

Efecto del método de deposición de nanopartículas de sulfuro de cobre en la esfalerita para la concentración de zinc.

Delia Monserrat Ávila Márquez^{1,2}, Zurisaday Gutiérrez Calderon³, Iván Alejandro Reyes Dominguez², Helen Paola Toledo Jaldin², Alien Blanco Flores^{2*}

¹Universidad Mexiquense del Bicentenario, Unidad de Estudios Superiores de Xalatlaco, Ingeniería en Mecánica Automotriz, Calle Colorines S/N, Deportiva de Xalatlaco, 52680 Xalatlaco, Méx, Estado de México, México.

²Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona Av. 550 Lomas 2da sección, 78210 San Luis Potosí México

³Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco, División de Ingeniería Mecánica, Tenango-La Marquesa km 22, Santiago Tilapa, 52650 Santiago de Tianguistenco, Estado de México, México

*a275206@alumnos.uaslp.mx

RESUMEN

El problema fundamental de la flotación de esfalerita es que no tiene una interacción estable con los colectores (xantato), por lo que se debe activar su superficie con CuSO_4 , pero, este reactivo es caro y corrosivo, debido a esto es que se están buscando alternativas para mejorar el proceso. En el presente trabajo se realizó la activación de la esfalerita mediante la deposición de nanopartículas de sulfuro de cobre por los métodos de impregnación e *insitu*. Se trabajó con nanopartículas de sulfuro de cobre obtenidas mediante un método de coprecipitación química, en donde el tamaño promedio de nanopartículas fue de 11.8 nm; esto se corroboró con TEM. Posteriormente se procedió a depositar estas nanopartículas en la superficie de la esfalerita de manera *insitu* (dentro de la reacción) y por impregnación, en donde se manejaron 1, 3 y 5% de las mismas, el colector Xantato isopropílico de Sodio se usó en las microflotaciones. La caracterización que se realizó fue TEM, SEM, DRX y FRX. Los resultados obtenidos indican que cuando se activó la superficie de la esfalerita por impregnación la concentración del zinc es mayor, así mismo se pudo corroborar que cuando el porcentaje de Fe aumentó en la esfalerita la concentración del zinc no se vio afectada, al contrario, tuvo un mejor comportamiento comparando con un contenido de Fe menor. Al comparar estos resultados con la activación tradicional, se puede concluir que existen mejorías en el porcentaje de recuperación de zinc y lo más importante es que se evitó la modificación de pH.

PALABRAS CLAVE: *esfalerita ; nanopartículas; métodos de deposición*

ANTECEDENTES

A nivel mundial se reporta a México como uno de los principales países productores de zinc en el año 2021 (**Figura 1**). De acuerdo con el Grupo Internacional de Estudios del Plomo y Zinc, se reportó que existió un incremento de 4.5 % respecto al 2020. El zinc es un elemento químico metálico, tiene un color blanco, brillante y blando, este presenta propiedades eléctricas, térmicas y ópticas. Se encuentra de forma abundante en la corteza terrestre como sulfuro (blenda), carbonato (smithsonita) y silicatos (calamina). Se usa en la fabricación de pilas eléctricas, obtención de aleaciones como el latón y en el proceso de galvanizado del hierro y diferentes tipos de aleaciones (Statista, 2021).

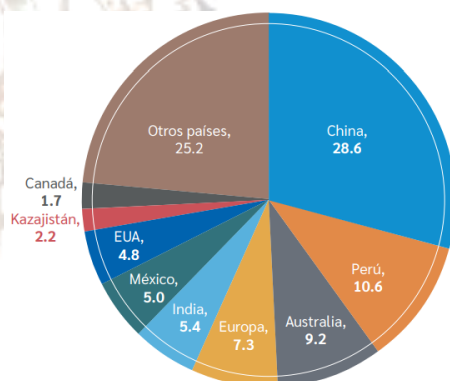


Figura 1: Principales países productores de zinc en el mundo en 2021, con un total de 12.82 millones de toneladas (INEGI, 2024).

Producción de Zn a nivel nacional

De acuerdo con cifras del INEGI, en el 2021 la producción minera de zinc, en México, registró 742,946 toneladas. El estado de Zacatecas es el estado más importante en la producción del zinc ya que produce el 48% de la producción a nivel nacional, mientras que Durango ocupa la segunda posición y por último Chihuahua (**Figura 2**). Esto significa que la gran producción de zinc en México se concentra en el centro y norte del país, pero fundamentalmente al norte. Newmont ocupó la primera posición como el principal productor de zinc en el país con 205.48 toneladas, siendo “Peñasquito” la unidad que procesa esta mineral.

