

Modificación superficial de residuos metalúrgicos por métodos biogénicos para recuperación de plata por flotación.

Alondra Ramírez¹, Javier E. Vilasó¹, Roberto Briones¹, Iván A. Reyes^{1*}

¹ Instituto de Metalurgia UASLP. Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, 78210 San Luis, S.L.P.

*alejandro.reyes.uaslp.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se trató un residuo metalúrgico obtenido del proceso de refinación de zinc, el cual contiene una cantidad significativa de plata en conjunto con jarosita, anglesita y franklinita. Se propuso un método de concentración por flotación posterior a un acondicionamiento sulfurizante utilizando sulfuro de hidrógeno gaseoso (H₂S) obtenido mediante métodos biológicos. Se llevaron a cabo estudios de caracterización superficial por medio de variación de potencial de carga superficial (ζ), ángulo de contacto y FT-IR. La sulfurización del residuo metalúrgico se comprobó utilizando el valor de ángulo de contacto como medida de hidrofobicidad, la cual se vio favorecida una vez que el residuo fue sulfurizado, obteniendo un aumento de 5.78° en contacto con agua y de 18.54° en contacto con colector. Además, se logró un aumento en la estabilidad de la gota de 9 min. La carga superficial mostró un comportamiento inverso en función del pH antes y después del tratamiento de sulfurización. Los espectros de FT-IR mostraron una disminución de la intensidad de las señales correspondientes a sulfatos superficiales al tratar el residuo por sulfurización. Finalmente se realizaron estudios de microflotación en celda Partridge. Se logró incrementar en un 13.8% la recuperación de plata del residuo metalúrgico por flotación mediante el uso de un diseño de experimentos de tipo Box-Behnken, dando como resultado un 68.94% de recuperación de plata en las condiciones de trabajo optimizadas, siendo estas: tiempo de sulfurización de 2 h, concentración de colector de 9.3x10⁻⁴ mol/L y pH de pulpa de 7.89.

PALABRAS CLAVE: sulfurización; flotación; plata; hidrofobicidad; ángulo de contacto.

ANTECEDENTES

Todo proceso de refinación de metales comienza con la recepción de concentrados que cumplan con los estándares de calidad establecidos por las refinerías. El proceso que se sigue de manera general para un concentrado de sulfuro de zinc comienza por una etapa de tostación en la cual las fases sulfuradas son transformadas a óxidos. El contenido de Fe varía según el origen de la mena procesada, oscilando entre 3-15 % presente en mayor proporción como especies de pirita (FeS), pirrotita (Fe₇S₈), calcopirita (CuFeS₂) y marmatita ((Zn, Fe)S). Durante la tostación, se producen interacciones entre óxidos de zinc y otros metales no ferrosos (Cu, Cd y Pb, etc.) y Fe₂O₃ (formado por oxidación de FeS₂, (Zn,Fe)S y CuFeS₂) , y como resultado se obtienen ferritas. Son compuestos muy estables y poco solubles (Boyanov et al., 2014). Enseguida, el óxido de zinc o calcina es enviado a un proceso de lixiviación con ácido sulfúrico (H₂SO₄) que, dependiendo de los contenidos de otras fases además del óxido de zinc, puede componerse de etapas adicionales pero que, generalmente, consta de una etapa de lixiviación ácida-neutra y otra de lixiviación ácida caliente. Durante la etapa de lixiviación inicial, conocida como lixiviación ácida-neutra, la calcina se somete a tratamiento con ácido sulfúrico concentrado junto con impurezas menores que se encuentran en el mineral, incluidos Co, Cd, Ni, Cu, Fe, As, Sn, Se, Ge, Sb, Cl y F. Este proceso da como resultado la disolución de la mayoría de los metales en la solución, excluyendo aquellos que son insolubles en un medio sulfúrico, como Pb, Ca y Si. Posteriormente, la solución sufre una purificación continua, mientras que el residuo sólido es dirigido a la segunda etapa de lixiviación, conocida como lixiviación ácida en caliente (Alfaro et al., 2000).

En la obtención de zinc metálico, es fundamental el control de los contenidos de hierro en los concentrados por procesar. Una de las medidas para el control del Fe en la refinación del zinc consiste en la precipitación de hierro, usualmente conocido como proceso de jarositas (figura 1), las cuales se obtienen en la etapa posterior a la lixiviación de baja acidez (IMMSA Grupo México, 2013).

El residuo de esta etapa se compone de óxidos de hierro que han precipitado como hematita α -Fe₂O₃, goethita (principalmente como α -FeO(OH), y en menor cantidad como β -FeO(OH)), o como jarosita MFe₃(SO₄)₂(OH)₆ y anglesita (PbSO₄) y es sometido a un lavado ácido, una etapa de filtrado y finalmente se envía a su almacenamiento. Esto presenta un problema ecológico y operacional debido al alto volumen producido y a los costos de manejo y confinamiento que este requiere, convirtiéndolo en un residuo metalúrgico sin valor económico por su compleja composición química y bajos contenidos de metales de interés. Las jarositas son compuestos químicos con fórmula Z[Fe₃(SO₄)₂(OH)₆] (donde Z representa iones como Na⁺, K⁺, NH₄⁺, entre otros) y pueden contener metales como plata, plomo, zinc, cadmio, entre otros elementos (Kerollı–Mustafa et al., 2015; Tang et al., 2018), aunque dadas las condiciones del sistema de precipitación en el proceso de refinación de zinc, los tipos de jarosita que se forman comúnmente en este tipo de procesos son la jarosita de sodio (NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆) o potasio (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), y la jarosita de plata (AgFe₃(SO₄)₂(OH)₆) o argentojarosita (Asokan et al., 2006; Tang et al., 2018).

recuperar metales valiosos a partir de materiales complejos como los residuos hidrometalúrgicos. Para ello, el proceso de flotación diferencial es una opción que ofrece una vía relativamente sencilla.

Uno de los componentes principales en el proceso de flotación de minerales es la hidrofobicidad del mineral, la cual, de no ser natural, como es en el caso de los minerales del tipo óxido (óxidos, sulfatos, carbonatos, etc.), se logra a partir de la adición de reactivos sulfurizantes, que promueven la formación de una capa sulfurada sobre la superficie mineral, de manera que esta interactúa correctamente con los colectores. El residuo tratado en este trabajo de investigación es de naturaleza hidrofílica al estar compuesto principalmente por sulfatos, por lo que su procesamiento por flotación resulta inhibido.

