



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Instituto de Metalurgia

Posgrado en Ingeniería de Minerales



**“EVALUACIÓN DE COMPUESTOS TIPO XANTÓGENO-FORMIATO PARA LA
CONCENTRACIÓN DE Ag A PARTIR DE RESIDUOS METALÚRGICOS:
ESTUDIOS DE FLOTACIÓN Y ADSORCIÓN”**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestra en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Ing. Ilse Alejandra López Álvarez

Asesor:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Proyecto financiado por:

Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT)

Proyecto: CB-2015-01-254952

Beca número 1145736

San Luis Potosí S.L.P., julio del 2024



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Instituto de Metalurgia

Posgrado en Ingeniería de Minerales



**“EVALUACIÓN DE COMPUESTOS TIPO XANTÓGENO-FORMIATO PARA LA
CONCENTRACIÓN DE Ag A PARTIR DE RESIDUOS METALÚRGICOS:
ESTUDIOS DE FLOTACIÓN Y ADSORCIÓN”.**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestra en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Ing. Ilse Alejandra López Álvarez

Sinodales:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez.

Dra. Helen Paola Toledo Jaldin.

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz.

Dr. Gilberto Rosales Marín.

San Luis Potosí S.L.P., julio del 2024



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE
INGENIERÍA

15 de junio de 2023

**ING. ILSE ALEJANDRA LÓPEZ ÁLVAREZ
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez** Asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 15 de junio del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"EVALUACIÓN DE COMPUESTOS TIPO XANTÓGENO FORMIATO PARA LA CONCENTRACIÓN DE PLATA A PARTIR DE RESIDUOS METALÚRGICOS: ESTUDIOS DE FLOTACIÓN Y ADSORCIÓN"

Introducción.

1. Antecedentes de flotación de residuos metalúrgicos y reactivos colectores tipo xantógeno formiato.
2. Metodología, equipo y materiales para la caracterización mineralógica de los residuos metalúrgicos, experimentos de microflotación y adsorción.
3. Resultados y discusión de la caracterización, experimentos de microflotación y adsorción utilizando colectores tipo xantógeno formiato sobre residuos metalúrgicos

Conclusiones.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

ATENTAMENTE

**DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN



www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn

Av. Manuel Ríos
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2100 ext. 2000
fax (444) 826 2136

"UASLP, más de un siglo educando con autonomía"



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
Área de Investigación y Estudios de Posgrado

DECLARACIÓN

El presente trabajo que lleva por título:

**“EVALUACIÓN DE COMPUESTOS TIPO XANTÓGENO FORMIATO PARA LA
CONCENTRACIÓN DE PLATA A PARTIR DE RESIDUOS METALÚRGICOS: ESTUDIOS DE
FLOTACIÓN Y ADSORCIÓN”**

se realizó en el periodo septiembre de 2021 a julio de 2024 bajo la dirección del Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez.

Originalidad

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

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

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

Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones.

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

El autor del trabajo escrito, Ise Alejandra López Álvarez.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS
DIRECCIÓN DE BIBLIOTECA VIRTUAL
Zona Universitaria s/n C.P. 78290 Tel. 834 25 42 Fax 826-23-06
San Luis Potosí, S.L.P. México



El que suscribe Ilse Alejandra López Álvarez, con domicilio en Sinaloa 148 Colonia/fraccionamiento Abastos C.P. 78394 Tel. 4441300118 Ciudad San Luis Potosí y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: "EVALUACIÓN DE COMPUESTOS TIPO XANTÓGENO FORMIATO PARA LA CONCENTRACION DE PLATA A PARTIR DE RESIDUOS METALURGICOS: ESTUDIOS DE FLOTACION Y ADSORCION", en lo sucesivo "LA OBRA" y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y a otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 10 de julio de 2024.

Atentamente,

FIRMA
AUTOR

Agradecimientos.

A mis padres **José Antonio López y María de Jesús Álvarez** por motivarme día a día a ser una mejor persona y apoyarme en todas las maneras posibles de llevar a cabo este posgrado, por ser mi fuente de inspiración, por enseñarme a luchar ante todas las adversidades, por todo su amor y cariño, les dedico este esfuerzo con todo mi corazón.

A mis hermanos, **Yazmin, Toño, Diana y Lariza**, gracias por apoyarme, por compartir su sabiduría conmigo y desearme siempre lo mejor en mi vida, por ser mis cómplices de aventuras, por sus consejos, por su amor y comprensión, por seguirme viendo como la bebé de la familia, les dedico este logro con todo mi amor.

A mis sobrinos, **Ada, Pao, Gael, Denisse, Regina y Layla**, que aunque la mayoría de ustedes son muy pequeños y no saben la alegría que dan en mi vida, les agradezco por llegar a completar esta familia e inspirarme a ser mejor persona para ser un ejemplo para todos ustedes.

A mi asesor, el **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez**, le agradezco por la paciencia, por compartir conmigo todo su conocimiento, por apoyarme siempre, por estar siempre disponible y aclarar todas mis dudas, esto es un trabajo de los dos, muchas gracias.

Al **Instituto de Metalurgia** de la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, por brindarme la oportunidad del desarrollo personal y profesional.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCYT)**, por la beca 1145736 para la realización de esta investigación.

A la **Dra. Helen Paola Toledo Jaldin**, a los **Dres. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz y Gilberto Rosales Marín**, quienes participaron como mis sinodales por dedicar tiempo, paciencia y ayudarme a enriquecer este trabajo de tesis.

Al **M.M.I.M José Manuel Martínez Gutiérrez**, por su apoyo en el laboratorio de Procesamiento de Minerales para la preparación de la muestra y por compartir su conocimiento.

Al **M.I.M Francisco Galindo Murillo**, quien aportó sus conocimientos para la caracterización por microscopio electrónico de barrido.

A la **M.M.I.M Rosa Lina Tovar Tovar**, por su apoyo en la identificación de fases mineralógicas por la técnica de difracción de rayos X.

A la **L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez**, por su apoyo en todo momento en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la **Dra. Nubia Arteaga**, por el apoyo brindado para el uso del equipo de difracción láser.

A **Jenny Zertuche**, por su gran amabilidad y por orientarme y apoyarme en todos los trámites de titulación.

A mi compañero del instituto, **M.C. Javier Vilasó**, por compartir conmigo sus conocimientos y ayudarme a utilizar el software Statgraphics Centurion XV para el diseño estadístico experimental.

A mis compañeros del posgrado, **Amir, Alondra, Jazmín, Abel y Sergio**, por compartir conmigo sus conocimientos en las diferentes materias que llevamos juntos.

A mis amigos, **Andrés, Reza, Cinthia, Jorge, Anahí, Oswaldo y Karim**, por apoyarme en todo momento, por alentarme a terminar la tesis, los quiero mucho.

Resumen.

El zinc (Zn), al igual que otros metales no ferrosos, puede producirse mediante procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos. La mayor parte de las unidades de producción utilizan el proceso hidrometalúrgico debido a la alta calidad que se obtiene y por razones de consumo energético. Sin embargo, los minerales de zinc contienen hierro, que constituye el principal problema de esta industria debido a la generación de altos volúmenes de residuos, tales como escorias, jarosita, goethita y hematita. Muchos de estos residuos contienen cantidades importantes de metales con gran valor económico, como la plata (Ag), cobre (Cu) y plomo (Pb), que pueden ser recuperados. Por esta razón se abre un nuevo campo de investigación para buscar alternativas para tratar los residuos de la industria hidrometalúrgica del zinc.

En el presente trabajo se investigó la concentración de la plata contenida en los residuos obtenidos en la hidrometalurgia del zinc con un proceso de flotación utilizando colectores tipo xantógeno-formiato (amil xantógeno propil formiato, butil xantógeno butil formiato, butil xantógeno propil formiato y butil xantógeno etil formiato), donde principalmente se aprovecha la alta estabilidad de estos compuestos en amplio rango de pH y optimizando el proceso con un diseño de experimentos tipo Box-Behnken.

Se realizaron pruebas cinéticas e isotermas de adsorción con la finalidad de describir el principio de interacción entre el mineral y el colector, y así obtener información fundamental que rige el proceso. Con los datos obtenidos se realizó una correlación entre la concentración del colector en la superficie del mineral, tiempo de contacto entre el colector y la superficie mineral, y la recuperación observada mediante flotación para poder hacer el proceso de concentración más eficiente.

Los colectores utilizados en el presente trabajo mostraron una buena respuesta en cuanto a recuperación de Ag en un amplio rango de pH (2-12), siendo el colector butil xantógeno propil formiato el que mostrara una recuperación más alta (96.23%

de Ag) a un pH de 10.5 con una concentración de 0.001 mol/L, esta recuperación de Ag se logró obtener gracias al diseño de experimentos de tipo Box Behnken. El colector que mostró una recuperación de Ag más baja (41%) fue el butil xantógeno butil formiato a un pH de 2 con una concentración de 0.00001 mol/L.

Contenido

Agradecimientos.....	i
Resumen.....	iii
Índice de Figuras.....	
Índice de Tablas.....	
Introducción.....	1
1. Antecedentes de flotación de residuos metalúrgicos y reactivos colectores tipo xantógeno formiato.....	3
1.1 Procedencia de los residuos metalúrgicos.....	3
1.2 Residuos metalúrgicos: Jarositas.	6
1.3 Proceso de flotación.	8
1.3.1 Química de la flotación.....	11
1.4 Colectores.....	13
1.5 Colectores tipo xantógeno formiato	18
1.6 Antecedentes del uso de colectores xantógeno formiato.....	19
1.7 Adsorción.....	20
1.7.1 Mecanismos de adsorción.....	22
1.7.2 Parámetros termodinámicos para la adsorción del colector.	24
1.7.3 Cinética de adsorción.....	26
1.7.4 Isotermas de adsorción.	26
1.8 Diseño y Análisis de Experimentos.....	29
1.8.1 Diseño Box-Behnken.....	29
Hipótesis, Justificación y Objetivos	33
Hipótesis.....	33
Justificación.	33
Objetivo general.....	34

Objetivos específicos.....	34
2. Metodología, equipo y materiales para la caracterización mineralógica de los residuos metalúrgicos, experimentos de microflotación y adsorción.....	36
2.1 Preparación de la muestra.....	36
2.2 Caracterización.....	36
2.2.1 Tamizado.	38
2.2.2 Difracción láser.....	38
2.2.3 Espectrofotometría de absorción atómica (EAA).	39
2.2.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	39
2.2.5 Difracción de rayos X (DRX).	40
2.2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersiva por rayos X (EDS).	41
2.3 Síntesis de colectores.....	42
2.4 Caracterización de colectores.....	44
2.4.1.1 Espectroscopia UV/Vis.....	44
2.5 Pruebas de microflotación.	45
2.6 Pruebas de adsorción de colectores.....	46
2.6.1 Determinación de q_e por UV/Vis.....	46
2.6.2 Determinación de la relación masa-volumen óptima.....	47
2.6.3 Cinéticas de adsorción.	47
2.6.4 Obtención de las isothermas de adsorción.	48
2.6.5 Estudio del efecto de temperatura.....	49
2.7 Diseño de experimentos.	49
3. Resultados y discusión de la caracterización, experimentos de microflotación y adsorción utilizando colectores tipo xantógeno formiato sobre residuos metalúrgicos.....	51

3.1 Caracterización física, química y mineralógica del residuo metalúrgico.	51
3.1.1 Análisis granulométrico.	51
3.1.2 Difracción láser.....	52
3.1.1 Análisis por difracción de rayos X.	54
3.1.2 Análisis por fluorescencia de rayos X.....	55
3.1.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.	55
3.1.4 Análisis por espectroscopia de absorción atómica.....	58
3.2 Síntesis de colectores.....	59
3.3 Caracterización de colectores.....	60
3.3.2 Espectrometría ultravioleta visible (UV-Vis).	60
3.4 Pruebas de microflotación.	61
3.4.1 Selección de tiempo de flotación.....	61
3.4.2 Selección de porcentaje de sólidos de flotación.....	62
3.4.3 Efecto del pH y concentración para los diferentes colectores.	63
3.5 Pruebas de adsorción de colectores.....	67
3.5.1 Determinación de q_e por UV/Vis.....	67
3.5.2 Determinación de la relación masa-volumen óptima.....	67
3.5.3 Cinéticas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos.....	67
3.5.4 Isotermas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos.....	72
3.5.5 Estudio del efecto de temperatura.....	75
3.6 Optimización de los resultados de flotación.....	78
3.6.1 Caracterización de concentrado.....	82
Conclusiones.....	85
Bibliografía.	87

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de obtención de zinc por vía hidrometalúrgica (Modificado de Morgan, 1977).	3
Figura 2. Representación esquemática del proceso de flotación (Vianna, 2004). 10	
Figura 3. Representación esquemática del contacto de equilibrio entre una burbuja de aire y un sólido inmerso en un líquido (Fuerstenau,1985).....	12
Figura 4. Etapas de la interacción de una partícula de mineral con una burbuja. (1) Acercamiento de la partícula a la superficie líquida de la burbuja a una distancia crítica h_{cr} . (2) ruptura de la película y la adsorción de la partícula formando un sistema de tres fases con radio r_{cr} , (3) acondicionamiento de equilibrio del sistema con ángulos de avance y retroceso θ_a y θ_r . (Nguyen et al., 2003).....	13
Figura 5. (a) Ejemplo de la estructura del colector etil xantato de sodio, mostrando el anión y el catión del colector. (b) Representación esquemática de la adsorción de un colector sobre la superficie de un mineral. (c) Representación de cómo se adhiere la partícula del mineral a una burbuja.....	15
Figura 6. Clasificación de colectores (Adaptación de Bulatovic, 2007).	17
Figura 7. Reacción de síntesis de colectores tipo xantógeno formiato.....	18
Figura 8. Mecanismo de adhesión de un xantógeno formiato.	19
Figura 9. Pasos de transferencia de masa por adsorción (Wang y Guo, 2020). ..	21
Figura 10. Representación geométrica de un DBB de tres factores y tres niveles (Nolasco, 2022).....	31
Figura 11. Diagrama de flujo del trabajo experimental propuesto	37
Figura 12. Mezcla de formiato + pentano con xantato + agua (Ackerman et al., 1999).	44
Figura 13. Esquema del tubo Hallimond para las pruebas de microflotación (Vilasó et al., 2022).	45
Figura 14. Residuo mineralógico recibido de la lixiviación de Zn.	51
Figura 15. Distribución granulométrica de lodos Pb-Zn.....	53
Figura 16. Diagrama de distribución de tamaño de partícula obtenido en difracción láser.	53

Figura 17. Difractograma de la muestra Testigo.....	54
Figura 18. Micrografía general de los lodos Pb-Zn por MEB.	56
Figura 19. Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual de los lodos Pb-Zn.	57
Figura 20. Micrografías por MEB y espectros EDS donde se logró localizar Ag. .	58
Figura 21. Reacción de síntesis del colector tipo xantógeno formiato.	59
Figura 22. Espectros de los colectores sintetizados obtenidos mediante la técnica UV-Vis.	61
Figura 23. Efecto del tiempo en flotación.	62
Figura 24. Efecto del porcentaje de sólidos en flotación.	63
Figura 25. Efecto del pH a diferentes concentraciones del colector.	64
Figura 26. Curva de calibración para cada colector.	68
Figura 27. Relación masa-volumen del colector AXPF.	69
Figura 28. Cinética de los colectores ajustado con los 3 modelos cinéticos para cada colector a temperatura ambiente (27°C).....	70
Figura 29. Recuperación de Ag de cada colector relacionada con los datos obtenidos en la cinética de adsorción.	72
Figura 30. Isotermas ajustadas con los 3 modelos matemáticos para cada colector a temperatura ambiente (27°C).	73
Figura 31. Recuperación de Ag de cada colector relacionada con los datos obtenidos en la isoterma de adsorción.	75
Figura 32. Efecto de la temperatura para el colector AXPF.	76
Figura 33. Isotermas ajustadas con los 3 modelos matemáticos para el colector AXPF a 15 y 30°C respectivamente.	77
Figura 34. Gráfico de efectos principales para la variable de respuesta.	80
Figura 35. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la recuperación de Ag.	81
Figura 36. Difractograma de la (a) alimentación y (b) concentrado.	83

Índice de Tablas

Tabla 1. Diferencias entre adsorción física y química (Tran et al., 2016).	23
Tabla 2. Modelos cinéticos de adsorción.	27
Tabla 3. Número de experimentos necesarios para un BBD de tres factores y tres niveles.	32
Tabla 4. Reactivos utilizados en la síntesis de colectores xantógeno formiato.	42
Tabla 5. Ejemplo de la matriz arrojada por el software Statgraphics Centurion XV para el diseño estadístico experimental por Box-Behnken.	50
Tabla 6. Distribución granulométrica de lodos Pb-Zn.	52
Tabla 7. Elementos obtenidos por FRX de las muestras.	55
Tabla 8. Análisis químico de los lodos Pb-Zn por medio de la técnica EAA.	59
Tabla 9. Datos de colectores sintetizados.	60
Tabla 10. Recuperaciones de Ag para cada colector a las mismas condiciones. .	65
Tabla 11. Recuperación de Ag en base al tipo de colector, concentración y pH. .	66
Tabla 12. Valores de los modelos cinéticos para cada colector.	71
Tabla 13. Valores de los modelos de isothermas para cada colector a temperatura de 27°C.	74
Tabla 14. Parámetros termodinámicos para colector AXPF.	77
Tabla 15. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de flotación.	78
Tabla 16. Análisis de varianza para la recuperación de Ag.	79
Tabla 17. Análisis elemental por FRX del concentrado obtenido bajo las condiciones óptimas arrojadas por el diseño de experimentos	84

Introducción.

La industria hidrometalúrgica del zinc se rige por el proceso convencional de tostación-lixiviación-electrorecuperación, en el que se emplea la calcina de zinc como un agente neutralizante en la etapa de lixiviación para favorecer la precipitación de compuestos complejos, principalmente jarositas, como medio de control para el hierro, sulfato o metales alcalinos (Abkhoshk et al., 2014)

La jarosita, normalmente de fórmula $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde M representa un catión monovalente o divalente (Na^+ , K^+ , Pb^{2+} o NH_4^+), se produce industrialmente como residuo de lixiviación de los tratamientos de metales bulk. El análisis típico de jarosita muestra un contenido de zinc del 2%, de plomo de hasta el 3%, de plata de 150 g/t, de oro de 0.5 g/t, de indio de 100 g/t y de galio de 40 g/t. El contenido de hierro es de al menos el 15% (Islas et al., 2021). Con un tratamiento adecuado se podría favorecer la obtención de valores adicionales al obtenido de la refinación de zinc.

México es el principal productor de plata a nivel mundial con 202.2 millones de onzas registradas en el año 2023 (Silver institute and metals focus, 2024), a pesar de la reducción del 5% en la extracción de plata debido a la huelga en la mina peñasquito en 2023. Las minas de plata primarias contribuyeron con el 27% de la producción total, el resto se generó a partir de la extracción en subproductos.

Por lo tanto, la plata contenida en el residuo de la industria hidrometalúrgica del zinc es de gran interés económico, ya que con un tratamiento se podría concentrar y recuperar esta plata.

El principal objetivo de esta investigación es recuperar la plata contenida en los residuos de la hidrometalurgia del zinc por un proceso de flotación utilizando colectores tipo xantógeno formiato. Este tipo de colectores han sido estudiados anteriormente para minerales de sulfuro de cobre, por lo tanto, en este trabajo se propusieron estudios sobre el efecto de la flotación de plata con colectores tipo

xantógeno formiato, ya que este tipo de colectores son estables en medios ácidos, ahorrando así el uso de cal para elevar el pH ya que los residuos de lixiviación son de naturaleza ácida, evaluando principalmente el efecto de los grupos sustituyentes en la molécula de los compuestos xantógeno formiato, en diferentes condiciones experimentales como la temperatura y el pH.

1. Antecedentes de flotación de residuos metalúrgicos y reactivos colectores tipo xantógeno formiato.

1.1 Procedencia de los residuos metalúrgicos.

La hidrometalurgia del zinc se produce principalmente a partir de minerales de sulfuro de zinc, ya que los sulfuros son fáciles de separar de la ganga y de concentrar mediante técnicas de flotación convencionales. Estos sulfuros de zinc se procesan mediante un proceso de tostación-lixiviación-purificación-electrolisis como se muestra en la Figura 1.

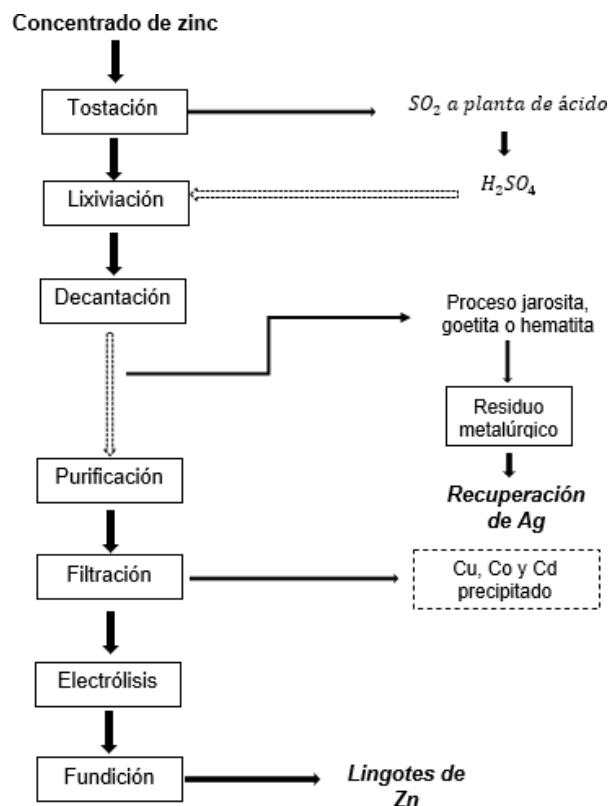


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de obtención de zinc por vía hidrometalúrgica (Modificado de Morgan, 1977).

La etapa de tostación se lleva a cabo en un horno de lecho fluidizado, donde el concentrado de zinc entra en contacto con aire a una temperatura de entre 930°C a 980°C, esto con el fin de transformar el sulfuro de zinc en óxido (Ec. 1), al igual que otros sulfuros que se encuentren presentes. De la tostación se obtiene un producto sólido conocido como calcina (ZnO) y un producto gaseoso denominado dióxido de azufre (SO_2) (Espiri et al., 2006; Boyanov et al., 2014).



El producto gaseoso (SO_2) se envía a una planta de ácidos donde se trata para la producción de ácido sulfúrico que consiste en oxidar el SO_2 a SO_3 con ayuda de oxígeno (Ec. 2) en una torre de catálisis. Posteriormente se pone en contacto el SO_3 formado con ácido sulfúrico concentrado para convertirlo en ácido disulfúrico (Ec. 3), el ácido disulfúrico reacciona con el agua para formar ácido sulfúrico de alta pureza 97-99 % (Ec. 4), que es apto para su uso en las etapas posteriores de lixiviación o para comercializarlo.



La calcina se envía a un proceso de lixiviación (Ec. 5), que puede constar de varias sub-etapas, pero esencialmente son necesarias dos; una lixiviación ácida-neutra en donde la calcina junto con impurezas menores que están presentes en

la mena (Co, Cd, Ni, Cu, Fe, As, Sn, Se, Ge, Sb, Cl y F) se atacan con ácido sulfúrico concentrado, disolviéndose la mayoría de los metales en la solución excepto los insolubles en medio sulfúrico (Pb, Ca, Si). La solución posteriormente se envía a una etapa continua de purificación y el residuo sólido se envía a la segunda etapa que es una lixiviación ácida-caliente. La cantidad de sub-etapas dependerán de la pureza del concentrado. Con este procedimiento se consiguen recuperaciones de zinc entre 85-90% quedando un residuo con grandes pérdidas de zinc de 17-20% (Alfaro et al., 2000).



