



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Evaluación de reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbón mineral de bajo rango

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Javier Ernesto Vilasó Cadre

Asesores:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero de 2022





Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Evaluación de reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbón mineral de bajo rango

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Javier Ernesto Vilasó Cadre

Asesores:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

SINODALES:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

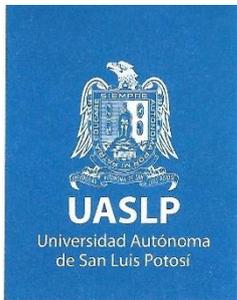
Dr. Martín Reyes Pérez

Dra. María Guadalupe Sánchez Loredó

Dr. Gilberto Rosales Marín

San Luis Potosí, S. L. P.

Febrero de 2022



FACULTAD DE
INGENIERÍA

18 de noviembre de 2021

**LIC. JAVIER ERNESTO VILASÓ CADRE
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Alien Blanco Flores**, Asesor y Coasesora de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestro en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 18 de noviembre del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"EVALUACIÓN DE REACTIVOS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES PARA LA FLOTACIÓN DE CARBÓN MINERAL DE BAJO RANGO"

Introducción

1. Antecedentes de la flotación de carbones de bajo rango
 2. Materiales y métodos para la evaluación de reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbones de bajo rango
 3. Resultados y discusión
- Conclusiones
Referencias

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

**DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCION

www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria - CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al 39
fax (444) 826 2336



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Área de Investigación y Estudios de Posgrado

Aclaración

El presente trabajo que lleva por título:

“Evaluación de reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbón mineral de bajo rango”

se realizó en el periodo de enero de 2020 a enero de 2022 bajo la dirección del **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez** y la **Dra. Alien Blanco Flores**

Originalidad

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

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

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

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

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

Nombre y Firma del autor

Javier Ernesto Vilasó Cadre



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



El que suscribe Javier Ernesto Vilasó Cadre ,
con domicilio en Fray José de Arlegui 1420
Colonia / fraccionamiento Viveros
C.P. 78290 Tel. 4447136476 Ciudad San Luis Potosí
 y en mi carácter de autor y titular de la tesis que
lleva como nombre: Evaluación de reactivos convencionales y no convencionales

para la flotación de carbón mineral de bajo rango, en lo sucesivo “LA OBRA” y por
ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que
lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización
de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

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

San Luis Potosí, S.L.P., a 01 de febrero de 20 22

Atentamente,

FIRMA
AUTOR

Agradecimientos

Primero agradezco a Dios y a la vida por darme una oportunidad profesional y personal en este hermoso país. A su gente y su cultura a la cual siempre admiré y de la cual también me siento uno más.

A mi familia, porque siempre ha sido una pieza clave para lograr cualquiera de mis metas. A mi mamá, que solo Dios, ella y yo sabemos cuánto ha sido su sacrificio para que mi vida haya llegado hasta esta y cada etapa. A mi hermana, que es la razón de casi todo mi esfuerzo. A Adrián por su apoyo y celebración de cada resultado, por cuidar a mi mamá y a mi hermana. A Héctor, por su apoyo incondicional e incomparable, por impulsarme cada vez que me dice que “no soy consciente de que profesionalmente puedo llegar a donde yo quiera”. Gracias por estar en los momentos difíciles. A

Mary, porque desde que llegué al Instituto de Metalurgia ha sido apoyo e impulso, celebrando mutuamente el resultado y logro de cada uno, por el apoyo en el trabajo, por tanto cariño. A José Roberto, por ser hermano, amigo, confidente. Porque a pesar de la distancia lo siento tan cerca como siempre, por tantos años de amistad. A César, por aplaudir cada logro, cada etapa, por estar cerca también a pesar de la distancia. A los amigos de tantos años: Yoel, Yoan y Edmundo, que siempre han estado a pasar de ya estar todos dispersos. A Morris, ese hermano en el cual siempre he visto un paradigma profesional y personal. A Rami, que desde hace ya muchos años se ha convertido en un amigo. Por no pensarlo cada vez que ha tenido que apoyarme en algo, por sus consejos, sus conversaciones divertidas y sus locuras. A Tony Alfonso Roque, amigo de tantos años, de tantas etapas, por ese cariño especial que siempre me ha profesado y que a veces creo no merecer. A Juan y a Lázaro, por su apoyo y participación. Por ser de los pocos amigos que he construido en esta nueva vida. ¿Quién iba a pensar que estos químicos cubanos se iban a encontrar nuevamente en San Luis Potosí? A veces la vida hace cosas increíbles. Tantos lugares, tantos momentos y coincidir. A la Dra. María de los Ángeles Arada Pérez, porque siempre me ha apoyado; aún lejos, sus consejos y su guía no han faltado. A mis tío-abuelos, a mis primas Miriam e Iliana y a mi tía Damilet, que siempre han estado pendientes de mí, y orgullosos de mi carrera.

En general, a todos y cada uno de mis amigos, los que mencioné y los que no, porque son muchas las personas que siempre me han aconsejado y apoyado.

A mi asesor el Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez, por su apoyo en todo momento, por haberme introducido en el hermoso mundo de los Minerales, por su preocupación más allá de lo profesional. A la Dra. Alien Blanco Flores, igualmente por su apoyo y asesoría tanto profesional como personal. Por su acertada guía en el camino de la Ciencia de Materiales. A ambos muchas gracias. Agradezco también al Dr. Emmanuel J. Gutiérrez Castañeda y a la Dra. Helen Paola Toledo Jaldin por las correcciones de idioma y contenido a los artículos escritos, que sirvieron como base para esta tesis. A la Dra. Marquidia Pacheco Pacheco del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por el apoyo con la Microscopía Electrónica de Transmisión.

Al Consejo Nacional de la Ciencia y la Tecnología de México, por la beca 1035456 para la realización de esta investigación.

Al Instituto de Metalurgia, a todos sus académicos, técnicos y alumnos, por los conocimientos adquiridos y el apoyo en el trabajo. A mis compañeros de generación: Kike, Dulce, Mary, Sócrates, Abraham y Mago. A Néstor, Lucy, Juanjo y Dani. A los técnicos Martha, Manuel, Paco, Rosi y Claudia, por el apoyo en los laboratorios. A los coordinadores del posgrado el Dr. Roel Cruz Gaona y el Dr. Cristóbal A. Pérez Alonso, a la secretaria del posgrado Jenny Zertuche, por el apoyo en cada trámite.

A todos y cada uno de los que han sido parte de esta maravillosa etapa,

Muchas gracias

En esta investigación se evaluaron reactivos orgánicos convencionales y no convencionales (nanométricos) en la flotación de dos carbones de bajo rango. Se probaron 15 sustancias en la flotación de grafito como modelo mineral. Todas, excepto el acetonitrilo, fueron eficaces como colector o depresor de grafito, superando o disminuyendo la flotación natural según el objetivo. La 1-butilamina, el 3-fenil-1-propanol y las nanopartículas de poliestireno fueron evaluadas en dos carbones como colector. Las nanopartículas de almidón fueron evaluadas como depresor. El carbón sub-bituminoso presentó un contenido de carbono del 46.2 % y el mineral carbonoso un 2.0 %. Los grupos básicos superficiales fueron predominantes en ambos minerales. La 1-butilamina fue mejor colector en la flotación del carbón sub-bituminoso que el queroseno y el diésel. La variación del potencial zeta luego de acondicionar el mineral corroboró la modificación de la superficie. El ángulo de contacto sobre una superficie de grafito disminuyó de 82.3° para el agua a 32.2° para una disolución 10^{-3} mol/L de 1-butilamina. Bajo condiciones óptimas de pH 5, tiempo de flotación de 2 min y 10^{-3} mol/L de 1-butilamina, este colector recupera el 100 % del carbón y el 88.6 % de todo el mineral. El 3-fenil-1-propanol fue mejor colector que la 1-butilamina, el queroseno y el diésel para el mineral carbonoso de bajo rango. Mediante FTIR se comprobó la modificación de la superficie del carbón cuando se acondiciona con este reactivo, esto fue corroborado con los resultados obtenidos de potencial zeta. El ángulo de contacto de este reactivo fue de 8.7°. Bajo condiciones óptimas de pH 4, tiempo de flotación de 1.6 min y dosificación de 99.9 μ L, el 3-fenil-1-propanol recupera el 96.8 % del carbón y el 81.8 % de todo el mineral. Las nanopartículas de poliestireno fueron sintetizadas mediante polimerización en microemulsión, presentando semicristalinidad, con morfología esférica y tamaños entre 10 y 15 nm. Este reactivo nanométrico fue mejor colector de carbón que el queroseno y el diésel en el mineral carbonoso de bajo rango. Las mediciones de potencial zeta demostraron la modificación de la superficie. El ángulo de contacto con el grafito fue de 50.4°. Bajo condiciones óptimas de pH 6.1, tiempo de flotación de 2 min y una dosificación de nanopartículas de 1000 μ L, se recupera el 99.5 % del carbón y un 72.3 % de todo el mineral. En el carbón sub-bituminoso las nanopartículas de poliestireno no funcionaron como reactivo de flotación. Las nanopartículas de almidón fueron sintetizadas por nanoprecipitación, presentando cristalinidad, con morfología esférica y tamaño de 5-10 nm. Este depresor fue superior al almidón cáustico tanto en el carbón sub-bituminoso como en el mineral carbonoso de bajo rango. Los resultados de FTIR mostraron la modificación de la superficie mineral por las nanopartículas; esto fue corroborado por mediciones de potencial zeta en ambos minerales.

Este depresor aumentó el ángulo de contacto etanol-agua de 0° a 45.6°. Bajo condiciones óptimas de pH 7, tiempo de 1.99 min y 300 µL de depresor se retuvo el 22.4 % del carbón en las colas y un 25.9 % de mineral en la flotación del carbón sub-bituminoso, mientras que en la flotación del mineral carbonoso de bajo rango se logra contener el 48.1 % del carbón y un 36.8 % de todo el mineral a pH 5, tiempo de flotación de 2 min y 150 µL de depresor nanométrico de almidón.

Palabras claves: carbón de bajo rango; flotación; 3-fenil-1-propanol; amina; nanopartículas poliméricas

<i>Introducción</i>	1
Problema científico	4
Hipótesis.....	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos.....	4
Justificación.....	5
<i>1. Antecedentes de la flotación de carbones de bajo rango</i>	6
1.1. El carbón mineral	6
1.1.1. El carbón y otros minerales	8
1.2. Flotación por espuma	8
1.2.1. Cinética de flotación.....	11
1.2.2. Variables de flotación.....	12
1.2.2.1. Propiedades del mineral	13
1.3. Reactivos de flotación	13
1.3.1. Colectores.....	14
1.3.2. Depresores.....	15
1.3.3. Activadores.....	16
1.3.4. Espumantes y modificadores de pH	16
1.4. Compuestos nanoestructurados como reactivos de flotación.....	17
1.4.1. Criterios de selección de nanopartículas para procesos de flotación	19
1.4.1.1. Hidrofobicidad	19
1.4.1.2. Estabilidad coloidal	20
1.4.1.3. Tamaño.....	20
1.4.1.4. Dureza	21
1.4.2. Síntesis de nanopartículas para la flotación de carbono mineral	21
1.4.2.1. Síntesis de nanopartículas de poliestireno.....	22

1.4.2.2. Síntesis de nanopartículas de almidón	23
<i>2. Materiales y métodos para la evaluación de reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbones de bajo rango</i>	<i>25</i>
2.1. Reactivos, equipamiento y esquema experimental	25
2.2. Minerales	26
2.2.1. Caracterización de los minerales	26
2.2.1.1. Metodologías experimentales para la caracterización de los minerales carbonosos. 26	
2.2.1.1.1. Determinación de pH del mineral (Colpas <i>et al.</i> , 2017).....	26
2.2.1.1.2. Determinación de carbono orgánico total por gravimetría (Jackson, 1958)	27
2.2.1.1.3. Determinación de carbonatos mediante el calcimetría de Bernard (Jackson, 1958)	27
2.2.1.1.4. Determinación de grupos ácidos y básicos (Colpas <i>et al.</i> , 2017).....	28
2.2.1.1.5. Composición de fases	29
2.3. Estudios de microflotación	29
2.3.1. Optimización de la flotación empleando los nuevos reactivos	31
2.3.2. Estudios de interacción: FTIR, Potencial zeta, Ángulo de contacto	32
2.4. Síntesis de reactivos nanoestructurados	33
2.4.1. Nanopartículas de poliestireno	33
2.4.2. Nanopartículas de almidón.....	33
2.4.3. Caracterización de nanopartículas.....	33
<i>3. Resultados y discusión</i>	<i>35</i>
3.1. Caracterización de los minerales	35
3.2. Caracterización de nanopartículas.....	37
3.2.1. Nanopartículas de poliestireno	37
3.2.2. Nanopartículas de almidón.....	38
3.3. Estudios de flotación	40
3.3.1. Selección de tamaños para microflotación.....	40
3.3.2. Evaluación de reactivos para la flotación de grafito	41

3.3.3. Flotación de carbón en minerales usando reactivos convencionales	43
3.3.3.1. Flotación de carbón sub-bituminoso con 1-butilamina	43
3.3.3.2. Flotación de carbón en mineral carbonoso de bajo rango con 3-fenil-1-propanol....	47
3.3.4. Flotación de carbón usando reactivos basados en nanopartículas.....	51
3.3.4.1. Flotación de carbón usando nanopartículas de poliestireno	51
3.3.4.2. Depresión de carbón usando nanopartículas de almidón	54
3.3.5. Optimización de condiciones de flotación empleando nuevos reactivos.....	58
3.3.5.1. Optimización de flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina como colector	58
3.3.5.2. Optimización de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando 3-fenil-1-propanol como colector.....	64
3.3.5.3. Optimización de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de poliestireno como colector	69
3.3.5.4. Optimización de la depresión de carbón usando nanopartículas de almidón como depresor	74
3.3.5.4.1. Depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso	74
3.3.5.4.2. Depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango.....	79
<i>Conclusiones</i>	85
<i>Referencias</i>	87

Figura 1. Esquema de una celda de flotación donde se han identificado las principales partes.....	9
Figura 2. Etapas de la interacción de una partícula de mineral con una burbuja.....	10
Figura 3. Curvas recuperación-tiempo y grado-tiempo de un proceso de flotación.....	11
Figura 4. Variables de un proceso de flotación de minerales por espuma.....	12
Figura 5. Formas de interacción mineral-burbuja en presencia de un colector nanoestructurado.....	18
Figura 6. Esquema experimental de la investigación para la evaluación de nuevos reactivos orgánicos para la flotación de carbón mineral.....	25
Figura 7. Tubo de Hallimond para experimentos de microflotación.....	30
Figura 8. Patrón de Difracción de Rayos X con resultados semicuantitativos para el carbón sub-bituminoso (CSB).....	35
Figura 9. Patrón de Difracción de Rayos X con resultados semicuantitativos para mineral carbonoso de bajo rango (MCBR).....	36
Figura 10. Patrón de Difracción de Rayos X para las nanopartículas de poliestireno.	37
Figura 11. Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de poliestireno. Histograma de tamaños	38
Figura 12. Patrón de Difracción de Rayos X para las nanopartículas de almidón.....	39
Figura 13. Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de almidón. Histograma de tamaños.....	40
Figura 14. Resultados de la flotación natural de grafito a diferentes fracciones de tamaño de partícula.....	41
Figura 15. Recuperación de grafito por flotación para los reactivos evaluados.....	42
Figura 16. Resultados de la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso (CSB) empleando diferentes colectores.....	44
Figura 17. Espectros FTIR para el carbón sub-bituminoso (CSB) antes y después de ser acondicionado con 1-butilamina (BtNH ₂) 10 ⁻⁴ mol/L.....	45
Figura 18. Potencial zeta en función del pH para el carbón sub-bituminoso (CSB) antes y después de ser acondicionado con 1-butilamina.....	46

Figura 19. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) 1-butilamina 10^{-3} mol/L.....	46
Figura 20. Resultados de la flotación en el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) empleando diferentes colectores.....	47
Figura 21. Estructura molecular del 3-fenil-1-propanol.....	48
Figura 22. Espectros FTIR para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con 3-fenil-1-propanol (3F1P).....	49
Figura 23. Potencial zeta en función del pH para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con 3-fenil-1-propanol (3F1P).....	50
Figura 24. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) 3-fenil-1-propanol.....	50
Figura 25. Resultados de la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso (CSB) y en un mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) empleando nanopartículas de poliestireno (NPs PS) y los colectores hidrofóbicos queroseno y diésel.....	51
Figura 26. Espectros FTIR para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de poliestireno (NPs PS).....	52
Figura 27. Potencial zeta en función del pH para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de poliestireno (NPs PS).....	53
Figura 28. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) Nanopartículas de poliestireno en agua.....	53
Figura 29. Resultados de la depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso (CSB) y en un mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) empleando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).....	54
Figura 30. Espectros FTIR para el carbón sub-bituminoso (CSB) y el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de almidón (NPs Almidón).....	55
Figura 31. Potencial zeta en función del pH para el carbón sub-bituminoso (CSB) y el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de almidón (NPs Almidón).....	56
Figura 32. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) Nanopartículas de almidón.....	57
Figura 33. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral (RM) y Recuperación de Carbón (RC) en la optimización	

de la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina (BtNH ₂) como colector.....	61
Figura 34. Superficie de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina (BtNH ₂) como colector.....	62
Figura 35. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral (RM) y Recuperación de Carbón (RC) en la optimización de la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando 3-fenil-1-propanol como colector.....	67
Figura 36. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando 3-fenil-1-propanol (3F1P) como colector.....	68
Figura 37. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral (RM) y Recuperación de Carbón (RC) en la optimización de la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de poliestireno como colector.....	72
Figura 38. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de poliestireno (NPs PS) como colector.....	73
Figura 39. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral en cola (RM) y Recuperación de Carbón en cola (RC) en la optimización de la depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso usando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).....	77
Figura 40. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral en cola (RM) y la Recuperación de Carbón en cola (RC) en la depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso usando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).....	78
Figura 41. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral en cola (RM) y Recuperación de Carbón en cola (RC) en la optimización de la depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando	

nanopartículas de almidón (NPs Almidón).....	82
Figura 42. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral en cola (RM) y la Recuperación de Carbón en cola (RC) en la depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).....	83

Tabla 1. Técnicas de caracterización para los minerales carbonosos.....	26
Tabla 2. Reactivos evaluados en la flotación de grafito.....	29
Tabla 3. Parámetros químico-físicos de los minerales utilizados en la investigación....	36
Tabla 4. Recuperación de grafito por flotación empleando diferentes sustancias orgánicas como reactivos.....	41
Tabla 5. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones de flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso utilizando 1-butilamina como colector.....	58
Tabla 6. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral (RM) en la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso utilizando 1-butilamina como colector.....	59
Tabla 7. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso utilizando 1-butilamina como colector.....	60
Tabla 8. Experimento óptimo para la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina como colector.....	63
Tabla 9. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando 3-fenil-1-propanol como colector.....	64
Tabla 10. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral (RM) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando 3-fenil-1-propanol como colector.....	65
Tabla 11. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando 3-fenil-1-propanol como colector.....	66
Tabla 12. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de poliestireno como colector.....	69
Tabla 13. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral (RM) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de poliestireno como colector.....	70

Tabla 14. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de poliestireno como colector.....	71
Tabla 15. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones para la depresión de carbón utilizando nanopartículas de almidón en la flotación de un carbón sub-bituminoso.....	74
Tabla 16. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral en las colas de flotación (RM) de un carbón sub-bituminoso utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.....	75
Tabla 17. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón en las colas de flotación (RC) de un carbón sub-bituminoso utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.....	76
Tabla 18. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones para la depresión de carbón utilizando nanopartículas de almidón en la flotación de un mineral carbonoso de bajo rango.....	79
Tabla 19. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral en las colas de flotación (RM) de un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.....	80
Tabla 20. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón en las colas de flotación (RC) de un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.....	81
Tabla 21. Experimento óptimo para la depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de almidón.....	84

El carbón mineral es un recurso natural de marcada importancia socioeconómica. Su alto contenido de carbono lo hace esencial para la generación de energía. Se forma como resultado de la mineralización a largo plazo de la materia orgánica terrestre. El carbón tiene aplicaciones, además, en la industria de materiales para la producción de aceros, de fibras de carbono, productos adsorbentes, entre otras. El carbón mineral se clasifica atendiendo a su contenido de carbón y poder calórico (Corona *et al.*, 2006; Osborne, 2013).

El carbón se encuentra en forma de cuerpos horizontales ubicados en depresiones o cuencas antiguas. Los mantos de carbón mineral se pueden localizar a diferentes profundidades con espesores igualmente variables. Esto ha obligado al desarrollo de diferentes tecnologías de extracción dependiendo de esta profundidad y extensión. En minas subterráneas la extracción máxima puede ser de hasta 300 m, si bien existen reservas de carbón mineral localizadas hasta los 1200 m de profundidad (Stefanko, 1983; Servicio Geológico Mexicano, SGM, 2020).

El carbón mineral puede ser fácilmente separado de materiales mediante flotación porque tiene una elevada hidrofobicidad. Esta propiedad se debe a la presencia de un alto contenido de carbono ya sea grafitico u orgánico, dependiendo del grado de mineralización. Cuando la composición es orgánica, se han identificado cadenas carbonadas alifáticas saturadas, insaturadas y aromáticas, así como grupos funcionales carbonilo, carboxilo e hidroxilo alcohólico y fenólico (Georgakopoulos *et al.*, 2003).

Esta característica hidrofóbica se convierte en un problema cuando el carbón aparece como ganga en otros minerales como los sulfurados de zinc, cobre, plomo, entre otros (Stefanko, 1983; Osborne, 2013). Además de disminuir el grado de los minerales de valor en los concentrados, debido a su elevada área superficial, el carbón tiende a adsorber reactivos de flotación para la separación de los minerales de interés. Cuando aparece en altas cantidades se puede introducir en el circuito un banco de preflotación para separar el carbón, empleando como colectores sustancias hidrofóbicas como petróleo, queroseno, aceite lubricante, entre otros (Boylu y Laskowski, 2007; Jorjani *et al.*, 2013; Tan *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017). Cuando aparece en pequeñas cantidades es posible deprimirlo empleando polímeros naturales como almidón, dextrina o carboximetilcelulosa (Osborne, 2013). Sin embargo, el problema es aún más complejo, teniendo en cuenta que el carbón mineral, sobre todo el de bajo rango (carbones sub-bituminosos y lignito), siempre tiene algún grado de oxidación. El carbón oxidado tiene propiedades más o menos hidrofílicas dependiendo de la oxidación, por lo que se

flota con colectores catiónicos orgánicos como aminas (Sarıkaya y Ozbayoglu, 1995), pero este tipo de sustancias no han mostrado ser reactivos universales. Por esto, actualmente los carbones de bajo rango/oxidados son un asunto pendiente en los circuitos de flotación, lo cual se ve agravado por el hecho de que carbones de bajo rango pueden contener hasta un 57 % de carbón fijo (Corona *et al.*, 2006).

La búsqueda de reactivos de flotación más eficientes para la separación de carbón mineral de bajo rango/oxidados podría ser una alternativa para la solución del problema. Sin embargo, estas sustancias no han cambiado mucho en años y se siguen usando las mencionadas, que, si bien no son caras, se requieren grandes cantidades para lograr resultados aceptables en el caso de los reactivos hidrofóbicos, o no son completamente selectivos para toda la superficie carbonosa en el caso de los iónicos (Li *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017).

Las investigaciones en materia de nuevos reactivos de flotación de carbones de bajo rango podrían abordarse desde dos perspectivas: nuevas estructuras moleculares con mayor selectividad y efectividad (reactivos convencionales), o utilizando estructuras químicas en una distribución física diferente como es la nanométrica (reactivos no convencionales o avanzados). En dirección a la primera mencionada, las investigaciones han mostrado que estructuras polares no iónicas que contienen grupos oxigenados pueden conducir a mejores recuperaciones de carbón oxidado. Sin embargo, este tipo de moléculas no han sido lo suficientemente exploradas aún (Wen *et al.*, 2017). Por otro lado, los pocos reportes científicos que se tienen sobre el uso de nanopartículas en flotación, han mostrado mayor eficiencia en su uso como colectores. Se requieren muy pocas cantidades de nanopartículas para lograr una alta cobertura de las partículas del mineral, lo que se traduce en una mayor recuperación y menos consumo de reactivo. Además, las ventajas relacionadas con la variedad de tamaños y formas de las nanopartículas pueden ofrecer posibilidades de diseño y obtención de sustancias nanoestructuradas con propiedades enfocadas hacia las características superficiales específicas del mineral (Yang *et al.*, 2011; Dong, 2016). La nanotecnología podría introducir mejores resultados en los procesos de flotación lo que se traduce en una mayor factibilidad económica. El uso de este tipo de reactivos como depresores aún no parece haber sido reportado.

Una posible vía para mejorar aún más la flotación de carbones de bajo rango es mediante la utilización de estrategias estadístico-matemáticas de optimización. Las condiciones fisicoquímicas pueden ser optimizadas para conducir a una mejor recuperación o depresión del carbón.

En este trabajo se presentan los resultados de una investigación encaminada a buscar nuevos reactivos colectores y depresores para la flotación de carbón mineral de bajo rango/oxidado, basándose en estructuras orgánicas convencionales y en nanopartículas como reactivos no convencionales. Se ha utilizado la optimización mediante diseño experimental de superficie de respuesta para conducir la flotación a mejores resultados empleando los reactivos seleccionados.

Problema científico

El carbón mineral presente en la ganga de otros minerales provoca una disminución de la ley del concentrado, así como el consumo elevado de reactivos de flotación, lo que obliga a su separación mediante preflotación o depresión.

