead and Zinc, Dutrizac, Gonzales, Henke, James, and Siegmund Editors, TMS – The Mineral, Metals and Materials Society, 17-23.

- Rashchi, F., Dashti, A., & Abdizadeh, H. (2005). Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue. *Minerals Engineering* 18, 205–212.
- Rastas, J., Nyberg, R., (1982). Hydrometallurgical process for the recovery of lead, silver and gold, as well as zinc, from impure jarosite residues of an electrolytic zinc process, U.S. Patent 4,336,127.
- Rastas, J., Saari, M., Hintikka, V., Leppinen, J., Jarvinen, A., (1983). flotation recovery of lead, silver, and gold as sulfides from electrolytic zinc process, U.S. Patent 4,385,038.
- Rastas, J., Leppinen, J., Hintikka, V., Fugleberg, S., (1990). Recovery of lead, silver and gold from zinc process residue by a sulfidization- flotation method. In: Mackey, T.S. Prengaman, R.D. (Eds.), *Lead– Zinc '90*, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, pp. 193–209.
- Roginsky, S., Zeldovich, Y.B., (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys. Chem. USSR* 1, 554.
- Sánchez R.C., (2016), “Estudio de la evaluación de fases minerales durante la secuencia de tostación-lixiviación de zinc y su efecto en la flotación de plata y plomo”, Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales, UASLP.
- Şahin, M., & Erdem, M. (2015). Cleaning of high lead-bearing zinc leaching residue by recovery of lead with alkaline leaching. *Hydrometallurgy* 153, 170–178.
- Sherman Hsu, “Infrared Spectroscopy”, (1997), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Frank Settle Ed., 247-283.
- Shengxia D., Rongfeng T., Zechun X., Xianxi Z., Yueying Z., Wen Z., Junhong Z., Bingquan W., Suyuan Z., Dezhi S., (2015). Effective removal of Pb(II) using magnetic $\text{Co}_0.6\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption, *Physicochem. Eng. Aspects* 469, 211–223.

- To-hyon Pak, Ti-chang Sun, Jue Kon, and Chol-Ryong Huang, (2012), Physical chemistry mechanisms of CDR system in sulphide mineral flotation, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Volume 19, Number 3, Mar 2012, Page 192.
- Vázquez E.E, (2013), “Caracterización de especies de Ag y Pb de lodos de plata electrolítica de inc y su recuperación con Iones Cl-“, Tesis de maestría en Ingeniería de minerales, UASLP.
- Vergouw, Difeo, Xu y Finch, (1997), An agglomeration study of sulphide minerals using zeta-potential and settling rate. part i: pyrite and galena, *Minerals Engineering*, Vol. 11, No. 2, pp. 159-169.
- Walter, W.J., (1984). Evolution of a technology. *J. Environ. Eng.* 110 (5), 899e917.
- Weber, W.J., Smith, E.H., 1987. Simulation and design models for adsorption processes *Environ. Sci. Technol.* 21 (11), 1040e1050.
- Wen-qing Qin, Xing-jie Xang, Li-yuan Ma, Fen Jiao, Rui-zeng Liu, Ke Gao, (2015), Effects of galvanic interaction between galena and pyrite on their flotation in the presence of butyl xanthate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015) 3111–3118.
- Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter.
- Yang, F., Sun, W., & Hu, Y. (2012). QSAR analysis of selectivity in flotation of chalcopyrite from pyrite for xanthate derivatives: Xanthogen formates and thionocarbamates. *Minerals Engineering* 39, 140–148.
- Yong-xing Zheng, Wei Liu, Wen-qing Qin, Jun-wei Han, Kang Yang, Hong-lin Luo (2014), Selective reduction of PbSO₄ TO PbS with carbon and flotation treatment of synthetic galena, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51(2), 535–546.
- Zhigang Yin, Wei Sun, Yuehua Hu, Runqing Liu, Wei Jiang, Chenhu Zhang, Qingjun Guan, Chenyang Zhang (2017), Synthesis of acetic acid [(hydrazinylthioxomethyl)thio]-

sodium and its application on the flotation separation of molybdenite from galen,
Journal of Industrial and Engineering Chemistry 52, 82–88.