Los concentrados de sulfuro de zinc se acompañan de grandes cantidades de hierro, principalmente en forma de pirita o calcopirita, lo que provoca que en la etapa de tostación se formen minerales hematíticos (Fe_2O_3), y óxido de zinc-hierro llamado franklinita (ferrita de zinc, $ZnO \cdot Fe_2O_3$). Estos compuestos tienen como características el transporte de hierro que es altamente insoluble en ácido sulfúrico concentrado a temperatura ambiente, lo que provoca la merma de zinc en los residuos de lixiviación (Pammenter y Haigh, 1981).

Para recuperar el zinc de estos residuos se utiliza ácido sulfúrico concentrado a temperaturas elevadas (80 a 85 °C), que permiten lixiviar el zinc que se encuentra en forma de ferritas de zinc, sin embargo, a estas condiciones el hierro también se disuelve, el cual es una impureza importante en la solución de zinc.

Para disminuir y/o eliminar el hierro, iones alcalinos, sulfatos y algunas impurezas presentes en la solución de lixiviación a fin de favorecer la recuperación de valores metálicos, principalmente zinc, plata, oro, plomo, cobre y cadmio (Zn, Ag, Au, Pb, Cu, Cd), se realiza una etapa de purificación a través del proceso de cementación

con polvo de zinc. En esta etapa el hierro precipita comúnmente como hematita (Fe_2O_3), (principalmente como goetita $\alpha - FeO(OH)$, y en menor cantidad como akaganeita $\beta - FeO(OH)$) o como un complejo comúnmente conocido como jarosita $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ siendo este último el más utilizado gracias a que posee ciertas ventajas, como por ejemplo, es más fácil de separarse de la disolución en el proceso del hierro y los residuos de jarosita contienen abundantes minerales valiosos (Han et al., 2014).

La solución resultante se envía a la etapa de purificación en donde se recuperan algunos metales como subproductos (Cu, Cd, Ni, Co), estos metales generan un valor económico adicional al proceso.

Una vez purificada la solución se envía a electrolisis donde se obtienen electrodos de zinc con alta pureza, con una etapa continua de fundición para obtener lingotes de zinc altamente comerciables.

1.2 Residuos metalúrgicos: Jarositas.

Las jarositas son minerales que pueden tener un origen natural o sintético y una fórmula química general $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. La posición M es un catión que puede ser monovalente ($Na^+, K^+, NH_4^+, H_3O^+, Ag^+, Rb^+$ y Tl^+) o divalente ($\frac{1}{2}Pb^{2+}$ y $\frac{1}{2}Hg^{2+}$). La precipitación de jarosita se usa ampliamente en procesos hidrometalúrgicos, por ejemplo, en hidrometalurgia de zinc (comúnmente como jarosita de sodio o amonio) en el proceso de tostación-lixiviación-electroobtención para la eliminación de hierro, sulfato y metales alcalinos en soluciones de zinc calcinado lixiviado con ácido sulfúrico. Además, durante la eliminación de estas impurezas, metales valiosos como Zn, Ag, Cu, Pb y Cd pueden coprecipitar durante la formación de jarosita (Islas et al., 2021), lo que hace que este tipo de residuos sean una fuente atractiva de generación de recursos adicionales, por lo que se han realizado diversas investigaciones con este objetivo.

Para la recuperación de este tipo de metales se han probado diferentes procesos, como la flotación donde este proceso fue utilizado para la recuperación de anglesita de los residuos de jarosita (Rashi et al., 2005). Sin embargo, se ha propuesto un nuevo tratamiento ya que se explica que un solo proceso de flotación no sería eficiente para la recuperación de minerales valiosos. En ese estudio se presenta una nueva ruta, que consta de combinar la tostación con la sulfurización para la recuperación de Zn, anglesita y Ag de los residuos de jarosita en la hidrometalurgia del zinc (Han et al., 2014). También se han utilizado procesos de lixiviación, donde proponen una ruta hidrometalúrgica limpia para recuperar Zn, Ag, Pb, Cu, Ca y Fe a partir de residuos peligrosos de la jarosita que consta principalmente en activar los residuos de jarosita para después descomponerlos mediante una síntesis a 650°C y luego lixiviarlos con NH_4Cl acuoso (Ju et al., 2011). También han estudiado la recuperación de plata a partir del residuo de jarosita empleando tiourea como agente lixivante a pH ácido y 90°C, en este estudio se estudiaron dos métodos de lixiviación de plata, uno donde descomponían la jarosita simultáneamente a la lixiviación de plata y otro donde primero descomponían la jarosita y seguido de la lixiviación de la plata, siendo esta última la que daba mejores resultados (Calla-Choque et al., 2016). Chen et al. (2018) presentan un proceso para recuperar metales valiosos, en el que el residuo de plomo se lixiviaba en ácido sulfúrico, luego se lixiviaba continuamente en una mezcla de ácido sulfúrico y cloruro de sodio. Existen muchos más estudios donde mezclan diversos procesos para la recuperación de estos metales valiosos. Sánchez et al. (1996) propusieron un tratamiento con soluciones de sulfuro previo a la cianuración, aumentando la extracción de plata, ya que este pretratamiento descompone las fases jarosita-beundantita. Liu et al. (2016), realizaron experimentos en donde mezclaron la jarosita con H_2SO_4 y la mezcla fue sometida a un proceso de tostación por microondas a 250°C por 30 minutos, seguida de una lixiviación con agua a 50°C por 1 hora; recuperando hasta un 89.4% de Fe, 80.7% de Zn, 85.1% de In, 90.7% de Cu, 61.3% de Ag y un 48.8% de Cd. Tang et al.

(2018) propusieron una técnica innovadora para el tratamiento de residuos de jarosita y residuos plomo-plata donde primero secaron los materiales para después molerlos hasta volverlos polvo. Estos sólidos fueron introducidos en un horno de resistencia de alta temperatura agregando coque y aditivos, elevando la temperatura del horno a un valor deseado y manteniéndolo constante durante un tiempo determinado, para al extraer el material, enfriarlo a temperatura ambiente obteniendo una recuperación de 98.82% de Cu, 98.84% de Zn, 90.35% de Pb y 97.17% de Ag. Palden et al. (2019) desarrollaron un proceso para la recuperación selectiva de minerales de interés contenidos en residuos metalúrgicos, enfocándose en la solvometalurgia para la lixiviación selectiva de plomo y zinc a partir de jarosita rica en hierro, mostrando que la presencia de aniones de cloruro en el lixivante fue crucial para la lixiviación especialmente de plomo. Linsong et al. (2020) propusieron un proceso sencillo y novedoso para la recuperación de valores metálicos (principalmente Ni y Cu) de la jarosita, donde primero el residuo fue tratado térmicamente a una temperatura de 650°C para descomponer la jarosita en fases simples y liberando los minerales valiosos en forma de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Fe_2O_3 . Luego el producto tratado térmicamente fue lixiviado con agua logrando buenas recuperaciones de cobre y níquel.

Sin embargo, la mayoría de estos estudios conllevan un proceso de flotación para concentrar los metales de interés.

1.3 Proceso de flotación.

La flotación es un proceso de concentración de minerales en el cual se procura separar las partículas de menas útiles de las gangas mediante un proceso fisicoquímico que modifica su tensión superficial para lograr que este mineral se adhiera a burbujas de aire y se concentre en una espuma.

En la flotación el grado es inversamente proporcional a la recuperación. Así, cuando se obtiene mucho concentrado, este tiende a tener un bajo grado o ley, en cambio, cuando se quiere obtener una ley alta de mineral, la cantidad de concentrado o recuperación será baja. Esta es la base del uso de los circuitos industriales de flotación. En algunos bancos de celdas se prioriza la recuperación, mientras que otros se dedican a obtener un mayor grado a expensas de generar una menor cantidad de concentrado. Esto permite lograr grados de separación del mineral bastante elevados a expensas de recuperar una menor cantidad o viceversa. La prioridad de uno u otro dependerá de criterios comerciales con respecto al mineral en específico (Wang et al., 2010).

La flotación puede ser directa o indirecta, colectiva o selectiva. Es directa cuando la espuma contiene el mineral deseado, en cambio, es indirecta cuando la ganga se separa en la espuma y el mineral va a las colas. Cuando el mineral de interés está en menos concentración, se emplea la flotación directa, en cambio, la indirecta se usa cuando la ganga está en menor proporción. En la flotación colectiva o bulk se produce la separación en dos grupos, de los cuales el concentrado contiene dos o más componentes. Por el contrario, la selectiva busca separar un mineral determinado y contener el resto de los componentes en las colas de flotación. Este tipo de flotación es la más utilizada y es la de mayores requerimientos en cuanto al uso de reactivos y ajuste de condiciones (Fuerstenau et al., 2007).

En la práctica de la flotación se acondiciona una pulpa de partículas sólidas en agua con una pequeña cantidad de reactivos, generalmente se añade un colector para hacer que un mineral sea selectivamente hidrófobo; también se añade un espumante para ayudar a la formación de pequeñas burbujas estables en la pulpa y una capa de espuma en la parte superior. También se purga aire en la pulpa para formar burbujas que puedan chocar con las partículas para así formar el agregado partícula-burbuja que posteriormente será separado en la parte superior de la celda como se muestra en la Figura 2 (Bulatovic, 2007).

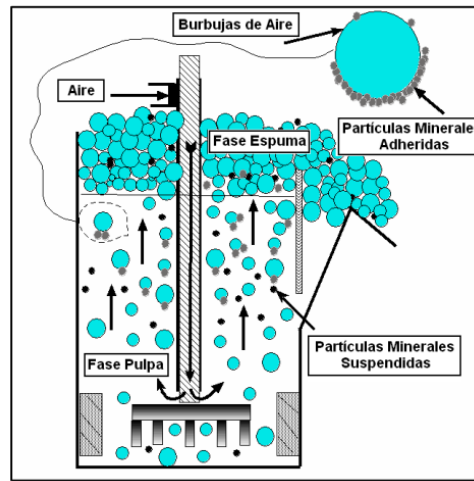


Figura 2. Representación esquemática del proceso de flotación (Vianna, 2004).

La flotación como operación se basa en dos etapas: el acondicionamiento, donde se establecen las condiciones químico-físicas para la separación selectiva, y posteriormente la propia separación, donde se burbujea el aire en el seno de la pulpa para lograr la adsorción mineral a las burbujas y formación de la espuma colectora. La celda puede dividirse en tres partes: la parte inferior o fondo, es la zona de agitación, la zona media es la zona de mineralización, donde se produce el agregado mineral-burbuja, y la zona superior es la zona de espuma, donde se realiza la recuperación del concentrado.

Las partículas hidrofóbicas se adsorben a las burbujas de manera selectiva con respecto a minerales más hidrofílicos. Estas interacciones entre la partícula y la burbuja dependerán mucho de las condiciones químico-físicas de flotación. En la medida en que se garantizan condiciones óptimas, se consigue una mejor y mayor adsorción del colector a las partículas del mineral y consecuentemente, de las partículas a las burbujas de aire. De estos procesos de interacción dependen los resultados de la flotación.

La interacción colector-mineral puede ser tanto química como física, y, generalmente, se asume el modelo de adsorción para describirla. Por su parte, la interacción partícula-burbuja se divide en tres etapas: colisión entre la partícula mineral y la burbuja, adsorción partícula-burbuja y finalmente, la desorción partícula-burbuja. La colisión está gobernada por el flujo del líquido en el interior de la pulpa y el movimiento relativo de las burbujas y las partículas. En general, tanto la adsorción como la desorción partícula-burbuja dependen de las propiedades químico-físicas de las partículas y de las burbujas (Amini, 2012).

1.3.1 Química de la flotación.

La flotación por espuma implica la agregación de burbujas de aire y partículas minerales en un medio acuoso con la levitación posterior de los agregados a la superficie y la transferencia a una fase de espuma. El hecho de que se produzcan o no la adherencia y la agregación de las burbujas está determinado por el grado en que el agua humedece la superficie de una partícula. Cuando una superficie sólida no muestra una afinidad por el agua, se dice que la partícula es hidrófoba, y una burbuja de aire se adherirá a la superficie. La estabilidad de esta adherencia se mide por medio del ángulo de contacto que se desarrolla entre las tres fases: líquido, sólido y gaseoso (Figura 3).

Cuando la burbuja de aire no se desplaza a la fase acuosa, el ángulo de contacto es cero. Por otro lado, el desplazamiento completo del agua representa un ángulo de contacto de 180° . Valores de ángulos de contacto entre estos dos extremos indica el grado de hidratación de la superficie o, por el contrario, el carácter hidrófobo de la superficie.

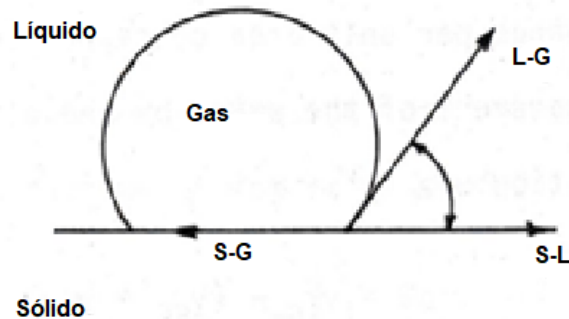


Figura 3. Representación esquemática del contacto de equilibrio entre una burbuja de aire y un sólido inmerso en un líquido (Fuerstenau,1985).

No hay sólidos que muestren un ángulo de contacto mayor a 180° que es el valor obtenido con teflón. La mayoría de los minerales son hidrófilos, por lo tanto, deben adquirir el carácter hidrófobo por medio de la adsorción de compuestos denominados colectores, para que se produzca la adhesión de burbujas de aire.

Se ha planteado que la unión entre las partículas y la burbuja ocurre en tres etapas secuenciales, las cuales se muestran en la Figura 4. En la primera, se produce el acercamiento de la partícula. Luego, a una distancia crítica, ocurre una ruptura de la película y la adsorción de la partícula con la formación de un sistema de tres fases. Finalmente, ocurre un acomodamiento del sistema para alcanzar un equilibrio estable (Nguyen, 2003;).

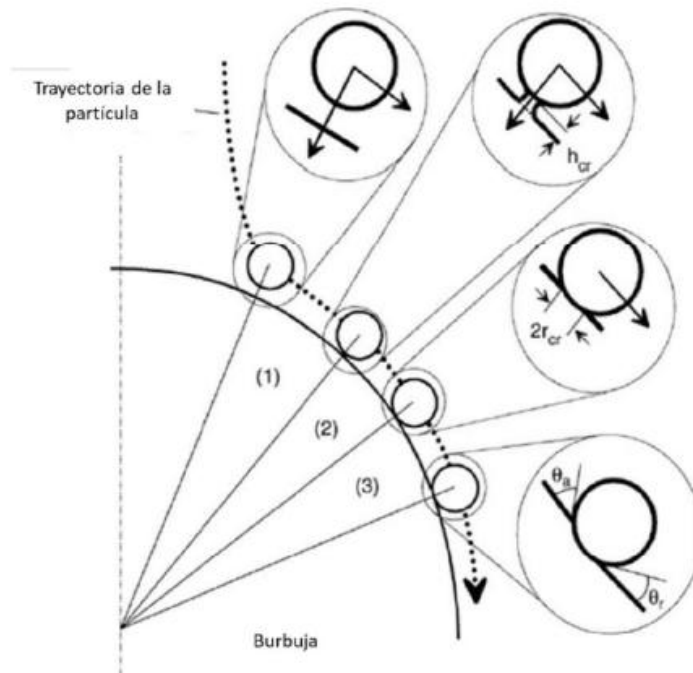


Figura 4. Etapas de la interacción de una partícula de mineral con una burbuja. (1) Acercamiento de la partícula a la superficie líquida de la burbuja a una distancia crítica h_{cr} . (2) ruptura de la película y la adsorción de la partícula formando un sistema de tres fases con radio r_{cr} , (3) acondicionamiento de equilibrio del sistema con ángulos de avance y retroceso θ_a y θ_r . (Nguyen et al., 2003).

El equilibrio de las tres fases entre la burbuja de aire, la superficie del mineral y el agua puede ser descrita por las respectivas tensiones interfaciales según la ecuación de Young (Bulatovic, 2007):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} * \cos \theta \quad (\text{Ec. 6})$$

1.4 Colectores

Los colectores son compuestos heterogéneos que contienen un grupo funcional inorgánico acoplado a una cadena de hidrocarburos. En general, el grupo

inorgánico es la parte de la molécula del colector que se adsorbe en la superficie mineral, mientras que la cadena de hidrocarburos, al ser de naturaleza no iónica, proporciona hidrofobicidad a la superficie del mineral como resultado de la adsorción del colector.

Dado que la finalidad de los colectores es hacer que los minerales sean repelentes al agua, estos reactivos se suelen clasificar en función de su capacidad de disociación en iones en solución acuosa y teniendo en cuenta qué tipo de iones (anión o catión) proporciona el efecto repelente al agua.

Cuando un colector se disocia en catión y anión, el que es la causa directa de la acción hidrófoba puede denominarse ion repelente activo y el otro ion no activo (no repelente). La estructura del ion repelente incluye siempre un radical hidrocarbonado, cuya presencia garantiza la repelencia al agua del mineral. Estos radicales no pueden existir en estado libre y no se adhieren directamente a la superficie del mineral. Por lo tanto, el radical repelente incluye otro grupo de átomos unido al radical de carbono, que forma una conexión entre el radical y la superficie del mineral. Este grupo conector se denomina grupo "solidófilo" (Bulatovic, 2007).

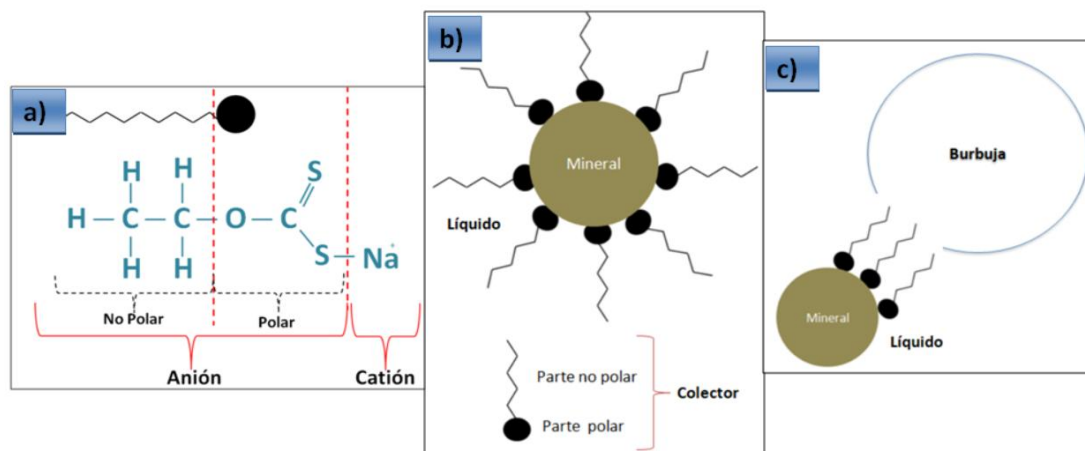


Figura 5. (a) Ejemplo de la estructura del colector etil xantato de sodio, mostrando el anión y el catión del colector. (b) Representación esquemática de la adsorción de un colector sobre la superficie de un mineral. (c) Representación de cómo se adhiere la partícula del mineral a una burbuja.

El efecto repelente al agua del colector está directamente relacionado con la longitud y estructura del radical hidrocarburo, mientras que el efecto del grupo solidófilo depende de:

- La naturaleza de la reacción con la superficie del mineral.
- La fuerza de la fijación del colector.
- La selectividad, todo lo cual depende de la composición y estructura del grupo solidófilo.

Glembocki y Plaksin (1961) clasificaron los colectores en dos grupos (Figura 6):

1. Compuestos iónicos: que se disocian en iones en el agua.
2. Colectores no iónicos: que son compuestos no polares, principalmente compuestos de hidrocarburos, insolubles en agua. Se cree que estos colectores hacen que el mineral sea repelente al agua al cubrir su superficie con una fina película.

Existen más colectores que son iónicos (que los no iónicos) y se dividen en dos grupos:

1. Colectores aniónicos, donde el anión hace que el mineral se vuelva repelente al agua.
2. Colectores catiónicos, donde el catión hace que la superficie del mineral se vuelva repelente al agua.

Los colectores aniónicos son el grupo más utilizado en la flotación. Estos colectores se subdividen a su vez, en función de la estructura del grupo solidófilo, en colectores oxhidrilos, cuando el grupo solidófilo se basa en iones orgánicos y sulfoácidos, y colectores sulfhidrilos, cuando el grupo solidófilo contiene azufre divalente (Bulatovic, 2007).

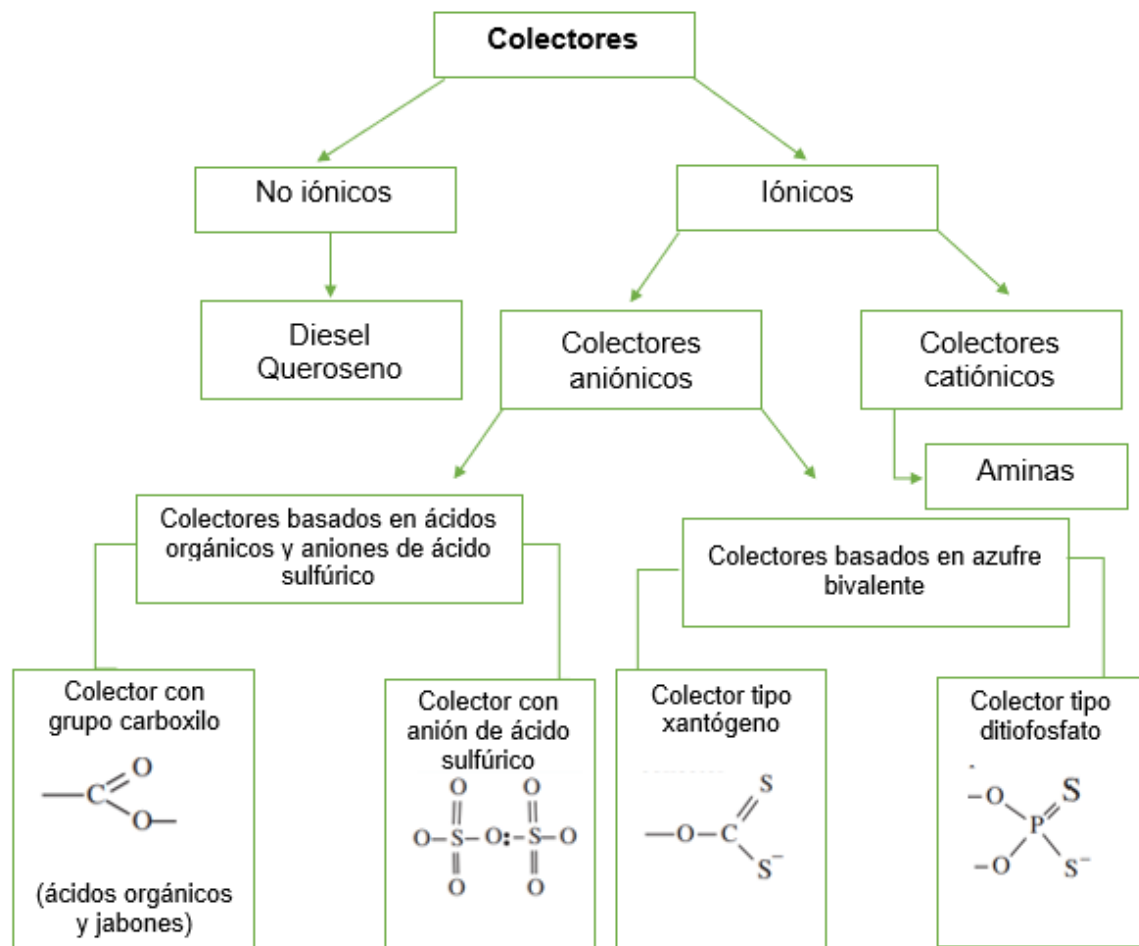


Figura 6. Clasificación de colectores (Adaptación de Bulatovic, 2007).