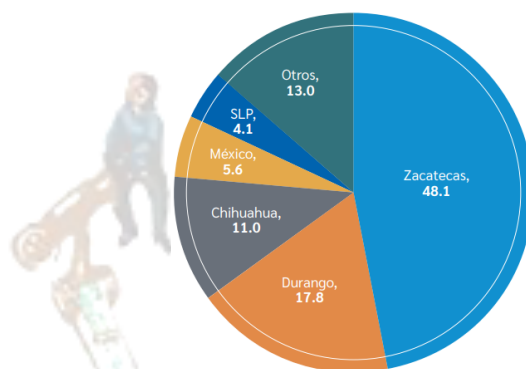


Figura 2: Participación porcentual en la producción minera de zinc en México por estado en 2021 (INEGI, 2021).

Flotación y activación de la esfalerita

La principal materia prima para la producción de zinc son los minerales sulfurados, frecuentemente son mezclas de sulfuros de zinc y hierro, combinados con compuestos de otros metales diferentes. Sin embargo, también existen minerales oxidados, los cuales son smithsonita ($ZnCO_3$), hemimorfita ($4ZnO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), cincita (ZnO) y franklinita ($ZnO \cdot Fe_2O_3$). De todas estas, las menas más utilizadas son la smithsonita y la esfalerita o blenda (Muñoz, 2016).

Composición química de la esfalerita

La esfalerita pura (ZnS) tiene un porcentaje en peso de 67 % Zn y 33 % S, aunque usualmente contiene determinado porcentaje de hierro en mayor o menor medida, dependiendo del origen de esta. Las variaciones en la composición del mineral se deben a la sustitución de átomos de Zn por átomos de Fe, esto se debe a que tienen radios iónicos de tamaño similar; de igual manera es posible que el Mn y Cd puedan sustituir el Zn, aunque en cantidades más pequeñas. El contenido de hierro permite observar esfalerita con diferentes colores, mientras el contenido de Fe aumenta, el color es más oscuro hasta llegar a adquirir un color negro. El hierro divalente (Fe^{2+}) ocupa en la red cristalina el lugar de un átomo de zinc modificando entonces la composición del mineral, siendo normalmente inferior a 25% en peso de Fe. Esta sustitución es conocida como hierro en solución sólida en la esfalerita, y es denotado el compuesto mineral $(Zn, Fe)S$ con el nombre de marmatita cuando el contenido de hierro alcanza un porcentaje en peso considerado alto (alrededor del 12%) (Dana, 1960).

Activación de la esfalerita

La mayoría de los minerales sulfurados son fuertemente hidrófobos. Sin embargo, la esfalerita y la marmatita, no se hidrofobizan cuando se ponen en contacto con colectores tipo xantato, de cadenas alquílicas cortas. Esto se debe a la inestabilidad de la interacción zinc-xantato, volviendo el compuesto muy

soluble; por lo que se requiere el uso de activadores para mejorar y fortalecer dicha interacción (Pulido y Salas, 2011).

Para mejorar su flotación se usan diferentes iones metálicos como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , aunque hay que señalar que en todas las industrias mineras el ion metálico usado es el cobre (Cu^{2+}) y esto se debe a que es más económico y tiene un menor impacto ambiental. De acuerdo con Gao y col, (2021) es importante conocer que influencia tendrá el ion metálico en la flotación y debido a ello señalan que existen dos tipos de factores (directos e indirectos) (**Figura 3**). Para la activación de la esfalerita es importante mencionar que estos dos factores son de suma relevancia, pero hay que realizar un estudio exhaustivo en los factores directos para conocer si el ion metálico utilizado es el adecuado o existe otro mejor.



Figura 3: Factores que influyen en la función de los iones metálicos en la flotación.

De esta manera se puede definir que la activación es el proceso por medio del cual se produce la adsorción o precipitación de especies metálicas en la superficie del mineral; creando un sulfuro metálico más estable en comparación con el sulfuro de zinc (Pecina y col, 2006). El Cu^{2+} es el ion más usado como activador generalmente agregándose en forma de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), el cual, en medio acuoso se disocia en sus iones y promueve la transferencia de los iones cobre hacia la superficie de la esfalerita.

El proceso de activación en la esfalerita ha sido estudiado por varios autores y durante varias décadas. Uno de los trabajos más importantes es reportado por Chandra y Gerson, (2009), los cuales reportan que el mecanismo tradicional de activación es por intercambio iónico y ha sido aplicado especialmente en el caso de la activación por iones Cu (II) de la esfalerita (Ec. 1). Para este caso, la razón de intercambio de la blenda es 1:1 entre el Zn (II) y Cu (II).



