



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD SALTILLO**

**“EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL AGUA DE FLOTACIÓN SOBRE LA  
CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL COLECTOR SOBRE GALENA”**

**Tesis que presenta:**

I.Q. Nicole Alexandra Baltodano Obregón

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

**Ingeniería Metalúrgica**

**Director de tesis:**

Dr. Alejandro Uribe Salas

Ramos Arizpe, Coahuila

Agosto 2023

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que fueron clave en la realización de esta tesis.

En primer lugar, quiero expresar mi gratitud al Dr. Alejandro Uribe Salas, mi director de tesis, por su constante guía y conocimientos compartidos a lo largo de este proyecto. Sus valiosas sugerencias y enfoques enriquecieron mi perspectiva y ampliaron mi comprensión en el campo.

Agradezco de manera especial a mi compañera de laboratorio Dra. Sandra Daniela Ojeda Villejas, por sus explicaciones sobre el uso de los equipos y recomendaciones que me facilitaron el proceso de experimentación. Sus pláticas y consejos hicieron que el trabajo fuera más ameno. Sin su apoyo, este proceso habría sido mucho más desafiante.

Extiendo mi agradecimiento a todo el personal de CINVESTAV - Unidad Saltillo, por su disposición a brindarnos apoyo tanto académico como personal.

No puedo pasar por alto expresar mi gratitud al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por haberme brindado la invaluable oportunidad de estudiar esta maestría a través de su generosa beca. Esta oportunidad ha marcado un hito en mi formación académica y profesional, y estoy enormemente agradecida por ello.

A mis compañeros de maestría, por compartir momentos y reuniones. Su compañía y colaboración hicieron de esta experiencia un camino lleno de aprendizaje y momentos valiosos.

A mi pareja, familia y amigos, por su aliento y respaldo a pesar de la distancia.

Cada uno de ustedes contribuyó de manera fundamental en este logro. Mi más sincero agradecimiento por su valiosa ayuda y apoyo.

## Resumen

El presente estudio investiga el impacto de la temperatura del agua de proceso en la recuperación de plomo en operaciones de flotación industrial. Se ha observado que la temperatura fluctuante del agua de proceso durante las diferentes estaciones afecta la recuperación de plomo, lo que genera pérdidas significativas. El objetivo de este estudio es comprender los mecanismos subyacentes que vinculan las variaciones de temperatura con la recuperación de plomo y desarrollar estrategias para mitigar la problemática observada. La investigación se centra en analizar el comportamiento de adsorción de los agentes colectores, DTPINa y XINa, bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo de pre-acondicionamiento. Se realizaron mediciones experimentales, incluidas curvas de solubilidad, experimentos de adsorción y mediciones del ángulo de contacto, para recopilar datos sobre los efectos de la temperatura en la hidrofobización de galena. Los resultados resaltan la importancia de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento en la adsorción del colector y brindan información sobre las propiedades superficiales del mineral. Esta investigación contribuye a una mejor comprensión de los factores que influyen en la recuperación de plomo en los procesos de flotación, ayudando en el desarrollo de estrategias para mitigar los efectos negativos de las variaciones de temperatura. Los hallazgos tienen implicaciones para las operaciones de flotación industrial, lo que lleva a una mayor eficiencia operativa y menores pérdidas económicas.

## **Abstract**

This study investigates the impact of process temperature on lead recovery in industrial flotation operations. The fluctuating temperature of process water during different seasons has been observed to affect the recovery of lead, resulting in significant losses. The objective of this study is to understand the underlying mechanisms that link temperature variations with lead recovery and to develop strategies for improving lead recovery. The research focuses on analyzing the adsorption behavior of collector agents, DTPINa and XINa, under different temperature and pre-conditioning time conditions. Experimental measurements, including solubility curves, adsorption experiments, and contact angle measurements, were conducted to gather data on the effects of temperature on lead recovery. The results highlight the significance of temperature and pre-conditioning time on lead collector adsorption and provide insights into the surface properties of the mineral. This research contributes to a better understanding of the factors influencing lead recovery in flotation processes, aiding in the development of strategies to mitigate the negative effects of temperature variations. The findings have implications for industrial flotation operations, leading to increased operational efficiency and reduced economic losses.

# ÍNDICE GENERAL

1. Introducción .....	1
2. Objetivos .....	3
2.1. Objetivo general .....	3
2.2. Objetivos específicos .....	3
3. Marco teórico .....	4
3.1. Colectores .....	4
3.1.1. Xantato isopropílico de sodio (XINa) .....	4
3.1.2. Di – isobutil ditiofosfinato de sodio (DTPINa) .....	5
3.2. Mecanismo de oxidación de la superficie del mineral galena .....	6
3.3. Mecanismo de interacción entre el colector y la superficie del mineral galena .....	7
3.4. Mecanismo de interacción entre el oxígeno disuelto, el colector y la superficie del mineral .....	9
3.5. Influencia de la temperatura en la concentración del oxígeno disuelto en agua .....	10
3.6. Mecanismo de interacción entre galena – pirita y xantato .....	11
3.7. Efecto de la fuerza iónica .....	12
3.8. Modelo cinético .....	13
4. Justificación .....	15
5. Metodología experimental .....	16

5.1.	Caracterización del mineral.....	16
5.2.	Reactivos .....	16
5.3.	Curva de solubilidad .....	16
5.4.	Adsorción de colector (Espectroscopia UV-VIS) .....	17
5.5.	Adsorción de colector XINa y DTPINa en función de la temperatura del agua de flotación y el tiempo de pre - acondicionamiento.....	19
5.6.	Adsorción de colector XINa y DTPINa reduciendo la concentración de oxígeno disuelto.....	20
5.7.	Medición de ángulo de contacto .....	21
5.8.	Caracterización de la superficie del mineral mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) .....	23
5.9.	Simulación termodinámica .....	24
5.9.1.	Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24
5.9.2.	Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema PbS-H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	24
5.9.3.	Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-FeS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24
6.	Resultados y discusión.....	25
6.1.	Caracterización del mineral (ICP y DRX) .....	25
6.2.	Curva de solubilidad .....	26
6.2.1.	Colector DTPINa .....	26

6.2.2.	Colector xantato isopropílico de sodio (XINa).....	28
6.3.	Adsorción del colector en función de la temperatura y el tiempo de pre- acondicionamiento .....	28
6.3.1.	Análisis estadístico para la adsorción del colector DTPINa.....	33
6.3.2.	Análisis estadístico para la adsorción del colector XINa .....	36
6.4.	Adsorción de colector XINa y DTPINa reduciendo la concentración de oxígeno disuelto.....	40
6.5.	Ángulo de contacto para colector XINa y DTPINa .....	41
6.5.1.	Análisis estadístico del ángulo de contacto para el colector XINa.....	44
6.5.2.	Análisis estadístico del ángulo de contacto para el colector DTPINa .....	47
6.6.	Caracterización de la superficie del mineral mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) .....	50
6.1.	Simulación termodinámica .....	54
6.1.1.	Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> 54	
6.1.2.	Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema PbS-H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	55
6.1.3.	Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-FeS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> 56	
7.	Conclusiones.....	58
8.	Referencias.....	59
9.	Anexos .....	63

9.1.	Ajuste del modelo cinético a resultados experimentales para el colector DTPINa	63
9.2.	Ajuste del modelo cinético a resultados experimentales para el colector XINa ....	67
9.3.	Constantes ajustadas al modelo cinético para el colector DTPINa.....	71
9.4.	Constantes ajustadas al modelo cinético para el colector XINa .....	72
9.5.	Gráficos de Arrhenius (ln k contra el inverso de la temperatura) para el colector DTPINa a distintos tiempos de pre-acondicionamiento .....	73
9.6.	Gráficos de Arrhenius (ln k contra el inverso de la temperatura) para el colector XINa a distintos tiempos de pre-acondicionamiento.....	74
9.7.	Diagramas de Pourbaix para el sistema PbS – H <sub>2</sub> O – CO <sub>2</sub> – O <sub>2</sub> a distintas temperaturas.....	75



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de xantato isopropílico de sodio.....	5
Figura 2. Molécula de di – isobutil ditiofosfinato de sodio.....	6
Figura 3. Interacción entre una burbuja de aire y mineral de galena hidrofobizado. ....	8
Figura 4. Concentración de oxígeno disuelto en función de la temperatura del agua. ....	11
Figura 5. Reacción de galena en solución acuosa y generación de carga eléctrica negativa en la superficie.....	13
Figura 6. Influencia de la fuerza iónica de la solución en la capa de Stern (a) Fuerza iónica baja y (b) Fuerza iónica alta.....	13
Figura 7. Porcentaje de recuperación de plomo en función de la temperatura del agua de flotación (°C) en planta de concentración.....	15
Figura 8. Arreglo experimental empleado en el estudio de la cinética de adsorción del colector sobre la galena acondicionada bajo las condiciones de interés. ....	17
Figura 9. Perfil típico de absorbancia contra tiempo para adsorción de colector en mineral de galena (20 g/L).....	19
Figura 10. Fotografía de la celda hermética con control de temperatura .....	21
Figura 11. Área superficial de cristal de galena 113.7 mm <sup>2</sup> .....	21
Figura 12. Ilustración de la metodología para medición de ángulo de contacto. ....	23
Figura 13. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de galena empleada.....	26
Figura 14. Influencia de la temperatura en la absorbancia del colector DTPiNa [7.4x10 <sup>-5</sup> M]. (a) variación de la absorbancia a lo largo del tiempo a temperatura constante y (b) absorbancia promedio en función de la temperatura. ....	27

Figura 15. Representación esquemática de la solubilidad de los surfactantes en función de su concentración y la temperatura. ....	27
Figura 16. Influencia de la temperatura en la absorbancia del colector XINa [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ]. (a) Variación de la absorbancia en función del tiempo a distintas temperaturas (b) absorbancia inicial y final en función de la temperatura. ....	28
Figura 17. Ajuste a modelo cinético para (a) DTPINa y (b) XINa. Sin pre – acondicionamiento, $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ . ....	29
Figura 18. Concentración de oxígeno disuelto contra el tiempo (a) DTPINa y (b) XINa. Sin pre – acondicionamiento, $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ . ....	30
Figura 19. Energía de activación para los distintos tiempos de pre-acondicionamiento (min) estudiados. (a) DTPINa [ $7.4 \times 10^{-5} \text{M}$ ] y (b) XINa [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ]. ....	31
Figura 20. Concentración de colector adsorbido a $\text{pH} = 8$ en función de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento. (a) DTPINa [ $7.4 \times 10^{-5} \text{M}$ ] y (b) XINa [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ]. ....	32
Figura 21. Grafica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% (izquierda) Adsorción DTPINa (%) y (derecha) Log (Adsorción DTPINa (%)). ....	33
Figura 22. Diagrama de efectos estandarizados para el log (Adsorción DTPINa (%)) con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$ . ....	34
Figura 23. Gráfica de efectos principales para el log (Adsorción DTPINa (%)). ....	35
Figura 24. Gráfica de interacción para el log (Adsorción DTPINa (%)). ....	36
Figura 25. Grafica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% (izquierda) Adsorción XINa (%) y (derecha) transformación de Yeo-Johnson (Adsorción XINa (%)). ....	37
Figura 26. Diagrama de efectos estandarizados para datos transformados (Adsorción XINa (%)) con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$ . ....	38

Figura 27. Gráfica de efectos principales para los datos transformados (Adsorción XINa (%)).	39
Figura 28. Gráfica de interacción para los datos transformados (Adsorción XINa (%)).	40
Figura 29. Concentración de colector adsorbido a $T = 25^{\circ} \text{C}$ y $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ DTPINa [ $7.4 \times 10^{-5} \text{M}$ ] (a) oxígeno disuelto en saturación (c) concentración de oxígeno disuelto reducida (1 a 3 mg/L) y XINa [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ] (b) oxígeno disuelto en saturación (d) concentración de oxígeno disuelto reducida (1 a 3 mg/L).	41
Figura 30. Ángulo de contacto generado en la interfaz gas/sólido/líquido. Sin pre – acondicionando y acondicionamiento con [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ] XINa ó [ $7.4 \times 10^{-5}$ ] M DTPINa a $\text{pH} = 8$ .	43
Figura 31. Ángulo de contacto promedio de tres réplicas en función de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento con $\text{NaNO}_3$ [ $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ] a $\text{pH} = 8$ . (a) acondicionamiento en [ $7.4 \times 10^{-5} \text{M}$ ] DTPINa y (b) acondicionamiento en [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ] XINa.	43
Figura 32. Gráfica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% (a) Ángulo de contacto XINa y (b) $\log$ (Ángulo de contacto XINa).	44
Figura 33. Diagrama de efectos estandarizados para $\log$ (Ángulo de contacto XINa) con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$ .	45
Figura 34. Gráfica de efectos principales para $\log$ (Ángulo de contacto XINa).	46
Figura 35. Gráfica de interacción para $\log$ (Ángulo de contacto XINa).	46
Figura 36. Gráfica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% para Ángulo de contacto DTPINa.	47
Figura 37. Diagrama de efectos estandarizados para $\log$ (Ángulo de contacto DTPINa) con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$ .	48
Figura 38. Gráfica de efectos principales para Ángulo de contacto DTPINa.	49

Figura 39. Gráfica de interacción para Ángulo de contacto DTPINa.....	49
Figura 40. Resultados de XPS para dos muestras de galena. La muestra A fue sometida a pre-acondicionamiento y la muestra B no fue pre-acondicionada. ....	50
Figura 41. Espectro de XPS para el C <sub>1s</sub> de muestra de galena A. ....	51
Figura 42. Espectro de XPS para el O <sub>1s</sub> de muestra de galena A.....	52
Figura 43. Espectro de XPS para el S <sub>2p</sub> de muestra de galena A. ....	52
Figura 44. Espectro de XPS para el S <sub>2s</sub> de muestra de galena A. ....	53
Figura 45. Espectro de XPS para el Pb <sub>2f</sub> de muestra de galena A.....	53
Figura 46. Diagrama de distribución de especies para el sistema PbS – H <sub>2</sub> O – CO <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> (20 g PbS/L) a pH 8.5 variando la concentración de oxígeno atmosférico y temperatura. ....	55
Figura 47. Diagrama de Pourbaix a 20°C (a) Pb - S - H <sub>2</sub> O y (b) S - Pb - H <sub>2</sub> O .....	56
Figura 48. Diagrama de distribución de especies para el sistema PbS – FeS <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O – CO <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> (20 g PbS/L -20 g FeS <sub>2</sub> /L) a pH 8±0.5 variando la concentración de oxígeno atmosférico y temperatura. ....	57

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química típica del mineral de la planta de concentración.....	16
Tabla 2. Matriz del diseño experimental.....	20
Tabla 3. Composición química de muestra de galena.....	25
Tabla 4. Compuestos presentes en muestra de galena .....	25

## 1. Introducción

La temperatura del agua de proceso en las operaciones de flotación industrial varía según la temporada, de acuerdo con el monitoreo de temperatura de la pulpa de flotación en una planta concentradora del Grupo Peñoles. Curiosamente, la recuperación de plomo resultó ser inversamente proporcional a la temperatura. Las acciones empíricas han incluido procesar una mayor cantidad de mineral o agregar oxígeno líquido al tanque de acondicionamiento del circuito de flotación de plomo - cobre. Si bien estas acciones ayudan a aumentar el tonelaje de plomo producido, también generan pérdidas económicas. Por lo tanto, es evidente que conocer el mecanismo por el cual la temperatura de proceso afecta la recuperación de plomo, contribuiría a generar un plan de acción que mitigue el fenómeno descrito. En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo investigar la relación entre la temperatura del proceso y la adsorción del colector en la galena (PbS), con el fin de desarrollar estrategias para mejorar el proceso de recuperación. La investigación se centra en analizar los efectos de las variaciones de temperatura sobre el comportamiento de adsorción de los colectores DTPINa y XINa, así como en examinar la influencia del tiempo de pre-acondicionamiento y la concentración de oxígeno disuelto.

Para lograr estos objetivos, se realizaron una serie de mediciones experimentales, incluidas curvas de solubilidad, experimentos de adsorción y mediciones del ángulo de contacto. Las curvas de solubilidad permitieron determinar el rango de temperatura para la experimentación, mientras que los experimentos de adsorción brindaron información sobre la influencia de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento en la adsorción del colector de plomo. Además, las mediciones del ángulo de contacto ayudaron a evaluar las propiedades superficiales del mineral y su relación con la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento.

Los resultados de este estudio contribuirán a una mejor comprensión de los factores que influyen en la adsorción del colector en el mineral de plomo en los procesos de flotación y brindarán información valiosa para la optimización del proceso. En última instancia, los hallazgos pueden ayudar en el desarrollo de estrategias para mitigar los efectos negativos de

las variaciones de temperatura en la recuperación de plomo, lo que lleva a una mayor eficiencia operativa y menores pérdidas económicas.

En las siguientes secciones, presentaremos un análisis detallado de la metodología experimental, seguido de los resultados obtenidos y su discusión. Finalmente, se resumirán las conclusiones derivadas del estudio.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la temperatura del agua del proceso de flotación en la cinética de adsorción del colector sobre la galena, para sugerir acciones prácticas que permitan mejorar su recuperación.

### 2.2. Objetivos específicos

- Simular termodinámicamente el sistema  $\text{PbS-H}_2\text{O-O}_2\text{-CO}_2$  para condiciones cercanas a las empleadas experimentalmente.
- Realizar experimentos de medición de adsorción del colector en la galena variando la temperatura de las soluciones de pre-acondicionamiento y acondicionamiento con colector.
- Evaluar el efecto de la temperatura de las soluciones de pre-acondicionamiento y acondicionamiento con colector en contacto con la atmósfera, sobre la concentración de oxígeno disuelto en equilibrio.
- Realizar experimentos de medición de adsorción del colector sobre la superficie de la galena a distintos tiempos de pre – acondicionamiento.
- Proponer la cinética de adsorción que explique el comportamiento de la adsorción del colector sobre la superficie de la galena, en función de la temperatura del agua de flotación.
- Determinar las constantes cinéticas de adsorción y la energía de activación de la reacción de quimisorción.
- Identificar los productos de la oxidación superficial mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en muestras seleccionadas



### 3. Marco teórico

El plomo es un metal esencial en el mundo moderno. Alrededor del 88% del plomo producido a nivel mundial es utilizado en baterías para automóviles (Klochko, 2023). Los principales productores de plomo del mundo son China, Australia, Estados Unidos, Perú y México (Pistilli, 2022). El principal mineral de plomo es la galena. La galena es un mineral sulfuroso (PbS) que generalmente se encuentra asociado con otros minerales sulfurosos como esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), pirita (FeS<sub>2</sub>) y otros no sulfurosos como calcita (CaCO<sub>3</sub>), arcillas, fluorita (CaF<sub>2</sub>), etc. (Hu, Wu, Lui, & Sun, 2020).

Una vez que esta mezcla de minerales ha sido molida a tamaños por debajo de 100 µm, la separación se realiza mediante procesos de flotación secuencial, en los cuales los minerales de plomo y cobre se flotan para separarlos del mineral de zinc y de la ganga sulfurosa (e.g., FeS<sub>2</sub>, etc.) y no sulfurosa (Michaud, 2016). Esta separación se lleva a cabo mediante la hidrofobización de las especies que contienen plomo y cobre, la cual consiste en adicionar un colector que se adsorba a la superficie del mineral de tal forma que le confiera propiedades hidrofóbicas. Posteriormente, el mineral hidrofobizado se adherirá a las burbujas de aire con las que entre en contacto. A continuación, las burbujas de aire mineralizadas ascienden a la superficie de la pulpa mineral; finalmente, la espuma conteniendo el mineral es separada mecánicamente o por derrame natural.

#### 3.1. Colectores

##### 3.1.1. Xantato isopropílico de sodio (XINa)

Xantato se refiere a cualquier sal con una fórmula general ROCS<sub>2</sub>M (Figura 1), donde R es un radical alquilo y M un metal alcalino, generalmente sodio o potasio. Actualmente son los colectores más importantes utilizados en la flotación de minerales sulfurosos y algunos óxidos, incluidos el cobre, zinc y plomo. Desde su descubrimiento se han desarrollado muchos alquil xantatos, por ejemplo, xantato amílico de potasio (PAX), xantato isopropílico de sodio (XINa), que también se acostumbra a ser representado mediante su fórmula

molecular (ROCSSNa) y xantato isobutílico de sodio (SIBX). Desde un punto de vista estructural, los xantatos son un producto de ácido carbónico, donde los dos átomos de oxígeno son reemplazados por azufre y un grupo alquil reemplaza un átomo de hidrógeno (Ma, Xia, Zhong, & Jia, 2017).

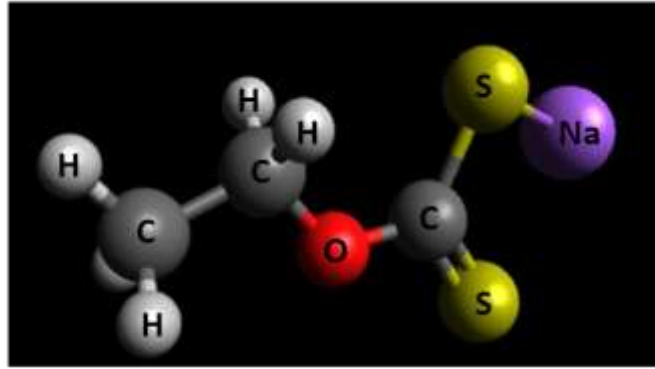


Figura 1. Molécula de xantato isopropílico de sodio

### 3.1.2. Di – isobutil ditiofosfinato de sodio (DTPINa)

El colector DTPINa es considerado un colector no convencional (colectores distintos a los xantatos), su uso se ha incrementado debido a la asociación cada vez más compleja de los minerales. Los colectores no tradicionales son reactivos formadores de quelatos cuya estructura posee átomos donantes dotados de afinidad química por los iones metálicos (Figura 2). El DTPINa comercialmente se conoce como Aerophine 3418A, producido por Industrias Cytec, y es recomendado para flotar plomo, cobre y metales preciosos, a partir de minerales que contienen un alto contenido de pirita (Pecina-Treviño, Uribe-Salas, Nava-Alonso, & Pérez-Garibay, 2003).