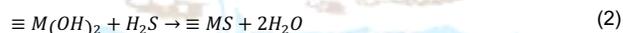
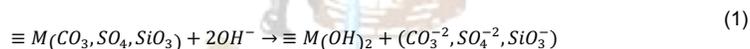
Una alternativa a los reactivos sulfurizantes utilizados comúnmente es el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual puede proporcionar los iones necesarios para la formación de la capa sulfurada, y del cual la investigación en pruebas de flotación de minerales oxidados es escasa en comparación con otros reactivos. Aunado a esto, la producción de este gas por métodos biogénicos exhibe un panorama de aprovechamiento de recursos, dado que la producción del gas puede realizarse utilizando sedimentos que bien pueden tomarse y aislarse de espacios ya existentes, como estanques, sedimentos de terreros de minería, plantas tratadoras de agua, entre muchos otros, ya que las bacterias necesarias para reducir el sulfato a sulfuro son abundantes en todos estos sistemas, por lo que su obtención no resulta complicada.

Al tratar estos residuos, se pueden recuperar plata y otros metales valiosos, maximizando así la reutilización de recursos y reduciendo al mismo tiempo la cantidad de estos. La plata y otros metales valiosos tienen un valor económico significativo. La extracción de estos metales de residuos puede contribuir a la rentabilidad de las operaciones mineras y metalúrgicas. Los ingresos generados por la venta de estos metales pueden compensar los costos operativos.

La sulfurización previa a la flotación, es el proceso mayormente utilizado para la concentración de minerales oxidados de metales no ferrosos (Wang et al., 2021).

La finalidad del tratamiento de sulfurización es disminuir las características hidrofílicas superficiales del mineral mediante la adsorción química del ion sulfuro para que pueda ser concentrado por flotación. El medio ideal para que se produzca una precipitación química del ion sulfuro sobre la superficie mineral es a condiciones alcalinas. Bajo estos niveles de pH, el ion predominante es SH^- y se ve favorecida la interacción con minerales oxidados (Azañero-Ortiz et al., 2002).

Para sulfatos, carbonatos y silicatos, la reacción general que describe su sulfurización en una superficie sólida (\equiv) es (Herrera-Urbina. & Fuerstenau, 1983):



El reactivo utilizado con mayor frecuencia para la sulfurización ha sido el sulfuro de sodio (Na_2S). Varios autores han estudiado este reactivo y concluido que es un añadido eficiente en la concentración de minerales oxidados de cobre y plomo (Azañero-Ortiz et al., 2002; Liu et al., 2018), aseverando que, en presencia del sulfuro de sodio, las recuperaciones de los minerales de interés se vieron ampliamente favorecidas, y atribuyendo este fenómeno a la hidrofobicidad que brinda la sulfurización de las superficies de estos minerales.

Es importante considerar la adición del sulfuro de sodio en flotación de minerales oxidados, debido a que un exceso de reactivo provocaría el efecto contrario al deseado, funcionando como un reactivo depresor, es decir, conforme el ion HS^- realiza una adsorción química sobre la superficie mineral, esta se vuelve cada vez más negativa, lo cual impide la interacción propia de los colectores (Azañero-Ortiz et al., 2002; G. Han et al., 2021; Wu et al., 2015).

Otros reactivos han sido estudiados con el objetivo de reemplazar al sulfuro de sodio, debido a las complicaciones existentes en su utilización para sulfurizar minerales oxidados. El ácido tritiocianúrico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3$) ha sido probado en la flotación de minerales oxidados de plomo, obteniendo recuperaciones de hasta el 93.15 % de plomo. Se estudió este compuesto ya que, a diferencia del sulfuro de sodio, el ácido tritiocianúrico tiene baja solubilidad y alta capacidad de adsorción (Xue et al., 2023).

Asimismo, se ha puesto a prueba la adsorción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) como agente sulfurizante en flotación de minerales oxidados de cobre y cobalto. Ziyadanogullari & Aydin (2005) trataron mediante sulfurización un mineral de cobre y cobalto con mezclas de H_2S y H_2O en diferentes proporciones a altas temperaturas. El proceso involucró la interacción directa entre el mineral sólido y el gas H_2S producido en una autoclave por la reacción de FeS y H_2SO_4 . Los resultados de recuperación mostraron un incremento del 14.9 % en el concentrado de cobre y 4.4 % en el concentrado de cobalto hasta un valor cercano al 100 % en ambos casos.

La misma premisa fue utilizada para la sulfurización de un mineral oxidado de cobre con H_2S puro obtenido de la reacción de FeS con H_2SO_4 en un sistema cerrado. En este caso, se comparó la eficiencia de recuperación de cobre cuando el mineral fue tratado con sulfuro de sodio Na_2S . Se encontró que, para dicho mineral, el sulfuro de sodio no brindó el efecto de sulfurización adecuado, proporcionando una recuperación de cobre cercana al 18 %, sin embargo, al tratar el mineral con H_2S se alcanzó el 74.8 % (Canpolat & Ziyadanoğullari, 2023).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Tamizado

El análisis granulométrico para la muestra se realizó en húmedo con una serie de tamices *Tyler* de números de malla 270, 325, 400, 500 y 635, cuyos tamaños de apertura en micrómetros (μm) son 53, 44, 38, 25 y 20 respectivamente.

Se tomó aproximadamente 500 g de sólido, el cual se hizo pasar por cada tamiz humedeciendo el material con agua y agitando suavemente. Una vez obtenidas las fracciones granulométricas separadas en húmedo, fueron secadas a 60° durante 24 h para finalmente ser pesadas.

Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción para conocer las especies que integran el residuo metalúrgico se llevó a cabo en un difractómetro modelo *D8 Advance DaVinci, Bruker*, con condiciones de trabajo específicas realizando un barrido de 4° a 90° (2θ) con un tamaño de paso de 0.02° durante 21 min. Se utilizó un monocromador secuencial de grafito. La operación se realizó a un voltaje de 30 kV, intensidad de 20 mA y radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

El patrón de difracción obtenido fue comparado con patrones de difracción establecidos por el Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD) y Archivos de Difracción de Polvo (PDF).

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

La muestra para el análisis por microscopía electrónica de barrido fue preparada con el método de montaje directo. Para esto, se colocó una cinta adhesiva de grafito sobre un pin de aluminio sobre la cual se posicionó el residuo metalúrgico de manera que quedase adherido de una forma diseminada. Posteriormente, el pin preparado fue recubierto con una capa fina de oro con el propósito de promover la conductividad eléctrica sobre la muestra, este proceso se realizó en un equipo modelo *JFC-1100* de la marca *JEOL*.

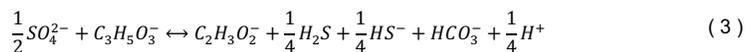
El análisis fue realizado en un microscopio electrónico de barrido modelo *JSM-5900LV* de la marca *JEOL* equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X de la marca *Thermo*. Las condiciones ópticas de trabajo fueron dependientes de la zona de la muestra por analizar. Sin embargo, para el resto de las condiciones se utilizó un voltaje de aceleración de 30 kV puesto que se trata de una muestra de naturaleza mineral y diámetro del haz de electrones o *spot size* de 10^{-2} a 10^{-5} A.