Después de que se realizó la activación, ocurre la reducción de Cu (II) a Cu (I) en la superficie del mineral, con la oxidación de la superficie del sulfuro. De esta manera los colectores reaccionan con el sulfuro de cobre formado en la superficie del mineral, aumentando la respuesta a la flotación.

Aplicación de nanopartículas no metálicas en la metalurgia

Aunque en el área de materiales el empleo de nanopartículas es muy usual, en el área de metalurgia es poco implementado el uso de nanopartículas, cabe señalar que en los últimos diez años se hicieron investigaciones en China y Canadá sobre nanopartículas no metálicas (por ejemplo, poliestireno) aplicándolas al proceso de flotación (como colector), específicamente en el estudio de la hidrofobicidad que tendrían las nanopartículas y conocer su estabilidad coloidal. En todos estos artículos señalan que hay un gran campo de aplicación y que los resultados pueden ser prometedores, sin embargo, estos estudios no han trascendido (Zhang y col, 2017; Yang y col, 2013; Dong y col, 2016). Uno de los trabajos más importantes, es el de Abarca y col (2018) en el que los autores analizaron el uso de 80 tipos de nanopartículas de poliestireno, para poder utilizarlas como colectores de flotación, éstas deben tener una concentración crítica de coagulación (CCC) >5 mM y un ángulo de contacto >50 (Figura 4).

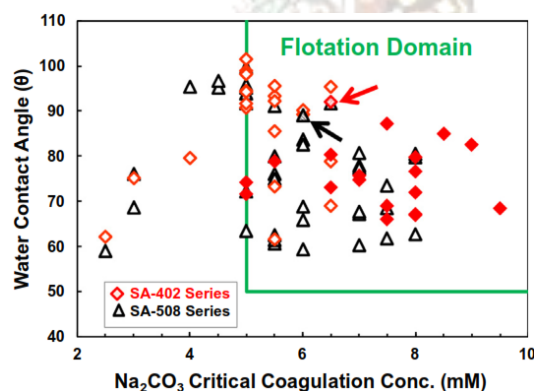


Figura 4: Diagrama del dominio de flotación para la biblioteca de nanopartículas de triazol. Los símbolos sólidos indican nanopartículas que se eligieron para las pruebas de flotación. Las flechas indican las propiedades de las nanopartículas de poliestireno-azida parentales.

Así mismo se demostró que las nanopartículas de tamaño grande, es decir que están agregadas son menos efectivas porque cubren menos de la superficie y porque es más probable que se erosionen de la superficie en colisiones entre estas. En la **Figura 5** se muestran los resultados de flotación utilizando nanopartículas de triazol representados como funciones del ángulo de contacto y CCC. Se pudo concluir que las recuperaciones de flotación más altas corresponden cuando hay mayor densidad de sustituyentes de triazol (es decir, los diamantes rojos). Sin embargo, se debe tener precaución al aumentar la estabilidad coloidal ya que las nanopartículas se vuelven muy estables y por tanto la recuperación por flotación disminuye, porque las nanopartículas se vuelven hidrófilas.

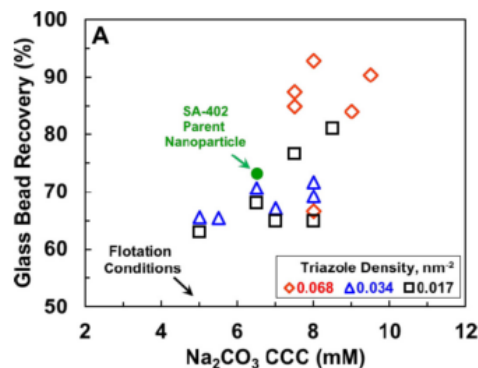


Figura 5: Recuperación por flotación de perlas de vidrio en función de la estabilidad coloidal de las nanopartículas medida por la concentración crítica de coagulación de carbonato de sodio.

El uso de las nanopartículas de poliestireno es amplio, pero mucho de los trabajos encontrados en literatura señalan que son simulaciones en diferentes softwares y que aún no se han aplicado en procesos reales. Pero es relevante señalar que uno de los trabajos más actuales es de Liao y col (2020), donde utilizan nanopartículas de poliestireno funcionalizadas con tetrahidrofurfurilo (TFPN) e hidroxilo (HFPN) en la flotación de carbón de bajo rango. De acuerdo con el análisis los autores concluyeron que las nanopartículas pequeñas, cargadas positivamente fueron más eficientes para la flotación de carbón de bajo rango. También se observó que a medida que aumentó el grado de funcionalización superficial, la recuperación de la flotación aumentó y luego disminuyó, al momento de realizar las flotaciones la recuperación más alta fue de las nanopartículas funcionalizadas con tetrahidrofurfurilo (TFPN).