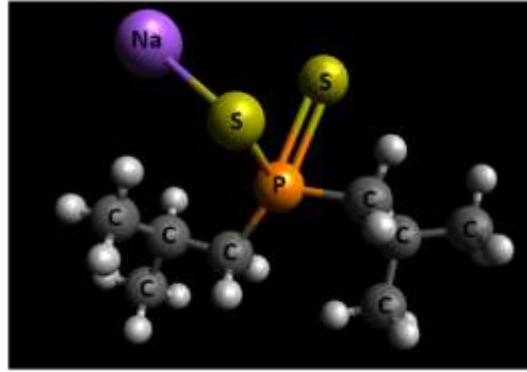
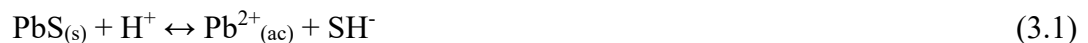


Figura 2. Molécula de di – isobutil ditioposfinato de sodio

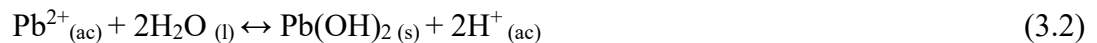
### 3.2. Mecanismo de oxidación de la superficie del mineral galena

La oxidación de la galena ocurre en múltiples etapas, a continuación, se detallan las reacciones de oxidación que generan las especies de plomo que típicamente se generan durante la oxidación de la galena (Fornasiero, Li, Ralston, & Smart, 1994).

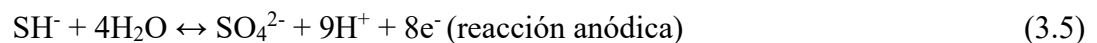
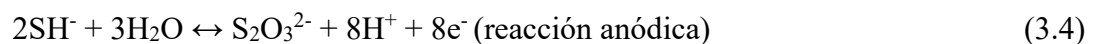
- Adsorción de  $H^+$  y liberación de plomo y sulfuro de hidrógeno en la solución o cerca de la superficie:

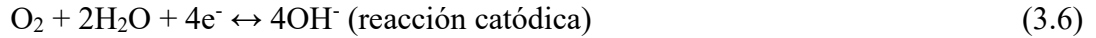


- Hidrólisis de los iones de plomo a hidróxido de plomo o especies más estables como óxido de plomo:



- Oxidación del sulfuro de hidrógeno a iones sulfoxi:





- En la solución ocurre la complejación de los iones de plomo con los iones sulfoxi y carbonato en presencia de aire:



### 3.3. Mecanismo de interacción entre el colector y la superficie del mineral galena

En la flotación de minerales la superficie del mineral se hidrofobiza a través de la fijación del colector ya sea por adsorción química o física mediante fuerzas de van der Waals o enlaces electrostáticos. El grupo polar de los colectores se adsorbe en la superficie del mineral, mientras que los grupos alquilo no polares hidrofóbicos quedan orientados hacia el seno de la solución acuosa, en sentido opuesto a la superficie del mineral, resultando en la hidrofobización de la superficie del mineral y promoviendo la adhesión del mineral a las burbujas de aire, esta interacción se esquematiza en la Figura 3 (Hu, Wu, Lui, & Sun, 2020). A continuación, en las Ecuaciones 3.11 a 3.19 se detallan las reacciones entre el anión del colector ( $\text{XI}^-$  o  $\text{DTPI}^-$ ) representados como  $\text{X}^-$  con las especies en la superficie del mineral de galena. El subíndice (sup) en las reacciones se refiere a superficie del mineral.

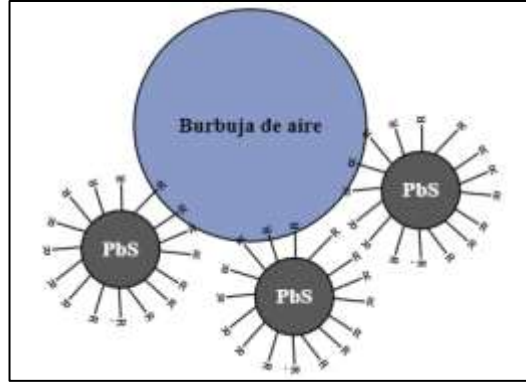
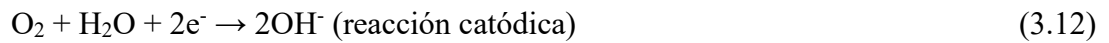
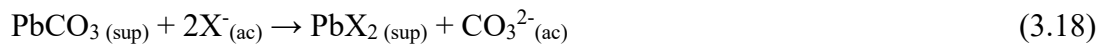
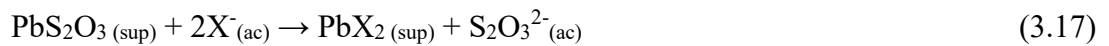
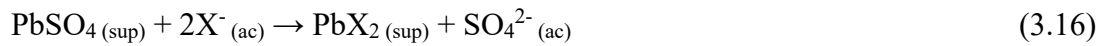
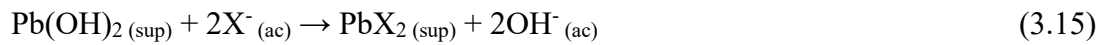
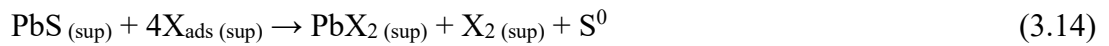


Figura 3. Interacción entre una burbuja de aire y mineral de galena hidrofobizado.

- Adsorción física del colector en la superficie del mineral



- Adsorción química del colector en la superficie del mineral



### 3.4. Mecanismo de interacción entre el oxígeno disuelto, el colector y la superficie del mineral

El oxígeno disuelto es crucial para llevar a cabo las reacciones de adsorción del colector en la superficie del mineral al reducirse a iones hidroxilo (Ecuación 3.12), la interacción entre la superficie de la galena, el oxígeno disuelto y el agua fue estudiada con mayor detalle mediante simulaciones basadas en la teoría de densidad funcional (DFT) por Chen, Chen, Long, & Li (2017), a través de las simulaciones se determinó que la molécula de H<sub>2</sub>O podría disociarse en iones O<sup>w</sup> y H (clasificados como H<sup>I</sup> y H<sup>II</sup>) cuando ocurre la coadsorción (agua/oxígeno) en la superficie del mineral. El ion O<sup>w</sup> disociado interactúa con el ion S de la superficie del mineral para formar un radical S=O<sup>w</sup>, y los iones H<sup>+</sup> disociados interactúan con el anión superóxido proveniente de la molécula de O<sub>2</sub> adsorbida (3.20) para producir peróxido de hidrógeno (3.21), que luego reacciona con los iones Pb de la superficie para formar dos especies de hidroxilos de plomo Pb(OH)<sub>2</sub> (3.22).



De acuerdo con las simulaciones DFT la disociación de la molécula de agua solo ocurre cuando la molécula de oxígeno se adsorbe previamente. Además, la molécula de oxígeno adsorbida se convierte en superóxido (3.20) que tiene una cierta reactividad química. Los dos factores anteriores conducen a la disociación de la molécula de agua en radicales O<sup>w</sup>, H<sup>I</sup> y H<sup>II</sup>. Estos radicales luego interactúan con el S en la superficie y los átomos de O pre-adsorbidos para participar en el proceso de oxidación en la superficie de PbS. Además, se determinó que, en ausencia de la molécula de oxígeno, el agua interactúa muy débilmente con la superficie hidrofóbica de galena.

### 3.5. Influencia de la temperatura en la concentración del oxígeno disuelto en agua

El modelo matemático propuesto para definir la concentración de saturación de oxígeno disuelto en función de la temperatura ha sido definido mediante la ley de Henry:



$$f_i = k_i x_i \quad (3.24)$$

Donde  $f_i$  es la fugacidad del oxígeno en la fase vapor,  $k_i$  es el coeficiente de Henry y  $x_i$  es la fracción molar del oxígeno en la fase líquida. A partir de la ley de Henry y la ley de Lewis y Randall. Benson y Krause dedujeron la Ecuación (3.25) para determinar el coeficiente de Henry ( $k_0$ ) en función de la temperatura.

$$\ln k_0 = 3.71814 + \frac{5596.17}{T} - \frac{1,049,668}{T^2} \quad [0 - 40 \text{ °C}] \quad (3.25)$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta (K) y  $k_0$  está dado en atmósferas. A partir del coeficiente de Henry, Benson y Krause (1980) también dedujeron una Ecuación para determinar la concentración de oxígeno disuelto en función de la presión atmosférica; asumiendo que la composición de la atmósfera es uniforme (20.946% Oxígeno, 78.084% Nitrógeno, 0.934% Argón y 0.0390% dióxido de carbono), dicha concentración está expresada por la Ecuación (3.26).

$$[O_2]_e = 0.20946(P - P_s) \frac{\rho}{k_0 M} (1 - \theta_0 P) \quad (\text{mol/cm}^3) \quad (3.26)$$

Donde  $P$  es la presión atmosférica (atm),  $P_s$  es la presión de vapor del agua a la temperatura de equilibrio (atm) y  $\theta_0$  es un factor de corrección del comportamiento real del oxígeno gas. Las Ecuaciones para calcular estas variables se detallan en las Ecuaciones 3.27 a 3.30, donde  $t$  se refiere a temperatura en grados Celsius y  $T$  a temperatura en Kelvin. En la Ecuación 3.30,  $h$  se refiere a altitud de la localidad en metros y  $P$  está dada en mm de Hg.

$$\theta_0 = 0.000975 - (1.426 \times 10^{-5} t) + (6.346 \times 10^{-8} t^2) \quad [0 - 40 \text{ °C}] \quad (3.27)$$

$$\ln \rho = -0.589581 + \left( \frac{326.785}{T} \right) - \left( \frac{45,284.1}{T^2} \right) \quad (g/cm^3) \quad [0 - 40 \text{ } ^\circ\text{C}] \quad (3.28)$$

$$\ln P_s = 11.8571 - \left( \frac{3,840.70}{T} \right) - \left( \frac{216,961}{T^2} \right) \quad (atm) \quad [0 - 40 \text{ } ^\circ\text{C}] \quad (3.29)$$

$$\log_{10} P = 2.880814 - \frac{h}{19,421.3} \quad (mmHg) \quad (3.30)$$

La concentración de oxígeno disuelto es inversamente proporcional a la temperatura del agua; para ejemplificar esta afirmación se emplearon las Ecuaciones anteriormente descritas para calcular la concentración de oxígeno disuelto a la altura de la ciudad de Ramos Arizpe (1380 m), en la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos.

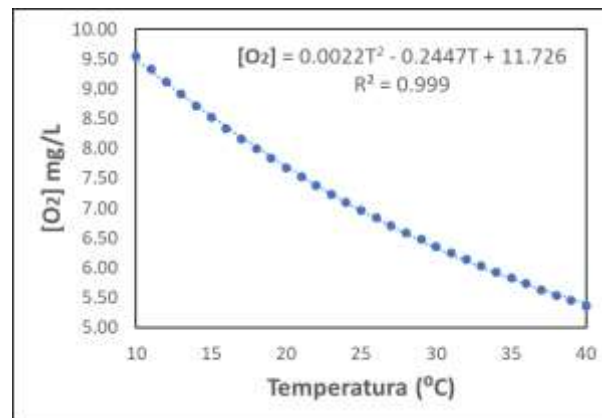


Figura 4. Concentración de oxígeno disuelto en función de la temperatura del agua.

### 3.6. Mecanismo de interacción entre galena – pirita y xantato.

Chen, Li, Lan & Jin (2014) realizaron simulaciones basadas en el método DFT para estudiar la interacción entre el colector xantato, pirita y galena en presencia y ausencia de oxígeno disuelto. A partir de estas simulaciones se determinó que en presencia de oxígeno disuelto la energía de adsorción del xantato en la pirita es de -215.19 kJ/mol mientras que en ausencia de oxígeno disuelto la energía de adsorción disminuyó a -233.35 kJ/mol, es decir, la adsorción de xantato en la superficie de la pirita se ve favorecida en ausencia de oxígeno disuelto. Por el contrario, en ausencia de oxígeno disuelto la energía de adsorción del xantato en la galena es de -82.71 kJ/mol y en presencia de oxígeno disuelto la energía decrece a -102 kJ/mol, es



decir, la adsorción de xantato en la superficie de la galena se ve favorecida en presencia de oxígeno disuelto.

Klymowsky (1968) propuso que aún en soluciones desoxigenadas siempre permanece cierta cantidad de oxígeno disuelto. Este oxígeno disuelto podría oxidar los iones ferrosos a férricos según las reacciones 3.31, 3.32 y 3.33 (Moslemi & Gharabaghi, 2017). Los iones férricos son insolubles en soluciones neutras y por lo tanto precipitarían como hidróxidos férricos. Los hidróxidos férricos podrían reaccionar con el xantato oxidándolo y formando dixantógeno (3.34). Posteriormente el dixantógeno se adsorbería químicamente en la superficie de la pirita probablemente mediante enlaces de resonancia entre los átomos de azufre en el dixantógeno y en la superficie de la pirita. De esta manera sería posible la flotación de la pirita en soluciones deoxigenadas siempre y cuando haya dixantógeno presente.



### 3.7. Efecto de la fuerza iónica

Hunter (1981) propuso el modelo de la doble capa difusa el cual consiste en la capa de Stern que se encuentra adyacente a la superficie del mineral y la capa difusa en contacto con el seno de la solución. El mineral de galena (PbS) fracturado reacciona con el agua (Ecuación 3.1) y genera una superficie cargada negativamente (Figura 5), por lo tanto, la capa de Stern se encuentra cargada positivamente (Figura 6 (a)). De acuerdo con el modelo propuesto por Hunter, a medida que incrementan los iones en solución el espesor de la doble capa disminuye, debido a que la capa de Stern se compacta como consecuencia de las interacciones electroestáticas generadas por los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  (Figura 6 (b)). La disminución del espesor

de la doble capa difusa beneficia a la recuperación de la galena debido a que la difusión del colector en el seno de la solución hacia la superficie del mineral será más rápida (menor resistencia).

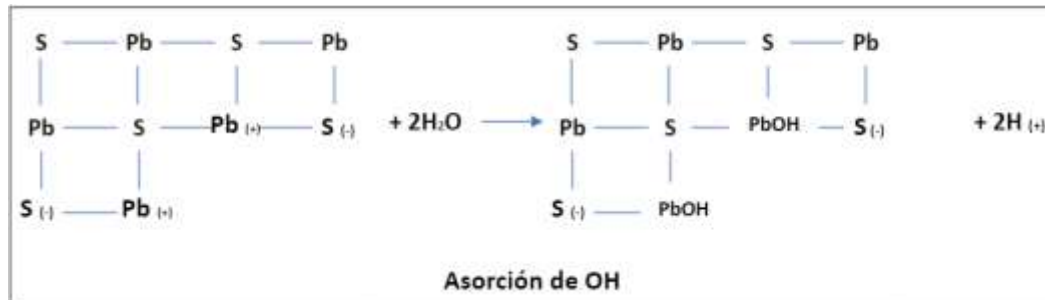


Figura 5. Reacción de galena en solución acuosa y generación de carga eléctrica negativa en la superficie.

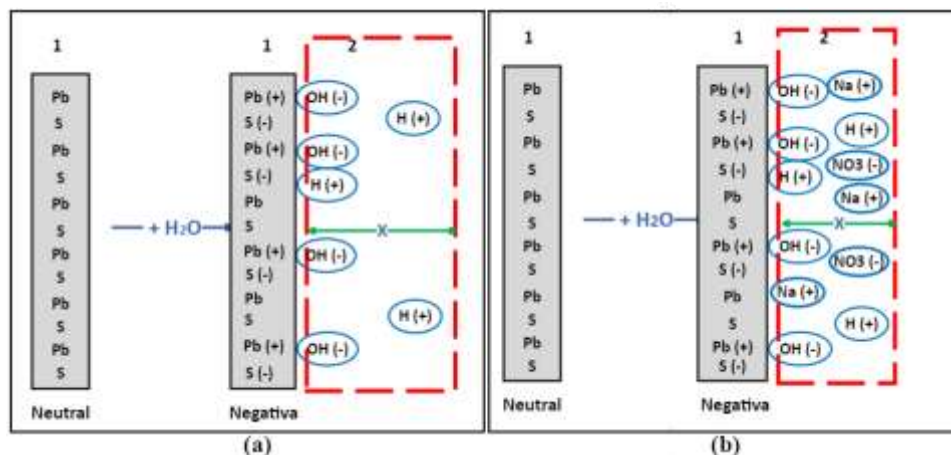


Figura 6. Influencia de la fuerza iónica de la solución en la capa de Stern (a) Fuerza iónica baja y (b) Fuerza iónica alta.

### 3.8. Modelo cinético

Finkelstein (1970) propuso un modelo cinético logarítmico (3.35) para la quimisorción del colector xantato en la superficie del mineral de galena al observar que las curvas de xantato adsorbido contra el logaritmo del tiempo tenían una tendencia lineal.

$$q = g \cdot \log(k \cdot t) \tag{3.35}$$

Donde:

q, cantidad de colector adsorbido (mol/L)

k, constante cinética de adsorción ( $s^{-1}$ )

t, tiempo (s)

g, constante relacionada a la desorción de colector (mol/L)

La adsorción del xantato ocurre según los mecanismos de reacción propuestos en la Sección 3.3, las especies en donde se adsorbe el xantato también se conocen como sitios activos. Finkelstein (1970) propuso que existen dos tipos de sitios activos: los primeros sitios activos se encuentran relacionados a reacciones de quimisorción y por lo tanto su concentración disminuye a medida que ocurre la reacción. El segundo tipo de sitios activos involucran reacciones reversibles como la reacción de fisorción (Ecuación 3.11), que depende de las condiciones del medio. Estas reacciones reversibles crean un equilibrio entre adsorción y desorción del colector lo que conlleva a que este tipo de sitios activos no se reduzcan y, por lo tanto, la velocidad de la reacción se mantendrá constante.

#### 4. Justificación

La temperatura del agua de proceso de las operaciones industriales de flotación varía según la estación del año. De acuerdo con el monitoreo de la temperatura de la pulpa de flotación de una planta de concentración del Grupo Peñoles, la temperatura varía en un rango de alrededor de 9 y 25°C, siendo la recuperación de plomo inversamente proporcional a la temperatura (Figura 7). La diferencia en el porcentaje de recuperación total de plomo puede llegar a disminuir hasta en un 13%, lo cual representa una cantidad significativa de plomo no recuperado. Algunas acciones empíricas han consistido en procesar una mayor cantidad de mineral o adicionar oxígeno líquido en el tanque de acondicionamiento del circuito de flotación plomo-cobre. Si bien ambas acciones ayudan a incrementar el porcentaje de recuperación de plomo, también implican pérdidas económicas. Por lo tanto, es evidente que entender el mecanismo mediante el cual la temperatura del proceso afecta la recuperación de plomo, contribuiría a generar un plan de acción que permita mitigar el efecto del fenómeno descrito. La composición típica del mineral procesado en la planta se detalla en la Tabla 1.

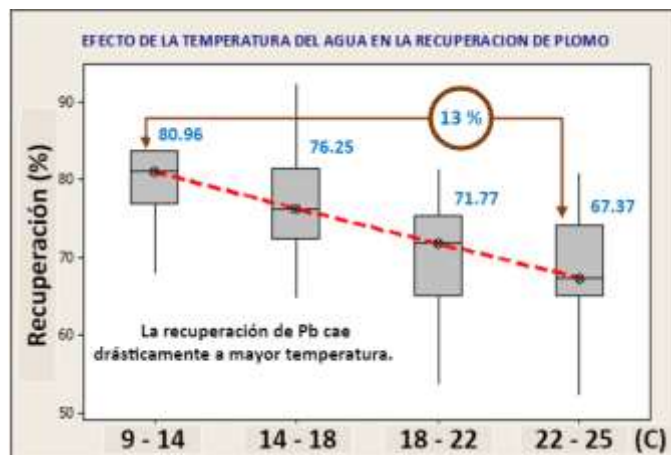


Figura 7. Porcentaje de recuperación de plomo en función de la temperatura del agua de flotación (°C) en planta de concentración.

Tabla 1. Composición química típica del mineral de la planta de concentración.

<b>Mineral</b>	<b>Porcentaje (% peso)</b>
FeS <sub>2</sub>	14.5
Fe <sub>(1-x)</sub> S	1.5
PbS	0.3
ZnS	4.3
CuFeS <sub>2</sub>	0.4
Cuarzo	15.7
Óxidos de hierro	0.3
Ganga no sulfurada	62.7

## **5. Metodología experimental**

### **5.1. Caracterización del mineral**

Para llevar a cabo la experimentación se utilizó mineral de galena proveniente de una planta del Grupo Peñoles, cuya composición mineralógica y cristalografía fue determinada mediante análisis de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) y difracción de rayos X (DRX) para una muestra seleccionada manualmente.

### **5.2. Reactivos**

Los colectores empleados fueron xantato isopropílico de sodio (XINa) y ditiofosfinato diisobutílico de sodio (DTPINa) grado comercial, con una pureza del 88% y 55% en volumen respectivamente. La solución de pre-acondicionamiento fue preparada utilizando nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) grado reactivo (99%).

### **5.3. Curva de solubilidad**

Para evaluar el efecto de la temperatura en la solubilidad de los colectores XINa y DTPINa, se llevaron a cabo mediciones de absorbancia de los colectores a una concentración de  $1 \times 10^{-4}$

<sup>4</sup> M y  $7.4 \times 10^{-5}$  M, respectivamente, durante un período de 15 minutos en el rango de temperatura de 10 a 40 °C.

#### 5.4. Adsorción de colector (Espectroscopia UV-VIS)

Para medir la adsorción del colector en galena se utilizó un espectrómetro UV/Vis (Varian Cary 300) equipado con una celda de cuarzo de flujo continuo de 0.75 mL de capacidad, a través de la cual se circuló la solución acuosa conteniendo el colector a la temperatura requerida, utilizando una bomba peristáltica con una velocidad de flujo de 70 mL/min.

La metodología experimental se enfocó en medir la evolución de la absorbancia en función del tiempo a una longitud de onda de 301 nm para el colector XINa y de 220 nm para el colector DTPINa. En los experimentos se empleó 50 mL de solución de  $\text{NaNO}_3$  [ $1 \times 10^{-3}$  mol/L] para la etapa de pre-acondicionamiento, 50 mL de solución con colector para la etapa de acondicionamiento y 1 g de galena con diámetro de partícula entre 75 y 106  $\mu\text{m}$ , es decir densidad de 20 g/L. Se estudió el colector XINa a una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M y el colector DTPINa a una concentración de  $7.4 \times 10^{-5}$  M, el pH en ambas soluciones fue ajustado a  $8 \pm 0.5$  mediante adiciones de NaOH [0.01M]. La Figura 8 muestra una representación esquemática del arreglo experimental que se empleó para las mediciones de adsorción de colector sobre la superficie mineral.