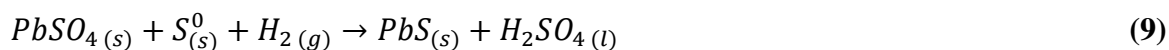
Apéndices

A. Sulfurización

Los minerales oxidados son más difíciles de flotar que los minerales sulfurosos, esta dificultad está asociada a la gran hidratación de carbonatos, sulfatos y silicatos. Como resultado de la adsorción de moléculas de agua en la superficie, se forman grupos hidroxilo, volviendo la superficie mucho más hidrofílica (aumenta la solubilidad), comparada con la superficie de los sulfuros. Las superficies hidrofílicas tienen una gran tendencia a reaccionar con las moléculas de agua y las burbujas de aire hidrofóbicas no se adhieren a estas superficies.

Por otro lado, la concentración de grupos hidroxilo en la superficie de minerales oxidados favorece el inicio y crecimiento de capas de moléculas adsorbidas. Estas capas de agua crean condiciones desfavorables para la flotación, ya que la adsorción en la interfase mineral/agua de los agentes colectores para pasar de una situación hidrofílica a hidrofóbica es fundamental para que flote un mineral, en consecuencia, cambiar las condiciones de esta interfase es muy importante y algunas veces es difícil de lograr.

En la flotación de minerales oxidados, el procedimiento más usado para modificar la superficie es la sulfurización. El objetivo de este proceso es convertir la superficie de los minerales oxidados en sulfuros, dando como resultado una superficie menos hidrofílica, mediante la adsorción química del ion sulfuro. Como el ion sulfuroso no puede formar puentes de hidrogeno, la superficie se hidrata en menor proporción que los carbonatos, silicatos y sulfatos. Para el presente estudio, el sulfato de plomo se pondrá en contacto directo con sulfuro de sodio en solución a diversas condiciones de concentración y pH, con el fin de obtener un recubrimiento óptimo de la superficie de la anglesita para su correcta interacción con el colector. La anglesita se convierte a sulfuro de plomo mediante la siguiente reacción:



B. Curva de calibración

En la Fig. 44 se muestra los espectros de ultravioleta visible de cada uno de los estándares a pH de 2. El pico característico de adsorción se entró en la longitud de onda de 275 nm. Conociendo la absorbancia a esa longitud de onda se fabricó su respectiva curva de calibración (Fig. 45) obteniendo un coeficiente de correlación lineal de $R^2=0.9966$. La ecuación que se utilizó para determinar la concentración absorbida por el mineral fue la siguiente:

$$C_t = C_i - \frac{a_t - 0.1107}{0.0414} \quad (10)$$

Siendo C_t (ppm) la concentración adsorbida por el mineral a un tiempo t (min), C_i (ppm) es la concentración inicial de la solución y a_t es la absorbancia medida por el equipo a un tiempo t (min).