Se puede concluir con los trabajos analizados anteriormente que el uso de la nanotecnología en el proceso de flotación está en crecimiento, siendo las nanopartículas de poliestireno las de mayor importancia, pero pese a ello nuevos investigadores están incursionando en el uso de otros reactivos inorgánicos. A pesar de encontrar trabajos que promueven el uso de la nanotecnología en la industria minera, hasta el momento no se ha reportado trabajos o investigaciones que relacionen la deposición de nanopartículas como una alternativa para la activación de superficies de minerales. Esto podría marcar pautas para iniciar trabajos considerando las ventajas de la nanotecnología aplicadas a la recuperación de especies valiosas.

De acuerdo con todos los artículos mencionados anteriormente, es que se planteó la investigando, teniendo como **justificación** la necesidad de buscar nuevos métodos de activación, para mejorar el porcentaje de recuperación de Zn y disminuir los altos volúmenes de residuos que impactan negativamente los ecosistemas, considerando que precisamente, la industria minera es una de las más contaminantes a nivel mundial y el **objetivo** es proponer un método de activación de la superficie de esfalerita a través de la deposición de nanopartículas de sulfuros metálicos en la superficie del mineral, evaluando las propiedades del mineral en el proceso de flotación.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Obtención de los minerales y colectores

El mineral de esfalerita se obtuvo de la minera Peñasquito del estado de Zacatecas, en donde se trabajó con esfalerita natural (ZnS-N), esfalerita baja en Fe (ZnS-BF) y esfalerita medio en Fe (ZnS-MF). El tamaño de partícula de la esfalerita con el cual se trabajó es de -200+400.

Los colectores se adquirieron de la empresa CYTEC, se trabajó con Xantato Isopropílico de sodio (SIPX), Xantato Amílico de Potasio (PAX) y el Etil Isopropil Tionocarbamato (Flottec 1234). Estos colectores se seleccionaron porque son los que mayor efectividad y uso tienen en la industria minera.

Deposición de nanopartículas de CuS

Método 1 (Coprecipitación química)

Se pesaron diferentes cantidades de masa (1-10 g) de ZnS-S respectivamente y se puso en contacto con la solución de cloruro de cobre dihidratado (0.01 M), esta mezcla se agitó para que la esfalerita este en suspensión, posteriormente se agregó la solución de sulfuro de sodio (0.01 M). La mezcla final se mantuvo en agitación durante 30 min y a una temperatura constante de 70 °C. Se dejó sedimentar para lavar el sólido varias veces. El sólido que se obtuvo se secó en una estufa durante 1 h y una temperatura de 80 °C.

Método 2 (Precipitación química)

Se pesaron diferentes cantidades de masa (1-10 g) de ZnS-S respectivamente y se puso en contacto con la solución de acetato de cobre (0.01 M), esta mezcla se puso en agitación constante para que la esfalerita este en suspensión, posteriormente se adicionó de manera lenta tiourea (0.1 M), y seguido se adicionó NaOH al 5%. La mezcla se mantuvo en agitación durante 2 h y temperatura ambiente. Al término del tiempo la mezcla se dejó sedimentar para después lavar el sólido varias veces. El sólido que se obtuvo se secó en una estufa durante 1 h y una temperatura de 80 °C.

Método de impregnación

Aquí se trabajó con 1, 3 y 5% de nanopartículas de CuS. Se colocó la cantidad de nanopartículas de acuerdo con el porcentaje a trabajar en un vaso de precipitado y se dispersaron en agua por sonicación durante 10 min, al término de este tiempo se añadió la esfalerita a la mezcla y se continuó por 5 min más con el proceso de sonicación. Al finalizar el tiempo se completó el volumen de agua de agua para poner a agitar durante 1 h.

Al finalizar se filtra la mezcla, y el precipitado se secó en una estufa para posteriormente ser utilizados en las microflotaciones.

Esta metodología se repitió para los dos tipos de nanopartículas de CuS obtenidos.

Determinación de longitud de onda de trabajo de los colectores

Para determinar la longitud de onda característica de los diferentes xantatos y tionocarbamatos, se preparó una solución de 15 mg/L de cada colector, posteriormente estas soluciones se leyeron en el equipo de UV-Vis. De acuerdo con el gráfico (λ vs Absorbancia) se observó donde se aparece el pico más intenso y este valor de absorbancia se eligió el valor de la longitud de onda correspondiente para su uso.