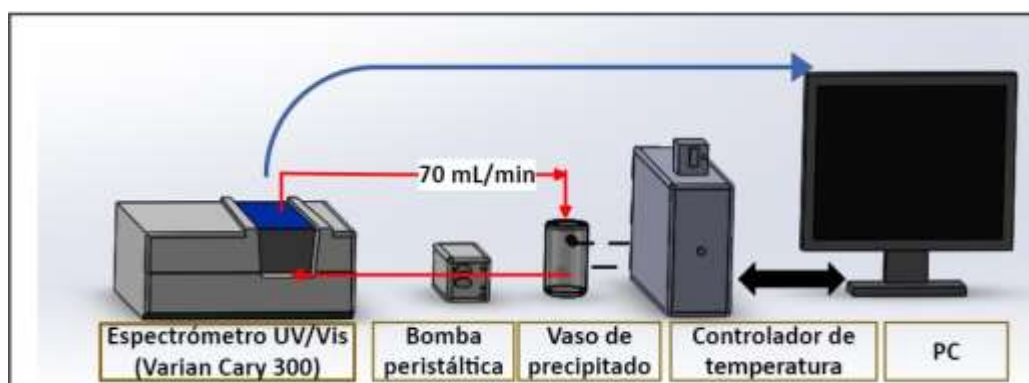


Figura 8. Arreglo experimental empleado en el estudio de la cinética de adsorción del colector sobre la galena acondicionada bajo las condiciones de interés.

Para calcular la adsorción del colector en la superficie del mineral se relacionó la absorbancia medida directamente con la concentración de colector, de acuerdo con la ley de Beer – Lambert (Robinson, 1996) detallada en la siguiente Ecuación:

$$-\log T = A = \epsilon \cdot b \cdot [Colector]_{sln} \quad (5.1)$$

Para las mismas condiciones experimentales el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) puede considerarse constante, además, si el ancho de la celda ( $b$ ) permanece constante, es posible asumir que la absorbancia medida es directamente proporcional a la concentración de colector en solución. En la Figura 9 se muestra una curva de absorbancia contra tiempo típica para la adsorción del colector en el mineral de galena.

$$[Colector]_{sln} = \frac{[Colector]_0 \cdot Abs_t}{Abs_{t_0}} \quad (5.2)$$

Donde:

$[Colector]_{sln}$  es la concentración de colector en solución en un tiempo  $t$ , mol/L

$[Colector]_0$  es la concentración inicial de colector, mol/L

$Abs_{t_0}$  es la absorbancia antes de agregar el mineral de galena

$Abs_t$  es la absorbancia en un tiempo  $t$

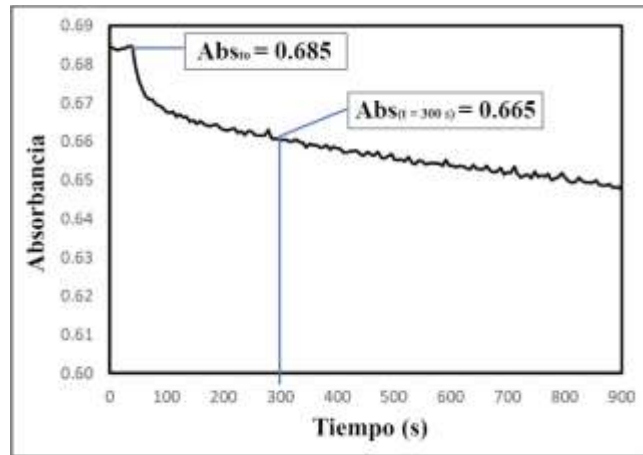


Figura 9. Perfil típico de absorbancia contra tiempo para adsorción de colector en mineral de galena (20 g/L).

### 5.5. Adsorción de colector XINa y DTPINa en función de la temperatura del agua de flotación y el tiempo de pre - acondicionamiento

Con el fin de evaluar la influencia de los factores de interés en la adsorción de los colectores en la galena, se llevó a cabo un diseño experimental consistente de un diseño factorial completo con dos factores y niveles mixtos. Los factores considerados fueron la temperatura del agua de flotación y el tiempo de pre-acondicionamiento. El factor temperatura se dividió en tres niveles (15, 25 y 35°C), mientras que el factor tiempo de pre-acondicionamiento se dividió en cuatro niveles (0, 10, 20 y 30 min). Los experimentos se realizaron por duplicado, dando como resultado un total de 24 experimentos para cada colector. La Tabla 2 muestra en detalle la matriz del diseño experimental.



Tabla 2. Matriz del diseño experimental

<b>Número de experimento</b>	<b>Temperatura de flotación (°C)</b>	<b>Tiempo de pre-acondicionamiento (min)</b>
<b>1</b>	15	0
<b>2</b>	15	10
<b>3</b>	15	20
<b>4</b>	15	30
<b>5</b>	25	0
<b>6</b>	25	10
<b>7</b>	25	20
<b>8</b>	25	30
<b>9</b>	35	0
<b>10</b>	35	10
<b>11</b>	35	20
<b>12</b>	35	30

### **5.6. Adsorción de colector XINa y DTPINa reduciendo la concentración de oxígeno disuelto**

Para investigar el efecto del oxígeno disuelto a baja concentración (1 a 3 mg/L) en la adsorción del colector sobre la superficie del mineral, se llevaron a cabo mediciones de adsorción utilizando la técnica de burbujeo de nitrógeno en la solución, empleando un cilindro poroso ubicado en el extremo de un tubo de vidrio, durante un período aproximado de 15 minutos. Una vez reducida la concentración de oxígeno disuelto en la solución, se procedió a mantener una atmósfera inerte en el sistema, manteniendo el burbujeo de nitrógeno sobre la superficie del líquido, tal y como se muestra en la Figura 10. La concentración de oxígeno disuelto fue monitorizada utilizando el equipo Orion Star A113 de Thermo Scientific.

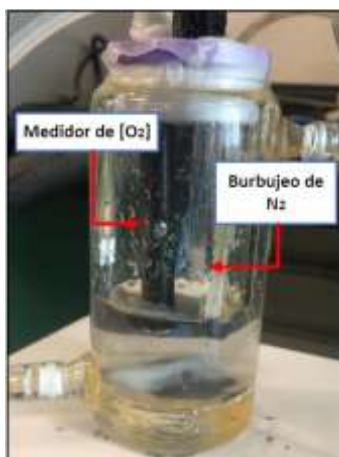


Figura 10. Fotografía de la celda hermética con control de temperatura

### 5.7. Medición de ángulo de contacto

Para realizar las mediciones de ángulo de contacto se utilizaron fragmentos de cristal de galena de alta pureza. Estos fragmentos fueron seleccionados manualmente y montados en resina. Después, se pulieron los cristales con lijas de carburo de silicio #1200 y agua desionizada. Una vez que se obtuvo una superficie con acabado espejo, se lavó la probeta en un baño de ultrasonido para eliminar cualquier residuo sólido de la superficie. Mediante el uso del software SolidWorks, se llevó a cabo la delimitación del perímetro del cristal de galena (Figura 11), seguido de la estimación del área superficial utilizando la herramienta de medición de dicho programa, siendo el área del cristal de  $113.7 \text{ mm}^2$ .



Figura 11. Área superficial de cristal de galena  $113.7 \text{ mm}^2$

Una vez preparada la probeta, se realizaron los experimentos siguiendo el diseño experimental detallado en la Tabla 2. Primeramente, se pre-acondicionó la probeta en 100 mL de una solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  [ $1 \times 10^{-3}$  M] durante un tiempo fijado por el diseño experimental, y posteriormente se acondicionó durante 15 min en 100 mL de una solución con colector  $\text{XINa}$  [ $1 \times 10^{-4}$  M] o  $\text{DTPINa}$  [ $7.4 \times 10^{-5}$  M]. Después de este proceso, se transfirió la probeta y la solución con colector a una caja de acrílico en la que la superficie del cristal de galena se puso en contacto con una burbuja de aire de un volumen aproximado de 0.1  $\mu\text{L}$ . Posteriormente, se tomó una fotografía del contacto entre las tres fases y se procesó la fotografía en el programa SolidWorks. Las mediciones se realizaron por triplicado y se reportó el valor promedio del ángulo de contacto ( $\theta$ ). La Figura 12 muestra el análisis de imagen realizado, en donde primeramente se determinó las dimensiones de la imagen fotografiando una esfera de cuarzo de 1 mm de diámetro; una vez calibradas las dimensiones de la fotografía en el programa ImageJ, se procedió a medir el radio de la burbuja (R) y la distancia entre el centro de la circunferencia y el inicio de la probeta (k). Primeramente, se calculó x a partir de la Ecuación 5.3 y finalmente se calculó  $\theta$  a partir de la Ecuación 5.4. Estas relaciones fueron derivadas de la Ecuación para una circunferencia (Elizondo Álvarez, 2017).

$$x = \sqrt{R^2 - k^2} \quad (5.3)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left( \frac{x}{k} \right) \quad (5.4)$$

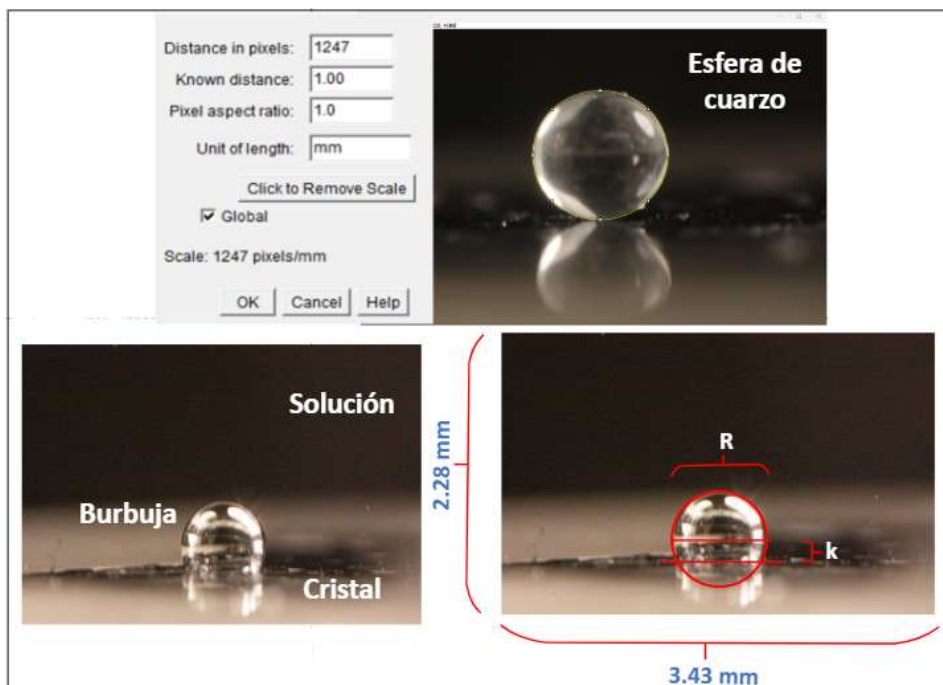


Figura 12. Ilustración de la metodología para medición de ángulo de contacto.

## 5.8. Caracterización de la superficie del mineral mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

Con el propósito de evaluar los efectos del pre-acondicionamiento en el estado de oxidación de la superficial del mineral se procedió a seleccionar manualmente una muestra de cristales de galena, los cristales fueron triturados a un tamaño de partícula entre 75 y 105  $\mu\text{m}$ . Luego, se tomaron dos muestras del mineral: una de ellas se almacenó en una solución de etanol al 99% para prevenir la oxidación, mientras que la otra fue pre-acondicionada mediante su inmersión en una solución de  $\text{NaNO}_3$   $1 \times 10^{-3}$  M en equilibrio con la atmósfera, durante 20 minutos a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Finalmente la muestra pre-acondicionada también fue almacenada en una solución de etanol al 99%.

## 5.9. Simulación termodinámica

Se realizaron simulaciones termodinámicas del sistema experimental utilizando el programa HSC Chemistry v. 6 para una concentración de sólidos de 20 g/L y pH constante de  $8 \pm 0.5$ .

### 5.9.1. Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

Se realizó simulación termodinámica de la oxidación de la galena (PbS) en función de la temperatura y la magnitud de oxidación del mineral variando la concentración de oxígeno en la atmósfera de 0.1%O<sub>2</sub> a 10000% O<sub>2</sub> siendo el 100% 0.021 kmol O<sub>2</sub>. Esta variación en la concentración de oxígeno simula la oxidación del mineral a lo largo del tiempo. Es decir, a medida que incremente la concentración de oxígeno incrementa el tiempo de oxidación.

### 5.9.2. Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema PbS-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura en las especies termodinámicamente estables durante la oxidación de la galena (PbS), se realizaron diagramas de Pourbaix a distintas temperaturas bajo una atmósfera constante de aire con composición 79.02% N<sub>2</sub>, 20.94% O<sub>2</sub> y 0.035% CO<sub>2</sub>.

### 5.9.3. Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-FeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

Se realizó la simulación termodinámica de la oxidación de la galena (PbS) en presencia de pirita (FeS<sub>2</sub>) en función de la temperatura. La concentración de oxígeno atmosférico se varió de 1%O<sub>2</sub> a 100% O<sub>2</sub> siendo el 100% 0.021 kmol O<sub>2</sub>. La relación sólido/líquido empleada fue de 20 g/L para cada compuesto.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Caracterización del mineral (ICP y DRX)

En la Tabla 3 se detalla la composición de una muestra de galena seleccionada manualmente a partir de un mineral que contenía impurezas de esfalerita, según los resultados de composición obtenidos mediante ICP. En la Tabla 4 se detalla el balance de masa realizado al asociar el porcentaje en peso de cada elemento a un compuesto. Para realizar el balance se asumió que la esfalerita tiene aproximadamente un 9% de hierro asociado (Awadh, 2009). Además, se realizó un análisis mediante DRX (ver Figura 13) en el que también se detectó la presencia de cierta cantidad de esfalerita y otras fases menores.

Tabla 3. Composición química de muestra de galena

Mineral	Elementos químicos presentes (% en peso)					
	Pb	S	Cu	Fe	Zn	Si
Galena (PbS)	83.47	13.5	0.026	0.4	2.589	0.012

Tabla 4. Compuestos presentes en muestra de galena

Compuesto	% en peso
PbS	96.4
ZnS (9% Fe asociado)	4.2
CuFeS <sub>2</sub>	0.08
SiO <sub>2</sub>	0.03

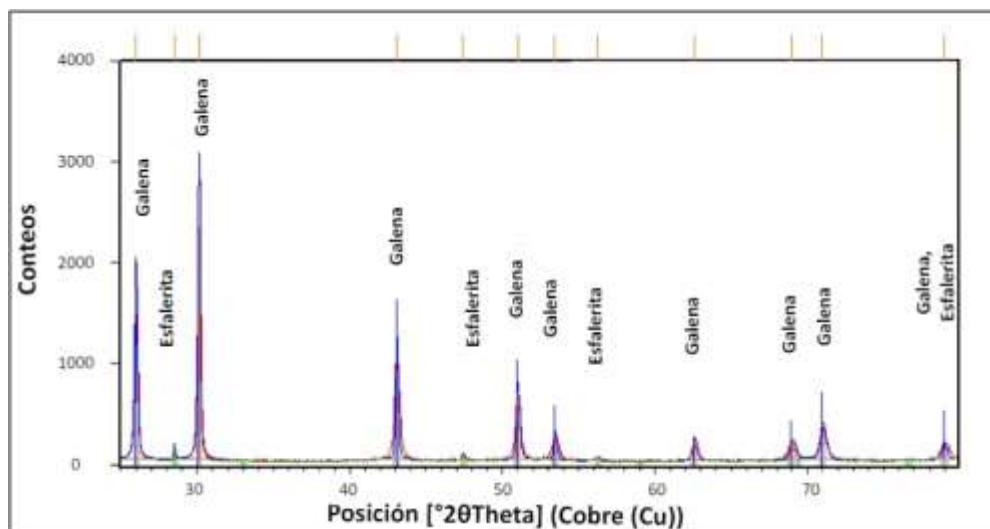


Figura 13. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de galena empleada.

## 6.2. Curva de solubilidad

### 6.2.1. Colector DTPINa

Primeramente se realizaron mediciones de absorbancia del colector DTPINa a distintas temperaturas, con el fin de determinar su influencia en la absorbancia medida. Para ello se midió la absorbancia del colector DTPINa inicialmente a 30 °C; posteriormente, se procedió a disminuir la temperatura gradualmente hasta 11 °C. Los resultados se presentan en la Figura 14 (a). Si bien la absorbancia incrementa al disminuir la temperatura de 30 a 11 °C, se observó que a temperaturas mayores a 15 °C este incremento es constante a lo largo del tiempo de medición (15 minutos). Por el contrario, a temperaturas inferiores a 15 °C el incremento de la absorbancia es exponencial en función del tiempo. Debido a que se requiere que el surfactante se encuentre disuelto para funcionar óptimamente, se seleccionó 15°C como la temperatura mínima de experimentación. La variación de la absorbancia en función de la temperatura Figura 14 (b) probablemente se debe a la variación en la solubilidad del colector DTPINa debido a la formación de un sólido hidratado, este fenómeno se representa en la Figura 15, de modo que la zona de operación que se consideró es la zona en recuadro rojo. Esta zona se encuentra antes de la línea de concentración micelar crítica, evitando así la

posible formación de micelas a temperaturas relativamente altas; sin embargo, a temperaturas por debajo de la curva de solubilidad, ocurre la formación de sólidos hidratados los cuales serían los causantes del incremento de la absorbancia a temperaturas por debajo de 15 °C.

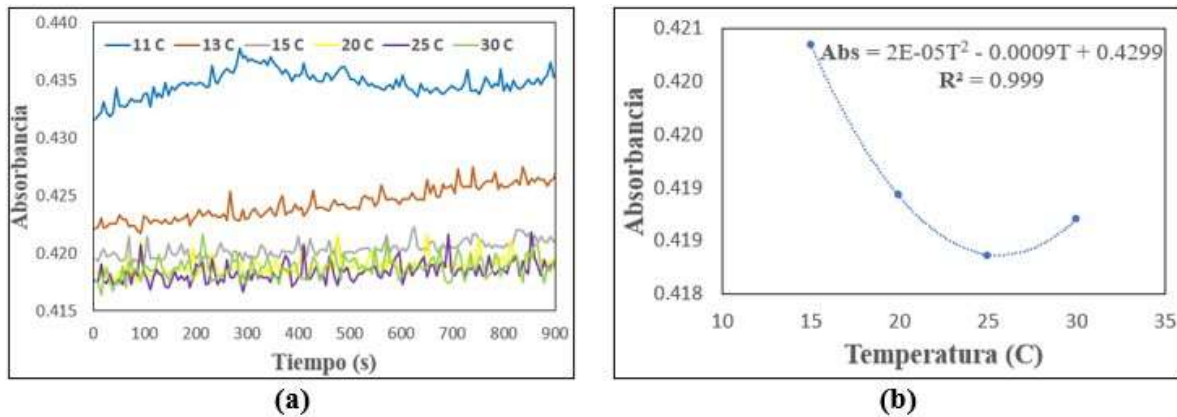


Figura 14. Influencia de la temperatura en la absorbancia del colector DTPINa [ $7.4 \times 10^{-5} M$ ]. (a) variación de la absorbancia a lo largo del tiempo a temperatura constante y (b) absorbancia promedio en función de la temperatura.

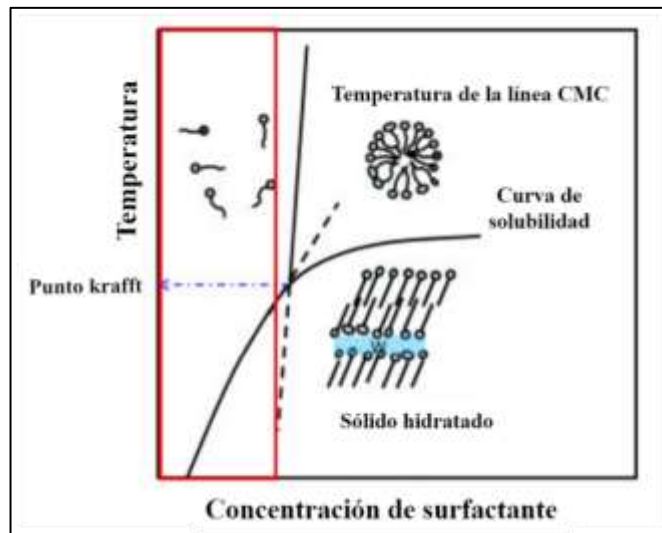


Figura 15. Representación esquemática de la solubilidad de los surfactantes en función de su concentración y la temperatura.

Fuente: (Nakama, 2017)



### 6.2.2. Colector xantato isopropílico de sodio (XINa).

Se llevaron a cabo mediciones de absorbancia del colector a diferentes temperaturas con el propósito de evaluar la influencia de la temperatura en la solubilidad del colector. A partir de los resultados obtenidos presentados en la Figura 16 (a), se observó que la absorbancia del colector no varía significativamente con respecto de la temperatura, lo que sugiere que la solubilidad del colector en el rango de temperatura de 10 a 40 °C, no experimenta una variación significativa. Sin embargo, se observó que para las temperaturas de 30 y 40 °C, la absorbancia disminuyó aproximadamente en un 1% después de un período de 15 minutos. Esta disminución podría indicar la ocurrencia de una reacción de descomposición del colector que conduce a una disminución en su concentración (Figura 16.b).

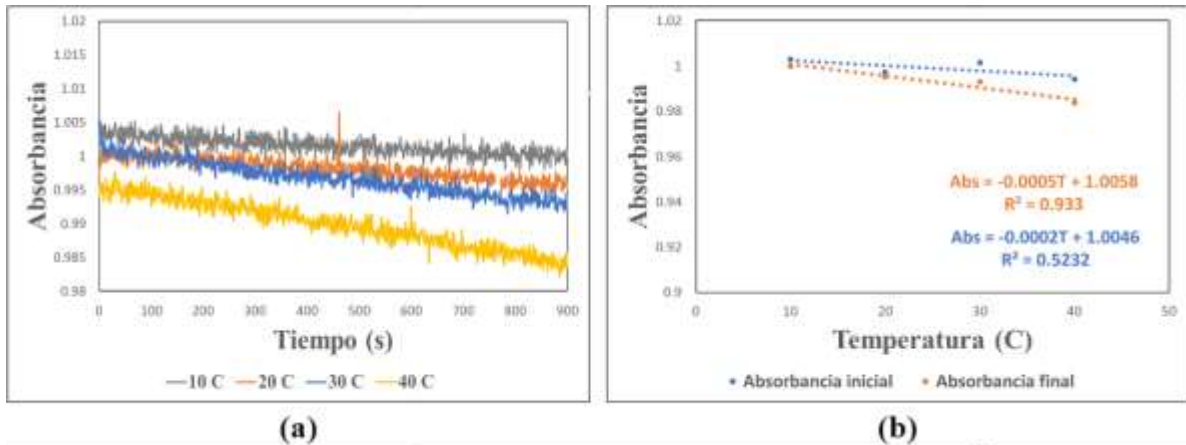


Figura 16. Influencia de la temperatura en la absorbancia del colector XINa [ $1 \times 10^{-4}M$ ]. (a) Variación de la absorbancia en función del tiempo a distintas temperaturas (b) absorbancia inicial y final en función de la temperatura.

