



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN  
METALURGIA Y MATERIALES.

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN  
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES.

EFEECTO DE LA SALINIDAD EN LA FLOTACIÓN DE ESFALERITA Y  
MARMATITA.

Tesis que para obtener el grado de  
Maestra en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

ING. MARÍA GUADALUPE MATEOS LÓPEZ.

Director de Tesis

DR. FENG RAO WU.

Codirector de Tesis

DR. ALEJANDRO URIBE SALAS.

Morelia, Michoacán, agosto de 2020.

## **DEDICATORIA.**

A ti, mi Úndomiel.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero para cursar mis estudios de posgrado. Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, por permitirme regresar a mi Alma Mater y desarrollar este proyecto de investigación dentro de sus instalaciones; al Dr. Feng Rao Wu, mi asesor, por integrarme a su grupo de trabajo; a mi coasesor, Dr. Alejandro Uribe Salas, por su paciencia y apoyo durante la investigación, mi respeto y admiración a su increíble trabajo. Al Dr. Víctor Hugo López Morelos, por toda la asistencia que me brindo en el campo académico y personal, que soporto mis depresiones y me animó a continuar en la investigación. A los doctores Jorge Alejandro Verduzco Martínez, Ariosto Medina Flores y Alberto Ruiz Marines por sus revisiones puntuales y disposición de seguir el curso de este trabajo. A la Dra. Noemí Ortiz Lara agradezco todo el tiempo destinado a revisión y resolución de dudas, además del soporte emocional brindado durante los momentos críticos de mi estadía en la maestría.

A la Dra. Diana Fabiola Cholico González y la M.C. Maria Remedios Cisneros Magaña, por ayudarme con dudas sobre manejo de equipos, además de apoyarme con su conocimiento sobre las diversas técnicas de análisis utilizadas, por su sincera preocupación y amistad en el tiempo que compartimos laboratorio y clases de especialización. Al Dr. Ramiro Escudero García, por ayudarme a aclarar puntos importantes sobre la aplicación de este trabajo a escala industrial, así como el conocimiento que compartió en sus horas de docencia. A los técnicos del microscopio electrónico de barrido Ing. Francisco Solorio González y M.C. Víctor Sayil López Álvarez, por la ayuda brindada en los análisis y la buena mancuerna que hicimos. A Victoria Luke Valdivia, por su ayuda para la realización de los análisis de difracción por rayos X.

A mis padres, el Lic. Jorge de Jesús Mateos Baltazar y la señora Virginia López Guillén; a mis hermanos Jorge, Julissa y Leobardo, mi cuñada Mylka y mi sobrino Jorge, ustedes que han estado siempre a mi lado a pesar de todas las dificultades, siempre eligiéndonos, siempre juntos. Les amo.

A mi familia académica: Alma, Qian, Zhili, Xing y Xiang, más que compañeros de trabajo, siempre apoyándonos en nuestras dificultades y acompañándonos en nuestros logros. A mis amigos del instituto Marlen, Hugo, Cecilia, Martín, Heriberto, Leoncio y Abraham, siempre en las buenas y en las malas. A la Ing. Dolores Elided López Gutiérrez, amiga del alma, profesionista increíble y un ser invaluable. A los amigos fuera del instituto Lilia, Marcos, Erick, Edgar, Guillermina, Omar, Elizabeth, Marina y Silvia; no se necesitan palabras para que sepan lo que siento. De manera especial, quiero agradecer a Eric Sánchez, por el empujón extra que necesitaba para finalizar la obra de estos dos años sin apenas ser consciente de ello. A todas esas otras personas que me apoyaron en este camino y ya no están. A los que olvide mencionar.

A ustedes, gracias por todo.

## ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	x
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</b> .....	1
1.1. Justificación.....	2
1.2. Objetivo general. ....	2
1.2.1. <i>Objetivos específicos.</i> .....	2
1.3. Hipótesis.....	3
<b>CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.</b> .....	4
2.1. Esfalerita y variedades. ....	4
2.2. Aguas salinas en minería.....	5
2.2.1. <i>Agua salina de proceso.</i> .....	6
2.2.2. <i>Aguas marinas.</i> .....	7
2.3. Flotación.....	8
2.3.1. <i>Microflotación en celda o tubo tipo Hallimond</i> .....	9
2.3.2. <i>Colectores.</i> .....	10
2.3.3. <i>Activadores.</i> .....	12
2.4. Interacción de la química del agua con la superficie activada del mineral.....	14
2.5. Efecto de la química del agua en la adsorción de colectores.....	17
2.6. Usos del ditiofosfto y mercaptobenzotiazol. ....	19
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b> .....	21
3.1. Materiales y reactivos. ....	22
3.2. Métodos.....	25

3.2.1. Microflotación.....	25
3.2.2. Espectrometría por Uv-visible.....	26
3.2.3. Potencial Z. ....	27
3.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM). ....	28
3.2.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR. ....	28
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>29</b>
4.1. Comparación del comportamiento mineral obtenido durante la microflotación en los medios estudiados. ....	29
4.2. Adsorción de colector. ....	34
4.3. Potencial Z. ....	38
4.4. Microscopia electrónica de barrido. ....	41
4.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. ....	46
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>49</b>
<b>RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO. ....</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....</b>	<b>51</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 2.1</b> Fracción del potencial de la doble capa contra la distancia desde la superficie del sólido hacia el seno de una solución acuosa de fuerza iónica variable [14]. .....	5
<b>Figura 2.2</b> Esquema de la celda de microflotación tipo Hallimond [29] .....	10
<b>Figura 2.3</b> Estructura del mercaptobezotiazol (MBT) [7]......	11
<b>Figura 2.4</b> Fórmula química general para los ditiofosfatos [31]. .....	11
<b>Figura 2.5</b> Recuperación por microflotación de la esfalerita activada con Cu(II) en función del pH y la composición de la solución [42]. .....	15
<b>Figura 2.6</b> Adsorción de Cu(II) en la esfalerita en función del pH y la composición de la solución [42]. .....	16
<b>Figura 2.7</b> Cristales de yeso (10 mg/L) adheridos electrostáticamente sobre la superficie de la esfalerita activada con cobre a pH 9 [22]. .....	17
<b>Figura 2.8</b> Efecto de 800 ppm de calcio y solución saturada de yeso sobre la adsorción de SIPX (isopropil xantato de sodio) en esfalerita activada con cobre ( $1.25 \times 10^{-5}$ CuSO <sub>4</sub> ) a pH 6.5 (concentración de SIPX: $1.25 \times 10^{-5}$ M) [43]. .....	18
<b>Figura 2.9</b> Recuperación de la flotación de esfalerita en diferentes soluciones a pH 6.5 ( $1.25 \times 10^{-5}$ CuSO y $1.25 \times 10^{-5}$ SPIX) [43]. .....	18
<b>Figura 2.10</b> Micrografía por microscopia electrónica de barrido que muestran precipitados de Ca(OH) <sub>2</sub> adheridos a la superficie de partículas de esfalerita acondicionadas con 820 mg de Ca <sup>2+</sup> por litro a pH 11 [23]. .....	19
<b>Figura 3.1</b> Diagrama de flujo representativo del desarrollo experimental. ....	21
<b>Figura 3.2</b> Distribución de tamaño de partícula para las dos especies de sulfuro de zinc empleadas en el presente estudio. ....	22

<b>Figura 3.3</b> Difractogramas correspondientes a las muestras de (a) marmatita (ZnFeS) y (b) esfalerita (ZnS). .....	24
<b>Figura 3.4</b> Tubo Hallimond modificado. ....	25
<b>Figura 3.5</b> Espectrogramas obtenidos para la curva de calibración a pH 10 en función de la concentración (g/ton) del colector. ....	27
<b>Figura 4.1</b> Flotabilidad de los sulfuros de zinc activados con 50 ppm de $\text{Cu}^{2+}$ y acondicionados con 120 g/ton del colector XL-271 en agua destilada. ....	29
<b>Figura 4.2</b> Flotabilidad de ZnFeS y ZnS en agua destilada (AD), solución saturada con calcio (Ca) y solución salina sintética (SS) a 120 g/ton XL-271. ....	31
<b>Figura 4.3</b> Diagrama de distribución de especies del sistema Ca-H <sub>2</sub> O (25°C, 820 ppm Ca). ....	32
<b>Figura 4.4</b> Diagrama de distribución de especies del sistema Na-K-Ca-Mg-Cl-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O. ....	32
<b>Figura 4.5</b> Espectros de absorbancia para estándares del colector XL-271 a distintos pH. ....	35
<b>Figura 4.6</b> Cantidad de colector adsorbido (g/ton) sobre la superficie mineral en función del pH para agua destilada. ....	36
<b>Figura 4.7</b> Cantidad de colector adsorbido (g/ton) sobre la superficie mineral en función del pH para solución saturada con 820 ppm de $\text{Ca}^{2+}$ . ....	36
<b>Figura 4.8</b> Cantidad de colector adsorbido (g/ton) sobre la superficie mineral en función del pH para solución salina sintética. ....	37
<b>Figura 4.9</b> Potencial Z vs. pH para la marmatita (ZnFeS), en función del pH presentando cambios a valores menos negativos al activar y acondicionar el mineral (línea roja) respecto a la marmatita no tratada (línea negra). ....	39
<b>Figura 4.10</b> Potencial Z vs. pH para la esfalerita (ZnS), en función del pH presentando cambios a valores menos negativos al activar y acondicionar la esfalerita (línea roja) respecto al mineral no tratado (línea negra). ....	39

<b>Figura 4.11</b> Micrografía a 1000x de la marmatita a pH 10 (820 ppm Ca <sup>2+</sup> , 120 g/ton XL-271). .....	41
<b>Figura 4.12</b> Micrografía a 1000x de la esfalerita a pH 10 (820 ppm Ca <sup>2+</sup> , 120 g/ton XL-271). .....	42
<b>Figura 4.13</b> Micrografía a 5000x de a) marmatita y b) esfalerita (820 ppm Ca <sup>2+</sup> , pH 10). .....	43
<b>Figura 4.14</b> Micrografía a 500x de a) marmatita y b) esfalerita (Solución salina sintética, pH 10). .....	43
<b>Figura 4.15</b> Micrografía a 1000x de la marmatita a pH 12 (Solución salina sintética, 120 g/ton XL-271). .....	44
<b>Figura 4.16</b> Micrografía a 1000x de la esfalerita a pH 12 (Solución salina sintética, 120 g/ton XL-271). .....	45
<b>Figura 4.17</b> Espectros obtenidos por FTIR para marmatita acondicionada con DTP-MBT a pH 11 en a) agua destilada, b) 820 ppm Ca <sup>2+</sup> y c) solución salina sintética. ....	47
<b>Figura 4.18 19</b> Espectros obtenidos por FTIR para esfalerita acondicionada con DTP-MBT a pH 11 en a) agua destilada, b) 820 ppm Ca <sup>2+</sup> y c) solución salina sintética. ....	47

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 3.1</b> Composición química de la marmatita (ZnFeS) y la esfalerita (ZnS), expresada en porcentaje en peso. ....	23
---	----

## RESUMEN

El estudio de la adsorción de colectores en la flotación de minerales en soluciones salinas resulta fundamental, debido a que el desempeño de la flotación se ve afectado por la calidad del agua utilizada durante el proceso. En la presente investigación se estudiaron las interacciones del colector mixto iso-butil ditioposfato de sodio y mercaptobenzotiazol de sodio con la superficie activada de marmatita y esfalerita, en una solución saturada con sulfato de calcio y en una solución salina sintética. Los iones calcio no interfieren con la adsorción del colector mixto iso-butil ditioposfato de sodio con mercaptobenzotiazol a pH alcalino (10-12), a pesar de ocurrir la precipitación de hidróxido y sulfato de calcio sobre la superficie del mineral acondicionado, lo cual se ve reflejado en la flotabilidad de los minerales y en los resultados del análisis mediante microscopia electrónica de barrido. Por otro lado, la disminución de la flotabilidad de los sulfuros de zinc en la solución salina sintética, podría indicar que los complejos hidroxilados de  $Mg^{2+}$  son responsables, debido su presencia sobre la superficie de los minerales; se descarta la interacción del ion  $Ca^{2+}$  debido a que su concentración es menor al 50% de la solución saturada de sulfato calcio. Del mismo modo, se corrobora la existencia de estos compuestos precipitados sobre la superficie de los minerales, mediante la reversión del potencial Z de negativo a positivo y la aparición de bandas características en el espectro infrarrojo.

Palabras clave: salinidad, adsorción, flotabilidad, microflotación, hidróxidos.

## ABSTRACT

The study of the adsorption of collectors onto sulphide minerals in saline solutions is essential since the flotation performance is affected by the quality of the water used during the process. In the current research, the interaction of the mixed collector sodium iso-butyl dithiophosphate and sodium mercaptobenzothiazole with the activated surface of marmatite and sphalerite, in a solution saturated with calcium sulphate and a synthetic saline solution, was studied. The interaction of calcium ions with the surface of both zinc sulphides shows no interference with the adsorption of the mixed sodium iso-butyl dithiophosphate collector with mercaptobenzothiazole at alkaline pH (10-12), despite the presence of calcium hydroxide and calcium sulphate precipitates on the surface of the conditioned mineral; such precipitates were observed by scanning electron microscopy analysis and their presence does not affect the flotation performance of the minerals. On the other hand, the decrease in the floatability of the zinc sulphides in the synthetic saline solution may indicate that the hydroxylated complexes of  $Mg^{2+}$  are responsible of the decrease of recovery, due to their presence on the surface of the minerals in the form of  $Mg(OH)_2$  precipitates. The interaction of the calcium ions is ruled out since its concentration is less than 50% of that of the saturated calcium sulphate solution. In the same way, the presence of these compounds on the minerals surface is corroborated by the reversal of the Z potential from negative to positive, and by the occurrence of characteristic bands in the infrared spectrum.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

Teniendo en cuenta la escasez de agua, así como las consideraciones del tipo ambiental con respecto a esta, el uso de aguas recicladas y marinas se ha implementado en regiones donde las plantas procesadoras consumen una gran cantidad de los recursos hídricos locales, en un esfuerzo por minimizar el uso de agua dulce [1–3]. Los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) son dos de los componentes más comúnmente presentes en el agua de proceso en la flotación de sulfuros [4]. Por su parte, las sales inorgánicas presentes en el agua de mar, tales como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ , se han reportado como inhibidoras de la coalescencia de la burbuja y reductoras del tamaño de la misma [5]. La mayoría de los surfactantes tienen solubilidad relativamente alta en el agua, pero esta solubilidad se ve fácilmente influenciada por la salinidad del agua, es decir, por su fuerza iónica [3]. Asimismo, a pesar de que la gran capacidad colectora de los xantatos, las mezclas de ditiofosfato y mercaptobenzotiazol han demostrado ser mucho más selectivas que el xantato en la flotación de minerales [6–8].

Para los fines de esta investigación, se realizaron experimentos de microflotación y se analizó el fenómeno de interacción entre la superficie de dos sulfuros de zinc (marmatita y esfalerita) y el colector mixto iso-butil ditiofosfato de sodio con mercaptobenzotiazol de sodio, respecto a su comportamiento en agua destilada y soluciones salinas, empleando técnicas de espectroscopia Uv-visible, potencial Z, microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD), con el fin de verificar la factibilidad de utilizar una mayor proporción de agua salina respecto a agua dulce.

## **1.1. Justificación.**

Es necesario conocer el comportamiento químico de las especies minerales sulfurosas frente a los colectores, iones presentes y a la elevada fuerza iónica inherente a las aguas salinas, a fin de obtener recuperaciones y leyes del concentrado que permitan tener operaciones económica y ambientalmente sustentables, lo cual se logrará en la medida que se conozca el efecto de los iones y de la fuerza iónica sobre la adsorción de colectores en los sulfuros de zinc, evitando el consumo excesivo de agua dulce al utilizar agua de mar -en el caso de plantas cercanas a las costas-, o al reciclar el agua de proceso de la planta.

## **1.2. Objetivo general.**

El objetivo general del presente proyecto de investigación consiste en estudiar el efecto del agua dura (solución saturada de sulfato de calcio y solución salina sintética), sobre la adsorción del colector mixto iso-butil ditiofosfato de sodio (DTP-Na) con mercaptobenzotiazol de sodio (MBTNa), en la superficie de sulfuros de zinc (esfalerita y marmatita) durante su acondicionamiento y flotación, a fin de identificar la concentración de colector y el pH óptimos para ser usados en flotación con aguas salinas.

### ***1.2.1. Objetivos específicos.***

- Estudiar el efecto del pH en la adsorción del colector iso-butil ditiofosfato de sodio con mercaptobenzotiazol, sobre los sulfuros de zinc activados con cobre en agua destilada, solución saturada de sulfato de calcio y solución salina.
- Analizar el efecto de la concentración del colector iso-butil-ditiofosfato de sodio con mercaptobenzotiazol sobre la hidrofobización de los sulfuros de zinc activados en agua destilada, solución saturada de sulfato de calcio y solución salina.
- Determinar el papel que tienen los iones contenidos en las soluciones en la adsorción del colector.