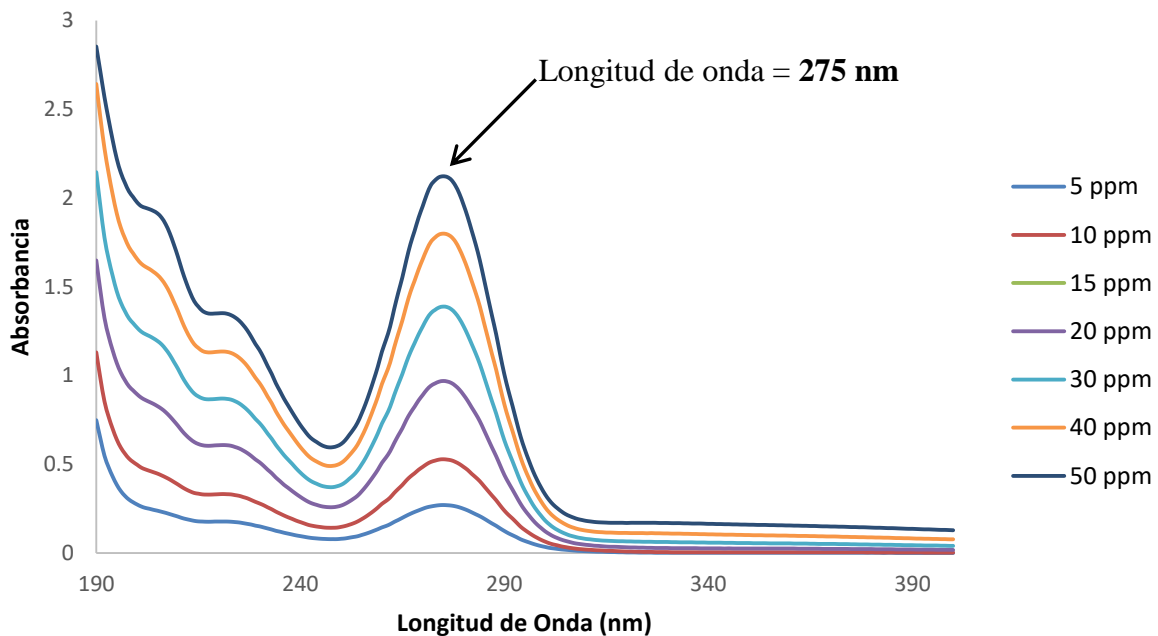


Fig. 40. Absorbancia del XF a pH de 2 a diferentes concentraciones en las pruebas cinéticas de galena natural.

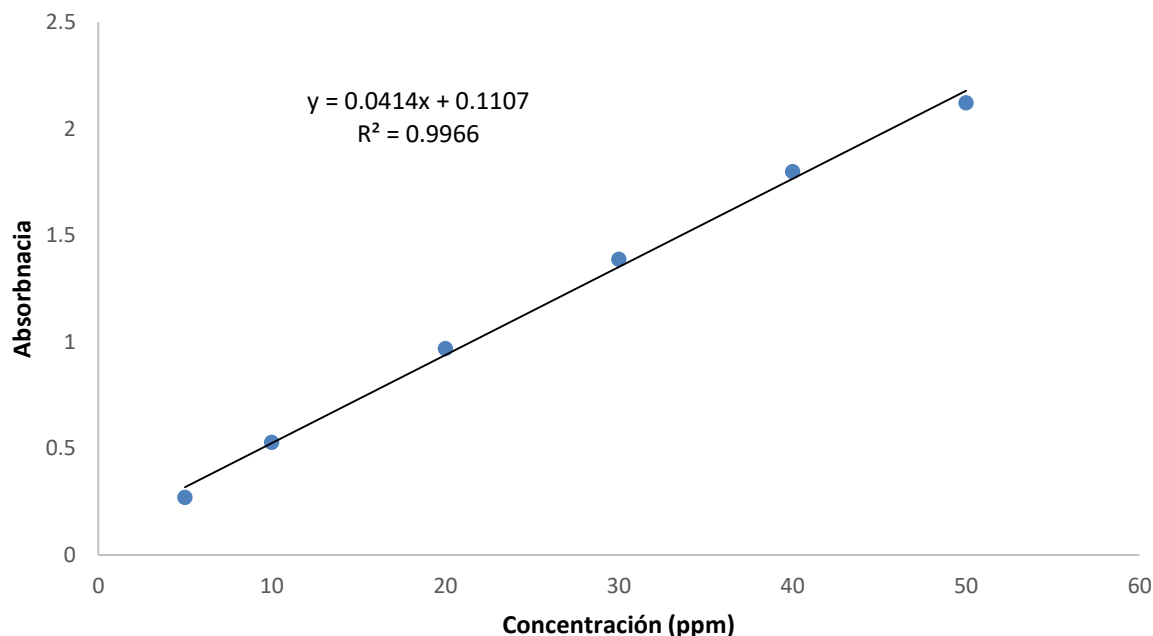


Fig. 41. Curva de calibración del AERO 7291 a pH de 2 a diferentes concentraciones en las pruebas cinéticas de galena natural.

C. Modelos de cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se utilizan para determinar algunos parámetros cinéticos como constantes de velocidad de adsorción y la concentración de equilibrio de un adsorbato en un material adsorbente. Esto se realiza mediante el ajuste de los datos experimentales con diferentes tipos de modelos matemáticos que son presentados a continuación.