### 6.3. Adsorción del colector en función de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento

Se llevaron a cabo los diseños experimentales descritos en la metodología para ambos colectores (XINa y DTPINa). En la Figura 17, se ilustra un ejemplo del ajuste de los resultados experimentales al modelo cinético descrito en la Ecuación (3.35), mostrando que

el modelo propuesto se ajustó adecuadamente a los resultados experimentales, para los colectores DTPINa (a) y XINa (b). La calidad del ajuste del modelo a los datos se evaluó mediante el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), donde un valor más cercano a la unidad indica un mejor ajuste. En las secciones 9.3 y 9.4 de los Anexos se detallan los valores de  $k$  y  $g$  que mejor ajustan a cada condición experimental.

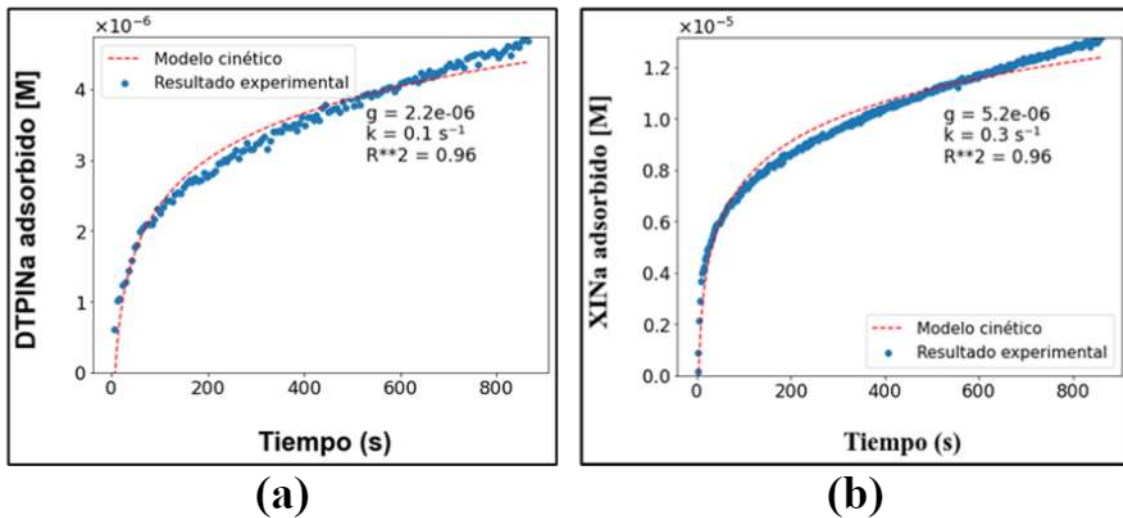


Figura 17. Ajuste a modelo cinético para (a) DTPINa y (b) XINa. Sin pre – acondicionamiento,  $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ .

En la Figura 18 (a) y (b) se encuentran las curvas para la concentración de oxígeno disuelto medida durante los experimentos de la Figura 17 (a) y (b). Si bien existe una ligera disminución en el oxígeno disuelto durante el acondicionamiento del mineral en las condiciones experimentales descritas, esta disminución es mínima. Por lo tanto, se puede inferir que la velocidad de absorción de oxígeno en el agua excede la velocidad de consumo de oxígeno durante el acondicionamiento del mineral para las condiciones experimentales empleadas. Cabe mencionar que las demás mediciones para las condiciones experimentales detalladas en la Tabla 2 no fueron reportadas debido a su similitud en los resultados.

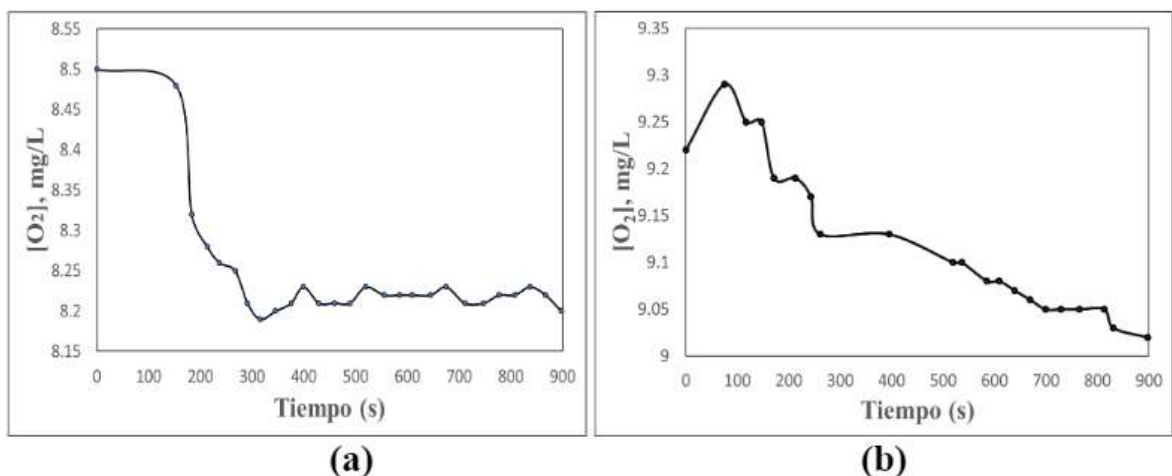


Figura 18. Concentración de oxígeno disuelto contra el tiempo (a) DTPINa y (b) XINa. Sin pre – acondicionamiento,  $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$ .

Una vez obtenida la constante cinética que mejor ajusta los datos experimentales, se procedió a graficar  $\ln k$  contra el inverso de la temperatura para cada tiempo de pre-acondicionamiento (anexos Sección 9.5 y 9.6). Posteriormente se ajustaron los datos a una línea recta siendo la pendiente de la línea la energía de activación. En la Figura 19 se presenta gráficamente la energía de activación para los colectores DTPINa (a) y XINa (b).

De acuerdo con el comportamiento observado en estas figuras, es posible decir que, para el colector DTPINa y tiempos de pre-acondicionamiento de 0 y 30 min, las reacciones de fisisorción predominan en la superficie del mineral sobre las de quimisorción. Por otro lado, para tiempos de pre-acondicionamiento entre 10 y 20 min, predominan las reacciones de quimisorción. Para el colector XINa las reacciones de fisisorción predominan para tiempos de pre-acondicionamiento de 0, 20 y 30 min. Únicamente cuando la galena se pre-acondicionó durante 10 min predominaron las reacciones de quimisorción. Para realizar esta clasificación se tomó en cuenta los valores límites propuestos por Inglezakis & Zorpas (2012), donde se establece que las reacciones asociadas a procesos de fisisorción o intercambio iónico tienen una energía de activación menor a 40 kJ/mol. Energías de activación superiores a estas se catalogan como reacciones de quimisorción. La diferencia en energías de activación a distintos tiempos de pre-acondicionamiento se debe a las distintas especies que se generan en la superficie del mineral (Sección 3.3). Con base en los resultados antes mencionados, se

puede inferir que el colector DTPINa exhibe mayor selectividad hacia la galena en comparación con el colector XINa. Esta selectividad mejorada se atribuye a una mayor ocurrencia de quimisorción. La quimisorción implica la formación de enlaces químicos más estables entre el colector y la superficie de la galena. Por el contrario, mientras que la fisorción ocurre más rápidamente debido a su menor energía de activación, es menos estable en comparación con la quimisorción. La fisorción se caracteriza por interacciones físicas más débiles, lo que la hace reversible y susceptible a la desorción en condiciones variables como temperatura, pH y presión.

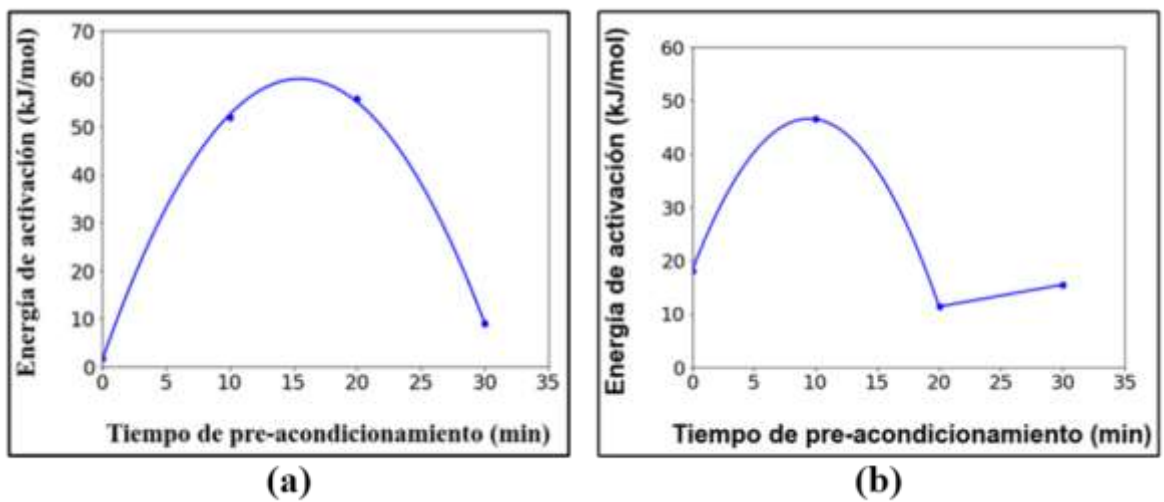


Figura 19. Energía de activación para los distintos tiempos de pre-acondicionamiento (min) estudiados. (a) DTPINa [ $7.4 \times 10^{-5} \text{M}$ ] y (b) XINa [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ].

En la Figura 20 se representan gráficamente los resultados de concentración de colector adsorbido para los colectores DTPINa (a) y Xantato (b). Para ambos casos la concentración de colector adsorbido incrementa con el tiempo de pre-acondicionamiento lo cual concuerda con los resultados obtenidos de energía de activación, en los que a tiempos de 30 min la energía de activación disminuye considerablemente. Además de la disminución en la energía de activación, el incremento en la concentración de colector adsorbido puede deberse al incremento en disolución del catión  $\text{Pb}^{2+}$  (3.1) en función del tiempo de pre-acondicionamiento (Ver Figura 46), ya que un incremento en la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  promovería la reacción de precipitación de la especie  $\text{Pb}(\text{EX})_2$ , descrita en la Ecuación (3.19),

y la formación de nuevas especies afines al colector en la superficie del mineral (Ecuaciones 3.7 a 3.10).

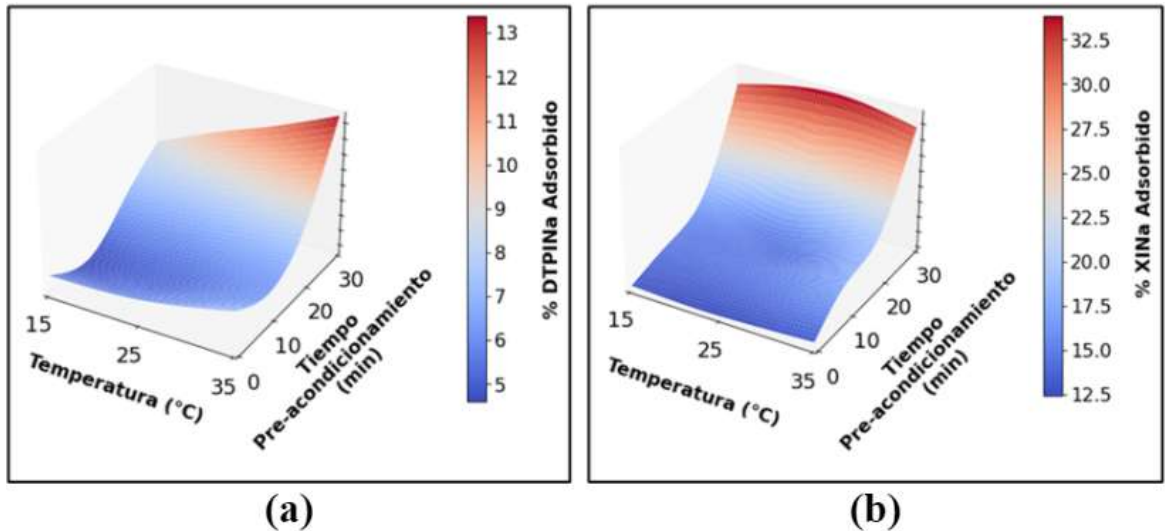


Figura 20. Concentración de colector adsorbido a  $\text{pH} = 8$  en función de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento. (a) DTPINa [ $7.4 \times 10^{-5} \text{M}$ ] y (b) XINa [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ].

El aumento de la adsorción del colector en el mineral con el aumento de la temperatura contradice los resultados informados de las observaciones de la planta, donde el aumento de la temperatura conduce a una disminución en la recuperación de plomo. Esta discrepancia sugiere que el fenómeno observado en la planta no depende únicamente de la galena, sino que posiblemente involucre interacciones entre la galena y otros minerales, particularmente la pirita, que está presente en proporciones más altas en el mineral procesado (Tabla 1).

En la Sección 3.6 del marco teórico, se discute una posible causa de este fenómeno. A medida que aumenta la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto disminuye (Figura 4). Las reacciones de oxidación consumen oxígeno disuelto, mediante simulaciones de teoría de la densidad funcional (DFT) Chen, Li, Lan, & Jin (2014) determinaron que cuando la galena y la pirita están presentes en condiciones de oxígeno disuelto no saturado, se desfavorece la adsorción del colector sobre la galena, mientras que se favorece la adsorción del colector sobre la pirita, mediante el mecanismo de reacciones descrito en las Ecuaciones 3.31 a 3.34.

Para sustentar aún más esta propuesta, se realizó una simulación termodinámica del sistema PbS – FeS<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub>, considerando galena y pirita en proporciones iguales (Figura 48). Los resultados de la simulación demuestran que los compuestos resultantes de la oxidación de la pirita prevalecen sobre los resultantes de la oxidación de la galena.

### 6.3.1. Análisis estadístico para la adsorción del colector DTPINa

La variable dependiente en el diseño factorial descrito en la Tabla 2 fue el porcentaje de adsorción del colector sobre el mineral de galena. Para evaluar la normalidad del porcentaje de adsorción del colector (DTPINa) en la Figura 21 (a), se construyó una gráfica de probabilidad normal. En este análisis, se acepta la hipótesis de normalidad si el valor p es mayor que el nivel de significación ( $\alpha$ ) de 0.05. Sin embargo, no se cumplió el supuesto de normalidad ( $p$ -valor = 0.043). Para solucionar este problema, los datos se normalizaron calculando el logaritmo de los valores porcentuales.

Posteriormente, en la Figura 21 (b), se examinó la normalidad del porcentaje de adsorción transformado por logaritmo y se encontró que el valor p resultante era mayor que el nivel de significancia. Por lo tanto, se aceptó la hipótesis de normalidad. En consecuencia, todos los análisis posteriores se realizaron utilizando los datos transformados.

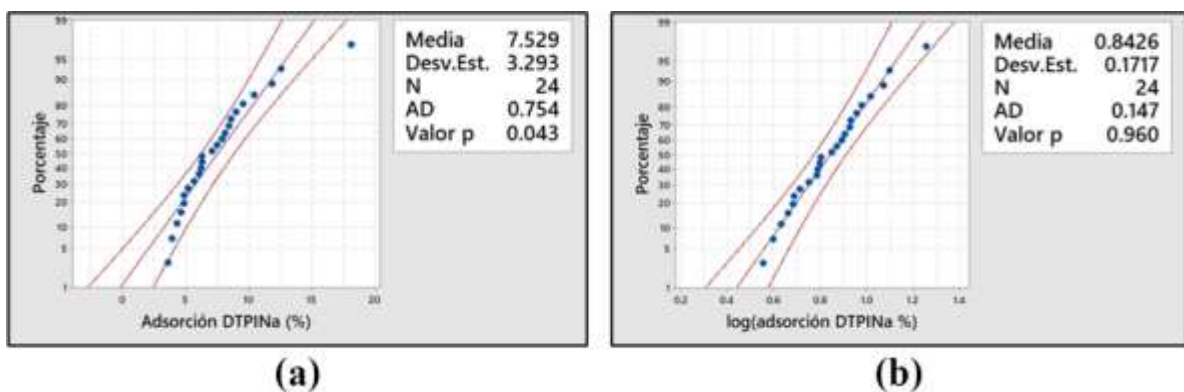


Figura 21. Grafica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% (izquierda) Adsorción DTPINa (%) y (derecha) Log (Adsorción DTPINa (%)).

Con el fin de estudiar la magnitud e importancia de los factores Tiempo de pre-acondicionamiento (A) y Temperatura (B) en la variable respuesta Log (Adsorción DTPINa (%)), se realizó un diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Figura 22). El efecto A, representado en el diagrama de Pareto por una barra específica, ha cruzado la línea de referencia establecida (2.179). Esto indica que el efecto A es estadísticamente significativo en relación con el nivel de significancia de 0.05. Por otro lado, el efecto B, que también se representa por una barra en el diagrama de Pareto, no ha cruzado la línea de referencia. Esto sugiere que el efecto B no es estadísticamente significativo a un nivel de significancia de 0.05.

Además, la interacción AB, representada por otra barra en el diagrama, tampoco ha cruzado la línea de referencia. Esto indica que la interacción entre los factores A y B no es estadísticamente significativa a un nivel de significancia de 0.05.

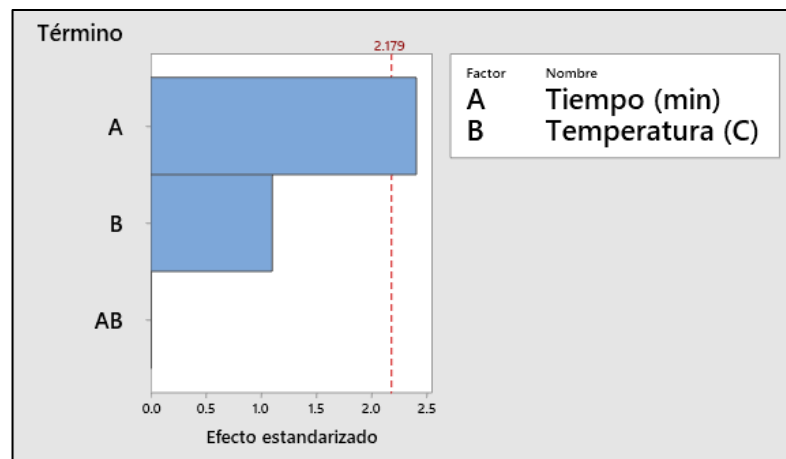


Figura 22. Diagrama de efectos estandarizados para el log (Adsorción DTPINa (%)) con un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ .

Con base en el diagrama de efectos estandarizados, se determinó que la interacción entre los factores A y B no es significativa en la variable respuesta (Adsorción DTPINa). Por lo tanto, para analizar cómo los niveles de factor afectan la adsorción, se creó una gráfica de efectos principales (Figura 23). De esta gráfica se puede observar que el factor A (tiempo de pre-acondicionamiento) tiene un efecto positivo sobre la variable respuesta. A medida que

aumenta el tiempo de pre-acondicionamiento, también aumenta la adsorción, excepto en el tiempo de 10 minutos en el que se observa un mínimo de adsorción.

Por otro lado, previamente se determinó que el factor B (temperatura) no tiene un efecto significativo. Sin embargo, en la Figura 23 se observa que la temperatura sí tiene algún efecto sobre la variable respuesta. A medida que aumenta la temperatura, la variable de respuesta también tiende a aumentar.

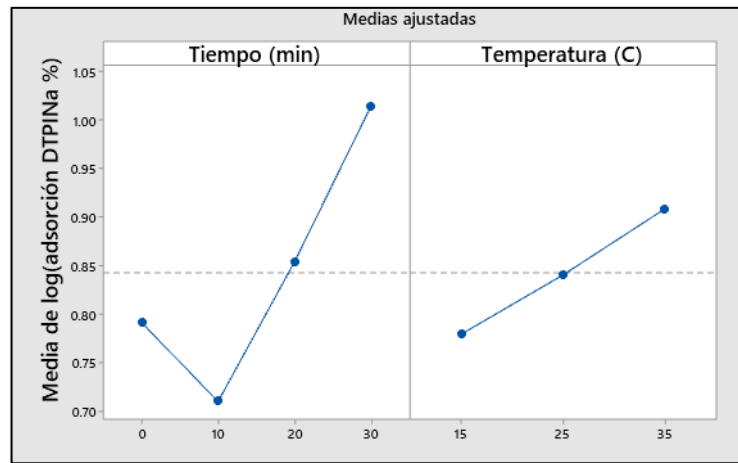


Figura 23. Gráfica de efectos principales para el log (Adsorción DTPINa (%)).

Si bien el factor B (Temperatura) no tiene un efecto significativo sobre la variable respuesta a un nivel de significancia de 0.05, aún exhibe cierto grado de influencia. Por lo tanto, se creó una gráfica de interacción para explorar la relación entre la variable respuesta y ambos factores (Figura 24). El eje x de la gráfica representa el tiempo de pre-acondicionamiento (min), mientras que el color de la curva representa la temperatura. A partir de este gráfico se puede observar que, aunque no de forma tan significativa, a medida que aumenta la temperatura la adsorción del colector DTPINa también tiende a aumentar. Además, como se indicó anteriormente en la Figura 20, la adsorción es mayor con tiempos de pre-acondicionamiento más prolongados. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, para el tiempo de pre-acondicionamiento de 10 minutos existe un nivel mínimo de adsorción independientemente de la temperatura.



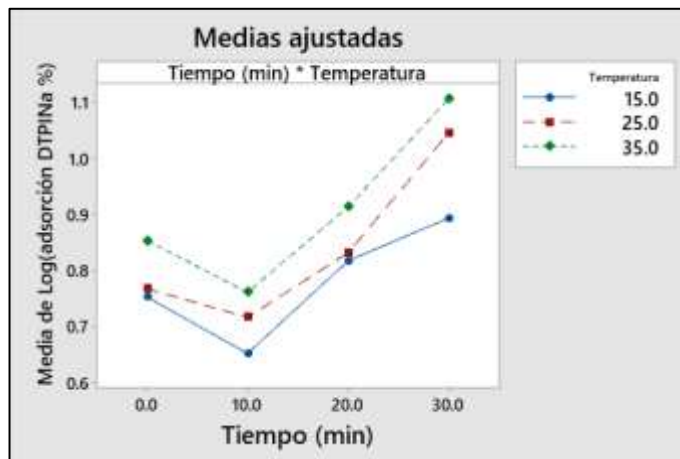


Figura 24. Gráfica de interacción para el log (Adsorción DTPINa (%)).