Hipótesis

El uso de nuevas sustancias orgánicas polares iónicas y no iónicas, así como nanopartículas poliméricas como reactivos de flotación junto con estrategias de optimización matemático-estadísticas permite una separación eficiente de carbón mineral de bajo rango.

Objetivo general

Evaluar la efectividad de nuevas sustancias orgánicas y nanopartículas poliméricas como reactivos de flotación de carbón mineral.

Objetivos específicos

- Caracterizar el carbón mineral para la determinación de sus propiedades por medio de técnicas fisicoquímicas.
- Evaluar moléculas orgánicas como reactivos de flotación de carbón mineral de bajo rango mediante experimentos de microflotación.
- Sintetizar nanopartículas de poliestireno mediante polimerización en microemulsión, y de almidón mediante nanoprecipitación, para su uso como reactivos de flotación de carbón mineral.
- Caracterizar las nanopartículas sintetizadas para el conocimiento de sus propiedades morfológicas, estructurales y funcionales mediante técnicas fisicoquímicas.
- Evaluar las nanopartículas sintetizadas como reactivos de flotación de carbón mineral mediante experimentos de microflotación.
- Estudiar la modificación de la superficie de los minerales mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, medición de potencial zeta y medición de ángulo de contacto.

- Optimizar mediante diseño experimental de superficie de respuesta la flotación de carbón empleando los reactivos seleccionados.

Justificación

El carbón presente en la ganga de los minerales puede ser un problema durante los procesos de flotación debido a que disminuye la ley del concentrado y provoca un elevado consumo de reactivos. El carbón mineral puede ser separado mediante preflotación cuando se presenta en grandes cantidades, o puede ser deprimido cuando su contenido es inferior al 2 %. Los carbones de bajo rango presentan oxidación superficial que hace más complicada su eliminación en los circuitos. Para hacer selectiva la flotación se utilizan reactivos colectores y para evitar que este pase al concentrado se utilizan depresores. Como colectores se emplean sustancias como el queroseno, petróleo, ciclohexano, dodecano, aminas y otras (Boylu y Laskowski, 2007; Jorjani *et al.*, 2013; Tan *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017). Como depresores se utilizan polímeros orgánicos como almidón, dextrina, o carboximetilcelulosa (Osborne, 2013). Generalmente para lograr resultados aceptables en los carbones de bajo rango se necesitan altas dosificaciones de estos reactivos convencionales.

En la literatura se reportan investigaciones que han demostrado que las sustancias con estructuras moleculares oxigenadas no iónicas, así como sustancias nanoestructuradas pueden ser más eficientes como reactivos de flotación para carbones de bajo rango (Yang *et al.*, 2011; Wen *et al.*, 2017). En general, los reactivos tradicionales de flotación de carbón mineral no han cambiado mucho desde su introducción. Por esto, se considera importante la investigación para la evaluación de nuevas sustancias orgánicas convencionales y no convencionales como colectores y depresores de carbón mineral de bajo rango. De este modo, se persigue proponer nuevos reactivos para la flotación de carbón más eficientes y selectivos.

1. Antecedentes de la flotación de carbones de bajo rango

1.1. El carbón mineral

El carbón mineral es una roca sedimentaria de color negro, muy rica en carbono y con cantidades variables de otros elementos como hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno. Arde fácilmente y es uno de los combustibles fósiles más utilizados. Se forma por la acumulación y descomposición de materia orgánica terrestre (vegetales, maderas, cortezas y esporas) en zonas pantanosas, lagunares o marinas de poca profundidad cubiertas con sedimentos que favorecen las condiciones de temperatura y presión para la digestión microbiana de la materia y el consecuente enriquecimiento de carbono como parte de su metabolismo. Este proceso se conoce como carbonización (Stefancko, 1983).

Existen varios tipos de carbón mineral que se diferencian principalmente por el contenido de carbono (Corona *et al.*, 2006):

- Turba: es un carbón de formación reciente, en el cual puede distinguirse la estructura de los vegetales que lo forman. Se caracteriza por ser esponjosa y ligera. Además, contiene la proporción más baja de carbono con un alto índice de humedad, y deja una gran cantidad de cenizas en su combustión. Después de secada, la turba desprende entre 12.5 y 16.7 MJ/kg.
- Lignito: Es más pobre en carbono que la hulla. Posee entre el 25 y 30 % de carbono y su color es negro mate; se caracteriza por manchar los dedos al tocarlo y dejar una proporción elevada de cenizas al arder. Las mejores variedades del lignito desprenden hasta 27.1 MJ/kg.
- Hulla: De calidad y poder calorífico inferior a la antracita. Deja al arder mayor cantidad de cenizas y posee del 75 al 90 % de carbono. Su poder calorífico oscila entre 29.2 y 33.4 MJ/kg.
- Antracita: Entre todas las variedades de carbón es la de mejor calidad. Posee entre el 90 y el 97 % de carbono y es el de más antigua formación, constituido por un mineral negro, brillante y sonoro a la percusión, que arde sin dejar humo y deja poca ceniza o materias inertes; este mineral desprende en su combustión completa entre 33.4 y 37.2 MJ/kg.

Otro sistema de clasificación introduce la siguiente serie de carbones de menor a mayor rango: Turba - Lignito - Carbón sub-bituminoso - Carbón bituminoso - Antracita. Estas clasificaciones son derivadas de las propiedades como: reflectancia, humedad, contenido volátil, plasticidad y

contenido de ceniza. La antracita es carbón de alto rango, los bituminosos son de rango medio y a partir de los sub-bituminosos, todos se consideran de bajo rango (SGM, 2020).

Los carbones sub-bituminosos son los más útiles dentro de los de bajo rango, debido a su mayor poder calórico en comparación con el lignito, otro tipo de carbón del mismo rango. Se caracterizan por ser de un color gris negro a marrón oscuro y sin brillo. Pueden contener entre un 35 % y un 45 % de carbono. Se suelen encontrar enterrados a mayor profundidad que el lignito. Por lo que están afectados por más presión y temperatura, lo que a posterior permite que se forme el carbón bituminoso (SGM, 2020).

El carbón mineral se localiza en forma de cuerpos horizontales o inclinados, denominados mantos, ubicados en depresiones o cuencas antiguas. Los mantos son de gran extensión y llegan a alcanzar profundidades de hasta 1200 m. Sus espesores son muy variables y pueden ir desde unos cuantos centímetros hasta 100 m. En México llegan a tener un espesor máximo de 3 m (Bazán, 2005; Corona *et al.*, 2006; SGM, 2020).

La explotación minera de carbón puede realizarse mediante diferentes métodos dependiendo de la profundidad. Los tajos permiten la extracción de carbón a profundidades inferiores a 50 m. Consiste en retirar el material estéril para recuperar el carbón. Las minas subterráneas permiten recuperarlo hasta 300 m. En el proceso, se emplean rampas que van desde la superficie hasta llegar al manto. Una vez cortado el carbón es trasladado al exterior a través de bandas. Los pozos son otra forma de extracción que consiste en un agujero vertical de aproximadamente dos metros de diámetro y profundidades de 30 hasta 70 m. Facilita cortar el manto para desarrollar sobre él una serie de galerías de 50 m de largo en forma de retícula de donde extraen el carbón; con el uso de carretillas y un pequeño malacate es llevado al exterior. Este tipo de minería es muy insegura. Los países con mayor producción carbón mineral son China, Estados Unidos, Unión Europea y Australia (Stefanko, 1983; Bazán, 2005; Corona, 2006; Osborne, 2013).

Los principales yacimientos mexicanos de carbón se localizan en los estados de Coahuila, Sonora y Oaxaca. El país produce alrededor de 13 millones de toneladas anuales, las cuales se producen casi en su totalidad en el estado de Coahuila (INEGI, 2020; SGM, 2020).

La importancia del carbón mineral como recurso natural radica en su elevado poder calórico y, por tanto, su uso en la generación de energía. El carbón suministra en la actualidad el 39 % de la electricidad de todo el mundo. En México, el 6 % de electricidad que se consume se genera a partir del carbón (Bazán, 2005).

1.1.1. El carbón y otros minerales

El carbón mineral puede estar relacionado con otros minerales. Silva *et al.* (2011) muestra la presencia de minerales de hierro como ankerita, hematita, illita, jarosita, magnetita y pirita en minas de carbón. Además de una gran cantidad de otros minerales en menores cantidades. La pirita es uno de los minerales más asociados con el carbón mineral (Abadi, 1987; Silva *et al.*, 2012). El calor desprendido en la oxidación de este mineral se considera un factor desencadenante de la autoignición del carbón mineral, lo cual puede constituir un riesgo laboral y una pérdida económica (Silva *et al.*, 2011).

El carbón también puede presentarse como ganga en otros minerales, lo cual puede constituir un problema para los procesos tecnológicos de flotación de minerales como los de Zn, Pb o Cu. El carbón presenta un área superficial específica alta y una elevada facilidad para interactuar con compuestos orgánicos, lo que lo convierte en un excelente adsorbente para los reactivos usados en flotación, lo que trae, consecuentemente, un consumo elevado de estos. Por esta razón, es un reto tecnológico disminuir todo lo posible los niveles de carbón en los procesos de flotación de otros minerales. Franco y Palacios (2012) muestran la separación por flotación de cobre con un xantato y la depresión del carbón presente empleando dextrina. Azareño (2015) plantea la existencia frecuente de carbón en los depósitos de oro. Cuando se encuentra en altas cantidades es conveniente flotarlos con aceite combustible. Se produce un concentrado de carbón que se descarta. Para recuperar el oro, el relave de flotación entonces es reflatado en presencia de dextrina-guar como depresor de carbón. El concentrado final es lixiviado con cianuro.

1.2. Flotación por espuma

La flotación por espuma es el método de separación de minerales más usado. Fue introducida como proceso de minerales en el año 1900 y patentado en 1905. Desde entonces ha sido perfeccionado para obtener cada vez mejores rendimientos. Se basa en la adsorción de las partículas del mineral a burbujas de aire que se generan en el seno de la celda de flotación y que forman una espuma en la superficie conteniendo el mineral separado. Como resultado final en una celda de flotación se obtiene un concentrado que contiene al mineral, y una cola o relave, que es el desecho donde queda la ganga. La flotación a escala industrial se lleva a cabo en forma de circuitos, donde se realizan varios procesos de flotación de manera continua, empleando muchas celdas hasta lograr el grado o recuperación deseados (Fuerstenau *et al.*, 2007).

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

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

La flotación como operación se basa en dos etapas: el acondicionamiento, donde se establecen las condiciones fisicoquímicas para la separación selectiva, y posteriormente la propia separación, donde se burbujea el aire en el seno de la pulpa para lograr la adsorción mineral a las burbujas y formación de la espuma colectora. La Figura 1 muestra un esquema de una celda de flotación.

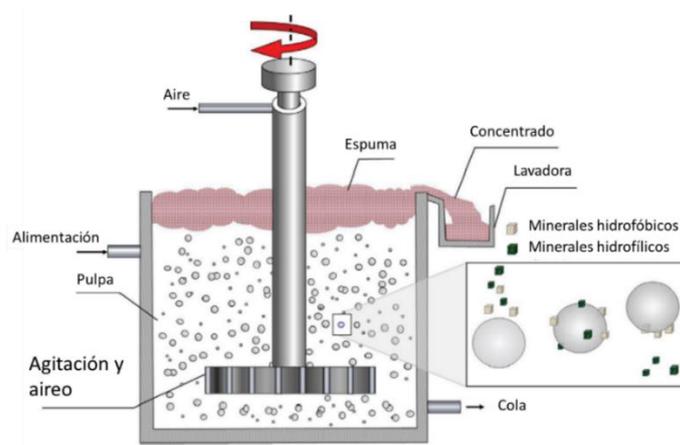


Figura 1. Esquema de una celda de flotación donde se han identificado las principales partes (Dong, 2016).

La celda puede dividirse en tres partes: la parte inferior o fondo, es la zona de agitación, la zona media es la zona de mineralización, donde se produce la adsorción mineral-burbujas, y la zona superior es la zona de espuma, donde se realiza la recuperación del concentrado.

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

La interacción colector-mineral puede ser tanto química como física, y, generalmente, se asume el modelo de adsorción para describirla. Por su parte, la interacción partícula-burbuja se divide en tres etapas: colisión entre la partícula mineral y la burbuja, adsorción partícula-burbuja y finalmente, la desorción partícula-burbuja. La colisión está gobernada por el flujo del líquido en el interior de la pulpa y el movimiento relativo de las burbujas y las partículas. En general, tanto la adsorción como la desorción partícula-burbuja dependen de las propiedades fisicoquímicas de las partículas y de las burbujas (Amini, 2012; Dong, 2016).

Se ha planteado que la unión entre las partículas y la burbuja ocurre en tres etapas secuenciales, las cuales se muestran en la Figura 2.

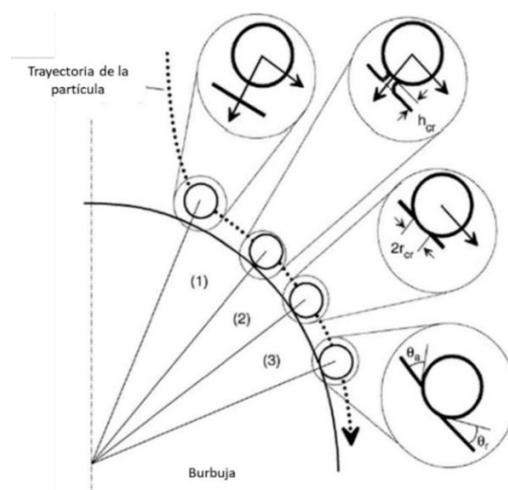


Figura 2. Etapas de la interacción de una partícula de mineral con una burbuja. (1) Acercamiento de la partícula con una distancia crítica h_{cr} , (2) Ruptura de la película y la adsorción de la partícula formando un sistema de tres fases con radio r_{cr} , (3) acondicionamiento de equilibrio del sistema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

(Nguyen, 2004).

En la primera, se produce el acercamiento de la partícula. Luego, a una distancia crítica, ocurre una ruptura de la película y la adsorción de la partícula con la formación de un sistema de tres fases. Finalmente, ocurre un acomodamiento del sistema para alcanzar un equilibrio estable (Nguyen, 2004; Dong, 2016).

1.2.1. Cinética de flotación

La cinética de flotación es la descripción matemática del proceso en el tiempo. En general, la cinética de flotación dependerá de un conjunto de variables que tienen incidencia sobre el paso clave del proceso, que es la interacción partícula-burbuja. Las curvas recuperación-tiempo y grado-tiempo (Figura 3) son la manera de observar cómo se comporta una flotación de minerales en el tiempo (Wang, 2010).

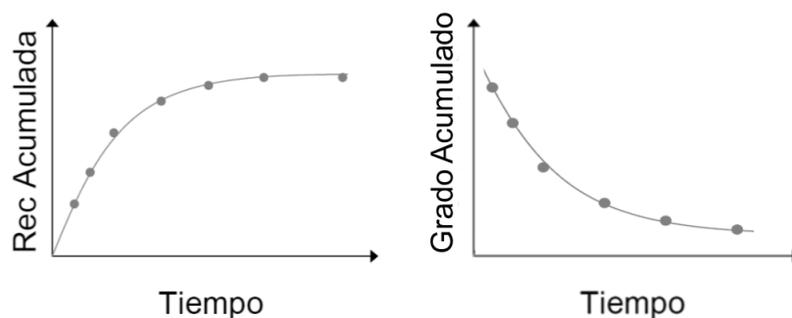


Figura 3. Curvas recuperación-tiempo y grado-tiempo de un proceso de flotación. Ambas muestran comportamientos opuestos debido a la relación inversa entre el grado y la recuperación.

El tiempo de flotación será el tiempo al cual la recuperación comienza a ser constante. Después de ese tiempo, no se obtendrá un mayor rendimiento del proceso.

Los modelos cinéticos para un proceso de flotación pueden ser muy sencillos como el de primer orden, o más complejos como el modelo multicomponentes. La ley general del proceso de primer orden es la mostrada en la ecuación 1 (Loveday, 1966; Sarghini, 1996).

$$R = m \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde: R es la recuperación acumulada (%) a un tiempo t (min); k es la constante cinética de primer orden (min^{-1}); m es la fracción de masa/elemento que se recupera en un tiempo infinito (g).

Teniendo en cuenta que las partículas del mineral de valor no son completamente liberadas en la molienda, lo más adecuado es concebir un modelo que considere varios componentes de flotación (Amini, 2012). La ecuación 2 muestra el modelo multicomponentes.

$$R = \sum_{i=0}^n m_i \cdot [1 - e^{-kt}] \quad (\text{Ec. 2})$$

Este modelo es la sumatoria de varios modelos de primer orden. Cada componente pertenece a un mismo mineral, pero con diferente flotabilidad. Por ejemplo, un componente que flota rápido, uno que flota lento y otro que no flota (modelo de tres componentes).

1.2.2. Variables de flotación

Existen muchas variables en un proceso de flotación de minerales (Fuerstenau *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010; Amini, 2012) las mismas se muestran en la Figura 4.



Figura 4. Variables de un proceso de flotación de minerales por espuma.

1.2.2.1. Propiedades del mineral

Las propiedades del mineral tienen un papel fundamental en los resultados del proceso de flotación. Así, el tamaño de partícula, la mineralogía, el grado de liberación, así como la composición y oxidación superficial son claves en la recuperación por flotación (Wang *et al.*, 2010).

El tamaño de partícula es una variable cinética que influye en la probabilidad de choque partícula-burbuja. En general, las partículas finas son un problema en los procesos de flotación. Partículas muy finas no chocan efectivamente con las burbujas, además, tienen una elevada área superficial, lo que causa un consumo excesivo de reactivos de flotación. Las partículas hidrofílicas muy finas tienden a ser arrastradas por los canales de agua que rodean a las burbujas. Estas regiones se llaman canales de Gibbs. El arrastre en los canales de Gibbs es la causa fundamental de impurezas hidrofílicas en el concentrado de un proceso de flotación. Las partículas finas necesitan menor potencia de mezclado para suspenderlas, pero necesitan mayor energía de contacto para la unión efectiva con la burbuja (Amini, 2012).

Por su parte, las partículas gruesas sí chocan con las burbujas, pero debido a su peso, no suelen estabilizarse sobre estas. Además, pueden destruir las burbujas al colisionar y necesitan una mayor potencia de mezclado para mantenerlas en suspensión (Amini, 2012).

En general se plantea que el tamaño óptimo de partícula está entre 10 y 150 μm aproximadamente (Amini, 2012).

Otra propiedad del mineral importante es el grado de oxidación superficial. Los óxidos y grupos orgánicos oxidados son hidrofílicos, lo que conduce a una menor flotabilidad y, por tanto, menor rendimiento en el proceso de flotación. Las partículas finas suelen ser fácilmente oxidadas por el oxígeno molecular atmosférico debido a su elevada área superficial (Fuerstenau *et al.*, 2007).

1.3. Reactivos de flotación

Los reactivos de flotación garantizan la selectividad y eficiencia del proceso de flotación. Algunos minerales muestran flotabilidad natural, pero otros no, además, puede haber competencia de diferentes minerales hidrófobos por las burbujas en el seno de la pulpa y disminuir la ley del mineral de interés (Bulatovic, 2007; Wang *et al.*, 2010).

1.3.1. Colectores

Los colectores son reactivos orgánicos que se adsorben a la superficie del mineral y lo hacen más hidrofóbico, aumentando su flotabilidad. Reducen la capa de agua sobre la superficie que separa a las partículas de las burbujas de aire, aumentando de este modo el contacto entre ambas. Los colectores pueden ser iónicos y no iónicos. Los colectores no iónicos son poco solubles en agua y se utilizan para minerales hidrofóbicos naturalmente como el carbón, talco, molibdenita y grafito (Bulatovic, 2007; Wang *et al.*, 2010).

Los iónicos se usan para minerales de menor flotabilidad natural como los sulfuros o los óxidos. Estos reactivos son moléculas anfifílicas, o sea que tienen una parte estructural polar y otra apolar. La parte no polar es una cadena carbonada y la parte polar puede contener grupos carboxilato, sulfato, sulfonato o sulfhidrilo (Bulatovic, 2007).

Entre los colectores iónicos se pueden encontrar los aniónicos y catiónicos. En los aniónicos la cabeza polar tiene carga negativa y son los más utilizados. Entre los aniónicos se encuentran los xantatos y los ditiofosfatos, los primeros son los reactivos de flotación preferidos, y los segundos suelen aumentar la eficiencia de los xantatos (Bulatovic, 2007).

Los colectores catiónicos suelen ser aminas y se emplean en minerales con carga superficial negativa. Son muy sensibles al pH del medio, son más activos en las soluciones ligeramente ácidas e inactivos en medio fuertemente alcalino y ácido. Se emplean para la flotación de óxidos, carbonatos, metales alcalinotérreos y minerales no metálicos con carga superficial negativa (Bulatovic, 2007; Fuerstenau *et al.*, 2007).

En los colectores iónicos la cabeza polar se adsorbe sobre la superficie mineral ya sea química y/o físicamente y la parte no polar de la molécula queda expuesta al medio y rodeando la partícula, haciéndola más hidrofóbica (Fuerstenau *et al.*, 2007).

Los colectores no iónicos interactúan hidrofóbicamente con el mineral. Entre estos reactivos se pueden mencionar el queroseno, el petróleo, el dodecano y otros (Bulatovic, 2007; Zhu *et al.*, 2019).

Los colectores se usan en cantidades óptimas que garanticen la formación de una monocapa sobre el mineral. Si se usa menos cantidad de la necesaria, la cobertura del mineral será insuficiente y no se logrará toda la hidrofobicidad posible, por lo que la flotabilidad no será la máxima. En cambio, cuando se emplea un exceso de colector, se formarán multicapas de las moléculas sobre la superficie de la partícula, lo que causará que las cabezas polares de la

segunda capa queden expuestas, reduciendo la proporción de cadenas carbonadas no polares orientadas hacia la masa de la solución. Por tanto, el mineral se hará más hidrofílico (Bulatovic, 2007).

Para la flotación de carbón mineral se emplean como colectores sustancias orgánicas hidrofóbicas como son el queroseno, petróleo, diésel, aceite lubricante y n-dodecano. Cuando el carbón tiene cierto grado de oxidación superficial adquiere carga negativa y se emplean colectores catiónicos (Boylu y Laskowski, 2007; Jorjani *et al.*, 2013; Tan *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017). Estos colectores usados tradicionalmente no han sido sustituidos desde su introducción (Wang *et al.*, 2019).

1.3.2. Depresores

Los depresores son sustancias que disminuyen la capacidad de flotación de minerales no deseados. Son predestinados para aumentar la selectividad durante separación de minerales que tienen flotabilidad parecida (Bulatovic, 2007).

La interacción entre el depresor y el mineral puede ocurrir de diferentes maneras. Podemos agruparlos según su mecanismo en los siguientes grupos (Bulatovic, 2007; Fuerstenau *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010):

- Disolución de colector adsorbido sobre partículas de mineral.
- Sustitución de iones de colector por iones de depresor.
- Formación de enlaces hidrofílicos en partes de la partícula desocupadas por colector.
- Bloqueo estérico.
- Transformación de propiedades de reactivos colectores que están en la fase líquida de pulpa.

Para la depresión de carbón mineral se han empleado polímeros orgánicos como dextrina, celulosa, carboximetilcelulosa y el almidón (Osborne, 2013). Se ha planteado que estos depresores podrían actuar mediante floculación o mediante la inserción de las partículas. Zheng *et al.* (2020) aplicaron el tensoactivo Triton X-100 como depresor en la flotación inversa de finos de carbón mineral. Los resultados mostraron que este tensoactivo no iónico permite recuperar un carbón con menor grado de cenizas que la dextrina, la cual se usa comúnmente con esta finalidad. Esto apunta a que aún pueden ser introducidas nuevas sustancias en la

flotación de carbón mineral con resultados superiores a los que se obtienen empleando los reactivos convencionales.

1.3.3. Activadores

Los activadores son sustancias que modifican la superficie mineral y permiten una mejor adsorción del colector. Algunos activadores comunes para minerales como la pirita o el cuarzo son las sales de metales pesados no ferrosos. Los sulfuros solubles también se emplean como activadores de algunos minerales no ferrosos. Un ejemplo de activador es el sulfato de cobre en la flotación de esfalerita. Este compuesto crea una película de sulfuro de cobre en la superficie del mineral que facilita la interacción con el colector. (Bulatovic, 2007).

1.3.4. Espumantes y modificadores de pH

Los espumantes permiten crear una espuma lo suficientemente estable en el proceso de flotación. Son sustancias que disminuyen la tensión superficial. La formación de una espuma por la acción tensoactiva se atribuye al posicionamiento de estas moléculas en la interfase aire-líquido, permitiendo un estiramiento estable de la película de líquido que rodea el aire en el interior. Los espumantes mejoran además la cinética de interacción partícula-burbuja, y evitan la coalescencia de las burbujas aumentando la dispersión de aire en la espuma (Bulatovic, 2007).

Los espumantes se seleccionan entre otras cosas, de acuerdo al pH del medio. Por eso existen espumantes aniónicos para medio básico, espumantes neutros y catiónicos para medio ácido (Bulatovic, 2007).

Los espumantes más usados son alcoholes, alquilarilsulfonatos, fenoles, ésteres, entre otros. En la flotación de carbones se han empleado como espumantes el metilisobutil carbinol (MIBC), aceite de pino, el 4-metil-2-pentanol, 2-octanol, y otros alcoholes (Boylu y Laskowski, 2007; Jorjani *et al.*, 2013; Tan *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2017). Un buen espumante debe tener un poder colector despreciable, ser soluble en agua y producir una espuma estable que facilite el transporte de las partículas de mineral flotado desde la superficie de la celda a la canaleta de concentrado; además, debe ser barato (Bulatovic, 2007; Fuerstenau *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010).