### **1.3. Hipótesis.**

Controlando el pH y la dosificación de colector en la pulpa de flotación de esfalerita y marmatita, se espera obtener una minimización en la interferencia de los iones presentes en las aguas salinas durante las etapas de acondicionamiento y flotación de esfalerita y marmatita, tales como la formación masiva de hidróxidos y el decremento en la selectividad, con la finalidad de eliminar progresivamente el uso del agua dulce.

## **CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

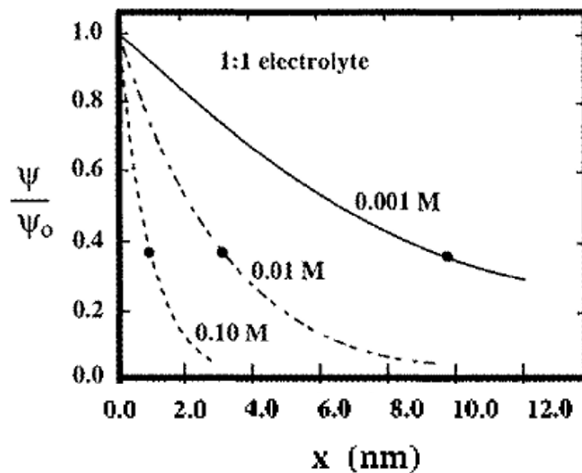
En este capítulo se revisa y discute la literatura relacionada a los sulfuros de zinc, el uso de las aguas con alta fuerza iónica, los fundamentos de la flotación y microflotación, así como la interacción química con la superficie activada de sulfuros de zinc, el efecto de la química del agua en la adsorción de colectores y los usos del ditiofosfato con mercaptobenzotiazol.

### **2.1. Esfalerita y variedades.**

La esfalerita es un mineral sulfuroso y constituye la principal mena de zinc. Se forma comúnmente en filones con galena y minerales tales como cuarzo y calcita; comúnmente rellena zonas fracturadas, reemplazando a las calizas a lo largo de las juntas [9,10]. Obedece a una simetría cúbica, pero los cristales suelen ser complejos tetraédricos o dodecaédricos y rara vez cúbicos. Las caras del cristal frecuentemente son curvas. Cuando es pura, la esfalerita está compuesta únicamente de sulfuro de zinc, aunque en la naturaleza otros elementos sustitucionales usualmente están presentes en su microestructura [11]. La esfalerita muestra una frecuente sustitución del zinc por  $\text{Fe}^{2+}$  y una sustitución limitada con  $\text{Cd}^{2+}$  [12]. Los sinónimos existentes relacionados con su química incluyen: Cleiofana (variedad altamente pura de esfalerita, con un contenido mínimo de hierro), marmatita (contiene entre 10 a 26% de Fe), cristofita (26% Fe aproximadamente) y pribamita (2% Cd aproximadamente). Este mineral puede identificarse por su clivaje perfecto en el dodecaedro (011), presenta fractura concoidal y es relativamente suave (3.5 a 4 en la escala de Mohs). Presenta una densidad baja, variando entre 3.9 y 4.1 debido a la sustitución química del zinc. El cristal de mineral puede ser incoloro, amarillo, rojo, de tonos verdes, marrón pálido o negro denso, con raya marrón para los colores oscuros y blancas o incoloras para colores más claros. El mineral se vuelve opaco a medida que los colores se oscurecen. Su brillo varía entre resinoso o adamantino. Algunos especímenes muestran triboluminiscencia y propiedades piroeléctricas [11].

## 2.2. Aguas salinas en minería.

El desempeño del proceso de flotación es afectado por la calidad del agua utilizada, lo cual está relacionado con la conservación y el manejo del agua, y que constituye uno de los mayores retos para la humanidad desde hace varios años [13], lo que ha motivado el uso de aguas de reciclo y de mar en plantas procesadoras debido al alto consumo de los recursos hídricos locales, en un esfuerzo por minimizar el uso de agua dulce [1–3]. La interacción de la doble capa eléctrica se debe a la superposición de la parte difusiva que consiste en iones del electrolito, que limita los fenómenos de transferencia de masa y, por tanto, de reacción o adsorción química. El aumento en la concentración de electrolitos tiene como resultado el incremento de la fuerza iónica, así como el decremento en el espesor de la capa difusa. Debido a la mayor fuerza iónica, la velocidad de transferencia de masa es mayor dentro de la doble capa eléctrica. En la Figura 2.1 se observa que el espesor de la doble capa eléctrica tiende a disminuir de 10 nm a 2 nm de acuerdo al aumento en la fuerza iónica [14].



**Figura 2.1** Fracción del potencial de la doble capa contra la distancia desde la superficie del sólido hacia el seno de una solución acuosa de fuerza iónica variable [14].

La compresión de la doble capa eléctrica en agua salina favorece el adelgazamiento y la ruptura de la película de mojado entre burbujas y partículas, que son un paso crítico en la formación de un agregado estable constituido de partículas y burbujas, un fenómeno importante en la flotación. La compresión del papel de la doble capa eléctrica en el fenómeno de flotación ayudará a explicar el comportamiento de la recuperación de las partículas de mineral valioso presentes en el concentrado [15].

Las consecuencias de las aguas salinas dentro del proceso son resultado de la variación no controlada o inadvertida de factores tales como la variación en la concentración y proporción de iones en las corrientes de agua durante el proceso, cambio de fuentes de obtención de estas o los balances de materia en estado estacionario, el pH dependiente de la presencia de iones, la precipitación de partículas coloidales, concentración de reactivos y sus productos de reacción en el caso de aguas de proceso, reacciones con los productos de colas, acción de agentes microbiológicos, entre otros. Estas consecuencias pueden resultar en:

- Pérdida en la recuperación debido a recubrimientos formados en la superficie del mineral de valor (heterocoagulación), adsorción competitiva de reactivos con otras especies presentes, pérdida de reactivos por precipitación y reacciones inadvertidas.
- Pérdida en la ley del concentrado recuperado, activaciones inefectivas o separación inefectiva de los minerales de la ganga.
- Pérdida de la eficiencia de separación.
- Contaminación de los productos.
- Recubrimientos microbiológicos en minerales no deseados [16].

### ***2.2.1. Agua salina de proceso.***

El agua de proceso que se emplea en las operaciones industriales de flotación se recicla de las presas de jales, derrames de espesadores y unidades de filtración [17]; esta contiene una gran cantidad de iones y compuestos disueltos que alteran la química del sistema [18].

Los contaminantes típicos del agua reciclada son material coloidal (silicatos, arcillas, precipitados de hidróxidos metálicos, etc.), iones metálicos, tiosales, sulfitos, sulfatos, cloruros, magnesio, calcio, sodio y potasio, así como residuos de agentes espumantes, colectores y depresores [19]. Los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) son las especies químicas más comúnmente encontradas en el agua procesada del proceso de flotación de sulfuros [18,20,21]. Algunos investigadores como Dávila-Pulido y colaboradores [22,23] investigaron el efecto del calcio sobre la superficie activada de la esfalerita usando 820 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ , donde la recuperación por microflotación decrece por encima de pH 10 debido a la precipitación temprana del hidróxido de calcio sobre la superficie mineral; de igual manera, las mediciones de potencial Z muestran que la carga negativa superficial de la esfalerita pasa a valores menos negativos debido al recubrimiento de especies precipitadas en la superficie mineral. Así mismo, Bıçak y colaboradores [19] estudiaron una mena de Cu-Zn, preparando cuatro muestras conteniendo 256, 281, 329, 432 y 461 ppm del ion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) encontrando que la activación con cobre se ve afectada adversamente por las altas concentraciones de este ión.

### **2.2.2. Aguas marinas.**

El agua de mar es una mezcla de sales disueltas que contiene cationes tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$ , así como aniones tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Br}^-$ . Una característica notable es que su composición química es relativamente uniforme en todo el planeta, en otras palabras, la salinidad total puede cambiar pero la proporción de la concentración de cualquier ion mayor, en particular respecto al total, permanece virtualmente constante, y también lo hacen las relaciones de las concentraciones de los iones principales entre sí. La densidad promedio del agua de mar es de aproximadamente  $1.03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  [5,24,25]. El valor del pH sin la presencia de procesos biológicos es de 8.4 con un error de  $\pm 0.02$ , independientemente de la temperatura [26]. Moreno y colaboradores [27] analizaron muestras de agua de mar como agua de proceso en la mina Las Luces en Taltal, Chile, la cual presentó valores de concentración para  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4$  de 11.4, 0.38, 0.39, 1.39, 19.8 y 2.84 g/L, respectivamente, dando un total de 36.2 g/L de sales disueltas, calculando que esta concentración tiende a subir debido a la evaporación solar. Por otro

lado, el grupo de trabajo de Hirajima [5] usó concentraciones de  $0-10^{-2}$  M de  $MgCl_2$  o  $CaCl_2$ , en sus estudios sobre molibdenita y calcopirita, para la cual, a pH mayor a 9 la flotabilidad se reduce por la adsorción de precipitados de hidróxido de magnesio sobre la superficie de los minerales, lo cual reduce la hidrofobicidad superficial.

### **2.3. Flotación.**

La flotación es un proceso selectivo que puede ser usado para lograr una separación específica de un mineral complejo (i.e., constituido de dos o más especies sulfurosas). Es un proceso de separación fisicoquímico que utiliza la diferencia de las propiedades superficiales del mineral de valor y de los minerales indeseados de la ganga, involucrando tres fases: sólidos, agua y espuma. Comprende tres mecanismos de recuperación desde la pulpa:

- 1) Adhesión selectiva de las partículas sólidas a las burbujas de aire.
- 2) Transporte de los sólidos en el agua que rodea las burbujas, que pasan a través de la cama de espuma.
- 3) Entrampamiento físico entre partículas adheridas a burbujas de aire en la cama de espuma.

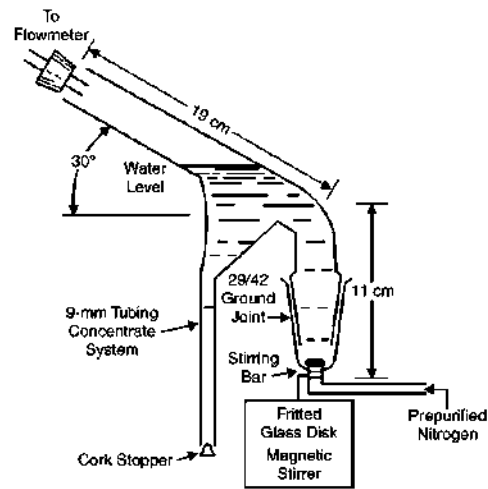
La adhesión de minerales valiosos a las burbujas de aire es el mecanismo más importante y opera en la mayoría de las partículas que son recuperadas en el concentrado. Es el mecanismo dominante para la recuperación del mineral de valor; por su parte, la eficiencia de separación es dependiente del grado de arrastre y el entrampamiento físico. El drenado de estos minerales ocurre en la fase de espuma, por lo que es importante controlar la estabilidad de esta fase para obtener una separación adecuada. En la práctica industrial, se requieren numerosas etapas de flotación (llamadas circuitos), a fin de alcanzar una calidad económicamente aceptable del mineral valioso en el producto final.

La flotación utiliza las diferencias en energía superficial o tensión superficial de las partículas de las distintas especies minerales presentes. Después del tratamiento con reactivos, tales diferencias en la energía superficial de las partículas minerales inmersas en la pulpa de flotación se hacen evidentes y, para que la flotación se lleve a cabo, una

partícula debe ser capaz de colisionar y unirse a una burbuja de aire quien la transportará a la superficie del agua, esto debido al incremento de la tendencia natural de las partículas a buscar el contacto con el aire, a medida que su energía superficial se incrementa. Un agitador colocado en la base de la celda, además de succionar el aire de la atmósfera y dispersarlo, proporciona suficiente turbulencia en la fase de la pulpa para promover la colisión entre las partículas y las burbujas, lo cual resultará en la adhesión de las partículas hidrofobizadas a las burbujas de aire, para ser transportadas por ellas a la fase de espuma para su recuperación. Este proceso solo puede ser aplicado a partículas relativamente finas, ya que si son muy grandes, la fuerza de adhesión entre la partícula y la burbuja será menor que el peso de la partícula y la burbuja dejará caer su carga [28].

### ***2.3.1. Microflotación en celda o tubo tipo Hallimond.***

Las condiciones químicas para la separación de minerales por flotación pueden ser estudiadas mediante experimentos de microflotación. En las zonas de un tubo Hallimond típico (Figura 2.2), la sección inferior de la celda consiste en una cámara de vidrio con una frita que tiene poros de un tamaño uniforme, no inferior a 40  $\mu\text{m}$ , mientras que la sección superior consiste en un tubo de vidrio inclinado 60° respecto a la vertical, y que consta de un vástago vertical justo arriba de la curva. La descarga del tubo está conectada a un medidor de flujo para medir y controlar el flujo del gas. Una barra de agitación magnética colocada en la sección inferior se usa para mantener en suspensión las partículas. El acondicionamiento químico del mineral comúnmente se realiza fuera del tubo Hallimond y una vez acondicionada la pulpa, esta se transfiere a la celda y el mineral se hace flotar el tiempo deseado. Las partículas flotadas caen en el vástago vertical o permanecen adheridas a la interfase en la parte superior de la celda, desde donde se recuperan fácilmente [29].



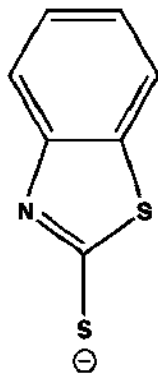
**Figura 2.2** Esquema de la celda Hallimond para microflotación [29]

### 2.3.2. Colectores.

Los surfactantes conocidos como colectores son añadidos a la pulpa, en donde se les permite un tiempo de adsorción sobre el mineral facilitado mediante la agitación, el cual es conocido como periodo de acondicionamiento de las partículas minerales. Los colectores son compuestos orgánicos que hacen que los minerales seleccionados repelan el agua mediante la adsorción de moléculas o iones sobre la superficie mineral, reduciendo la estabilidad de la capa hidratada que separa la superficie mineral de la burbuja de aire, de modo tal que la partícula y la burbuja pueden hacer contacto. Dichos colectores se usan en pequeñas cantidades.

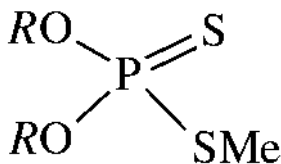
Las moléculas de colector pueden ser compuestos iónicos, que se disocian en iones dentro del agua, o compuestos moleculares que son prácticamente insolubles, y hacen al mineral repelente al agua, cubriendo su superficie con una capa delgada, frecuentemente consistente en una monocapa. Los colectores anfóteros poseen funciones iónicas y moleculares, dependiendo del pH de trabajo [28].

El mercaptobenzotiazol (Figura 2.3) es un compuesto organosulfurado cuya molécula consiste en un anillo bencénico fusionado con un anillo mercaptotiazol [30]. Se presenta en la forma de un sólido cristalino fino, amarillento, insoluble en agua, pero fácilmente soluble en soluciones alcalinas. Como reactivo de flotación, este colector fue primero utilizado para la flotación de carbonatos de plomo y, posteriormente, para la flotación de minerales de cobre oxidados y deslustrados.



**Figura 2.3** Estructura del mercaptobezotiazol (MBT) [7].

Los ácidos alquil y aril ditiofosfóricos y sus sales alcalinas se utilizan ampliamente como colectores de sulfuros, siendo conocidos con el nombre comercial de Aerofloat. La fórmula general para los ditiofosfatos se ilustra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4** Fórmula química general para los ditiofosfatos [31].

Donde R es un radical hidrocarbonado aromático o alifático y Me representa a un hidrógeno o un metal alcalino. Los compuestos orgánicos de fósforo se pueden clasificar en dos grupos principales: compuestos en los que el átomo de fósforo está unido directamente a una cadena de hidrocarburo y aquellos en los que la conexión se hace a

través de otro átomo (es decir, oxígeno). Los aquil y aril ditiofosfatos pertenecen a la segunda clase. Estos reaccionan a través de su sitio tiol aniónico con los iones de metales pesados y pueden formar precipitados insolubles hidrófobos. Se utilizan exclusivamente como colectores en la flotación de sulfuros [31].

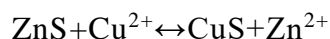
Existen varios métodos y técnicas instrumentales que han sido usados para la investigación del sistema de minerales sulfuros y colector, la mayor parte de estos están basados en los principios que gobiernan la interacción de los diferentes rangos del espectro electromagnético, de electrones, rayos X y la región infrarroja tales como análisis por espectrometría UV-visible, espectrometría de infrarrojo (IR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estas técnicas pueden ser aplicadas en la determinación directa de la composición de la superficie a las condiciones relacionadas con la flotación [32,33].

Los efectos de los electrolitos en la solubilidad y agregación de los colectores varían de acuerdo al tipo de colector. Los iones divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  pueden reducir de manera significativa la solubilidad de los colectores de tipo iónico en solución, ya que pueden unirse a los iones de surfactante a través de atracción electrostática. Esta reducción de solubilidad en agua a causa de los electrolitos puede limitar la aplicación de estos reactivos en la flotación de minerales [34].