### 6.3.2. Análisis estadístico para la adsorción del colector XINa

Se realizó el mismo análisis para los resultados de adsorción del colector XINa. Para evaluar la normalidad del porcentaje de adsorción del colector, se construyó una gráfica de probabilidad normal en la Figura 25 (a). Sin embargo, no se cumplió el supuesto de normalidad, como lo indica un valor de  $p$  inferior a 0.005. Para solucionar este problema, los datos se normalizaron mediante la transformación de Yeo-Johnson (Weisberg, 2001). En la Figura 25 (b), se examinó la normalidad del porcentaje de adsorción transformado por la transformación de Yeo-Johnson. Se encontró que el valor  $p$  resultante era mayor que el nivel de significación, lo que indica la aceptación de la hipótesis de normalidad. En consecuencia, todos los análisis posteriores se realizaron utilizando los datos transformados.

Es importante señalar que se eligió la transformación de Yeo-Johnson como alternativa a la transformación logarítmica para normalizar los datos, ya que la distribución no permitía la normalización mediante el enfoque logarítmico.

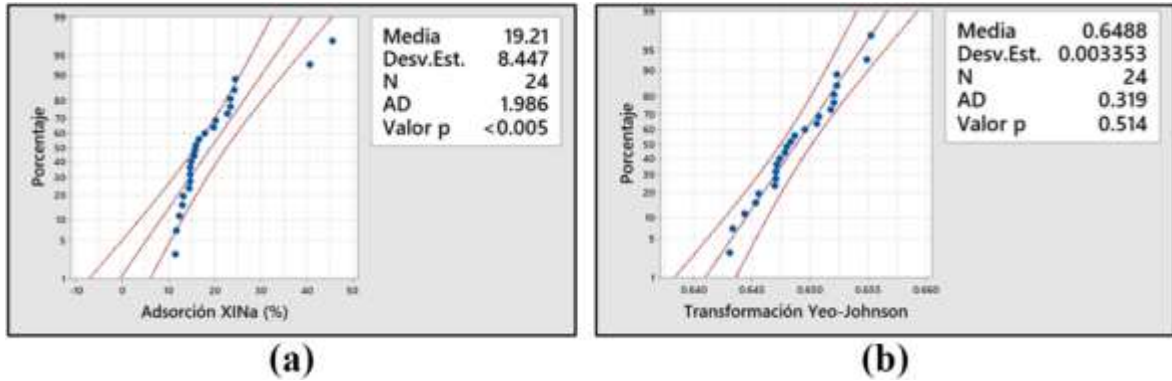


Figura 25. Grafica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% (izquierda) Adsorción XINa (%) y (derecha) transformación de Yeo-Johnson (Adsorción XINa (%)).

Con el fin de estudiar la magnitud e importancia de los factores Tiempo de pre-acondicionamiento (A) y Temperatura (B) en la variable respuesta Adsorción XINa (%), se realizó un diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Figura 26). El efecto A, representado en el diagrama de Pareto por una barra específica, ha cruzado la línea de referencia establecida (2.179). Esto indica que el efecto A es estadísticamente significativo en relación con el nivel de significancia de 0.05. Por otro lado, el efecto B, que también se representa por una barra en el diagrama de Pareto, no ha cruzado la línea de referencia. Esto sugiere que el efecto B no es estadísticamente significativo a un nivel de significancia de 0.05.

Además, la interacción AB, representada por otra barra en el diagrama, tampoco ha cruzado la línea de referencia. Esto indica que la interacción entre los factores A y B no es estadísticamente significativa a un nivel de significancia de 0.05.

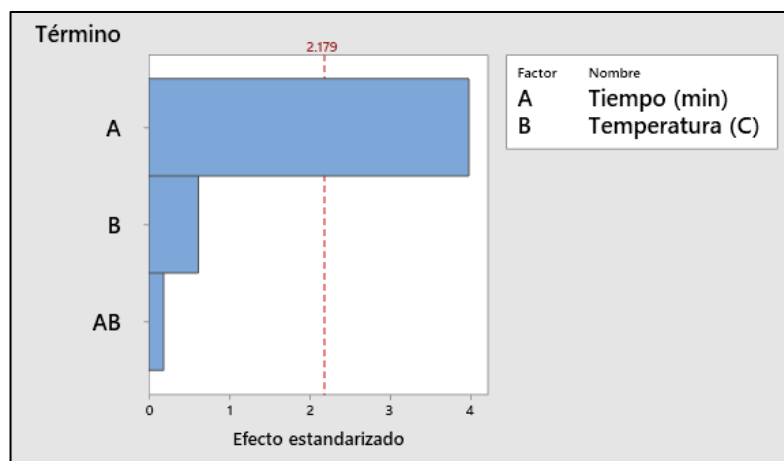


Figura 26. Diagrama de efectos estandarizados para datos transformados (Adsorción XINa (%)) con un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ .

Con base en el diagrama de efectos estandarizados, se determinó que la interacción entre los factores A y B no es significativa en relación con la variable respuesta (adsorción XINa). Por lo tanto, para analizar cómo los niveles de factor afectan la adsorción, se creó una gráfica de efectos principales (Figura 27). De esta gráfica se puede observar que el factor A (tiempo de pre-condicionamiento) tiene un efecto positivo sobre la variable respuesta. A medida que aumenta el tiempo de pre-acondicionamiento, también aumenta la adsorción del colector. Esto sugiere que un tiempo de pre-acondicionamiento más largo conduce a niveles más altos de adsorción.

Por otro lado, la confirmación visual del gráfico de efectos principales indica que el factor B (temperatura) no tiene un efecto significativo, ya que la curva resultante tiende a ser horizontal. Esto sugiere que las variaciones de temperatura tienen una influencia mínima en la adsorción del colector XINa.

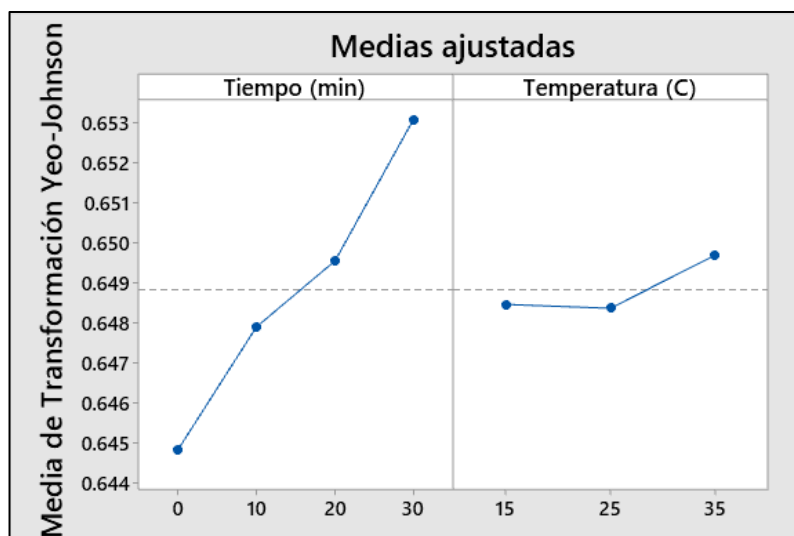


Figura 27. Gráfica de efectos principales para los datos transformados (Adsorción XINa (%)).

De la Figura 28, se confirma visualmente que el factor temperatura genera un cambio mínimo en el porcentaje de colector adsorbido ya que tiene una tendencia plana. El eje x de la gráfica representa el tiempo de pre-acondicionamiento (min), mientras que el color de la curva representa la temperatura. En general, se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de pre-acondicionamiento, también aumenta el porcentaje de colector adsorbido. A un tiempo de pre-acondicionamiento de 20 minutos y una temperatura de 25°C, se observa un mínimo en la adsorción del colector. Sin embargo, esta diferencia se considera no significativa y puede atribuirse a variaciones experimentales.

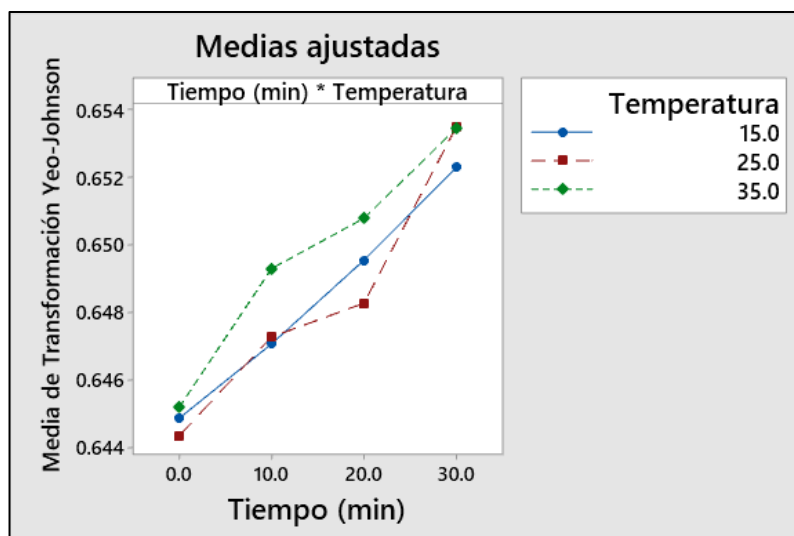


Figura 28. Gráfica de interacción para los datos transformados (Adsorción XINa (%)).

#### 6.4. Adsorción de colector XINa y DTPINa reduciendo la concentración de oxígeno disuelto

Los resultados de las mediciones de adsorción de colector cuando el oxígeno disuelto en condiciones de saturación ( $\approx 7.5$  mg/L) se muestran en la Figura 29 para DTPINa (a) y XINa (b), y a concentraciones más bajas de oxígeno disuelto (1 a 3 mg/L) para DTPINa (c) y XINa (d) a pH 8 y 25°C. Al examinar los gráficos no se observan cambios apreciables para ambas condiciones, tanto en la forma de las curvas como en la magnitud del colector adsorbido. Las ligeras variaciones en las constantes  $g$  y  $k$  pueden atribuirse a variaciones que también están asociadas con la selección del mineral, más que a diferencias significativas. Aunque el oxígeno disuelto juega un papel fundamental en la adsorción del colector sobre la superficie del mineral según lo detallado en la Sección 3.4, los resultados sugieren que la cantidad de oxígeno disuelto requerida para la densidad de la pulpa utilizada en este estudio (20 g/L) con una composición predominantemente de galena es pequeña, por lo que su influencia no se evidencia claramente.

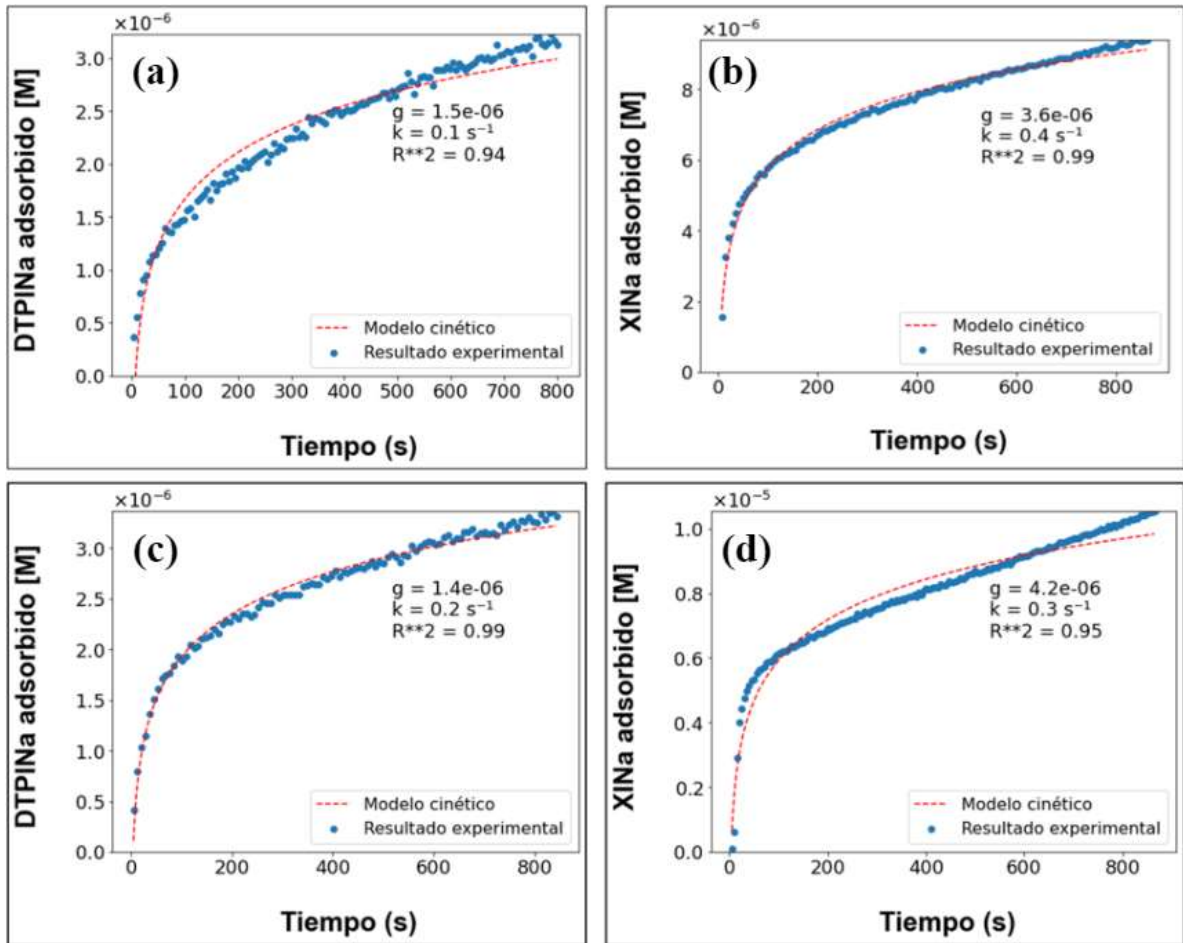


Figura 29. Concentración de colector adsorbido a  $T = 25^{\circ} \text{C}$  y  $\text{pH} = 8 \pm 0.5$  DTPINa [ $7.4 \times 10^{-5} \text{M}$ ] (a) oxígeno disuelto en saturación (c) concentración de oxígeno disuelto reducida (1 a 3 mg/L) y XINa [ $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ] (b) oxígeno disuelto en saturación (d) concentración de oxígeno disuelto reducida (1 a 3 mg/L)

### 6.5. Ángulo de contacto para colector XINa y DTPINa

Las mediciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo debido a la inquietud surgida al analizar los resultados de los porcentajes de adsorción del colector en el mineral de galena. Esta preocupación se basa en la variabilidad de los resultados, y se sospecha que esto se debe a que las condiciones de oxidación en la superficie del mineral nunca son las mismas. Estas diferencias pueden deberse a factores que varían durante la preparación de la muestra, como el porcentaje de otros minerales ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ), el estado inicial de la superficie del

mineral debido a interacciones galvánicas entre especies, el tamaño de partícula debido a la formación de aglomerados o partículas finas adheridas a partículas de mayor tamaño. Estas variaciones también han sido reportadas por otros investigadores (Finkelstein, 1970).

Por el contrario, al realizar las mediciones del ángulo de contacto, siempre se utiliza el mismo cristal de galena, tanto en términos de composición como de su superficie. Es por esta razón que se realizaron las mediciones del ángulo de contacto. En la Figura 30 se presentan imágenes representativas obtenidas de la medición del ángulo de contacto para la interfaz aire/colector/galena, a diferentes temperaturas y tiempos de pre-acondicionamiento. A partir de estas imágenes, se puede observar una tendencia clara que indica que un incremento en la temperatura se correlaciona con un aumento del ángulo de contacto, lo que evidencia un aumento en la hidrofobicidad de la superficie de galena debido a la formación de sitios activos en la superficie del mineral, es decir, la velocidad de oxidación de la superficie incrementa con la temperatura. Este incremento en la hidrofobicidad podría conducir a una mejora en la recuperación del mineral durante una operación de flotación.

Con respecto al tiempo de pre-acondicionamiento cuando se emplean tiempos mayores a 0 minutos, se observa un comportamiento contrario al esperado. A pesar de que el ángulo de contacto aumenta con la temperatura, éste disminuye con el tiempo de pre-acondicionamiento (Figura 31.a y 31.b). Este resultado contrasta con los obtenidos en las mediciones de adsorción, donde un mayor tiempo de pre-acondicionamiento se correlaciona con una mayor adsorción del colector al mineral de galena.

Se sugiere que este comportamiento contradictorio podría deberse a la sobre oxidación de la superficie de la probeta utilizada para medir el ángulo de contacto, es decir, a las especies químicas presentes sobre la superficie, en función del grado de oxidación. La superficie sobre-oxidada puede generar especies que son hidrofílicas o que adsorben en menor medida al colector, como es el caso de los óxidos de plomo (Figura 46), lo que resulta en una disminución del ángulo de contacto observado. Es importante señalar que el área superficial de la probeta utilizada en la medición del ángulo de contacto es significativamente menor que el área superficial de 2 g de mineral de galena con un diámetro de partícula promedio de 90.5

$\mu\text{m}$  que se usó en los experimentos de adsorción, siendo esta área de aproximadamente  $17,679 \text{ mm}^2$ , es decir, aproximadamente 155.5 veces mayor que el área de la probeta ( $113.7 \text{ mm}^2$ ).

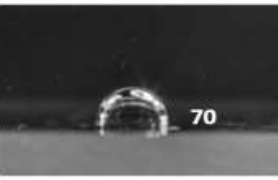
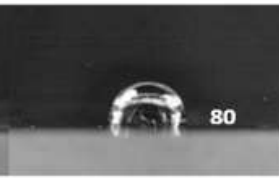
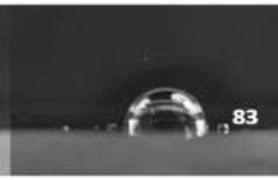



Colector	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	15 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	35 $^{\circ}\text{C}$
XINa	 70	 80	 83
DTPINa	 58	 58	 69

Figura 30. Ángulo de contacto generado en la interfaz gas/sólido/líquido. Sin pre – acondicionando y acondicionamiento con  $[1 \times 10^{-4} \text{ M}]$  XINa ó  $[7.4 \times 10^{-5}] \text{ M}$  DTPINa a  $\text{pH} = 8$ .

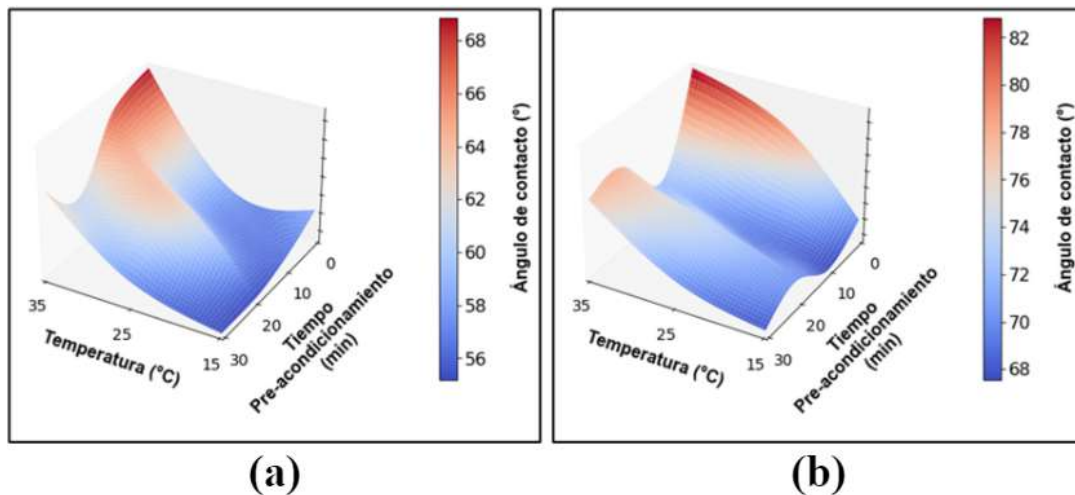


Figura 31. Ángulo de contacto promedio de tres réplicas en función de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento con  $\text{NaNO}_3 [1 \times 10^{-3} \text{ M}]$  a  $\text{pH} = 8$ . (a) acondicionamiento en  $[7.4 \times 10^{-5} \text{ M}]$  DTPINa y (b) acondicionamiento en  $[1 \times 10^{-4} \text{ M}]$  XINa.



### 6.5.1. Análisis estadístico del ángulo de contacto para el colector XINa

La variable dependiente en el diseño factorial descrito en la Tabla 2 fue el ángulo de contacto entre la burbuja de aire y el cristal de galena. Para evaluar la normalidad de los resultados en la Figura 32 (a), se realizó una gráfica de probabilidad normal. A partir de este análisis se determinó que no se cumplió el supuesto de normalidad ( $p$ -valor = 0.023). Para solucionar este problema, los datos se normalizaron calculando el logaritmo de los valores porcentuales.

Posteriormente, en la Figura 32 (b), se examinó la normalidad del ángulo de contacto transformado por logaritmo y se encontró que el valor  $p$  resultante es muy cercano al nivel de significancia. Por lo tanto, se aceptó la hipótesis de normalidad. En consecuencia, todos los análisis posteriores se realizaron utilizando los datos transformados.

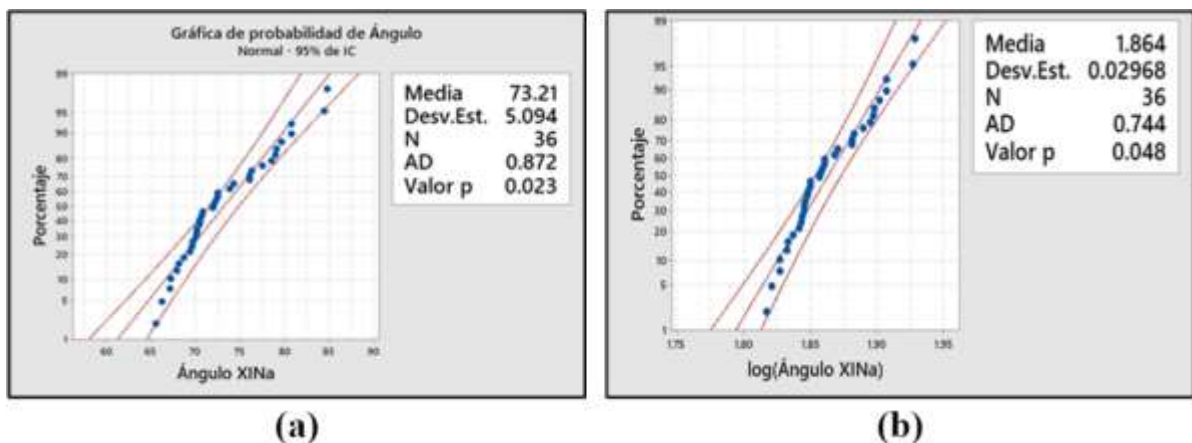


Figura 32. Gráfica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% (a) Ángulo de contacto XINa y (b)  $\log(\text{Ángulo de contacto XINa})$ .