A.1. Modelo de pseudo-primer orden

En el modelo de pseudo-primer orden presentado por Lagergren (1898) considera lo siguiente:

- La adsorción de una muestra pura como adsorbato ocurre sobre una superficie heterogénea.
- Que la adsorción puede ser un proceso reversible (fisorción).

Se representa mediante la siguiente ecuación:

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

Donde q_e (mg/g) y q_t (mg/g) son las cantidades adsorbidas de adsorbato en el equilibrio y a cualquier tiempo t (min), respectivamente, y k_1 es la constante de Lagergren (min^{-1}).

C.2. Modelo de pseudo-segundo orden

En modelo de pseudo-segundo orden presentado por Blanchard y col., (1984) se basa en un proceso de adsorción mediante reacción química que involucra las fuerzas de valencia a través de la compartición o intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, se representa mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

Donde q_e (mg/g) y q_t (mg/g) son las cantidades adsorbidas de adsorbato en el equilibrio y a cualquier tiempo t (min), respectivamente, y k_2 (g/mg min) es la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden.

C.3. Modelo de Elovich

Una ecuación de segundo orden fue propuesta por Roginsky y Zedovich (1934) a esta ecuación también se le conoce por el nombre de Elovich y se utiliza ampliamente para el ajuste de datos obtenidos por procesos de quimisorción sobre superficies heterogéneas, se representa mediante la siguiente ecuación:

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

Don q_t (mg/g) es la capacidad de adsorción a cualquier tiempo t (min), α es la constante cinética de adsorción (mg/g min) y β es la constante desorción (mg/g).

C.4. Modelo de difusión intrapartícula

Este modelo propone que en un proceso de sorción liquido-sólido la transferencia de adsorbato a menudo se caracteriza por la difusión en una película (también conocida como difusión externa), ocurriendo una difusión superficial y una difusión en los poros, o una combinación de las anteriores. Debido a esto se considera que la cantidad adsorbida por el material adsorbente aumenta de manera lineal en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto, se representa mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = k_p \sqrt{t} + C \quad (14)$$

Siendo q_t (mg/g) la capacidad de adsorción a tiempo t (min), k_p (mg/g min^{1/2}) la constante de velocidad del modelo de difusión intrapartícula y C es una constante asociada al espesor de la capa límite.

Se propusieron cuatro etapas originalmente durante el proceso de transporte del adsorbato al material adsorbente a través de los poros por Walter (1984), estas etapas son:

- 1) La primera etapa es el transporte que se lleva a cabo en la fase acuosa (conocida comúnmente como “transporte en el bulk”) este proceso ocurre instantáneamente después de que el adsorbente es transferido dentro de la solución que contiene al adsorbato, esto ocurre a velocidades muy altas; debido a ello esta contribución se considera despreciable.
- 2) La segunda es la llamada “difusión en la película”, las moléculas de adsorbato son transportadas de la fase acuosa a la superficie externa del material adsorbente a través de una capa límite o película hidrodinámica.
- 3) En la tercera etapa se involucra la difusión de las moléculas del adsorbato que se encuentran en el exterior del material adsorbente, esto ocurre ya sea a lo largo de los poros y/o en las paredes superficiales. A esta etapa se le conoce como “difusión intrapartícula” y ocurre lentamente.
- 4) La última etapa consiste en la adhesión del adsorbato, también conocida como etapa de “adsorción”, esta ocurre rápidamente, por lo que su contribución en el proceso es despreciable.

En la Fig. 40 se muestra un esquema de como ocurren las diversas etapas en un proceso de adsorción.