### ***2.3.3. Activadores.***

Muchos minerales no adsorben a los colectores espontáneamente por lo que no flotan, a menos que se agreguen reactivos especiales para activar la adsorción. Un activador normalmente actúa adsorbiéndose sobre el mineral, proporcionando sitios para la adsorción de las especies colectoras. Los iones multivalentes se pueden adsorber en partículas con carga opuesta y revertir su potencial Z (i.e., carga eléctrica), causando la adsorción de los colectores que tienen una carga del mismo signo que la del mineral sin activar [29].

La activación de esfalerita se da por medio de cobre en solución. La activación se debe a la formación de moléculas de sulfuro de cobre en la superficie mineral, debido al hecho de que el cobre desplaza de manera espontánea al zinc de su red cristalina:



El sulfuro de cobre en la superficie de la esfalerita reacciona rápidamente con el colector, lo cual hace que la superficie de la esfalerita sea hidrófoba. También, se han propuesto modelos basados en la oxidación superficial del mineral y la reducción del activador, la precipitación superficial del hidróxido de cobre activador y un mecanismo de potencial mixto. Hasta cierto punto, los iones de cobre también pueden activar galena, calcita y pirita. Cuando la esfalerita se asocia con pirita o pirrotita, la selectividad se asegura generalmente incrementando la alcalinidad de la pulpa (pH 10.5-12), agregándose cal junto con el activador [28]. De acuerdo al análisis termodinámico que Dávila-Pulido y colaboradores realizaron [35], se comprobó que los principales productos de la activación son CuS, S, Cu<sub>2</sub>S, Zn<sup>2+</sup> y Zn(OH)<sub>2</sub>, cuyas concentraciones fueron dependientes del pH del sistema y la aproximación al equilibrio termodinámico de la reacción. Igualmente, la cantidad de oxígeno disuelto afectará la cantidad de zinc en solución y, por ende, la cantidad de hidróxido de zinc en caso de activar a pH alcalino.

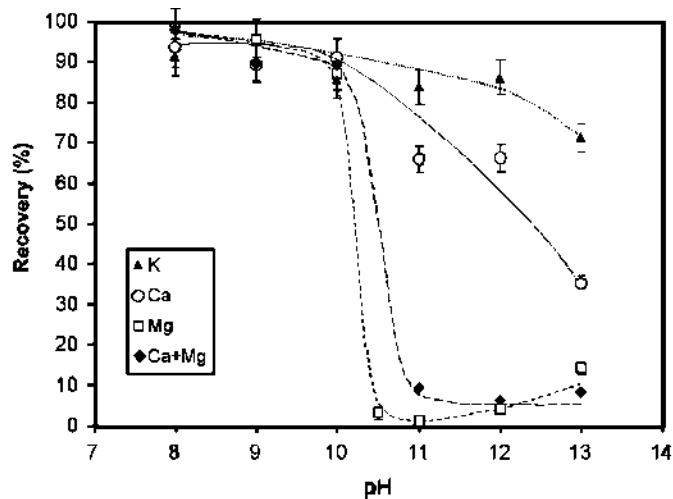
Se han observado diferencias en la activación con cobre dependientes del contenido de hierro en los sulfuros de zinc (igualmente para la adsorción del colector y la flotación), tanto disminución en la efectividad de la activación y flotación de la esfalerita, como una mejor activación con Cu<sup>2+</sup> al incrementarse el contenido de Fe [36–38]. Harmer y colaboradores [39] encontraron que el incremento de la concentración de cobre en la superficie de la esfalerita coincide con el aumento del contenido de hierro en el mineral. Sugieren que, el Fe mejora la activación con Cu<sup>2+</sup> debido a una remoción preferencial de hierro al zinc, debido a una difusión más rápida del Fe a la superficie.

Fornasiero y Ralston [40] efectuaron un estudio sobre los efectos de los productos óxidos o hidróxidos en la superficie de la esfalerita acondicionada con Cu<sup>2+</sup>, encontrando que hay un aumento en la flotación de la esfalerita a una baja concentración de cobre, debida a la formación de una superficie rica en azufre elemental, esto después de la adsorción del cobre en forma de Cu<sup>2+</sup> o Cu(OH)<sub>2</sub>, el intercambio de zinc en la superficie y la reducción del sulfuro cúprico a cuproso. En el rango de pH 7-11 el hidróxido de cobre precipita en la superficie rica en azufre y deprime la flotabilidad de la esfalerita, en los casos donde la concentración de cobre esté por encima de su límite de solubilidad.

#### **2.4. Interacción de la química del agua con la superficie activada del mineral.**

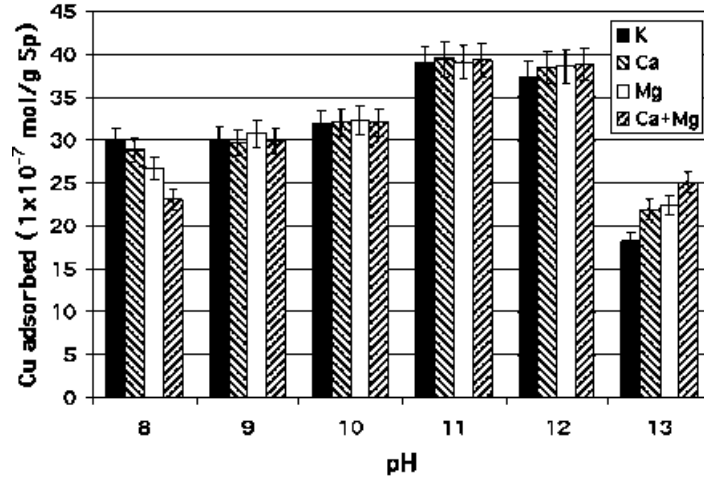
Las sales inorgánicas presentes en el agua de mar y aguas duras, tales como KCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> y CaCl<sub>2</sub>, se han reportado como inhibidoras de la coalescencia de la burbuja y reductoras del tamaño de la misma [5]. Por su parte, los iones calcio (Ca<sup>2+</sup>) y sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) son dos de los componentes más comúnmente presentes en el agua del proceso de flotación de sulfuros. Sin embargo, se conoce muy poco acerca del efecto de estas especies en solución, sobre las reacciones de adsorción de colectores sobre los sulfuros, en términos de su recuperación en flotación y el grado de los concentrados obtenidos [4]. Ejtemaei y colaboradores [41] concluyeron que la presencia de calcio y magnesio en forma iónica puede disminuir la cantidad de sitios superficiales activados con Cu en la esfalerita, esto debido a interacciones electrostáticas entre los iones y la superficie de la esfalerita no activada, cargada negativamente.

Lascelles y colaboradores [42] estudiaron el impacto de concentraciones de Ca (500 ppm), K (500 ppm) y Mg (50 ppm) en el sistema Esfalerita-Cu-Xantato. Encontraron que la recuperación por microflotación de esfalerita activada con Cu a pH 11 se reduce virtualmente a 0, esto debido a la precipitación de Mg(OH)<sub>2</sub> en la superficie mineral como se muestra en la Figura 2.5. A pH menor a 10, la recuperación de la esfalerita es mayor al 80%, aún en presencia de las especies iónicas disueltas.



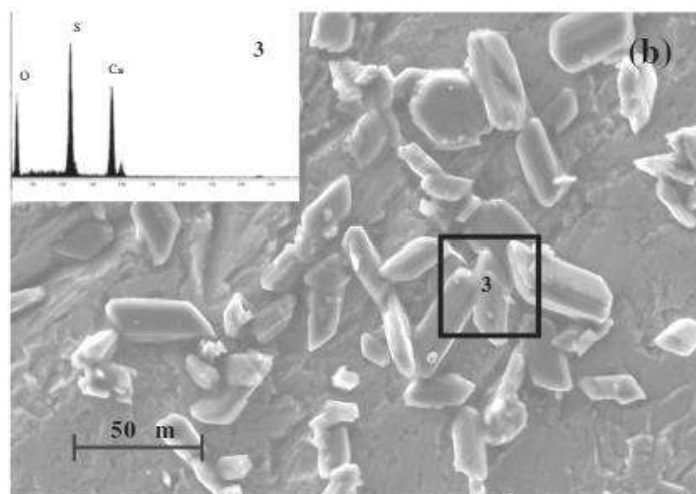
**Figura 2.5** Recuperación por microflotación de la esfalerita activada con Cu(II) en función del pH y la composición de la solución [42].

Para la adsorción de cobre sobre la superficie de la esfalerita en función del pH y en presencia de los iones, mostrada en la Figura 2.6, se observa que la composición de la solución (Ca 500 ppm, K 500 ppm y Mg 50 ppm) prácticamente no tuvo efectos a valores de pH menores a 10. Cabe señalar que el Mg precipita como hidróxido a pH de alrededor de 10, por lo que la caída en la recuperación de la esfalerita a valores de pH mayores a 10 está asociada a la precipitación de  $Mg(OH)_2$  sobre su superficie. Con esto concluyen que hay un efecto depresor en la flotación correspondiente a la precipitación del hidróxido de magnesio, lo cual es atribuido a la competición entre el hidróxido precipitado hidrófilo y los sitios hidrofóbicos creados por la adsorción del colector en la superficie mineral.



**Figura 2.6** Adsorción de Cu(II) en la esfalerita en función del pH y la composición de la solución [42].

Dávila-Pulido y colaboradores [22] estudiaron la interacción de la esfalerita activada con cobre a pH 9 con cristales de yeso mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 2.7), observando en las micrografías del mineral acondicionado con 10 mg/L de yeso (de carga negativa y naturaleza hidrofílica), la adhesión de un gran número de partículas sobre la superficie como resultado del cambio de la carga de la esfalerita de negativa a positiva durante la activación, corroborando que la superficie eventualmente se cubre de una capa de partículas de sulfato de calcio a un pH de 9. Esto indica que debe disolverse el yeso antes de la activación, a fin de evitar su efecto depresor, ya que las partículas precipitadas actúan ocupando gran parte de la superficie de la esfalerita, lo que incrementa la dificultad de adhesión a la burbuja.

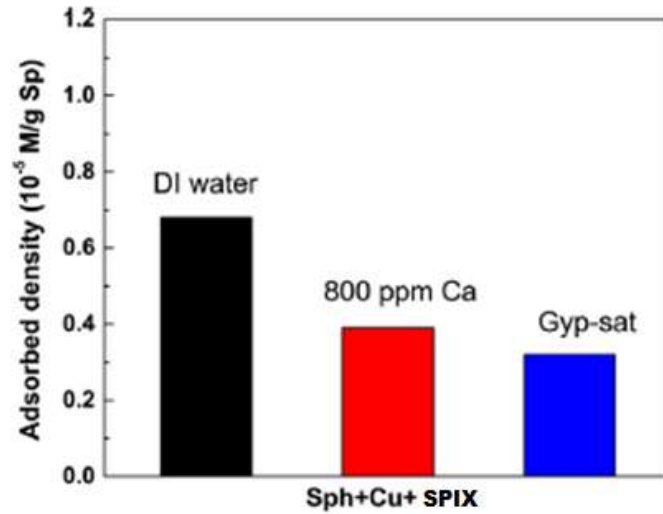


**Figura 2.7** Cristales de yeso (10 mg/L) adheridos electrostáticamente sobre la superficie de la esfalerita activada con cobre a pH 9 [22].

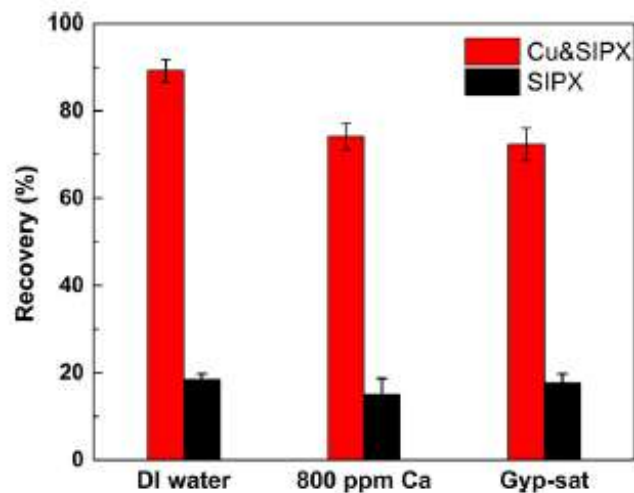
### 2.5. Efecto de la química del agua en la adsorción de colectores.

Wang y colaboradores [15] utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) a pH 5 en agua salina (Cl 0.42, SO<sub>4</sub> 0.023, Na 0.38, K 0.011, Ca 0.0078, Mg 0.041 mol/L), solución con 0.46 M NaCl y 0.5 mM PAX (amil xantato de potasio), observaron que las superficies de esfalerita muestran una disminución en el ángulo de contacto con el incremento en la concentración de sal. Esto indicó que la presencia de NaCl interfiere con la adsorción de los reactivos de acondicionamiento. En el agua salina, por su parte, la presencia de los iones Ca y Mg puede obstaculizar de manera dramática la adsorción de PAX.

De acuerdo a Deng y colaboradores [43], en soluciones con 800 ppm de calcio y solución saturada con yeso a un pH de 6.5, se observa un decremento en el xantato adsorbido durante la activación (Figura 2.8), en correlación con la recuperación obtenida (Figura 2.9) gracias a la adsorción del colector, el cual también ve retardada su adsorción, causando por ende una disminución en la recuperación, en comparación con lo obtenido en agua desionizada. Esto es atribuido solamente a las elevadas concentraciones del Ca, que llega a formar una capa de calcio hidrolizado (CaOH<sup>+</sup>) en la interfase ZnS-H<sub>2</sub>O.



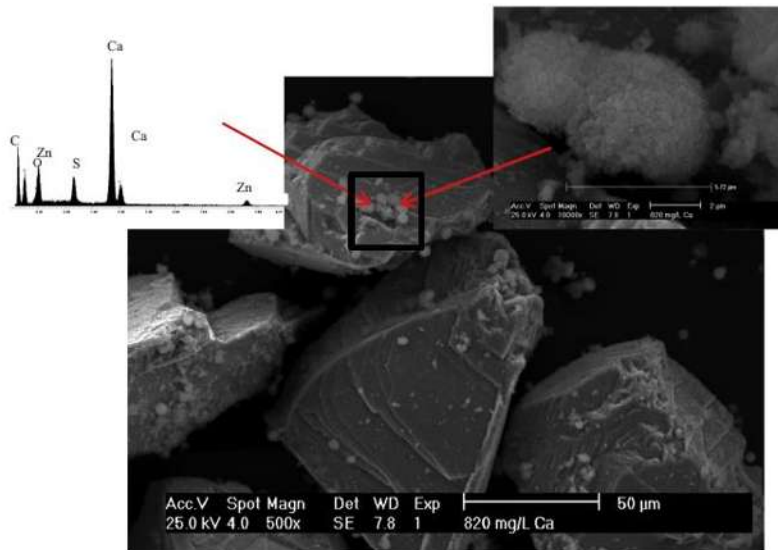
**Figura 2.8** Efecto de 800 ppm de calcio y solución saturada de yeso sobre la adsorción de SIPX (isopropil xantato de sodio) en esfalerita activada con cobre ( $1.25 \times 10^{-5}$   $\text{CuSO}_4$ ) a pH 6.5 (concentración de SIPX:  $1.25 \times 10^{-5}$  M) [43].



**Figura 2.9** Recuperación de la flotación de esfalerita en diferentes soluciones a pH 6.5 ( $1.25 \times 10^{-5}$   $\text{CuSO}_4$  y  $1.25 \times 10^{-5}$  SPIX) [43].

Se concluye que la adsorción de los iones de cobre y el colector se ve retardada en ambas soluciones, atribuido a la gran concentración de calcio, la cual es responsable del decrecimiento de la recuperación por flotación.

En 2015 Dávila-Pulido y colaboradores [23] estudiaron el rol del calcio en la adsorción del isopropil xantato (SPIX) en la superficie de esfalerita, donde encontraron depósitos de hidróxido de calcio sobre la superficie acondicionada del mineral (Figura 2.10), los cuales presumiblemente fueron formados por la adsorción electrostática y la concentración superficial de las especies hidroxiladas sobre la superficie cargada negativamente, con lo cual, la carga negativa de la esfalerita decreció considerablemente (i.e., se hizo más negativa). Cabe mencionar que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  precipita masivamente a pH 12.5, mientras que las mediciones fueron efectuadas a pH 11.



**Figura 2.10** Micrografía por microscopia electrónica de barrido que muestra precipitados de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  adheridos a la superficie de partículas de esfalerita acondicionadas con 820 mg de  $\text{Ca}^{2+}$  por litro a pH 11 [23].