Diseño de experimento para microflotaciones

Se planteó un diseño de experimentos con la finalidad de determinar si el porcentaje de recuperación de zinc aumenta o disminuye en comparación con el método tradicional, variando el tamaño de nanopartículas, tipo de colector y contenido de Fe en la muestra. Se planteó trabajar con nps de CuS ya que es el método más similar al método de activación tradicional.

Se realizó un diseño factorial de 2^3 en donde los experimentos se hicieron por duplicado. El diseño se obtuvo trabajando con el software de estadística Minitab, en donde se fijaron tres variables: método de síntesis de las Nps de CuS, tipo de colector y contenido de Fe, estas variables son cualitativas, por lo que no se puede asignar nivel alto o bajo. El diseño indicó un total de 16 experimentos (Tabla 1). La variable respuesta seleccionada fue el % recuperación de Zn.

Tabla 1: Diseño de experimentos obtenido de Minitab

Colector	Método de síntesis	Contenido de Fe
Xantato	I	Medio
Xantato	II	Bajo
Tionocarbamato	II	Bajo
Tionocarbamato	II	Bajo
Tionocarbamato	I	Medio
Xantato	I	Medio
Tionocarbamato	I	Bajo
Tionocarbamato	I	Medio
Xantato	II	Medio
Xantato	I	Bajo
Tionocarbamato	II	Medio
Xantato	II	Bajo
Tionocarbamato	II	Medio
Tionocarbamato	I	Bajo
Xantato	I	Bajo
Xantato	II	Medio

Para llevar a cabo las pruebas se pesó 1 g de la esfalerita baja y media en hierro según como indicó el diseño de experimentos y se acondicionó con el colector por 6 min, al término se agregaron 110 mL de una solución de colector SIPX y Flottec 1234 con una concentración de 15 mg/L. Posteriormente la solución se transfirió al tubo de Hallimond y la flotación se llevó a cabo por 2 min con un flujo de N₂ de 20 mL/min. La recuperación de Zn se determinó por medio de Espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

Caracterización del material obtenido.

La caracterización que se realizó a los materiales obtenidos es la que se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Técnicas de caracterización de materiales.

Técnica	Acrónimo en inglés	Información obtenida
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula.
<i>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i>	SEM	Morfología de la superficie, cristalografía superficial y composición de elementos.
<i>Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)</i>	TEM	Morfología, tamaño y distribución de nanopartículas.
<i>Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X</i>	XPS	Se utiliza en el análisis químico. Proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos.
<i>Determinación del ángulo de contacto</i>	-	Se usa para caracterizar las propiedades de humectabilidad, es decir, la forma que toma un líquido cuando entra en contacto con un sólido.
<i>Espectroscopia ultravioleta visible</i>	UV-Vis	Para determinar cantidad de colector que no se adsorbió en la superficie del mineral y para determinar el plasmón de las nanopartículas de CuS.
<i>Espectroscopia de fluorescencia de rayos X</i>	XRF	Análisis químico elemental, de manera cuantitativa y cualitativa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la longitud de onda de los colectores

Para los colectores SIPX, PAX y AERO325, se cuantifico por la técnica de UV-vis y se pudo determinar la longitud de onda de trabajo, la cual es 302, 301 y 300 nm respectivamente. La longitud de onda característica obtenida se usó en los experimentos de cinéticas e isothermas de adsorción, para cuantificar la cantidad de colector que no se está adsorbiendo en la superficie de la esfalerita activada.

Caracterización de la esfalerita natural y esfalerita baja y media en hierro.

Se caracterizó la esfalerita antes de ser activada con las nanopartículas de CuS (**Figura 6**), se analizó el difractograma para los 4 tipos de esfalerita y se pudo encontrar 5 picos característicos ubicados en 28.42, 47.29, 56.32, 76.76 y 88.42, los cuales corresponden a los planos cristalográficos de 002, 110, 112, 210 y 300 respectivamente, esta información se confirmó con la literatura (Wang y col, 2020).

Para los 4 tipos de esfalerita se encontraron los mismos picos característicos. Para el caso de la esfalerita natural, se encontraron picos característicos de cuarzo, magnetita y silicato de calcio, los cuales están asociados con impurezas del mineral, sin embargo, para las cuatro muestras analizadas los picos se ubican en la misma posición y por tanto tiene los mismos planos cristalográficos, como se mencionó anteriormente (**Figura 6**).