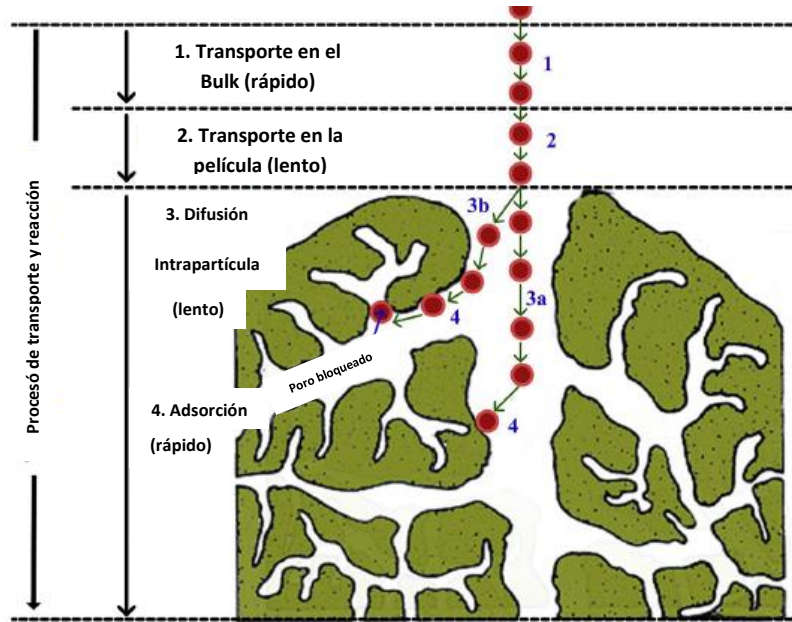


Fig. 42. Transporte de un adsorbato a través de los poros de un material adsorbente durante un proceso de adsorción (tomado de Weber y Smith, 1987).

D. Modelos de isotermas de adsorción

Un isoterma de adsorción es la representación de la dependencia entre capacidad de adsorción del material adsorbente y la concentración de la solución en el equilibrio a temperatura constante. El tipo de isoterma proporciona información preliminar del proceso de adsorción y de la naturaleza del material adsorbente. Para la simulación de un proceso de adsorción y la posterior obtención de parámetros de operación (como la capacidad máxima de adsorción, heterogeneidad de la superficie) se hace uso de diversos modelos matemáticos como los que se muestran a continuación.

D.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir (1916) se utilizó originalmente para describir la adsorción de gases sobre superficies sólidas. Se desarrolló asumiendo que:

1. La energía de adsorción es uniforme sobre toda la superficie del adsorbente y no ocurre la trans migración del adsorbato en la superficie.
2. La adsorción es reversible.
3. Cuando el adsorbato ocupa un sitio, no puede volver a ocurrir adsorción sobre ese sitio.

4. No hay interacción entre las especies del adsorbato.

Se representada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

Donde q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbente en el equilibrio, q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato en el equilibrio, y K_L (L/mg) es la constante de Langmuir.

D.2. Modelo de Freundlich

Este modelo empírico de Freundlich (1906) es uno de los más utilizados para describir datos de equilibrio y características de adsorción para superficies heterogéneas. Este modelo asume que a medida que aumenta la concentración del adsorbato en solución en el equilibrio también lo hace la cantidad de adsorbato en la superficie del material adsorbente y no se limita a la formación de una monocapa por lo que es aplicable para la formación de multicapas. Este modelo se representa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (16)$$

Donde q_e (mg/g) es la cantidad del adsorbato adsorbido en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio, K_F (mg/g)/(mg/L)ⁿ es la constante de Freundlich, y n (adimensional) es el parámetro de Freundlich, que indica la heterogeneidad de la superficie.

D.3. Modelo de Sips

El modelo de Sips o también conocido como Langmuir-Freundlich (Foo y col., 2010) es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, que describe la formación de multicapas y monocapas, así como también la precipitación superficial, es representado mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m (K_a C_e)^{n_s}}{1 + (K_a C_e)^{n_s}} \quad (17)$$

Donde q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbente en el equilibrio, q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato en el equilibrio, K_a (L/mg) es la constante de adsorción y n_s (adimensional) es el coeficiente de heterogeneidad.

E. Análisis termodinámico

Una herramienta de gran aportación para el estudio de procesos de adsorción son los estudios termodinámicos los cuales nos aportan información valiosa, como puede ser qué tan fácil se lleva a cabo una reacción a ciertas condiciones (temperatura o pH) o si para que ocurra la reacción es necesario aportar energía al sistema o la misma reacción libera energía.