Los modificadores de pH permiten ajustar la concentración de iones hidronio en la pulpa para garantizar las condiciones óptimas de flotación. Los reactivos más usados para el ajuste de pH son: Cal (CaO o en forma de lechada $\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na_2CO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$) y bisulfito de amonio (NH_4HSO_3). La cal evita los efectos adversos de las sales solubles sobre la flotación, precipitándolas como hidróxidos metálicos (Bulatovic, 2007).

1.4. Compuestos nanoestructurados como reactivos de flotación

La introducción de sustancias nanoestructuradas en los procesos de flotación ha sido poco investigada. Se tienen algunos reportes sobre la aplicación de nanocompuestos como colectores a partir de 2011 (Yang *et al.*, 2011).

Los nanocolectores han mostrado una mayor eficiencia en la flotación de modelos minerales y en minerales reales. Los modelos minerales se han empleado para describir los mecanismos y propiedades de interacción entre el colector y la partícula mineral, así como del mineral con la burbuja. En una investigación clave para el desarrollo de nanocolectores, Yang *et al.* (2011) demostraron que, con la adición de nanopartículas de poliestireno de 46 nm, más del 90 % de esferas hidrofílicas de vidrio fueron recuperadas por flotación, mientras que sin la adición del nanocolector solo se pudo flotar un 11 % de las esferas. Otro aspecto importante es que la flotación se llevó a cabo con menos de un 10 % de cobertura de las esferas de vidrio por las nanopartículas. Esto demostró que los compuestos nanoestructurados podrían tener una importante aplicación como colectores eficientes para la flotación de minerales. En la investigación se muestra que la fuerza para desligar de la burbuja a una esfera cubierta con nanocolector es de 1.9 nN, mientras que cuando no existió tratamiento con el reactivo, la fuerza necesaria fue de 0.0086 nN. Esto muestra que la mayor efectividad de las nanopartículas radica en que permiten una adsorción más fuerte a la burbuja de aire, y consecuentemente, previene la desorción no deseada de la esfera.

La unión entre el mineral a flotar cubierto por un nanocolector y la burbuja de aire puede producirse de dos maneras. La primera se conoce como adsorción seca. En este caso, la nanopartícula sobre el mineral (esferas de vidrio en este ejemplo) no permite un mojado parcial de éste cuando está adsorbido a la burbuja, por lo que el sistema de tres fases se establece entre la nanopartícula, el vidrio de la esfera y el aire de la burbuja. Este es el mecanismo más común, suponiendo que la nanopartícula sea lo suficientemente hidrofóbica. Por el contrario, puede

ocurrir una adsorción húmeda. En este caso, la partícula mineral presenta un mojado parcial a pesar de estar rodeada por el nanocolector, lo que supone que el sistema de tres fases se establece entre el aire de la burbuja, el agua de la pulpa y la nanopartícula de colector (Yang *et al.*, 2011). La Figura 5 muestra ambas formas de unión.

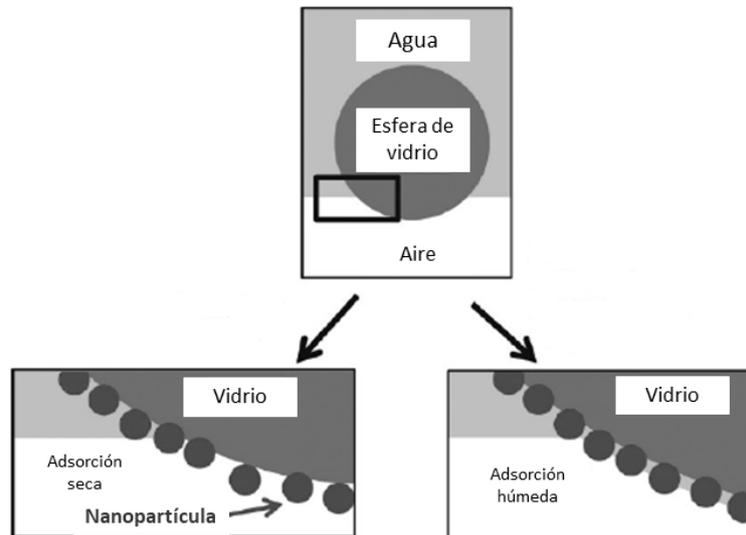


Figura 5. Formas de interacción mineral-burbuja en presencia de un colector nanoestructurado (Yang *et al.*, 2011).

La excelente eficiencia de los nanocoletores ha quedado respaldada aún más con estudios posteriores. Abarca *et al.* (2018) muestran la selección de trece nanocoletores tipo triazol candidatos para la flotación; estos mostraron recuperaciones entre el 67 y el 92 %.

Existen pocos reportes en cuanto al empleo de nanopartículas como colectores en la flotación de carbón. An *et al.* (2017) aplicaron nanopartículas de poliestireno para la flotación de finos de carbón mineral. La recuperación de carbón libre de cenizas estuvo por encima del 80 %. El agua mostró un ángulo de contacto de 51° en el carbón sin tratamiento con colector. El ángulo luego del tratamiento fue de 75°. Los autores concluyeron que es importante aumentar la estabilidad coloidal de las nanopartículas y la selectividad para aplicaciones prácticas. Sin embargo, no tuvieron en cuenta la importancia de la mineralogía como factor limitante también en la flotación.

Por otra parte, Xia (2018) emplearon un colector mixto de hollín de velas nanométrico con dodecano para la flotación de carbón. Los resultados arrojaron que la flotación empleando el colector propuesto fue superior en un 10 % aproximadamente con respecto al uso de dodecano

únicamente. Además de aumentar la hidrofobicidad de la superficie del carbón, el hollín aceleró la ruptura de la película de agua durante la colisión y la unión de partículas a las burbujas.

Liao *et al.* (2021) funcionalizaron nanopartículas de poliestireno a tetrahidrofurfuril-poliestireno (THFNPs) y a hidroxipoliestireno (HFPNs) para su uso como colector de carbón. Ellos observaron que las nanopartículas THFNPs mostraban resultados superiores de flotación que las HFPNs, estas últimas no se diferenciaron de las nanopartículas de poliestireno. Lo que indica que el monómero funcional es importante para mejorar las propiedades colectoras de las nanopartículas poliméricas.

Aplicaciones menos comunes también han sido evaluadas, por ejemplo, Huan *et al.* (2020) utilizaron nanopartículas de poliestireno como transportador (*carrier*) en la flotación de finos de carbón, recuperando un 70.59 % con un 12.72 % de cenizas.

El campo de estudio del uso de nanopartículas como reactivos de flotación aún muestra muchas potencialidades, pues sustancias como el almidón, dextrina, carboximetilcelulosa, entre otros, que son comúnmente empleados como depresores podrían utilizarse a escala nanométrica, acerca de lo cual no existen reportes. Además, el uso de nanopartículas poliméricas como colectores aún deja algunas áreas de oportunidad, como es su comportamiento bajo condiciones optimizadas o su influencia sobre la relación recuperación-grado.

1.4.1. Criterios de selección de nanopartículas para procesos de flotación

1.4.1.1. Hidrofobicidad

La hidrofobicidad es el principal criterio para la selección de cualquier sustancia para su uso como colector. El colector debe ser capaz de provocar un aumento del ángulo de contacto entre el agua y el mineral tratado. El carácter hidrofóbico que le confiere el colector al mineral le permite una mejor interacción con la burbuja de aire. En la flotación de carbón mineral, el colector debe ser hidrofóbico en caso de que el carbón presente un bajo grado de oxidación superficial, en cambio, si existe una oxidación considerable, deben emplearse colectores con carga positiva, pues el carbón desarrolla carga negativa en su superficie al ser oxidado (Sarıkaya y Ozbayoglu, 1995; Dong, 2016).

1.4.1.2. Estabilidad coloidal

La estabilidad es un importante aspecto a considerar cuando se utiliza cualquier sistema coloidal. Depende de las interacciones fisicoquímicas de las partículas coloidales y el medio.

La agregación de las partículas conduce a una disminución de su energía por la reducción del área superficial específica. Por tanto, el estado coloidal es inestable por naturaleza. Existen interacciones que contribuyen a estabilizar el sistema, la más importante es la repulsión electrostática debido a la carga superficial de las partículas, la cual, en sí, está relacionada con el fenómeno de la doble capa eléctrica. Por tanto, el potencial zeta (ζ) es útil para predecir la estabilidad coloidal. Partículas con potencial zeta superior a los 20 mV son estables en los sistemas coloidales (Dong, 2016).

Un aspecto importante es el hecho de que las suspensiones de nanopartículas muestran mayor estabilidad que las de sustancias no nanométricas. Esto ocurre fundamentalmente por dos razones: la carga superficial debido a los dispersantes estabiliza el sistema mediante repulsión y, además; las nanopartículas interactúan con el disolvente con una fuerza suficiente que hace despreciable su peso (Dong, 2016).

1.4.1.3. Tamaño

Las nanopartículas usadas como colector han sido generalmente de naturaleza polimérica, las cuales pueden ser hasta de 1 μm de tamaño, aunque generalmente se encuentran hasta 500 nm (Gómez, 2014; Hickey *et al.*, 2015; Zielinska *et al.*, 2020; Prabha *et al.*, 2021). El tamaño es una propiedad a tener en cuenta para la selección de un nanocollector. Yang *et al.* (2012) estudiaron la influencia del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas en los resultados de flotación, concluyendo que, según este disminuye, se observa una mayor recuperación en el concentrado. La mejora de las propiedades colectoras de las nanopartículas con la disminución de su tamaño está relacionada con el aumento de la relación superficie/volumen, lo que conduce a un mayor diámetro de área de contacto con el mineral, provocando una mayor cobertura. Esto además influye en la eficiencia del nanocollector, pues se requiere menor dosificación para lograr una mayor recuperación por flotación.

1.4.1.4. Dureza

En el contexto de las nanopartículas, el término dureza se refiere a la estabilidad de determinadas propiedades químico-físicas. En el caso de las nanopartículas poliméricas la dureza se asocia a la termoestabilidad, lo que se evalúa cuantitativamente a través de la temperatura de transición vítrea (T_g). Una nanopartícula polimérica dura es aquella que presenta una T_g elevada. La dureza de las nanopartículas poliméricas puede tener efecto sobre los resultados de la flotación cuando se usan como colector. Yang *et al.* (2013) demostraron que existe una dependencia entre el ángulo de contacto y la temperatura de transición vítrea de los polímeros nanoestructurados. En este estudio se emplearon diferentes nanopartículas copoliméricas de estireno y acrilato de n-butilo para la flotación de esferas de vidrio como modelo mineral, pentlandita y una mena de níquel. Según la proporción de cada uno de los monómeros es posible modificar la dureza polimérica, pues el poliestireno es duro, mientras que el polímero de acrilato de n-butilo es blando. Los resultados mostraron que las partículas blandas fueron capaces de recuperar hasta un 80 % más de mineral que las duras. Los diámetros de las áreas de contacto nanopartícula-mineral fueron estimados empleando la ecuación de Young-Laplace para partículas blandas y el modelo Johnson-Kendall-Roberts para partículas duras. Se observó que las nanopartículas blandas presentan diámetros de área de contacto mayores que las duras, lo que permite afirmar que las primeras interactúan mejor con el mineral. La cobertura máxima de mineral por las nanopartículas fue de un 15 %, lo que significa que, por ejemplo, para una mena que contiene 1.4 % de pentlandita con un área superficial de 0.076 m²/g, se necesitan solo 5.1 g/t de nanopartículas. Esto evidencia una vez más la eficiencia de los nanocolectores.

1.4.2. Síntesis de nanopartículas para la flotación de carbono mineral

Los reactivos nanoestructurados que podrían ser usados en la flotación de carbón mineral son las nanopartículas de poliestireno, almidón, dextrina, carboximetilcelulosa y la celulosa. Las potencialidades radican en que ya han sido probados a escala convencional, y que pueden ser sintetizadas en tamaño nanométrico con relativa facilidad y estabilidad.

1.4.2.1. Síntesis de nanopartículas de poliestireno

La síntesis de nanopartículas de poliestireno se ha llevado a cabo fundamentalmente mediante polimerización por microemulsión. El método consiste en formar una microemulsión estable de estireno empleando un tensoactivo y un coadyuvante. Se utiliza una sustancia como iniciadora de la reacción, la cual forma radicales libres por acción de la temperatura, de una reacción de oxidación-reducción, o por una radiación (Herrera, 2003).

Una microemulsión es un sistema complejo que consta de microgotas de monómero estabilizadas por moléculas del tensoactivo que las rodean, micelas del tensoactivo con monómero en su interior y una cantidad despreciable de monómero que se disuelve en agua. Si bien todo el mecanismo de polimerización, y sobre todo el de nucleación no han sido dilucidados, se plantea que la reacción ocurre en el interior de las gotas de microemulsión de monómero que captan los radicales libres del iniciador. El crecimiento del polímero ocurre por difusión de monómero desde las gotas que no han captado radicales libres o por colisión con otro polímero (Gan *et al.*, 1994). Se ha propuesto que, dependiendo del tipo de iniciador, la radicalización puede ocurrir tanto en el interior de las micelas como en la fase acuosa. Para la polimerización por microemulsión se han empleado una gran variedad de tensoactivos, y como coadyuvantes se han empleado alcoholes. La concentración inicial de iniciador y de monómero, la concentración y tipo de tensoactivo y coadyuvante, así como la temperatura, son variables que influyen sobre la velocidad de polimerización, el grado de conversión del monómero, el peso molecular y el número y tamaño de partículas (Herrera, 2003).

Larpernt y Tadros (1991) muestran la polimerización de estireno por microemulsión empleando dos iniciadores solubles en agua: persulfato de potasio (KPS) y dicloruro de azo-bis-2-metilpropamidinium (AMP), y uno soluble en medio oleoso: azo-bis-isobutironitrilo (AIBN). Se emplearon tres métodos de iniciación: descomposición térmica a 60°C, el sistema redox formado por H₂O₂ con ácido ascórbico y radiación ultravioleta. Dos tensoactivos no iónicos fueron utilizados y como coadyuvantes el n-pentanol y el n-hexanol. Los resultados mostraron tamaños de partículas de 37 a 100 nm para la iniciación térmica, de 18 a 24 nm para la iniciación redox y de 30 a 63 nm para la iniciación ultravioleta. Esto demuestra que el tipo de iniciación puede influir en el tamaño de partícula.

Gan *et al.* (1994) reportaron la síntesis de nanopartículas de poliestireno mediante microemulsión empleando bromuro de tetradeciltrimetilamonio (BTDTA) o cloruro octadeciltrimetilamonio (CODTA) como tensoactivo. El KPS fue usado como iniciador. La

reacción se desarrolló a 60°C y se utilizó hidroquinona como inhibidor para detener la reacción. Se observó que la velocidad de polimerización incrementó con la concentración de iniciador hasta una conversión del 20%, posterior a este valor, se observó una disminución de la velocidad de reacción. Este comportamiento se explicó debido a que según se avanza en el grado de conversión, la cantidad de monómero disponible disminuye en el medio, lo que hace más lenta la reacción de polimerización. Los autores plantean que las partículas de polímero compiten con las micelas por los radicales, por eso, a altos grados de conversión, se observa un aumento en la cadena polimérica. Se obtuvieron radios hidrodinámicos de 20 nm para un 68.1 % de conversión en el caso de la reacción usando BTDTA como tensoactivo y 27 nm para un 84.5 % de conversión en el caso del CODTA.

Los métodos de síntesis en microemulsión no han variado mucho desde que se reportó por primera vez, básicamente todos consisten en lo descrito anteriormente. Algunas mejoras han sido introducidas, pero no significan un gran cambio. Liu y Wang (2007) presentan la síntesis en microemulsión de poliestireno, pero dividiendo el proceso en tres etapas. Primero se añade gota a gota una parte del monómero y se realiza la polimerización durante una hora a 80°C; posteriormente se añade completamente la otra parte del monómero y se continúa la polimerización durante el mismo tiempo, seguido de un aumento de la temperatura a 85°C y continúa la polimerización durante una hora más. El iniciador fue KPS. La ventaja de este procedimiento radica en que se utiliza menos cantidad de emulsificante (dodecilsulfato de sodio, SDS); se alcanza un menor tamaño de partícula y una menor polidispersión.

Kim *et al.* (2008) sintetizaron nanopartículas de poliestireno funcionalizadas con metales en su superficie, empleando diferentes estearatos metálicos (Ba, Ca, Al, Mg, Zn) y KPS como iniciador. Los resultados mostraron nanopartículas con carga positiva y tamaños entre 40 y 450 nm.

La carga superficial que desarrollan las nanopartículas de poliestireno, la cual depende de las condiciones de síntesis y del pH, y su hidrofobicidad convierten a esta sustancia en un potencial reactivo colector para carbón tanto de alto como de bajo grado de oxidación.

1.4.2.2. Síntesis de nanopartículas de almidón

El almidón ha sido empleado como depresor de carbones y grafito. Para la síntesis de nanopartículas de almidón se han empleado varios métodos como la homogeneización a alta

presión, entrecruzamiento en microemulsión, nanoprecipitación, y la síntesis en emulsión y microemulsión (Chin *et al.*, 2011; Chin *et al.*, 2014).

La homogeneización a alta presión es un método sencillo, sin embargo, requiere de varios ciclos de homogeneización y las nanopartículas suelen contaminarse con partículas metálicas del homogeneizador (Chin *et al.*, 2014).

La nanoprecipitación es otro método bastante sencillo. Consiste en preparar una disolución de almidón al 1 % en un volumen de etanol absoluto en agitación. La nanoprecipitación en microemulsión es un método más favorable porque permite la estabilización de las nanopartículas y el control del tamaño, morfología y homogeneidad de estas. En esta síntesis se forman las nanopartículas en una microemulsión en un medio no polar (ciclohexano, aceites vegetales, ácido oleico, entre otros). Se emplea un tensoactivo y un coadyuvante que puede ser un alcohol (metanol, etanol, propanol, butanol y hexanol) o acetona. Las partículas que se obtienen en microemulsión son de menor tamaño que las que se obtienen por simple nanoprecipitación (Chin *et al.*, 2014).

2. Materiales y métodos para la evaluación de reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbones de bajo rango

2.1. Reactivos, equipamiento y esquema experimental

Todos los reactivos utilizados fueron comerciales y de alta pureza provistos por Sigma Aldrich. El agua utilizada fue destilada y desionizada. Todo el equipamiento estuvo calibrado y certificado para su uso. La Figura 6 muestra el esquema de experimentación que se siguió en la investigación. Primeramente, se prepararon y caracterizaron los minerales. Posteriormente se realizó la selección de reactivos orgánicos para la flotación de grafito como modelo mineral y luego de carbones minerales. También se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas para su evaluación como reactivos. Posteriormente se procedió a la optimización de las condiciones de flotación empleando los reactivos que mostraron mejores resultados. Todo el estudio de flotación se sustentó en pruebas que justificaran los resultados observados, como medición de ángulo de contacto, potencial zeta y estudios de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

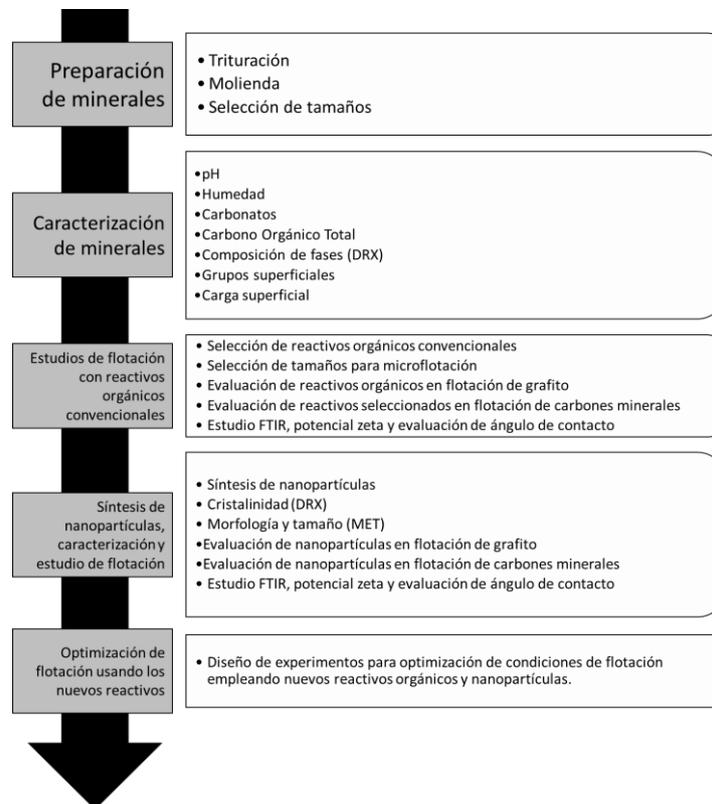


Figura 6. Esquema experimental de la investigación para la evaluación de nuevos reactivos orgánicos para la flotación de carbón mineral.

2.2. Minerales

Para los estudios de flotación se utilizó grafito para uso de laboratorio (99 %) como modelo mineral. Luego de los ensayos sobre grafito, se aplicaron los reactivos seleccionados en la flotación de dos minerales de bajo rango: un carbón sub-bituminoso (CSB) y un mineral carbonoso de bajo rango (MCBR), provenientes ambos de la Unidad Sabinas en el Estado Coahuila, México.

2.2.1. Caracterización de los minerales

Las técnicas que se utilizaron para caracterizar los minerales carbonosos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Técnicas de caracterización para los minerales carbonosos.

Estudio	Método
Composición de fases	Difracción de Rayos X
pH	Potenciometría
Carbono orgánico total (COT)	Gravimetría
Carbonatos	Calcimetría
Grupos funcionales superficiales	Volumetría ácido-base, Espectroscopia Infrarroja
Carga superficial	Potencial zeta por movilidad electroforética

2.2.1.1. Metodologías experimentales para la caracterización de los minerales carbonosos

2.2.1.1.1. Determinación de pH del mineral (Colpas *et al.*, 2017)

1. Añadir a un matraz Erlenmeyer una masa de mineral correspondiente a 5 mL del volumen del frasco.
2. Añadir 25 mL de agua destilada y agitar en placa de agitación de manera intensa durante 5 min.
3. Transcurridas 2 h, separar la mezcla y medir el pH del líquido utilizando el método potenciométrico.

2.2.1.1.2. Determinación de carbono orgánico total por gravimetría (Jackson, 1958)

1. Pesar 1 g de mineral en cápsula de porcelana previamente pesada.
2. Añadir un exceso de una solución de HCl 4 mol/L.
3. Esperar 4 h para asegurar la reacción completa de los carbonatos.
4. Secar a 70°C durante 16 h en estufa.
5. Lavar en filtrado a gravedad con agua desionizada hasta que no aparezca evidencia de presencia de cloruros por adición de AgNO₃ al 1%.
6. Secar el sólido en la cápsula a 105°C durante 24 h.
7. Someter a 1100°C durante 4 h en horno mufla.
8. Pesar el sólido en la cápsula y realizar los cálculos gravimétricos correspondientes para determinar la pérdida por ignición y el carbono orgánico total.

2.2.1.1.3. Determinación de carbonatos mediante calcimetría de Bernard (Jackson, 1958)

Preparación de la solución saturada indicadora

1. Mezclar 350 mL de agua desionizada con 1 g de NaHCO₃ y 100 g de NaCl.
2. Añadir una solución de H₂SO₄ 1 M, hasta provocar una ligera reacción ácida con desprendimiento de CO₂.
3. Añadir unas gotas de anaranjado de metilo para facilitar la visualización del volumen de CO₂ en la escala de medición.

Determinación

1. Ajustar a cero la solución indicadora en el calcímetro, moviendo el recipiente contenedor de solución del calcímetro hasta el mismo nivel del cero. Tapar y reajustar la escala.
2. Añadir 0.2 g de mineral al frasco de reacción del calcímetro.
3. Introducir el tubo contenedor de solución de HCl al 50 % con una pinza cuidando que no se derrame el ácido sobre la muestra.
4. Tapar herméticamente el frasco de reacción y reajustar la escala.

5. Mover el frasco para provocar el derrame del ácido sobre el mineral y agitar para garantizar el mezclado completo.
6. Observar el desplazamiento de volumen de solución indicadora en el tubo de escala hasta que se detenga la solución.
7. Agitar el frasco de reacción varias veces hasta que no se observe movimiento de la solución indicadora en el interior del tubo.
8. Tomar la medida del volumen de CO₂.
9. Repetir el procedimiento para 0.2 g de CaCO₃ seco (105°C por 2 h).
10. Calcular el contenido de carbonatos empleando la ecuación 3.

$$\text{CO}_3^{2-} (\%) = \frac{V(\text{CO}_2 \text{ del mineral}) \cdot m (\text{CaCO}_3)}{V(\text{CO}_2 \text{ del CaCO}_3) \cdot m (\text{mineral})} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

V(CO₂): Volumen de CO₂ medido en la columna en mL, m: masa en gramos.

2.2.1.1.4. Determinación de grupos ácidos y básicos (Colpas *et al.*, 2017)

Para determinar los grupos ácidos y básicos se siguió el método de Boehm. Para los grupos orgánicos ácidos se pesaron 0.5 g de mineral y se añadieron 50 mL de una solución de NaOH 0.1 mol/L, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente se filtró el sólido y la solución se valoró con una solución de HCl 0.1 mol/L para determinar la cantidad de reactivo consumido.