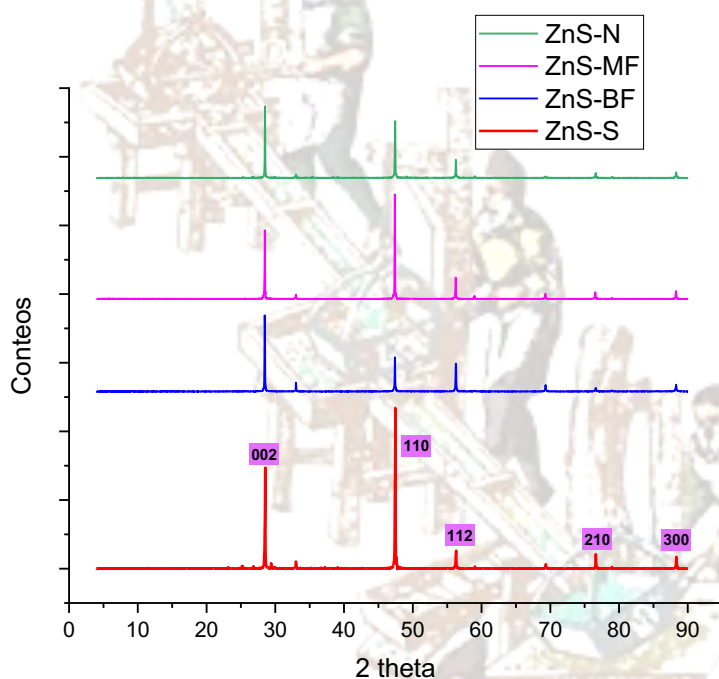


Figura 6: Difractograma de ZnS-S, ZnS-BF, ZnS-MF y ZnS-N.

Para conocer la composición química de la ZnS-BF, ZnS-MF y ZnS-N se realizó Fluorescencia de Rayos X, en la **Tabla 3**, se muestra el porcentaje de cada elemento presente en la muestra.

Tabla 3: Análisis químico de la, ZnS-BF, ZnS-MF y ZnS-N.

Muestra	%Zn	%Cu	%Fe
ZnS-BF	35.18	0	0.55
ZnS-MF	39.61	0.22	3.76
ZnS-N	34.87	0.10	3.62

Caracterización por TEM para nanopartículas de CuS

Para determinar el tamaño de las nanopartículas de los dos métodos de las nanopartículas de CuS, se utilizó la técnica de TEM, en donde se perciben esferas grandes (mayores a 100 nm), indicando que las nanopartículas más pequeñas se aglomeraron.

⇒ Método I (Síntesis de Nps de CuS por coprecitación)

Para este método, se favoreció el proceso de nucleación, por la velocidad de liberación rápida de iones S^{2-} , generando una gran cantidad de núcleos de CuS para formar las nanopartículas. Ya que no se usó ningún agente estabilizante, se aglomeran las nanopartículas, por lo cual el tamaño es grande (Figura 7). El tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas fue de 11.18 nm. También se puede observar que tenemos diferentes morfologías (esferas y bastones)

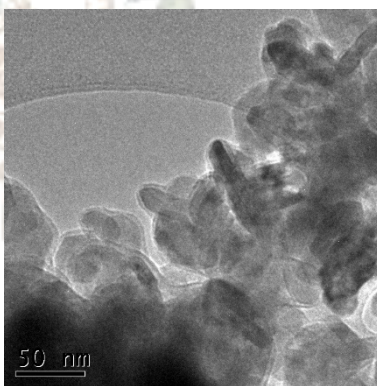


Figura 7: Micrografías TEM de nanopartículas de CuS obtenidas por el método I.

⇒ Método II (Síntesis de Nps de CuS por precipitación química)

Aquí se utilizó tiourea como precursor de azufre, esta se caracteriza por dar una velocidad de liberación lenta. De acuerdo con Yadav y col (2019) indica que la nucleación lenta puede generar un crecimiento en diferentes direcciones, dando lugar a una morfología poliédrica irregular y un crecimiento en diferentes direcciones (**Figura 8**). También Van Oversteeg y col (2021) asocian las diferentes morfologías con diferentes especies de sulfuros de cobre, esto coincide con los resultados obtenidos por DRX. El tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas fue de 10.29 nm.

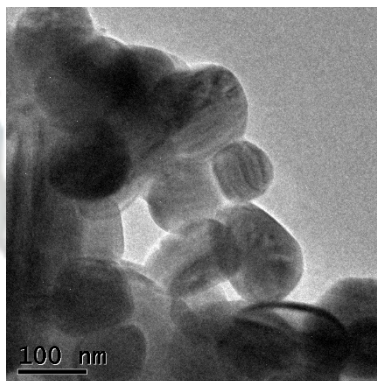


Figura 8: Micrografías TEM de nanopartículas de CuS obtenidas por el método II.