## 2.6. Usos del ditiofosfato y mercaptobenzotiazol.

Mezclas de ditiofosfato (DTP) y mercaptobenzotiazol (MBT) son recomendadas por la mayoría de los proveedores de colectores tipo tiol, para flotar minerales de cobre contaminados o secundarios y metales del grupo del platino, en circuitos alcalinos. Estas mezclas están descritas típicamente como más selectivas que los xantatos frente a los sulfuros de hierro en los circuitos alcalinos [7]. Así mismo, el mercaptobenzotiazol es

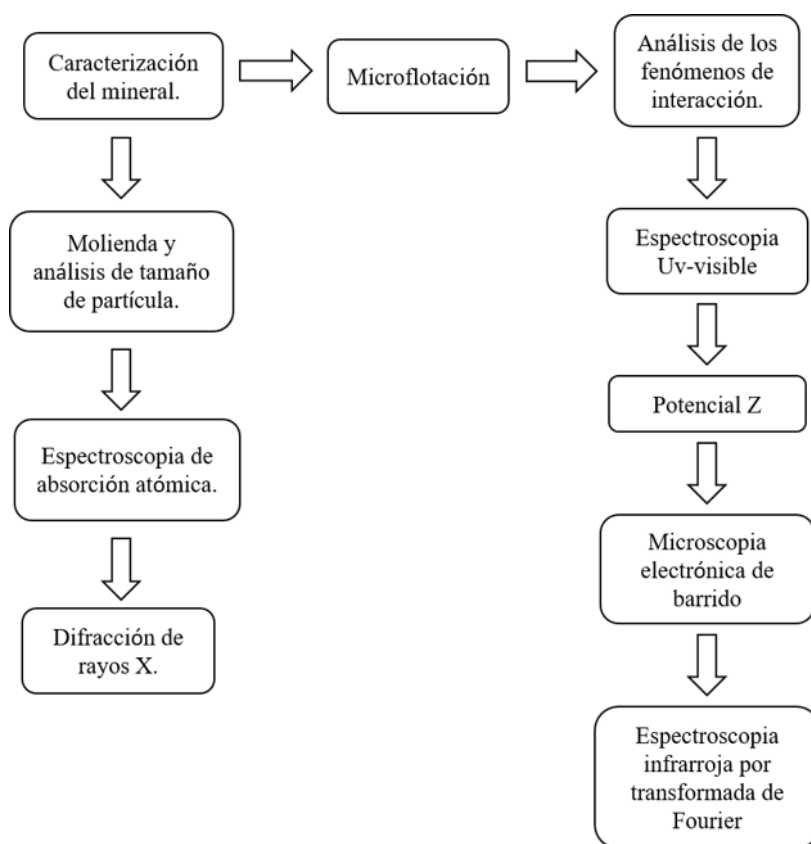
usado para flotar minerales oxidados de Pb y Cu, finos libres de Au y menas de Cu-Zn y Cu-Mo. Los ditiofosfatos son usados para la flotación de Cu y menas de Cu-Ni y Au, solos o en combinación con xantatos [44]. Desde hace más de 75 años, la adsorción del mercaptobenzotiazol (MBT) en metales y sulfuros metálicos ha estado siendo estudiada; de acuerdo a resultados de varios estudios, hay un acuerdo general en el sentido de que la adsorción de este colector en minerales cupríferos no oxidados es por quimisorción [45].

De acuerdo a la ficha técnica del colector Danafloat 271 de Cheminova [46], el colector mixto ditiofosfato y mercaptobenzotiazol es un excelente reactivo para minerales que se oxidan fácilmente, para flotación de oro liberado, oro asociado con pirita o arsenopirita, galena, esfalerita cobre y níquel. Generalmente este es usado en un rango de 10 a 100 g/ton y es efectivo en un rango de pH de 3 a 12.

Beattie y colaboradores [47] investigaron la interacción de esta mezcla con partículas de esfalerita sintética utilizando espectroscopia Raman de reflexión interna total in situ, con una película delgada de las partículas depositadas en un prisma de sílice, observando que la especie predominante en la adsorción fue el mercaptobenzotiazol, la cual fue muy probablemente quimisorbida. A pesar de su mayor selectividad, este reactivo combinado con otro u otros colectores ha sido poco investigado para la flotación de esfalerita, por lo cual, los datos son imprecisos para este sistema.

### CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

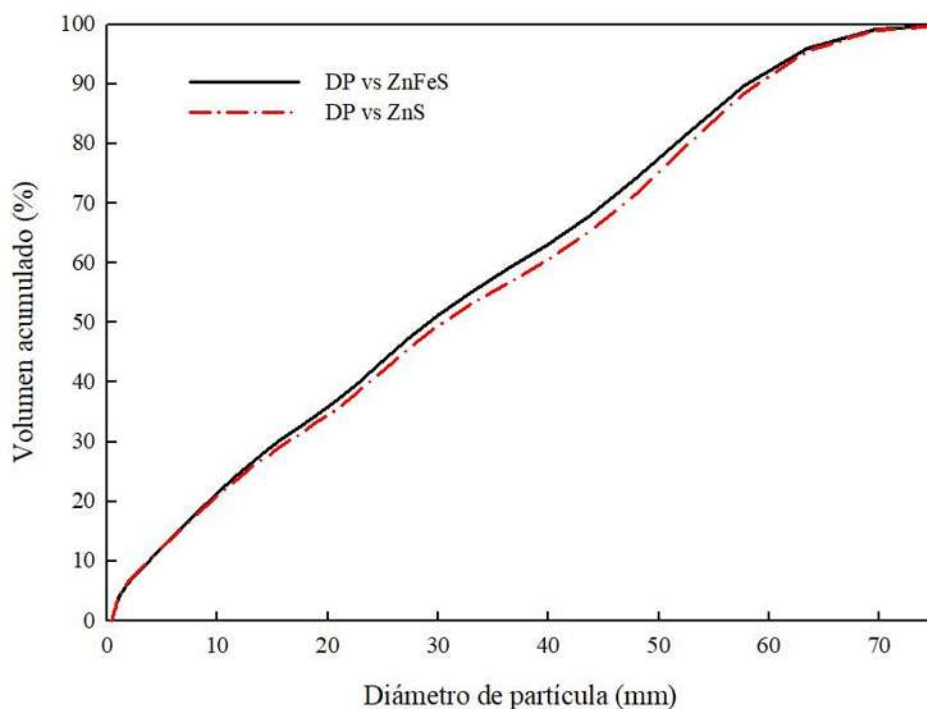
La experimentación realizada en la presente investigación se muestra en la Figura 3.1 en la forma de un diagrama de flujo, en el que la sección sobre la caracterización del mineral se encuentra descrita en el apartado 3.1, correspondiente a materiales y reactivos. Esta descripción abarca desde los yacimientos donde se obtuvo la muestra mineral, hasta los reactivos utilizados en las etapas posteriores. Las secciones de microflotación y análisis de los fenómenos de interacción, aparecen en el apartado 3.2, en el cual se señalan parámetros y equipos donde se realizaron las mediciones para esta investigación.



**Figura 3.1** Diagrama de flujo representativo del desarrollo experimental.

### 3.1. Materiales y reactivos.

Se obtuvieron dos muestras de sulfuro de zinc, provenientes de la mina Dulong en la provincia de Yunnan, China, y del distrito minero de Bismarck del municipio de la Ascensión en el estado de Chihuahua, México, denominadas marmatita y esfalerita, respectivamente. Las muestras minerales se pulverizaron hasta obtener tamaños de partícula menores a  $75\ \mu\text{m}$  (malla -200 serie Tyler), con valores de  $D_{80}$  correspondientes a  $51.94\ \mu\text{m}$  y  $51.96\ \mu\text{m}$  para  $\text{ZnFeS}$  y  $\text{ZnS}$ , respectivamente (Figura 3.2), obtenidos con el analizador de partícula mediante difracción láser Coulter LS100Q con el módulo para polvo seco.



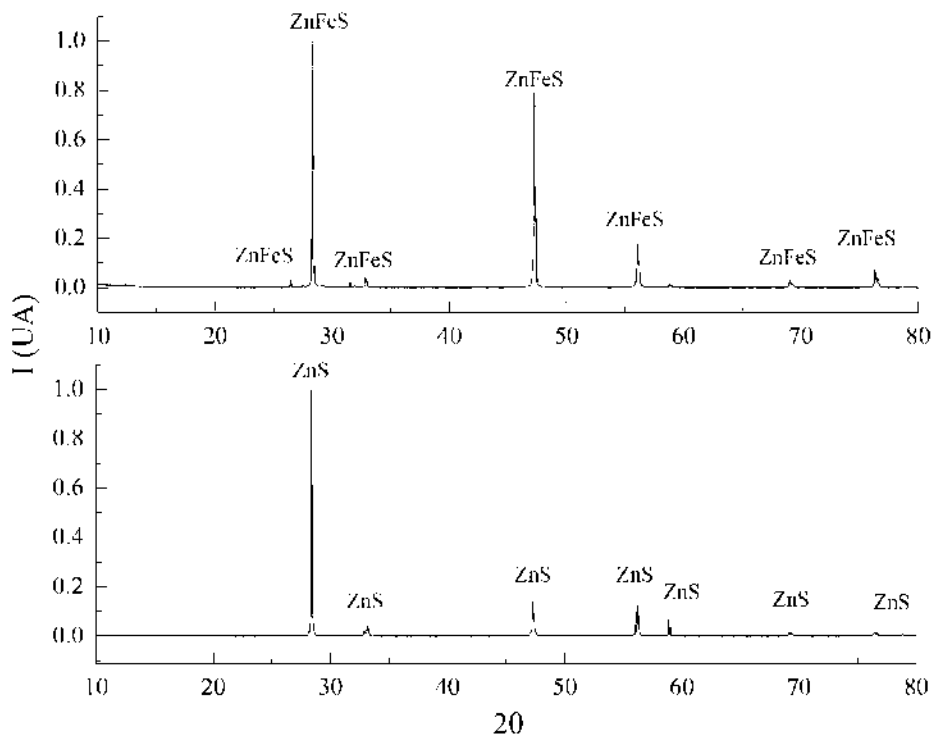
**Figura 3.2** Distribución de tamaño de partícula para las dos especies de sulfuro de zinc empleadas en el presente estudio.

Así mismo, mediante espectroscopia de absorción atómica se realizó un análisis cuantitativo para corroborar la composición de ambas muestras, obteniéndose los porcentajes en peso reportados en la Tabla 3.1. A partir de estos análisis se infiere que los especímenes evaluados son de alta pureza. La concentración de azufre se obtuvo mediante cálculo estequiométrico.

**Tabla 3.1** Composición química de la marmatita (ZnFeS) y la esfalerita (ZnS), expresada en porcentaje en peso.

<b>Elemento</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>S</b>	<b>Otros e insolubles</b>
<b>ZnFeS</b>	55.20	13.80	18.16	12.84
<b>ZnS</b>	61.77	4.80	20.32	13.11

Se corroboró la composición mineralógica mediante difracción de rayos X en un Difractómetro Bruker, D8 Advance, mediante la técnica de polvos, desde un ángulo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , con incremento de 0.02, con tiempo de 0.3 s, donde se obtuvieron los patrones característicos únicamente de las fases primarias de sulfuro de zinc-hierro y sulfuro de zinc, de acuerdo a las cartas 01-077-8008 y 01-071-5975, respectivamente (Figura 3.3).



**Figura 3.3** Difractogramas correspondientes a las muestras de (a) marmatita (ZnFeS) y (b) esfalerita (ZnS).

El reactivo XL-271 comercializado por Alkemin<sup>®</sup> pero fabricado por Cheminova<sup>®</sup>, se compone de iso-butil ditiofosfato de sodio (10 a 12% en peso) y mercaptobenzotiazol de sodio (21 a 24% en peso), de acuerdo a la ficha técnica provista por el fabricante [46]. Se usó agua destilada para preparar todas las soluciones. Se utilizó CuSO<sub>4</sub> anhidro como activador de la superficie mineral (50 ppm Cu<sup>2+</sup>); la solución saturada con calcio fue preparada con CaSO<sub>4</sub> anhidro de J.T. Baker para tener una concentración de 820 ppm de Ca<sup>2+</sup> [23]. NaCl, CaSO<sub>4</sub> anhidro y MgSO<sub>4</sub> anhidro de J.T. Baker así como K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O de MERCK, fueron utilizados para la preparación del agua salina sintética, de acuerdo a las mediciones de concentración realizadas por Moreno y colaboradores en las playas de Taltal en Chile (11400, 380, 390, 1390, 19800, 2840 ppm para Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub>, respectivamente) [27]. Gas nitrógeno (N<sub>2</sub>) grado industrial de INFRA fue usado en la microflotación para generar las burbujas.

### 3.2. Métodos.

Se realizaron pruebas de microflotación para estudiar la flotabilidad del mineral activado con el colector (a mayor flotabilidad, mayor hidrofobicidad de la partícula) y se caracterizó el fenómeno mediante las técnicas de espectrometría por UV-visible, potencial Z y microscopía electrónica de barrido (SEM), usando las siguientes variables: pH 10-12 y concentración de colector de 120 g/ton en los tres distintos tipos de soluciones empleadas en este estudio.

#### 3.2.1. Microflotación.

Para las pruebas de microflotación se utilizó un tubo Hallimond modificado de 150 ml, como el mostrado en la Figura 3.4; éste fue fabricado en vidrio y en la parte inferior presenta un tapón poroso a través del cual las burbujas de gas nitrógeno pasan al medio líquido agitado. Este tubo consta de dos partes independientes, la superior curvada a donde se transporta el mineral hidrofóbico utilizado en la microflotación, la cual también cuenta con un conducto para la remoción del concentrado, y la parte inferior donde se deposita el mineral a flotar junto a un agitador magnético, y en donde permanece el mineral hidrofílico.

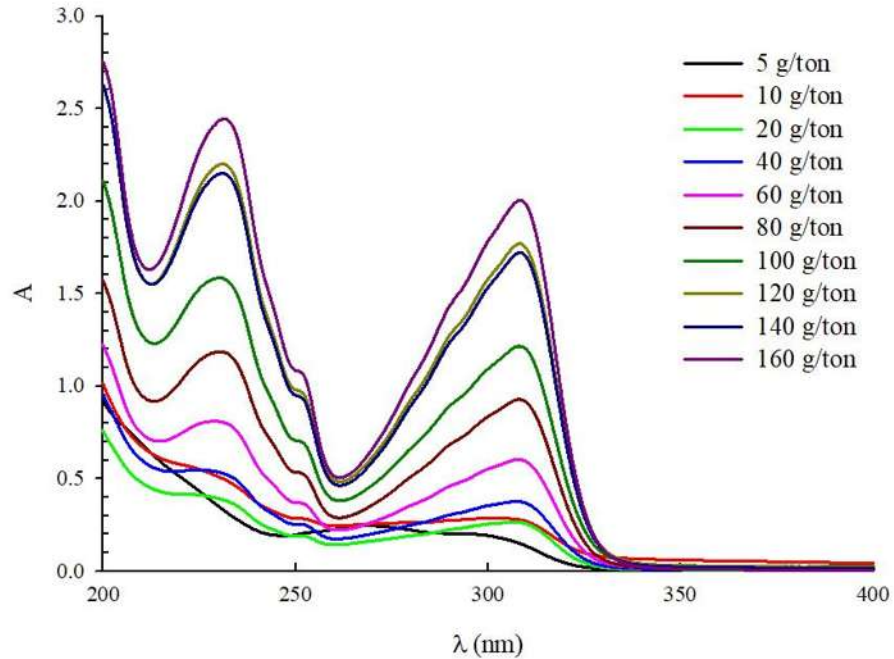


**Figura 3.4** Tubo Hallimond modificado.

En los experimentos de microflotación, 1.5 g de mineral fueron acondicionados durante 15 minutos en 120 ml de solución conteniendo 50 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  [6], empleando una agitación de 800 rpm a pH de 5.4, para después adicionar 5 ml de solución madre de colector a cada una de las concentraciones estudiadas (60, 80, 100, 120 y 140 g/ton XL-271 de Alkemin), para obtener en el seno de la solución la concentración a evaluar. Esta solución se mantuvo en agitación a 800 rpm durante 10 minutos, ajustando al pH correspondiente para cada medición (rango de pH: 5-12) con soluciones de HCl o NaOH. Para las aguas salinas se utilizaron las concentraciones de 100, 120 y 140 g/ton de XL-271 y el rango de pH de 10 a 12. El mineral acondicionado se transfirió a la celda Hallimond y se flotó durante 10 minutos a 200 rpm y usando un flujo de  $\text{N}_2$  de 15 ml/min [43]. Las partículas flotadas (concentrado) y las colas fueron obtenidas de manera separada, secados en una estufa a  $75^\circ\text{C}$  y pesados para determinar la flotabilidad de ambas especies de sulfuro de zinc. Los experimentos se realizaron por duplicado y se obtuvo el promedio y su error estándar.