Los reactivos no iónicos o no polares se pueden definir como sustancias químicas que no pueden disociarse para formar iones o que son insolubles en agua. Son hidrocarburos líquidos obtenidos del petróleo crudo (destilación, fraccionamiento, etc.) o del carbón. Los reactivos de este grupo no tienen una composición química definida debido a las diferencias en las características del petróleo crudo o carbón del que se obtienen. Estos reactivos no interactúan con dipolos de agua o superficies minerales. Se cree que su adsorción sobre la superficie del mineral es impartida por adhesión. Se adsorben fácilmente en minerales que son

naturalmente hidrófobos, como el grafito, el azufre elemental y en parte de la molibdenita que se encuentra en los depósitos de vetas.

Los colectores catiónicos son compuestos orgánicos que tienen una carga positiva cuando se encuentran en un ambiente acuoso. El elemento común compartido por todos los colectores catiónicos es un grupo de nitrógeno con electrones desemparejados presentes, un ejemplo de este tipo de colectores son las aminas grasas (Bulatovic, 2007).

1.5 Colectores tipo xantógeno formiato

El uso de xantógenos formiatos como colector para flotar sulfuros de metales básicos, especialmente los de cobre, se remonta a más de 70 años (Douglass, 1927; Fisher, 1928).

Los xantógenos formiatos son los productos de reacción del xantato con cloroformiatos, según la reacción mostrada en la Figura 7.

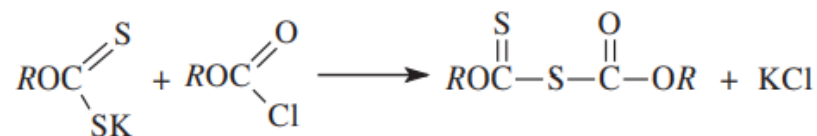


Figura 7. Reacción de síntesis de colectores tipo xantógeno formiato.

Los xantógenos formiatos tienen la ventaja de ser estables en condiciones ácidas. Esto contrasta con los xantatos, típicamente usados en la flotación de sulfuros metálicos que se descomponen en soluciones ácidas. Así, el uso de un colector tipo xantógeno formiato puede suponer un ahorro sustancial en el costo de la cal que se suele utilizar para ajustar el pH (Bulatovic, 2007).

Un xantógeno formiato se adhiere a la base de un mineral sulfuroso por quelación como se muestra en la Figura 8 (Ackerman et al., 1999).

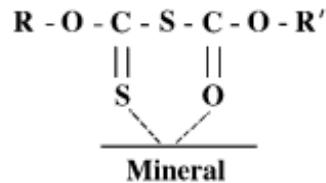


Figura 8. Mecanismo de adhesión de un xantógeno formiato.

1.6 Antecedentes del uso de colectores xantógeno formiato.

Ackerman et al. (2000) estudiaron 4 minerales de cobre, como la calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y covelita (CuS) y un mineral que usualmente se encuentra como ganga en los minerales como es el caso de la pirita (FeS_2). Los colectores que utilizaron fueron:

- Etil xantógeno etil formiato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- Propil xantógeno etil formiato ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- Isopropil xantógeno etil formiato ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- Butil xantógeno etil formiato ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- SecButil xantógeno etil formiato ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- Bencil xantógeno etil formiato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
- Isopropil xantógeno butil formiato ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)
- Isopropil xantógeno fenil formiato ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$)
- Isopropil xantógeno bencil formiato ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

Utilizaron una celda de microflotación sugerida por Fuerstenau (1962) utilizando 1 g de mineral, MIBC como espumante y nitrógeno para la formación de burbujas. Todas las pruebas se realizaron con una concentración de colector de 1×10^{-5} M utilizando 3 diferentes valores de pH; 5.0, 8.5 y 10.5.

Se concluyó que los xantógenos formiatos en general son buenos colectores para la mayoría de los sulfuros de cobre, son estables en medio ácido y la mayoría de los colectores utilizados discriminan a la pirita durante la flotación de sulfuros de cobre. Las tasas de flotación y recuperaciones generalmente disminuyen a medida que el sustituto de formiato cambia de etilo a butilo.

1.7 Adsorción.

La adsorción es un proceso donde el fluido es retenido en la superficie del material. Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del material sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en la disolución.

La cinética de transferencia de masa por adsorción incluye tres pasos, como se muestra en la Figura 9. El primer paso es la difusión externa. En este paso el adsorbato se transfiere a través de la película líquida que rodea al adsorbente. La diferencia de concentraciones entre la solución bulk y la superficie del adsorbente son la fuerza motriz de la difusión externa. El segundo paso es la difusión interna, esta describe la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente. El tercer paso es la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente.

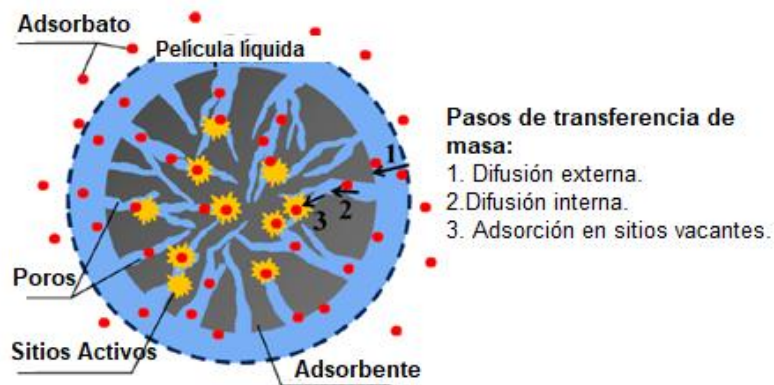


Figura 9. Pasos de transferencia de masa por adsorción (Wang y Guo, 2020).

La adsorción de los colectores en la superficie mineral es muy importante en el proceso de flotación por que la interfase del sistema mineral/agua es gobernada por muchas interacciones que involucran muchas variables como el pH de la pulpa, dosis de adsorbato (colector) o la estructura molecular de los colectores. La estructura molecular del colector y la superficie del mineral determinan las fuerzas de interacción responsables de la adsorción del colector y su efecto en las propiedades interfaciales como la carga superficial y la hidrofobicidad.

La adsorción puede verse afectada o beneficiada de acuerdo con diferentes factores y variables, conocidas como variables de proceso. Ejemplos de estos factores se consideran las propiedades fisicoquímicas del adsorbato en la fase líquida, las características del adsorbente y la interacción adsorbato-adsorbente. Como variables de proceso se pueden citar: el tiempo de contacto, la temperatura, la concentración inicial del adsorbato en la fase líquida, el tamaño de partícula del adsorbente, la dosis de adsorbente y el pH del medio en el cual está presente la sustancia a adsorberse como es el colector. Por lo tanto, cuando se obtienen los mejores valores de las variables de proceso se puede contribuir a hacer más eficiente el proceso de flotación desde las primeras etapas de éste (Ávila, 2019).

Woods et al. (1999) mostraron evidencia de quimisorción del colector tionocarbamato sobre cobre mediante espectroscopia Raman de mejoramiento superficial. Xiao et al. (2017) estudiaron el mecanismo de adsorción de un colector tipo éster, sobre la superficie de la calcopirita, introduciendo el uso de modelos matemáticos cinéticos y de isothermas para conocer el tipo de interacción entre colector y mineral.

1.7.1 Mecanismos de adsorción.

El fenómeno de adsorción es esencialmente una atracción de las moléculas de adsorbato a una superficie adsorbente, por lo cual se puede distinguir entre dos tipos de procesos de adsorción, clasificándose como adsorción física o adsorción química, dependiendo del tipo de fuerzas entre el adsorbato y el adsorbente.

- **Adsorción Física:** Es un fenómeno reversible que resulta de las interacciones débiles entre la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. Se produce por puentes de hidrógeno o por fuerzas intermoleculares del tipo van der Waals que son las fuerzas entre moléculas debidas a interacciones dipolares y comprenden los tipos de fuerzas siguientes: dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo inducido, dipolo inducido-dipolo inducido. Estas últimas son las más débiles y mejor conocidas como fuerzas de dispersión de London. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la superficie (Cooney, 1998).
- **Adsorción Química:** Ocurre cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, las energías de adsorción en este proceso son elevadas del orden de las de un enlace químico entre el adsorbato y adsorbente, la naturaleza del enlace puede ser iónico y covalente. La adsorción puede darse a diferentes velocidades y temperaturas de reacción, siendo un proceso irreversible y en términos generales puede ser

lenta o rápida, esto depende principalmente de qué tipo de molécula se adsorba y de la temperatura de adsorción (Cooney, 1998).

Las diferencias entre la adsorción química y física se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Diferencias entre adsorción física y química (Tran et al., 2016).

Característica	Adsorción Física	Adsorción Química
Fuerza o interacción	Las moléculas de adsorbato están retenidas por fuerzas débiles (fuerzas intermoleculares involucrando dipolos permanentes, así como también fuerzas de London) debido a una baja energía de activación.	Las fuerzas involucradas son fuerzas de valencia primarias (fuerzas intermoleculares), del mismo tipo de las que participan en la formación de un compuesto químico (intercambio iónico, quelación, complejación o coordinación).
Saturación admitida	La superficie del adsorbente puede ser cubierta por más de una capa de adsorbato (monocapa o multicapa) a una presión relativamente alta; la fisisorción generalmente ocurre como una multicapa.	La quimisorción se limita a una monocapa. Esto es porque las fuerzas de valencia que sostienen las moléculas en la superficie disminuyen rápidamente con la distancia desde la superficie del sólido que excede las distancias normales de enlace.
Naturaleza de la adsorción (reversibilidad)	El proceso es totalmente reversible, permitiendo estudiar tanto el proceso de adsorción como de desorción.	Este proceso es irreversible debido a que involucra interacciones fuertes, similares a los enlaces químicos. Esto significa que las especies originales no pueden ser recuperadas por medio del proceso de desorción.
Entalpía de adsorción	La magnitud de ΔH es bajo, a menudo menor de 40 kJ/mol.	La magnitud de ΔH es muy alto de ≈ 40 a 800 kJ/mol
Cambio en la energía de Gibbs	Adsorción con valores de ΔG° entre -20 a 0 kJ/mol correspondiendo a un proceso físico.	Adsorción con valores de ΔG° en el rango de -400 a -80 kJ/mol corresponden a quimisorción.
Energía de adsorción (Ec. Dubinin-Raduskevich)	La energía de adsorción es baja (<8 kJ/mol)	Energía de adsorción de 8-16 kJ/mol corresponde a intercambio iónico, mientras que para quimisorción es de >16 kJ/mol.

1.7.2 Parámetros termodinámicos para la adsorción del colector.

Los parámetros termodinámicos pueden ser obtenidos de acuerdo con las leyes de la termodinámica (Ec. 7), estos parámetros sirven para conocer la naturaleza espontánea del proceso. La energía libre de Gibbs además da el tipo de adsorción (quimisorción o fisorción) de acuerdo con el rango en que se encuentre, como se muestra en la Tabla 1.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde R es la constante de los gases ideales (8.31 J/mol*K), T es la temperatura del sistema en Kelvin y K_c es la constante aparente de equilibrio.

El cambio en la energía indica el grado de espontaneidad del proceso, entre más negativo sea el valor, más favorable es para la adsorción y su variación puede expresarse en función del cambio en la entalpía ΔH° (J/mol) y la entropía ΔS° (J/mol*K) de adsorción con la temperatura, obteniéndose la recta de regresión con pendiente $-\Delta S^{\circ}$ e intercepto ΔH° , como se muestra en la Ec. 8.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{Ec. 8})$$

Un valor negativo de ΔH° refleja que el proceso es exotérmico, mientras que valores negativos de ΔS° indican una disminución en la interfase solución-sólido durante la adsorción.

Para obtener la ecuación de Van't Hoff se sustituye la Ec. 7 en la Ec. 8, como se muestra en la Ec. 9.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (\text{Ec. 9})$$

La constante de equilibrio es obtenida del coeficiente de distribución K_d , según la Ec. 10 (Rahmani-Sani et al., 2016).

$$K_d = K_c = \frac{c_a}{c_e} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde c_a y c_e son la concentración de adsorbato en el equilibrio y adsorbido en la solución, respectivamente (mg/L), T es la temperatura (K) y R es la constante de los gases ideales (8.31 J/mol*K).

Otros de los parámetros termodinámicos importantes es la energía de activación (J/mol), la cual se puede calcular conociendo la constante de velocidad del modelo cinético que mejor describe el proceso cuando se usa el colector en cuestión. Estas variables se relacionan en la ecuación 11:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} T \dots\dots\dots (\text{Ec. 11})$$

Donde E_a es la energía de activación (J/mol), A es la constante de Arrhenius, R es la constante de los gases ideales (8.31 J/(mol*K)) y T la temperatura bajo la cual se desarrolla el proceso de adsorción expresada en Kelvin (K). Graficando $\ln k$ vs. $1/T$ se obtiene el valor de la energía de activación, la cual proporciona información sobre el tipo de adsorción y se complementa con la energía libre de Gibbs (Blanco et al., 2016).

1.7.3 Cinética de adsorción.

El tiempo de contacto necesario para lograr que se adhiera toda la cantidad posible del colector en la superficie del mineral se puede conocer a través de la evaluación de la cinética de adsorción. La cinética de adsorción permite determinar la velocidad con la que ocurre el proceso de adsorción hasta que se alcanza el equilibrio y determina el tiempo de residencia o el tiempo de equilibrio (aquel para el cual se logra la mayor cantidad de adsorbato adsorbido) que es una de las características más importantes que definen la eficiencia de un adsorbente (Ávila, 2019).

Este análisis cinético es posible de obtener al aplicar diferentes modelos matemáticos para la cinética de adsorción, los cuales son de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y segundo orden, estos modelos son descritos en la Tabla 2 (Blanco et al., 2014).

1.7.4 Isotermas de adsorción.

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

Las isotermas de adsorción se definen como la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante (Cooney, 1998).

Tabla 2. Modelos cinéticos de adsorción.

Modelo	Descripción	Ecuación
Pseudo primer orden (Modelo de Lagergren)	Se usa para la adsorción en sistemas sólido/líquido en donde la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de soluto en solución. El proceso de adsorción es llevado a cabo por fisisorción.	La ecuación que lo describe esta dada por: $q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t})$ Donde k_1 1/min es la cte. de velocidad de pseudo primer orden, q_{eq} y q_t (mg/g) corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo respectivamente y t es el tiempo..
Pseudo segundo orden (Modelo de Ho)	El proceso de adsorción se da por una adsorción química que involucra fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente.	Este modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente. La ecuación se muestra a continuación: $q_t = \frac{(q_{eq}^2 * k_2 * t)}{(1 + [q_{eq} * k_2 * t])}$ Donde q_{eq} y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y al tiempo t (min) respectivamente, k_2 (g/mig*min) es la cte. de velocidad de pseudo segundo orden y t el tiempo.
Segundo orden (Modelo de Elovich)	Se usa con frecuencia en quimisorción sobre superficies heterogéneas de materiales.	La ecuación que lo describe está dada por: $q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$ Donde q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida de colector en el tiempo t, a (mg/g) es la constante de adsorción del adsorbato y b (mg/g) es la constante de desorción.

Existen varios modelos matemáticos de isothermas de adsorción para representar el equilibrio de adsorción en sistemas líquido-sólido, entre los modelos

desarrollados destacan las isothermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. (Ho et.al., 2005).

- **Isoterma de Langmuir:** Es un modelo teórico y supone una energía de adsorción uniforme sobre la superficie, sin transmigración del adsorbato en el plano de la superficie. Para este modelo la capacidad máxima de adsorción corresponde con el llenado de la monocapa. La ecuación que representa esta isoterma se observa en la Ec.11.

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde q_m es la cantidad de adsorbato adsorbido en la monocapa (mg/g), q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g), K_L es la constante relacionada con la energía o entalpía neta de adsorción (L/mg).

- **Isoterma de Freundlich:** Es una ecuación empírica y puede ser utilizada para medios líquidos. Este modelo involucra una adsorción en una superficie heterogénea y se aplica a estudios en lotes. La ecuación que representa esta isoterma se observa en la Ec. 12.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde K_F es la constante de adsorción de Freundlich (mg/g) y $1/n$ es una medida de la intensidad de la adsorción.

- **Isoterma Langmuir-Freundlich:** Refiere una adsorción en superficies heterogéneas dada a través de diferentes mecanismos. La ecuación que representa esta isoterma se observa en la Ec.13.

$$q_e = \frac{KC_e^{1/n}}{1+aC_e^{1/n}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde K y a son constantes empíricas.

1.8 Diseño y Análisis de Experimentos.

El diseño de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos veraces que se pueden analizar mediante métodos estadísticos. El diseño de experimentos ofrece un modelo de regresión que combina las diferentes variables independientes y sus interacciones con el fin de predecir los valores deseados de respuesta (Montgomery, 2005).

El propósito de realizar un diseño de experimentos es establecer los valores de los factores que pueden afectar en la respuesta de los experimentos, como lo son el tiempo, pH, concentración de colector, tipo de colector, tamaño de partícula, etc. para lograr determinar las condiciones óptimas de operación del proceso.

1.8.1 Diseño Box-Behnken

Los diseños de Box–Behnken (BBD, por sus siglas en inglés) son diseños experimentales para la metodología de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) (Box et al., 1960). Los BBD se utilizan para refinar los modelos después de haber determinado los factores importantes, especialmente si se piensa que existe curvatura en la superficie de respuesta. El modelo matemático que se ajusta a un BBD es:

$$\gamma = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde y es la variable de respuesta, β_0 es el término independiente β_i y β_{ii} son los coeficientes de los i -ésimos efectos principales y su efecto cuadrático respectivamente, β_{ij} es el coeficiente de interacción entre el i -ésimo y el j -ésimo factor, y ε es el error aleatorio. Esta ecuación, al contar con términos cuadráticos, proporciona una superficie de respuesta con cierta curvatura que se aproxima mejor al modelo real.

Los BBD son una clase de diseños de segundo orden rotativos basados en diseños factoriales incompletos de tres niveles (Bennetto, 1984). Un BBD cumple los siguientes requisitos de diseño:

1. Para cada factor, o variable independiente, se colocan tres valores espaciados, generalmente codificados como “-1”, “0” y “+1”.
2. El diseño debe ser suficiente para ajustarse a un modelo cuadrático, es decir, uno que contenga términos al cuadrado, productos de dos factores, términos lineales y una intersección.
3. La relación entre el número de puntos experimentales y el número de coeficientes en el modelo cuadrático debería ser razonable (aproximadamente entre 1.5 y 2.6).
4. La estimación de la varianza debería depender principalmente de la distancia hacia el centro del cubo. El número de experimentos (N) necesarios para el desarrollo de BBD se define como:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde k es el número de factores y C_0 es el número de puntos centrales.

Los BBD permiten: (a) la estimación de los parámetros del modelo cuadrático; (b) construcción de diseños secuenciales, (c) detección de falta de ajuste del modelo;

y (d) uso de bloques demostrando que son más eficientes que otro tipo de diseños (Ferreira, 2007).

En la Figura 10 se muestra la representación gráfica de un BBD de tres factores y tres niveles. Los puntos representan las corridas experimentales o ensayos que se deben realizar. La Tabla 3 contiene el número de experimentos necesarios para un BBD de tres factores y tres niveles, en donde el valor máximo, mínimo y medio de cada factor en el rango seleccionado está codificado como “1”, “-1” y “0” respectivamente.

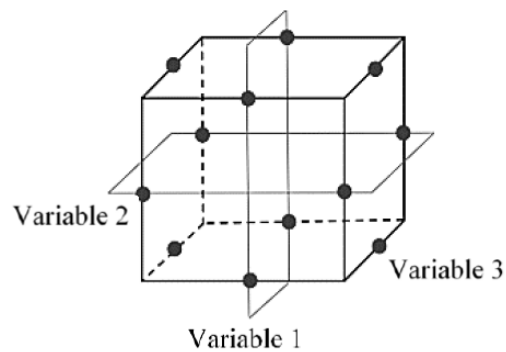


Figura 10. Representación geométrica de un DBB de tres factores y tres niveles (Nolasco, 2022).

Para el presente estudio, se aplicará un BBD de tres factores, siendo estos el pH, la concentración de colector y el tiempo de flotación con tres niveles para la optimización de la recuperación de plata (variable de respuesta) de los residuos metalúrgicos utilizando un colector tipo xantógeno formiato como colector.

Tabla 3. Número de experimentos necesarios para un BBD de tres factores y tres niveles.

Experimentos (N)	Variable 1 (x_1)	Variable 2 (x_2)	Variable 3 (x_3)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Hipótesis, Justificación y Objetivos.

Hipótesis.

El uso de compuestos tipo xantógeno formiato como reactivos de flotación, al ser estables en un amplio rango de pH (de 2 a 12), junto con la aplicación de herramientas estadísticas (diseño de experimentos) permitirá realizar una concentración eficiente de Ag de los residuos ácidos de lixiviación de la industria hidrometalúrgica del zinc.

Justificación.

En la hidrometalurgia del Zn se obtienen enormes cantidades de residuos conocidos como jarositas, pero este tipo de residuos contiene cantidades significativas de metales de interés económico como lo son la Ag, Pb, Cu y Zn, abriéndose un nuevo campo de investigación y obteniendo un beneficio extra al proceso general (Raschi et al., 2005).

Los colectores tipo xantógeno formiatos se han utilizado ampliamente en los procesos de flotación de minerales de Cu, sin embargo, se encuentra con información escasa en su uso en minerales de plata o de residuos metalúrgicos. Por lo cual se propone en la presente investigación sintetizar y utilizar diferentes colectores tipo xantógeno formiato para comparar y encontrar el colector más favorable, evaluando diversos factores, como el pH de la pulpa, la concentración del colector, el tipo de colector (tipo de sustituyente, tanto del lado del xantato como del cloroformiato), el tiempo de flotación, el porcentaje de sólidos y tamaño de partícula en la alimentación de la flotación.

Objetivo general.

Evaluar el efecto del tipo de sustituyente orgánico en compuestos tipo xantógeno formiato en la concentración de plata contenida en residuos metalúrgicos provenientes de la industria hidrometalúrgica del zinc bajo distintas condiciones de flotación.

Objetivos específicos.

- I) Caracterizar la muestra por medio de técnicas fisicoquímicas para conocer el tamaño de partícula, los elementos presentes en la muestra y el porcentaje de estos y conocer las fases presentes en el material, así como obtener imágenes de estas fases presentes.
- II) Sintetizar los colectores tipo xantógeno formiato para usarlos como reactivos de flotación, variando las cadenas hidrocarbonadas tanto del lado del xantato como del cloroformiato y caracterizar los colectores por espectroscopia UV-Vis
- III) Realizar experimentos de microflotación para concentrar la plata contenido en la muestra, analizando la influencia de las variables del proceso: porcentaje de sólidos, concentración y tipo del colector; pH del medio y tiempo de flotación.
- IV) Realizar cinéticas de adsorción a diferentes temperaturas para obtener el tiempo de contacto y energía de activación.
- V) Obtener las isothermas de adsorción para conocer la cantidad del colector adsorbido en el equilibrio en la superficie del mineral y los parámetros termodinámicos (ΔG° , ΔH° , ΔS°) que describen la interacción colector-superficie mineral.
- VI) Realizar un diseño de experimentos tipo Box-Behnken para encontrar los valores óptimos de las variables en el proceso de concentración de plata contenida en los residuos metalúrgicos.

VII) Realizar FRX y DRX del concentrado obtenido en la microflotación bajo las variables obtenidas en el diseño de experimentos para conocer el porcentaje de plata obtenido y las fases que se concentraron.