Inoculación de consorcios bacterianos

Se empleó consorcios bacterianos pertenecientes al inventario del Laboratorio de Remediación Ambiental del Instituto de Metalurgia, de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, que contienen bacterias con actividad sulfato-reductora. Para su inoculación, fueron preparados cultivos en botellas serológicas de 125 mL, a las cuales se les añadió medio de cultivo mineral preparado con el método Postgate (Postgate, 1963) y aproximadamente 600 mg/L de biomasa del consorcio denominado WSL2 y WS1.

El proceso microbiano de sulfato-reducción ($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$) se muestra en la ecuación 3.

Comentado [U1]:



El medio de cultivo Postgate, contiene 0.036 M de lactato de sodio ($C_3H_5O_3Na$), como donador de electrones. Como aceptor de electrones se utilizó el sulfato de sodio a una concentración de 0.032M.

Para la medición del sulfuro de hidrógeno (H_2S) producido, se utilizó el método de Cord-Ruwisch (Cord-Ruwisch, 1985) empleando un espectrofotómetro de UV-Visible modelo *Génesis 10S UV-vis* marca *Thermo Scientific*. El método consiste en extraer 0.1 mL del líquido de cultivo de las botellas serológicas utilizando una jeringa e introducirlo en un tubo de ensaye que contiene 4 mL de una solución 30 mM de HCl y 50 mM de $CuSO_4$. El contenido del tubo de ensaye fue mezclado durante 5 s en un agitador de vortex. Inmediatamente luego de ser mezclado, el contenido fue vertido en una celda de cuarzo para medir su absorbancia a una longitud de onda de 480 nm.

La lectura de absorbancia se correlaciona con su curva de calibración para estimar la concentración del precipitado coloidal de CuS formado al reaccionar el líquido de cultivo con la solución de cobre por la reacción:



Sulfurización del residuo

El proceso de sulfurización se llevó a cabo montando un sistema como el que se ilustra en la figura 2. Se introdujo aproximadamente 10 g del residuo metalúrgico en una jeringa de plástico de 60 mL conectada a la boca de la botella serológica, por medio de la cual fue expulsado el sulfuro de hidrógeno gaseoso durante el tiempo necesario en cada prueba. Para que ello ocurra, se realizó una acidificación del medio mineral inyectando una solución 0.1M de H_2SO_4 .

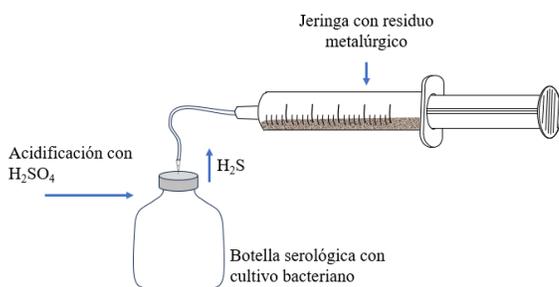


Figura 2. Esquema del sistema de sulfurización para el residuo metalúrgico.

Microflotación

El sistema utilizado para las pruebas de microflotación consiste en una celda Partridge de 70 mL. Se utilizó agua desionizada como dispersante en todos los experimentos, un flujo constante de nitrógeno de 30 ml/min y agitación magnética dentro de la celda de 200 rpm para evitar estancamientos de sólidos en la zona de mineralización. Para la modificación de pH se utilizaron soluciones 0.1 M de HCl y 0.1 M de NaOH. El tiempo de flotación, cantidad de sólido y tipo de colector se determinaron en experimentos preliminares, por lo cual, estas condiciones se mantuvieron constantes para el resto de los experimentos, siendo estos 5 min para el tiempo de flotación, 1 g de residuo metalúrgico y xantato isopropílico de sodio (SIPX) como colector.

Ángulo de contacto

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron en un instrumento Ramé-Hart, utilizando el método de gota sésil, para el cual se utilizó agua destilada como sustancia de control. La preparación del residuo para este estudio consistió en la fabricación de pastillas compactas del sólido, de las cuales, una porción de ellas fue puesta en contacto con H₂S para sulfurizar su superficie. La fabricación de las pastillas compactas consistió en el uso de un molde de acero inoxidable de 1.5 cm de diámetro. Este fue relleno con 1 g de cada material y sometido a una fuerza de compresión de 12.8 t con una velocidad de avance de 1 mm/min en una prensa hidráulica de alta velocidad de marco-C de la marca Accurl con capacidad de carga de 25 t.

Las pastillas fueron colocadas sobre el instrumento de medición y se realizó la medición del ángulo de contacto al momento de colocar una gota de agua destilada sobre la pastilla, y posteriormente, cada 5 s hasta que la gota de agua fue absorbida por completo.

Comentado [U2]: Se agregó esta sección

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización física, química y mineralógica del residuo metalúrgico

Para el estudio realizado se utilizó una muestra mineral en forma de pulpa proveniente del proceso de flotación de jarositas de una planta de refinación de zinc ubicada en el estado de San Luis Potosí.

La distribución de tamaños de partícula que componen el residuo metalúrgico realizada por tamizado puede observarse en la figura 3. Es evidente la predominancia de partículas que se encuentran en un tamaño de alrededor de 20 µm y menor, por lo que el mineral, de manera general, es relativamente fino.

Para llegar a la etapa del proceso de refinación de zinc de la cual ha sido tomado el residuo metalúrgico, el mineral ha pasado por diversas etapas de reducción de tamaño, desde la trituración y molienda anterior a la etapa de flotación de esfalerita, hasta diversas etapas de lixiviación, por lo cual, es de esperarse que las partículas del residuo sean en su mayoría sumamente finas.

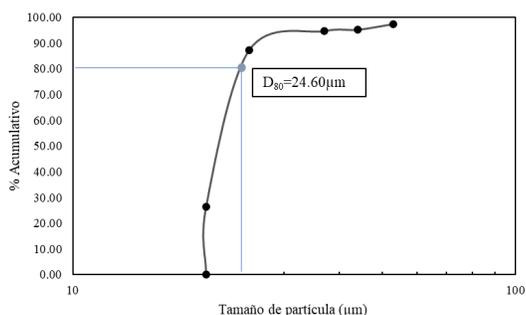


Figura 3. Distribución granulométrica y D80 del residuo.

La tabla 1 muestra los resultados de los contenidos metálicos del residuo metalúrgico obtenidos por espectroscopía de absorción atómica (EAA).

Tabla 1. Contenidos metálicos mayoritarios del residuo metalúrgico determinados por EAA.

	Elemento			
	Pb	Zn	Fe	Ag
Contenido (ppm)	13200	3220	10660	1600

Los contenidos porcentuales de los elementos encontrados son 13.20% para el plomo, 3.22% para el zinc y 10.66% para el hierro. Adicionalmente se encontró un contenido de 1600 ppm de plata, valor que resulta sumamente atractivo para el tratamiento de este tipo de residuos.