### ***3.2.2. Espectrometría por Uv-visible.***

Las soluciones obtenidas de la microflotación se analizaron en un espectrofotómetro Lambda 25 de Perkin Elmer, para obtener la cantidad de colector adsorbida sobre la superficie mineral, a partir de las curvas de calibración obtenidas para cada pH. Las soluciones fueron filtradas cuidadosamente a vacío usando membranas de  $0.22\ \mu\text{m}$  y almacenadas en tubos de 15 ml, previamente descontaminados. Se utilizó una celda de cuarzo y como blancos agua destilada, solución saturada de calcio y solución salina sintética sin presencia de colector. Para las curvas de calibración, se prepararon 10 estándares para cada valor de pH conteniendo 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 y 160 g/ton para cada solución problema y se midieron, notando que la absorbancia incrementa a medida que también lo hace la adición del colector (Figura 3.5). Una vez que se tienen las absorbancias máximas a cada longitud de onda característica, se grafican y entonces se determinan las concentraciones.



**Figura 3.5** Espectrogramas obtenidos para la curva de calibración a pH 10 en función de la concentración (g/ton) del colector.

### 3.2.3. *Potencial Z.*

Usando el 5% de concentración en volumen de mineral, este se acondicionó en 265 ml de cada una de las soluciones de estudio, para ser analizadas en el equipo ZetaProbe de Colloidal Dynamics con tecnología de análisis de espectros electroacústicos, donde se analizó en un rango de pH de 9 a 12.5, usando soluciones de 0.1 M HCl y 1 M de NaOH para el ajuste de pH, a 350 rpm para mantener en suspensión el mineral. En agua destilada la fuerza iónica se mantuvo constante a  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{NaNO}_3$ . Los valores de potencial Z fueron reportados automáticamente por el equipo.

#### ***3.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM).***

Los depósitos de hidróxidos metálicos adsorbidos sobre la superficie de los minerales obtenidos por cada microflotación en los tres medios estudiados, se analizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 mediante la técnica de electrones secundarios, usando un voltaje operativo de 15 kV y una distancia de trabajo de 23 a 26 mm de la lente objetiva a la muestra para tener buena resolución. Las imágenes fueron obtenidas a 500x, 1000x y 5000x, realizándose análisis mediante EDS para cada una de las muestras analizadas. Igualmente se realizaron diagramas de distribución de especies con el software MEDUSA (desarrollado por Ignasi Puigdomenech en el Royal Institute of Technology, Suecia) para los sistemas ion-H<sub>2</sub>O.

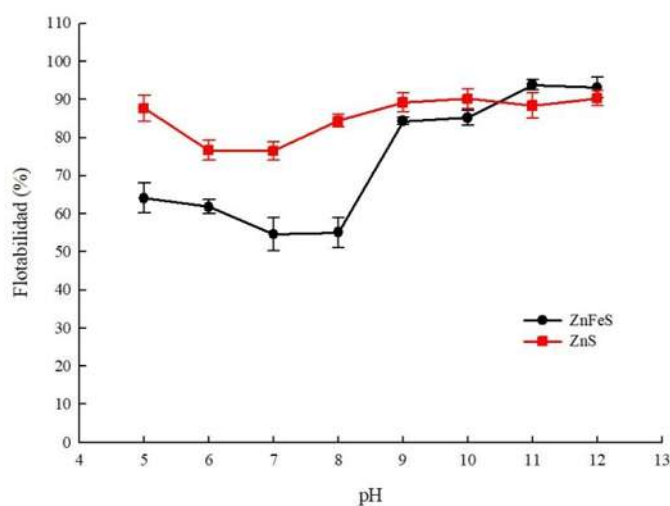
#### ***3.2.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR.***

Se analizaron seis pastillas (mezcla de 0.3g de bromuro de potasio con 0.003g de muestra correspondiente) en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo Tensor 27 de Bruker, obteniéndose los espectros de cada una de estas con un rango en el número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1. Comparación del comportamiento mineral obtenido durante la microflotación en los medios estudiados.

La concentración utilizada para los experimentos se fijó en 120 g/ton, como se presenta en la Figura 4.1, donde se analizó el comportamiento de los sulfuros de zinc en agua destilada en el rango de pH 5-12, el cual está comprendido dentro de los límites sugeridos por el fabricante [46]. La línea negra es correspondiente a la marmatita mientras que la línea roja se refiere a la esfalerita. Ambas presentan un comportamiento similar pero es notable que existe una disminución en la recuperación de la esfalerita en el rango de 6 a 7, para volver a incrementar a partir de pH 8; esta característica es aún más evidente para la marmatita, ya que el rango de pH en que disminuye es mayor (6 a 8). De igual manera se observa que tanto la esfalerita como la marmatita presentan su mayor flotabilidad en el rango de 10 a 12, aunado a que en el proceso de flotación a gran escala se utiliza pH alcalino, por lo tanto, se seleccionaron los valores de 10, 11 y 12 para las posteriores etapas de este proyecto.

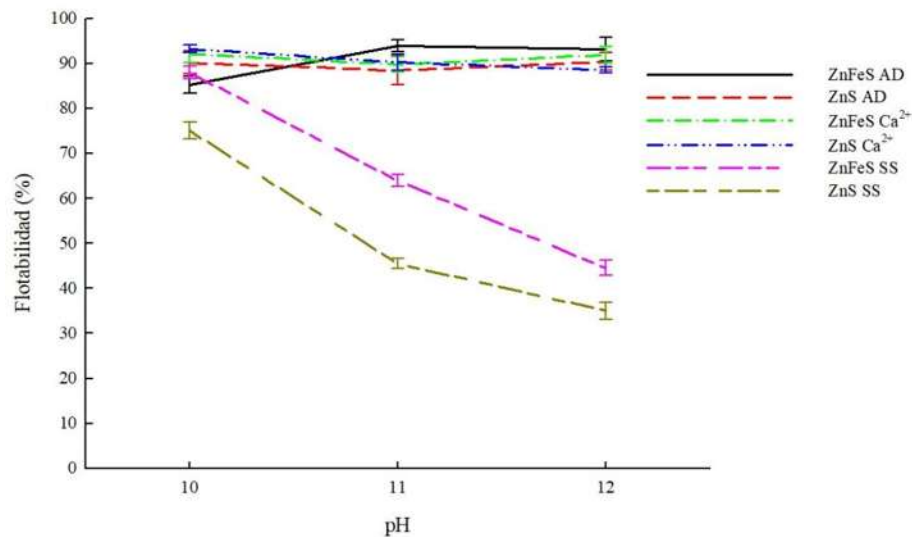


**Figura 4.1** Flotabilidad de los sulfuros de zinc activados con 50 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  y acondicionados con 120 g/ton del colector XL-271 en agua destilada.

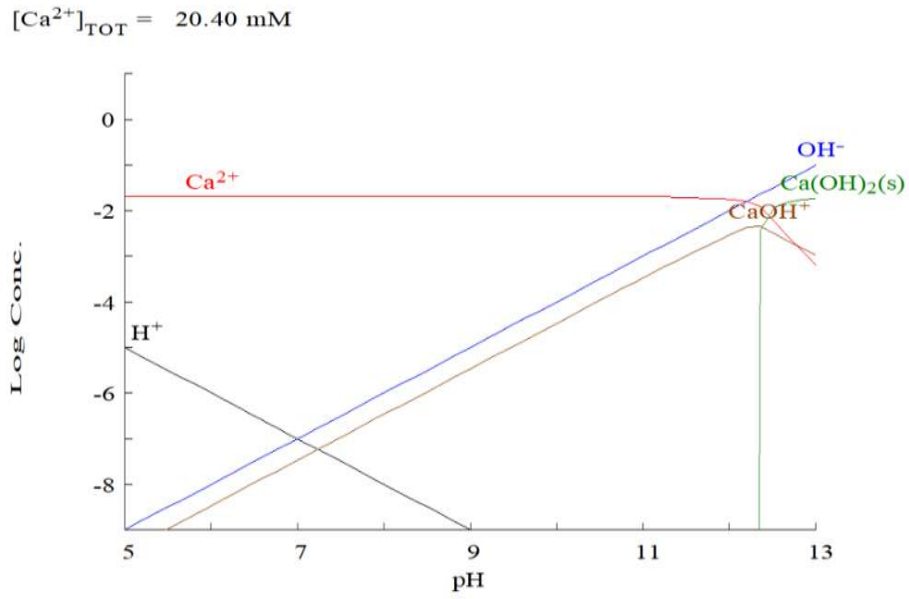
Lo anterior se asocia a reportes que indican que el contenido de Fe retrasa la activación de la marmatita con el cobre a tiempos cortos [48]; igualmente se han generado resultados que muestran que mientras más alta sea la concentración de hierro en el sulfuro de zinc, la recuperación por flotación decrece [49]. Por otro lado, también existe el antecedente sobre el favorecimiento de la activación con cobre, debido a la mayor difusión de hierro a la superficie a causa de un mejor intercambio iónico, lo cual fue investigado en una activación de una hora o más de duración [39]. Dado que el tiempo de activación para los minerales fue de 15 minutos, son comprensibles las diferencias existentes entre las flotaciones de ambas especies minerales, provocadas por un deficiente intercambio de cobre con zinc en la superficie, pudiendo suponer entonces que la reacción tanto de intercambio iónico y la difusión del interior a la superficie del hierro, no alcanza a producirse para mejorar la activación. Cabe comentar que en los circuitos de flotación industriales, los tiempos de activación convencionales, son de alrededor de 15 minutos. Las amplias condiciones de evaluación preliminar son debidas a que los ditiofosfatos suelen ser más efectivos en circuitos ácidos y neutros, mientras que el mercaptobenzotiazol presenta mayor efectividad en circuitos básicos. De acuerdo a las pruebas preliminares, para mayores concentraciones de colector el porcentaje de flotabilidad de los minerales aumenta.

En la Figura 4.2 se presentan la flotabilidad obtenida para los sulfuros de zinc en las soluciones estudiadas con una concentración de 120 g/ton de colector en el intervalo de pH de 10 a 12. En agua destilada, los valores de flotabilidad superan el 80%, lo cual está directamente relacionado con la cantidad de reactivo adsorbido sobre la superficie activada, lo cual puede conocerse mediante análisis por espectrometría de Uv/visible. Para el caso de la solución saturada con 820 ppm de calcio, donde la flotabilidad de las especies se mantiene igualmente por encima del 80%, presenta diferencias menores del porcentaje de mineral flotado, respecto a las muestras tratadas en agua destilada. Se debe tomar en consideración que la precipitación de los hidróxidos de calcio ocurre a partir de pH 12.6, de acuerdo al diagrama de distribución de especies de la Figura 4.3, en el que el logaritmo de la concentración de calcio corresponde a -1.68; por lo tanto, no debería ser posible la aparición de los mismos en la superficie, a menos que se tuviera una concentración de calcio mayor.

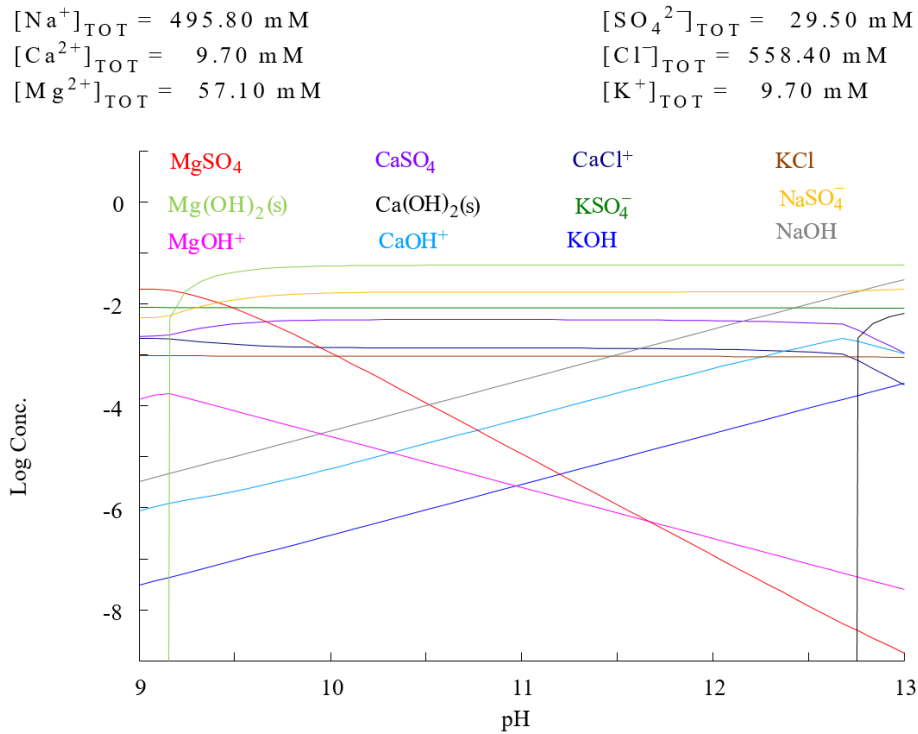
Por otro lado, en el caso de la solución salina, acorde al diagrama de distribución de especies (Figura 4.4), el pH de aparición de hidróxidos corresponde a 12.6 para calcio (log Concentración -2.04), mientras que la precipitación del hidróxido de magnesio ocurre a un pH de 9.2 (log Concentración -1.24). Al ser muy soluble en agua, el hidróxido de sodio difícilmente precipita; generalmente este es obtenido por electrolisis de NaCl o mediante la reacción de carbonato de sodio con hidróxido de calcio. Así mismo, no es posible la formación de hidróxido de potasio (logaritmo de la concentración -0.3 Na<sup>+</sup> y -2.04 K<sup>+</sup>). Una formación temprana de hidróxidos de magnesio y calcio explicaría el decremento en la flotabilidad de los minerales, ya que diversos autores [5,23,50] observaron la formación de estos precipitados a partir de pH 10. Al ser la proporción menor al 50% de iones calcio (390 ppm) respecto a la solución saturada del mismo (820 ppm), podría llegar a descartarse una interacción perjudicial del hidróxido de calcio, dejando a los compuestos hidróxidos de magnesio como responsables del bajo porcentaje de sulfuros de zinc microflotados.



**Figura 4.2** Flotabilidad de ZnFeS y ZnS en agua destilada (AD), solución saturada con calcio (Ca) y solución salina sintética (SS) a 120 g/ton XL-271.



**Figura 4.3** Diagrama de distribución de especies del sistema Ca-H<sub>2</sub>O (25°C, 820 ppm Ca).



**Figura 4.4** Diagrama de distribución de especies del sistema Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.

Resultados parecidos fueron obtenidos por Lascelles y colaboradores [42], quienes reportaron una marcada correlación entre la presencia del ion  $Mg^{2+}$  y la reducción de la flotabilidad de esfalerita conforme aumenta el pH, donde la depresión por precipitación de hidróxido de magnesio ocurre por encima de pH 10; esto es debido a que los sitios hidrofílicos de las especies hidroxiladas compiten con los sitios hidrofóbicos creados por el colector, como ocurrió en esta investigación al disminuir la flotabilidad de los minerales debida a la gran cantidad de magnesio en la solución salina sintética. En el caso del calcio, Deng y colaboradores [43] presentan una ligera disminución en la flotabilidad para esfalerita en solución con 800 ppm de  $Ca^{2+}$ , debida a un recubrimiento con calcio de la superficie mineral a pH 6.5. Wang y su equipo de trabajo [15] notaron que la presencia de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  dificultan dramáticamente la adsorción de xantato en la superficie de la esfalerita a pH 5, por lo que la salinidad del medio influye significativamente en las propiedades de superficie de las partículas minerales, ya que se reduce el espesor de la doble capa eléctrica. Igualmente, Hirajima y colaboradores [5] comprobaron que los cationes divalentes  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  reducen la flotabilidad, en el caso de la molibdenita y la calcopirita, a valores de pH mayores a 9, debido a los precipitados hidroxilados que reducen la hidrofobicidad de la superficie mineral en ambos sulfuros estudiados.

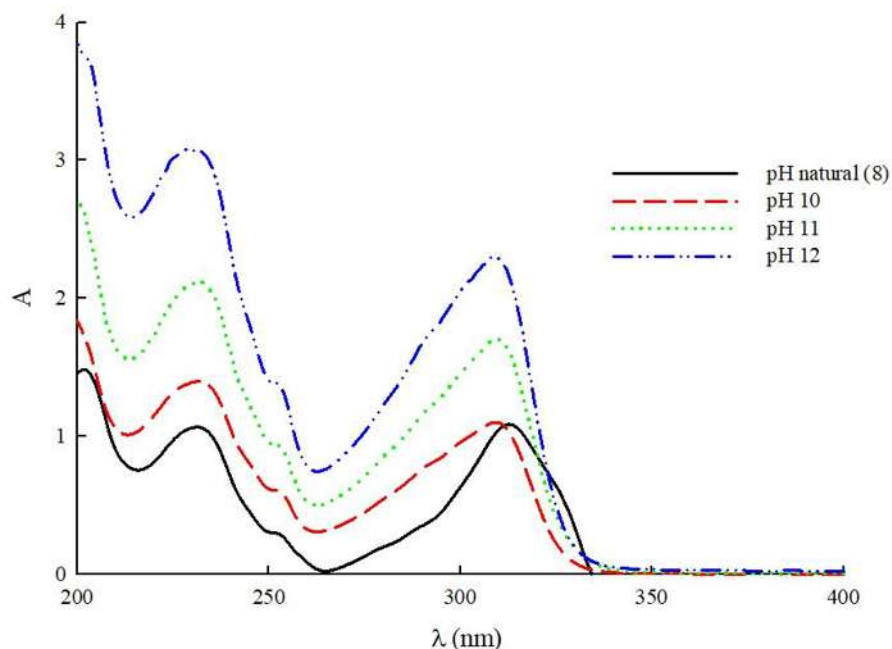
De acuerdo a lo anterior, la flotabilidad de los sulfuros de zinc se ve disminuida por la cantidad de sales disueltas presentes en la pulpa, donde a pH básico existen precipitaciones de hidróxidos que forman un recubrimiento sobre la superficie de las partículas de esfalerita y marmatita, lo cual provoca la disminución de sitios hidrofóbicos que inciden directamente en la flotabilidad de los mismos dentro del sistema.