Deposición de las nanopartículas de CuS en la esfalerita

Ya que se realizó la caracterización para comprobar que se obtuvieron de nanopartículas de CuS, se prosiguió a soportar las nanopartículas en la esfalerita, mediante los procesos de impregnación e in situ. A continuación, se detalla los resultados obtenidos de los dos tipos de nanopartículas trabajados.

⇒ Método I (Deposición de Nps de CuS por coprecipitación)

De acuerdo con fluorescencia de rayos x se pudo determinar que el porcentaje de cobre (en forma de Nps CuS) depositado en la superficie de la esfalerita fue de **10.9%**. Para observar la distribución del Cu depositado en la superficie de la ZnS-S, se realizó Microscopia Electrónica de Barrido, con electrones secundarios y retrodispersos. De acuerdo con la **Figura 9**, se concluye que existen aglomeraciones de las partículas de CuS en ciertas zonas de la superficie de la ZnS-S, también se visualiza que la forma predominante de los cristalitas es esférica. Con los espectros EDS obtenidos para el método I, se obtiene que se depositó 14.68 % de Cu, este valor es similar al que se obtuvo en absorción atómica.

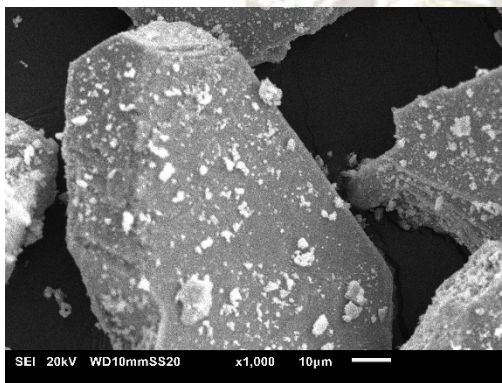


Figura 9: Imagen de esfalerita activada con nanopartículas de CuS por método I.

⇒ Método II (Deposición de Nps de CuS por precipitación química)

De acuerdo con los resultados obtenidos de fluorescencia de rayos X arrojó que solo se depositó 1.47%, esto indicó que se está soportando poca cantidad de nanopartículas CuS y por tanto la activación no sería favorable. Este método permite tener menos porcentaje de nanopartículas de CuS depositadas en la superficie, lo que provoca tener una interacción baja o nula con el colector y posteriormente un bajo rendimiento en el proceso de flotación.

Para ambos casos de síntesis no se logró percibir diferencias significativas entre ambos métodos. Haciendo un análisis general de los dos métodos de nanopartículas depositados en la ZnS-S, se puede concluir que el **método I** es el mejor para su uso posterior en las pruebas de microflotación.

Ángulo de contacto de la ZnS y nanopartículas de CuS

Esta prueba nos indicó que material es más hidrófobo. De acuerdo con la literatura, si el ángulo incrementa, entonces es más hidrófobo el mineral. En la **Figura 10**, se muestra el ángulo de contacto de la esfalerita en contacto con H₂O, esfalerita activada de forma tradicional y activada con dos métodos diferentes de Nps de Cus y se puede percibir que cuando la esfalerita se activó con nanopartículas de CuS, el ángulo de contacto aumentó significativamente, incluso siendo mayor que el de la activación tradicional, lo que indicó que agregando Nps CuS, la hidrofobicidad aumento.

Si se comparan los dos métodos de nanopartículas de CuS, se puede concluir que el método I, es el que permite tener más hidrofobicidad en la esfalerita, sin embargo, la diferencia es relativamente baja con el método II, por lo cual se decidió seguir trabajando con los dos tipos de nanopartículas para evaluar su comportamiento en las microflotaciones y confirmar que tipo de nanopartículas es mejor para la activación.

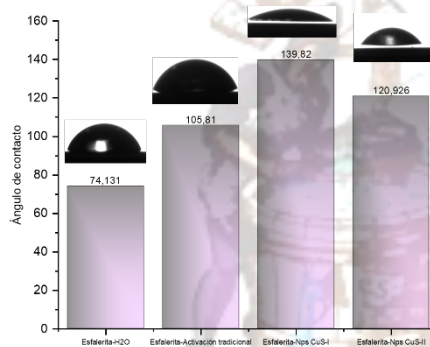


Figura 10: Ángulo de contacto de esfalerita con H₂O, activación tradicional, Nps CuS-I y Nps CuS-II

Pruebas de microflotación en la esfalerita baja y media en hierro

En la **Tabla 4**, se muestran los resultados obtenidos en donde se puede concluir que cuando la esfalerita se activó con las nanopartículas por el **método II**, la concentración de Zn es baja, es decir, que se deprimió, por lo que estas nanopartículas se deben omitir para seguir activando la esfalerita, esto sucedió para los dos tipos de colectores.