Con el fin de ampliar la información correspondiente a la composición del residuo metalúrgico, se realizó un análisis por fluorescencia de Rayos X (FRX), del cual puede destacarse la presencia de elementos minoritarios como los mostrados en la tabla 2, además de complementar el resultado de los elementos mayoritarios analizados por espectroscopía de absorción atómica (EAA).

Tabla 2. Contenidos metálicos del residuo determinados por FRX.

	Elemento							
	Pb	Zn	Fe	Ag	Cu	Mn	Si	Ca
Contenido (%)	13.40	3.2	10.33	0.16	0.34	0.09	1.87	8.53

La caracterización del residuo metalúrgico por Difracción de Rayos X se ilustra en la figura 4. Las especies que integran el residuo metalúrgico, según el análisis realizado de los picos obtenidos, incluyen, franklinita ($ZnFe_2O_4$), anglesita ($PbSO_4$), jarosita de sodio o natrojarosita ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), y mayoritariamente

yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El análisis semicuantitativo sugiere que los contenidos porcentuales aproximados de estas especies minerales son 3.7%, 13.8%, 36.6% y 45.9% respectivamente.

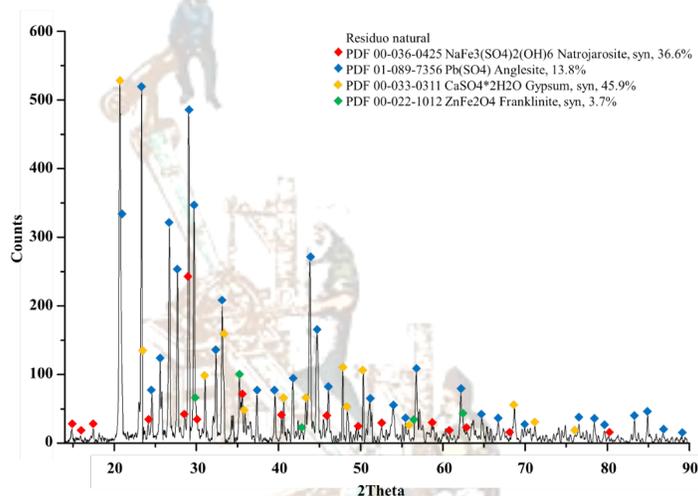


Figura 4. Espectro de DRX del residuo metalúrgico.

La presencia de estas especies minerales en este residuo metalúrgico es consistente con las reportadas en trabajos de investigación previos en los cuales se utilizó residuos de carácter similar. (Castro, 2004; Nolasco-Cuenca, 2022; Sánchez, 2016), encontraron que este tipo de materiales se compone en proporciones variables por natrojarosita, yeso y anglesita, sin embargo, se han reportado otras especies como esfalerita (ZnS), hematita (Fe_2O_3), ferrita de zinc (ZnFe_2O_3), azufre (S), cuarzo (SiO_2) e incluso otras especies de minerales de tipo jarosita, donde el sustituyente es un catión como K^+ o NH_3^+ , las cuales no fueron encontradas en el residuo utilizado para este trabajo, por lo menos mediante difracción de rayos X, cuya capacidad de análisis se limita a especies cristalinas y con un contenido mayor al 3%.

La figura 5 ilustra una micrografía general del residuo metalúrgico. En ella logra observarse que las partículas de este material se presentan en un tamaño sumamente fino, no excediendo de manera general los 25 μm . Asimismo, puede apreciarse una amplia diversidad de morfologías dada la heterogeneidad de especies minerales presentes en el residuo. Puede observarse un amplio contenido de partículas de sulfato de calcio, que son fácilmente reconocibles por su naturaleza tabular, sobre las cuales se encuentran depositadas micropartículas de anglesita, cuya tonalidad se distingue por ser blanca y brillante; y natrojarosita, que presenta una tonalidad grisácea, más clara que la del yeso.

Adicionalmente se logró encontrar partículas de cuarzo, cuyo contenido debe ser menor a 3% w/w, por lo que no podría haber sido percibido por análisis de DRX dado su límite de detección.

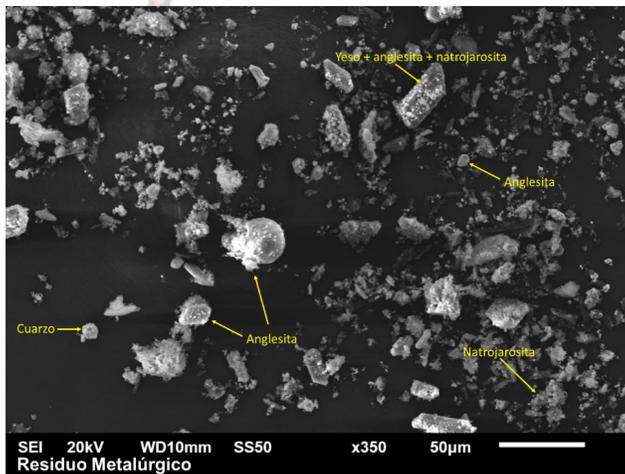


Figura 5. Micrografía general del residuo metalúrgico.

En los espectros de partículas como la analizada en la figura 6 pueden observarse las señales correspondientes al sodio (Na) y hierro (Fe), indicando la presencia de jarosita de sodio o natrojarosita, que se logró identificar mediante DRX con el PDF 00-036-0425 $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ Natrojarosite, *syn*, con una participación de 36.6% del total del residuo. Además, aunada a la señal de sodio, se presenta la señal de la plata (Ag), indicando que esta puede estar inmersa contenida dentro de la natrojarosita como solución sólida. Numerosos autores han comprobado la posibilidad de precipitación de plata en minerales del grupo de la jarosita (Calla-Choque et al., 2016; Calla-Choque & Lapidus, 2020; Gonzalez-Ibarra et al., 2016; Islas et al., 2021; Patiño et al., 2003).

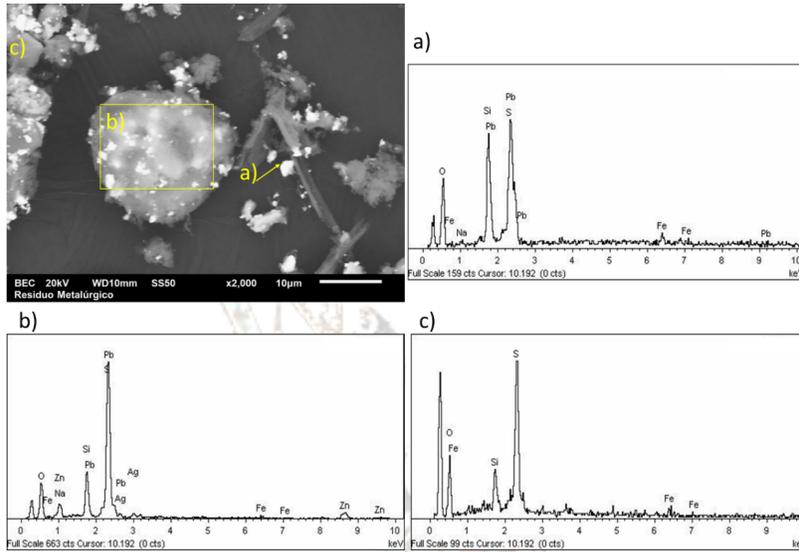


Figura 6. Micrografía por MEB y espectros EDS del análisis puntual en una zona en el residuo metalúrgico: Micropartículas natrojarosita sobre anglesita.