Debido a que los experimentos realizados en tubo Hallimond permiten seleccionar colectores y reactivos modificadores apropiados para flotación selectiva, así como estimar la interacción que presentan, debe puntualizarse del mismo modo que, debido a las diferencias hidrodinámicas y de distribución en los tamaños de partícula, usualmente estas mediciones no pueden proporcionar una comparación directa respecto a una máquina de flotación industrial [51]. Aun así, este método resulta efectivo para entender los fenómenos de interacción superficial mineral-colector.

## 4.2. Adsorción de colector.

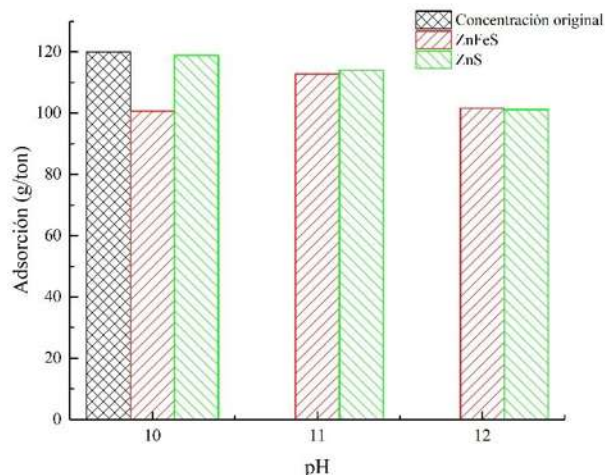
Conocer la cantidad de colector adsorbido y el mecanismo de adsorción actuante, es de suma importancia en el estudio de la flotación, con el objeto de entender el comportamiento superficial de las partículas minerales que han de ser recuperadas, y así garantizar el buen funcionamiento de los modificadores superficiales para un sistema mineral-colector específico.

La espectrofotometría Uv-vis está basada en la absorbancia de la radiación en una solución que contiene algún absorbato; esta es aplicada para determinar cuantitativamente la concentración de especies iónicas o moleculares en solución, las cuales absorben radiación en esta longitud de onda [52]. En la Figura 4.5 se muestran los espectros a pH 10, 11 y 12, donde los máximos de banda característicos del colector mixto XL-271 se presentan a longitudes de onda de 311, 232 y 202 nm. En estos pH alcalinos, se observa la desaparición del máximo de 202 nm, mientras que las bandas de 311 y 232 se recorren ligeramente hacia longitudes menores como consecuencia del aumento en la basicidad de la solución (interferencia del  $\text{Na}^+$ ). El incremento en las unidades de absorbancia puede ser causado por una diferencia en la solubilidad, debido a que a mayor porcentaje de sólidos en la solución, la absorbancia tiende a incrementar, lo cual indicaría que hay una disminución en la solubilidad del reactivo para estos valores de pH. Así mismo, este comportamiento puede asociarse al grado de ionización del colector, debido a los cambios en proporción de especies moleculares y iónicas en la solución. Los valores de longitud de onda obtenidos son relativamente cercanos a los mostrados por Matveeva y Gromova [44], quienes obtuvieron las bandas del colector en su estudio de la adsorción de Hostafлот M-91 (Di-isobutil ditiofosfato de sodio y mercaptobenzotiazol) sobre sulfuros de cobre.



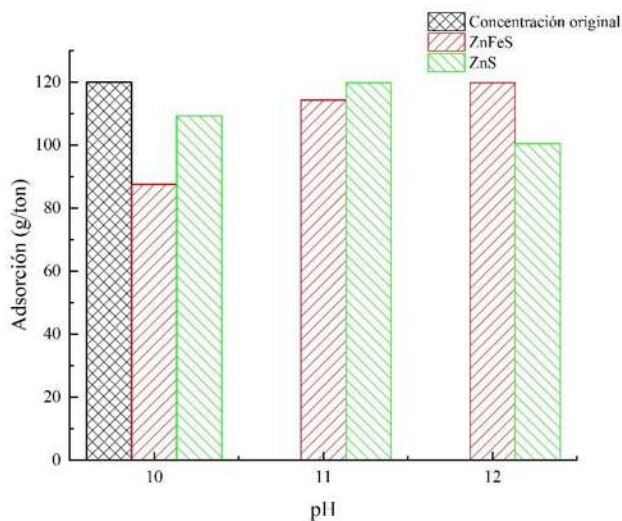
**Figura 4.5** Espectros de absorbancia para estándares del colector XL-271 a distintos pH.

Las concentraciones de colector adsorbidas en la superficie mineral en el caso del agua destilada son reportadas en la Figura 4.6, donde a pH 10 se observa que 100.64 g/ton de XL-271 fueron adsorbidos sobre la superficie de la marmatita, a diferencia de los 118.91 g/ton correspondiente a la esfalerita. Cantidades similares se reportan para pH 11 donde las flotabilidades para ambas especies minerales se mantienen de igual manera por encima del 80% (Figura 4.2); por otro lado, existe una ligera disminución en la cantidad de colector adsorbido en pH 12.



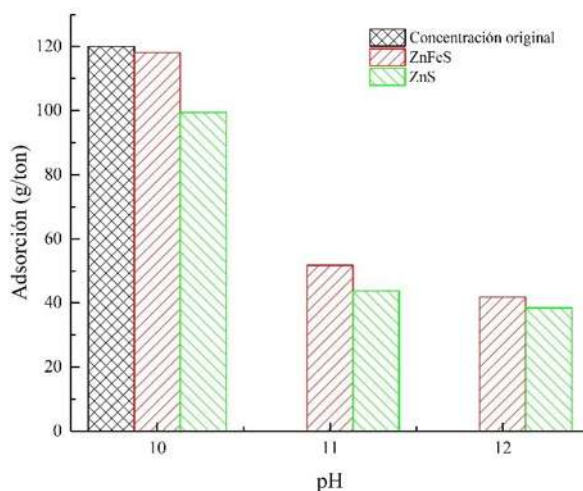
**Figura 4.6** Cantidad de colector adsorbido (g/ton) sobre la superficie mineral en función del pH para agua destilada.

Por otro lado, en la solución saturada con calcio, la Figura 4.7 presenta las adsorciones obtenidas a los tres distintos valores de pH evaluados. Es posible observar que únicamente a pH 11 las cantidades adsorbidas sobre la superficie de ambos minerales se mantienen relativamente constantes. Por lo tanto, es posible sugerir que la variación en el pH afecta la adsorción del colector sobre el mineral acondicionado.



**Figura 4.7** Cantidad de colector adsorbido (g/ton) sobre la superficie mineral en función del pH para solución saturada con 820 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ .

En el seno de la solución salina sintética, a medida que incrementa el pH del medio de 10 a 12, la cantidad de colector adsorbida disminuye drásticamente de valores superiores a 100 g/ton, a valores de 60 g/ton, como se muestra en la Figura 4.8. Para el cambio de pH de 11 a 12, la disminución en la adsorción es menor; aun así, esto se refleja en la flotabilidad obtenida por microflotación (Figura 4.2).



**Figura 4.8** Cantidad de colector adsorbido (g/ton) sobre la superficie mineral en función del pH para solución salina sintética.

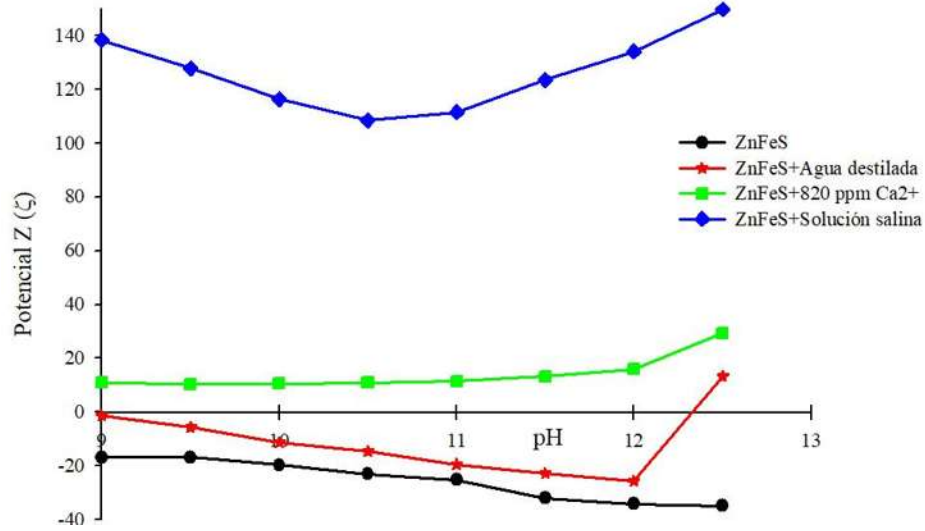
En la solución salina sintética se observa claramente que el cambio fue sumamente drástico, a diferencia de la solución con 820 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , donde la adsorción del colector en la superficie es similar a la que ocurrió en agua destilada. Deng y colaboradores [43] reportaron que la adsorción de cobre en la superficie de la esfalerita durante la activación se ve retardada cuando se acondiciona el mineral en una solución con 800 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  a pH 6.5, debido a esto, la cantidad de sitios activados se ve disminuido por lo cual hay una baja adsorción de colector. La activación de los sulfuros de zinc en este trabajo se realizó a pH 5.4 sin excepción, por lo cual, no se presenta este fenómeno ya que no hubo cambios drásticos en la adsorción de XL-271 para agua destilada y solución con 820 ppm de calcio. Por otro lado, Lascelles y su grupo de trabajo [42] notaron que la adsorción de colectores tipo xantato en presencia de  $\text{Mg}^{2+}$  no se ve afectada en medio básico sino que las especies

hidroxiladas compiten con los sitios hidrofóbicos creados por el colector, pero en esta investigación es notorio que la adsorción del ditiofosfato de sodio con mercaptobenzotiazol sí se ve afectada por la presencia de los iones en solución.

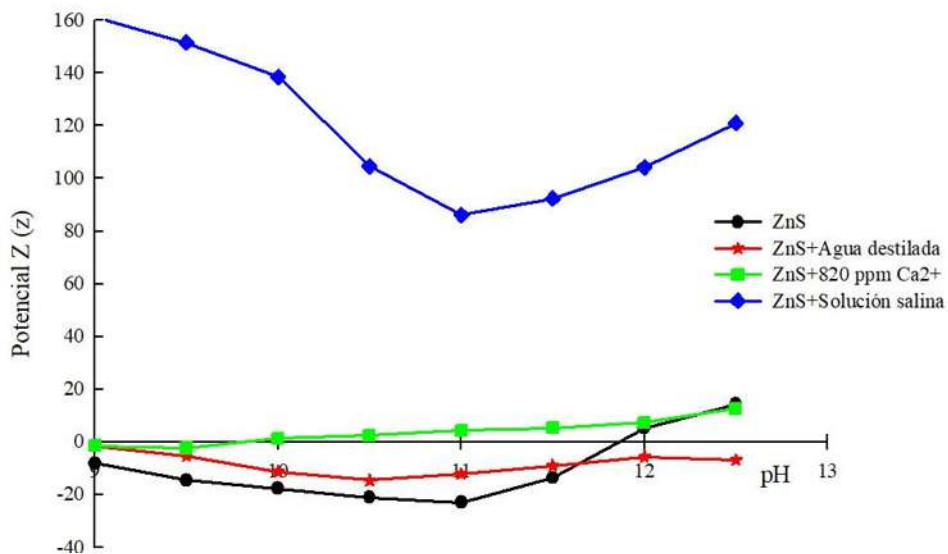
### **4.3. Potencial Z.**

Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran el potencial Z de la marmatita y la esfalerita antes y después del acondicionamiento con 50 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  y 120 g/ton XL-271, para los tres medios acuosos, donde el potencial Z de la muestra pura en agua destilada se presenta con la línea negra y únicamente marcado con la fórmula del sulfuro. En las Figuras se observa que el potencial zeta del mineral presenta un cambio a valores menos negativos al activarse con  $\text{CuSO}_4$  y acondicionarse con el colector mixto. Al incrementar la presencia de iones en la solución, el potencial Z tiende a acercarse al cero, debido al adelgazamiento de la doble capa eléctrica, esto puede notarse cuando los sulfuros de zinc son activados con  $\text{CuSO}_4$  y acondicionados con colector (línea roja). En el caso de la solución conteniendo 820 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  (línea verde), la adsorción de la especie  $\text{CaOH}^+$  le confiere a la superficie del mineral carga positiva.

El incremento en el potencial y su cambio de negativo a positivo en solución salina sintética (línea azul), puede ser producto de la presencia de hidróxidos precipitados (en particular  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), los cuales pueden ser depositados en la superficie mineral mediante mecanismos de heterocoagulación. Debido a la alcalinidad del medio, se favorece la adsorción de especies hidroxiladas que se forman en la superficie cargada negativamente [22].



**Figura 4.9** Potencial Z vs. pH para la marmatita (ZnFeS) en función del pH, presentando cambios a valores menos negativos al activar y acondicionar el mineral (línea roja) respecto a la marmatita no tratada (línea negra).



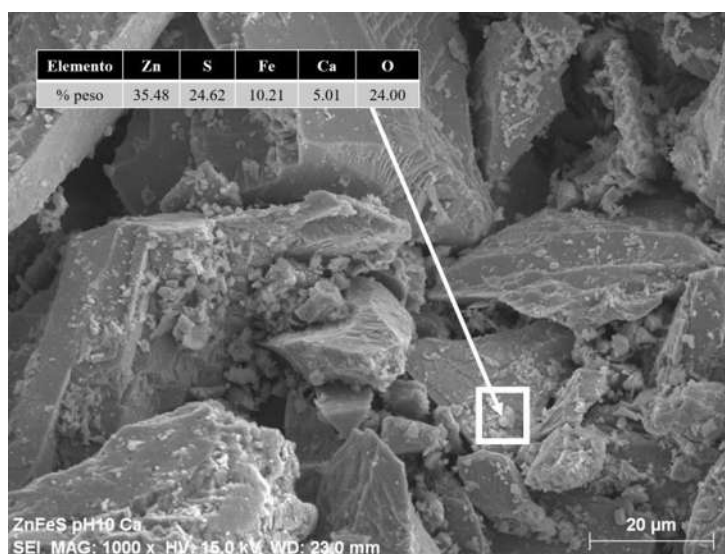
**Figura 4.10** Potencial Z vs. pH para la esfalerita (ZnS) en función del pH, presentando cambios a valores menos negativos al activar y acondicionar la esfalerita (línea roja) respecto al mineral no tratado (línea negra).

El comportamiento presentado anteriormente se relaciona con lo reportado por Ikumapayi y colaboradores [53], donde el potencial Z se convierte completamente en positivo a 600 ppm de iones  $\text{Ca}^{2+}$ . Este cambio es un indicativo de la adsorción de cationes  $\text{CaOH}^+$  en la superficie del mineral. La gran concentración de sales disueltas en el tercer medio estudiado (i.e., la solución salina), provoca que los valores de potencial Z obtenidos incrementen de manera importante; estos cambios a valores positivos en soluciones con alta fuerza iónica, son indicativos de la existencia de precipitaciones provocadas por el aumento del pH; en consecuencia, puede inferirse que los decrementos observados para la flotabilidad (Figura 4.2) son provocados por la participación de este fenómeno. Deng y colaboradores [50] observaron cambios en el potencial Z de sílice y esfalerita al aumentar la concentración de iones calcio en soluciones con 800 ppm y 845 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , hacia valores menos positivos, en comparación con los obtenidos en una solución con electrolito de soporte ( $10^{-2}$  M KCl). Esto concuerda con el adelgazamiento de la doble capa eléctrica asociada al incremento en la fuerza iónica y por la posible contribución de un recubrimiento superficial de los minerales con  $\text{CaSO}_4$ .