Para la determinación de grupos básicos se siguió el mismo procedimiento, pero, por el contrario, el mineral se mezcló con una solución de HCl 0.1 mol/L. La valoración del filtrado luego de 24 h de agitación se realizó con NaOH 0.1 mol/L.

Las ecuaciones 4 y 5 muestran las expresiones para calcular tanto los sitios ácidos como básicos.

$$\text{Grupos ácidos (mEq/g)} = \frac{[c(\text{NaOH})_{\text{inicial}} - c(\text{NaOH})_{\text{final}}] \cdot V (\text{NaOH})}{m (\text{mineral})} \cdot 1000 \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\text{Grupos básicos (mEq/g)} = \frac{[c(\text{HCl})_{\text{inicial}} - c(\text{HCl})_{\text{final}}] \cdot V (\text{HCl})}{m (\text{mineral})} \cdot 1000 \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

c: concentración molar en equivalentes en mol/L, V: volumen en L, m: masa en gramos

2.2.1.1.5. Composición de fases

Las fases minerales presentes en cada muestra y su composición semicuantitativa fueron determinados mediante Difracción de Rayos X (DRX). Para el análisis se seleccionan muestras en la fracción de tamaño $-37 \mu\text{m}$. Fueron montadas en el porta muestras y compactadas evitando orientaciones preferenciales, difractadas de 4° a 90° utilizando una línea de radiación Cu-K α $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ en un difractorómetro Bruker D8-Advance operado a 30 kV. El tiempo de difracción fue de 21 min a un paso de 2θ de 0.02° .

2.3. Estudios de microflotación

La Tabla 2 muestra los reactivos que fueron evaluados en la flotación de grafito como modelo mineral.

Tabla 2. Reactivos evaluados en la flotación de grafito.

<i>Reactivo</i>	<i>Acción</i>
Hexano	
Ciclohexano	
Heptano	
Octano	
1-hexanol	Colector
3-fenil-1-propanol	
Ciclohexanol	
1-octanol	
1-propanol	
2-propanol	
1-butilamina	Colector
1-propilamina	
Acetonitrilo	Depresor
Nanopartículas de poliestireno	Colector
Nanopartículas de almidón	Depresor

Para realizar los estudios de microflotación se empleó un tubo de Hallimond modificado cuyo esquema se muestra en la Figura 7.

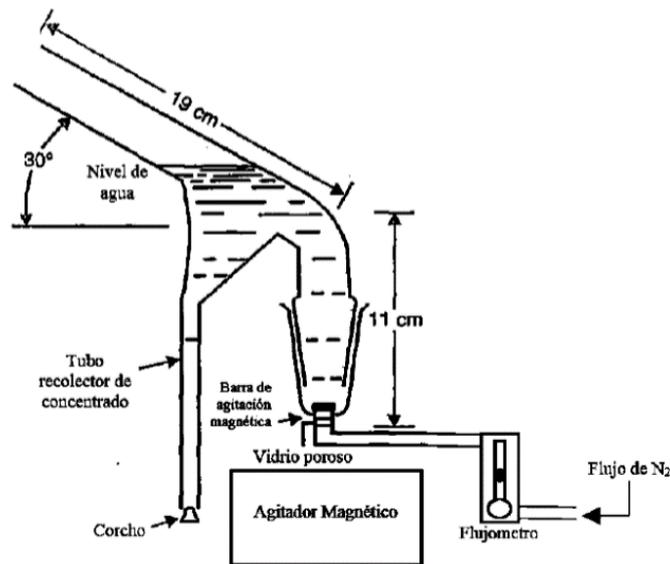


Figura 7. Tubo de Hallimond modificado para experimentos de microflotación.

(Fuerstenau *et al.*, 1957)

El tubo consiste en una celda de flotación de vidrio de 11 cm de largo con flujo de nitrógeno desde el fondo y agitación magnética. El concentrado se colecta a través de un tubo vertical paralelo a la celda. En estos experimentos se ocupa poco volumen de pulpa por lo cual se puede despreciar el uso de espumantes.

Primero, 0.5 g de muestra de mineral se añadieron en la celda de flotación y se humedecieron durante 3 min con 5 mL de agua. Luego, se añadió el colector o depresor y se acondicionó la pulpa durante 3 min adicionales; al final, se llenó la celda con agua o solución de colector (en caso de ser soluble) hasta 150 mL. Posteriormente, se abrió el flujo de nitrógeno (8 – 20 mL/min) en agitación de 400 rpm y se colectó el concentrado en 2 min, el cual se secó y pesó (Xia *et al.*, 2018). Se estudió el efecto del tamaño de partícula sobre la flotación del grafito, evaluando la flotabilidad natural para las fracciones de tamaño: $-149+74 \mu\text{m}$; $-74+37 \mu\text{m}$ y $-37 \mu\text{m}$. La dosificación no optimizada de reactivos a la pulpa fue de 100 μL , excepto en el caso de las aminas donde se manejó una dosificación molar de 10^{-3} mol/L .

La Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) fueron las variables de respuesta del proceso de flotación. La primera variable expresa la recuperación total de mineral, mientras que la segunda expresa el grado de carbón respecto al mineral de alimentación. Las ecuaciones 6 y 7 muestran las expresiones de cálculo de ambas variables.

$$RM (\%) = \frac{m(\text{concentrado o cola})}{m(\text{mineral})} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$RC (\%) = \frac{TOC(\text{concentrado o cola}) \cdot m(\text{concentrado o cola})}{TOC(\text{mineral}) \cdot m(\text{mineral})} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

RM: Recuperación de mineral, RC: Recuperación de carbón, m: Masa en gramos, TOC: Carbono Orgánico Total en %

Se calculó la diferencia de RC y RM como un índice de concentración (IC). La expresión se muestra en la ecuación 8. Mientras mayor es IC mejor ha sido la concentración de la flotación.

$$IC (\%) = RC - RM \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

IC: Índice de concentración en flotación, RC: Recuperación de carbón en %, RM: Recuperación de mineral en %.

2.3.1. Optimización de la flotación empleando los nuevos reactivos

Las condiciones óptimas de flotación se establecieron mediante diseño de experimentos con metodología de superficie de respuesta tipo Box-Behnken (Oney *et al.*, 2015; Ye *et al.*, 2017; Oney, 2018). Estos diseños permiten optimizar procesos y métodos con la evaluación de factores experimentales a 3 niveles. Generan un modelo cuadrático robusto con pocos experimentos en comparación con otros diseños basados en superficie de respuesta. Los factores considerados fueron: pH, tiempo de flotación y volumen de reactivo dosificado. Las variables de respuesta fueron las mencionadas anteriormente.

El criterio de aceptación de la hipótesis nula para un efecto estadístico significativo sobre las variables de respuesta fue: valor $p < \alpha = 0.05$ (α : nivel de significación, 95% de confianza). Para la prueba de falta de ajuste, el criterio de aceptación fue valor $p > \alpha = 0.05$.

2.3.2. Estudios de interacción: FTIR, Potencial zeta, Ángulo de contacto

La Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) con Reflectancia Total Atenuada (ATR) permite estudiar los grupos superficiales en los minerales a partir del análisis de los modos vibracionales de los enlaces químicos. Cuando estos grupos son modificados por la interacción con moléculas u otras partículas, las señales espectroscópicas cambian y aparecen nuevas pertenecientes a la sustancia adsorbida. Por tanto, esta puede ser una herramienta para comprobar la modificación de la superficie de las partículas de mineral por el colector o depresor luego del acondicionamiento. Para la obtención de espectros infrarrojos se empleó un espectrofotómetro FTIR-ATR Thermo Scientific Nicolet iS10, con barridos espectrales en la región de 500 a 4000 cm^{-1} y una resolución de 0.4 cm^{-1} .

El potencial zeta es el correspondiente al plano de corte entre la capa de contraiones y la capa difusa en una doble capa eléctrica. Cualquier interacción química o física afecta la doble capa eléctrica y por tanto también modifica el potencial zeta. Las mediciones del potencial zeta se realizaron utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS90 basado en la movilidad electroforética. Para descartar partículas grandes, el mineral se mantuvo en suspensión mediante agitación constante y luego se decantó la mezcla. Las muestras para las mediciones se tomaron de las partículas finas en suspensión. El pH de la muestra se modificó de 2 a 13 y se midió el potencial zeta 5 min después. El estudio se realizó antes y después de la activación mineral con el colector o depresor.

El ángulo de contacto entre el reactivo colector o depresor y una superficie de grafito se utilizó para obtener información sobre la efectividad de la sustancia evaluada para modificar las interacciones hidrofóbicas. Las imágenes y las mediciones controladas por software de los ángulos de contacto se obtuvieron mediante la técnica de gota sésil utilizando un instrumento de ángulo de contacto Ramé-Hart. El agua se utilizó como sustancia de control para comparaciones en todos los reactivos evaluados, excepto en el almidón donde se empleó etanol debido a que estas nanopartículas no fueron sintetizadas en medio acuoso.

2.4. Síntesis de reactivos nanoestructurados

2.4.1. Nanopartículas de poliestireno

Añadir 90 mL de SDS disuelto en agua (1g SDS/90 mL) en un matraz de tres bocas de 250 mL equipado con un condensador de reflujo, agitador mecánico y entrada de nitrógeno. Elevar la temperatura a 80°C y luego, añadir 10 mL de KPS 1.5 % (0.15 g/10 mL). Bajo agitación mecánica de aproximadamente 200 rpm, añadir la mezcla de 1.5 g de estireno y 0.1 g de 1-butanol lentamente en el sistema mediante goteo, durante aproximadamente 30 min y continuar la agitación hasta 1 h. Posteriormente, añadir 3.5 g de estireno en el matraz y continuar la reacción durante 1 h. Finalmente, elevar la temperatura a 85 °C durante otra hora antes de enfriar el reactor a temperatura ambiente (Liu y Wang, 2007). Las nanopartículas fueron purificadas mediante diálisis durante 7 días para su uso en flotación, usando membranas Spectra/Por (Molecular Weight Cut-Off, MWCO: 6000 a 8000 Dalton).

2.4.2. Nanopartículas de almidón

Disolver 0.5 g de polvo de almidón en 50 mL de solución de NaOH 0.5 mol/L. Calentar la mezcla a 80°C en un baño de agua durante 1 h con agitación magnética hasta que todo el almidón se disuelva completamente y se observe una solución homogénea (almidón cáustico). Enfriar esta solución a temperatura ambiente. Añadir gota a gota 1 mL de solución de almidón a 20 mL de etanol en agitación constante de 900 rpm (Chin *et al.*, 2014).

2.4.3. Caracterización de nanopartículas

La morfología y tamaño de las nanopartículas se estudió mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) JEOL JEM-1230 operado a 200 kV.

La cristalinidad de las nanopartículas se comprobó mediante Difracción de Rayos X, siguiendo la metodología descrita en la sección 2.2.1.1.5. Se utilizó la ecuación de Scherrer (Ec. 9) para estimar el tamaño de partícula mínimo a partir de los resultados de difracción como soporte a los resultados obtenidos a través de MET (Ahmad *et al.*, 2020). El pico se seleccionó a partir del mejor ajuste estadístico a una distribución normal de las señales características más intensas mediante deconvolución. El ancho a la mitad del máximo corregido fue tomado de la gráfica

gaussiana obtenida para la distribución. Para todo este procesamiento de datos se utilizó el software Origin Lab 9.0.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

D: Tamaño de partícula en nm, K: Constante de Scherrer (0.9), λ : Longitud de onda de los rayos X (Cu-K α = 0.154060 nm), β : ancho a la mitad del máximo corregido, θ : Ángulo de difracción en grados.

3.1. Caracterización de los minerales

La Figura 8 muestra el patrón de Difracción de Rayos X para el carbón sub-bituminoso (CSB) utilizado. Se identifican las fases minerales mayoritarias en base a los resultados semicuantitativos. Además de estas, como minoritarias se identificaron: ortoclasa (4.5 %), akermanita (1.1 %), y caolinita (0.9 %); todos silicatos. Destaca el alto contenido de grafito (42.6 %). Esto indica que el mineral posee una elevada cantidad de carbón con alto grado de grafitización.

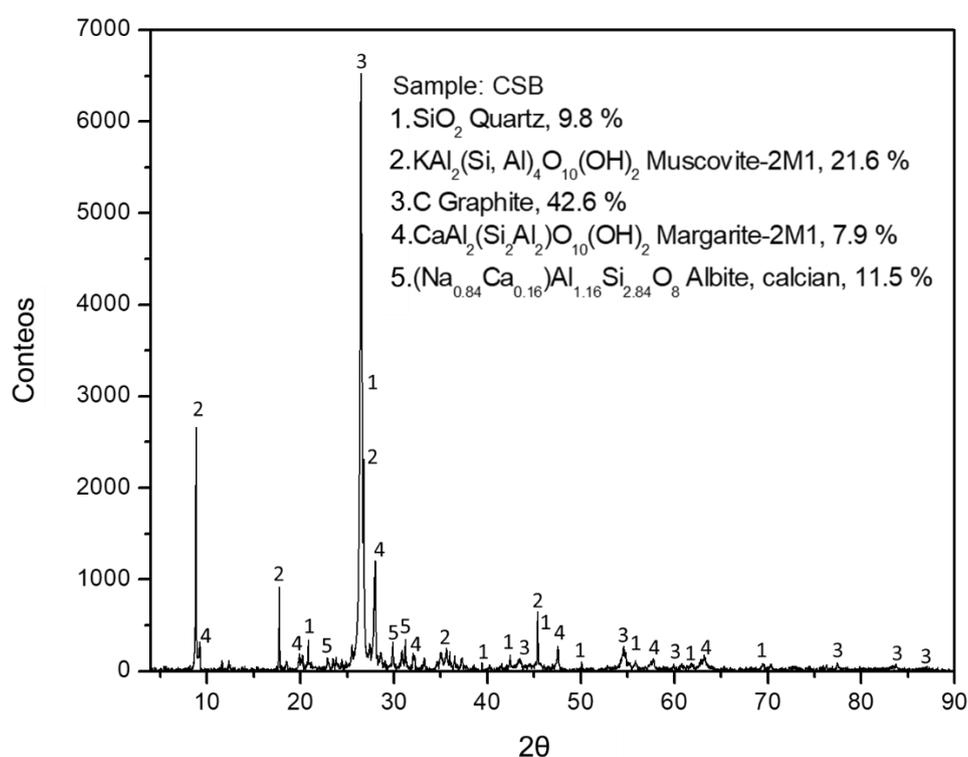


Figura 8. Patrón de Difracción de Rayos X con resultados semicuantitativos para el carbón sub-bituminoso (CSB).

La Figura 9 muestra el patrón de Difracción de Rayos X para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR). Se han identificado las fases cristalinas mayoritarias. También se encontraron como minoritarios: pirita (2.0 %) y esfalerita (0.5 %) y. El alto contenido de carbonatos indica una posible interferencia para la cuantificación de carbono orgánico total. No se identificó fase de grafito, el cual normalmente presenta un pico intenso cerca de los 25° (002) y uno de poca intensidad y cierta anchura en los 55° (004) (Ain *et al.*, 2019). Esto indica que el contenido de carbono es bajo.

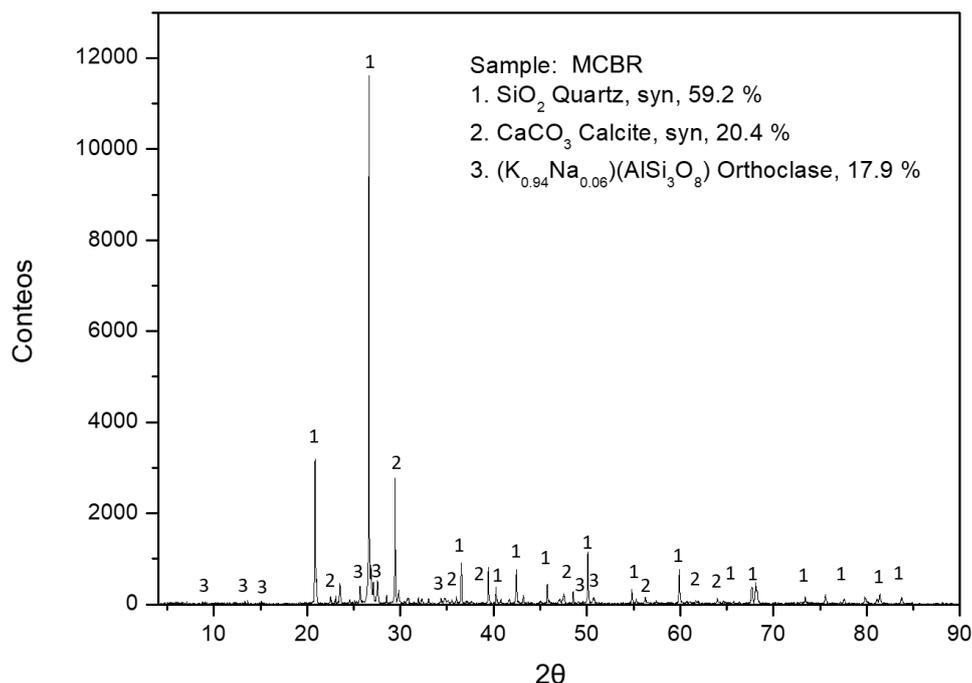


Figura 9. Patrón de Difracción de Rayos X con resultados semicuantitativos para mineral carbonoso de bajo rango (MCBR).

La Tabla 3 muestra una caracterización fisicoquímica realizada a los dos minerales empleados en el estudio.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de los minerales utilizados en la investigación.

	MCBR	CSB
pH	8.1 ± 0.1	7.0 ± 0.02
Humedad (%)	0.79 ± 0.06	0.58 ± 0.02
Carbonatos (%)	20 ± 0.4	ND
COT (%)	2.0 ± 0.03	46.2 ± 0.4
Grupos ácidos (mEq/g)	0.28 ± 0.1	0.48 ± 0.1
Grupos básicos (mEq/g)	2.1 ± 0.6	1.9 ± 0.6

ND: No detectado

El MCBR presenta un valor de pH ligeramente básico, lo que se asocia con el alto contenido de carbonatos identificado por Difracción de Rayos X, y que fue cuantificado mediante calcimetría. El CSB no mostró carbonatos cuantificables, lo que está en correspondencia con el pH neutro que presenta. Existe poca humedad en los dos minerales. El COT es uno de los parámetros más importantes teniendo en cuenta que con este valor es con el que se realizan todos los cálculos de flotación. El CSB contiene mayor contenido de carbono que el mineral carbonoso, lo que está en correspondencia con que el MCBR no es un carbón, sino un mineral

que contiene un bajo contenido de carbón mineral, pero el suficiente para interferir en la flotación de minerales de interés (2 %). Los resultados cuantitativos de COT mediante gravimetría y semicuantitativos mediante DRX son consistentes.

Los grupos ácidos y básicos son un criterio muy importante que describe la naturaleza química de los grupos superficiales. En ambos minerales se puede observar que los grupos predominantes son básicos, lo que puede estar asociado a los grupos carboxilato, carbonilos, y enlaces C-O en cadenas carbonadas. La presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los carbones se asocia con cierto grado de oxidación. Según aumenta este, los grupos superficiales tienden a presentar átomos de oxígeno, mientras que se pierden enlaces C-C y C-H. Los enlaces C-O-H asociados a alcoholes y fenoles son los que les atribuyen propiedades ácidas a las superficies carbonosas (Xia y Xie, 2014; Chen *et al.*, 2017).

3.2. Caracterización de nanopartículas

3.2.1. Nanopartículas de poliestireno

La Figura 10 muestra el patrón de Difracción de Rayos X para las nanopartículas de poliestireno.

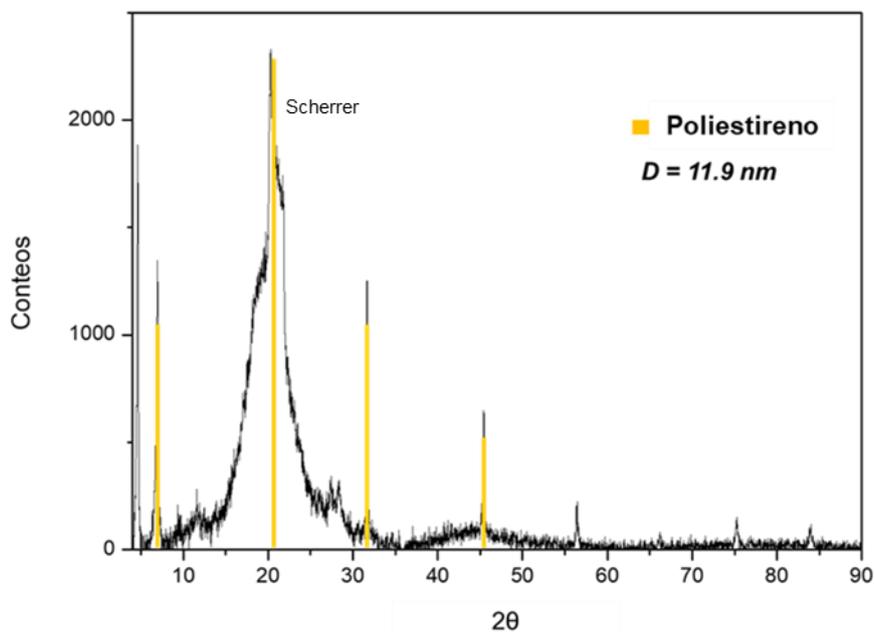


Figura 10. Patrón de Difracción de Rayos X para las nanopartículas de poliestireno.

La identificación en el difractograma está en correspondencia con los principales picos reportados en DRX para este polímero, uno en 9.51° y otro en 18.88° . Cerca de 45° también se ha reportado un pico con mayor contribución amorfa, el cual aparece también en el patrón mostrado en la Figura 10 (Wankasi y Dikio, 2014). Se observa cristalinidad de las nanopartículas, con cierta contribución amorfa. El poliestireno ha sido descrito como un polímero semicristalino, es decir, que posee secciones con cristalinidad y otras amorfas, tal y como se ha observado en el caso de las nanopartículas obtenidas. Se ha identificado el pico seleccionado por deconvolución y ajuste para aplicar la ecuación de Scherrer. El tamaño de partícula calculado es 11.9 nm, el cual coincide con el tamaño promedio determinado a partir del análisis de frecuencia de las imágenes obtenidas mediante MET, las cuales se muestran en la Figura 11. Se observan nanopartículas de poliestireno esféricas con tamaño mayormente entre 10 y 15 nm.

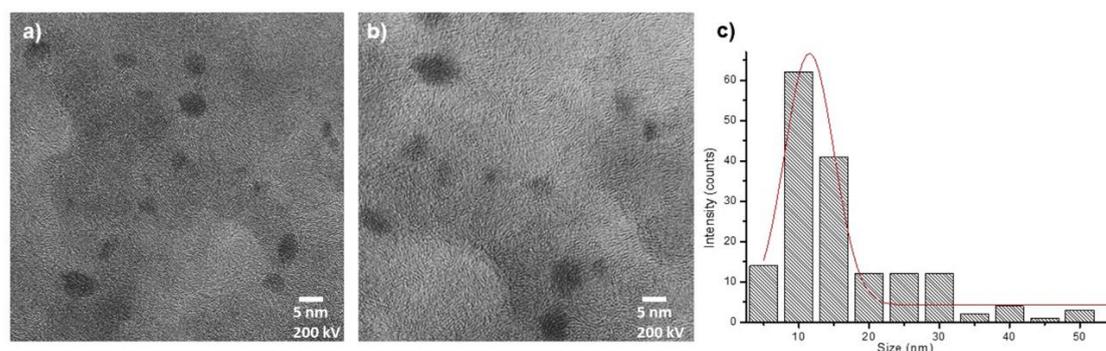


Figura 11. a, b) Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de poliestireno, c) Histograma de tamaños.

3.2.2. Nanopartículas de almidón

La Figura 12 muestra el patrón de Difracción de Rayos X para las nanopartículas de almidón. Los dos picos que aparecen como doblete alrededor de 18.16° y 22.31° están reportados como característicos para el almidón cristalino (Goncalves *et al.*, 2014). Se observa una elevada cristalinidad, la cual se asocia al método de síntesis de nanoprecipitación. Este método no emplea muchos reactivos, solo el etanol como medio, por lo que existe menos posibilidad de que la cristalización se vea afectada por otras especies o sustancias químicas durante la precipitación del almidón. Según Goncalves *et al.* (2014), la cristalinidad en nanopartículas de almidón está relacionada con la existencia de fuertes conexiones internas de las moléculas y un mayor grado de asociación entre las cadenas de almidón. Se muestra el tamaño de partícula

obtenido aplicando la ecuación de Scherrer, el cual es de 65.22 nm. Tamaños similares a este han sido reportados para nanopartículas de almidón (Chin *et al.*, 2014; Morán *et al.*, 2021).