Flotación del residuo metalúrgico y optimización

Se seleccionó un modelo estadístico de tipo Box-Behnken para tres factores independientes y una variable dependiente. Para la formación de una superficie de respuesta se consideró como variable dependiente el porcentaje de recuperación de plata (%R_{Ag}), tratando las interacciones de los siguientes factores: tiempo de sulfurización (t_{sulf}), concentración de colector [SIPX] y pH de flotación.

El tiempo de flotación, así como la cantidad de sólidos y el tipo de colector a utilizar en los experimentos de flotación fueron establecidos en las pruebas de evaluación de parámetros, por lo que dichos valores se mantuvieron fijos para todos los experimentos posteriores.

Se utilizó el software Statgraphics Centurion XV para el modelado del diseño de experimentos. Para ello fue necesario fijar valores altos y bajos de cada parámetro independiente a estudiar. Para el diseño experimental se consideró realizar 5 experimentos en el punto central siguiendo la ecuación 5, por lo que el total de experimentos fue de 17.

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (5)$$

Donde N es el número total de experimentos, k es el número de factores y C_0 es el número de puntos centrales.

En la figura 7 se muestra el efecto de cada variable sobre la recuperación de plata. En ella, se observa un efecto directamente proporcional entre el tiempo de sulfurización y recuperación de plata, así como de la concentración de colector, es decir, conforme dichos parámetros aumentan su valor, también lo hará la recuperación de plata.

Cobra sentido que a mayor concentración de colector, la proporción de partículas en el agregado espuma-mineral sea mayor, dada la poca adsorción preferente sobre las partículas que contienen plata, sin embargo, el aumento en la recuperación de plata al aumentar la concentración de colector podría darse, en este caso, por arrastre de partículas indeseables, es decir, por aumento de peso en el concentrado.

A su vez, un mayor tiempo de sulfurización promovería un cubrimiento más uniforme sobre la mayoría de las partículas de mineral, haciendo que la probabilidad de que una partícula que contiene plata pueda formar parte del agregado espuma-mineral sea mayor.

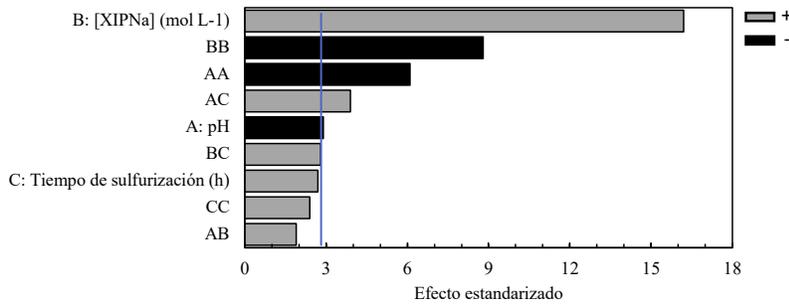


Figura 7. Gráfica de efectos principales para la de la recuperación de plata en la flotación de residuos metalúrgicos.

Por otra parte, el análisis estadístico muestra un aumento de la recuperación de plata frente a una disminución del valor de pH, aunque es apreciable en la figura 8 que en ambos extremos del rango de pH estudiado la recuperación de plata se ve afectada. En el extremo menor de este valor, es decir, en ambiente ácido, es de esperarse una baja eficiencia del colector xantato debida a su descomposición, la cual provoca que la cantidad de partículas de xantato disminuya y con esto, la probabilidad de adsorción sobre las partículas de mineral. Por otra parte, en el extremo alcalino, la disminución del desempeño de los experimentos de flotación esté ligada a la descomposición de la especie de jarosita, dado que esta se logra a valores de pH mayores a 11.

En la tabla 3 se muestra el análisis elemental por EAA del residuo natural y del concentrado obtenido del proceso de microflotación realizado con las condiciones óptimas que generó el diseño de experimentos.

Tabla 3. Análisis elemental de concentrados de flotación.

	Elemento (%)							
	Pb	Zn	Fe	Ag	Cu	Mn	Si	Ca
Residuo natural	13.40	3.2	10.33	0.1628	0.34	0.09	1.87	8.53
DBB	16.02	3.73	13.78	0.3130	0.40	0.07	2.92	0.47

La figura 10 muestra el espectro de difracción obtenido para el concentrado de los experimentos de microflotación. El análisis semicuantitativo muestra un incremento en el contenido de natrojarosita de un 36.6% hasta 40.3%. Este incremento va a la par del de la fase anglesita debido a que, como se ha observado en el apartado de caracterización por microscopía electrónica de barrido, gran parte de las partículas de jarosita se encuentran depositadas sobre partículas de anglesita de mayor tamaño.

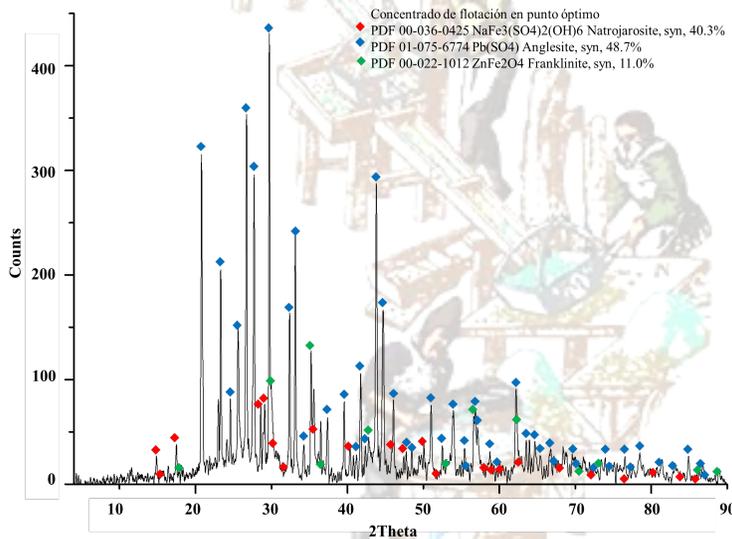


Figura 10. Espectro de DRX: concentrado de flotación del residuo metalúrgico.