2. Metodología, equipo y materiales para la caracterización mineralógica de los residuos metalúrgicos, experimentos de microflotación y adsorción.

Se recibió una muestra de residuos ácidos de lixiviación, en forma de pulpa provenientes de una empresa hidrometalúrgica de zinc localizada en San Luis Potosí, México.

El diagrama que describe lo realizado en este trabajo se observa en la Figura 11.

2.1 Preparación de la muestra.

La muestra se recibió en forma de pulpa (aprox. 10 kg), por lo tanto, se lavó 2 veces con agua para eliminar cualquier tipo de reactivo que pudiese contener la muestra, se filtró a presión para posteriormente secar la torta obtenida, al obtener un material ya seco se pesó todo el material. El material obtenido se deslamó y desgrumó para hacerlo pasar por una malla Tyler del #12.

Se guardó una muestra representativa de alrededor de 500 g, de todo el material ya seco, a la cual se le denominó Testigo, esta muestra fue utilizada para la caracterización del mineral.

2.2 Caracterización.

Para la experimentación se requirió una preparación diferente de la muestra dependiendo de la técnica a utilizar.

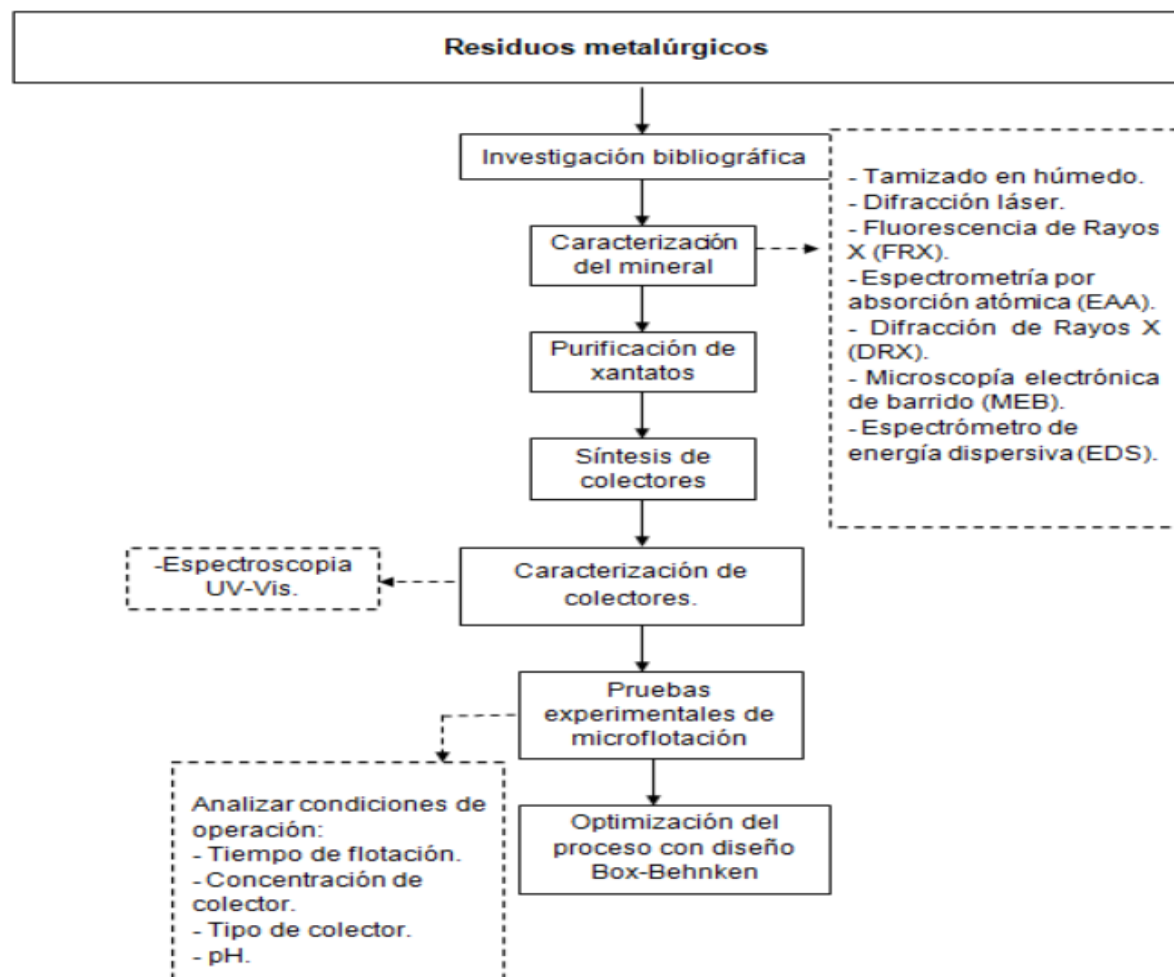


Figura 11. Diagrama de flujo del trabajo experimental propuesto

2.2.1 Tamizado.

La distribución del tamaño de partícula es una gráfica del número de partículas que tienen un valor único de la cantidad elegida frente a la misma cantidad o bien una distribución acumulada que representa la fracción de partículas más grandes o más pequeñas de un tamaño característico (Douglas, 2008).

Para la experimentación, se realizó una distribución granulométrica en húmedo al material utilizando las siguientes mallas Tyler; 140, 200, 230, 325 y 400, que corresponden a una abertura en μm a 106, 75, 63, 53, 44 y 38 respectivamente. Se propuso este tamizado en húmedo y con estas respectivas mallas ya que el material es bastante fino.

2.2.2 Difracción láser.

Como prueba complementaria se utilizó una técnica conocida como difracción láser, para evaluar la distribución de tamaño de las partículas más finas. Para esta técnica, de las fracciones que se obtuvieron en el tamizado, se realizó una homogenización mediante la técnica de cono y cuarteo de cada una de las fracciones para obtener muestras representativas y poder enviarlas al equipo a analizar.

Este método es muy común para medir tamaños de partícula y distribuciones de tamaño de 0.1 μm a 2000 μm . Las mediciones se hacen exponiendo la muestra a un haz de luz y detectando los patrones angulares de luz dispersada por partículas de distintos tamaños. La mayor parte de los instrumentos comerciales usan modelos ópticos en sus programas de análisis que se basan en la teoría de dispersión de Mie o de difracción de Fraunhofer. La teoría de Mie provee una solución mediante una esfera, la cual incluye los efectos de la luz transmitida y absorbida. Por otro lado, el modelo de difracción de Fraunhofer trata a las

partículas como aberturas opacas, circulares, que obstruyen el haz de luz (Douglas et al, 2008).

Para difracción láser se utilizó un equipo Máster Sizer 3000 con un rango de lectura de 0.1 μm a 3000 μm .

2.2.3 Espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

El principio de esta técnica se basa en gran medida en la ley de Lambert-Beer, donde los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía. Esta longitud de onda se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Para la determinación, se requirió una homogenización de cada una de las fracciones obtenidas en el tamizado y de la muestra testigo y su posterior disolución mediante un ataque químico con agua regia en proporción de 3:1 de HCl y HNO₃ respectivamente. Este análisis se realizó para conocer los elementos mayoritarios de interés previamente determinados por fluorescencia de rayos X, como el Fe, Cu, Zn y Ag. Las determinaciones se analizaron en un equipo Perkin Elmer modelo 3110.

2.2.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Esta técnica consta de producir iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones en las que intervienen electrones de los niveles de mayor energía. Por lo tanto, se produce un ion excitado con una capa K vacante, después de un breve periodo, el ion vuelve a su estado fundamental mediante una serie de transiciones electrónicas que se caracterizan

por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultaron de la excitación producida por el bombardeo de electrones (Douglas et al, 2008).

En la determinación elemental por fluorescencia de rayos X, de las fracciones de tamaño obtenidas en el tamizado y de la muestra testigo, se realizó un análisis químico semicuantitativo, esta técnica nos dio a conocer los elementos que se encuentran presentes en la muestra (con un peso atómico mayor al del Mg) y en qué porcentaje se encuentran. Estas pruebas se realizaron por triplicado para posteriormente sacar un promedio de los 3 valores obtenidos y tener el menor margen de error posible. Se utilizó un analizador portátil Olympus modelo Delta Profesional.

2.2.5 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica se rige por la ley de Bragg, que explica que cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la tercera pasa a la tercera capa y así sucesivamente (Douglas et al, 2008)..

Este análisis se realizó en la muestra denominada testigo, esto con el fin de conocer las fases minerales cristalinas mayoritarias que se encuentran en la muestra. Se utilizó un difractómetro Bruker modelo D8 Advance Da Vinci, utilizando una radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406$ nm).

2.2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersiva por rayos X (EDS).

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. La fuente de electrones es un filamento de tungsteno, los electrones son acelerados hasta una energía de entre 1 y 30 keV. Las lentes condensadoras se encargan de que el haz de electrones llegue a la lente objetivo; un par desvía el haz en la dirección “x” de la muestra y el otro par lo desvía en la dirección “y”. El barrido se controla aplicando una señal eléctrica a un par de las bobinas de barrido, de modo que el haz de electrones choca contra la muestra a un lado del eje central del sistema de lentes. La señal procedente de la muestra se puede codificar y almacenar en forma digital junto con las representaciones digitales de las posiciones “x” y “y” del haz (Douglas et al, 2008).

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de una de sus capas. Un electrón de la capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento (Thermo Fisher, 2022).

Para este análisis se tomó la muestra denominada testigo, esta muestra se trató con acetona para dispersar las partículas y eliminar todos los posibles grumos. Una vez la muestra seca, se envió a analizar por microscopía electrónica de barrido para obtener imágenes de la muestra en general y por secciones,

realizándole un mapeo multielemental por EDS, esto con el fin de conocer las fases minatorias de la muestra. Se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM- 5900LV, con un tamaño insitu (spot size) de 10^{-2} a 10^{-5} Å con aceleración de voltaje de 20 kV. Para esta técnica la muestra solida se monta sobre una cinta adhesiva de grafito en un porta muestras. Se recubrió con una capa de grafito para mejorar la conductividad eléctrica y obtener una mejor calidad de imagen.

2.3 Síntesis de colectores.

Se propusieron 4 colectores:

- Amil Xantógeno Propil Formiato $[CH_3(CH_2)_4OC(S)SC(O)O(CH_2)_2CH_3]$
- Butil Xantógenp Propil Formiato $[CH_3(CH_2)_3OC(S)SC(O)O(CH_2)_2CH_3]$
- Butil Xantógeno Butil Formiato $[CH_3(CH_2)_3OC(S)SC(O)O(CH_2)_3CH_3]$
- Butil Xantógeno Etil Formiato $[CH_3(CH_2)_3OC(S)SC(O)OCH_2CH_3]$

Para la realización de la síntesis se utilizaron los reactivos que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Reactivos utilizados en la síntesis de colectores xantógeno formiato.

Reactivo	Fórmula	Compañía	Pureza
Xantato amílico de potasio	$C_5H_{11}OCS_2K$	Alkemin	Purificado
Xantato butílico de potasio	$C_5H_9OCS_2K$	Alkemin	Purificado
Propil Cloroformiato	$C_4H_7ClO_2$	Sigma-Aldrich	Grado analítico
Butil cloroformiato	$C_5H_9ClO_2$	Sigma-Aldrich	Grado analítico
Etil cloroformiato	$C_3H_5ClO_2$	Sigma-Aldrich	Grado analítico
Pentano	C_5H_{12}	Sigma-Aldrich	Grado analítico

Acetona	C_3H_6O	CTR - Scientific	Grado analítico
Éter etílico anhidro	$(CH_3CH_2)_2O$	CTR - Scientific	Grado analítico

Para la síntesis se purificaron los xantatos por medio de la técnica Foster, ya que son de origen industrial (Wang et al., 1990), la cual consiste en disolver el xantato en acetona para ser filtrado posteriormente, después se agrega éter de petróleo a la solución filtrada para recrystalizar el xantato, finalmente se filtra el precipitado para obtener el xantato purificado. Para determinar si los xantatos fueron purificados de manera correcta se analizaron por medio de la técnica UV-Vis para observar que los picos de las impurezas hayan desaparecido. Los xantatos purificados deberán ser almacenados en recipientes cerrados a temperatura ambiente.

Para la preparación de los colectores xantógeno formiato se utilizó una relación molar de 2:1; 2 moles del xantato los cuales se disuelven en 40 mL de agua desionizada y 1 mol del cloroformiato el cual se mezcla con 40 mL de pentano. Las dos soluciones se ponen en contacto en un matraz de 3 bocas, como se muestra en la Figura 12.

La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas a una velocidad de 400 rpm en un sistema a reflujo a temperatura ambiente, esto nos ayudó a permitir el contacto entre fases acuosa-orgánica.

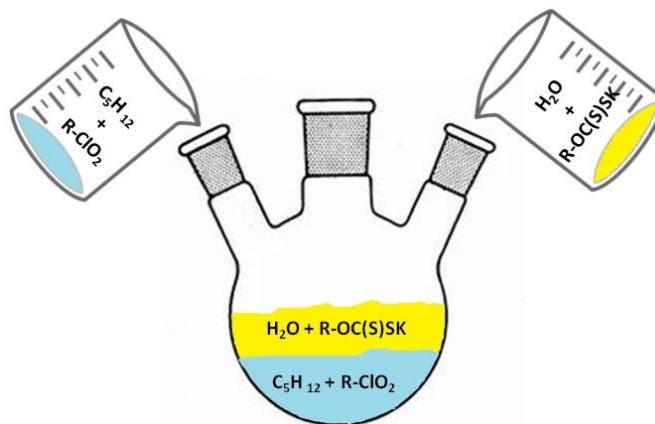


Figura 12. Mezcla de formiato + pentano con xantato + agua (Ackerman et al., 1999).

2.4 Caracterización de colectores.

Una vez sintetizados los colectores se caracterizaron por la técnica de espectroscopia UV-Vis.

2.4.1.1 Espectroscopia UV/Vis.

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma (Abril et al., 2010).

Esta técnica se utilizó para conocer la longitud de onda de máxima absorción, que para un colector tipo xantógeno formiato debe ser de alrededor de 273 nm según Ackerman et al., 1999. El equipo que se utilizó es un espectrofotómetro de UV/Vis modelo Génesis 10S UV-Vis marca Thermo Scientific Genesys 10S con celdas de cuarzo.

2.5 Pruebas de microflotación.

Para las pruebas de microflotación se utilizó un tubo Hallimond como el que se muestra en la Figura 13, este tubo consiste en una celda de vidrio de 11 cm de largo con flujo de nitrógeno desde el fondo y agitación magnética.

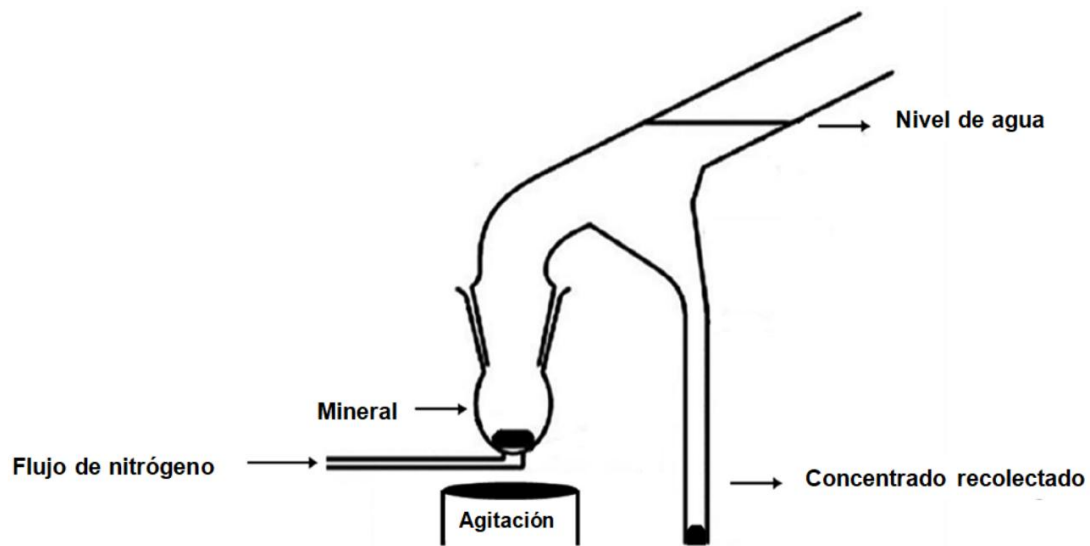


Figura 13. Esquema del tubo Hallimond para las pruebas de microflotación (Vilasó et al., 2022).

Para las microflotaciones se tuvieron 4 variables de estudio:

- ✓ Tiempo de flotación.
- ✓ Concentración del colector.
- ✓ Tipo de colector.
- ✓ pH del medio.

Las pruebas de microflotación se hicieron evaluando cada una de las variables, utilizando 1, 3 y 5 g de muestra, con un tiempo de acondicionamiento fijo en 5 minutos, variando los tiempos de flotación en 1, 3 y 5 minutos. Al obtener los mejores resultados de recuperación, estas variables quedaron fijas y

posteriormente se evaluaron cada uno de los 4 colectores a diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8, 10 y 12) y variando las concentraciones en 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} y 1×10^{-5} M. El concentrado de cada una de las pruebas se recolectó, se filtró en un embudo con papel de poro cerrado, se secaron durante un día y se pesaron en una balanza analítica.

El concentrado ya seco se analizó por FRX y con los cálculos correspondientes se obtuvo la recuperación de Ag de cada una de las pruebas de microflotación.

2.6 Pruebas de adsorción de colectores.

El desarrollo de la adsorción puede ser expresada como la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio. La cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio (q_e , mg g⁻¹) se calcula usando un balance de material de un sistema de adsorción; esencialmente el adsorbato que ha desaparecido de la solución debe estar en el adsorbente de acuerdo con la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} * V \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde C_o y C_e en mg L⁻¹ son las concentraciones del adsorbato al inicio y en equilibrio respectivamente; m es la masa en g de adsorbente seco utilizado; V es el volumen en L de la solución del adsorbato.

2.6.1 Determinación de q_e por UV/Vis.

Para conocer la concentración del colector en la solución remanente se utilizó la técnica de espectroscopia UV/Vis. Para poder determinar la longitud de onda de trabajo característico del colector, se preparó una solución de alcohol isopropílico

y agua la cual fue el blanco de lectura que se utiliza en el equipo. Posteriormente estas soluciones se llevaron a espectrofotómetro UV/Vis para realizar un barrido de 190 a 400 nm. Se seleccionó el valor de longitud de onda donde el colector mostró un máximo de absorbancia. Con el valor de longitud de onda se construyó una curva de calibración (concentración vs absorbancia), a partir de la cual se interpola la concentración de cada colector en función de la línea recta correspondiente a la validación de la ecuación de Lambert-Beer (Abril et al., 2010).

El equipo que se utilizó es un espectrofotómetro de UV/Vis modelo Génesis 10S UV-Vis marca Thermo Scientific Genesys 10S con celdas de cuarzo.

2.6.2 Determinación de la relación masa-volumen óptima.

Antes de iniciar cualquier estudio de adsorción es muy importante primero determinar la relación óptima de masa de adsorbente con el volumen de la solución. Esto con la finalidad de poder conocer la cantidad óptima de mineral a utilizar en los experimentos de adsorción y poder realizar un seguimiento adecuado del proceso. Para ello se pesaron diferentes cantidades de mineral (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 g) para ponerlo en contacto con un volumen específico de la solución del colector (30 mL con una concentración de 25 mg/L) a 400 rpm. Cada minuto durante 6 minutos, se retiraron las muestras, se filtraron y el líquido se utilizó para determinar la concentración del colector que no se haya adsorbido mediante espectroscopia UV-Vis.

2.6.3 Cinéticas de adsorción.

Los estudios cinéticos relacionan la cantidad del colector adsorbido sobre la superficie del mineral contra el tiempo de contacto (q_t vs t).

En la cinética de adsorción se prepararon una serie de muestras, en las cuales se colocaron 0.1 g de mineral con 30 mL de la solución del colector, a diferentes tiempos de contacto (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos). En cada determinado tiempo se retira la muestra, se separaron las fases y en el líquido se determina la concentración del colector que no se adsorbió.

En todos los experimentos se mantuvo a pH de 10.5 ya que fue al pH en el cual se obtuvo mayor recuperación de Ag en la microflotación, (este pH se utilizó ya que a pesar de que estos colectores mostraron buenas recuperaciones de plata en medio ácido, siguen siendo mejores las recuperaciones en medio básico, específicamente en pH de 10.5, sin embargo estos resultados pueden ser extrapolables para medio ácido), temperatura ambiente y agitación constante. Los datos experimentales que se obtuvieron se utilizaron para aplicar diferentes modelos cinéticos y determinar cuál de ellos describe mejor el proceso de adsorción de los colectores en la superficie del mineral. Los modelos cinéticos que se utilizaron fue el de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

Estos experimentos posteriormente se repitieron pero ahora variando la temperatura (15 y 30°C) para obtener los valores termodinámicos del proceso de adsorción estudiado.

2.6.4 Obtención de las isotermas de adsorción.

Estos experimentos permitieron relacionar la cantidad de colector adsorbido en el mineral contra concentración en el equilibrio (q_e vs C_e). De la siguiente manera: se prepararon varias muestras de solución a pH de 10.5, a diferentes concentraciones iniciales del colector (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 mg/L) y se pusieron en contacto con una cantidad constante del mineral (0.1 g), durante el tiempo de equilibrio determinado en la cinética de adsorción. Una vez transcurrido

el tiempo, se filtró la mezcla y se determinó la concentración del colector adsorbido (mg/g) por medio de UV-Vis.

Los datos experimentales que se obtuvieron se utilizaron para aplicar los modelos de las diferentes isothermas (Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich) para obtener los parámetros característicos de cada isoterma. Estos modelos fueron utilizados ya que como se menciona en los antecedentes Langmuir describe la adsorción en monocapa, Freundlich es para adsorciones no ideales y Langmuir-Freundlich predice la saturación de la superficie a altas concentraciones.

2.6.5 Estudio del efecto de temperatura.

Para la determinación de los parámetros termodinámicos se realizaron experimentos de adsorción variando la temperatura. Se seleccionaron 3 temperaturas de trabajo: 15, 27 y 30°C. Los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones que las cinéticas de adsorción, variando las temperaturas de trabajo. Los parámetros termodinámicos ΔH° , ΔS° y ΔG° se determinaron de acuerdo a las Ec. (7, 8 y 9) descritas anteriormente y utilizando los datos experimentales obtenidos.

2.7 Diseño de experimentos.

Para obtener las condiciones óptimas de flotación se propuso un diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo Box-Behnken, como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Ejemplo de la matriz arrojada por el software Statgraphics Centurion XV para el diseño estadístico experimental por Box-Behnken.

Experimento	Tiempo (min)	[AXPF] (mol/L)	pH
1	3	1×10^{-5}	12
2	7	5×10^{-4}	11
3	5	5×10^{-4}	12
4	7	1×10^{-5}	12
5	5	5×10^{-4}	12
6	5	1×10^{-5}	11
7	5	5×10^{-4}	12
8	5	1×10^{-3}	11
9	5	1×10^{-3}	13
10	5	5×10^{-4}	12
11	3	5×10^{-4}	13
12	7	1×10^{-3}	12
13	5	5×10^{-4}	12
14	3	1×10^{-3}	12
15	5	5×10^{-4}	12
16	3	5×10^{-4}	11
17	5	5×10^{-4}	12
18	7	5×10^{-4}	13
19	5	1×10^{-5}	13
20	5	5×10^{-4}	12

3. Resultados y discusión de la caracterización, experimentos de microflotación y adsorción utilizando colectores tipo xantógeno formiato sobre residuos metalúrgicos.

3.1 Caracterización física, química y mineralógica del residuo metalúrgico.

El mineral utilizado en este estudio es una muestra obtenida de los residuos de lixiviación del proceso hidrometalúrgico para la obtención de zinc. La muestra mostró un pH ácido de 4.0, en la Figura 14 se observa la apariencia de este residuo metalúrgico.