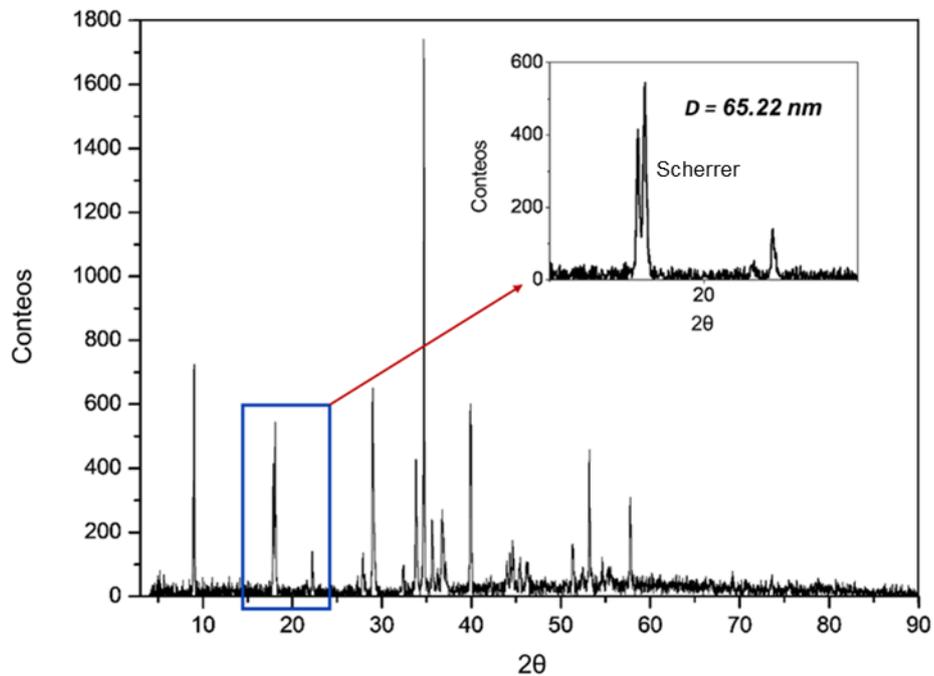


Figura 12. Patrón de Difracción de Rayos X para las nanopartículas de almidón.

La Figura 13 muestra las micrografías obtenidas por MET para las nanopartículas de almidón. Las imágenes muestran nanopartículas esféricas y aisladas (Figuras 13a, b). El tamaño de las nanopartículas está en el intervalo de 5 a 10 nm principalmente (Figura 13c); aunque no es consistente con el tamaño de partícula promedio calculado a partir de la ecuación de Scherrer. Este resultado se puede explicar considerando la forma de los picos que se mostraron en el patrón de DRX de la Figura 12. Como se puede observar, son picos poco intensos y se presentan como dobletes, lo que puede introducir un error en la estimación del ancho a la mitad del máximo cuando se realiza la deconvolución y ajuste gaussiano. No obstante, normalmente el tamaño de nanopartículas estimado usando esta ecuación es un resultado de soporte para los resultados obtenidos mediante TEM, siendo esta técnica el criterio definitivo.

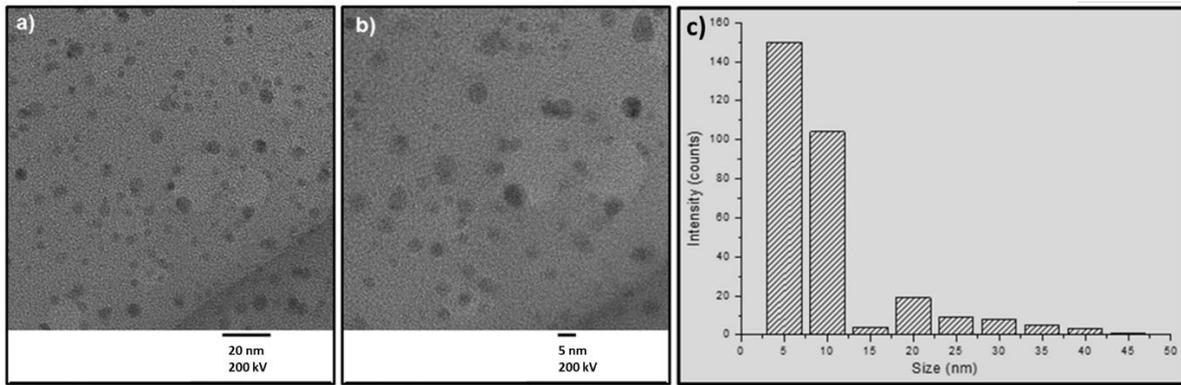


Figura 13. a, b) Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de almidón, c) Histograma de tamaños.

3.3. Estudios de flotación

3.3.1. Selección de tamaños para microflotación

El tamaño de partícula es una variable clave en la cinética de flotación de minerales. Tamaños no óptimos disminuyen la probabilidad de choque y estabilización partícula-burbuja. La Figura 14 muestra la flotación natural de grafito a diferentes tamaños de partícula.

Se observa que la recuperación en las fracciones de tamaño de $-74+37 \mu\text{m}$ y $-37 \mu\text{m}$ es similar: 52.7 y 51.6 % respectivamente. En el caso de $-149+74 \mu\text{m}$ la recuperación fue de un 77.9 %, bastante superior a los anteriores. La mejor recuperación de grafito a mayores tamaños puede estar asociada a que la celda Hallimond genera burbujas predominantemente grandes. Las partículas gruesas tendrán mejor interacción con estas burbujas, lo que conlleva a que haya mejor recuperación (Amini, 2012).

El intervalo de tamaños seleccionado para esta investigación fue $-74+37 \mu\text{m}$. La fracción de $-149+74 \mu\text{m}$ fue descartada porque para poder observar una diferenciación de resultados de flotación entre los diferentes reactivos y condiciones, es necesario que la flotabilidad natural no sea cercana al 100 %.

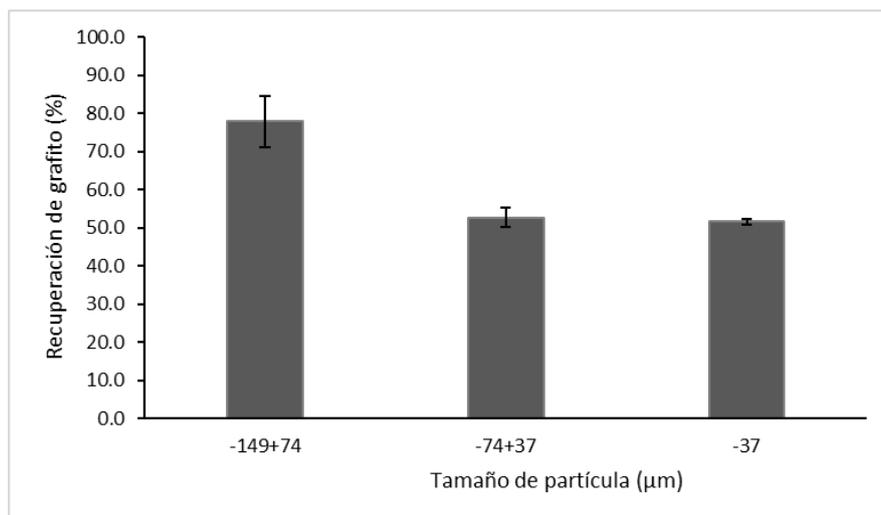


Figura 14. Resultados de la flotación natural de grafito a diferentes fracciones de tamaño de partícula.

3.3.2. Evaluación de reactivos para la flotación de grafito

La Tabla 4 muestra la recuperación de grafito por flotación empleando diferentes reactivos orgánicos. Se utilizaron hidrocarburos saturados, alcoholes, compuestos nitrogenados, nanopartículas de poliestireno y de almidón.

Tabla 4. Recuperación de grafito por flotación empleando diferentes sustancias orgánicas como reactivos.

Reactivo	Recuperación (%)
Flotación natural de grafito	52.7 ± 2.5
Hexano	71.0 ± 4.1
Ciclohexano	76.8 ± 3.9
Heptano	79.4 ± 0.3
Octano	96.1 ± 1.4
1-propanol	83.0 ± 1.4
2-propanol	83.3 ± 4.5
3-fenil-1-propanol (3F1P)	92.1 ± 5.1
1-hexanol	96.9 ± 2.6
Ciclohexanol	93.9 ± 2.5
1-octanol	97.8 ± 6.1
1-butilamina (BtNH ₂)	72.9 ± 3.2
1-propilamina	63.3 ± 3.4
Acetonitrilo	57.9 ± 2.0
NPs de poliestireno (NPs PS)	98.3 ± 1.1
NPs de almidón (NPs Almidón)	70.0 ± 2.8

NPs: Nanopartículas

La Figura 15 muestra la recuperación de grafito para cada una de las sustancias. Este gráfico permite comparar los resultados. Lo primero que destaca es que en las tres series de compuestos convencionales se observa una tendencia a aumentar la recuperación de grafito con el aumento del tamaño de la cadena carbonada. Esto está asociado al hecho de que al aumentar la cadena carbonada en una serie homóloga se incrementa la hidrofobicidad de las sustancias orgánicas, lo que permite una mejor interacción e hidrofobización de la superficie carbonosa. En el caso del ciclohexano, se observa una mayor recuperación con respecto al hexano, mientras que en el caso del ciclohexanol sucede lo contrario, presenta menor recuperación que el 1-hexanol. En el primer caso este comportamiento puede ser justificado porque el ciclohexano es menos polar que el hexano (Lide, 2004). En el caso de los alcoholes, no ocurren solamente interacciones hidrofóbicas colector-mineral, también juegan un papel importante los dipolos, tanto del agua como de los grupos hidroxilo alcohólicos, los cuales interaccionarán entre sí y tendrán un efecto sobre la hidrofobicidad de la partícula de mineral. Por tanto, la disposición espacial de los grupos OH y de la cadena de átomos de carbono en la molécula tendrá influencia en la manera en que se establecen las interacciones tanto laterales como entre el alcohol y el agua, lo que puede hacer más o menos hidrofílico el complejo colector-mineral. Además, la estructura molecular cíclica en un caso, y lineal en el otro, puede tener un efecto estérico sobre la cobertura de las partículas.

En la Figura se observa que en general los alcoholes permiten mejores recuperaciones que los compuestos hidrofóbicos. Esto puede deberse a que los alcoholes tienen propiedades espumantes, lo que influye en la distribución de tamaños y estabilidad de burbuja (Bulatovic, 2007).

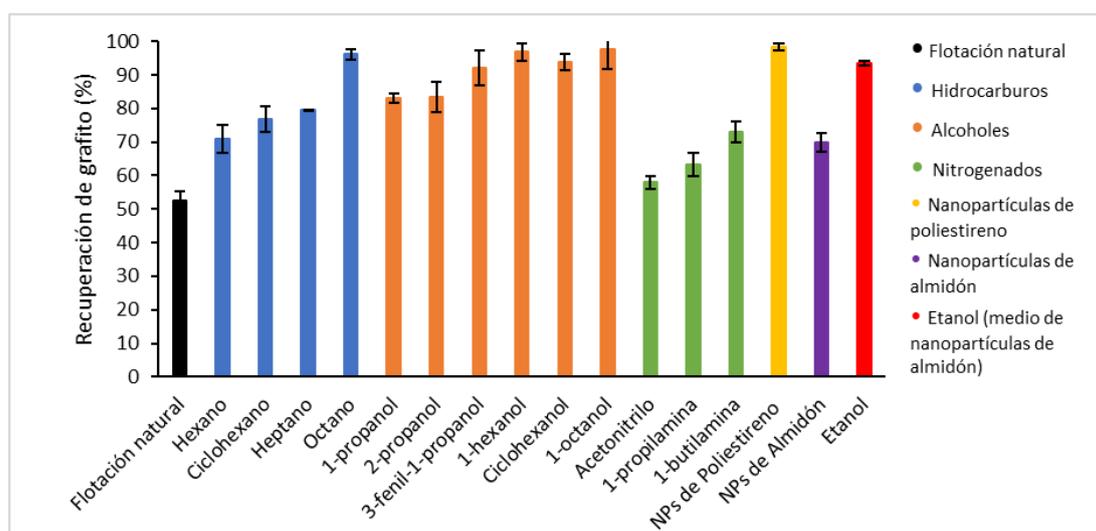


Figura 15. Recuperación de grafito por flotación para los reactivos evaluados.

En el caso de los compuestos nitrogenados, se evaluaron el acetonitrilo y dos aminas. El acetonitrilo es un compuesto polar aprótico, el cual fue probado considerando que pudiera tener propiedades depresoras; sin embargo, no se observó este efecto, arrojando un resultado similar a la flotabilidad natural del grafito.

En el caso de las aminas, se observa que al aumentar la cadena carbonada la recuperación es mayor, comportamiento descrito anteriormente para los otros colectores. Las aminas son las sustancias más usadas como colectores de carbones de bajo rango/oxidados. Los grupos amino protonados, los cuales presentan carga iónica positiva, pueden adsorberse sobre partículas de carbón con alto grado de oxidación debido a los grupos polares superficiales, quedando orientadas las cadenas carbonadas hacia el medio, colectando de esta manera el carbón. Al aumentar la cantidad de átomos de carbono es de esperar que la hidrofobización de la superficie sea mayor, por esta razón es que las aminas tradicionalmente usadas con este fin son las de cadena carbonada larga (Bulatovic, 2007).

Las nanopartículas de poliestireno tienen buena acción colectora de grafito, lo que se evidencia con un aumento significativo de la recuperación con respecto a la flotación natural. En el caso de las nanopartículas de almidón se persigue una acción depresora. El etanol es el medio en el cual fueron sintetizadas las nanopartículas, por tanto, el mismo volumen de etanol debe ser dosificado para comparar los resultados cuando se usan las nanopartículas como reactivo de flotación. Puede notarse como la flotación en presencia del almidón nanométrico, representada en color violeta, disminuye significativamente con respecto al resultado en presencia solamente de 100 μ L de etanol, representado en rojo.

A partir de estos resultados fueron seleccionados el 3-fenil-1-propanol, la 1-butilamina, las nanopartículas de poliestireno y las de almidón como reactivos para la flotación de carbón en dos minerales.

3.3.3. Flotación de carbón en minerales usando reactivos convencionales

3.3.3.1. Flotación de carbón sub-bituminoso con 1-butilamina

La Figura 16 muestra los resultados de la flotación mediante las variables Recuperación de Mineral (RM) y Recuperación de Carbón (RC) en el carbón sub-bituminoso empleando los colectores convencionales propuestos. Se reportan también los resultados de la flotación natural

del mineral. Además, se muestran la flotación empleando queroseno y diésel, los cuales son dos colectores usados comúnmente para la flotación de carbón.

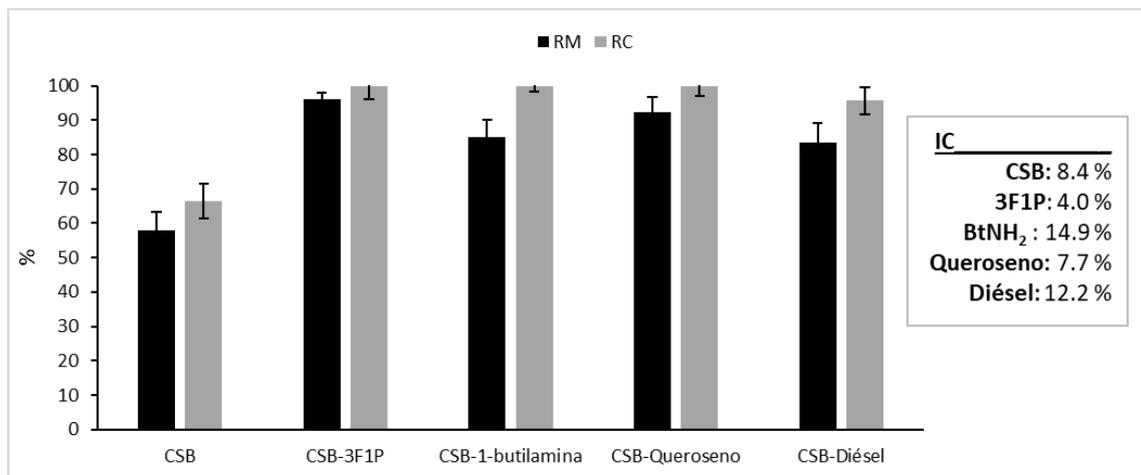


Figura 16. Resultados de la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso (CSB) empleando diferentes colectores.

El 3F1P y el queroseno muestran los mayores valores de RM, con un 96 % y 92.3 % respectivamente. Mientras que cuando se usaron colectores en todos los casos se obtuvieron valores de RC entre 95 y 100 %. Sin embargo, para evaluar el proceso de concentración es necesario analizar RM y RC de manera conjunta. Mientras mayor sea RC, tanto de manera absoluta como con respecto a RM, mejor es la concentración del carbón. Por esto, se ha calculado IC como una medida de la eficiencia de la concentración en la flotación. La flotación natural presenta un valor de IC del 8.4 %, pero la recuperación de carbón en sí es baja, porque RC es solo del 66.5 %. Cuando RC es elevado, el colector que conduce a un mayor valor de IC es el que permite mejor concentración por ser el más selectivo. Los mayores valores de RC corresponden al 3F1P, la 1-butilamina y el queroseno, todos con un 100 %, pero se observa que el mayor IC es para la amina. Esto indica que la 1-butilamina recupera todo el carbón con una menor cantidad de ganga en el concentrado. Por tanto, el mejor colector para el carbón sub-bituminoso es la 1-butilamina.

La Figura 17 muestra el espectro FTIR del CSB antes y después de ser acondicionado con la 1-butilamina. Se ha identificado como señal principal del carbón la vibración de estrechamiento C-O puesto que no existen carbonatos en la muestra. Esta señal ha sido reportada para carbones de bajo rango como intensa y bien definida entre los 1000 y 1100 cm^{-1} , siendo observada en este carbón sub-bituminoso en los 910 cm^{-1} (Georgakopoulos *et al.*, 2003; Akinyemi *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016).

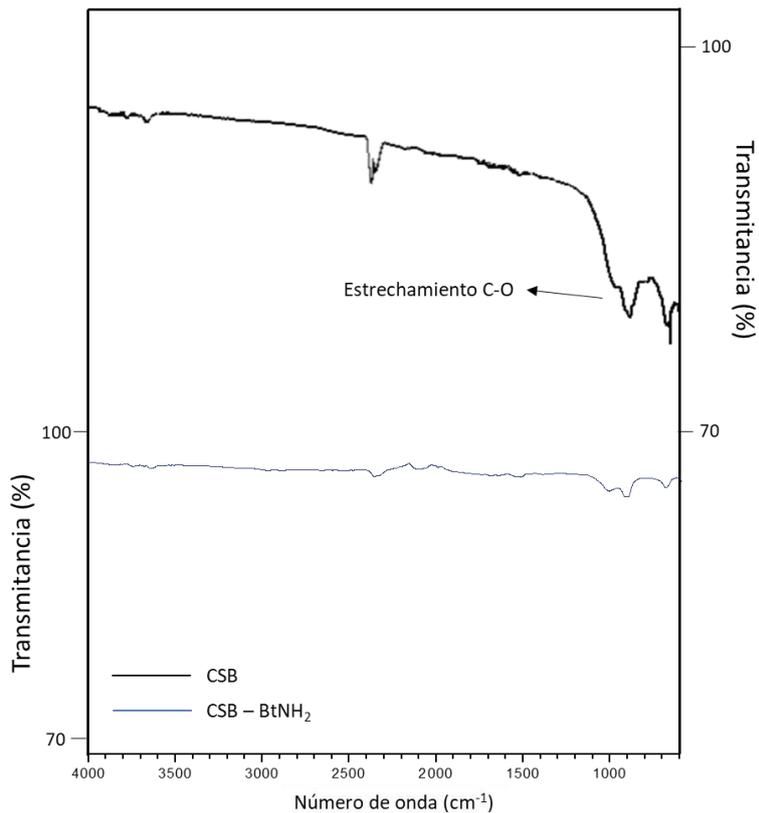


Figura 17. Espectros FTIR para el carbón sub-bituminoso (CSB) antes y después de ser acondicionado con 1-butilamina (BtNH₂) 10⁻⁴ mol/L.

Después del CSB ser acondicionado no se observan señales correspondientes a la amina, lo que puede estar asociado con la volatilización de la baja dosificación utilizada, pues este compuesto es altamente volátil (Lide, 2004). Sin embargo, sí se observa una atenuación importante de las señales del carbón, lo que se relaciona, sobre todo en el caso del estrechamiento C-O, con la modificación de la superficie del carbón. En este caso, una herramienta más poderosa para evidenciar la modificación de la superficie durante el acondicionamiento es la medición de potenciales zeta, lo cual se muestra en la Figura 18.

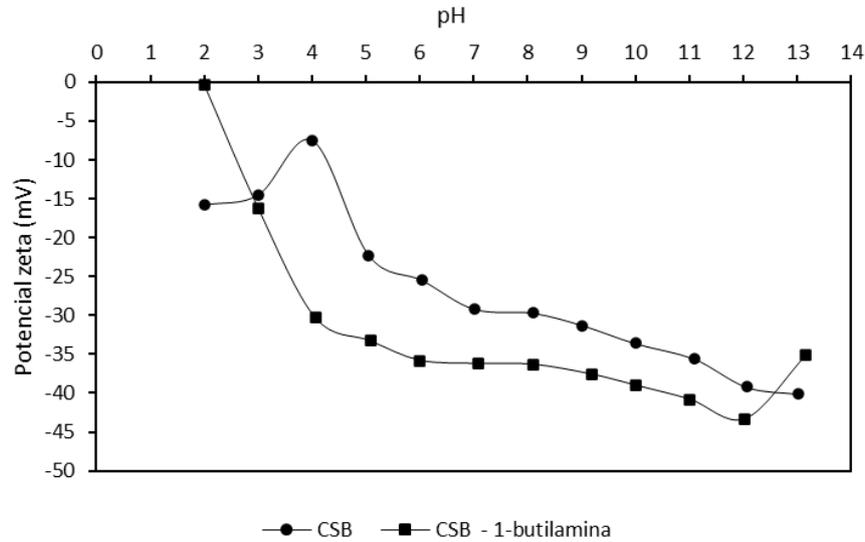


Figura 18. Potencial zeta en función del pH para el carbón sub-bituminoso (CSB) antes y después de ser acondicionado con 1-butilamina.

No se observa punto isoeléctrico en el carbón; sin embargo, cuando se realiza el acondicionamiento aparece un valor de potencial igual a cero a pH 2. La carga superficial negativa para todo el intervalo de pH es consistente con los grupos básicos predominantes previamente cuantificados y es un comportamiento reportado por otros autores. El punto isoeléctrico después del acondicionamiento indica una modificación significativa de la superficie del carbón por moléculas de amina (Harvey *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 2019).

La Figura 19 muestra el ángulo de contacto del agua y la solución de 1-butilamina de 10^{-3} mol/L sobre una superficie hidrofóbica de grafito. Como se puede observar, el ángulo de contacto entre la 1-butilamina y grafito es mucho menor (32.2°) que el del agua (82.3°), lo que demuestra que este compuesto facilita las interacciones hidrofóbicas, requisito necesario para que una sustancia tenga acción colectora en la flotación de carbón mineral.

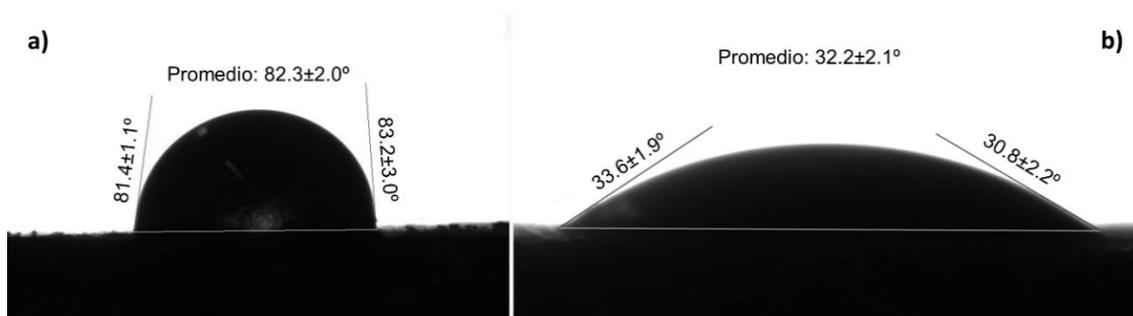


Figura 19. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) 1-butilamina 10^{-3} mol/L.

3.3.3.2. Flotación de carbón en mineral carbonoso de bajo rango con 3-fenil-1-propanol

La Figura 20 muestra los resultados de flotación de carbón en el mineral carbonoso de bajo rango empleando los colectores propuestos. En este caso, los mejores resultados fueron para el 3F1P. Si bien flotó una cantidad significativa de ganga, lo que se evidencia en el 84.3 % de RM, el contenido de carbonatos disminuyó en el concentrado y aumentó el carbón, lo que queda reflejado en el valor de RC que fue de un 96.3 %. Todo es respaldado por el valor de IC, el cual es más alto para el 3F1P (12.1 %), lo que indica que la mejor concentración es lograda con este colector.

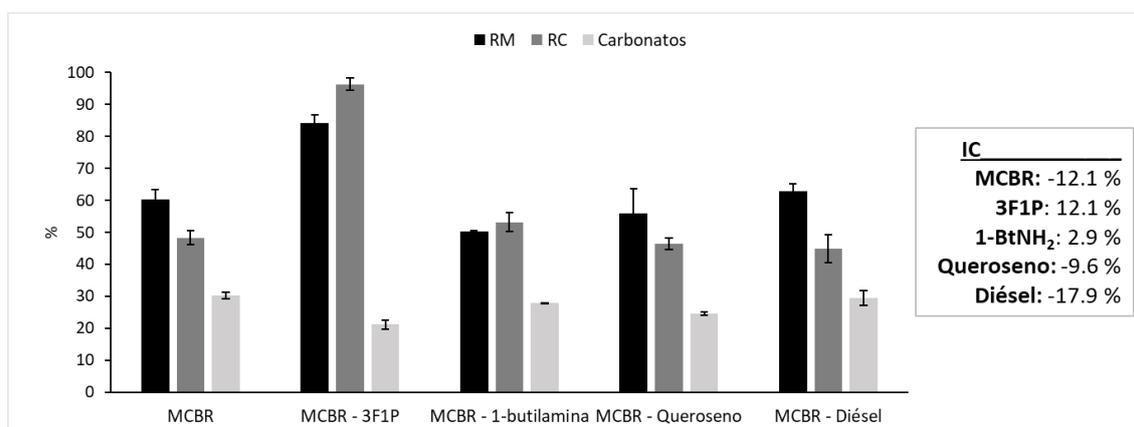


Figura 20. Resultados de la flotación en el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) empleando diferentes colectores.