Con el fin de estudiar la magnitud e importancia de los factores Tiempo de pre-acondicionamiento (A) y Temperatura (B) en la variable respuesta Log (ángulo de contacto XINa), se realizó un diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Figura 33). Tanto el efecto A como el efecto B, representado en el diagrama de Pareto por una barra específica, cruzan la línea de referencia establecida (2.06). Esto indica que los efectos A y B son estadísticamente significativo en relación con el nivel de significancia de 0.05. Además, la interacción AB, representada por otra barra en el diagrama, también cruza la línea de

referencia. Esto indica que la interacción entre los factores A y B es estadísticamente significativa a un nivel de significancia de 0.05.

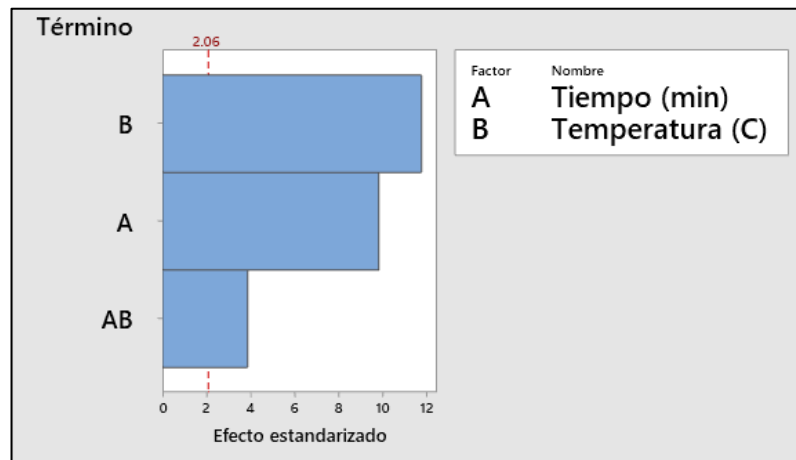


Figura 33. Diagrama de efectos estandarizados para log (Ángulo de contacto XINa) con un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ .

Con base en el diagrama de efectos estandarizados, se determinó que la interacción entre los factores A y B es significativa en la variable respuesta (ángulo de contacto XINa). Por lo tanto, para analizar cómo los niveles de factor afectan a la variable respuesta, se creó una gráfica de efectos principales (Figura 34). De esta gráfica se puede observar que el factor A (tiempo de pre-acondicionamiento) tiene un efecto negativo sobre la variable respuesta. A medida que aumenta el tiempo de pre-acondicionamiento, disminuye el ángulo de contacto, siendo el tiempo de 10 minutos en el que se observa un mínimo.

Por otro lado, previamente se determinó que el factor B (temperatura) tiene un efecto significativo. En la Figura 34 se observa que el efecto tiene una pendiente pronunciada y es directamente proporcional a la temperatura. A medida que aumenta la temperatura, la variable de respuesta también tiende a aumentar.

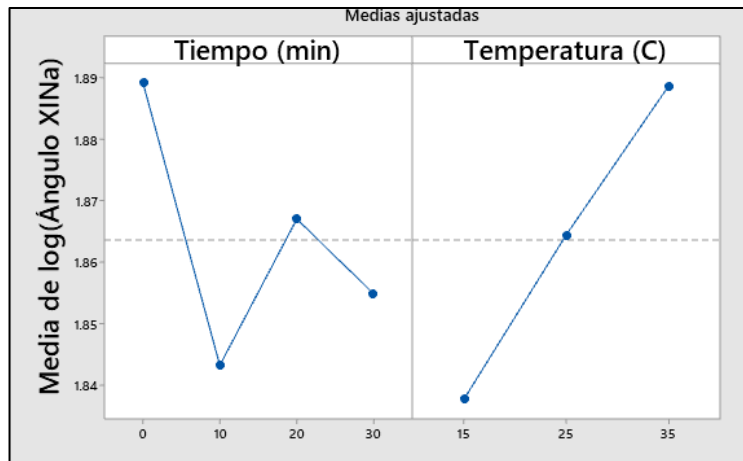


Figura 34. Gráfica de efectos principales para log (Ángulo de contacto XINa).

A partir del diagrama de efectos estandarizados se determinó que la interacción de los factores A y B si tienen una influencia significativa en la variable de respuesta. Por lo tanto, se creó una gráfica de interacción para explorar la relación entre la variable respuesta y ambos factores (Figura 35). El eje x de la gráfica representa el tiempo de pre-acondicionamiento (min), mientras que el color de la curva representa la temperatura. A partir de este gráfico se puede observar que, a medida que aumenta la temperatura el ángulo de contacto también tiende a aumentar. Además, como se indicó anteriormente, el ángulo de contacto disminuye con tiempos de pre-acondicionamiento más prolongados. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, para el tiempo de pre-acondicionamiento de 10 minutos existe un nivel mínimo de ángulo de contacto independientemente de la temperatura.

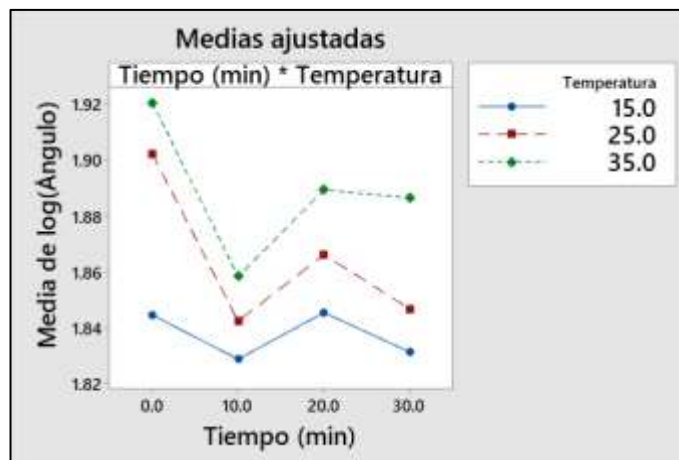


Figura 35. Gráfica de interacción para log (Ángulo de contacto XINa).

### 6.5.2. Análisis estadístico del ángulo de contacto para el colector DTPINa

Con el fin de realizar el análisis estadístico de los resultados obtenidos, primeramente, se evaluó la normalidad de los resultados, en la Figura 36 se observa la gráfica de probabilidad normal para los resultados de ángulo de contacto utilizando el colector DTPINa según el diseño experimental descrito en la Tabla 2. A partir de este análisis se determinó que los datos cumplen con el supuesto de normalidad ( $p$ -valor = 0.07).

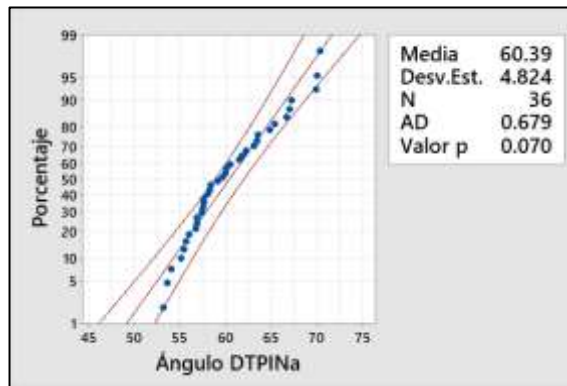


Figura 36. Gráfica de probabilidad normal con intervalo de confianza del 95% para Ángulo de contacto DTPINa.

De igual manera se analizó la magnitud e importancia de los factores Tiempo de pre-acondicionamiento (A) y Temperatura (B) en la variable respuesta ángulo de contacto DTPINa, se realizó un diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Figura 37). Tanto el efecto A como el efecto B cruzan la línea de referencia establecida (2.06). Esto indica que los efectos A y B son estadísticamente significativo en relación con el nivel de significancia de 0.05. Además, la interacción AB, representada por otra barra en el diagrama, también cruza la línea de referencia. Esto indica que la interacción entre los factores A y B es estadísticamente significativa a un nivel de significancia de 0.05.

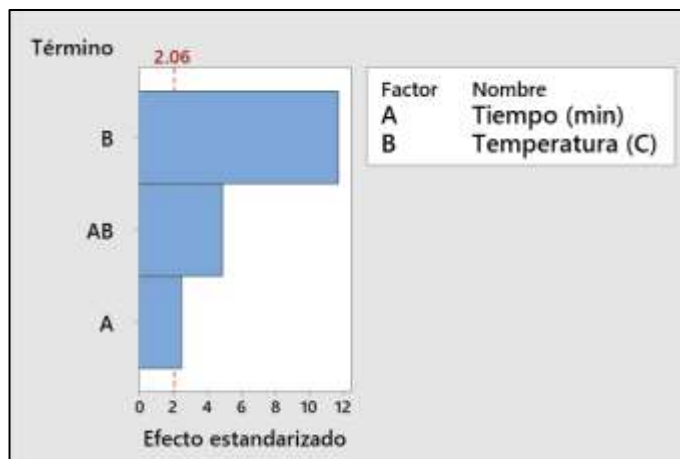


Figura 37. Diagrama de efectos estandarizados para log (Ángulo de contacto DTPINa) con un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ .

Con base en el diagrama de efectos estandarizados, se determinó que la interacción entre los factores A y B es significativa en la variable respuesta (ángulo de contacto DTPINa). Por lo tanto, para analizar cómo los niveles de los factores afectan a la variable respuesta, se creó una gráfica de efectos principales (Figura 36). De esta gráfica se puede observar que el factor A (tiempo de pre-acondicionamiento) tiene un efecto negativo sobre la variable respuesta. A medida que aumenta el tiempo de pre-acondicionamiento, disminuye el ángulo de contacto, es decir se observó el mismo comportamiento que con el colector XINa. Por otro lado, el factor B (temperatura) tiene un efecto positivo en el ángulo de contacto. En la Figura 38 se observa que el efecto tiene una pendiente pronunciada y que el ángulo de contacto es directamente proporcional a la temperatura. A medida que aumenta la temperatura, la variable de respuesta también tiende a aumentar.

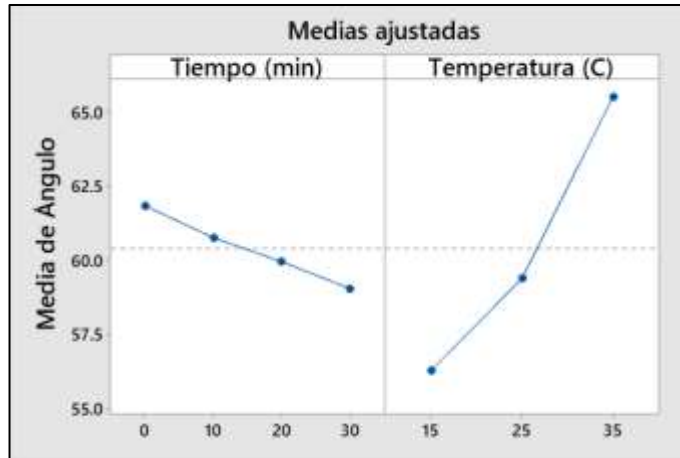


Figura 38. Gráfica de efectos principales para Ángulo de contacto DTPINa.

Finalmente se analizó el efecto de la interacción de los factores A y B en la variable de respuesta. Para ello se creó una gráfica de interacción que se observa en la Figura 39. El eje x de la gráfica representa el tiempo de pre-acondicionamiento (min), mientras que el color de la curva representa la temperatura. A partir de este gráfico se puede observar que, a medida que aumenta la temperatura el ángulo de contacto también tiende a aumentar. Además, como se indicó anteriormente, el ángulo de contacto disminuye con tiempos de pre-acondicionamiento más prolongados. Sin embargo, para el tiempo de pre-acondicionamiento de 20 minutos existe un nivel máximo de ángulo de contacto dependiente de la temperatura.

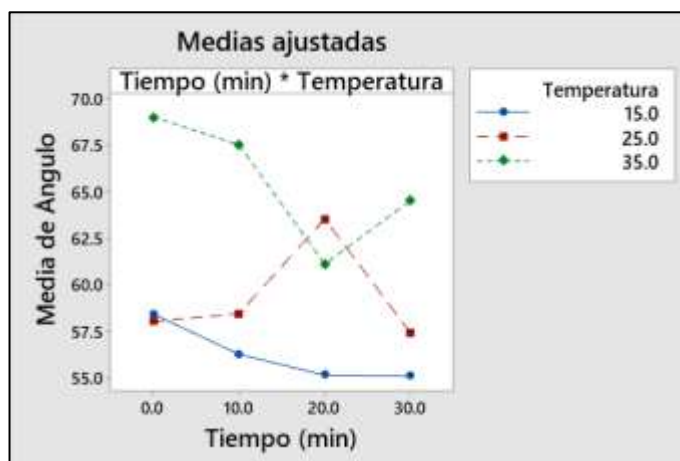


Figura 39. Gráfica de interacción para Ángulo de contacto DTPINa.

## 6.6. Caracterización de la superficie del mineral mediante espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

En la Figura 40 se presentan los resultados de XPS para dos muestras de galena, una sin pre-acondicionamiento (Galena B) y otra pre-acondionada (Galena A). Al comparar los espectros de ambas muestras, no se observa una diferencia significativa en las especies presentes. Sin embargo, se considera que esta poca diferencia podría deberse al hecho de que ambas muestras fueron almacenadas en etanol durante tres semanas antes del análisis de XPS, lo que pudo haber causado una oxidación similar en ambas muestras. Debido a esto, se decidió realizar la deconvolución de los espectros para la muestra de galena A, que fue la muestra sometida a oxidación natural. El análisis fue realizado empleando el software Aanalyzer.

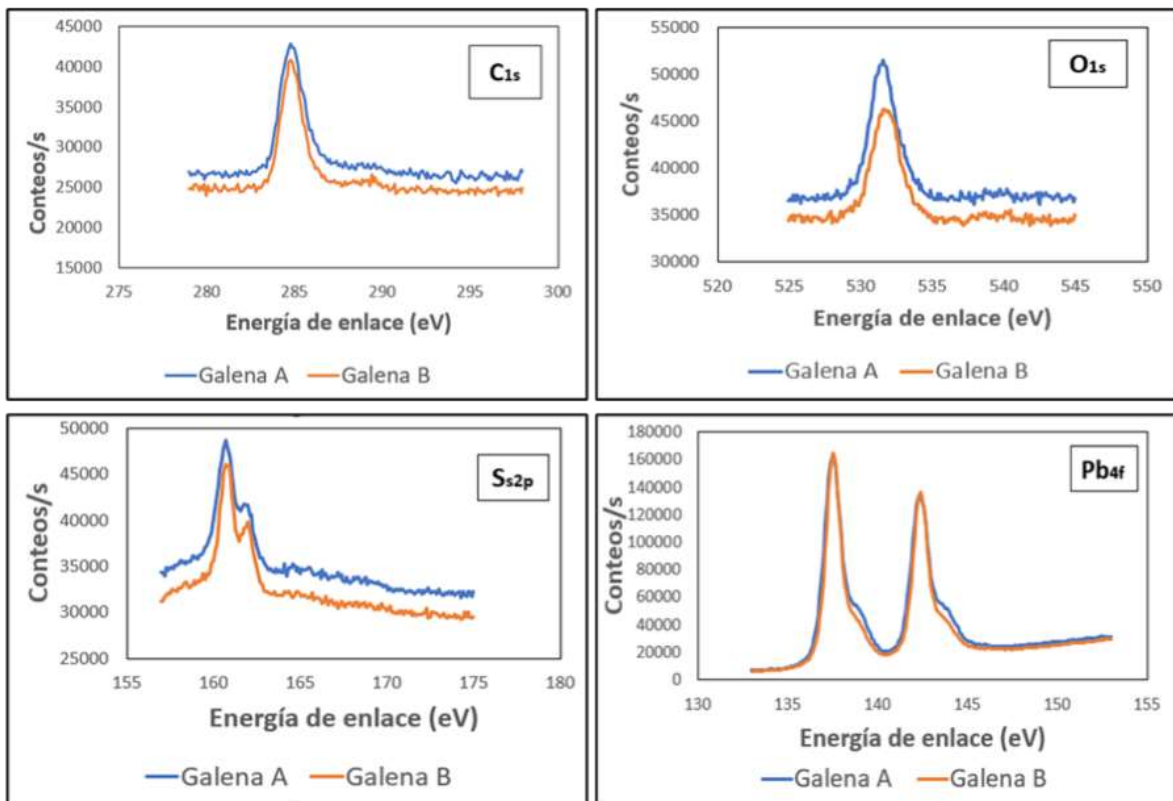


Figura 40. Resultados de XPS para dos muestras de galena. La muestra A fue sometida a pre-acondicionamiento y la muestra B no fue pre-acondicionada.

Primeramente, se analizó el espectro del  $C_{1s}$  (Figura 41) en esta figura se observa el ajuste del espectro del carbono de la muestra A de galena pre-acondicionada; de acuerdo con Barr & Seal (1995), el carbono presente en la superficie del mineral se debe al carbono adventicio (enlaces C-C, C-H), este carbono está presente en todas las superficies expuestas a la atmósfera. Como resultado, la detección de carbono adventicio ocurre en casi todos los análisis de XPS. Por esta razón el espectro del carbono se utilizó para corregir la energía de enlace de todos los espectros. Esto se realizó asignando el pico 0 a una energía de enlace de 284.8 eV.

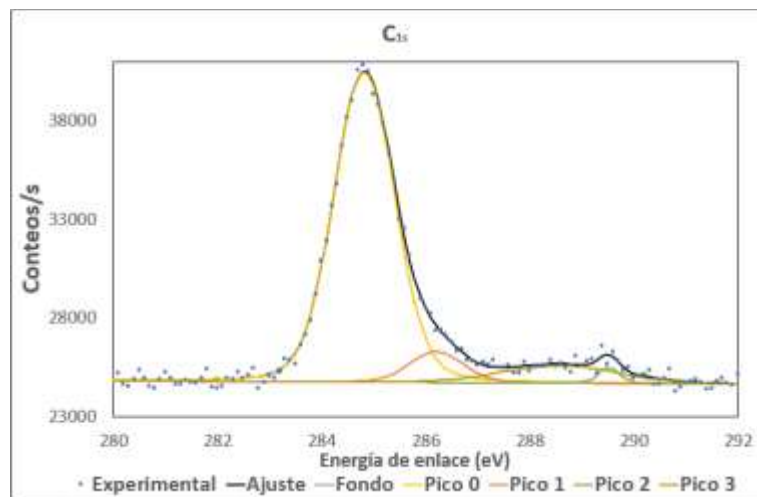


Figura 41. Espectro de XPS para el  $C_{1s}$  de muestra de galena A.

Para el espectro del oxígeno ( $O_{1s}$ ) en la Figura 42 se ajustaron tres picos, el pico 0 localizado a 529 eV generalmente se encuentra asociado a óxidos metálicos (Biesinger, Payne, Grosvenor, Lau, Gerson & Smart, 2011). El pico 1 localizado a 531 eV generalmente es asociado al enlace orgánico C = O. Finalmente el pico 2 a 532 eV generalmente es asociado a sulfatos (Moulder, Stickle, Sobol, & Bomben, 1992).



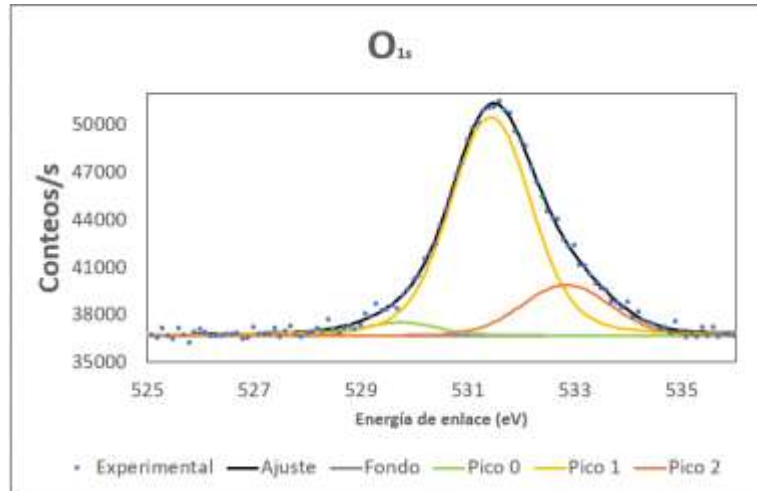


Figura 42. Espectro de XPS para el  $O_{1s}$  de muestra de galena A

Para el espectro del azufre  $S_{2p}$  (Figura 43), el pico 1 ubicado a 160.7 eV es asociado a PbS (Smart, Skinner, & Gerson, 1999). Con respecto al pico 0 localizado a 159 eV se ha reportado que este es un pico satélite (Squarcialupi, Bernardini, Faso, Atrei, & Rovida, 2002). Los picos 2 y 3 con menor área ubicados a 165.6 y 168.7 eV, usualmente se asocian a sulfuros di/polí y sulfatos, respectivamente (Wang, Wenqing, Fen, & Jiajia, 2020).

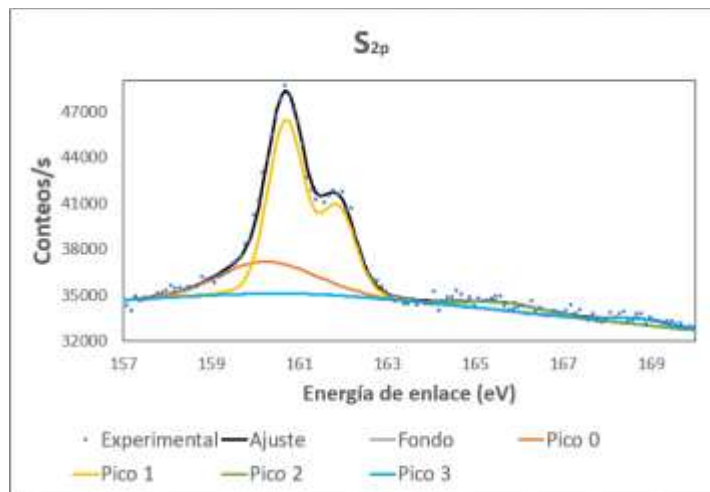


Figura 43. Espectro de XPS para el  $S_{2p}$  de muestra de galena A.

Con respecto al espectro  $S_{2s}$  (Figura 44) se ajustaron dos picos, el primero (pico 0) se encuentra ubicado a 225 eV y generalmente se asocia a especies que contienen el ion sulfuro ( $S^{2-}$ ), es decir especies en donde la relación entre metal y sulfuro es 1:1 como PbS. El segundo pico (pico 1) se encuentra ubicado a 228 eV y es asociado a especies de oxisulfuros ( $SO_x$ ) probablemente sulfato de plomo (3.4 y 3.5) (Wang, Wenqing, Fen, & Jiajia, 2020).