Figura 14. Residuo mineralógico recibido de la lixiviación de Zn.

3.1.1 Análisis granulométrico.

En la Tabla 6 se observa que la muestra es bastante fina, ya que casi todo el material pasa de la malla 400 que tiene una abertura muy pequeña equivalente a 38 μm .

En la Figura 15 se observa que el D_{80} corresponde a 38 μm , lo que significa que el 80% de las partículas son menores a diámetros de 38 μm , corroborando que el

material en su mayoría es demasiado fino. Nolasco (2022) reportó valores de D_{80} de 25.1 μm para un residuo con características similares, deduciendo que por todo el previo procesamiento que llevan estos residuos es normal que sean bastantes finos y que para extracción de plata lo convierte en un tratamiento rentable ya que la etapa de reducción de tamaños de minerales es la más costosa.

Tabla 6. Distribución granulométrica de lodos Pb-Zn.

Malla	Abertura (μm)	Tamaño promedio	Peso (g)	% Peso	%Acum (+)	%Acum (-)
140	106	115.66	64.7	2.52	2.52	97.48
200	75	89.16	27.6	1.08	3.60	96.40
230	63	68.74	62.6	2.44	6.03	93.97
270	53	57.78	88.3	3.44	9.47	90.53
325	44	48.29	71.2	2.77	12.25	87.75
400	38	40.89	141.5	5.51	17.76	82.24
-400	-38	34.62	2111	82.24	100.00	0.00
Total			2566.9	100		

3.1.2 Difracción láser.

Se utilizó esta prueba de difracción láser como complemento al análisis por mallas, ya que como se observa en la Figura 16 el mineral es muy fino, en esta prueba se obtienen resultados de diámetro promedio $D_{[4,3]} = 14.0 \mu\text{m}$ y un $Dv_{(80)} = 18.8 \mu\text{m}$, indicando partículas muy pequeñas. El diámetro medio Dv_{50} corresponde a 7.71 μm como se muestra en la Figura 16.

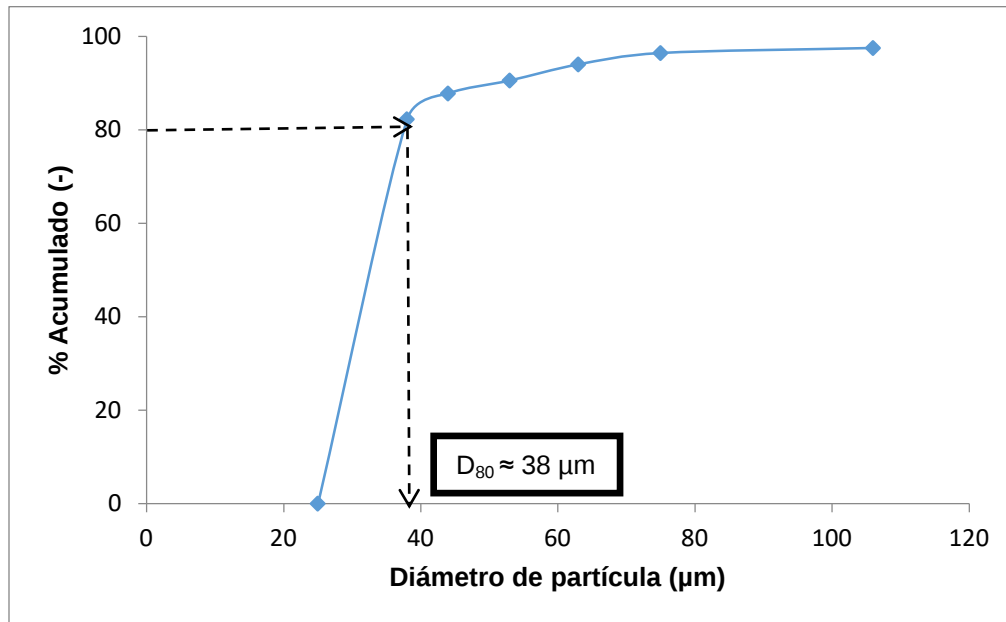


Figura 15. Distribución granulométrica de lodos Pb-Zn.

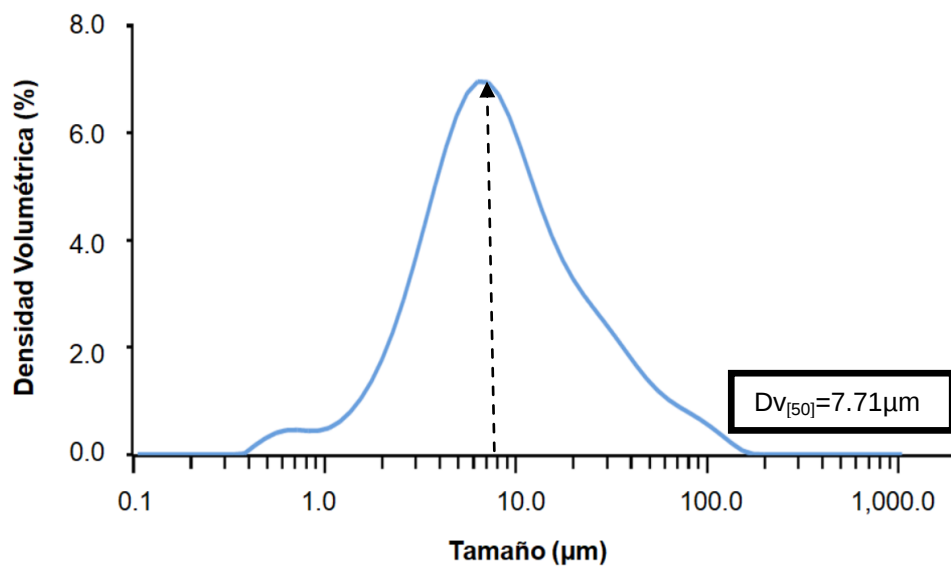


Figura 16. Diagrama de distribución de tamaño de partícula obtenido en difracción láser.

3.1.1 Análisis por difracción de rayos X.

En la Figura 17 se observa el difractograma obtenido de los residuos metalúrgicos, en ella se observan las fases mineralógicas mayoritarias, las cuales corresponden al 43.6% de jarosita de sodio ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2\text{OH}_6$), 31.2% de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 14.6% de cuarzo (SiO_2) y 10.6% de anglesita (PbSO_4). La cantidad de fases amorfas es del 18.5%.

Sánchez (2016) trabajó con muestras muy similares a las utilizadas en este trabajo, ambas obtenidas de un proceso para la hidrometalurgia del zinc con la diferencia que las utilizadas por Sánchez (2016) eran concentrados y las de este trabajo son la alimentación, él reportó las mismas fases que se encontraron en este trabajo y otras que no se encontraron, como esfalerita (ZnS), hematita (Fe_2O_3), ferrita de zinc (ZnFe_2O_3) y azufre (S).

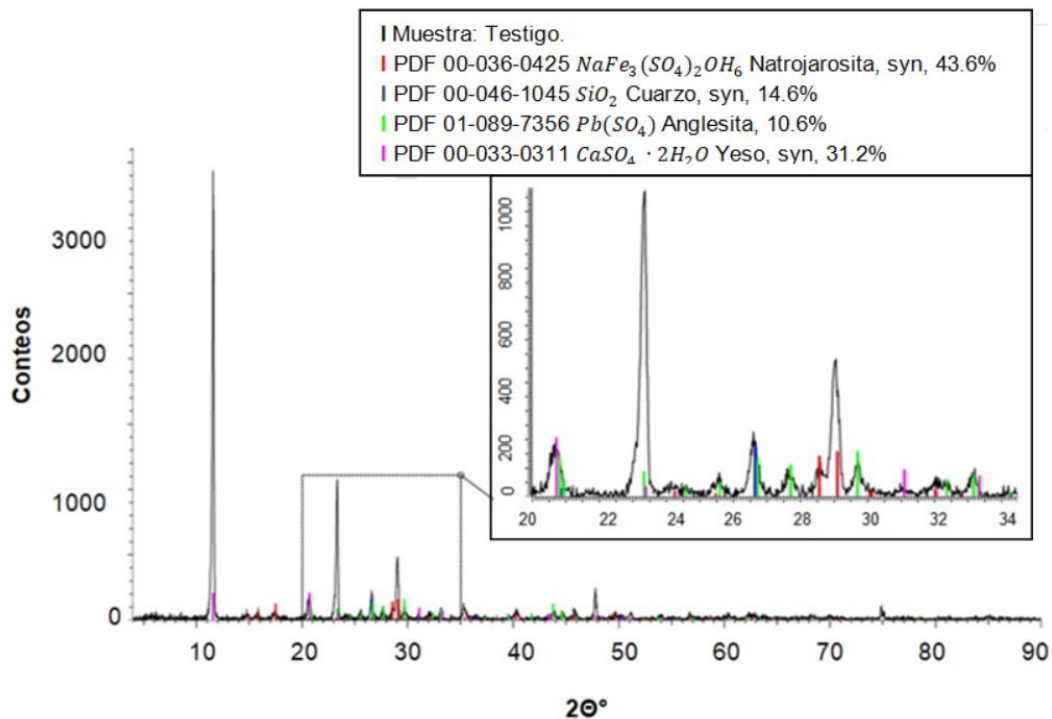


Figura 17. Difractograma de la muestra Testigo.

3.1.2 Análisis por fluorescencia de rayos X.

La muestra fue analizada mediante un análisis cualitativo por fluorescencia de rayos X, para conocer a detalle el análisis de los elementos minoritarios presentes en la muestra. En la Tabla 7 se observan los elementos contenidos en porcentaje en peso de cada fracción de tamaño. Para estas pruebas se realizaron por triplicado para posteriormente sacar un promedio y tener el menor margen de error en las lecturas.

Destaca que el mayor contenido de plata se encuentra en la fracción de malla -400 con el 0.15% de Ag presente en el 80 % en peso de la muestra de acuerdo a la Tabla 6.

Tabla 7. Elementos obtenidos por FRX de las muestras.

	%Si	%S	%Ca	%Fe	%Zn	%Sr	%Ag	%Sb	%Pb	%LE
Testigo	3.33	6.54	6.45	7.02	2.06	0.79	0.14	0.15	8.13	38.02
+ 140	13.72	2.82	2.23	2.59	0.79	0.37	0.09	0.89	3.78	38.07
+ 200	10.59	3.94	3.77	3.73	0.96	0.37	0.11	0.55	3.82	37.95
+230	7.13	6.30	6.22	7.49	1.04	0.28	0.10	0.25	3.22	37.83
+ 270	4.92	8.98	9.48	8.66	1.04	0.34	0.10	0.13	3.68	37.71
+ 325	3.98	9.74	9.2	9.78	0.91	0.21	0.13	0.10	2.47	37.80
+ 400	3.16	10.18	10.93	8.38	0.85	0.26	0.14	0.07	2.76	37.75
-400	1.69	5.14	6.58	6.72	1.73	0.91	0.15	0.10	9.25	38.09

3.1.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

De acuerdo a la Figura 18 donde se muestra una imagen general de la muestra es posible observar tamaños de partícula menores a 50 μm , corroborando de manera visual que la muestra es bastante fina.

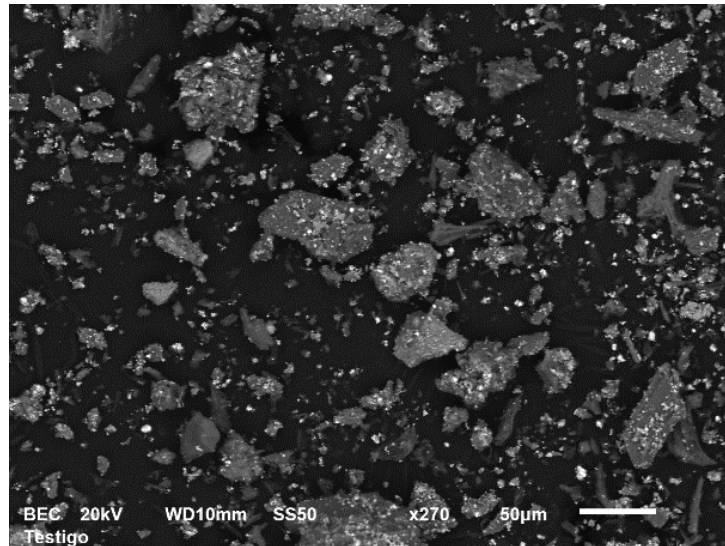


Figura 18. Micrografía general de los lodos Pb-Zn por MEB.

Se realizó un análisis puntual de la muestra para encontrar las fases presentes en la muestra de los residuos metalúrgicos cómo se muestran en la Figura 19. En la Figura 19a se observan picos de Pb, Ba, S, O y Sr que puede tratarse de barita ($BaSO_4$), celestita ($SrSO_4$) y anglesita ($PbSO_4$), este mineral está corroborado por el análisis de DRX. En la Figura 19b se observan los picos de Ca, O y S, deduciendo que se trata del yeso ($CaSO_4$) contenido en la muestra, este mineral está corroborado por el análisis de DRX. En la Figura 19c se observan picos de Zn, Fe y O, que podrían corresponder a la fase de ferrita de zinc ($ZnFe_2O_3$), ya que en la imagen obtenida por MEB se distingue por su forma plana, poco porosa y con una tonalidad en gris claro. En la Figura 19d se observan picos de Si, Al, y O, deduciendo que se puede tratar de un silicato de aluminio.

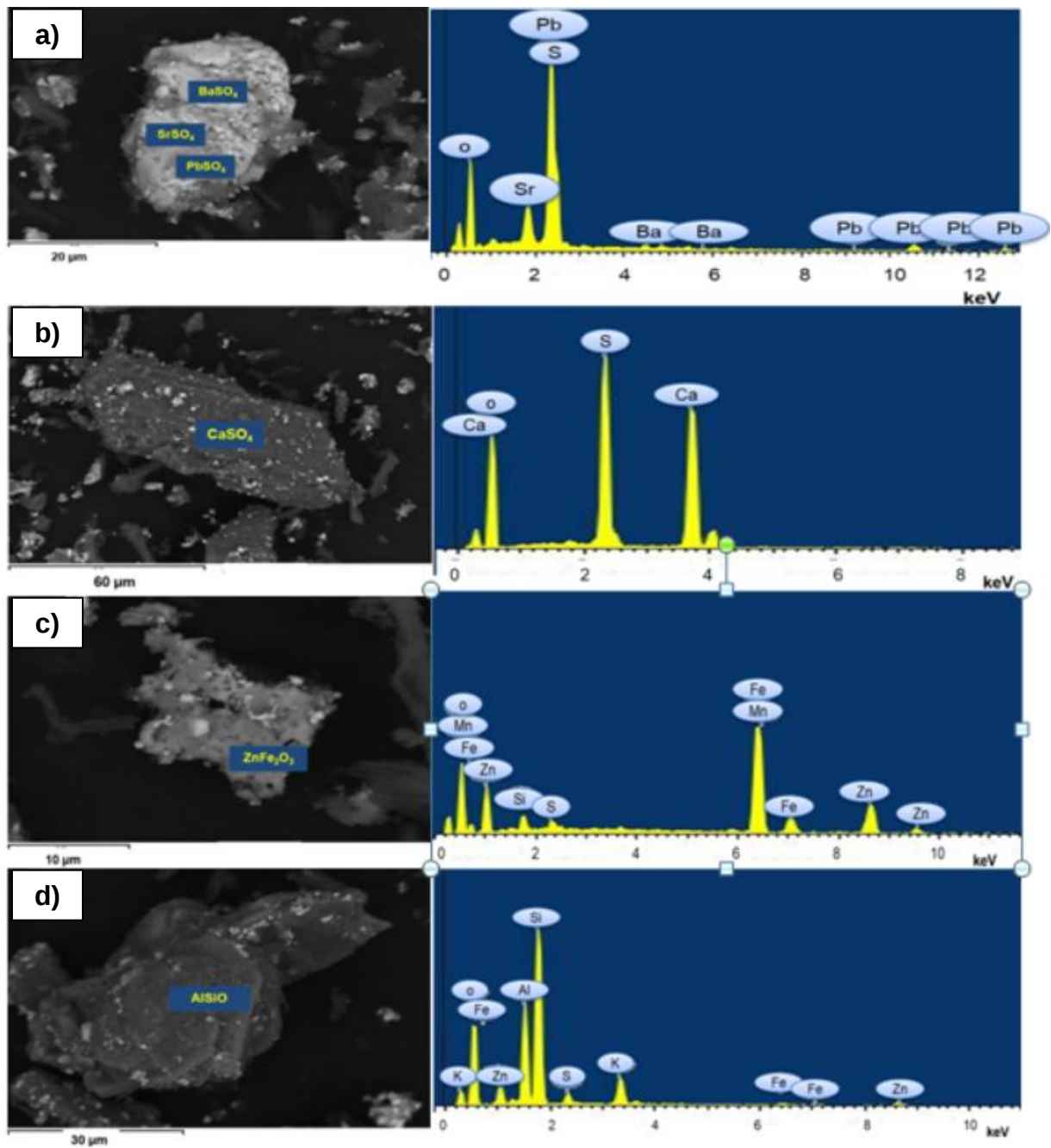


Figura 19. Micrografías por MEB y espectros EDS del análisis puntual de los residuos metalúrgicos..

La plata fue difícil de encontrar ya que eran partículas muy finas cómo se puede observar en la micrografía de la Figura 20 que se encuentra en un rango de 3 μm , en los picos del EDS podemos observar que esta Ag está acompañada de S principalmente, donde la fase mineralógica corresponde a sulfuro de plata.

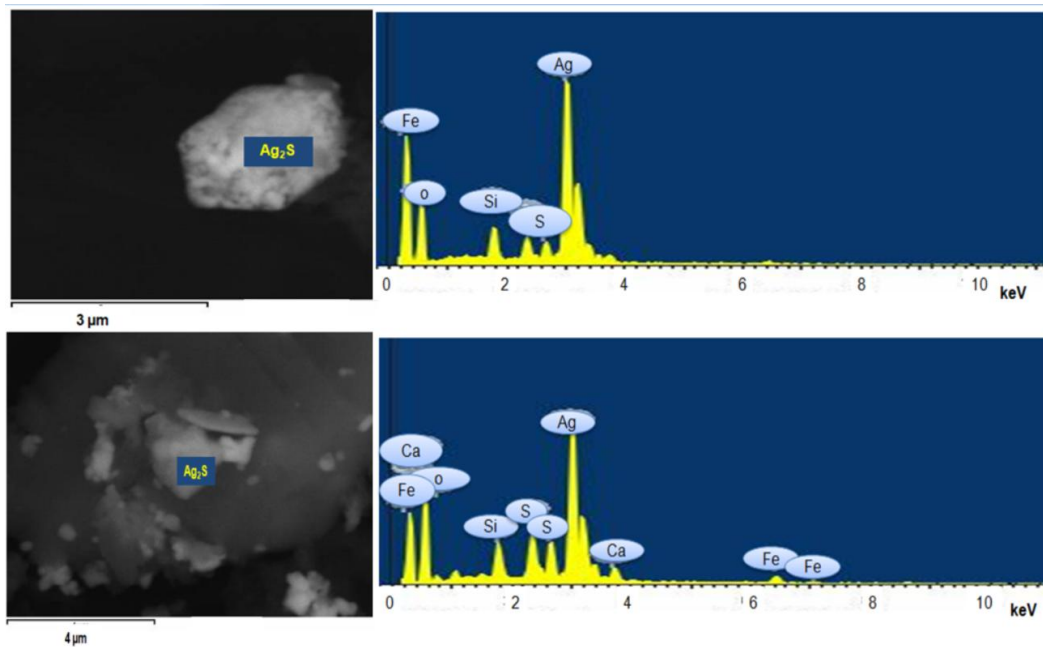


Figura 20. Micrografías por MEB y espectros EDS donde se logró localizar Ag.

3.1.4 Análisis por espectroscopia de absorción atómica.

Como se observa en la Tabla 8, se realizó un análisis químico para conocer la cantidad de Ag presente en cada fracción de tamaño para corroborar si es factible su recuperación por medio de procesos de microflotación. Se observa que conforme la muestra es más fina se encuentra mayor cantidad de Ag en la muestra siendo totalmente congruentes estos resultados con los obtenidos por FRX.

Tabla 8. Análisis químico de los residuos metalúrgicos por medio de la técnica EAA.

Muestra	Ag contenida (g/t)
Testigo	2340
+140	1080
+200	1054
+230	1300
+270	1460
+325	1580
+400	1820
-400	3180

3.2 Síntesis de colectores.

En la Tabla 9 se muestran los colectores que fueron sintetizados por el procedimiento mencionado en la metodología. La síntesis se llevó a cabo por reacción directa como se muestra en la Figura 21.

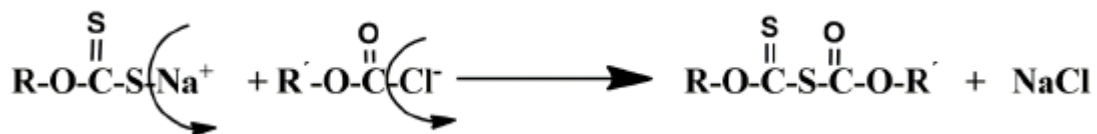
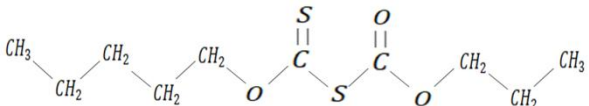
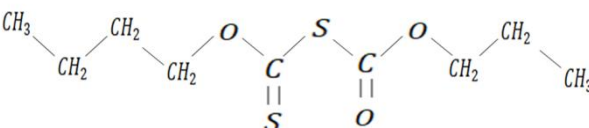
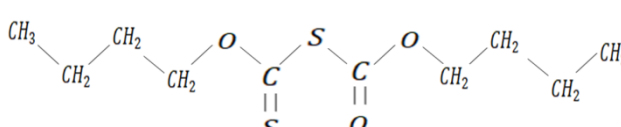
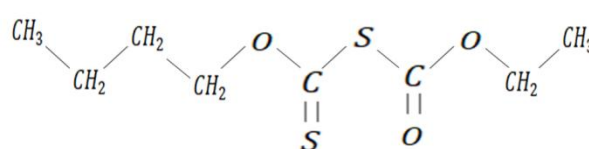


Figura 21. Reacción de síntesis del colector tipo xantógeno formiato.

En la Tabla 9 se observan las cadenas, peso molecular y longitud de onda de absorción máxima detectada por UV-Vis de cada colector sintetizado.

Tabla 9. Datos de colectores sintetizados.

Colector	Fórmula	Peso molecular	Longitud de onda
Amil xantógeno propil formiato (AXPF) $C_{10}H_{18}O_3S_2$		250.3781 g/mol	273.45 nm
Butil xantógeno propil formiato (BXPf) $C_9H_{16}O_3S_2$		236.3514 g/mol	273.52 nm
Butil xantógeno butil formiato (BXBF) $C_{10}H_{18}O_3S_2$		250.3781 g/mol	273.98 nm
Butil xantógeno etil formiato (BXEF) $C_8H_{14}O_3S_2$		222.3247 g/mol	273.87 nm

3.3 Caracterización de colectores.

3.3.2 Espectrometría ultravioleta visible (UV-Vis).

De acuerdo con los resultados obtenidos por la técnica UV-Vis se pudo determinar la longitud de onda de máxima absorción de los colectores utilizados, como se

muestran en la Tabla 9, los cuales presentaron una máxima absorbancia de alrededor de 273 nm. En la Figura 22 se muestran los espectros obtenidos para cada uno de los colectores sintetizados. En ninguno de los espectros se observaron otras señales que indicaran la existencia de otras especies, por lo que se deduce que fueron sintetizados de manera correcta en forma pura.