Para obtener estos datos termodinámicos es necesario determinar K_c (adimensional) la constante de equilibrio mediante la siguiente ecuación:

$$K_c = \frac{C_{eq\ ads}}{C_{eq\ rem}} \quad (18)$$

Donde $C_{eq\ ads}$ y $C_{eq\ rem}$ son la concentración adsorbida por el adsorbente y la concentración remanente en la solución, respectivamente. Conociendo el valor de K_c se puede calcular el valor de ΔG° mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (19)$$

También con el valor de K_c es posible calcular ΔH° y ΔS° partiendo de la ecuación (24) pero modificándola a la ecuación de Van't Hoff (ecuación 25) con la que es posible estimar el valor de estos parámetros mediante una gráfica de $\ln K_c$ vs $1/T$, donde T es la temperatura de la reacción (K).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (20)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (21)$$

F. Microflotación

El proceso de flotación puede llevarse a cabo tanto a macro (kilogramos) como a micro (gramos) escala. Enfocándose en el caso de la flotación a escala micro esta puede realizarse en celdas de flotación Hallimond (mayormente conocidas como tubos de Hallimond). La

flotación a escala micro proporciona una rápida y fácil alternativa para determinar los parámetros que controlan la flotación de minerales; como son la concentración de colector, pH, velocidad de flujo, tamaño de partícula y tamaño de cama de mineral. Por lo general, las celdas de microflotación son diseñadas para pruebas de flotación de un solo mineral, no mezclas de minerales, esto se debe principalmente a que pequeñas cantidades de una mezcla mineral puede no tener partículas del mineral a flotar libres.

Otro de los problemas que conciernen a la microflotación es que derivado a la pequeña cantidad de muestra ocurre un gran arrastre de las partículas hidrofílicas a la espuma, lo cual tiene por consecuencia que los resultados de microflotación no sean los esperados o no sean reproducibles a escalas más grandes. Para disminuir este problema se puede optar ya sea modificando la altura del tubo o dar tiempos de flotación cortos de aproximadamente 60 segundos, Lui Q. y Laskowski J. S. (1989). Con lo anteriormente dicho, las pruebas de microflotación sirven para medir la afinidad que tiene un colector a una superficie mineral en específico bajo condiciones lo más parecidas a una celda de flotación industrial. Un esquema de un tubo Hallimond con cada una de sus partes se muestra en la Fig. 41.

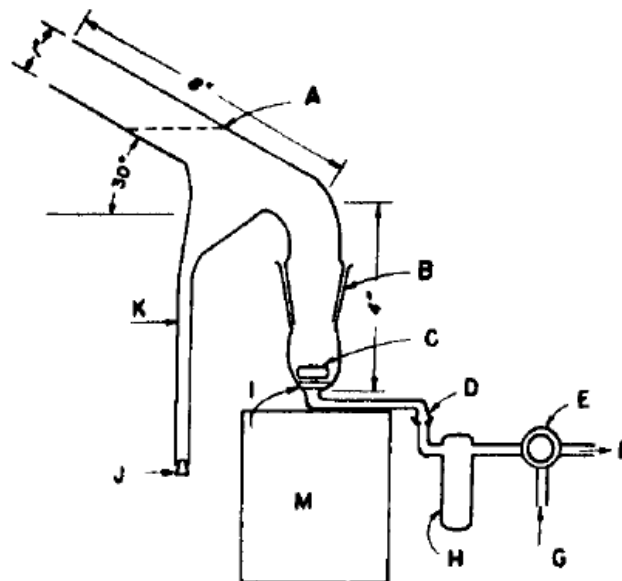


Fig. 43. Tubo de Hallimond; nivel del líquido (A), unión (B), zona de agitación (C), unión (D), válvula unidireccional (E), escape (F), entrada de nitrógeno (G), trampa (H), disco de vidrio poroso (I), tapón de corcho (J), concentrado (K) y parrilla magnética (M) (tomado de Nagy y Van Cleave, 1962).

G. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) basada en fenómenos de reflectancia/reflexión es una importante técnica para identificar grupos funcionales presentes en la superficie de un material. Puede ser aplicada para sondear sutilmente detalles como interacciones intermoleculares, orientaciones y conformaciones moleculares directamente. Durante un análisis por espectroscopia infrarroja (IR), una muestra es sometida a radiación electromagnética en la región del infrarrojo del espectro. Las longitudes de onda adsorbidas por la muestra dependen de la naturaleza de los grupos funcionales presentes.