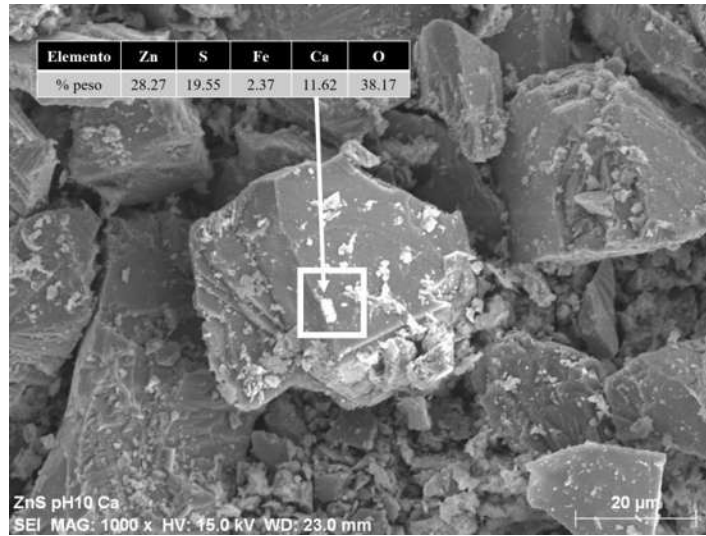
Li y Li [54] reportaron una inversión de valores (de negativo a positivo) del potencial Z al cambiar de agua fresca a agua salina para pH 10 e incrementando en valores positivos en una solución con cloruro de magnesio, esto debido probablemente a la adsorción de especies metálicas cargadas positivamente como precipitados de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en las superficies originalmente cargadas negativamente, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en agua salina con presencia significativa del ion  $\text{Mg}^{2+}$ . Qiu y su grupo de trabajo [55] estudiaron la carga superficial de la molibdenita donde, el potencial Z se vuelve menos negativo al existir iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en las soluciones debido a la probable adsorción de  $\text{CaOH}^+$  y  $\text{MgOH}^+$  en la superficie de los minerales, encontrándose que el complejo hidroxilado de magnesio tiene una mayor contribución que el de calcio, dado que el magnesio se encuentra presente a concentraciones mayores que el calcio, encontrándose en concordancia con las aseveraciones de Li y la evidencia presentada en las Figuras 4.9 y 4.10.

#### 4.4. Microscopia electrónica de barrido.

Se analizó la superficie de las partículas minerales mediante microscopia electrónica de barrido, a fin de detectar la existencia de precipitados hidroxilados que pudieron intervenir en el decrecimiento de la flotabilidad de los sulfuros de zinc. Las micrografías presentadas en las Figuras 4.11 y 4.12 muestran la presencia de pequeñas partículas esféricas y laminares correspondientes a precipitados ricos en calcio, a las cuales se les realizó un análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y se obtuvo el porcentaje en peso elemental para los componentes de la región seleccionada (encerradas en cuadrado blanco). Comparando con el diagrama presentado en la Figura 4.3, en ambos minerales existe la presencia de calcio a partir de pH 10, teniendo mayor concentración a medida que el pH aumenta. Este fenómeno fue reportado por Dávila-Pulido y colaboradores [23], quienes argumentan que los complejos hidroxilados ( $\text{CaOH}^+$ ) son adsorbidos por la superficie cargada negativamente de la esfalerita dada su naturaleza surfactante (hay mayor actividad en la superficie del sólido que en la solución acuosa), dando como resultado la temprana aparición de los depósitos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

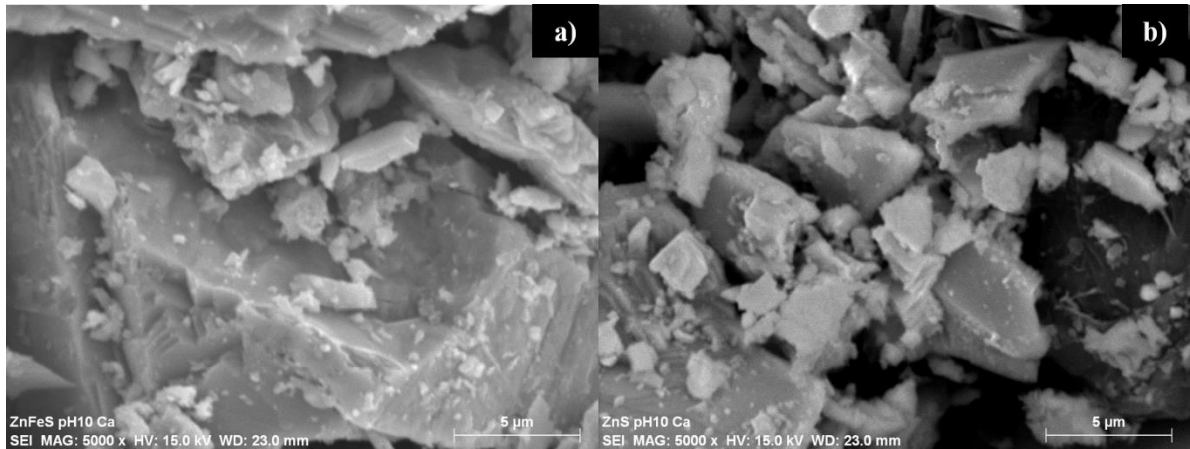


**Figura 4.11** Micrografía a 1000x de la marmatita a pH 10 (820 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ , 120 g/ton XL-271).



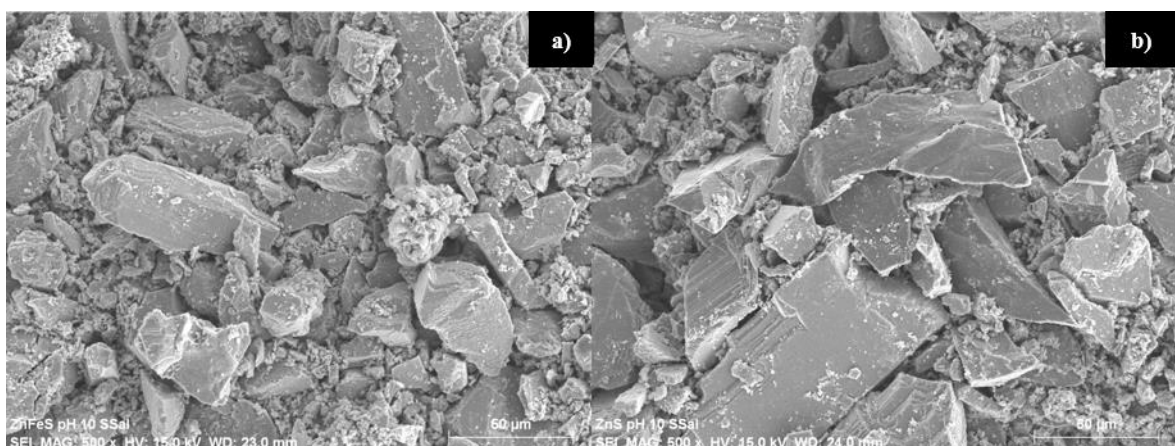
**Figura 4.12** Micrografía a 1000x de la esfalerita a pH 10 (820 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ , 120 g/ton XL-271).

La Figura 4.13a corresponde a los depósitos formados en la superficie de la marmatita, mientras que la Figura 4.13b presenta a su vez los precipitados sobre las partículas de esfalerita. Estos exhiben morfologías laminares y esféricas en su mayor parte, pero pueden ser visibles también en menor cantidad en pequeñas formas alargadas. Estas formas aciculares también fueron reportadas por Deng y colaboradores [56], las cuales corresponden a sulfato de calcio y se presentan a pH 10 con una concentración de 845 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , detectadas mediante análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y analizadas posteriormente mediante microscopia electrónica de barrido. De igual manera, es posible encontrar sulfato de calcio sólido a concentraciones menores (en esta investigación a 820 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ ). Los precipitados de sulfato de calcio, de acuerdo a Deng, se forman en el seno de la solución y posteriormente recubren las partículas de los minerales e interfieren con su flotabilidad. Por su parte, Dávila-Pulido y colaboradores [23], observaron morfología esférica sobre esfalerita acondicionada con 820 ppm de calcio y pH de 11, los cuales fueron corroborados como hidróxidos de calcio.



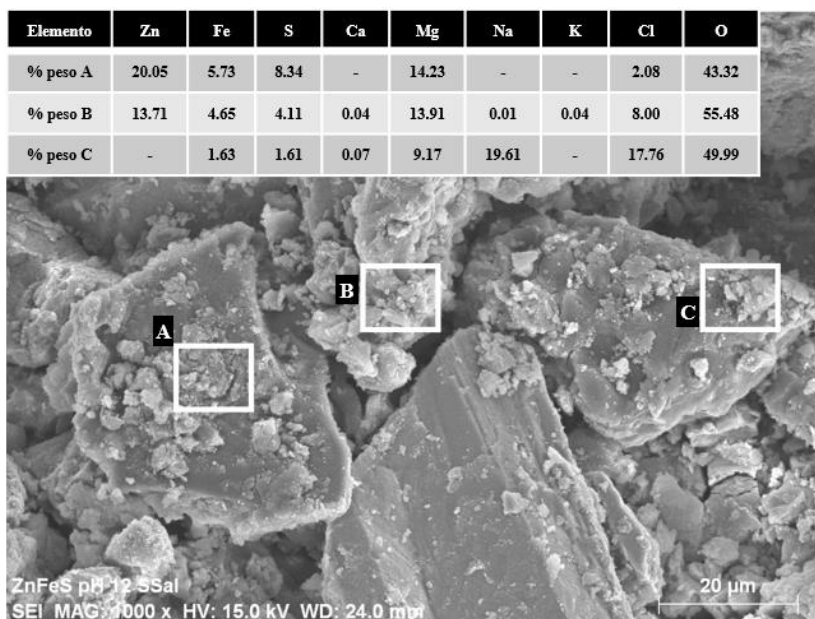
**Figura 4.13** Micrografía a 5000x de a) marmatita y b) esfalerita (820 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ , pH 10).

Las micrografías presentadas en la Figura 4.14 presentan una vista general a 500x de ambos sulfuros de zinc acondicionados en solución salina sintética a pH 10. Es posible visualizar pequeños cúmulos de partículas precipitadas que recubren gran parte de la superficie de ambas especies minerales, presumiblemente formadas por heterocoagulación; esto da lugar a las bajas flotabilidades presentadas en la Figura 4.2 y apoyando el cambio de negativo a positivo en la carga superficial y el comienzo en el decrecimiento de la adsorción del colector.

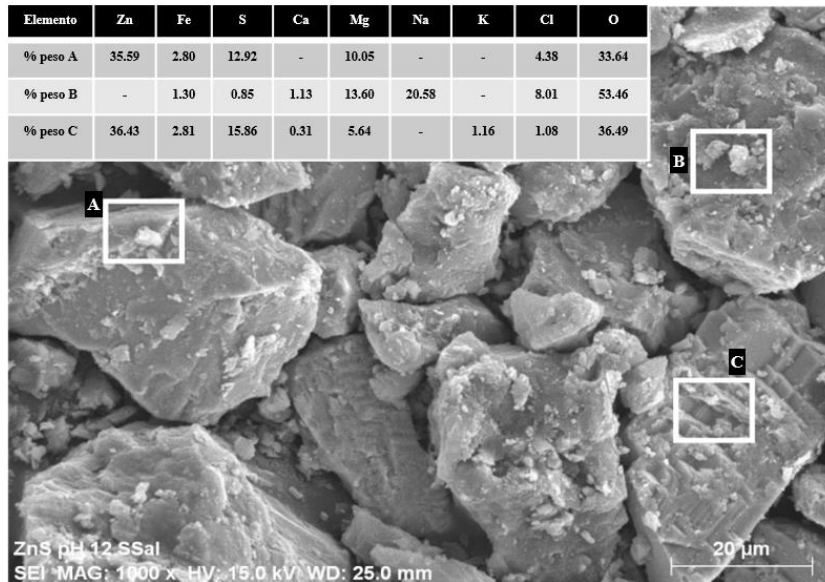


**Figura 4.14** Micrografía a 500x de a) marmatita y b) esfalerita (Solución salina sintética, pH 10).

En el caso de la solución salina, inicialmente se consideraba la única existencia de complejos hidroxilados y la precipitación de hidróxidos de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , pero los análisis mediante EDS realizados sobre cúmulos y partículas presentados en las Figuras 4.15 y 4.16, indican también la presencia de cloro y sodio en gran porcentaje, así como contenidos de potasio menores al 2%. Debido a que en el diagrama de distribución de especies presentado en la Figura 4.4 no se toman en cuenta las aportaciones de la solución al 1 M de NaOH usada para el ajuste de pH, existe la posibilidad de que sea la causa de los altos valores presentados por parte del sodio, el cual presumiblemente precipita en forma de NaCl.



**Figura 4.15** Micrografía a 1000x de la marmatita a pH 12 (Solución salina sintética, 120 g/ton XL-271).



**Figura 4.16** Micrografía a 1000x de la esfalerita a pH 12 (Solución salina sintética, 120 g/ton XL-271).

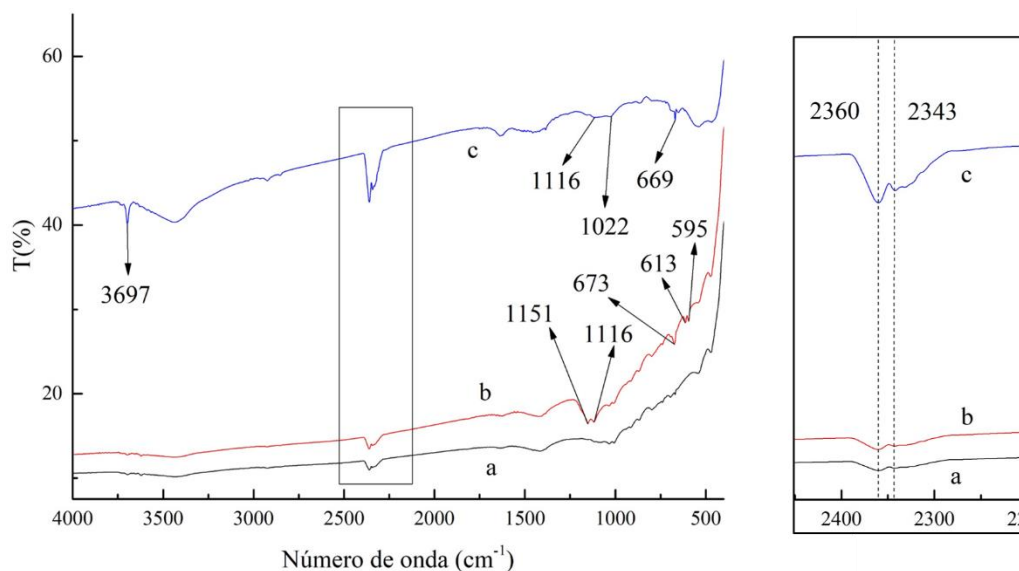
La adsorción de colector sobre los sulfuros de zinc decrece significativamente a medida que el pH aumenta, lo cual corrobora el comportamiento de la flotabilidad de los minerales con 1390 ppm de  $Mg^{2+}$ . Esta disminución se debe a que el comportamiento de los hidróxidos es hidrofílico, por lo cual, si se depositara sobre la superficie mineral, provocaría una competencia con los sitios hidrofóbicos activos, resultando en una disminución de la hidrofobicidad y por lo tanto, de la flotabilidad. Precipitados coloidales de Mg y Ca fueron encontrados por Qiu y colaboradores [55] sobre molibdenita a pH 11, de los cuales el  $Mg(OH)_2$  redujo considerablemente la flotabilidad del mineral ya que dio lugar a un recubrimiento superficial, cómo es posible observar en las micrografías presentadas anteriormente.

Es posible sugerir que una pequeña contribución a la pérdida de flotabilidad de los sulfuros de zinc es debida al  $K^+$ , ya que hay reportes de que a 500 ppm [42] de este ion, existe un ligero efecto perjudicial, aunque menor que el causado por el calcio y el magnesio. En las figuras siguientes se muestran tres sitios con altos contenidos de magnesio en la forma de cúmulos de pequeñas partículas, las cuales se presentan más claras que las partículas mayores y oscuras que corresponden a la marmatita (Figura 4.13)

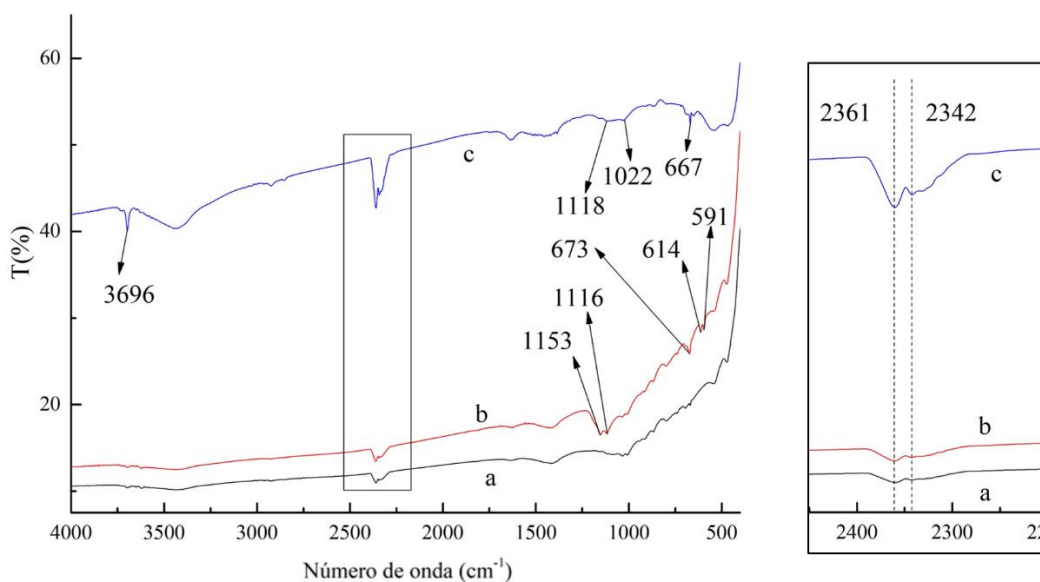
y a la esfalerita (Figura 4.14). Además de presentar magnesio, el sodio es uno de los mayores componentes de los sitios analizados puntualmente, por lo cual resulta interesante analizar si existen solubilidades parciales (especies que no solubilizaran de manera completa por la saturación de la solución) dentro del medio. También, deben realizarse estudios sobre el sólido, de modo que sean conocidos los compuestos de los depósitos formados; de igual manera identificando la existencia de grupos funcionales de interés.