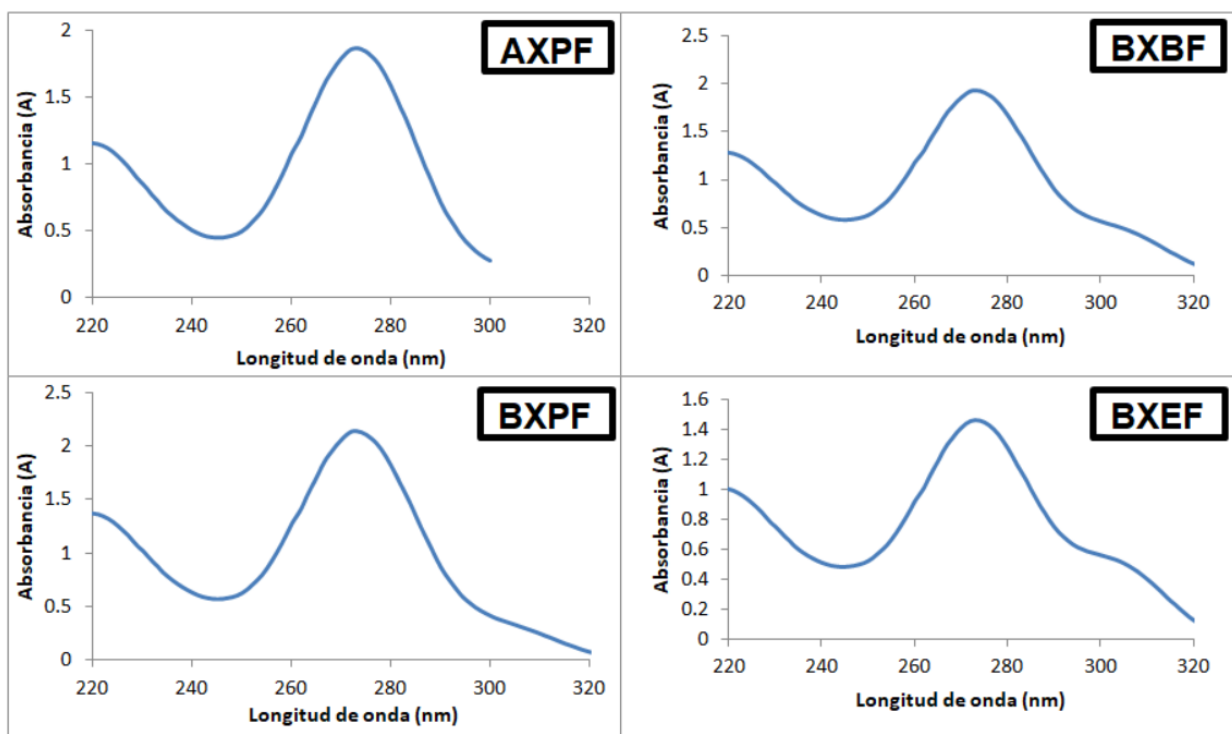


Figura 22. Espectros de los colectores sintetizados obtenidos mediante la técnica UV-Vis.

3.4 Pruebas de microflotación.

3.4.1 Selección de tiempo de flotación.

La flotación selectiva ocurre en cortos tiempos de flotación, por lo cual se variaron 3 tiempos diferentes de 1, 3 y 5 minutos bajo las mismas condiciones, estas condiciones fueron utilizadas arbitrariamente (5 minutos de tiempo de

acondicionamiento, 1 gramo de mineral con el colector AXPF a una concentración de 1×10^{-4} M y un pH de 4) para poder evaluar la recuperación de Ag y seleccionar el tiempo más eficiente de flotación. Como se muestra en la Figura 23 a mayor tiempo de flotación, mayor recuperación de Ag, por lo cual el tiempo se mantuvo en todas las flotaciones de 5 minutos.

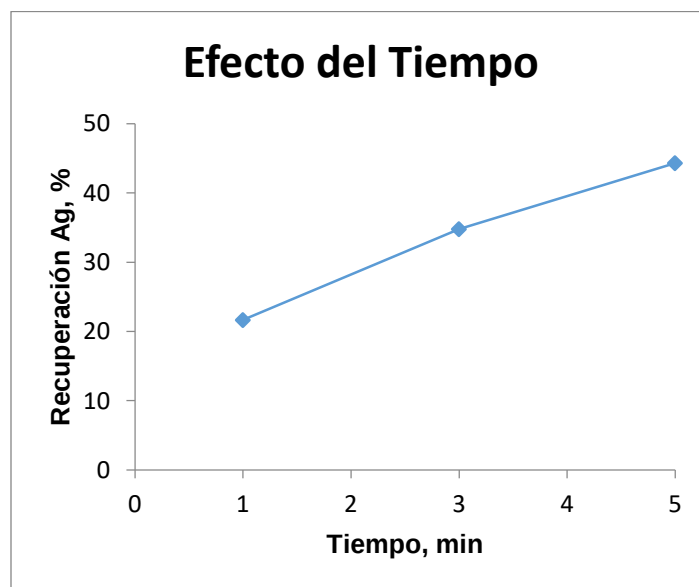


Figura 23. Efecto del tiempo en flotación.

3.4.2 Selección de porcentaje de sólidos de flotación.

Para las pruebas de microflotación se utilizó un tubo Hallimond, por lo cual según la teoría requiere poca cantidad de sólidos, por lo tanto se variaron 3 cantidades de mineral diferente, de 1, 3 y 5 g para evaluar la recuperación de Ag y seleccionar la cantidad más eficiente para el proceso de concentración. Estas pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones, elegidas arbitrariamente, 5 minutos de tiempo de acondicionamiento, con el colector AXPF a una concentración de 1×10^{-4} M a un pH de 4 y un tiempo de flotación de 5 minutos.

Como se muestra en la Figura 24 a mayor cantidad de mineral menor es la recuperación de Ag, esto se puede explicar por la sobresaturación de mineral en la celda, por lo cual los gramos de mineral utilizados para todas las pruebas fueron de 1 g.

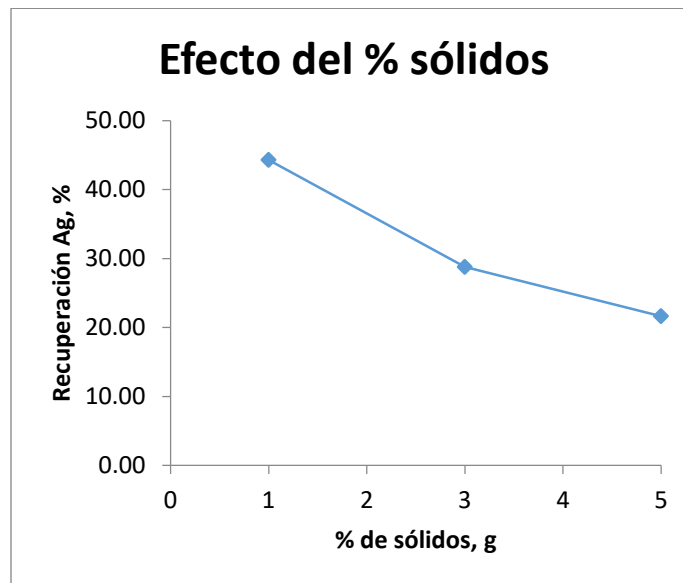


Figura 24. Efecto del porcentaje de sólidos en flotación.

3.4.3 Efecto del pH y concentración para los diferentes colectores.

En la Figura 25 se observan todas las combinaciones de pH y concentración para los diferentes colectores, observando que estos colectores son estables para todos los pH y que las mejores recuperaciones se observan en concentraciones de 1×10^{-4} y 1×10^{-3} en la mayoría de los casos y en pH básico, esto se explica ya que a pesar de que este tipo de colectores muestra una estabilidad en pH ácido siguen siendo de la familia de los xantatos, los cuales aumentan su velocidad de descomposición conforme se acercan a rangos de pH ácido (Juncal, 2014).

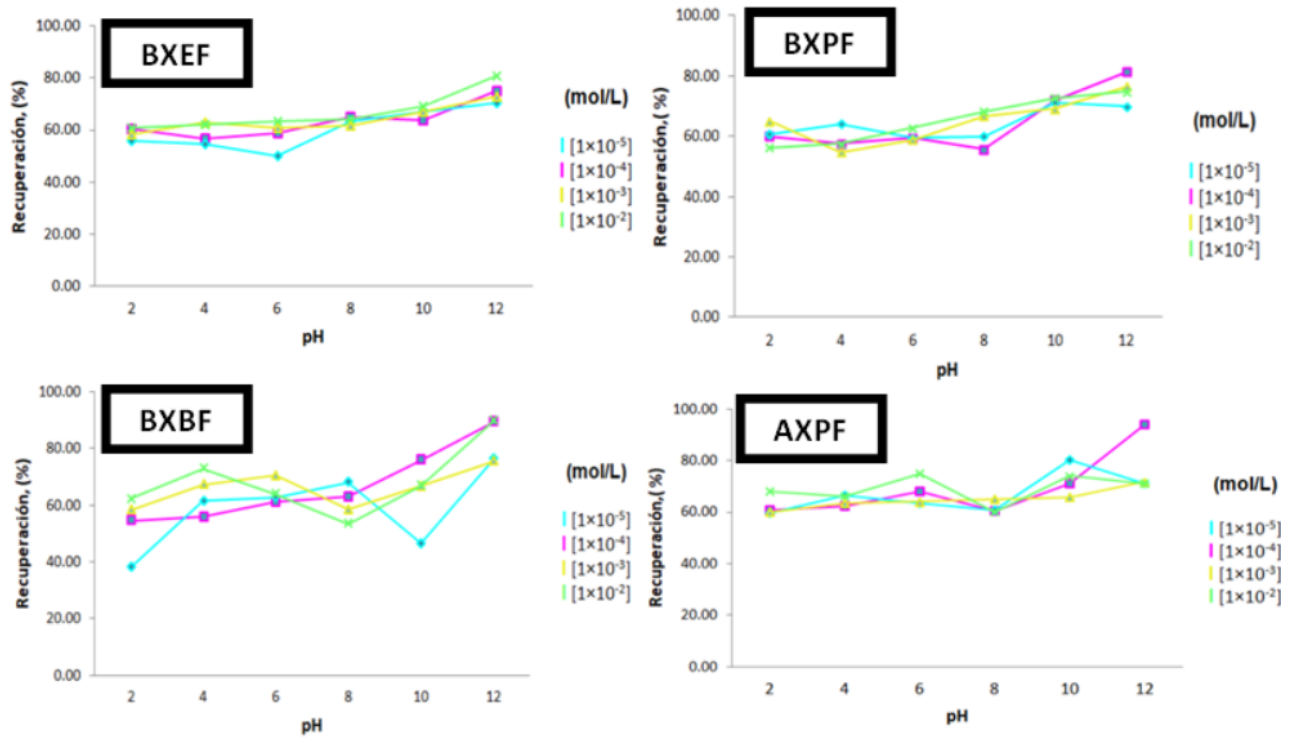


Figura 25. Efecto del pH a diferentes concentraciones del colector.

Ackerman et al., (2000) reportaron datos para el colector butil xantógeno etil formiato con un mineral de calcocita y se observan resultados muy semejantes a los mostrados en este trabajo, ya que es uno de los colectores que muestra más estabilidad en todos los pH. También concuerda en que la recuperación de flotación se ve afecta cuando se cambia de etil a butil en la cadena del formiato.

En la Tabla 10 se puede observar la respuesta que tienen los colectores al ser utilizados bajo las mismas condiciones (pH de 12, concentración del colector de 1×10^{-4} M, 1 g de mineral, 5 minutos de acondicionamiento y 5 minutos de tiempo de flotación), observando que cuanto menor sea el tamaño de la cadena hidrocarbonada, menor es la recuperación de Ag.

Tabla 10. Recuperaciones de Ag para cada colector a las mismas condiciones.

Colector	Peso molecular	Recuperación Ag
BXEF	222.32 g/mol	74.98%
BXPF	236.35 g/mol	81.36%
BXBF	250.37	89.41%
AXPF	250.37	93.94%

En la Tabla 11 se puede observar de manera más detallada la influencia que tiene el pH y la concentración en cada colector, aunque es notorio que los colectores a pesar de tener diferentes ramificaciones trabajan de manera muy similar y con muy buenos resultados.

La concentración del colector también maneja un papel fundamental en la recuperación de Ag, ya que como se observa en la Figura 25 y en la Tabla 11, si se utiliza una concentración alta (1×10^{-2} M) las recuperaciones disminuyen debido a que esta concentración ha sobrepasado la concentración micelar crítica, y si se utilizan concentraciones muy bajas (1×10^{-5} M) también disminuye la recuperación de plata ya que no hay suficiente colector para cubrir toda la superficie, por eso las mejores recuperaciones se observan en concentraciones medias (1×10^{-4} y 1×10^{-3} M).

El colector con mejor respuesta fue el AXPF a una concentración de 1×10^{-4} M a un pH de 12 obteniendo una recuperación de plata de 93.94%, seguido por el colector BXPF a una concentración de 1×10^{-4} M a un pH de 12. El colector con peor respuesta fue el BXBF a una concentración de 1×10^{-5} M a un pH de 10.

Tabla 11. Recuperación de Ag en base al tipo de colector, concentración y pH.

	Recuperación Ag																							
	[1x10 ⁻⁵] mol/L						[1x10 ⁻⁴] mol/L						[1x10 ⁻³] mol/L						[1x10 ⁻²] mol/L					
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10	pH 12
BXEF	Δ	Δ	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	×
BXPF	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	○	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
BXBF	×	Δ	Δ	Δ	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
AXPF	Δ	Δ	Δ	Δ	○	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	○	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	×	×
										×	0-50%													
										Δ	50-80%													
										○	80-100%													

3.5 Pruebas de adsorción de colectores.

3.5.1 Determinación de q_e por UV/Vis.

Se utilizaron los cuatro colectores para las pruebas de adsorción (AXPF, BXPF, BXBF y BXEF). Primero se realizó la curva de calibración para los colectores BXPF, BXBF y BXEF a concentraciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mg/L, y para el colector AXPF se utilizaron concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L (se utilizaron diferentes concentraciones del AXPF con respecto a los otros colectores ya que hay variación en la solubilidad de los colectores de acuerdo a sus cadenas hidrocarbonadas), como se muestra en la Figura 26.

Las soluciones madre para estas concentraciones fueron preparadas con un 25% de etanol para poder disolver correctamente el colector en el agua, el uso de etanol en la preparación de soluciones tiene un efecto en la solubilidad de los colectores, ya que el etanol cambia la polaridad del solvente.

3.5.2 Determinación de la relación masa-volumen óptima.

En la Figura 27 se observó que conforme va aumentando la cantidad de mineral, empieza a aumentar la adsorción del colector hasta llegar al equilibrio. Con este dato obtenido se observa que no es necesaria mucha cantidad de mineral ya que a partir de 0.1 g entra en equilibrio, a pesar de que el equilibrio es más notorio en 0.2 g se decidió elegir 0.1 g para más practicidad y usar la menor cantidad posible de reactivos, y con esto se procedió a realizar las cinéticas e isotermas tomando como base este dato.

3.5.3 Cinéticas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos.

Al realizar las primeras pruebas se observó que la adsorción ocurría muy rápido, por lo cual se optó por tomar tiempos cortos de adsorción. Se aplicaron los 3

modelos cinéticos (pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de Elovich) para identificar cual modelo es el que más se ajustaba a cada colector, esto con ayuda del programa Origin 8, como se muestra en la Figura 28. En la Tabla 12 se observa que para los cuatro colectores el modelo que mejor se ajusta es el de pseudo-segundo orden, esto basándose en la R^2 y error estándar para las variables obtenidas, confirmando lo mencionado por Ackerman et al. (1999), que la adsorción sobre minerales metálicos de este tipo de colectores son representados por la quimisorción, la cual es representada por el modelo de pseudo-segundo orden.

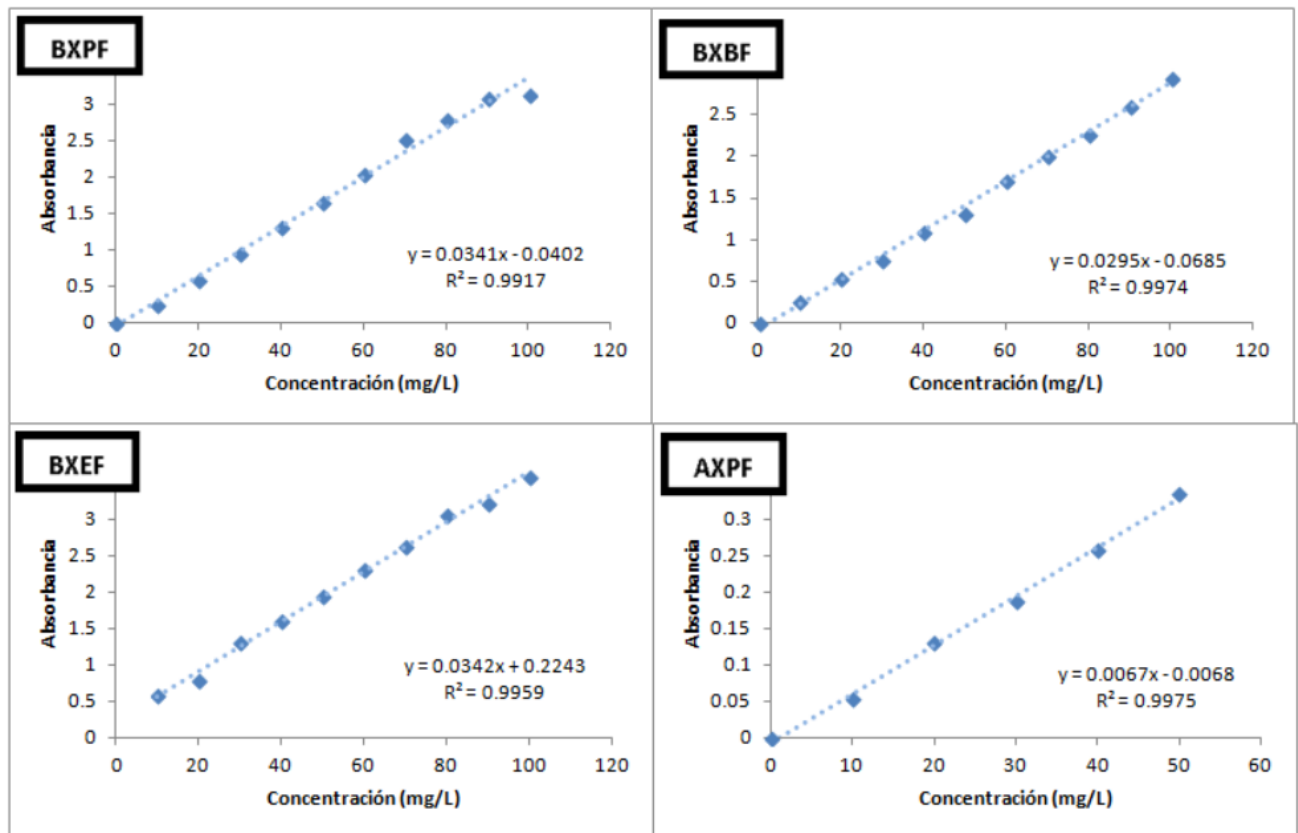


Figura 26. Curva de calibración para cada colector.

En la Figura 28 podemos observar los tiempos de equilibrio para cada colector, para el caso del colector BXEF y BXPF se observa un tiempo de equilibrio de 1 minuto, para el BXBF y AXPf se observa un tiempo de equilibrio de 2 minutos, según la Tabla 9 los colectores BXEF y BXPF presentan cadenas más cortas que el BXBF y AXPf, que de hecho tienen la cadena del mismo tamaño, por lo cual se puede deducir que cuanto más pequeña sea la cadena, el colector alcanza el tiempo de equilibrio en menos tiempo ya que la hidrofobicidad tiende a disminuir.

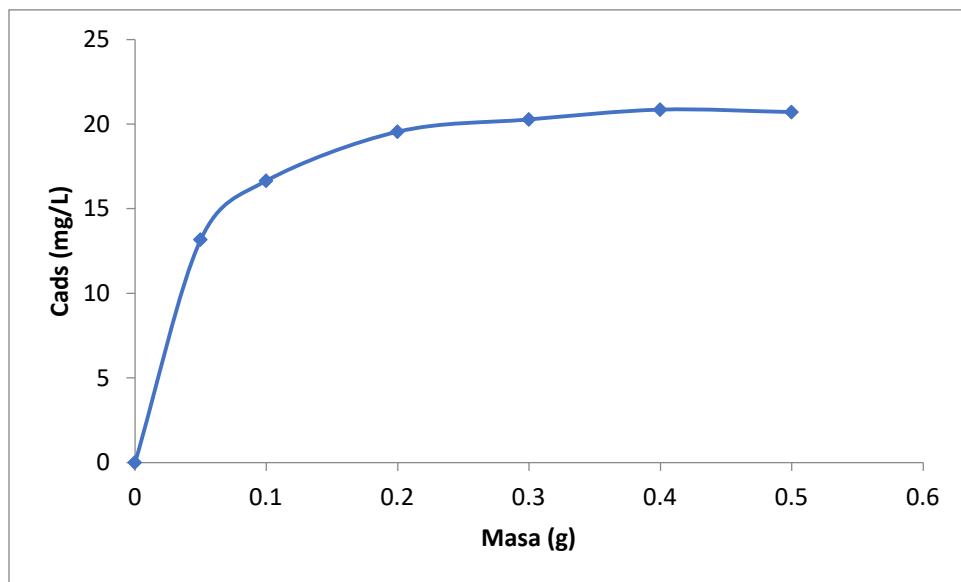


Figura 27. Relación masa-volumen del colector AXPf.

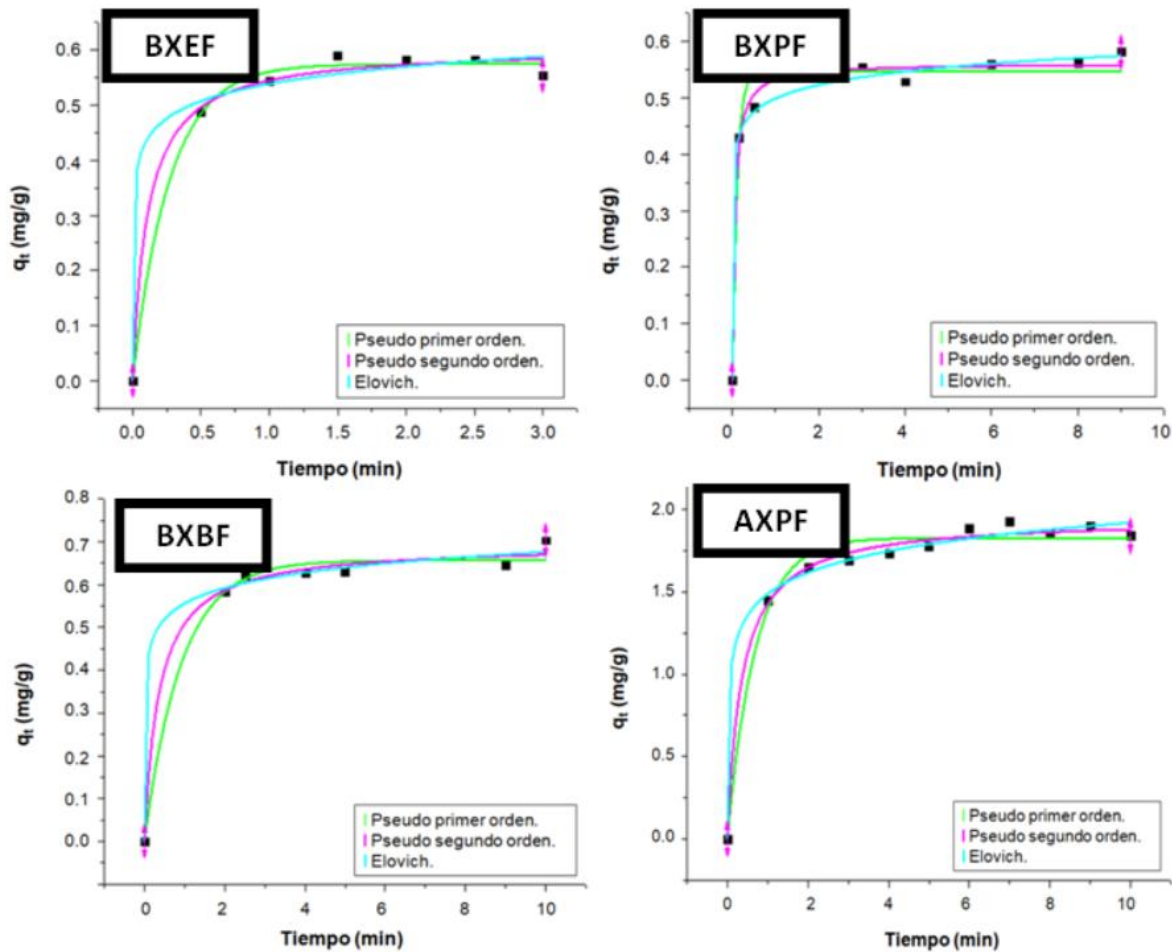


Figura 28. Cinética de los colectores ajustado con los 3 modelos cinéticos para cada colector a temperatura ambiente (27°C).