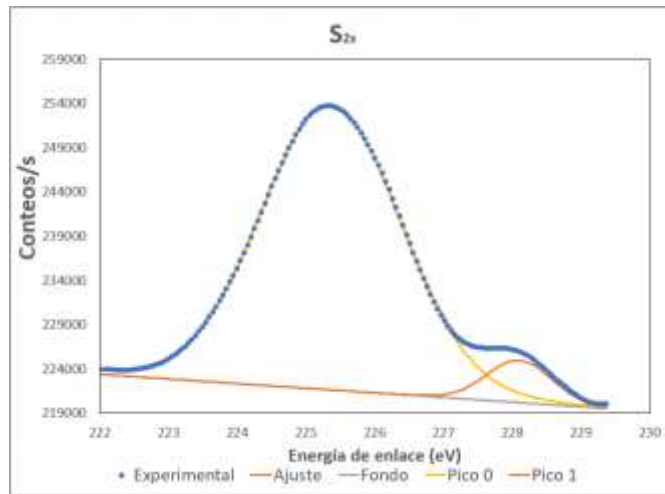


Figura 44. Espectro de XPS para el  $S_{2s}$  de muestra de galena A.

Finalmente, con respecto al espectro del plomo ( $Pb_{4f}$ ) de la Figura 45, el pico 0 en 137 eV generalmente es asociado a PbS y el pico 1 alrededor de 139 eV, se asocia a óxidos de plomo (Moulder, Stickle, Sobol, & Bomben, 1992).

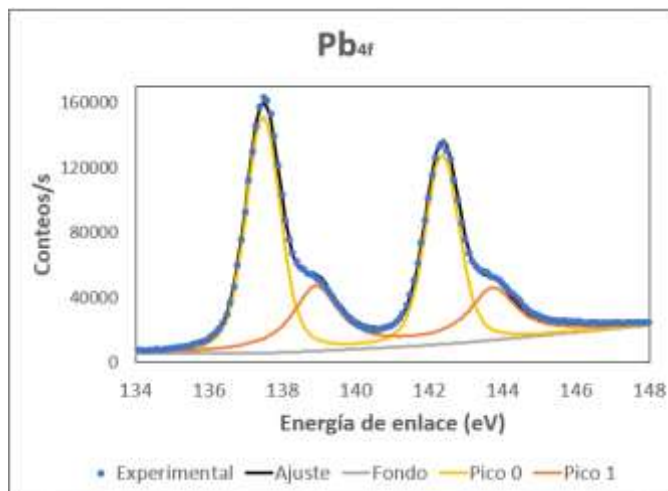


Figura 45. Espectro de XPS para el  $Pb_{2f}$  de muestra de galena A.

## 6.7. Simulación termodinámica

### 6.7.1. Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

El efecto de la temperatura en el sistema PbS – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> fue evaluado mediante simulación termodinámica con el programa HSC Chemistry 6. El pH del sistema es alrededor de 8.5 y una vez fijado el pH, se programó el incremento gradual de la temperatura de 10 a 40 °C a intervalos de 5 °C. De igual manera se incrementó gradualmente la concentración de oxígeno atmosférico con el fin de simular la oxidación del mineral en función del tiempo. En la Figura 46 se observa el comportamiento de las distintas especies químicas, a medida que incrementa la temperatura. Específicamente, se observa que al incrementar la temperatura también incrementa la actividad del ion Pb<sup>2+</sup> (0.1%, 1%, 10% y 100% O<sub>2</sub>); este ion es el precursor de los sitios activos 2PbO•PbSO<sub>4</sub> (1% O<sub>2</sub>) los cuales también incrementan proporcionalmente con la temperatura (Fornasiero, Li, Ralston, & Smart, 1994). Para tiempos de oxidación muy altos (1000% y 10000 % O<sub>2</sub>) la especie predominante son los óxidos plúmbicos (PbO<sub>2</sub>) y no se observa ninguna variación significativa en función de la temperatura.

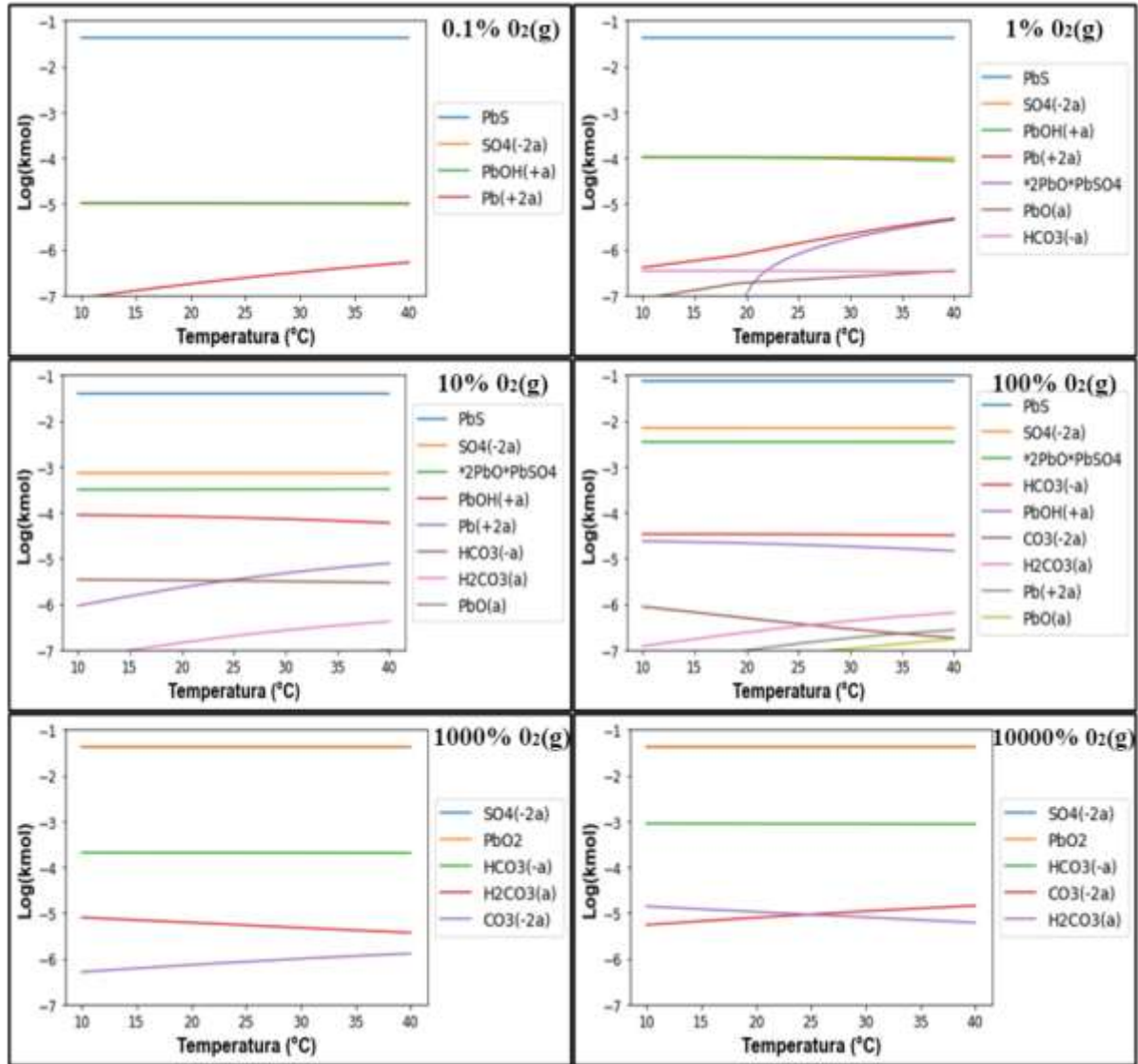


Figura 46. Diagrama de distribución de especies para el sistema PbS – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub>- O<sub>2</sub> (20 g PbS/L) a pH 8.5 variando la concentración de oxígeno atmosférico y temperatura.

### 6.7.2. Diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema PbS-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

Se realizaron simulaciones termodinámicas de diagramas de estabilidad o Pourbaix en función de la temperatura del medio, con el fin de evaluar la estabilidad termodinámica del sistema a distintas temperaturas (10, 20, 30 y 40 °C). En la Figura 47 se presentan los resultados obtenidos (a) sistema Pb - S - H<sub>2</sub>O y (b) sistema S - Pb - H<sub>2</sub>O. Para pH cercano a 8 las especies termodinámicamente estables son Pb, PbS, PbSO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, 3PbO•PbSO<sub>4</sub>. En la

Sección 9.7 en anexos se presentan los resultados a distintas temperaturas, los cuales no tuvieron ninguna variación apreciable. Por lo tanto, se determinó que las especies termodinámicamente estables en el sistema simulado no varían con la temperatura.

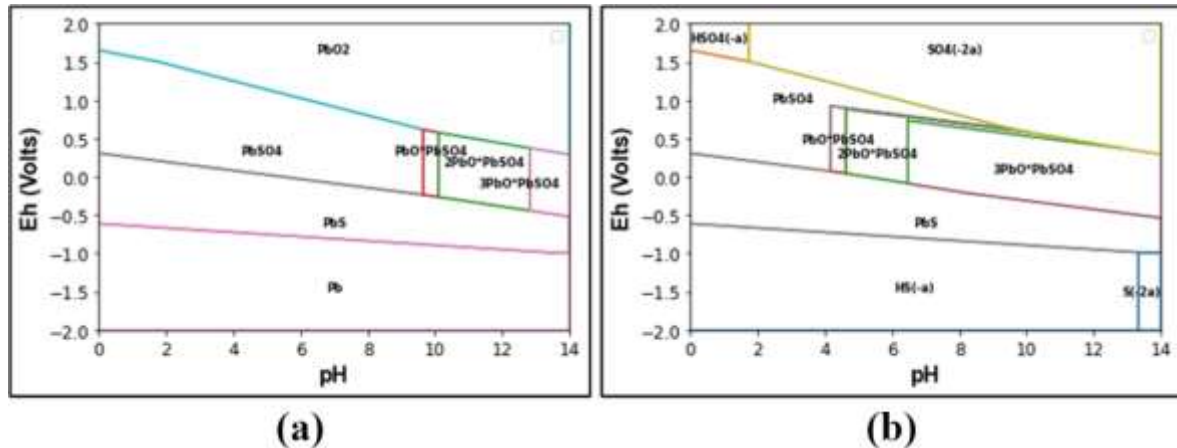


Figura 47. Diagrama de Pourbaix a 20°C (a) Pb - S - H<sub>2</sub>O y (b) S - Pb - H<sub>2</sub>O

### 6.7.3. Diagramas de composiciones en equilibrio para el sistema PbS-FeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

A continuación, se presenta el resultado de la simulación termodinámica en una atmósfera con baja concentración de oxígeno (1%) y concentración de oxígeno normal (100%). A partir de estas simulaciones se observa que las especies de hierro formadas dependen de la temperatura del medio. A bajas temperaturas predomina la especie FeO•OH y a altas temperaturas predominan los óxidos de hierro. Para ambas especies su concentración se ve favorecida con el incremento del oxígeno en la atmósfera. Es importante mencionar que para el sistema simulado las especies que contienen plomo se mantienen a una concentración muy baja, lo cual implica que la pirita consume el oxígeno presente, previniendo la formación de los sitios activos en la superficie de la galena.

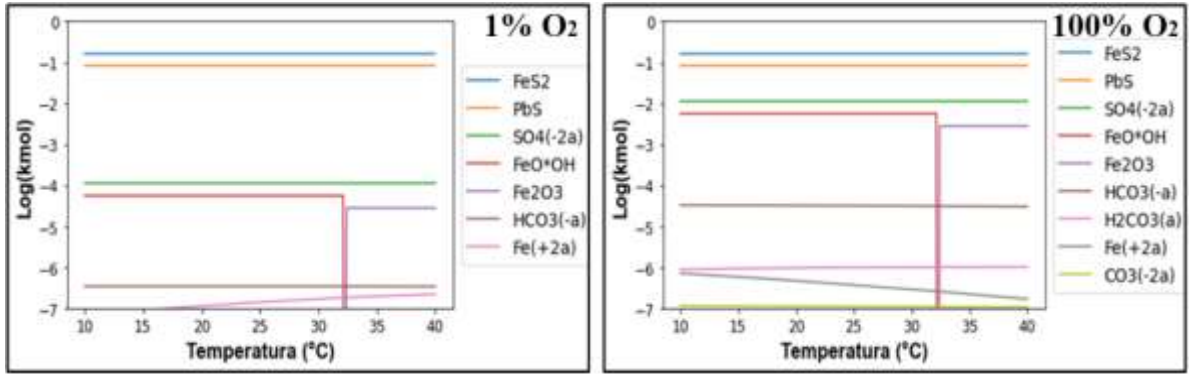


Figura 48. Diagrama de distribución de especies para el sistema PbS – FeS<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (20 g PbS/L -20 g FeS<sub>2</sub>/L) a pH 8±0.5 variando la concentración de oxígeno atmosférico y temperatura.

## 7. Conclusiones

- A partir de los experimentos de curvas de solubilidad, se definió el rango de temperatura de experimentación entre 15 y 35 °C para ambos colectores, ya que, por debajo de 15 °C, el colector DTPINa comienza a formar sólidos hidratados.
- En cuanto a los experimentos de adsorción de colector en función de la temperatura y el tiempo de pre-acondicionamiento para ambos colectores (DTPINa y XINa), se determinó que el factor tiempo de pre-acondicionamiento es significativo, y que la adsorción incrementa con el tiempo de pre-acondicionamiento. Por otro lado, según el análisis estadístico, el factor temperatura, aunque muestra cierta tendencia positiva, no tiene un efecto significativo. Es importante mencionar que el efecto de la temperatura es más pronunciado en el colector DTPINa que en el colector XINa. Por lo tanto, se propone que el efecto de la temperatura observado en planta puede ser atribuido a una interacción entre el efecto de la temperatura y la presencia de mineral de pirita, que a bajas concentraciones de oxígeno disuelto se oxida preferentemente en comparación con la galena. Esta interacción se podría mitigar mediante agentes depresores de pirita.
- En relación con los resultados del ángulo de contacto, se estableció un efecto significativo tanto del factor tiempo de pre-acondicionamiento como del factor temperatura. Se observó que el ángulo de contacto disminuye a medida que incrementa el tiempo de pre-acondicionamiento, lo cual se atribuye a la formación de óxidos de plomo en la superficie, debida a la relativamente pequeña área superficial del cristal de galena. Por el contrario, el ángulo de contacto aumenta a medida que incrementa la temperatura, esto se atribuye a la formación de sitios activos en la superficie del mineral en mayor cantidad.
- Finalmente, a través del análisis de XPS de la superficie de una muestra de galena oxidada, se confirmó que las principales especies presentes en la superficie del mineral, que representarían los sitios activos donde se adsorbe el colector, son sulfatos, mono-di y polisulfuros, oxi-sulfuros y óxidos de plomo.

## 8. Referencias

- Awadh, S. (2009). Iron Content Variations in Sphalerite and their Effects on Reflectance and Internal Reflections under Reflected Light. *Arabian Journal of Geosciences*, 2(1), 139-142. doi:10.1007/s12517-008-0023-z
- Barr, T. L., & Seal, S. (1995). Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 13(3), 1239-1246. doi:doi.org/10.1116/1.579868
- Benson, B., & Krause, D. (1980). The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere.1. Oxygen. *The American Society of Limnology and Oceanography*, 25(4), 662-671. doi:10.4319/lo.1980.25.4.0662
- Biesinger, Payne, Grosvenor, Lau, Gerson, & Smart. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2127-2730. doi:10.1016/j.apsusc.2010.10.051
- Chen, J., Chen, Y., Long, X., & Li, Y. (2017). DFT study of coadsorption of water and oxygen on galena (PbS) surface: An insight into the oxidation mechanism of galena. *Applied Surface Science*, 420, 714-719.
- Chen, J.-H., Li, Y.-Q., Lan, L.-H., & Jin, G. (2014). Interactions of xanthate with pyrite and galena surfaces in the presence and absence of oxygen. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 268-273. doi:10.1016/j.jiec.2013.03.039.
- Elizondo Alvarez, M. A. (2017). *Estudio Experimental sobre el Mecanismo de Interacción entre la Galena y el Calcio y Sulfato en Solución Acuosa*. Tesis de Maestría. Ingeniería Metalúrgica. Ramos Arizpe: CINVESTAV unidad Saltillo.



- Finkelstein, N. (1970). Quantitative Aspects of the Role of Oxygen in the Interaction between Xanthate and Galena. *Separation Science*, 5(3), 227-256. doi:10.1080/01496397008080029
- Fornasiero, D., Li, F., Ralston, J., & Smart, R. (1994). Oxidation of Galena Surfaces: I. X-Ray Photoelectron Spectroscopic and Dissolution Kinetics Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(2), 333-344. doi:10.1006/jcis.1994.1175.
- Hu, Y., Wu, M., Lui, R., & Sun, W. (2020). A review on the electrochemistry of galena flotation. *Minerals Engineering*, 150, 1-10. doi:10.1016/j.mineng.2020.106272.
- Hunter, J. R. (1981). *Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications*. Oxford: Alden Press.
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. *Desalination and Water Treatment*, 39(1-3), 149-157. doi:10.1080/19443994.2012.669169
- Klochko, K. (s.f.). *Lead Statistics and Information*. Retrieved Julio 10, 2023, from USGS science for a changing world: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lead-statistics-and-information>
- Klymowsky Ireneus, B. (1968). *The Role of Oxygen in Xanthate Flotation of Galena, Pyrite and Chalcopyrite*. Montreal: McGill Univerisity.
- Ma, X., Xia, L., Zhong, H., & Jia, H. (2017). Structural Modifitacion of Xanthate Collectors to Enhance the Flotation Selectivity of Chalcopyrite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(21), 6307-6316. doi:10.1021/acs.iecr.6b04566
- Michaud, L. (2016, April 23). *Pb Zn Flotation Circuit*. Retrieved Julio 10, 2023, from 911 Metallurgist: <https://www.911metallurgist.com/blog/lead-zinc-flotation-separation-method>

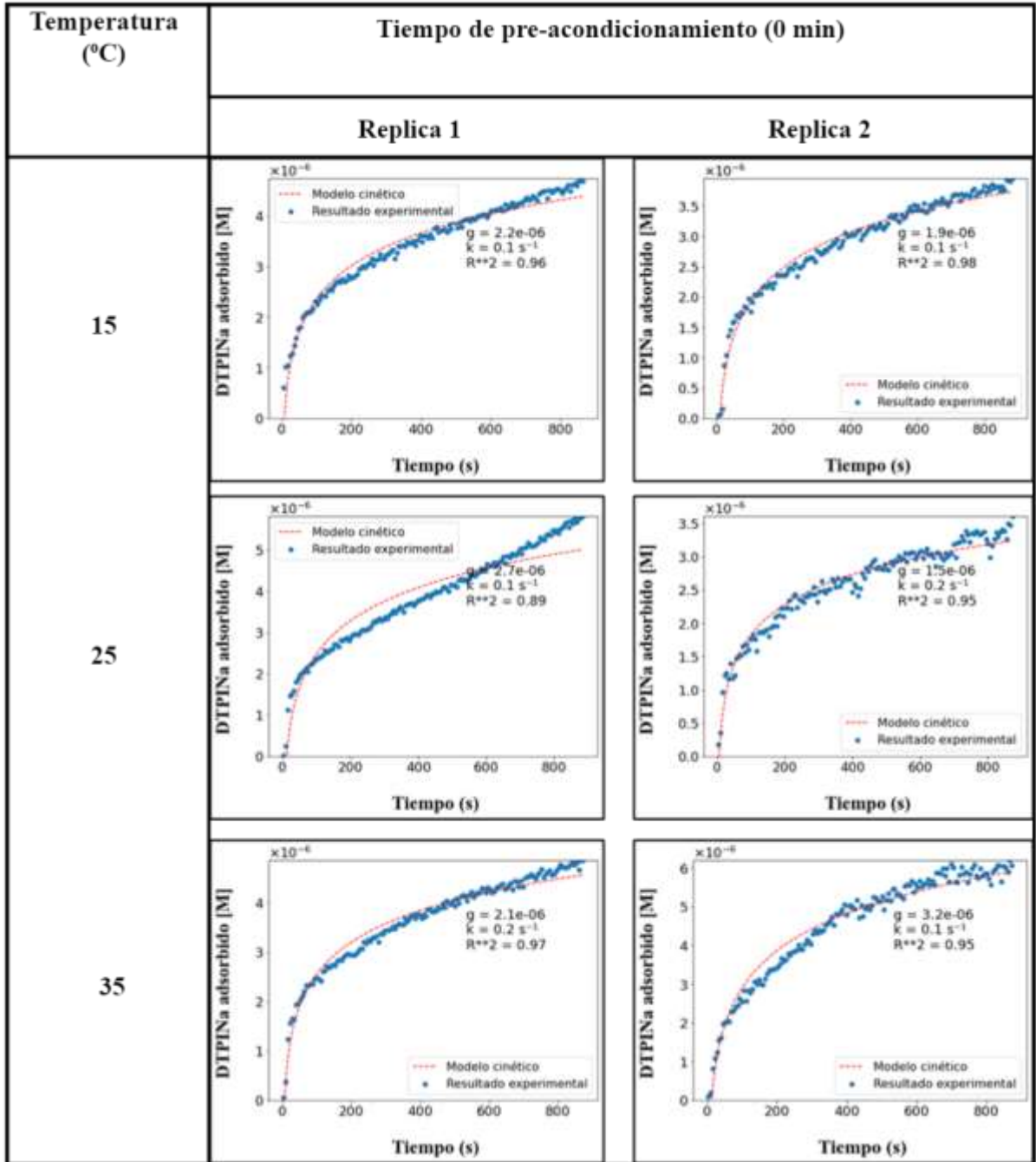
- Moslemi, H., & Gharabaghi, M. (2017). A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, 1-18. doi:10.1016/j.jiec.2016.12.012.
- Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P., & Bomben, K. (1992). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation.
- Nakama, Y. (2017). Surfactans. In K. Sakamoto, R. Y. Lochhead, H. I. Maibach, & Y. Yamashita, *Cosmetic Science and Technology Theoretical Principles and Applications* (pp. 231-244). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X
- Pecina-Treviño, E., Uribe-Salas, A., Nava-Alonso, F., & Pérez-Garibay, R. (2003). On the Sodium-diisobutyl dithiophosphate (Aerophine 3418A) interaction with activated and unactivated galena and pyrite. *Mineral Processing*, 71(1-4), 201-217. doi:10.1016/S0301-7516(03)00059-0.
- Pistilli, M. (2022, April 6). *Top 7 Lead-producing Countries (Updated 2022)*. Retrieved Julio 10, 2023, from Investing News: <https://investingnews.com/daily/resource-investing/base-metals-investing/lead-investing/lead-producing-countries/>
- Robinson, J. W. (1996). *Atomic Spectroscopy*. New York: CRC Press.
- Smart, R., Skinner, W., & Gerson, A. (1999). XPS of Sulphide Mineral Surfaces: Metal-deficient, Polysulphides, Defects and Elemental Sulphur. *Surface and Interface Analysis*, 28(1), 101-105. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199908)28:1<101::AID-SIA627>3.0.CO;2-0
- Squarzialupi, M. C., Bernardini, G. P., Faso, V., Atrei, A., & Rovida, G. (2002). Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, 3(3), 199-204. doi:10.1016/S1296-2074(02)01179-2