El queroseno (RM: 56 % y RC: 46.4 %) y el diésel (RM: 62.8 % y 44.8 %) no mostraron efectividad porque no superan significativamente los resultados de la flotación natural. De hecho, el diésel causa una incorporación de ganga al concentrado mayor que la flotación natural, lo que se evidencia en que su IC es más negativo (-17.9 %) que el obtenido de manera natural (-12.1 %). La 1-butilamina permite concentrar el carbón con mejores resultados que la flotación natural; sin embargo, los resultados no son competitivos con los obtenidos con el 3F1P. La flotación de carbones de bajo rango es un tema todavía pendiente de mucha investigación en la industria minera, porque a diferencia de los carbones de alto rango, en estos casos los colectores comunes como el queroseno, el diésel, el fueloil y otros hidrofóbicos, no han sido eficientes. Por otro lado, las aminas y sales de amonio no son universales, lo que conduce a que funcionen en algunos casos y en otros no, debido probablemente a la depresión de algunas secciones superficiales no oxidadas (Dey *et al.*, 2013; Xia y Yang, 2013; Tan *et al.*, 2015; Dube y Honaker, 2019; Li *et al.*, 2019).

Para este tipo de carbones, es más probable que sea eficaz el uso de moléculas anfifílicas no iónicas, como es el 3-fenil-1-propanol. Este reactivo permitió una recuperación del 96.4 % del carbón (RC), con RM de 84.3 % y un IC del 12.1 %. Nótese que casi todos los colectores tienen un IC parecido e incluso inferior al de la flotación natural. La estructura molecular del 3F1P se muestra en la Figura 21. Tiene una cadena de átomos de carbono corta, donde un átomo de hidrógeno es sustituido por un anillo bencénico, lo que permite una mejor interacción con las cadenas carbonadas alifáticas y los anillos aromáticos en la superficie del carbón. Al mismo tiempo, el grupo hidroxilo alcohólico proporciona hidrofiliicidad a la molécula, lo que le permite interactuar con el carbón oxidado. Esto es consistente con los resultados de Jia *et al.* (2000) quienes encontraron que un sustituyente aromático en un éster de tetrahidrofurano puede mejorar las propiedades colectoras de la molécula para un carbón de bajo rango/oxidado. Los átomos de oxígeno permiten la interacción mediante puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo en la superficie del carbón oxidado y viceversa. La cadena alifática permite la interacción hidrofóbica con las cadenas carbonadas de las partes no oxidadas de los carbones, tal como el mecanismo de los colectores no polares, mientras que la nube de electrones π del anillo bencénico tendrá una mejor interacción con las secciones moleculares aromáticas de la superficie posiblemente mediante apilamiento π - π . Esto significa que estas moléculas pueden tener una mejor interacción con el contenido total (oxidado y no oxidado) de carbón en el mineral. Todo esto ha sido refrendado por Wen *et al.* 2017 en una revisión sobre el tema. Para el 3F1P se espera un mecanismo similar debido a que también tiene un grupo oxigenado polar, un anillo aromático y una cadena alifática.

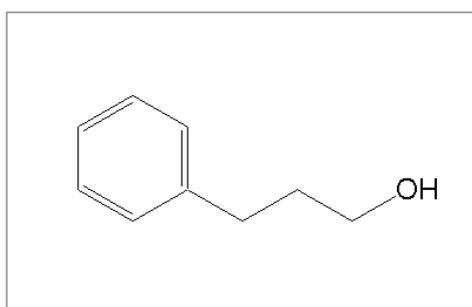


Figura 21. Estructura molecular del 3-fenil-1-propanol.

La Figura 22 muestra los espectros FTIR correspondientes al MCBR antes y después de ser acondicionado con 3F1P. El espectro rojo es una amplificación de la sección espectral dentro del rectángulo rojo. La asignación de picos permitió la identificación de los grupos -OH (experimental: 3650 cm^{-1} , reportado: $2500 - 3700\text{ cm}^{-1}$) y -CO (experimental: 1050 cm^{-1} , reportado: $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$) (Georgakopoulos *et al.*, 2003; Akinyemi *et al.*, 2012; Li *et al.*,

2016). La señal correspondiente al enlace C-O puede estar asociada al alto contenido de carbonatos, pero también a los grupos superficiales del carbón. La presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los carbones está relacionada con cierto grado de oxidación. A medida que aumenta la oxidación de la superficie, la cantidad de átomos de oxígeno también tiende a aumentar, mientras que los enlaces C-C y C-H se pierden (Xia y Xie, 2014; Chen *et al.*, 2017). Las señales asociadas a C=C simple y conjugado (experimental: 1900 -1980 cm^{-1} , reportado: 1600 - 1700 cm^{-1}) se identifican comúnmente en carbones de bajo rango/oxidados (Li *et al.*, 2016). Después del acondicionamiento, además de las señales de estiramiento de carbonilo (experimental: 1400 – 1450 cm^{-1} , reportado: 1650 – 1770 cm^{-1}), CO y Si-OH (experimental: 850 – 910 cm^{-1} , reportado: 900 cm^{-1}) observadas en el mineral, aparecen nuevas señales asociadas al colector (NCBI, 2021), lo cual es un indicativo de la interacción entre el 3-fenil-1-propanol y la superficie mineral. Los desplazamientos de las señales con respecto a valores reportados se deben a que el contenido de macerales y la composición química de la roca carbonosa suele ser determinante en las señales características de FTIR debido a la complejidad superficial.

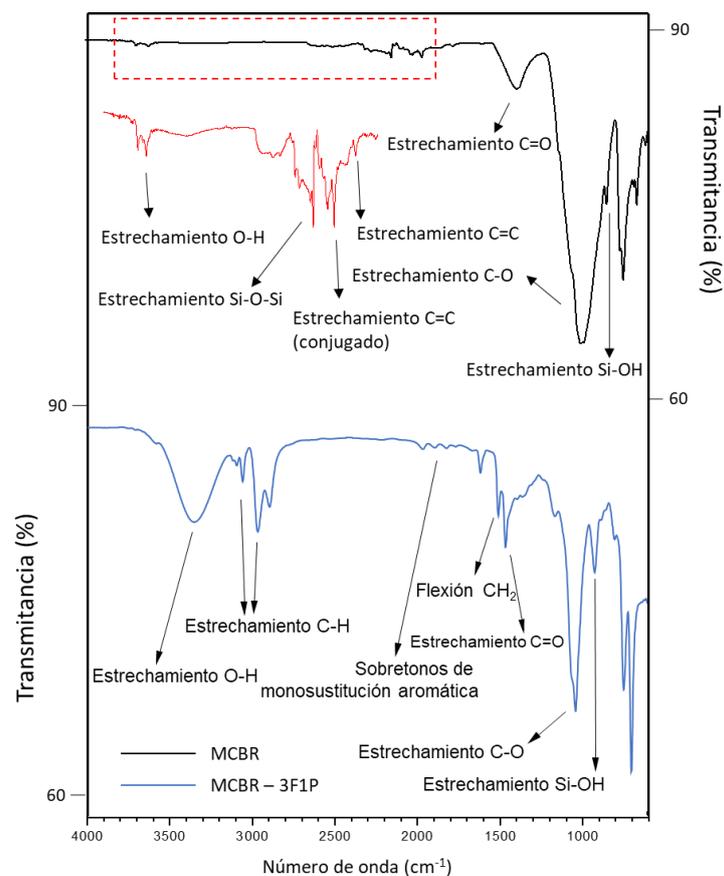


Figura 22. Espectros FTIR para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con 3-fenil-1-propanol (3F1P).

La Figura 23 muestra el potencial zeta en función del pH para el MCBR antes y después de ser acondicionado con el 3F1P. El mineral muestra un potencial de superficie negativo en todo el intervalo de pH, lo cual es consistente con los grupos básicos predominantes previamente reportados. El potencial zeta disminuye para valores de pH entre 2 y 5, sin un punto isoeléctrico. Este parámetro es estable a valores de pH que oscilan entre 5 y 10. El potencial vuelve a disminuir para valores de pH superiores a 10. Este comportamiento, el mismo observado para el CSB, tal y como se describió, se ha informado para muchos carbones (Harvey *et al.*, 2002; Zhou *et al.*, 2019).

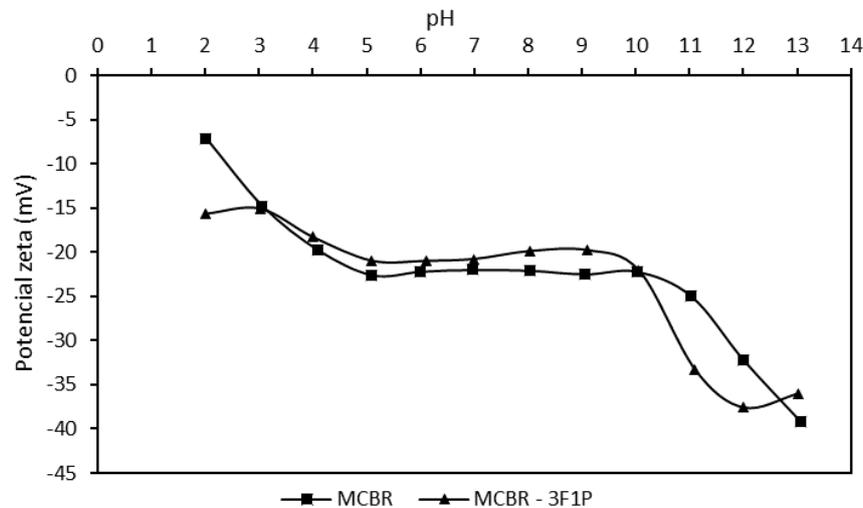


Figura 23. Potencial zeta en función del pH para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con 3-fenil-1-propanol (3F1P).

La Figura 24 muestra el ángulo de contacto de gotas de agua y 3F1P sobre la superficie de grafito.

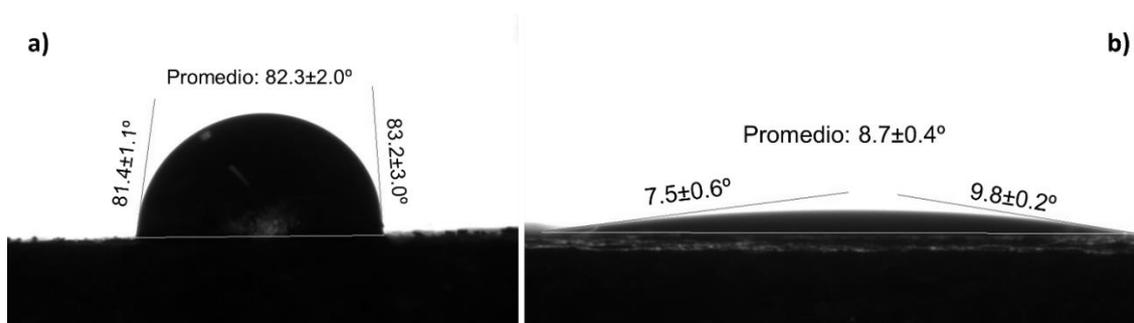


Figura 24. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) 3-fenil-1-propanol.

El 3-fenil-1-propanol tiene un ángulo de contacto mucho menor que el del agua (8.7°), mostrando una tendencia a interactuar con materiales hidrofóbicos, pero al mismo tiempo se

puede ver que la molécula presenta un grado de hidrofiliidad pequeño considerando que el ángulo es diferente de cero.

3.3.4. Flotación de carbón usando reactivos basados en nanopartículas

3.3.4.1. Flotación de carbón usando nanopartículas de poliestireno

La Figura 25 muestra los resultados de la flotación de carbón en el CSB y en el MCBR usando nanopartículas de poliestireno como colector. En el caso del carbón sub-bituminoso las nanopartículas no muestran resultados significativamente superiores (RM: 67.3 % y RC: 75 %) a los de la flotación natural (RM: 58.1 % y RC: 66.5 %). Mucho menos son superiores a los resultados obtenidos con el queroseno (RM: 92.3 % y RC: 100 %) y el diésel (RM: 83.5 % y RC: 95.7 %). El IC tampoco es significativamente superior (IC: 7.7 %) al obtenido en la flotación natural (IC: 8.4 %) ni a cuando se usa queroseno (7.7 %) o diésel (12.2 %).

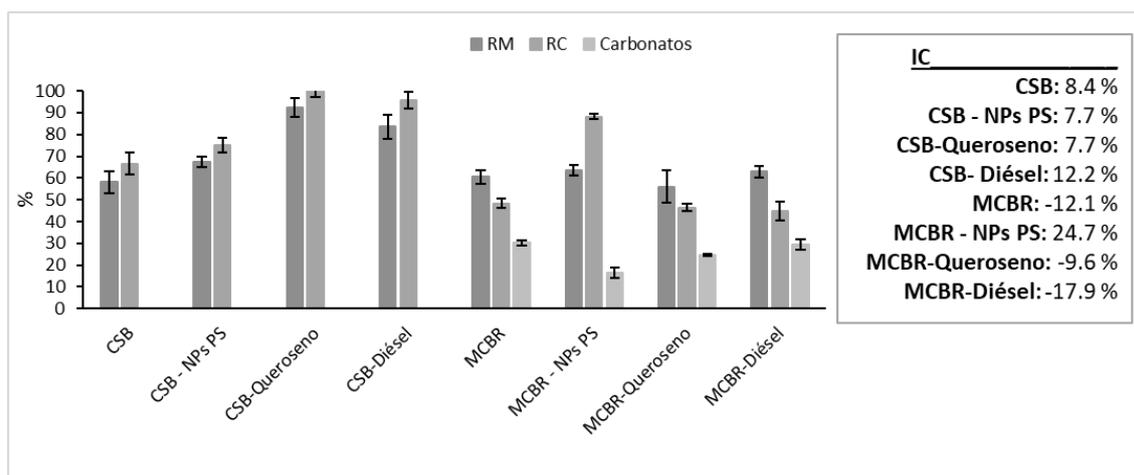


Figura 25. Resultados de la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso (CSB) y en un mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) empleando nanopartículas de poliestireno (NPs PS) y los colectores hidrofóbicos queroseno y diésel.

En el caso del MCBR sí se obtuvieron resultados superiores cuando se emplearon las nanopartículas de poliestireno como colector. Cuando se usa el reactivo se observa un aumento significativo de los valores de RM y RC (63.5 % y 88.2 %) con respecto a los valores tanto de la flotación natural (RM: 60.4 % y RC: 48.3 %) como a los obtenidos usando queroseno (RM: 56 % y RC: 46.4 %) o diésel (RM: 62.8 % y RC: 44.8 %). Lo más importante es que se logra una concentración del carbón con IC del 24.7 % en un evidente contraste con los valores

obtenidos cuando no se emplea el colector (IC: -12.1 %), así como cuando se emplea queroseno (IC: -9.6 %) y diésel (IC: -17.9 %). Los carbonatos también disminuyen significativamente en el concentrado cuando se usa el colector nanométrico.

La Figura 26 muestra los espectros FTIR antes y después de acondicionar el MCBR con las nanopartículas de poliestireno. No se observan diferencias importantes entre ambos espectros. Esto puede estar asociado a la baja dosificación de reactivo y con mayor probabilidad, a la poca cobertura. En este caso, las mediciones de potencial zeta serían la mejor herramienta para corroborar una modificación de la superficie del mineral por las nanopartículas.

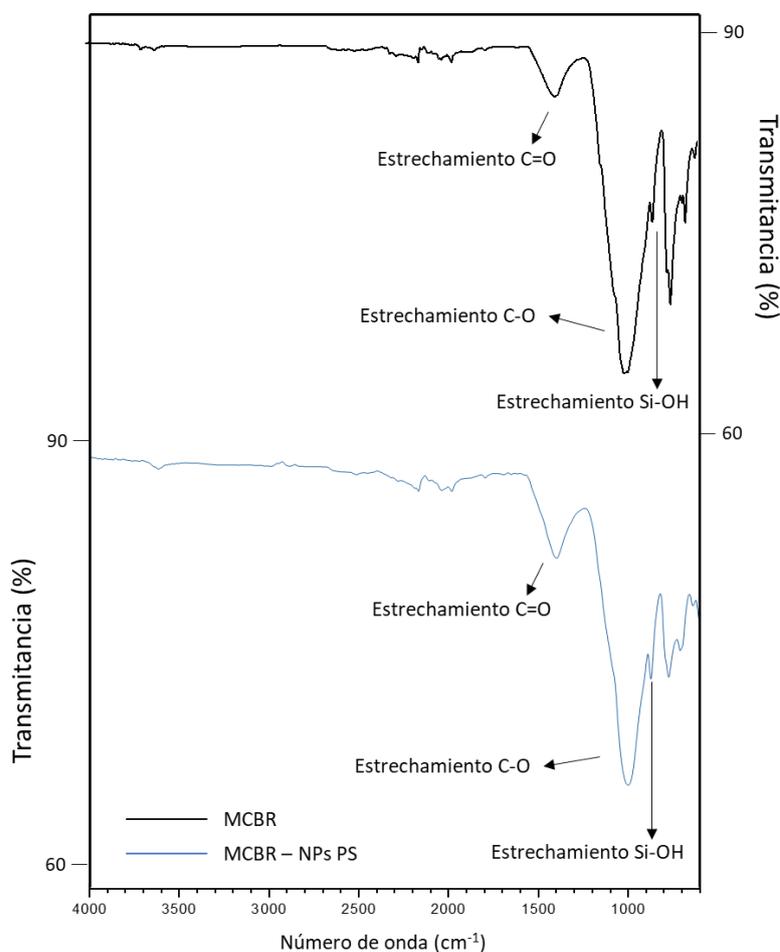


Figura 26. Espectros FTIR para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de poliestireno (NPs PS).

La Figura 27 muestra el gráfico de potencial zeta en función del pH para el MCBR antes y después de ser acondicionado con las nanopartículas de poliestireno. Se observa una diferencia significativa en el comportamiento del potencial después de ser tratado con el colector. La carga negativa aumenta hasta pH 12, a partir del cual se observa igual comportamiento que antes de

ser acondicionado, además, no existe punto isoelectrico en todo el intervalo de pH. Estos resultados indican una modificación de la superficie después del acondicionamiento con las nanopartículas de poliestireno.

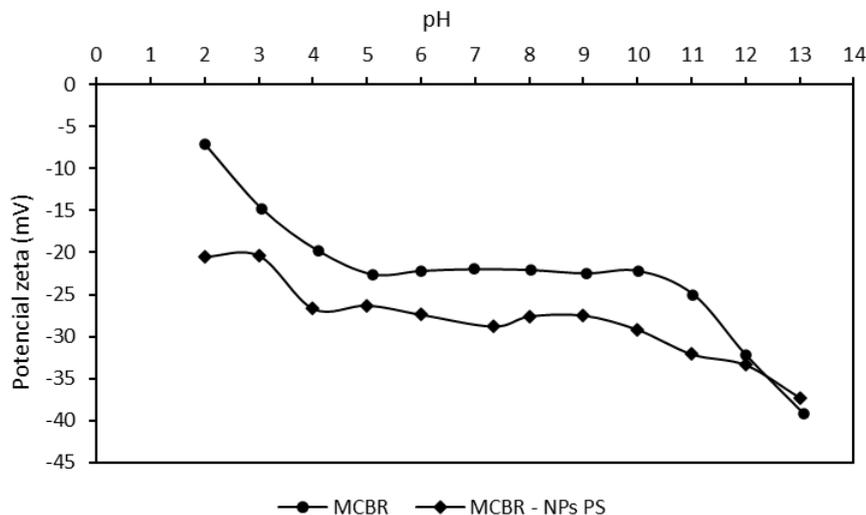


Figura 27. Potencial zeta en función del pH para el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de poliestireno (NPs PS).

La Figura 28 muestra el ángulo de contacto del colector basado en nanopartículas y del agua, ambos sobre una superficie de grafito.

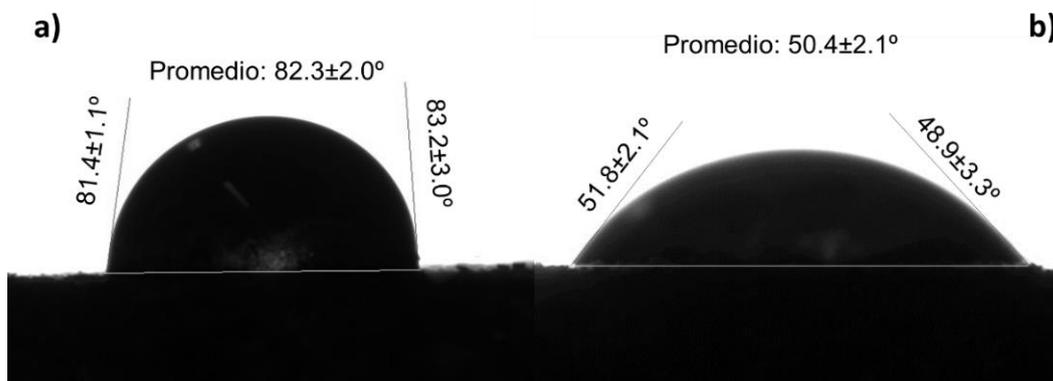


Figura 28. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) Nanopartículas de poliestireno en agua.

Se observa como el ángulo disminuye cuando están presentes las nanopartículas de poliestireno de 82.3° a 50.4°, evidenciando que la interacción hidrofóbica aumenta. Esto indica que este reactivo facilita la interacción con materiales como el carbón mineral. Sin embargo, se puede notar que la disminución del ángulo de contacto con respecto al agua no es tan significativa

como en el caso del 3-fenil-1-propanol que fue de 82.3° a 8.7°. Esto es coherente con el hecho de que el 3F1P haya recuperado más carbón en el MCBR que las nanopartículas de poliestireno.

3.3.4.2. Depresión de carbón usando nanopartículas de almidón

La Figura 29 muestra el contenido de colas en la flotación de los dos minerales. Se presentan los resultados sin depresor en medio etanol/agua (mismo volumen de etanol que el contenido en el depresor nanométrico de almidón), utilizando nanopartículas de almidón y utilizando almidón cáustico ambos a la misma dosificación.

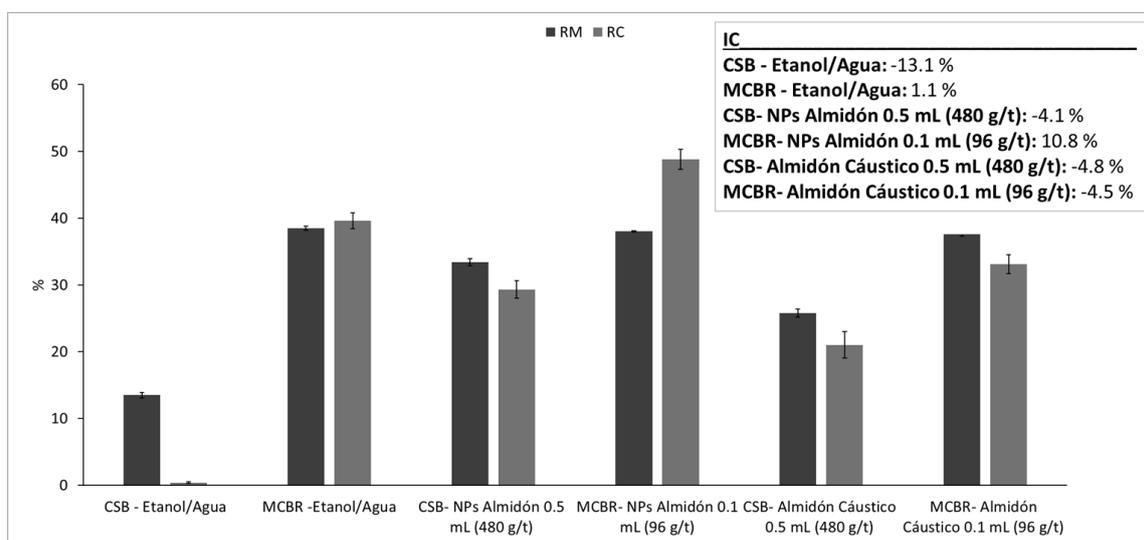


Figura 29. Resultados de la depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso (CSB) y en un mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) empleando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

Para el CSB, la RM en la cola de flotación usando nanopartículas de almidón es del 33.4 % y del 25.8 % usando almidón cáustico. En este caso, el mineral recuperado en cola con depresor es superior al obtenido sin él (13.5 %). Para el MCBR, RM en la cola es del 38 % cuando se usan nanopartículas como depresor y 37.6 % cuando se usa almidón cáustico. Ambos valores son ligeramente inferiores al obtenido sin depresor (38.5 %). La variable que permite evaluar la concentración de carbón en la cola de flotación es RC, la cual es del 29.3 % y del 48.8 % para el CSB y el MCBR respectivamente, usando nanopartículas de almidón como depresor. Cuando se utilizó almidón cáustico, RC fue del 21 % para el CSB y del 33.1 % para el MCBR. El valor de esta variable para la flotación sin depresor fue 0.4 % para el SBC y 39.6 % para el MCBR. Nótese que, para ambos minerales, la RC en cola fue mayor cuando se utilizaron

nanopartículas de almidón con respecto al valor obtenido utilizando almidón cáustico. En todos los casos, cuando se usó depresor, la RC fue mejor que en la flotación sin almidón, excepto cuando se usó almidón cáustico en el MCBR. En este caso, RC fue menor al valor obtenido en la flotación sin depresor y RM fue mayor que RC, evidenciando que lejos de concentrar el carbón en relaves, el almidón cáustico provoca una depresión de la materia mineral no carbonosa en MCBR. Todo esto se evidencia más fácil en los valores del índice de concentración (IC), el cual se calcula como la diferencia entre RC y RM. En el caso del CSB el mayor IC se obtuvo cuando se usaron nanopartículas, y aunque el valor es parecido al obtenido usando almidón cáustico, al usar el reactivo nanométrico RC es mayor. En el caso del MCBR el IC es 10.8 % usando nanopartículas, mucho mayor que el 1.1 % obtenido en la flotación natural y aún más que el -4.5 % obtenido con el almidón cáustico. Todo esto confirma que, por mucho, el almidón nanométrico es mejor depresor que el almidón cáustico comúnmente utilizado.