La radiación infrarroja abarca una sección del espectro electromagnético que tiene un número aproximado de onda de 10 a 13,000 cm^{-1} . Está limitado por el extremo rojo de la región visible a altas frecuencias y la región de microondas de baja frecuencia. Las posiciones de adsorción del IR son generalmente presentadas como número de onda ($\bar{\nu}$) o longitud de onda (λ). El número de onda se define como el número de ondas por unidad de longitud. Por lo que, el número de onda es directamente proporcional a la frecuencia, así como también de la energía de adsorción del IR. Las unidades de número de onda (cm^{-1}) son las más comúnmente utilizadas en los instrumentos modernos de IR. La información obtenida de un espectro IR es presentada de la siguiente forma: en el eje de las abscisas como longitud de onda o número de onda y en el eje de las ordenadas como la intensidad de adsorción o porcentaje de transmitancia. La transmitancia (T) es la relación entre la potencia de la radiación transmitida y la potencia de radiación incidente sobre la muestra.

También un espectro por infrarrojo puede ser obtenido reflejando el haz IR por transmisión. La *reflectancia total atenuada* (ATR) también conocida como ATIR (Attenuated Total Internal Reflectance) se basa en múltiples o simples reflectancias internas del haz de IR en la superficie de la muestra usando un cristal con un alto valor de índice de refracción. Esta modalidad es la más utilizada para la medición de muestras solidas por medio de FT-IR, (Sherman, 1997).

H. Potencial zeta

La interacción entre dos objetos que empiezan o ya están en contacto puede ser descrita por medio de diferencias, en las que se incluyen interacciones electrostáticas. Al introducir

cualquier líquido, sólido o gas en un agua provoca la creación de una interfase y la formación de una doble capa eléctrica. La doble capa eléctrica representa la situación en donde la carga presente en una fase es neutralizada por una segunda fase (Fig. 42). En la teoría y en la práctica se ha demostrado que las interacciones electrostáticas ejercen una gran influencia en los procesos de flotación (Drzymala, 2007).

En el caso concreto de la flotación, un mineral que se encuentra en suspensión en un medio acuoso provoca la formación de una doble capa eléctrica no homogénea en la interfase sólido-solución; es decir un exceso de cargas (+ o -) aparentemente mezcladas en la superficie del sólido que están exactamente balanceadas por una región en equilibrio de iones, pero con carga opuesta (a estos iones se les da el nombre de contraiones). El rol de la doble capa eléctrica en la flotación de sulfuros es limitado, pero es de gran importancia en la flotación de minerales no metálicos, particularmente en óxidos y silicatos.