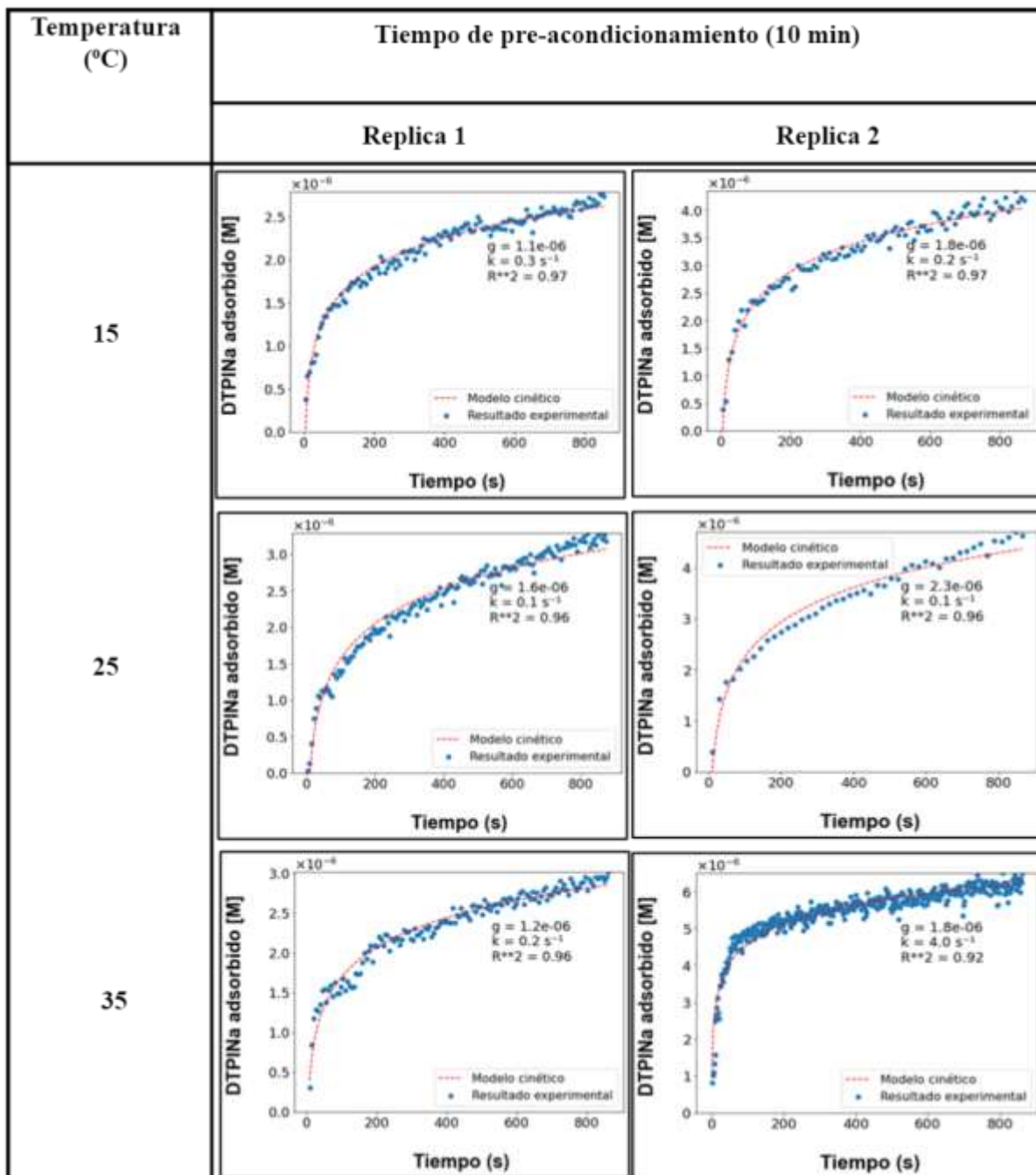
Wang, X., Wenqing, Q., Fen, J., & Jiajia, W. (2020). The Influence of galvanic interaction on the dissolution and surface composition of galena and pyrite in flotation system. *Minerals Engineering*, 156. doi:10.1016/j.mineng.2020.106525

Weisberg, S. (2001). *Yeo-Johnson Power Transformations*. St.Paul: University of Minnesota.

## 9. Anexos

### 9.1. Ajuste del modelo cinético a resultados experimentales para el colector DTPiNa

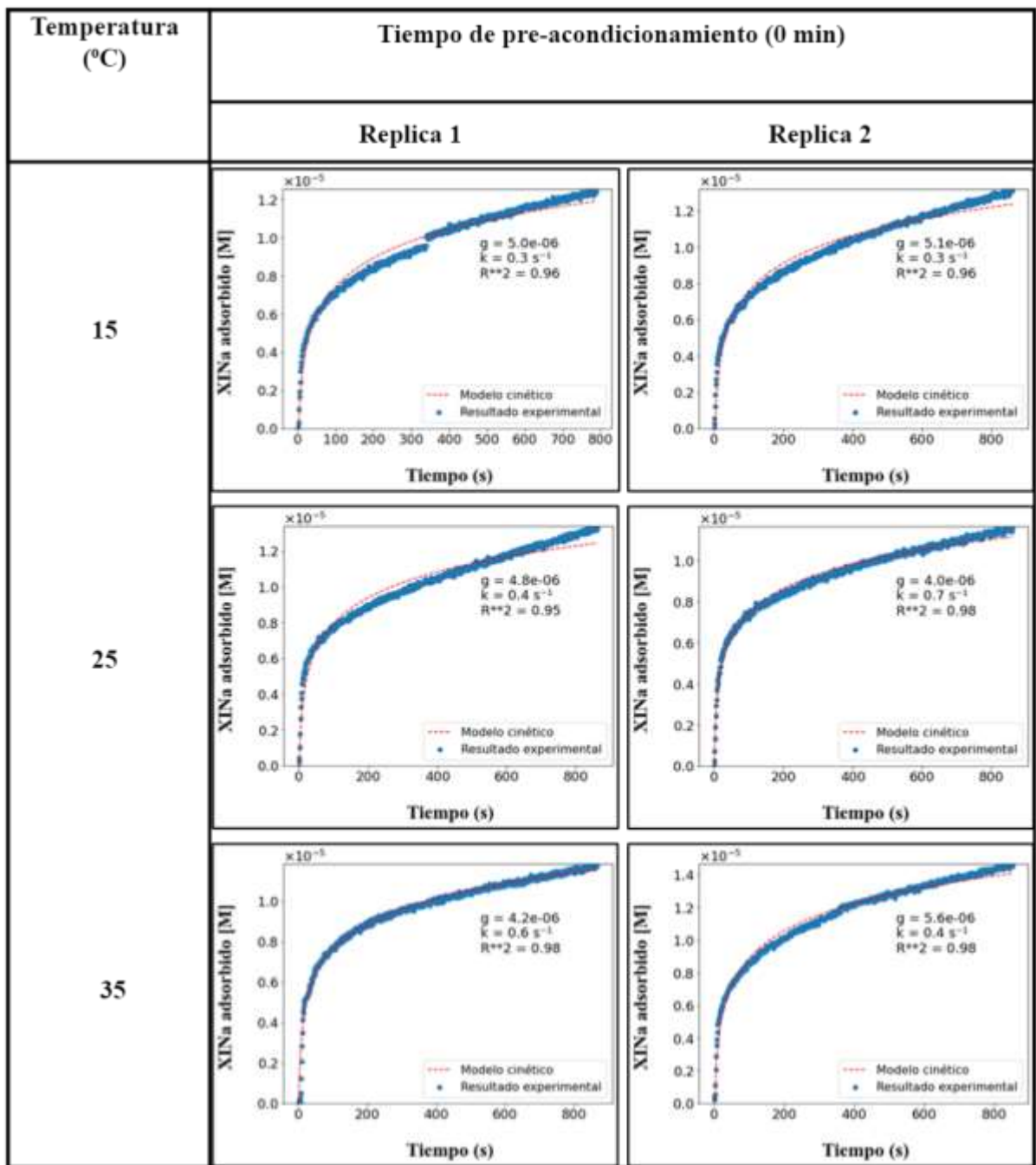




Temperatura (°C)	Tiempo de pre-acondicionamiento (20 min)	
	Replica 1	Replica 2
15	<p> <math>g = 1.9e-06</math>  <math>k = 0.3 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.99</math> </p>	<p> <math>g = 2.1e-06</math>  <math>k = 0.4 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.97</math> </p>
25	<p> <math>g = 1.7e-06</math>  <math>k = 0.1 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.95</math> </p>	<p> <math>g = 2.3e-06</math>  <math>k = 1.5 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.94</math> </p>
35	<p> <math>g = 2.0e-06</math>  <math>k = 1.0 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.85</math> </p>	<p> <math>g = 2.1e-06</math>  <math>k = 1.9 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.87</math> </p>

Temperatura (°C)	Tiempo de pre-acondicionamiento (30 min)	
	Replica 1	Replica 2
15	<p>DTPINA adsorbido [M] <math>\times 10^{-6}</math></p> <p>g = 1.7e-06 k = 0.1 s<sup>-1</sup> R<sup>2</sup> = 0.98</p> <p>Modelo cinético Resultado experimental</p> <p>Tiempo (s)</p>	<p>DTPINA adsorbido [M] <math>\times 10^{-6}</math></p> <p>g = 3.6e-06 k = 0.4 s<sup>-1</sup> R<sup>2</sup> = 0.97</p> <p>Modelo cinético Resultado experimental</p> <p>Tiempo (s)</p>
	<p>DTPINA adsorbido [M] <math>\times 10^{-6}</math></p> <p>g = 3.7e-06 k = 0.1 s<sup>-1</sup> R<sup>2</sup> = 0.95</p> <p>Modelo cinético Resultado experimental</p> <p>Tiempo (s)</p>	<p>DTPINA adsorbido [M] <math>\times 10^{-6}</math></p> <p>g = 3.5e-06 k = 0.4 s<sup>-1</sup> R<sup>2</sup> = 0.94</p> <p>Modelo cinético Resultado experimental</p> <p>Tiempo (s)</p>
	<p>DTPINA adsorbido [M] <math>\times 10^{-6}</math></p> <p>g = 3.3e-06 k = 0.1 s<sup>-1</sup> R<sup>2</sup> = 0.99</p> <p>Modelo cinético Resultado experimental</p> <p>Tiempo (s)</p>	<p>DTPINA adsorbido [M] <math>\times 10^{-5}</math></p> <p>g = 4.9e-06 k = 0.8 s<sup>-1</sup> R<sup>2</sup> = 0.88</p> <p>Modelo cinético Resultado experimental</p> <p>Tiempo (s)</p>

## 9.2. Ajuste del modelo cinético a resultados experimentales para el colector XINa





Temperatura (°C)	Tiempo de pre-acondionamiento (10 min)	
	Replica 1	Replica 2
15	<p> <math>g = 5.5e-06</math>  <math>k = 0.4 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.97</math> </p>	<p> <math>g = 5.6e-06</math>  <math>k = 0.4 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.99</math> </p>
	<p> <math>g = 5.2e-06</math>  <math>k = 0.7 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.98</math> </p>	<p> <math>g = 4.5e-06</math>  <math>k = 1.9 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.98</math> </p>
35	<p> <math>g = 6.3e-06</math>  <math>k = 1.5 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.97</math> </p>	<p> <math>g = 5.2e-06</math>  <math>k = 1.4 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.87</math> </p>

Temperatura (°C)	Tiempo de pre-acondicionamiento (20 min)	
	Replica 1	Replica 2
15	<p> <math>g = 7.4e-06</math>  <math>k = 0.5 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.97</math> </p>	<p> <math>g = 5.5e-06</math>  <math>k = 1.1 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.99</math> </p>
	<p> <math>g = 5.9e-06</math>  <math>k = 0.4 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.98</math> </p>	<p> <math>g = 5.7e-06</math>  <math>k = 0.8 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.98</math> </p>
35	<p> <math>g = 7.8e-06</math>  <math>k = 1.1 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.99</math> </p>	<p> <math>g = 6.0e-06</math>  <math>k = 0.9 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^2 = 0.97</math> </p>

Temperatura (°C)	Tiempo de pre-acondicionamiento (30 min)	
	Replica 1	Replica 2
15	<p> <math>q = 6.6e-06</math>  <math>k = 6.6 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^{*2} = 0.87</math> </p>	<p> <math>q = 6.5e-06</math>  <math>k = 8.3 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^{*2} = 0.89</math> </p>
	<p> <math>q = 1.2e-05</math>  <math>k = 12.5 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^{*2} = 0.84</math> </p>	<p> <math>q = 5.7e-06</math>  <math>k = 12.0 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^{*2} = 0.90</math> </p>
35	<p> <math>q = 6.7e-06</math>  <math>k = 3.9 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^{*2} = 0.94</math> </p>	<p> <math>q = 9.3e-06</math>  <math>k = 31.4 \text{ s}^{-1}</math>  <math>R^{*2} = 0.83</math> </p>

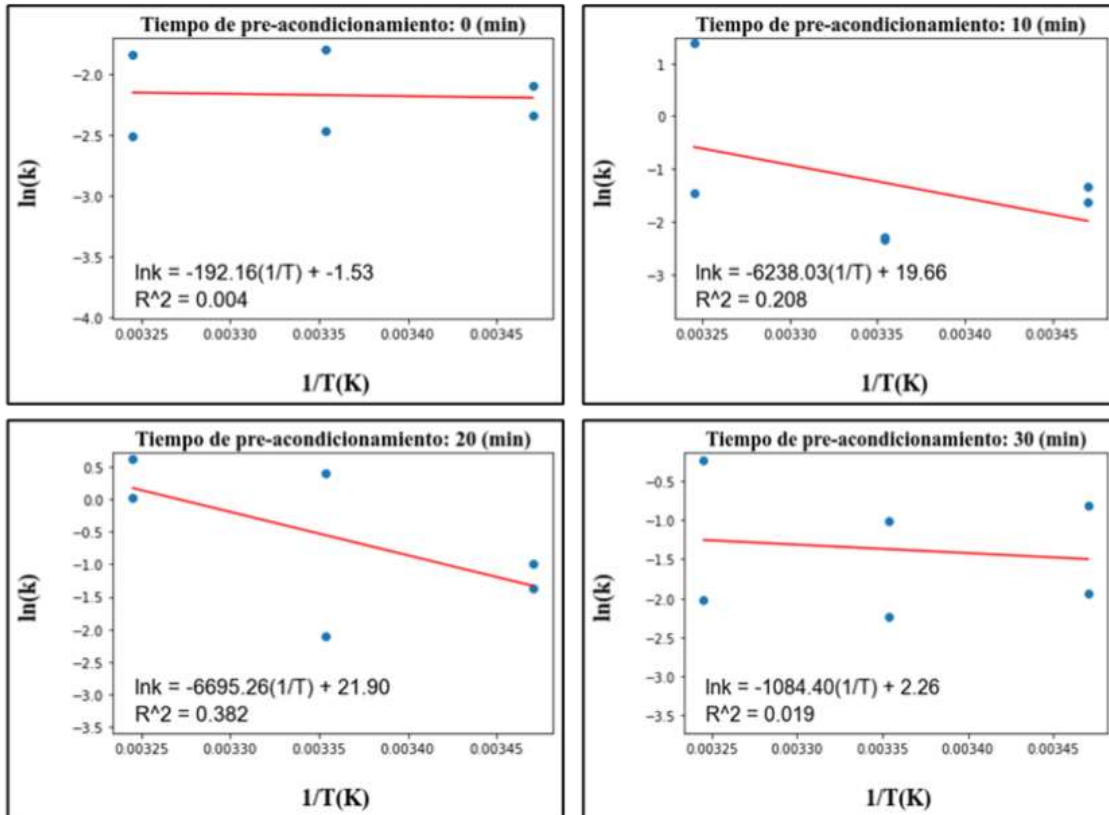
### 9.3. Constantes ajustadas al modelo cinético para el colector DTPINa

Tiempo pre-acondicionamiento (min)	Temperatura (°C)	g (mol/L)	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	15	2.16E <sup>-06</sup>	0.12	0.96
	15	1.93E <sup>-06</sup>	0.10	0.98
	25	2.68E <sup>-06</sup>	0.08	0.89
	25	1.50E <sup>-06</sup>	0.16	0.95
	35	2.13E <sup>-06</sup>	0.16	0.97
	35	3.19E <sup>-06</sup>	0.08	0.95
10	15	1.11E <sup>-06</sup>	0.26	0.97
	15	1.81E <sup>-06</sup>	0.20	0.97
	25	1.60E <sup>-06</sup>	0.10	0.96
	25	2.26E <sup>-06</sup>	0.10	0.96
	35	1.24E <sup>-06</sup>	0.23	0.96
	35	1.76E <sup>-06</sup>	4.01	0.92
20	15	1.90E <sup>-06</sup>	0.25	0.99
	15	2.05E <sup>-06</sup>	0.37	0.97
	25	1.67E <sup>-06</sup>	0.12	0.95
	25	2.33E <sup>-06</sup>	1.50	0.94
	35	2.01E <sup>-06</sup>	1.03	0.85
	35	2.06E <sup>-06</sup>	1.88	0.87
30	15	1.71E <sup>-06</sup>	0.14	0.98
	15	3.61E <sup>-06</sup>	0.44	0.96
	25	3.70E <sup>-06</sup>	0.11	0.95
	25	3.50E <sup>-06</sup>	0.36	0.93
	35	3.33E <sup>-06</sup>	0.13	0.99
	35	4.90E <sup>-06</sup>	0.79	0.87

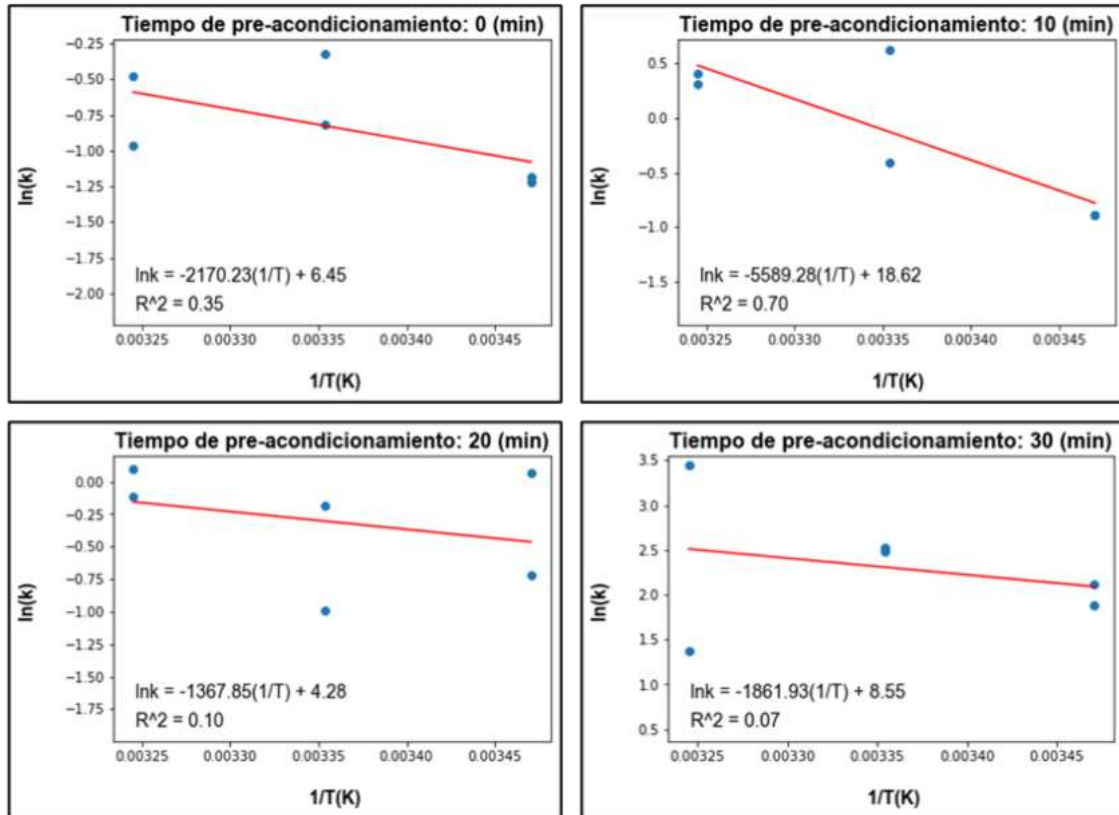
#### 9.4. Constantes ajustadas al modelo cinético para el colector XINa

Tiempo pre-acondicionamiento (min)	Temperatura (°C)	g (mol/L)	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	15	5.00E <sup>-06</sup>	0.30	0.96
	15	5.14E <sup>-06</sup>	0.30	0.96
	25	4.82E <sup>-06</sup>	0.44	0.95
	25	3.99E <sup>-06</sup>	0.72	0.98
	35	4.23E <sup>-06</sup>	0.62	0.98
	35	5.61E <sup>-06</sup>	0.38	0.98
10	15	5.48E <sup>-06</sup>	0.41	0.97
	15	5.63E <sup>-06</sup>	0.41	0.99
	25	5.20E <sup>-06</sup>	0.66	0.98
	25	4.49E <sup>-06</sup>	1.85	0.98
	35	6.31E <sup>-06</sup>	1.50	0.97
	35	5.24E <sup>-06</sup>	1.37	0.87
20	15	7.40E <sup>-06</sup>	0.49	0.97
	15	5.47E <sup>-06</sup>	1.06	0.99
	25	5.89E <sup>-06</sup>	0.37	0.98
	25	5.72E <sup>-06</sup>	0.83	0.98
	35	7.79E <sup>-06</sup>	1.10	0.99
	35	6.03E <sup>-06</sup>	0.89	0.97
30	15	6.60E <sup>-06</sup>	6.55	0.87
	15	6.49E <sup>-06</sup>	8.25	0.89
	25	1.17E <sup>-05</sup>	12.50	0.84
	25	5.67E <sup>-06</sup>	11.95	0.90
	35	6.68E <sup>-06</sup>	3.94	0.94
	35	9.29E <sup>-06</sup>	31.36	0.83

**9.5. Gráficos de Arrhenius (ln k contra el inverso de la temperatura) para el colector DTPINa a distintos tiempos de pre-acondicionamiento**



## 9.6. Gráficos de Arrhenius (ln k contra el inverso de la temperatura) para el colector XINa a distintos tiempos de pre-acondicionamiento



9.7. Diagramas de Pourbaix para el sistema PbS – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> a distintas temperaturas