Sin embargo, cuando se activó con las nanopartículas por el **método I**, la concentración de Zn, fue favorable y muy competitivo con el método de activación tradicional, el mejor comportamiento se obtuvo con el colector tionocarbamato y los porcentajes de Zn fueron muy similares entre sí, a pesar de que el contenido de Fe en una muestra es mayor.

Tabla 4: Recuperación de Zn, con nps de CuS, por método I y método II.

Colector	Método de síntesis	Contenido de Fe	%Rec. Zn concentrado
Xantato	I	Bajo	67.3
Xantato	I	Bajo	
Xantato	II	Bajo	2.4
Xantato	II	Bajo	
Xantato	I	Medio	75.0
Xantato	I	Medio	
Xantato	II	Medio	16.6
Xantato	II	Medio	
Tionocarbamato	I	Bajo	93.0
Tionocarbamato	I	Bajo	
Tionocarbamato	II	Bajo	21.6
Tionocarbamato	II	Bajo	
Tionocarbamato	I	Medio	92.4
Tionocarbamato	I	Medio	
Tionocarbamato	II	Medio	34.6
Tionocarbamato	II	Medio	
Tionocarbamato	AT	Bajo	94.2
Tionocarbamato	AT	Medio	90.4
Xantato	AT	Bajo	70.2
Xantato	AT	Medio	71.5

CONCLUSIONES

Derivado de los resultados obtenidos en las microflotaciones por celda Hallimond, se puede concluir lo siguiente:

- ✚ Si el tamaño de la nanopartícula es más grande, la recuperación de Zn se ve favorecida.

- ✚ No es directamente proporcional el efecto de hidrofobicidad con el porcentaje de recuperación de Zn.
- ✚ Realizar la activación de la superficie de la esfalerita directamente con sulfuros metálicos proporcionó obtener mayor porcentaje de recuperación.
- ✚ Es mejor realizar la deposición de las nanopartículas por el método de impregnación, que insitu, ya que se de esta manera se depositan menos impurezas.

AGRADECIMIENTOS

A todos los investigadores de Ingeniería de Minerales de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), que me proporcionaron todos sus conocimientos y la disponibilidad de aprender.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios en el doctorado con número de CVU 815362.

REFERENCIAS

Abarca, C., Ali, M. M., & Pelton, R. H. (2018). Choosing mineral flotation collectors from large nanoparticle libraries. *Journal of colloid and interface science*, 516, 423-430.

Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2009). A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in colloid and interface science*, 145(1-2), 97-110.

Dana, Hurlbut. (1960). *Manual de Mineralogía*, México, Editorial Reverte S. A.

Gao, Z. Y., Jiang, Z. Y., Wei, S. U. N., & Gao, Y. S. (2021). Typical roles of metal ions in mineral flotation: A review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(7), 2081-2101.

Liao, Y., An, M., Hao, X., Song, X., Yang, Z., Ren, H., & Liu, Z. (2020). Enhanced floatability of low rank coal using surface functionalized polystyrene nanoparticles as collectors. *Journal of Cleaner Production*, 124763.

Muñoz Portero, M. J. (2016). *Extracción de metales por hidrometalurgia: Procesamiento de cobre y cinc*

Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F., Finch, J.A. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems. *Minerals Engineering*, 2006, 19, 172-179.

Pulido, G. D., & Salas, A. U. (2011). Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu (II) y Pb (II). *Revista de metalurgia*, 47(4), 329-340.

Statista. (2019). Ranking de los principales países productores de zinc a nivel mundial (2019) [PDF file]. Recuperado de <https://es.statista.com/estadisticas/635364/paises-lideres-en-la-produccion-de-zinc-a-nivel-mundial/>

Van Oversteeg, C. H., Rosales, M. T., Helfferich, K. H., Ghiasi, M., Meeldijk, J. D., Firet, N. J., ... & de Jongh, P. E. (2021). Copper sulfide derived nanoparticles supported on carbon for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *Catalysis Today*, 377, 157-165. Cruz, F. (2005). Aplicación de la difracción de rayos X a materiales policristalinos.

Wang, H., Wen, S., Han, G., & Feng, Q. (2019). Effect of copper ions on surface properties of ZnSO₄-depressed sphalerite and its response to flotation. *Separation and Purification Technology*, 228, 115756.

Yadav, S., & Bajpai, P. K. (2017). Synthesis of copper sulfide nanoparticles: pH dependent phase stabilization. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 10, 151-158.