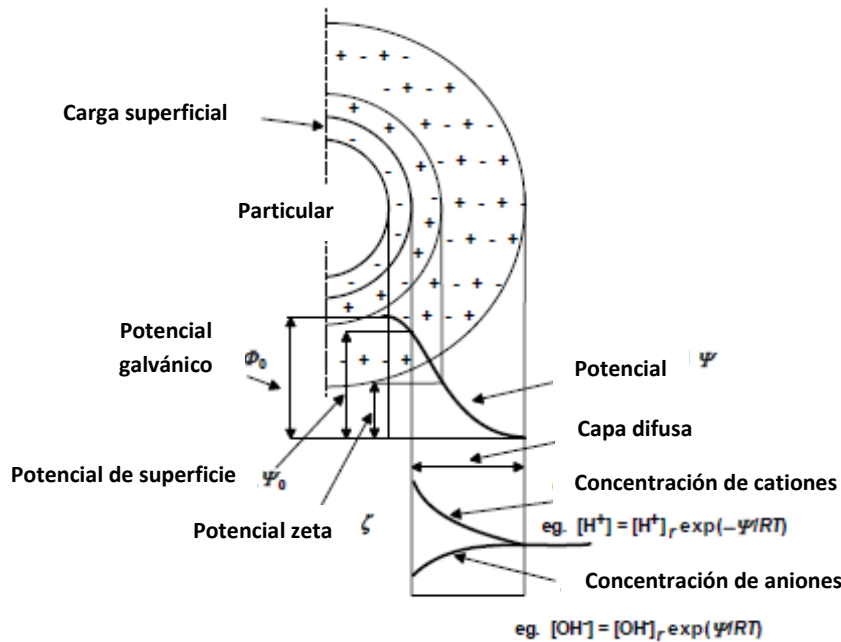


Fig. 44. Doble capa eléctrica (edl) modelo que consiste de una carga superficial del sólido y es neutralizada en la capa difusa de la solución. El potencial galvánico entre las dos fases es también mostrando, así como la localización del plano de deslizamiento que determina el potencial zeta; H y OH, representan la concentraciones de iones H^+ y OH^- en la solución; H y OH sin subíndice significa las concentraciones de los iones en superficie (tomado de Drzymala, 2007).

En la Fig. 43 se presenta un modelo simple de la doble capa eléctrica en la interfase sólido-agua, en esta se muestra la carga sobre la superficie del sólido y donde los contraiones se

extienden en una capa difusa externa en la fase sólida. En la figura también muestra la caída del potencial de la doble capa eléctrica. La distancia más cercana de los contraiones hidratados a la superficie se le da el nombre del plano de Stern. El potencial de la doble capa eléctrica o potencial de superficie es ψ_0 y el potencial en el plano de Stern es ψ_δ . Desde el plano de Stern hasta el exterior de la solución el potencial cae exponencialmente a cero. El potencial zeta o potencial electrocinético, ζ , es el potencial que se encuentra afuera del plano de Stern donde la capa difusa es capaz de desplazarse a la superficie de la solución. En el caso de que los iones estén en contacto directo con los sitios de la superficie, ya sea por adsorción química o por atracciones electrostáticas, la adsorción de iones puede estar más cerca de la superficie a un plano llamado plano interno de Stern.

Diversos parámetros que controlan la doble capa eléctrica son importantes para la interpretación de los resultados de flotación, entre los que se encuentran la magnitud de la carga superficial, el punto de carga cero (PZC) del mineral, el potencial de interfase, el espesor de la doble capa eléctrica, y el fenómeno de cambio de carga de los iones; estos parámetros influyen en la adsorción selectiva de los colectores.

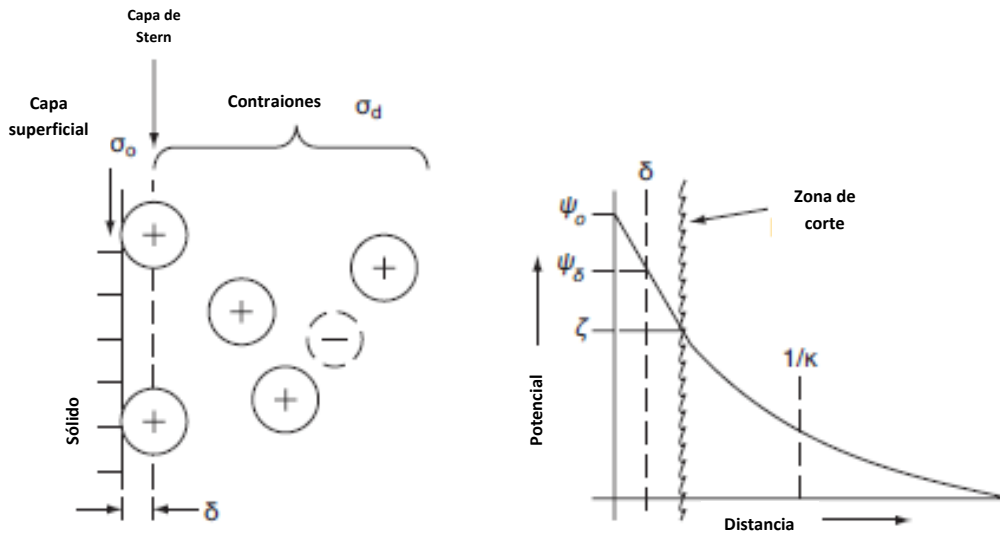


Fig. 45. Muestra del potencial superficial, el potencial del plano de Stern, el potencial zeta del plano de deslizamiento o de cizallamiento, y la disminución del potencial hasta cero en el bulk de la solución. La distancia de $1/\kappa$ es el centro de gravedad de los contraiones de la capa difusa (tomado de Drzymala, 2007).