#### **4.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.**

Las Figuras 4.17 y 4.18 presentan los espectros obtenidos para marmatita y esfalerita acondicionadas en agua destilada, solución con 820 ppm de calcio y solución salina sintética a pH 11. Puede observarse en las Figuras 4.17c y 4.18c, la presencia de bandas de complejos hidroxilados a 3697 y 3696  $\text{cm}^{-1}$ ; de la misma manera existen bandas características para sulfatos en rangos menores a 1200  $\text{cm}^{-1}$  observadas en la Figura 14.7 incisos b y c para ambos minerales [57,58]. Estas bandas confirman lo observado en microscopia electrónica de barrido, respecto a los precipitados de calcio y magnesio y por lo tanto, que están presentes en la forma de hidróxidos y sulfatos en la superficie. El aumento en el porcentaje de transmitancia indica que existe presencia de estos compuestos respecto a los espectros 4.17a y 4.18a, en los que no se presentan estas bandas. Respecto a los recuadros mostrados en la zona de 2400 a 2300  $\text{cm}^{-1}$ , de acuerdo a varias investigaciones [59–62], parecieran corresponder a los picos generados por hidróxidos de calcio y magnesio. Así mismo, los hidróxidos cúpricos muestran pequeñas bandas en la misma zona [63]. De igual forma, las contribuciones ambientales de humedad y  $\text{CO}_2$  se dan igualmente en la zona, por lo que al quitar esta contribución estas bandas desaparecen. Por lo tanto, no es concluyente la aparición de bandas de hidróxidos en la zona.



**Figura 4.17** Espectros obtenidos por FTIR para marmatita acondicionada con DTP-MBT a pH 11 en a) agua destilada, b) 820 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  y c) solución salina sintética.



**Figura 4.18** Espectros obtenidos por FTIR para esfalerita acondicionada con DTP-MBT a pH 11 en a) agua destilada, b) 820 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  y c) solución salina sintética.

A un valor de pH 10 el consumo de colector sobre la superficie de los sulfuros de zinc se vio reducido dramáticamente en presencia de gran cantidad de precipitados de sulfatos e hidróxidos, principalmente  $Mg(OH)_2$  y, por lo tanto, la flotabilidad de los minerales se redujo. El recubrimiento reportado en la sección 4.4 y la inversión de carga de positiva a negativa en el potencial Z (Figuras 4.9 y 4.10), son entonces confirmadas mediante espectroscopia infrarroja por la existencia de bandas en las zonas de los hidróxidos y los sulfatos. Por lo tanto, debe trabajarse en la medida de lo posible, por minimizar el contenido de magnesio en las aguas de reciclaje de planta y la obtenida desde el mar, a fin de evitar una pérdida excesiva de recuperación y de ley del concentrado debido a la inversión de carga del mineral. También será necesario ajustar los tiempos de activación, ya que una gran concentración de iones  $Ca^{2+}$  disueltos en la pulpa, retrasan el intercambio iónico entre el zinc y el cobre, dando lugar a una activación inefectiva.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.

1. La flotabilidad de los sulfuros de zinc, observada mediante microflotación, se ve disminuida en solución salina sintética debido a que los iones presentes interfieren con la adsorción del colector; por otro lado, cuando se emplea una solución de 820 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ , la flotabilidad se mantiene en valores similares a los observados con agua destilada.
2. La baja adsorción de colector obtenida mediante espectroscopia por UV-visible muestra que el ion que da lugar a una mayor interferencia es el  $\text{Mg}^{2+}$ , de acuerdo a la disminución de consumo del colector en la solución salina sintética, lo cual repercute entonces en la disminución de sitios activos para la colección burbuja-partícula en el seno del líquido.
3. Existe compresión en la doble capa eléctrica debido al incremento en la concentración de iones disueltos en las tres soluciones estudiadas. La reversión en el potencial Z de los minerales acondicionados en solución salina sintética, se debe a la precipitación masiva de hidróxidos de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  y sulfatos de calcio en la superficie mineral.
4. Los precipitados de hidróxidos y sulfatos se presentan a medida que incrementa el pH, por lo tanto existe un recubrimiento mayor de precipitados en las partículas minerales en la solución salina sintética, como se observó en microscopia electrónica de barrido.
5. La aparición de bandas en las zonas O-H en el espectro infrarrojo, confirma la adsorción de especies hidroxiladas en la superficie del mineral. De igual forma, hay aparición de bandas correspondientes a sulfatos.
6. Es importante minimizar la concentración de iones magnesio disueltos en las aguas salinas utilizadas en el proceso de flotación, a fin de evitar depresiones indeseadas, en el caso particular de la flotación de minerales de zinc bajo condiciones alcalinas, como convencionalmente se hace.

## **RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO.**

Se recomienda un análisis en un mineral polisulfurado para descartar interacciones con los demás componentes durante el proceso de flotación industrial; igualmente realizar estudios en columnas de laboratorio para dimensionar los efectos con las demás variables involucradas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Azapagic A. *Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry*. **Journal of Cleaner Production**. 12, 639–622, 2004.
- [2] Drelich J. *Water in mineral processing*, SME, Englewood, Colorado, USA, 2012.
- [3] Wang B, Peng Y. *The effect of saline water on mineral flotation - A critical review*. **Minerals Engineering**. 66, 13–24, 2014.
- [4] Elizondo Alvarez M A, Davila Pulido G I, Flores Alvarez J M, Uribe Salas A. *Efecto del ion sulfato sobre la adsorción de colectores sulfhidrilo ( xantato y ditiofosfinato ) sobre galena y su flotabilidad*, in **Memorias del Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales**, 2016, pp. 62–71.
- [5] Hirajima T, Suyantara G P W, Ichikawa O, Elmahdy A M, Miki H, Sasaki K. *Effect of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite*. **Minerals Engineering**. 96–97, 83–93, 2016.
- [6] Davila-Pulido G I, Uribe-Salas A. *Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu ( ii ) y Pb ( ii )*. **Revista de Metalurgia (Madrid)**. 47(3), 1–12, 2011.
- [7] Buckley A N, Hope G A, Parker G K, Steyn J, Woods R. *Mechanism of mixed dithiophosphate and mercaptobenzothiazole collectors for Cu sulfide ore minerals*. **Minerals Engineering**. 109, 80–97, 2017.
- [8] Zhong H, Huang Z, Zhao G, Wang S, Liu G, Cao Z. *The collecting performance and interaction mechanism of sodium diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation*. **Journal of Materials Research and Technology**. 2015.
- [9] Leet L D, Judson S. *Fundamentos de Geología Física*, 1a ed., Limusa, Ciudad de Mexico, 1980.
- [10] Blyth F G H, De Freitas M H. *Geología para Ingenieros*, Septima, , Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., Ciudad de Mexico, 1989.
- [11] KING R J. *Minerals explained 8: Sphalerite*. **Geology Today**. 4(2), 67–70, 1988.

- [12] Klein C, Dana J D, Hurlbut C S. *The 22nd edition of the manual of mineral science: (after James D. Dana)*, Wiley, 2002.
- [13] Muzinda I, Schreithofer N. *Water quality effects on flotation: Impacts and control of residual xanthates*. **Minerals Engineering**. 125(January), 34–41, 2018.
- [14] Hiemenz P C, Rajagopalan R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Revised and Expanded*, CRC Press, 2016.
- [15] Wang J, Xie L, Zhang H, Liu Q, Liu Q, Zeng H. *Probing interactions between sphalerite and hydrophobic/hydrophilic surfaces: Effect of water chemistry*. **Powder Technology**. 320, 511–518, 2017.
- [16] Levay G, Smart R, Skinner W. *The impact of water quality on flotation performance*. **Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**. 2001.
- [17] Johnson N W. *Issues in Maximisation of Recycling of Water in a Mineral Processing Plant.*, in **Proceeding of Water in Mining**, 2003, pp. 239–245.
- [18] Bulut G, Yenial Ü. *Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation*. **Minerals & Metallurgical Processing**. 33(3), 137–143, 2016.
- [19] Biçak Ö, Ekmekçi Z, Can M, Öztürk Y. *The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu-Zn sulfide ore*. **International Journal of Mineral Processing**. 102–103, 32–37, 2012.
- [20] Ikumapayi F, Makitalo M, Johansson B, Rao K H. *Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena*. **Minerals Engineering**. 39, 77–88, 2012.
- [21] Kirjavainen V, Schreithofer N, Heiskanen K. *Effect of calcium and thiosulfate ions on flotation selectivity of nickel-copper ores*. **Minerals Engineering**. 15(1–2), 1–5, 2002.
- [22] Dávila-Pulido G I, Uribe-Salas A. *Effect of calcium, sulphate and gypsum on copper-activated and non-activated sphalerite surface properties*. **Minerals Engineering**. 55, 147–153, 2014.
- [23] Dávila-Pulido G I, Uribe-Salas A, Álvarez-Silva M, López-Saucedo F. *The role of calcium in xanthate adsorption onto sphalerite*. **Minerals Engineering**. 71, 113–119, 2015.

- [24] Nayar K G, Sharqawy M H, Banchik L D, Lienhard J H. *Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence*. **Desalination**. 390, 1–24, 2016.
- [25] Wright J, Colling A. *Seawater : its composition, properties, and behaviour*, Second, , Butterworth-Heinemann in association with The Open University, Singapore, 1995.
- [26] Zirino A, Fuhrmann R A, Oksanen-Gooden D, Lieberman S H, Clavell C, Seligman P F et al. *pH-temperature-nutrient relationships in the eastern tropical Pacific Ocean*. **Science of the Total Environment, The**. 1986.
- [27] Moreno P A, Aral H, Cuevas J, Monardes A, Adaro M, Norgate T et al. *The use of seawater as process water at Las Luces copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile)*. **Minerals Engineering**. 24(8), 852–858, 2011.
- [28] Napier-Munn T, Wills B A. *Wills' Mineral Processing Technology*, 7th ed., Elsevier, 2005.
- [29] Fuerstenau M C, Han K N. *Principles of Mineral Processing*, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, **Littleton, Colorado, USA**, 2003.
- [30] Engels H-W, Weidenhaupt H-J, Pieroth M, Hofmann W, Menting K-H, Mergenhagen T et al. *Rubber, 9. Chemicals and Additives*, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011, .
- [31] Bulatovic S M. *Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores*, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [32] Hu Y, Sun W, Wang D. *Electrochemistry of flotation of sulphide minerals*, Springer, Beijing, 2009.
- [33] Rao S R. *Surface Chemistry of Froth Flotation*, 2nd ed., Vol. 1, Springer US, Boston, MA, 2004.
- [34] Chang Z, Chen X, Peng Y. *The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review*. **Minerals Engineering**. 121, 66–76, 2018.
- [35] Davila-Pulido G I, Uribe-Salas A, Nava-Alonso F C. *Termodinamica de la activacion de esfalerita con cobre*. **II Simposio Nacional de Fisicoquímica**. 7–9, 2011.

- [36] Boulton A, Fornasiero D, Ralston J. *Effect of iron content in sphalerite on flotation*. **Minerals Engineering**. 2005.
- [37] Buckley A N, Woods R, Wouterlood H J. *An XPS investigation of the surface of natural sphalerites under flotation-related conditions*. **International Journal of Mineral Processing**. 1989.
- [38] Nefedov V I, Salyn Y V., Solozhenkin P M, Pulatov G Y. *X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals*. **Surface and Interface Analysis**. 1980.
- [39] Harmer S L, Mierczynska-Vasilev A, Beattie D A, Shapter J G. *The effect of bulk iron concentration and heterogeneities on the copper activation of sphalerite*. **Minerals Engineering**. 21(12–14), 1005–1012, 2008.
- [40] Fornasiero D, Ralston J. *Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite*. **International Journal of Mineral Processing**. 78(4), 231–237, 2006.
- [41] Ejtemaei M, Plackowski C, Nguyen A V. *The effect of calcium, magnesium, and sulphate ions on the surface properties of copper activated sphalerite*. **Minerals Engineering**. 89, 42–51, 2016.
- [42] Lascelles D, Finch J A, Sui C. *Depressant Action of Ca and Mg on Flotation of Cu Activated Sphalerite*. **Canadian Metallurgical Quarterly**. 42(2), 133–140, 2003.
- [43] Deng M, Liu Q, Xu Z. *Impact of gypsum supersaturated water on the uptake of copper and xanthate on sphalerite*. **Minerals Engineering**. 49, 165–171, 2013.
- [44] Matveeva T N, Gromova N K. *Sorption of mercaptanbenzothiazol and dithiophosphate on Pt-Cu-Ni minerals at flotation process*. **Journal of Mining Science**. 43(6), 680–685, 2007.
- [45] Buckley A N, Hope G A, Parker G K, Petrovic E A, Woods R. *Mercaptobenzothiazole collector adsorption on Cu sulfide ore minerals*. **International Journal of Mineral Processing**. 153, 95–108, 2016.
- [46] *Colector de minerales Danafloat™ 271*. Available at [http://www.danafloat.com/es/mineral\\_collectors/271](http://www.danafloat.com/es/mineral_collectors/271). [Consultado 25 de octubre de 2019].

- [47] Beattie D A, Larsson M L, Holmgren A R. *In situ total internal reflection Raman spectroscopy of surfactant adsorption at a mineral surface*. **Vibrational Spectroscopy**. 41(2), 198–204, 2006.
- [48] Liu J, Wang Y, Luo D, Chen L, Deng J. *Comparative study on the copper activation and xanthate adsorption on sphalerite and marmatite surfaces*. **Applied Surface Science**. 439, 263–271, 2018.
- [49] Deng J, Lai H, Chen M, Glen M, Wen S, Zhao B et al. *Effect of iron concentration on the crystallization and electronic structure of sphalerite/marmatite: A DFT study*. **Minerals Engineering**. 136(January), 168–174, 2019.
- [50] Deng M, Liu Q, Xu Z. *Impact of gypsum supersaturated solution on surface properties of silica and sphalerite minerals*. **Minerals Engineering**. 46–47, 6–15, 2013.
- [51] Drzymala J. *Characterization of materials by Hallimond tube flotation, Part 3. Maximum size of floating and interacting particles*. **International Journal of Mineral Processing**. 55(3), 203–218, 1999.
- [52] Rao S R. *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Springer US, Boston, MA, 2004.
- [53] Ikumapayi F, Makitalo M, Johansson B, Hanumantha K. *Recycling process water in complex sulphide ore flotation.*, in **XXVI International Mineral Processing Congress**, 2012.
- [54] Li W, Li Y. *Improved understanding of chalcopyrite flotation in seawater using sodium hexametaphosphate*. **Minerals Engineering**. 2019.
- [55] Qiu Z, Liu G, Liu Q, Zhong H. *Understanding the roles of high salinity in inhibiting the molybdenite flotation*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2016.
- [56] Deng M, Liu Q, Xu Z. *Impact of gypsum supersaturated solution on surface properties of silica and sphalerite minerals*. **Minerals Engineering**. 46–47, 6–15, 2013.
- [57] Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3th Editio, , **Chichester**, 2001.
- [58] *Tablas de Espectroscopía Infrarroja*. Available at

[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR\\_15437.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15437.pdf)  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas\\_33080.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/IRTablas_33080.pdf). [Consultado el 10 de abril de 2020].

- [59] Riyaz S, Parveen A, Azam A. *Microstructural and optical properties of CuS nanoparticles prepared by sol–gel route*. **Perspectives in Science**. 2016.
- [60] Khachani M, El Hamidi A, Halim M, Arsalane S. *Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)<sub>2</sub>*. **Journal of Materials and Environmental Science**. 2014.
- [61] Mutch G A, Anderson J A, Vega-Maza D. *Surface and bulk carbonate formation in calcium oxide during CO<sub>2</sub> capture*. **Applied Energy**. 2017.
- [62] Ansari A, Ali A, Asif M, Shamsuzzaman. *Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines*. **New Journal of Chemistry**. 2018.
- [63] Eisavi R, Karimi A. *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Cu(OH)<sub>2</sub> magnetic nanocomposite: An efficient and reusable heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of β-hydroxy-1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles from epoxides*. **RSC Advances**. 9(51), 29873–29887, 2019.