Con los valores obtenidos en el programa Origin 8 en la Tabla 12 se observa que los valores de q_e para los colectores BXBF, BXEF y BXPf son similares, lo cual implica que aunque se cambie la cadena del lado del formiato, manteniendo la cadena del lado del xantato se obtienen colectores muy similares, confirmando también los resultados obtenidos en la microflotación (Figura 29). También se observa que el colector AXPf es el que muestra una q_e mayor y una recuperación de Ag mayor en los experimentos de flotación.

Tabla 12. Valores de los modelos cinéticos para cada colector

BXEF				BXPF			
Pseudo primer orden		Valor	Error estándar	Pseudo primer orden		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9925			$R^2=$	0.9757	
	$q_e=$	0.57	0.007		$q_e=$	0.54	0.01
	$k=$	3.68	0.36		$k=$	9.1	1.57
Pseudo segundo orden		Valor	Error estándar	Pseudo segundo orden		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9949			$R^2=$	0.9917	
	$q_e=$	0.6	0.007		$q_e=$	0.56	0.008
	$k=$	3.68	0.36		$k=$	32.46	5.9
Elovich		Valor	Error estándar	Elovich		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9877			$R^2=$	0.9961	
	$\alpha=$	22.13	7.84		$\alpha=$	28.97	2.69
	$k=$	6766.17	27109.38		$k=$	65371.3	87067.05
BXBF				AXPF			
Pseudo primer orden		Valor	Error estándar	Pseudo primer orden		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9883			$R^2=$	0.9825	
	$q_e=$	0.65	0.014		$q_e=$	1.82	0.02
	$k=$	1.08	0.18		$k=$	1.42	0.16
Pseudo segundo orden		Valor	Error estándar	Pseudo segundo orden		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9923			$R^2=$	0.9942	
	$q_e=$	0.69	0.02		$q_e=$	1.94	0.02
	$k=$	3.93	1.35		$k=$	1.41	0.19
Elovich		Valor	Error estándar	Elovich		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9936			$R^2=$	0.9931	
	$\alpha=$	19.11	4.84		$\alpha=$	5.31	0.59
	$k=$	2152.6	6077.29		$k=$	509.1	476.41

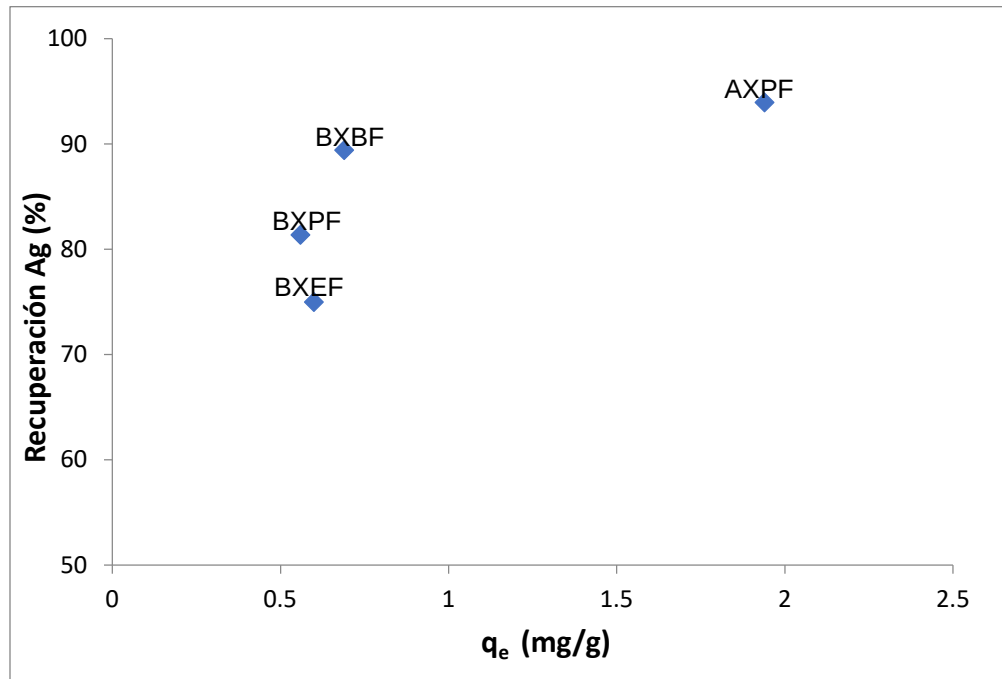


Figura 29. Recuperación de Ag de cada colector relacionada con los datos obtenidos en la cinética de adsorción.

3.5.4 Isotermas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos.

Utilizando el valor del tiempo en el equilibrio, se obtuvieron las isotermas para cada colector utilizado en la cinética de adsorción.

Para cada colector se ajustaron 3 isotermas, Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. En la Figura 30 se pueden observar las isotermas de los 3 colectores a temperatura ambiente (27°C). Para identificar el modelo de isoterma que mejor se ajustaba se examinaron los coeficientes de correlación (R^2) y el error estándar de las variables obtenidos con ayuda del programa Origin 8 y como se observa en la Tabla 13 el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir. La ecuación teórica de Langmuir se desarrolla asumiendo que; un número fijo de sitios accesibles están disponibles en la superficie del adsorbente y que todos los sitios tienen la misma energía, una vez que un adsorbato ocupa un sitio, no puede producirse más

adsorción en ese sitio y que no se produce interacción entre las especies adsorbidas (Tran et al., 2016).

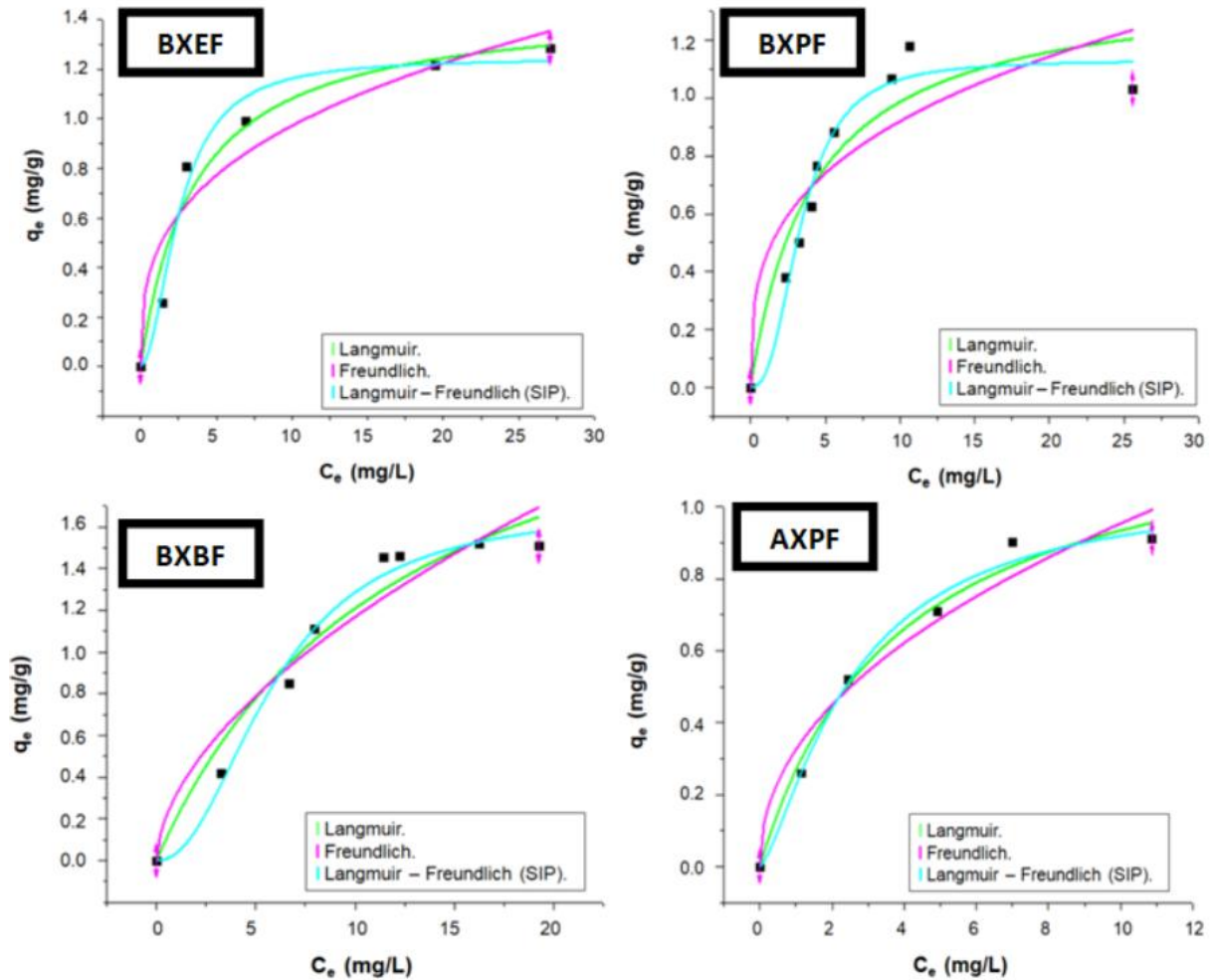


Figura 30. Isothermas ajustadas con los 3 modelos matemáticos para cada colector a temperatura ambiente (27°C).

Tabla 13. Valores de los modelos de isotermas para cada colector a temperatura de 27°C.

BXEF				BXPF			
Langmuir		Valor	Error estándar	Langmuir		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9565			$R^2=$	0.8902	
	$q_m=$	1.467	0.12839		$q_m=$	1.4	0.18
	$k=$	0.281	0.08627		$k=$	0.24	0.08
Freundlich		Valor	Error estándar	Freundlich		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.8989			$R^2=$	0.7902	
	$n=$	3	0.79		$n=$	3.1	0.96
	$k=$	0.45	0.11		$k=$	0.04	0.09
Langmuir-Freundlich		Valor	Error estándar	Langmuir-Freundlich		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9725			$R^2=$	0.9651	
	$q_m=$	1.246	0.07314		$q_m=$	1.13	0.05
	$k=$	0.163	0.07884		$k=$	0.04	0.02
BXBF				AXPF			
Langmuir		Valor	Error estándar	Langmuir		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9214			$R^2=$	0.9845	
	$q_m=$	23.51	1.23		$q_m=$	1.29	0.11
	$k=$	5.23	0.02		$k=$	0.26	0.05
Freundlich		Valor	Error estándar	Freundlich		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9466			$R^2=$	0.955	
	$n=$	0.79	0.13		$n=$	2.13	0.38
	$k=$	0.07	0.03		$k=$	0.32	0.05
Langmuir-Freundlich		Valor	Error estándar	Langmuir-Freundlich		Valor	Error estándar
	$R^2=$	0.9995			$R^2=$	0.9869	
	$q_m=$	1.55	0.02		$q_m=$	1.06	0.12
	$k=$	1.86	0.0005		$k=$	0.27	0.05

En la Figura 31 se observa una tendencia entre los colectores BXEF, BXPF y BXBF, donde a mayor valor de q_m mayor recuperación de Ag en la microflotación, deduciendo que aunque son colectores muy similares sí varía al alargar la cadena de etil a butil del lado del formiato, ya que cuanto más pequeña es la cadena,

menos recuperación y se entiende que es porque adsorbe menos en la monocapa. Probablemente este comportamiento sería similar para el AXPf, donde aumentaría la recuperación si el sustituyente aumentara la longitud de la cadena hidrocarbonada, por ejemplo de propil a butil; y viceversa si disminuye la longitud, por ejemplo de propil a etil, la recuperación sería menor.

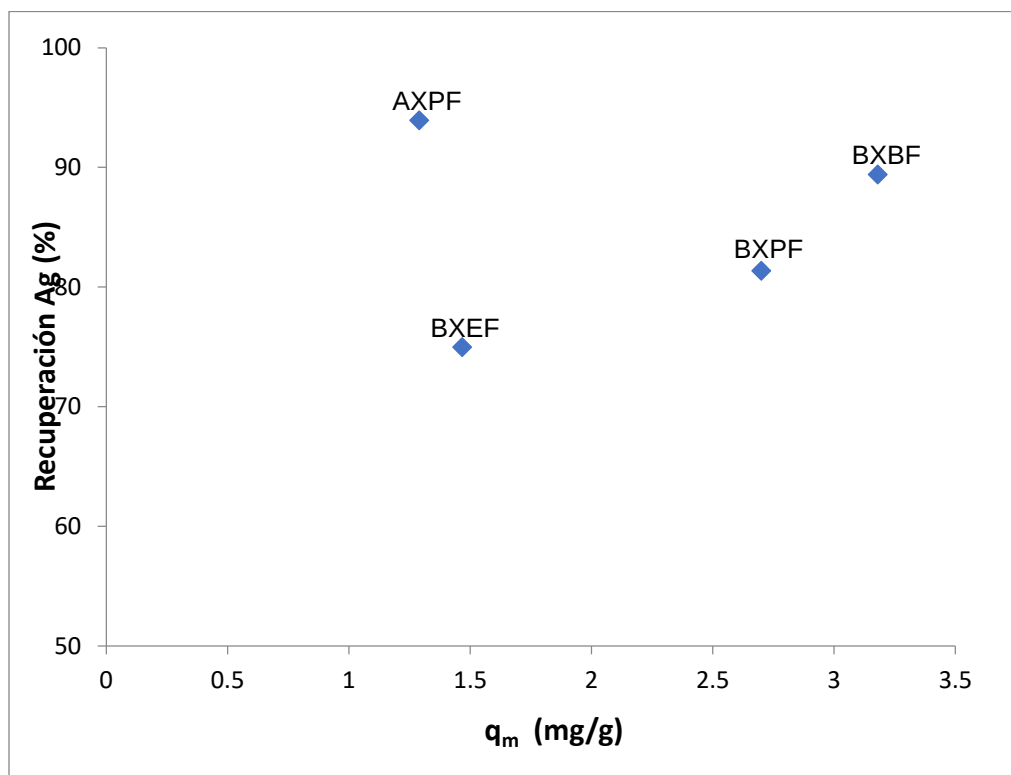


Figura 31. Recuperación de Ag de cada colector relacionada con los datos obtenidos en la isoterma de adsorción.

3.5.5 Estudio del efecto de temperatura.

El efecto de la temperatura se puede apreciar en la Figura 32, donde es notorio que es el mismo comportamiento para las 3 temperaturas variando en que a

menor temperatura adsorbe menos en el equilibrio y a mayor temperatura adsorbe más en el equilibrio.

Para el estudio termodinámico se utilizó el colector AXPf ya que los colectores han demostrado que funcionan de manera similar. Para esto se realizaron isothermas de adsorción a diferentes temperaturas (15° C y 30°C), como se muestran en la Figura 33.

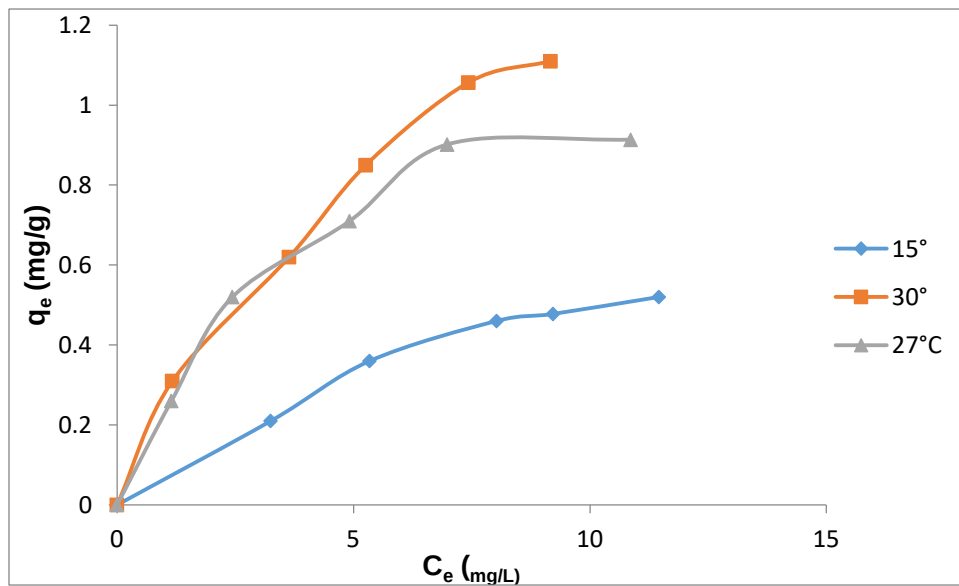


Figura 32. Efecto de la temperatura para el colector AXPf.

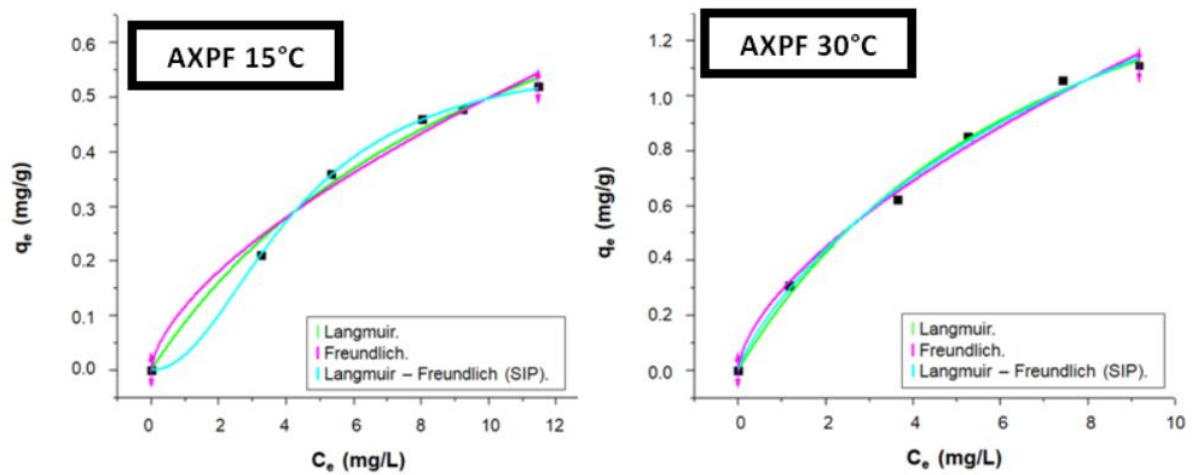


Figura 33. Isothermas ajustadas con los 3 modelos matemáticos para el colector AXPf a 15 y 30°C respectivamente.

Los valores de los parámetros termodinámicos se muestran en la Tabla 14, los valores negativos de ΔG° a todas las temperaturas sugieren que el fenómeno de adsorción se produce favorable y espontáneamente. En el caso de la entalpía (ΔH°) el valor es positivo, indicando que la naturaleza es endotérmica, ya que absorbe energía en forma de calor de su entorno indicando una quimisorción (Tran et al., 2016). La entropía (ΔS°) al ser de carácter positivo indica un incremento en su desorden y una tendencia hacia la dispersión de energía y la igualación de las diferencias en un sistema. Finalmente la energía de activación (E_a) se identifica que es para una quimisorción.

Tabla 14. Parámetros termodinámicos para colector AXPf.

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol*K)	E_a (kJ/mol)
288	-27.8	0.268	0.113	49.95
300	-29.35			
303	-31.41			

3.6 Optimización de los resultados de flotación.

La Tabla 15 muestra el diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las variables de flotación utilizando el colector BXPf en pH básico. Este colector fue elegido ya que también mostró buenos porcentajes de recuperación de Ag en un amplio rango de pH. Aunque no fue el que mostró mejor recuperación, se eligió ya que tiene un menor peso molecular que el AXPf o el BXBF, lo que implica que en un posible escalamiento a nivel industrial genere menores costos de proceso, ya que se requiere una cantidad menor de colector para la flotación. Adicionalmente, el BXPf mostró menos problemas de disolución en agua que el AXPf o el BXPF, lo que garantiza una mejor dispersión en la celda de flotación.

Tabla 15. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de flotación.

Experimento	tiempo, min	pH	Concentración, mol/L	Rec. Ag (%)
1	5	10.5	1×10^{-3}	96.38
2	5	11.5	5.05×10^{-4}	69.31
3	4	10.5	5.05×10^{-4}	71.74
4	5	12.5	1×10^{-5}	93.58
5	4	11.5	1×10^{-3}	74.94
6	4	12.5	5.05×10^{-4}	83.66
7	5	12.5	1×10^{-3}	82.43
8	5	11.5	5.05×10^{-4}	78.84
9	6	11.5	1×10^{-5}	72.96
10	4	11.5	1×10^{-5}	57.88
11	6	11.5	1×10^{-3}	79.57
12	5	11.5	5.05×10^{-4}	76.51
13	6	12.5	5.05×10^{-4}	87.39
14	5	10.5	1×10^{-5}	74.49
15	6	10.5	5.05×10^{-4}	80.40
16	5	11.5	5.05×10^{-4}	81.33
17	5	11.5	5.05×10^{-4}	79.17

En la Tabla 16 se observa el análisis de varianza (ANOVA) para la recuperación de Ag. Todos los factores con valor p inferior a 0.05 (nivel de significancia, α) tienen influencia estadísticamente significativa.

Tabla 16. Análisis de varianza para la recuperación de Ag.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
A: pH	72.3003	1	72.3003	3.35	0.1410
B: Tiempo	128.801	1	128.801	5.98	0.0709
C: [BXPf]	148.006	1	148.006	6.87	0.0588
AA	385.943	1	385.943	17.91	0.0134
AB	6.07623	1	6.07623	0.28	0.6236
AC	272.91	1	272.91	12.66	0.0236
BB	142.058	1	142.058	6.59	0.0622
BC	27.3006	1	27.3006	1.27	0.3234
CC	0.05472	1	0.05472	0.00	0.9622
Falta de ajuste	51.2975	3	17.0992	0.79	0.5579
Error	86.2145	4	21.5536		
Total	1298.1	16			

El efecto del pH, tiempo y concentración del colector no son significativos por si solos en la recuperación de Ag, sin embargo la recuperación de Ag exhibe una dependencia cuadrática para el pH y existe un efecto en la respuesta para la combinación del pH y la concentración del colector.