Caracterización superficial

Se estudió el cambio en la carga superficial del residuo metalúrgico en función del pH por medio de la medición de potencial ζ . La figura 11 muestra los resultados para el residuo sin tratar y tratado mediante activación con sulfuro de hidrógeno.

Los valores de potencial ζ para los sistemas mencionados son negativos a lo largo de todo el barrido de pH, consistente con la noción de que, mientras los minerales sulfurados generalmente presentan un valor de potencial ζ positivo en valores de $2 < \text{pH} < 6$ y negativos en pH alcalinos $6 > \text{pH} > 14$, los minerales oxidados presentan un comportamiento inverso.

Es notable una diferencia en el comportamiento del residuo natural y una vez sulfurizado. En el caso del residuo sulfurizado, a pH 2, el valor de potencial es de -12.6 mV, incrementándose hasta -11.0 mV al haber estado en contacto con el sulfuro de hidrógeno gaseoso. A partir de pH cercano a 3.4 se observa que, mientras el potencial Z del residuo natural desciende, el del residuo sulfurizado se incrementa, alcanzando un máximo de -4.6 mV a pH 6, después del cual, dicho valor decrece cuando el valor de pH se acerca a 8, donde tanto el residuo natural, como el sulfurizado presentan un valor de -6 mV. En este rango de pH, entonces, la presencia de cargas que vuelven al residuo metalúrgico un compuesto hidrofílico, es decir, cargas superficiales negativas, disminuye por efecto de neutralización, dado que los compuestos hidrofóbicos presentan, de manera general valores de potencial Z cercanos a cero.

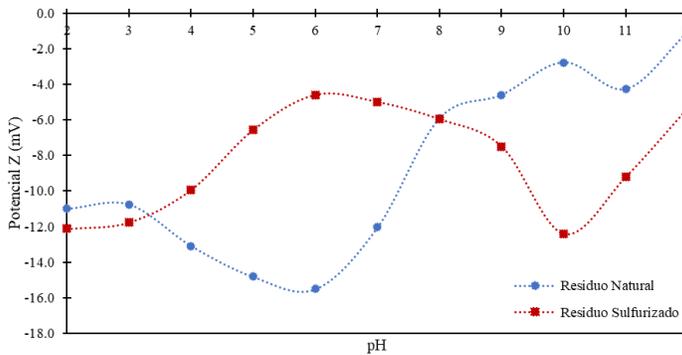


Figura 11. Potencial Z en función de pH para el residuo metalúrgico natural y tratado mediante sulfurización biogénica.

Adicionalmente, se estudió el comportamiento de ambos sistemas al entrar en contacto con colector. Los resultados se observan en la figura 12. A pesar de que ambos sistemas siguen presentando valores de potencial negativos en todo el barrido de pH, es evidente la diferencia que existe una vez que el residuo ha

sido sulfurizado. El valor mínimo que exhibió el residuo sulfurizado al entrar en contacto con colector fue de -18.66 mV a pH de 6, en comparación con el valor de -12.4 obtenido a pH 10 en ausencia de colector (figura 34).

En este sistema, la carga superficial se observa más negativa, lo que sugiere una mayor interacción con el colector de tipo xantato que, cabe recordar, al interaccionar con la superficie de los minerales, lo hace mostrando una carga negativa. Puesto que la adsorción de xantato a los minerales se da por reacción química, las interacciones electrostáticas de repulsión, propias de la similitud de cargas entre la superficie mineral y el grupo xantato, resultan sobrepasadas por la interacción química de formación de enlace (Fuerstenau & Pradip, 2005).

Este fenómeno fue notorio a partir de valores de pH mayores a 4. En una zona más ácida, es decir, a pH menor a 4 en este caso, no se logró identificar una diferencia importante en cuanto a los valores de potencial en ambos sistemas, lo cual puede ser explicado porque en ambientes con estas condiciones, como fue mencionado con anterioridad, el xantato tiende a descomponerse y, por lo tanto, su eficiencia se ve afectada negativamente.

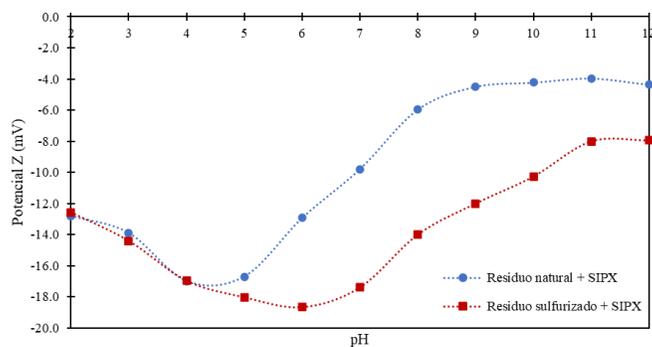


Figura 12. Potencial Z en función de pH para el residuo metalúrgico natural y tratado mediante sulfurización biogénica en contacto con colector.

Se realizó la medición de ángulo de contacto para tabletas de residuo natural y sulfurizado a diferentes tiempos. Los resultados se ilustran en las figuras 13 y 14 a) y b).

El residuo natural presenta un valor de ángulo de contacto inicial de 32.41° , indicando una fuerte interacción entre el sólido y el agua. Una vez que el residuo fue sulfurizado, este ángulo se incrementó hasta 38.64° , lo cual se traduce en una ligera disminución de la característica hidrofílica propia de este material.

La velocidad de disminución del ángulo de contacto conforme el avance de tiempo, es decir, la absorción del agua es notablemente mayor en el residuo que no obtuvo tratamiento que en el que sí fue sulfurizado. En el segundo caso, se logró apreciar una ligera disminución constante del ángulo de contacto frente al

tiempo, es decir, la hidrofobicidad proporcionada por la adsorción de sulfuro de hidrógeno gaseoso sobre la superficie mineral resultó ser estable.

Adicionalmente, ambos sistemas se pusieron en contacto con el colector utilizado para los experimentos de microflotación, es decir, xantato isopropílico de sodio (SIPX). Los ángulos iniciales para estos sistemas se muestran en la figura 14 b) y c). Es de esperarse que, incluso sin el tratamiento de sulfurización exista una probabilidad de que el colector se adhiera a la superficie mineral, sin embargo, esta probabilidad se incrementa cuando el mineral oxidado se trata mediante sulfurización. Esta diferencia es evidente en este caso, dado que el residuo natural en contacto con colector mostró un ángulo inicial de 57.71° , mostrando una diferencia con el sistema sin colector de 25.26° . En el sistema tratado por sulfurización esta diferencia aumenta hasta 43.8° , alcanzando un ángulo de contacto máximo de 76.25° con respecto del residuo natural sin colector. Esto permite dilucidar un aumento significativo en el carácter hidrofóbico del mineral por dos vías: el contacto con colector y el tratamiento sulfurizante, lo cual lo vuelve apto para concentración por flotación.