La Figura 30 muestra los espectros FTIR de los minerales antes y después de ser acondicionados con las nanopartículas de almidón.

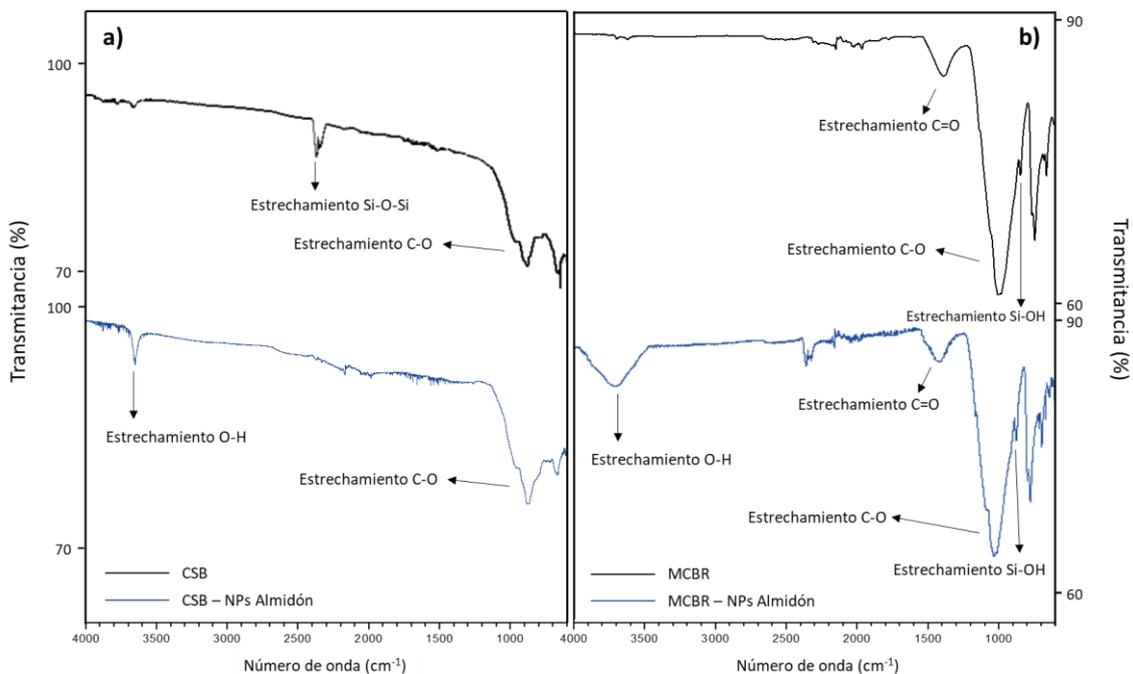


Figura 30. Espectros FTIR para el carbón sub-bituminoso (CSB) y el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

Lo más significativo en ambos casos es que luego del tratamiento aparece una señal correspondiente al enlace O-H, que se asocia a las moléculas de almidón sobre la superficie. Esta señal ha sido reportada para el almidón nativo cerca de los 3500 cm^{-1} , con posibles desplazamientos dependiendo de la composición de polisacáridos (Abdullah *et al.* 2018). En este caso la señal se observó a los 3650 cm^{-1} para el CSB y a los 3700 cm^{-1} para el MCBR.

En la Figura 31 se muestra el potencial zeta en función del pH para ambos minerales antes y después de ser acondicionados con nanopartículas de almidón. En el caso del carbón sub-bituminoso se observa que hasta pH 8 el potencial zeta muestra valores significativamente diferentes antes y luego de ser acondicionado. Luego de este valor de pH se observa una menor modificación de la carga, sugiriendo que, a partir de este, la superficie es poco afectada por el depresor. Por otro lado, en el caso del MCBR a partir de pH 9 es cuando se observa mayor diferencia entre los valores de potencial zeta, indicando que a partir de este valor es que la superficie se ve significativamente afectada por las nanopartículas. El hecho de que el potencial zeta en el CSB se vea más afectado que en el MCBR puede estar asociado al contenido de carbono de ambos minerales. En el caso del CSB el contenido es de un 46.2 %, mientras que en el MCBR es de un 2 %. Por tanto, si las nanopartículas muestran selectividad por el carbón, es lógico que en el primero se vea más afectada la movilidad electroforética que en el segundo. En ambos casos, en mayor medida en uno que en otro, se corrobora que las nanopartículas modifican efectivamente la superficie del carbón mineral.

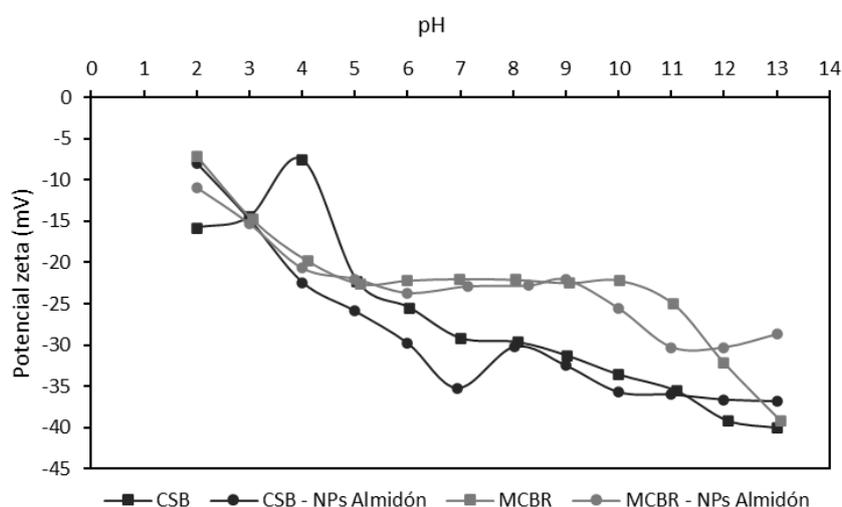


Figura 31. Potencial zeta en función del pH para el carbón sub-bituminoso (CSB) y el mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) antes y después de ser acondicionado con nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

La Figura 32 muestra los ángulos de contacto del etanol y el depresor de nanopartículas de almidón en una superficie hidrófoba de grafito. El etanol tiene una interacción total con la superficie, lo que se demuestra por el ángulo de 0° obtenido. Sin embargo, cuando las nanopartículas de almidón se dispersan en este medio, el ángulo aumenta a 45.6° , mostrando cómo se pierde la interacción hidrofóbica. Esto indica que las nanopartículas de almidón provocan una depresión efectiva de las propiedades hidrofobas que son necesarias para lograr una flotación.



Figura 32. Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Agua, b) Nanopartículas de almidón.

3.3.5. Optimización de condiciones de flotación empleando nuevos reactivos

3.3.5.1. Optimización de flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina como colector

La Tabla 5 muestra el diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de variables de flotación utilizando 1-butilamina como reactivo colector de carbón en el CSB.

Tabla 5. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones de flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso utilizando 1-butilamina como colector.

Experimento	pH	t (min)	BtNH ₂ (mol/L)	RM (%)	RC (%)
1	5	2	10 ⁻⁵	63.4	63.0
2	7	1	10 ⁻⁵	47.2	49.3
3	5	3	5.05·10 ⁻⁴	80.0	92.4
4	5	1	5.05·10 ⁻⁴	46.5	47.2
5	9	3	5.05·10 ⁻⁴	79.1	92.9
6	7	2	5.05·10 ⁻⁴	72.1	74.2
7	7	2	5.05·10 ⁻⁴	60.2	70.0
8	7	1	10 ⁻³	52.7	54.4
9	5	2	10 ⁻³	88.6	100
10	7	2	5.05·10 ⁻⁴	62.2	61.4
11	9	1	5.05·10 ⁻⁴	46.2	42.1
12	9	2	10 ⁻⁵	63.0	54.0
13	7	3	10 ⁻³	95.0	100
14	7	3	10 ⁻⁵	83.4	95.4
15	7	2	5.05·10 ⁻⁴	59.7	60.5
16	7	2	5.05·10 ⁻⁴	58.7	57.4
17	9	2	10 ⁻³	81.6	99.2

t: Tiempo de flotación, BtNH₂: Concentración de 1-butilamina, RM: Recuperación de mineral, RC: Recuperación de carbón

La Tabla 6 muestra el análisis de varianza (ANOVA) para la variable RM. Todos los factores e interacciones con valor p inferior a 0.05 (nivel de significación, α) tienen influencia estadísticamente significativa.

Tabla 6. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral (RM) en la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso utilizando 1-butilamina como colector.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	9.245	1	9.245	0.31	0.6081
B: Tiempo	2624.5	1	2624.5	87.64	0.0007
C: BtNH ₂	463.601	1	463.601	15.48	0.0170
AA	25.74	1	25.74	0.86	0.4063
AB	0.09	1	0.09	0.00	0.9589
AC	10.89	1	10.89	0.36	0.5790
BB	18.6127	1	18.6127	0.62	0.4746
BC	9.3025	1	9.3025	0.31	0.6070
CC	348.482	1	348.482	11.64	0.0270
Falta de ajuste	112.218	3	37.4058	1.25	0.4031
Error	119.788	4	29.947		
Total	3743.92	16			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, BtNH₂: Concentración de 1-butilamina

El efecto del pH no es significativo sobre esta variable de respuesta. Sin embargo, el tiempo de flotación y la concentración de 1-butilamina tienen un efecto significativo. Además, RM exhibe una dependencia cuadrática ($CC < 0.05$) de la concentración de 1-butilamina.

Durante el proceso de flotación, el pH puede modificar la superficie mineral y la estructura de los reactivos. En estos experimentos se ha evaluado el pH de 5 a 9, y como se mostró en la Figura 18, el potencial zeta del carbón en este intervalo varía solo 9 mV (pH 5: -22.3 mV y pH 9: -31.3 mV). Este resultado indica que los iones H⁺ modificaron poco la superficie del carbón. Por otro lado, el pK_a de la 1-butilamina es 10.78 (Mackay *et al.*, 2006), por lo que solo a valores de pH superiores a este la amina se desprotona gradualmente en dependencia de la concentración de iones hidronio en disolución y la acción colectora puede modificarse. El tiempo y la dosificación de colector son factores experimentales importantes en la flotación; porque este es un proceso cinético y de adsorción. Por tanto, es lógico que ambos tengan significación estadística (Polat y Chander, 1998). Sin embargo, que sean factores importantes no quiere decir que siempre sean de significación estadística, pues la relevancia de cada variable depende del sistema fisicoquímico en particular y de la influencia relativa de todos factores.

El modelo matemático generado por el diseño se muestra en la ecuación 10. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.9380, lo que significa que el modelo estadístico explica el 93.8 % de la variabilidad de RM. El valor promedio de los residuos es 3.04647, lo que demuestra poca diferencia entre los valores estimados y los experimentales. La desviación estándar de los

residuos es 5.47239, evidenciando poca dispersión. La prueba de falta de ajuste indica que el modelo se ajusta con significación estadística a la serie de datos (valor $p > \alpha = 0.05$).

$$RM_{CSB-BtNH_2} (\%) = 49.8681 - 8.19958 \cdot pH + 25.4917 \cdot \text{Tiempo} - 16616.3 \cdot BtNH_2 + 0.618125 \cdot pH^2 - 0.075 \cdot pH \cdot \text{Tiempo} - 1666.67 \cdot pH \cdot BtNH_2 - 2.1025 \cdot \text{Tiempo}^2 + 3080.81 \cdot \text{Tiempo} \cdot BtNH_2 + 3.71289 \cdot 10^7 \cdot (BtNH_2)^2 \quad (\text{Ec. 10})$$

La Tabla 7 muestra el ANOVA para la variable RC en la flotación de carbón en el CSB usando 1-butilamina como colector. El comportamiento es similar al observado para RM, los parámetros que tienen un efecto significativo en la flotación son el tiempo y la concentración de 1-butilamina. Este último también tiene un efecto cuadrático significativo.

Tabla 7. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso utilizando 1-butilamina como colector.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	25.92	1	25.92	0.52	0.5115
B: Tiempo	4403.91	1	4403.91	88.01	0.0007
C: BtNH ₂	1055.7	1	1055.7	21.10	0.0101
AA	71.2112	1	71.2112	1.42	0.2988
AB	7.84	1	7.84	0.16	0.7124
AC	16.81	1	16.81	0.34	0.5933
BB	0.111184	1	0.111184	0.00	0.9647
BC	0.0625	1	0.0625	0.00	0.9735
CC	441.29	1	441.29	8.82	0.0412
Falta de ajuste	662.722	3	220.907	4.41	0.0927
Error	200.16	4	50.04		
Total	6907.47	16			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, BtNH₂: Concentración de 1-butilamina

La ecuación 11 muestra el modelo estadístico obtenido para RC. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.8751, lo que indica que el 87.51 % de la variabilidad de la respuesta se explica por esta ecuación. Para este modelo el valor promedio de los residuos es 6.15882 con desviación estándar de 7.0739. La prueba de falta de ajuste indica que el modelo matemático se ajusta bien a los datos experimentales.

$$RC_{CSB-BtNH_2} (\%) = 89.6038 - 17.7395 \cdot pH + 19.34 \cdot \text{Tiempo} - 32982.1 \cdot BtNH_2 + 1.02813 \cdot pH^2 + 0.7 \cdot pH \cdot \text{Tiempo} + 2070.71 \cdot pH \cdot BtNH_2 - 0.1625 \cdot \text{Tiempo}^2 - 252.525 \cdot \text{Tiempo} \cdot BtNH_2 + 4.17815 \cdot 10^7 \cdot (BtNH_2)^2 \quad (\text{Ec. 11})$$

La Figura 33 muestra el gráfico de efectos principales para ambas variables de respuesta en la flotación de carbón en el CSB usando 1-butilamina como colector.

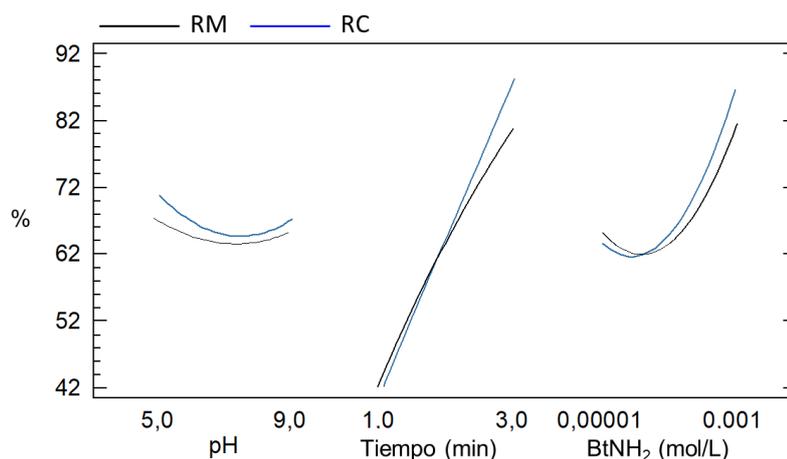


Figura 33. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral (RM) y Recuperación de Carbón (RC) en la optimización de la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina (BtNH₂) como colector.

Lo primero a destacar es que ambas variables muestran igual dependencia de los tres factores, lo que se asocia a que el componente principal de flotación es el carbón. El pH tiene un punto mínimo en 7, siendo máxima la recuperación total y de carbón en los extremos. Ambas recuperaciones aumentan cuando aumenta el tiempo, algo lógico teniendo en cuenta que la flotación es un proceso directamente dependiente del tiempo. En el caso de la concentración de colector, las recuperaciones disminuyen al aumentar la concentración de amina hasta un punto mínimo, a partir del cual, comienzan a aumentar las variables de respuesta. Este comportamiento está asociado posiblemente a que primero se saturan algunos poros en otros componentes de la ganga antes de que la cantidad de colector en el medio sea el óptimo para mejorar la flotabilidad del carbón. Nótese que existen valores en los intervalos para los tres factores donde ambas variables se separan, lo que indica que es posible una optimización dirigida a concentrar el mineral, o sea, a obtener un mayor valor de IC.

La Figura 34 muestra la superficie de respuesta para la optimización conjunta de RM y RC. La deseabilidad es el valor numérico calculado por el diseño para dirigir la respuesta conjunta a mayor valor de RC y menor de RM dentro de los límites permitidos. El pH se fijó en 5 debido a que, si bien no es un factor de influencia significativa, su mayor contribución está en ese valor.

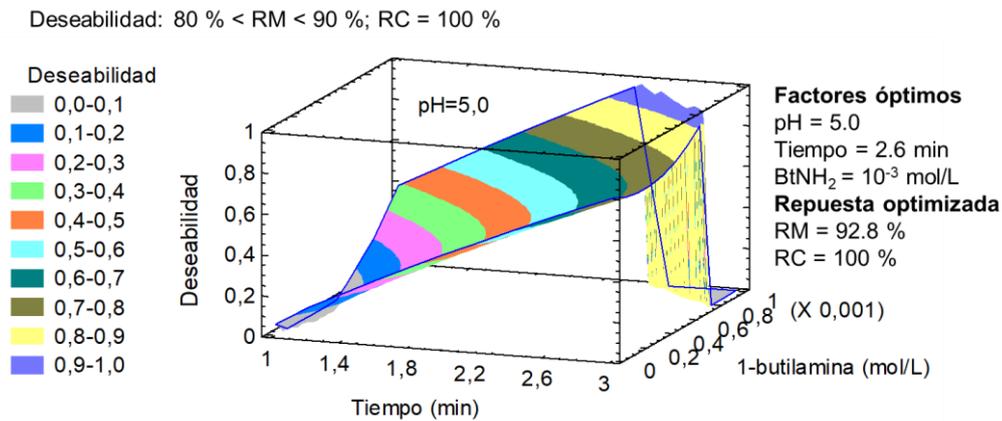


Figura 34. Superficie de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina (BtNH₂) como colector.

La mejor deseabilidad (color azul: 0.9-1.0) se alcanza para 2.5 min de flotación y 10⁻³ mol/L de colector y pH 5. Sin embargo, las respuestas óptimas no logran cumplir las condiciones de deseabilidad establecidas, y esto se evidencia en que RM es del 92.8 %, mayor al límite superior del 90 %. Este resultado es consecuencia de las desviaciones asociadas al modelo predictor, el cuál ha sido aplicado en las condiciones óptimas ya existentes dentro del diseño, por lo que las predicciones de optimización ya no son aplicables. Esto quedó refrendado en el hecho de que el procesamiento matemático-estadístico indicó que las condiciones óptimas existen en uno de los experimentos del diseño. La Tabla 8 muestra la identificación de este experimento. Nótese que el tiempo es la única diferencia entre las condiciones predichas en la Figura 34 y el punto óptimo identificado. El tiempo óptimo predicho es 2.5 min, mientras que el tiempo experimental para la mejor flotación es 2.0 min. Por lo tanto, el tiempo de flotación de 2.0 min se puede tomar como el mejor valor para obtener resultados óptimos. Estos resultados no son significativamente diferentes a los obtenidos en la Figura 16 (RM: 85.1 %, RC: 100 %, IC: 14.9 %), lo que corrobora que las condiciones usadas en esos experimentos ya eran óptimas.

Tabla 8. Experimento óptimo para la flotación de carbón en un carbón sub-bituminoso usando 1-butilamina como colector.

Experimento	RM (%)	RC (%)	Deseabilidad	
			Predicha	Observada
1	63.4	63.0	0.4527	0.3566
2	47.2	49.3	0.0	0.0504
3	80.0	92.4	0.8024	0.7756
4	46.5	47.2	0.0	0.0232
5	79.1	92.9	0.7685	0.7690
6	72.1	74.2	0.3619	0.5424
7	60.2	70.0	0.3619	0.3718
8	52.7	54.4	0.2892	0.1682
9	88.6	100.0	0.8080	0.9321
10	62.2	61.4	0.3619	0.3305
11	46.2	42.1	0.0	0.0
12	63.0	54.0	0.3999	0.2659
13	95.0	100.0	0.0	1.0
14	83.4	95.4	0.7159	0.8376
15	59.7	60.5	0.3619	0.2965
16	58.7	57.4	0.3619	0.2601
17	81.6	99.2	0.7522	0.8458

RM: Recuperación de mineral, **RC:** Recuperación de carbón

3.3.5.2. Optimización de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando 3-fenil-1-propanol como colector

La Tabla 9 muestra el diseño experimental Box-Behnken para la optimización de las condiciones de flotación de carbón en el mineral carbonoso de bajo rango usando 3-fenil-1-propanol como colector. El diseño consta igualmente de 17 experimentos y 5 puntos centrales.

Tabla 9. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando 3-fenil-1-propanol como colector.

Experimento	pH	t (min)	3F1P (μ L)	RM (%)	RC (%)
1	7	1	100	75.5	86.9
2	10	2	100	87.2	86.5
3	7	3	100	95.3	86.2
4	4	2	1	65.5	66.2
5	4	1	50.5	67.9	80.8
6	4	3	50.5	91.6	95.4
7	10	1	50.5	66.4	72.8
8	7	3	1	72.7	64.7
9	4	2	100	85.0	99.1
10	10	3	50.5	92.8	81.7
11	7	1	1	46.1	50.6
12	7	2	50.5	86.0	91.1
13	7	2	50.5	84.7	86.1
14	7	2	50.5	83.5	85.8
15	7	2	50.5	81.4	81.0
16	10	2	1	59.4	55.4
17	7	2	50.5	86.0	78.6

t: tiempo de flotación, **3F1P**: Volumen de 3-fenil-1-propanol, **RM**: Recuperación de mineral, **RC**: Recuperación de carbón

La Tabla 10 muestra el análisis de varianza para RM. Solo el tiempo de flotación y el volumen dosificado del colector tienen un efecto estadísticamente significativo sobre esta variable. Para ambos factores, el valor p es menor que el nivel de significación de la prueba ($\alpha = 0.05$).

Tabla 10. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral (RM) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando 3-fenil-1-propanol como colector.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	3.39301	1	3.39301	0.91	0.3941
B: Tiempo	1164.76	1	1164.76	312.42	0.0001
C: 3F1P	1259.02	1	1259.02	337.70	0.0001
AA	6.98232	1	6.98232	1.87	0.2430
AB	1.86323	1	1.86323	0.50	0.5186
AC	13.1769	1	13.1769	3.53	0.1333
BB	48.6093	1	48.6093	13.04	0.0225
BC	11.6964	1	11.6964	3.14	0.1512
CC	308.899	1	308.899	82.86	0.0008
Falta de ajuste	5.94662	3	1.98221	0.53	0.6846
Error	14.9127	4	3.72817		
Total	2862.34	16			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, 3F1P: Volumen de 3-fenil-1-propanol

El pH no parece afectar el proceso de flotación, lo que puede estar relacionado con el hecho de que el colector es no iónico en las condiciones evaluadas. El 3F1P es un compuesto extremadamente débil (prácticamente neutro), basado en su valor de pK_a de 15.96 (NCBI, 2021). Por tanto, no es posible modificar la estructura molecular por acción de iones hidronio o hidroxilo como en el caso de los reactivos iónicos, que pueden inactivarse variando el pH en función de su estructura. Por ejemplo, las aminas se desprotonan a un pH superior a 9 y luego dejan de ser eficaces como colectores (Sarıkaya y Ozbayoglu, 1995). Los tensoactivos aniónicos se inactivan a pH ácido por protonación y luego ya no son solubles. Sin embargo, este efecto en los colectores no iónicos no debe observarse (Wen *et al.*, 2017). El pH también suele tener un efecto sobre la superficie mineral (Polat y Chander, 1998) pero en este caso, la estructura anfifílica no iónica del 3-fenil-1-propanol permite su interacción con todos los posibles grupos funcionales de la superficie del carbón.

El modelo matemático generado para RM en la flotación de carbón en el MCBR usando 3F1P se muestra en la ecuación 12. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.9927. El valor promedio de los residuos es 0.816588 y su desviación estándar es 1.72624. La prueba de falta de ajuste muestra un buen ajuste del modelo a la serie de datos.

$$RM_{\text{MCBR-3F1P}} (\%) = 23.4462 + 0.713861 \cdot \text{pH} + 25.8093 \cdot \text{Tiempo} + 0.590032 \cdot 3\text{F1P} - 0.143083 \cdot \text{pH}^2 + 0.2275 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo} + 0.0122222 \cdot \text{pH} \cdot 3\text{F1P} - 3.39775 \cdot \text{Tiempo}^2 - 0.0345455 \cdot \text{Tiempo} \cdot 3\text{F1P} - 0.00349566 \cdot 3\text{F1P}^2 \quad (\text{Ec. 12})$$

La Tabla 11 muestra el ANOVA para la variable de respuesta RC. El pH y el volumen dosificado de colector muestran un efecto estadísticamente significativo en la recuperación de carbón porque sus valores p son menores que el nivel de significación ($\alpha = 0.05$). El tiempo presenta un valor p ligeramente superior al nivel de significación, pero se ha tomado en cuenta su influencia de acuerdo a que, como ya se ha planteado, la flotación es un proceso cinético.