El modelo matemático generado por el diseño se muestra en la Ec. 18.

$$\begin{aligned} \text{Recuperación Ag} = & 957.973 - 202.606 * \text{Tiempo} + 226507 * [\text{BXPF}] + 9.574 * \\ & \text{pH}^2 - 1.2325 * \text{pH} * \text{Tiempo} - 16186.9 * \text{pH} * [\text{BXPF}] - 5.8085 * \text{Tiempo}^2 - \\ & 5277.78 * \text{Tiempo} * [\text{BXPF}] + 465259 * [\text{BXPF}]^2 \end{aligned} \quad (\text{Ec. 18})$$

El modelo estadístico explica el 89.4 % (R^2) de la variabilidad de la recuperación de Ag. El valor promedio de los residuos es 2.16, lo que demuestra muy poca diferencia entre los valores estimados y experimentales. La desviación estándar de los residuos es de 4.64 evidenciando poca dispersión.

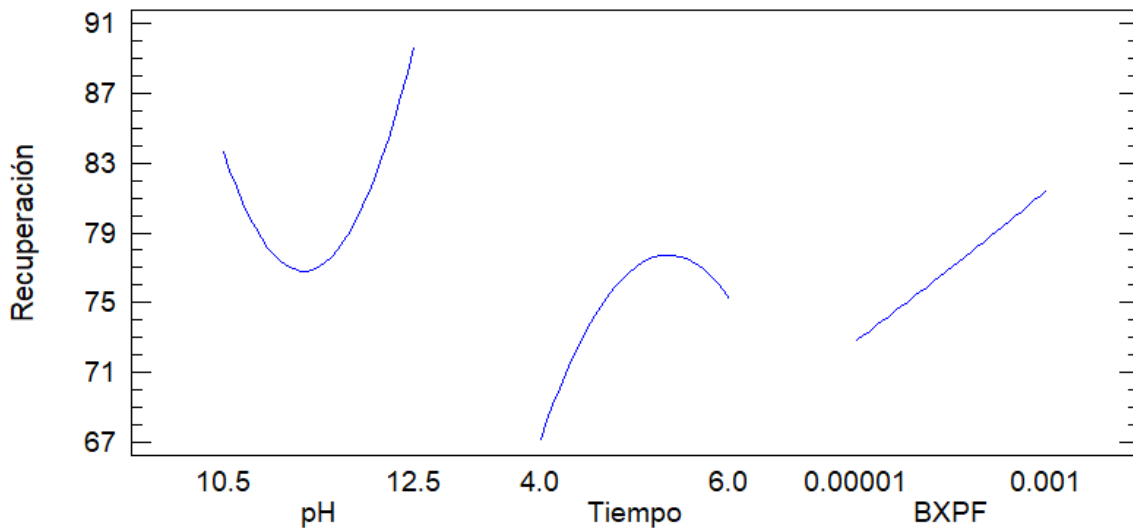


Figura 34. Gráfico de efectos principales para la variable de respuesta.

La Figura 33 muestra el gráfico de efectos principales para la recuperación de Ag, se puede observar que la recuperación disminuye al aumentar el pH, hasta llegar a un punto mínimo, a partir del cual, comienzan a aumentar las variables de respuesta hasta un máximo. Para el caso del tiempo, la recuperación aumenta hasta llegar a un punto óptimo de alrededor de 5 minutos de tiempo de flotación,

ya que después de éste vuelve a bajar la recuperación, indicando que posiblemente después de este tiempo ya sólo flote ganga. Finalmente, para el caso de la concentración del colector se observa un comportamiento lineal.

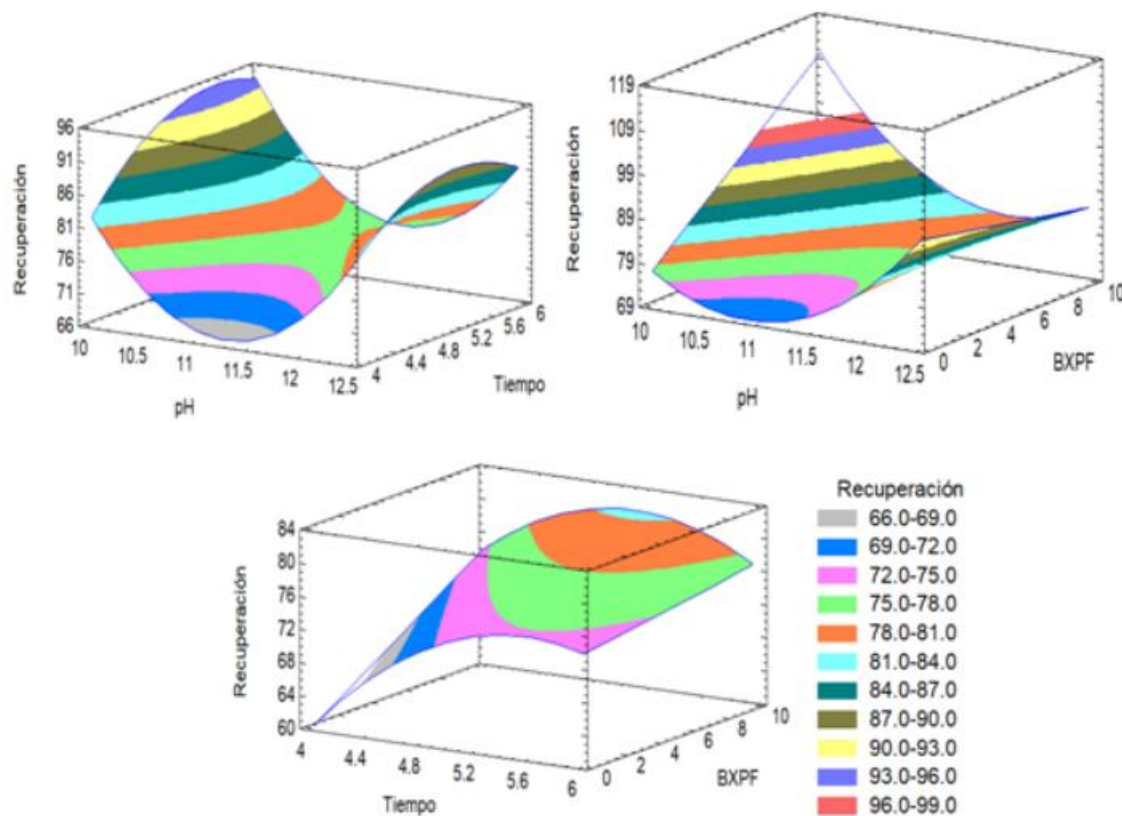


Figura 35. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la recuperación de Ag.

La Figura 34 muestra las superficies de respuesta para la optimización de la recuperación de Ag. A partir de estas superficies se identifican las condiciones óptimas mostradas. Estas condiciones conducen a un valor de recuperación de Ag de 96.5733 % con un valor óptimo de pH de 10.5, tiempo de 5.22 minutos y una concentración del colector BXP de 1×10^{-3} M.

3.6.1 Caracterización de concentrado.

Se realizó una prueba de microflotación por duplicado utilizando los valores óptimos obtenidos en el diseño de experimentos, se utilizó el colector BXPf a una concentración de 1×10^{-3} M con un pH de 10.5, un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos y 5.22 minutos de tiempo de flotación utilizando 1 gramo de mineral, obteniendo una recuperación de 96.23% de Ag.

Con la finalidad de evaluar las fases mineralógicas mayoritarias que se encuentran en el concentrado el sólido obtenido se caracterizó por difracción de rayos X y el espectro se muestra en la Figura 35 (a). Adicionalmente, dado que en la Figura 17 se muestra el espectro DRX correspondiente a la muestra original (antes del tamizado), también fue obtenido el espectro de DRX del sólido correspondiente a la alimentación correspondiente a la malla -400 de la serie Tyler ($-38\mu\text{m}$) y se muestra en la Figura 35 (b). En la Figura 35 (b) es posible observar que la alimentación está principalmente conformada por yeso (50.5%), cuarzo (20.5%) y con natrojarosita apenas alcanzando un 3.9%.

En la Figura 35 (b) se observan las fases mineralógicas mayoritarias del concentrado obtenido en el proceso de microflotación utilizando las condiciones óptimas obtenidas por el diseño de experimentos. Es posible observar que se llevó un proceso correcto de flotación ya que el yeso está en porcentajes muy bajos e inclusive ya no es posible apreciar las señales correspondientes al cuarzo en el concentrado.

Adicionalmente en el concentrado se obtuvo un 40.5% de anglesita, indicando también que es posible utilizar los colectores tipo xantógeno formiato para la flotación de Pb de estos residuos. La natrojarosita se obtiene en el concentrado con un 18.4%, mientras que en la alimentación se encontraba con apenas el 3.9%, mostrando que también esta fase flotó de manera correcta y es posible deducir que la Ag está asociada a la jarosita, probablemente formando una solución sólida de Na-Ag jarosita (Dutrizac & Kaiman, 1976).

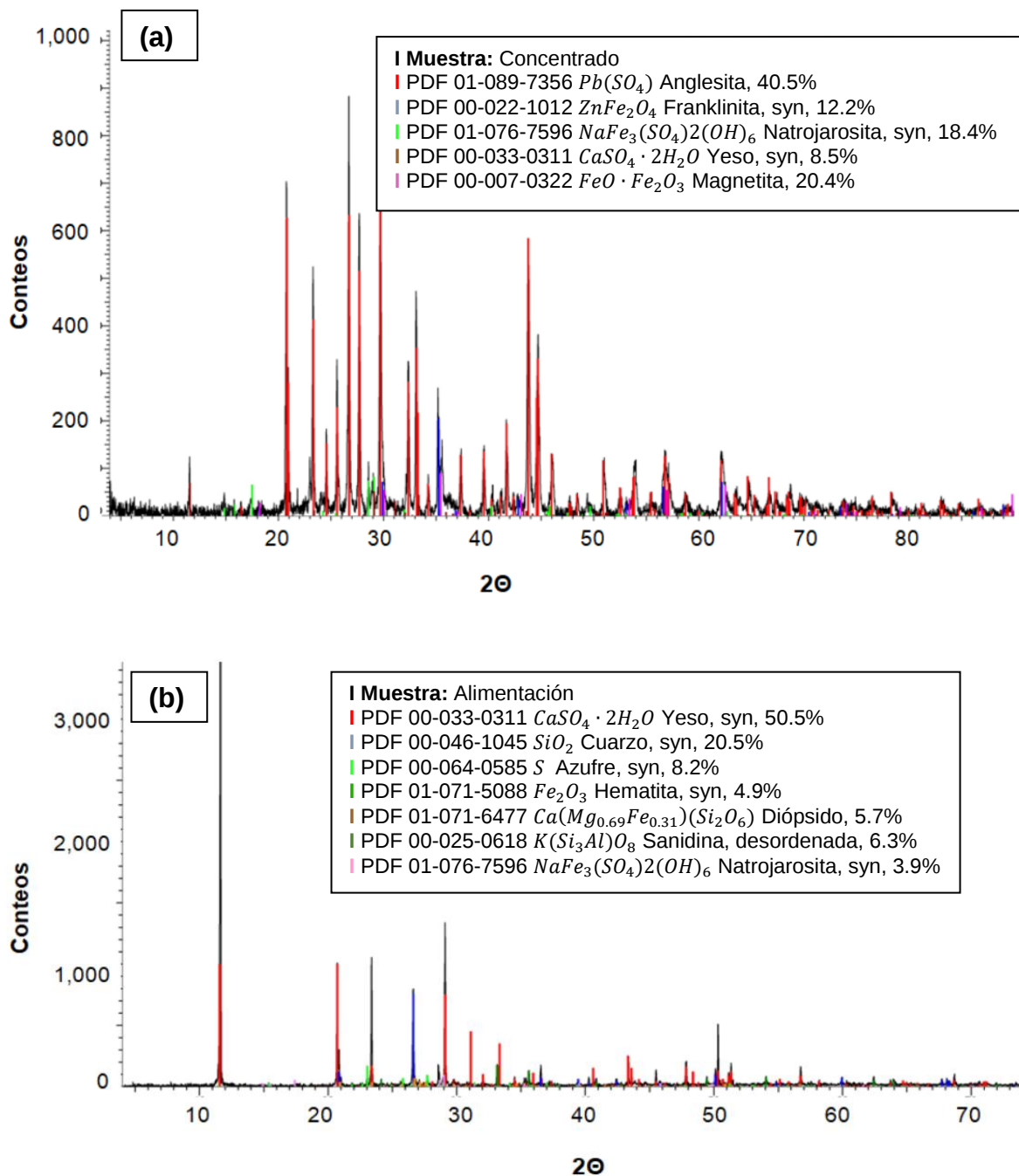


Figura 36. Difractograma de la (a) alimentación y (b) concentrado.

El concentrado también se caracterizó por fluorescencia de rayos X, obteniendo los datos que se observan en la Tabla 17. Se utilizó esta técnica ya que se

necesita conocer el porcentaje de Ag después de la flotación. La Ag en la caracterización inicial mostró un 0.14% como se muestra en la Tabla 7, y después del proceso de microflotación aumentó a un 0.24% indicando que existió una correcta flotación de Ag.

Tabla 17. Análisis elemental por FRX del concentrado obtenido bajo las condiciones óptimas arrojadas por el diseño de experimentos

	%Si	%S	%Ca	%Fe	%Zn	%Sr	%Ag	%Sb	%Pb	%LE
1	1.86	3.1	1.08	9.31	2.67	1.37	0.24	0.18	14.3	63.17
2	1.82	3.1	1.32	8.94	2.55	1.31	0.22	0.19	13.75	64.47

Conclusiones.

Los colectores tipo xantógeno formiato dieron una muy buena respuesta en la recuperación de Ag proveniente de residuos de la hidrometalurgia del zinc, mostrando una estabilidad en todo el rango de pH, sobre todo los colectores AXPf y BXBF. Sin embargo los mejores resultados de recuperación fueron obtenidos bajo condiciones básicas ($\text{pH} = 10.5$) con una recuperación $> 96\%$ de plata utilizando el colector BXPf.

La estructura química de los colectores utilizados influyó en la recuperación de Ag, por lo tanto influye directamente en la adsorción de los colectores, ya que al ser evaluados bajo las mismas condiciones se observa que a menor tamaño de cadena hidrocarbonada menor recuperación de Ag.

La adsorción entre este tipo de colectores y este mineral ocurre de una manera muy rápida, ya que los procesos de flotación normalmente se dan en tiempos muy rápidos. Los colectores BXBF, BXEF y BXPf muestran valores de q_e muy semejantes, indicando que aunque se cambie la cadena del lado del formiato, manteniendo la cadena del lado del xantato se obtienen colectores muy similares. Para el caso del colector AXPf se muestra una q_e mayor, deduciendo que a mayor q_e , mayor recuperación de Ag en las pruebas de microflotación.

Realizando la cinética de adsorción para los colectores se demuestra que este proceso está regido por el modelo matemático de pseudo-segundo orden, el cual explica la quimisorción.

Al corroborar los modelos matemáticos con las isotermas de adsorción se observó que en general el modelo que describía a estos colectores estaba dado por la isoterma de Langmuir. En las isotermas se observa una tendencia entre los colectores BXEF, BXPf y BXBF, donde a mayor valor de q_m mayor recuperación de Ag, deduciendo que al alargar la cadena del lado del formiato de etil a butil se adsorbe más en la monocapa

Al estudiar los parámetros termodinámicos se confirma la naturaleza espontánea de la adsorción y que está regido por una adsorción química

Para optimizar la recuperación de Ag se utilizó un tiempo de 5.22 minutos, una concentración del colector BXPf a 0.001 mol/L en un medio con pH 10.5, obteniendo así una recuperación del 96.23% de Ag.

Al caracterizar el concentrado obtenido en el proceso de microflotación evaluando las condiciones óptimas dadas por el diseño de experimentos del tipo Box Benhken, se concluyó que los colectores del tipo xantógeno formiato trabajan efectivamente para hacer flotar los minerales que contienen Ag y además funcionan efectivamente para hacer flotar Pb de este tipo de sólidos.

Bibliografía.

- (1) Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harahsheh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M., 2014. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*, 149, 153-167. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.001>
- (2) Abril, N., Barcena, A., Fernández, E., Galván, A., 2010. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Departamento de Bioquímica y Biología molecular*, 1-8.
- (3) 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. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 16: 27-35. <https://doi.org/10.1007/BF03402853>
- (4) 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. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00068-X)
- (5) Alfaro, P., Moctezuma, C., Castro, S., 2000. Improvements in the Leaching Circuit of IMMSA's Zinc Plant in San Luis Potosí, México. *Lead-Zinc*, 251– 260. <https://doi.org/10.1002/9781118805558.ch14>
- (6) Amini, E., 2012. Influence of Flotation Cell Hydrodynamics on the Flotation Kinetics and Scale Up of Flotation Recovery. *University of Queensland Editions*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.024>

- (7) Ávila, D.M., 2019. Estudio de adsorción de los colectores Isobutilo Xantógeno Etil Formiato y O-pentilo S-propenilo éster, en la superficie de sulfuros de cobre y su correlación en el proceso de flotación. Tesis (Maestría). Instituto de Metalurgia, UASLP.
- (8) Bennetto., H. P., 1984. Microbial fuel cells., in Life chemistry reports 2 (4), pp. 363– 453
- (9) Blanco-Flores, A., Sánchez-Mendieta, V., Gutiérrez-Segura, E., Vilchis-Néstor, R., Morales-Luckie, R. A., 2016. Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(4), 4472-4484. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.007>.
- (10) Box, G. E. P., Behnken D. W., 1960. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. Technometrics.
- (11) Boyanov, B., Peltekov, A., Petkova, V., 2014. Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative roasting. Thermochimica Acta, 586, 9–16. doi:10.1016/j.tca.2014.04.005
- (12) Bulatovic, S.M., 2007. Handbook of Flotation Reagents, Volume 1: Elsevier Science & Technology Books

- (13) Cases, J.M., De Donato, P., 1991. FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena. *Int. J. Miner. Process.*, 33: 49-65. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90042-H](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90042-H)
- (14) Calla-Choque, D., Nava-Alonso, F., Fuentes-Aceituno, J. C., 2016. Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 440-448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.085>
- (15) Chen, Y., Liu, N., Ye, L., Xiong, S., Yang, S., 2018. A cleaning process for the removal and stabilisation of arsenic from arsenic-rich lead anode slime. *Journal of Cleaner Production*, 176, 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.121>
- (16) Chumpitaz, O. M., Soto, R. L., 2013. Obtención de carbones activados a partir de un carbonizado de cascarón coco. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 16(1), 5-12.
- (17) Cooney, D. O., 1998. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publisher, 10-13.
- (18) Douglas, A., James, E., Stanley, R., 2008. *Principios de análisis instrumental*. EE.UU.: Cengage Learning.

- (19) Dutrizac, J.E., Kaiman, S., 1976. Synthesis and properties of jarosita-type compounds. *Can. Mineral*, 14, 151-158.
- (20) Espiari, S., Rashchi, F., Sadrnezhad, S. K., 2006. Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy*, 82(1-2), 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.01.005>
- (21) Ferreira, S. L., 2007. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
- (22) Flores, L.C., 2020. Evaluación de la adsorción de compuestos tipo xantogeno formiato en la flotación de esfalerita (ZnS). Protocolo (Predoctoral). Instituto de Metalurgia, UASLP.
- (23) Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., 1985. *Chemistry of Flotation*. Universidad Estatal de Pensilvania: Society for Mining Metallurgy.
- (24) Fuerstenau, M.C.; Jameson, G.J.; Yoon, R.H, 2007. *Froth Flotation: A Century of Innovation*. SME, Inc.
- (25) 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.091>

(26) Ho, Y. S., Chiu, W. T., Wang, C. C., 2005. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugar cane dust. Bioresource technology, 96(11), 1285-91. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.10.021>

(27) Islas, H., Flores, M.U., Juárez, J.C., Reyes, M., Blanco, A., Gutiérrez, E.J., Aguilar, J., Nolasco, M.C., Rodríguez, I., Reyes, I.A., 2021. Silver leaching from jarosite- type compounds using cyanide and non-cyanide lixiviants: A kinetic approach. Minerals Engineering, 174, 107250. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107250>

(28) Ju, S., Zhang, Y., Zhang, Y.i., Xue, P., Wang, Y., 2011. Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy. Journal of Hazardous Materials 192 (2), 554-558.

(29) Juncal, L. C., 2014. Preparación, caracterización y estudio de las propiedades de compuestos xantatos y xantógenos con potenciales aplicaciones farmacológicas. Tesis (doctoral). Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas.

(30) Larkin, P. J., 2011. IR AND RAMAN SPECTROSCOPY "Principles and Spectral Interpretation". San Diego, CA: ELSEVIER.

(31) Linsong, W., Peng, Z., Yu, F., Sujun, L., Yue, Y., Li, W., Wei, S., 2020. Recovery of metals from jarosite of hydrometallurgical nickel production by thermal treatment and leaching. Hydrometallurgy, 198, 105493. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105493>.

(32) Liu, C., Ju, S. H., Zhang, L. B., Srinivasakannan, C., Peng, J. H., Le, T. Q. X., Guo, Z. Y., 2017. Recovery of valuable metals from jarosite by sulphuric acid roasting using microwave and water leaching. Canadian Metallurgical Quarterly, 56(1), 1-9. <https://doi.org/10.1080/00084433.2016.1242972>

(33) Mine production 2021. The Silver Institute, <https://www.silverinstitute.org/mine-production/> (última vez accedido noviembre 2022).

(34) MONTGOMERY, D. C. 2005. DISEÑO Y ANALISIS DE EXPERIMENTOS (2a. ed.). MEXICO: LIMUSA WILEY.

(35) Morgan, S.W.K., 1977. Zinc and Its Alloys. Macdonald and Evans Ltd, U.K.

(36) Nguyen, A. V., Harvey, P. A., and Jameson, G. J. 2003. Influence of gas flow rate and frothers on water recovery in a froth column. Minerals engineering. 16(11), 1143- 1147.

(37) Nolasco, M.C., 2022. Extracción de plata contenida en lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato: análisis cinético y optimización. Tesis (maestría). UASLP, Facultad de Ingeniería.

(38) Palden, T., Regadío, M., Onghena, B., Binnemans, K., 2019. Selective metal recovery from jarosite residue by leaching with acid-equilibrated ionic liquids and precipitation-stripping. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(4), 4239-4246. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05938>

(39) Pammenter, R.V., Haigh, C.J., 1981. *Extraction Metallurgy*. I.M.M., London, pp.379–392.

(40) Rahmani-Sani, A., Shan, R. R., Yan, L. G., & Hosseini-Bandegharai, A., 2016. Response to" Letter to Editor: Minor correction to the thermodynamic calculation using the distribution constant by Shan et al. and Rahmani-Sani et al.". *Journal of Hazardous Materials*, 325, 367-368. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.061>

(41) Raschi, F., Dashti, A., Arabpour-Yazdi, M., Abdizadeh, H., 2005. Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue. *Journal of Hazardous Materials*, 18, 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.014>

(42) Sanchez, L., Cruells, M., Roca, A., 1996. Sulphidization-cyanidation of jarosite species: Applicability to the gossan ores of Rio Tinto. *Hydrometallurgy*, 42(1), 35-49. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00076-S](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00076-S)

- (43) Tang, L., Tang, C., Xiao, J., Zeng, P., Tang, M., 2018. A cleaner process for valuable metals recovery from hydrometallurgical zinc residue. *Journal of Cleaner Production*, 201, 764-773. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.096>
- (44) Tran, H. N., You, S. J., Chao, H. P., 2016. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (3), 2671-2682. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
- (45) Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H. P., 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*. doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- (46) VIANNA, S. M., 2004. The Effect Of Particle Size, Collector Coverage And Liberation On The Floatability Of Galena Particles In An Ore. Tesis (Doctorado) The University of Queensland, Australia. Department of Mining, Minerals and Materials Engineering, 337 pp
- (47) Wang, J., Guo, X., 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*. 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- (48) Woods, R., Hope, G., 1999. A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate with copper surfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 146, 63–74. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00801-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00801-2)

(49) Xiao, J., Liu, G., Zhong, H., Huang, Y., Cao, Z., 2017. The flotation behavior and adsorption mechanism of O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbonate ester to chalcopyrite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 71, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.022>