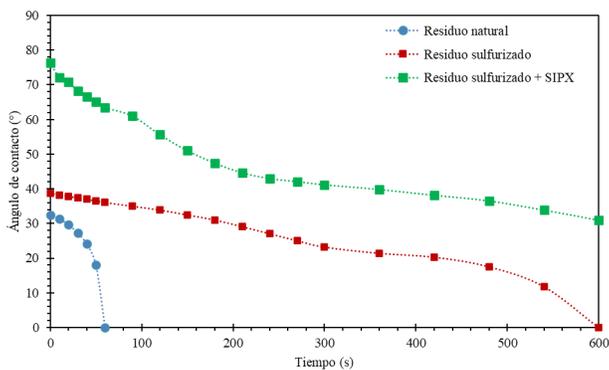


Figura 13. Variación del ángulo de contacto en función del tiempo para el residuo natural y tratado mediante sulfurización biogénica.

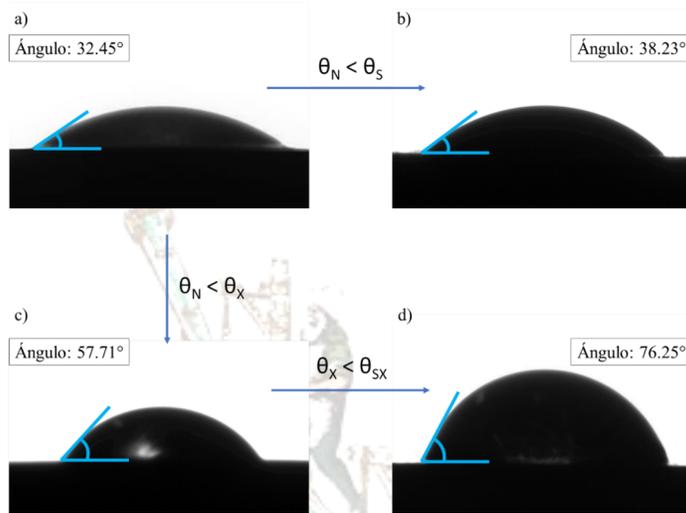


Figura 14. Ángulo de contacto inicial. a) Residuo natural, b) residuo sulfurizado, c) residuo natural + SIPX, d) residuo sulfurizado + SIPX.

Se asume que la variación más lenta del ángulo de contacto (figura 13) en el caso del residuo sulfurizado es la formación de una capa hidrofóbica tanto en la superficie de la pastilla como en los poros que repele al agua.

Adicionalmente, se considera que dicha capa hidrofóbica corresponde a la formación de un sulfuro metálico en la superficie del residuo por efecto de la sulfurización. En este sentido, el sulfuro metálico esperado correspondería al de hierro (FeS) dadas sus constantes de formación (K_{ps}), enlistados en la tabla 4. Un valor más alto de esta constante indica una probabilidad más alta de formación frente a los demás componentes metálicos que están presentes en el residuo metalúrgico.

Tabla 4. Valores de K_{ps} para la formación de distintos sulfuros metálicos.

Compuesto	K_{ps} (25°C)
FeS	8×10^{-19}
ZnS	2×10^{-25}
PbS	3×10^{-28}

Se realizó el análisis por FT-IR para el residuo natural y tratado por sulfurización. Los resultados se muestran en la figura 15. En 3391 cm^{-1} se muestra la banda característica de vibración del grupo funcional OH^- , congruente con la presencia de natrojarosita, cuya estructura contiene seis grupos de esta naturaleza. En la región de 1066 cm^{-1} se muestra la banda característica de estiramiento del grupo funcional SO_4^{2-} , y en 663 cm^{-1} logra observarse la banda correspondiente a la vibración de doblamiento del mismo. Las señales ubicadas en 1683 , 1619 y 663 cm^{-1} corresponden a la fase de sulfato de calcio o yeso. Este grupo es característico de la mayoría de las especies que integran el residuo metalúrgico. Para el residuo sulfurizado estas bandas presentan una disminución que puede atribuirse a que, a nivel superficial, el contenido de sulfatos disminuye por efecto de sulfurización y probable formación de sulfuros metálicos, cuyas bandas de vibración solamente son observables en longitudes de onda menores a 400 cm^{-1} (Reyes et al., 2016; Socrates, 2001).

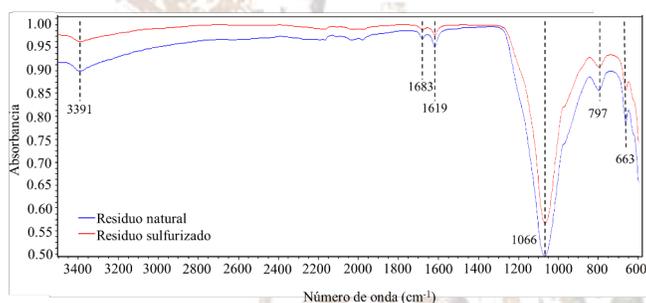


Figura 15. Espectro de FT-IR para el residuo metalúrgico natural y tratado por sulfurización biogénica.

CONCLUSIONES

Se realizó de manera satisfactoria la sulfurización del residuo metalúrgico utilizando sulfuro de hidrógeno (H_2S) como subproducto de consorcios bacterianos de tipo sulfato-reductor. Dicha sulfurización fue comprobada en experimentos de ángulo de contacto antes y después del tratamiento para el residuo metalúrgico y para las fases sintéticas de natrojarosita, anglesita y yeso, fases mayoritarias presentes en el residuo metalúrgico, obteniendo en todos los casos, exceptuando el yeso, un incremento en el grado de hidrofobicidad. El grado de aumento de hidrofobicidad se dio en el siguiente orden: natrojarosita > anglesita >> yeso. Estos resultados son totalmente congruentes con los resultados de microflotación, donde efectivamente se encontró que la fase que mayoritariamente se concentró fue la natrojarosita. Este resultado indica en el mismo sentido que la plata se encuentra en la estructura cristalina de la natrojarosita formando una solución sólida de Na-Ag jarosita (argento-natrojarosita).

Asimismo, la sulfurización se estudió en función de la adsorción de colector sobre la superficie mineral, resultando en una mejora de la interacción de xantato sobre la superficie de minerales oxidados que

constituyen el residuo metalúrgico tratado. Esto fue comprobado por las variaciones de potencial de carga superficial (ζ) observadas antes y después del tratamiento de sulfurización y experimentos de adsorción de colector, en los cuales, la cantidad máxima de adsorbente que puede permitir el residuo metalúrgico se incrementó de 7.17 a 7.74 mg/g.

Se logró incrementar en un 13.8% la recuperación de plata del residuo metalúrgico por flotación mediante el uso de un diseño de experimentos de tipo Box-Behnken, dando como resultado un 68.94% en las condiciones de trabajo optimizadas ($\text{pH} = 7.79$, $[\text{SIPX}] = 9 \times 10^{-4}$, $t_{\text{sulfurización}} = 2 \text{ h}$).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. Alondra Ramírez agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el financiamiento a través de la beca número 1239658. A la planta de refinación electrolítica de zinc de Industrial Minera México S.A. de C. V. (IMMSA), quien de manera generosa concedió muestras de trabajo necesaria para la investigación del proyecto. También agradecen a la M.M.I.M Rosa Lina Tovar por su apoyo técnico en la caracterización del sólido bajo estudio.

REFERENCIAS

- Alfaro, P., Moctezuma, C., & Castro, S. (2000). Improvements in the Leaching Circuit of IMMSA's Zinc Plant in San Luis Potosí, México. In *Lead-Zinc 2000* (pp. 251–260). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118805558.ch14>
- Asokan, P., Saxena, M., & Asolekar, S. R. (2006). Hazardous jarosite use in developing non-hazardous product for engineering application. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1589–1599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.054>
- Azañero-Ortiz, A., Nuñez-Jara, P. A., Figueroa-Loli, A., León-Delgado, E., Fernández-Salinas, S., Orihuela-Salazar, R., Caballero-Ríos, M., Bazán-Reyes, R., & Yi-Choy-Aragón, S. (2002). Flotación de minerales oxidados de plomo. *Revista Del Instituto de Investigación de La Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 5(10), 34–43.
- Boyanov, B., Peltekov, A., & Petkova, V. (2014). Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative roasting. *Thermochimica Acta*, 586, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.005>
- Calla-Choque, D., & Lapidus, G. T. (2020). Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. *Hydrometallurgy*, 192, 105289. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105289>

- Calla-Choque, D., Nava-Alonso, F., & Fuentes-Aceituno, J. C. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.085>
- Canpolat, G., & Ziyadanoğullari, R. (2023). Recovery of copper from complex copper oxide ore by flotation and leaching methods. *Advanced Physical Research*, 5(2), 103–116.
- Castro, S. A. (2004). *Optimización del proceso de recuperación de plata y oro en la flotación de los lodos ácidos de plomo-plata en refinerías electrolíticas de zinc* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Cord-Ruwisch, R. (1985). A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, 4(1), 33–36. [https://doi.org/10.1016/0167-7012\(85\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0167-7012(85)90005-3)
- EHS Laboratories. (2023). *What Are The 13 Priority Pollutant Metals?* <https://Leadlab.Com/What-Are-the-13-Priority-Pollutant-Metals/>.
- EPA. (2014). *Priority Pollutant List*. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.
- Fuerstenau, D. W., & Pradip. (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114–115, 9–26. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006>
- Gonzalez-Ibarra, A. A., Nava-Alonso, F., Uribe-Salas, A., & Castillo-Ventureno, E. N. (2016). Decomposition kinetics of industrial jarosite in alkaline media for the recovery of precious metals by cyanidation. *Can Metall Q*, 55, 448–454.
- Han, G., Wen, S., Wang, H., & Feng, Q. (2021). Surface sulfidization mechanism of cuprite and its response to xanthate adsorption and flotation performance. *Minerals Engineering*, 169, 106982. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106982>
- Han, H., Sun, W., Hu, Y., Jia, B., & Tang, H. (2014). Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidization-flotation in zinc hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.091>
- Herrera-Urbina, R., & Fuerstenau, D. W. (1983). *Aspectos termodinámicos de la flotación de anglesita, cerusita, malaquita y crisocola*. Universidad de California.
- IMMSA Grupo México. (2013). *Manual General del Área Húmeda. Revisión 11, 2013*.
- Islas, H., Flores, M. U., Juárez, J. C., Reyes, M., Blanco, A., Gutiérrez, E. J., Aguilar, J., Nolasco, M. C., Rodríguez, I., & Reyes, I. A. (2021). Silver leaching from jarosite-type compounds using cyanide and non-cyanide lixivants: A kinetic approach. *Minerals Engineering*, 174, 107250. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107250>
- Ju, S., Zhang, Y., Zhang, Y., Xue, P., & Wang, Y. (2011). Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc

- hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 554–558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.049>
- Kerolli–Mustafa, M., Fajković, H., Rončević, S., & Ćurković, L. (2015). Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.001>
- Liu, C., Zhu, G., Song, S., & Li, H. (2018). Interaction of gangue minerals with malachite and implications for the sulfidization flotation of malachite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 679–684. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.045>
- Morgan, S. W. K. (1977). *Zinc and Its Alloys*. Macdonald and Evans Ltd.
- Nolasco-Cuenca, M. C. (2022). *Estracción de plata contenida en lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato: análisis cinético y optimización* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Patiño, F., Cruells, M., Roca, A., Salinas, E., & Pérez, M. (2003). Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentinian ammonium jarosite in lime medium. *Hydrometallurgy*, 70(1–3), 153–161. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00074-4)
- Postgate, J. R. (1963). Versatile Medium for the Enumeration of Sulfate-Reducing Bacteria. *Applied Microbiology*, 11(3), 265–267. <https://doi.org/10.1128/am.11.3.265-267.1963>
- Reyes, I. A., Mireles, I., Patiño, F., Pandiyan, T., Flores, M. U., Palacios, E. G., Gutiérrez, E. J., & Reyes, M. (2016). A study on the dissolution rates of K-Cr(VI)-jarosites: kinetic analysis and implications. *Geochemical Transactions*, 17(1), 3. <https://doi.org/10.1186/s12932-016-0035-7>
- Sánchez, R. C. (2016). *Estudio de la evolución de fases minerales durante la secuencia de tostación–lixiviación de Zinc y su efecto en la flotación de plata y plomo* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* (3rd ed.). John Wiley & sons.
- Tang, L., Tang, C., Xiao, J., Zeng, P., & Tang, M. (2018). A cleaner process for valuable metals recovery from hydrometallurgical zinc residue. *Journal of Cleaner Production*, 201, 764–773. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.096>
- Wang, H., Wen, S., Han, G., & Feng, Q. (2021). Adsorption characteristics of Pb(II) species on the sulfidized malachite surface and its response to flotation. *Separation and Purification Technology*, 264, 118440. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118440>
- Wu, D., Wen, S., Deng, J., Liu, J., & Mao, Y. (2015). Study on the sulfidation behavior of smithsonite. *Applied Surface Science*, 329, 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.167>
- Xue, J., Qu, Y., Chen, Y., Zhang, C., & Bu, X. (2023). Effective sulfide flotation of cerussite by using trithiocyanuric acid as a novel sulfurizing reagent. *Minerals Engineering*, 198, 108087. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108087>

Ziyadanogullari, R., & Aydin, F. (2005). A New Application For Flotation Of Oxidized Copper Ore. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 04(02), 67–73. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2005.42006>