Tabla 11. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando 3-fenil-1-propanol como colector.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	254.251	1	254.251	10.72	0.0307
B: Tiempo	170.201	1	170.201	7.18	0.0553
C: 3F1P	1854.41	1	1854.41	78.19	0.0009
AA	8.58003	1	8.58003	0.36	0.5800
AB	8.1225	1	8.1225	0.34	0.5898
AC	0.81	1	0.81	0.03	0.8624
BB	45.0916	1	45.0916	1.90	0.2400
BC	54.76	1	54.76	2.31	0.2033
CC	352.323	1	352.323	14.86	0.0182
Falta de ajuste	17.9175	3	5.9725	0.25	0.8568
Error	94.868	4	23.717		
Total	2869.46	16			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, 3F1P: Volumen de 3-fenil-1-propanol

El pH no influye significativamente en la recuperación del mineral, pero sí en el contenido de carbón. Este comportamiento tiene sentido desde un punto de vista fisicoquímico. El pH puede modificar la superficie del carbón, pero debido al bajo contenido, no necesariamente se refleja en la recuperación total de mineral (RM), porque el carbón contribuye muy poco al concentrado. Sin embargo, se reflejará en el contenido de carbono cuantificado. Como en el caso de RM, el volumen de 3F1P tiene una influencia cuadrática significativa sobre el modelo matemático obtenido para RC, el cual se muestra en la ecuación 13. El coeficiente de determinación es 0.9607 y la prueba de falta de ajuste valida el modelo. El valor promedio de los residuos es 1.88706 y la desviación estándar es 4.014.

$$\begin{aligned}
 RC_{\text{MCBR-3F1P}} (\%) = & 42.807 - 2.99669 \cdot \text{pH} + 24.8022 \cdot \text{Tiempo} + 0.855345 \cdot 3\text{F1P} + 0.158611 \cdot \text{pH}^2 \\
 & - 0.475 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo} - 0.0030303 \cdot \text{pH} \cdot 3\text{F1P} - 3.2725 \cdot \text{Tiempo}^2 - 0.0747475 \cdot \text{Tiempo} \cdot 3\text{F1P} - \\
 & 0.00373329 \cdot 3\text{F1P}^2
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 13}$$

La Figura 35 muestra el gráfico de efectos principales para la flotación de carbón en el MCBR usando 3F1P como colector. El pH no tiene un efecto significativo sobre RM, pero tiene un efecto negativo para RC, debido que esta variable de respuesta disminuye cuando aumenta el pH. El tiempo de flotación afecta directamente a ambas variables de respuesta, las cuales aumentan con el tiempo. Sin embargo, el carbón flota rápidamente hasta un punto a partir del cual su recuperación no aumenta más y ya solo flota ganga. Este tiempo de máxima flotación del carbón es el óptimo para su recuperación en el concentrado. El volumen dosificado de colector tiene un efecto directo para ambas variables, con valores óptimos similares.

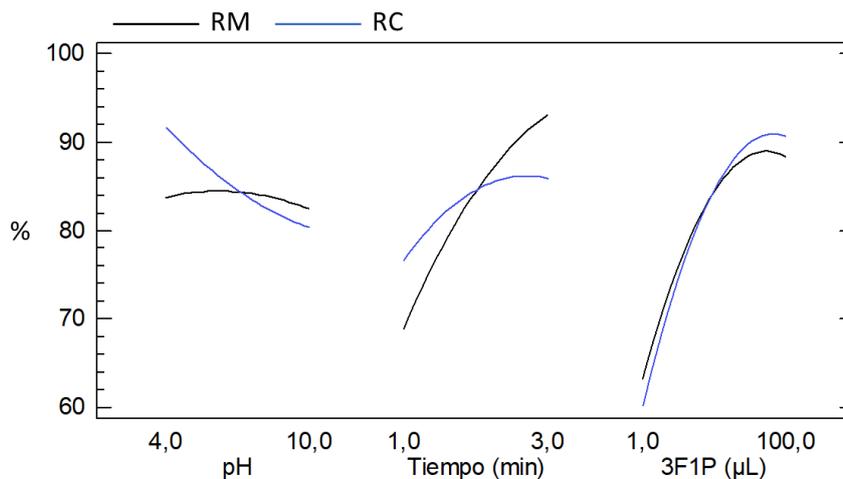


Figura 35. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral (RM) y Recuperación de Carbón (RC) en la optimización de la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando 3-fenil-1-propanol como colector.

La Figura 36 muestra las superficies de respuesta para la optimización de la flotación de carbón en el MCBR usando 3F1P como colector. La deseabilidad en este caso ha sido maximizar RC y minimizar RM, lo que conduce a concentrar el carbón. A partir de estas superficies se identifican las condiciones óptimas mostradas. Estas condiciones conducen a un valor de RM del 81.8 % y RC del 96.8 %, con IC de 15 %, superior al valor de 12.1 % mostrado en la Figura 20 bajo condiciones no optimizadas.

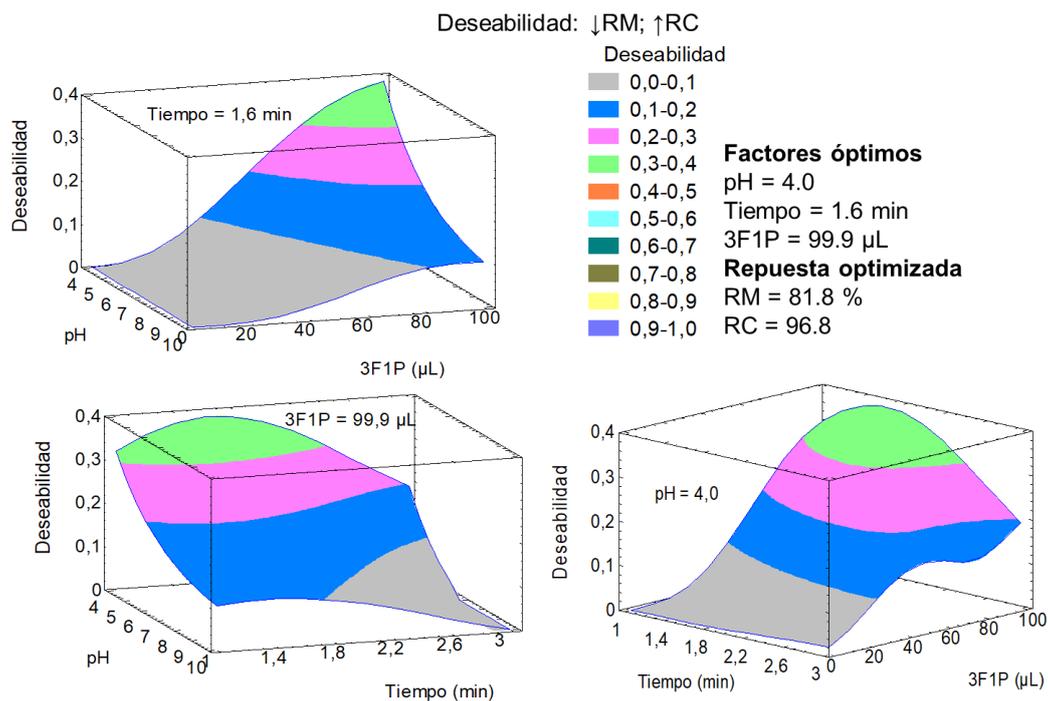


Figura 36. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando 3-fenil-1-propanol (3F1P) como colector.

3.3.5.3. Optimización de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de poliestireno como colector

La Tabla 12 muestra el diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de la flotación en el MCBR usando el colector de nanopartículas de poliestireno. En este caso se realizaron 18 experimentos con 6 puntos centrales.

Tabla 12. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones de flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de poliestireno como colector.

Experimento	pH	t (min)	NPs PS (μL)	RM (%)	RC (%)
1	7	3	1000	74.2	100
2	7	2	550	75.1	89.2
3	4	3	550	80.8	100
4	10	2	1000	65.3	95.6
5	10	2	100	73.7	73.3
6	7	2	550	72.0	88.5
7	4	2	100	63.3	62.6
8	10	3	550	73.4	100
9	7	1	100	52.3	59.2
10	4	2	1000	69.6	100.0
11	7	2	550	70.0	89.8
12	4	1	550	53.8	67.4
13	7	2	550	69.8	89.0
14	7	3	100	71.2	100
15	10	1	550	57.7	63.9
16	7	2	550	69.3	89.9
17	7	1	1000	65.8	89.8
18	7	2	550	75.1	80.7

t: Tiempo de flotación, NPs PS: Volumen de nanopartículas de poliestireno, RM: Recuperación de mineral, RC: Recuperación de carbón

La Tabla 13 muestra el ANOVA para la variable de respuesta RM en la flotación de carbón en el MCBR usando nanopartículas de poliestireno. Solo el tiempo tiene una influencia estadísticamente significativa puesto que su valor p es inferior a 0.05 (α). Además, este factor presenta también un efecto cuadrático ($BB < 0.05$). El pH y el volumen de colector tienen un efecto sinérgico significativo ($AC < 0.05$). Esto indica que el pH y la dosificación influyen de manera conjunta sobre la variable RM, lo que podría estar asociado con alguna modificación de la suspensión de nanopartículas por causa del pH. Esto tiene sentido teniendo en cuenta que la suspensión coloidal de poliestireno se mantiene estable por la presencia del tensoactivo aniónico SDS, y que este compuesto comienza a disminuir su solubilidad y su capacidad micelar a partir de valores de pH inferiores a 5 (Rahman y Brown, 1983). Además, el pH puede

afectar la superficie del mineral y verse reflejada esta modificación en la interacción con el colector, lo que también podría causar un efecto de sinergia pH-colector.

Tabla 13. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral (RM) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de poliestireno como colector.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	0.845	1	0.845	0.12	0.7433
B: Tiempo	612.5	1	612.5	86.83	0.0002
C: NPs PS	25.92	1	25.92	3.67	0.1134
AA	12.3037	1	12.3037	1.74	0.2438
AB	31.9225	1	31.9225	4.53	0.0867
AC	54.0225	1	54.0225	7.66	0.0395
BB	62.3219	1	62.3219	8.84	0.0311
BC	27.5625	1	27.5625	3.91	0.1050
CC	21.6837	1	21.6837	3.07	0.1399
Falta de ajuste	84.41	3	28.1367	3.99	0.0853
Error	35.2683	5	7.05367		
Total	987.0	17			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, NPs PS: Volumen de nanopartículas de poliestireno

La ecuación 14 muestra el modelo matemático generado por el diseño para la variable RM. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.8787, por lo que el modelo explica el 87.87 % de la variabilidad. El valor promedio de los residuos es 2.18889 con una desviación estándar de 2.65587. La prueba de falta de ajuste confirma que el modelo es predictor para la serie de datos.

$$RM_{\text{MCBR-NPsPS}} (\%) = -6.24434 + 6.10093 \cdot \text{pH} + 33.6667 \cdot \text{Tiempo} + 0.0468313 \cdot \text{NPsPS} - 0.186574 \cdot \text{pH}^2 - 0.941667 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo} - 0.00272222 \cdot \text{pH} \cdot \text{NPsPS} - 3.77917 \cdot \text{Tiempo}^2 - 0.00583333 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{NPsPS} - 0.0000110082 \cdot \text{NPsPS}^2 \quad (\text{Ec. 14})$$

La Tabla 14 muestra el ANOVA para la variable RC en la flotación de carbón en el MCBR usando nanopartículas de poliestireno como colector. El tiempo y la dosificación de colector tienen un efecto estadísticamente significativo puesto que su valor p es inferior a 0.05. Además, ambos factores tienen un efecto sinérgico ($BC < 0.05$) sobre la recuperación de carbón. El pH presenta un efecto de segundo orden puesto que el valor p de la interacción AA es también menor que 0.05.

Tabla 14. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de poliestireno como colector.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	0.98	1	0.98	0.08	0.7910
B: Tiempo	1791.01	1	1791.01	142.84	0.0001
C: NPs PS	1019.26	1	1019.26	81.29	0.0003
AA	96.3927	1	96.3927	7.69	0.0392
AB	3.0625	1	3.0625	0.24	0.6421
AC	57.0025	1	57.0025	4.55	0.0862
BB	0.460909	1	0.460909	0.04	0.8555
BC	234.09	1	234.09	18.67	0.0076
CC	0.33	1	0.33	0.03	0.8775
Falta de ajuste	157.017	3	52.3392	4.17	0.0790
Error	62.695	5	12.539		
Total	3426.69	17			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio,
 Valor F: Estadístico de Fisher, NPs PS: Volumen de nanopartículas de poliestireno

La ecuación 15 muestra el modelo matemático generado para la variable RC en la flotación de carbón en el MCBR usando nanopartículas de poliestireno como colector. El R^2 es 0.9359, indicando que el modelo explica el 93.59 % de la variabilidad en la serie de datos. El promedio de los residuos es 2.90278, con una desviación estándar de 3.54105. La prueba de falta de ajuste valida el modelo para la serie de datos, teniendo en cuenta que su valor p es superior al nivel de significación de 0.05. La sinergia del tiempo y la dosificación de colector es de signo negativo, lo que indica que la interacción del colector con el carbón disminuye posiblemente por desestabilización o por desorción.

$$RC_{\text{MCBR-NPsPS}} (\%) = -9.3696 + 8.38241 \cdot \text{pH} + 23.5708 \cdot \text{Tiempo} + 0.0801512 \cdot \text{NPs PS} - 0.522222 \cdot \text{pH}^2 + 0.291667 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo} - 0.0027963 \cdot \text{pH} \cdot \text{NPsPS} - 0.325 \cdot \text{Tiempo}^2 - 0.017 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{NPsPS} - 0.00000135802 \cdot \text{NPs PS}^2 \quad (\text{Ec. 15})$$

La Figura 37 muestra el gráfico de efectos principales para la flotación de carbón en el MCBR usando las nanopartículas de poliestireno sintetizadas por microemulsión. Se nota que la concentración del carbón es efectiva pues existe una separación significativa de RM y RC en todo el intervalo de factores. A pH 7 se presenta un punto óptimo en ambas variables, pero más acentuado para RC. En el caso del tiempo, para la variable RM se observa una dependencia

directa, con tendencia a ser constante a partir de 2.8 min aproximadamente, esto se debe a que todo el mineral ha flotado ya en ese tiempo. Para la variable RC se observa una dependencia casi lineal con respecto al tiempo, lo que puede estar relacionado con que el carbón no es el principal componente de flotación. En el caso de la dosificación de colector, se observa que para la variable RM hay un punto óptimo que tiende casi a una meseta, mientras que para RC el comportamiento es lineal. La posible explicación de este comportamiento radica en la siguiente hipótesis: a baja dosificación de colector los sitios activos en la ganga y el carbón compiten por las nanopartículas. Luego de saturarse los sitios de los minerales de la ganga, ya esta no se afecta con la dosificación, lo que se traduce en la meseta que se observa para la variable RM. Esto causa que después solo siga aumentando la flotación del carbón porque ya toda la ganga está saturada de colector. Es necesario recordar que el carbón mineral posee una elevada área superficial, lo que justificaría que pueda asumir más nanopartículas adsorbidas que los minerales de la ganga. Esta hipótesis sustenta también lo observado para el tiempo, donde el carbón no pareció ser el principal componente de flotación.

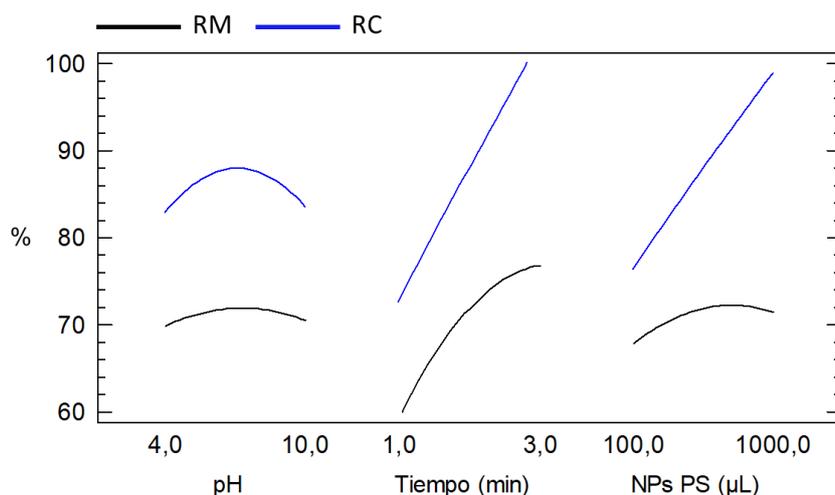


Figura 37. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral (RM) y Recuperación de Carbón (RC) en la optimización de la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de poliestireno como colector.

La Figura 38 muestra las superficies de respuesta para la optimización conjunta de las variables RM y RC en la flotación de carbón en el MCBR usando nanopartículas de poliestireno como colector.

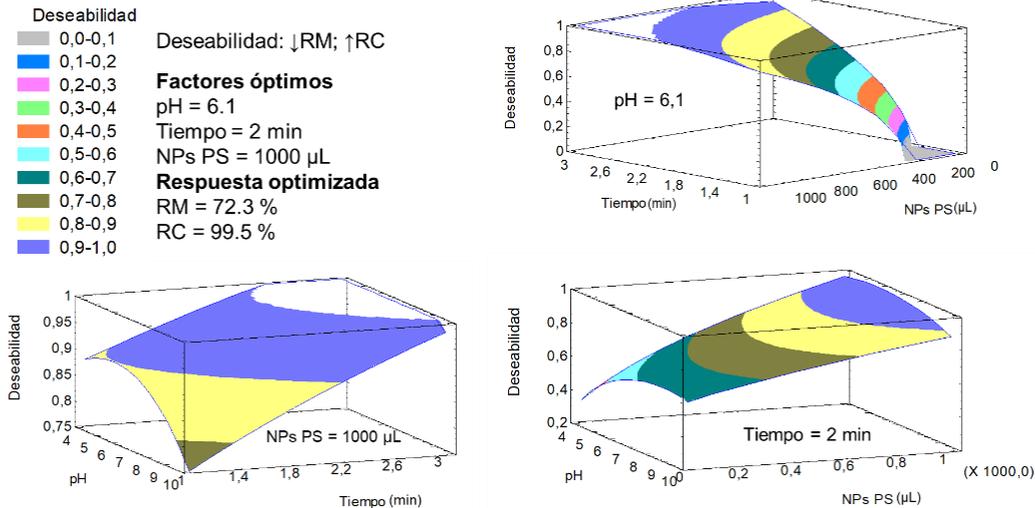


Figura 38. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) en la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de poliestireno (NPs PS) como colector.

La deseabilidad está dirigida a minimizar RM y maximizar RC lo que conduce a concentrar el carbón. A partir de estas superficies de respuesta se identifican las condiciones óptimas mostradas que permiten valores de RM del 72.3 % y RC del 99.5 %. Estos resultados son superiores a los obtenidos en condiciones no optimizadas: RM = 63.5 % y RC = 88.2 %. El IC aumenta del 24.7 a 27.2 %.

3.3.5.4. Optimización de la depresión de carbón usando nanopartículas de almidón como depresor

3.3.5.4.1. Depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso

La Tabla 15 muestra el diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de la depresión de carbón en la flotación del SBC y los valores de las variables de respuesta. En este caso se realizaron 20 experimentos con 8 puntos centrales.

Tabla 15. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones para la depresión de carbón utilizando nanopartículas de almidón en la flotación de un carbón sub-bituminoso.

Experimento	pH	t (min)	NPs Almidón (μL)	RM (%)	RC (%)
1	5	2	700	19.6	14.9
2	9	3	500	10.8	8.8
3	5	1	500	41.6	38.9
4	7	2	500	24.7	20.6
5	7	3	700	8.5	5.1
6	7	2	500	24.6	21.1
7	5	2	300	24.6	20.3
8	7	2	500	23.7	20.7
9	7	2	500	25.2	21.2
10	9	2	300	23.6	20.4
11	5	3	500	10.4	6.4
12	7	2	500	24.2	21.4
13	7	2	500	33.4	28.6
14	7	2	500	22.4	20
15	7	1	300	41.7	40.3
16	9	1	500	40.0	36.7
17	9	2	700	22.9	18.9
18	7	3	300	14.4	10.2
19	7	2	500	24.4	21
20	7	1	700	47.3	47.8

t: Tiempo de flotación, **NPs Almidón:** Volumen de nanopartículas de almidón, **RM:** Recuperación de mineral en cola, **RC:** Recuperación de carbón en cola

La Tabla 16 muestra el ANOVA para la variable RM en la cola de flotación para la depresión de carbón en el CSB. Solo el tiempo de flotación tiene un efecto significativo sobre la cantidad de mineral en relaves debido a que su valor p es menor que 0.05 (α). Esto indica que, en el intervalo estudiado, el pH y la dosificación de depresor no afectan a esta variable de respuesta. Las interacciones entre factores no son estadísticamente significativas. La fuerte influencia del tiempo con respecto a los factores químicos indica que la cantidad de relaves depende en gran

medida de la cinética, algo lógico, porque como se ha descrito, la flotación es un proceso altamente cinético.

Tabla 16. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral en las colas de flotación (RM) de un carbón sub-bituminoso utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	0.177013	1	0.177013	0.02	0.9042
B: Tiempo	2005.03	1	2005.03	176.37	0.0000
C: NPs Almidón	4.4402	1	4.4402	0.39	0.5518
AA	27.8616	1	27.8616	2.45	0.1614
AB	1.0404	1	1.0404	0.09	0.7710
AC	4.47322	1	4.47322	0.39	0.5504
BB	37.0338	1	37.0338	3.26	0.1141
BC	32.6612	1	32.6612	2.87	0.1339
CC	0.150179	1	0.150179	0.01	0.9117
Falta de ajuste	9.34878	3	3.11626	0.27	0.8424
Error	79.5764	7	11.3681		
Total	2193.69	19			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, NPs Almidón: Volumen de nanopartículas de almidón

El modelo matemático generado para la variable RM en colas en función de los factores e interacciones se muestra en la ecuación 16.

$$RM_{CSB-NPsAlmidón} (\%) = 36.8675 + 6.88312 \cdot pH - 21.8575 \cdot Tiempo + 0.010875 \cdot NPsAlmidón - 0.617188 \cdot pH^2 + 0.255 \cdot pH \cdot Tiempo + 0.00264375 \cdot pH \cdot NPsAlmidón + 2.84625 \cdot Tiempo^2 - 0.0142875 \cdot Tiempo \cdot NPsAlmidón - 0.00000453125 \cdot NPsAlmidón^2 \quad (Ec. 16)$$

El coeficiente de determinación (R^2) es 0.9595, lo que indica que el modelo matemático explica el 95.95% de la variabilidad de MT en la cola de flotación para el CSB. El valor medio de los residuos es 1.22925 con una desviación estándar de 3.37165. El valor p de la prueba de falta de ajuste es mayor que 0.05. Esto indica que el modelo estadístico para MT se ajusta a la serie de datos con significación estadística.

La Tabla 17 muestra el ANOVA para la variable RC en la flotación del CSB empleando nanopartículas de almidón como depresor de carbón. Para esta variable, como en el caso de RM, solo el tiempo tiene un efecto significativo porque el valor p es menor que 0.05 (α). Sin embargo, el pH y el tiempo tienen un efecto de segundo orden estadísticamente significativo

debido a que los valores p de AA y BB son menores que α . Para RC la dosificación de depresor tampoco es significativa en el intervalo evaluado. Esto sugiere que se puede utilizar la dosis más baja para una recuperación óptima del carbón en las colas de flotación.

Tabla 17. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón en las colas de flotación (RC) de un carbón sub-bituminoso utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	2.31125	1	2.31125	0.30	0.6004
B: Tiempo	2217.78	1	2217.78	288.69	0.0000
C: NPs Almidón	2.53125	1	2.53125	0.33	0.5839
AA	46.0829	1	46.0829	6.00	0.0442
AB	5.29	1	5.29	0.69	0.4340
AC	3.8025	1	3.8025	0.49	0.5044
BB	74.9829	1	74.9829	9.76	0.0167
BC	39.69	1	39.69	5.17	0.0572
CC	0.00285714	1	0.00285714	0.00	0.9852
Falta de ajuste	31.9325	3	10.6442	1.39	0.3241
Error	53.775	7	7.68214		
Total	2463.63	19			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, NPs Almidón: Volumen de nanopartículas de almidón

La ecuación 17 muestra el modelo matemático para RC. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.96521. El valor promedio de los residuos es 1.53, con una desviación estándar de 2.77167. El valor p de la prueba de falta de ajuste muestra que el modelo estadístico para RC se ajusta a la serie de datos.

$$RC_{CSB-NPsAlmidón} (\%) = 32.6312 + 9.0125 \cdot pH - 29.0 \cdot Tiempo + 0.01225 \cdot NPsAlmidón - 0.79375 \cdot pH^2 + 0.575 \cdot pH \cdot Tiempo + 0.0024375 \cdot pH \cdot NPsAlmidón + 4.05 \cdot Tiempo^2 - 0.01575 \cdot Tiempo \cdot NPsAlmidón - 6.25 \cdot 10^{-7} \cdot NPsAlmidón^2 \quad (\text{Ec. 17})$$

La Figura 39 muestra el gráfico de efectos principales para ambas variables de respuesta en la flotación del CSB utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón. El comportamiento de RM y RC es muy similar, lo que indica que el carbón es el principal componente de flotación, algo que ya había sido observado anteriormente. Como se demostró en el ANOVA, el pH y la dosificación de depresor tienen una baja contribución a las variables de respuesta, y el tiempo es el factor principal. Sin embargo, a pesar de su poca significación

estadística, el pH parece tener un valor óptimo en 7 y ambas variables disminuyen cuando aumenta la dosificación de nanopartículas.

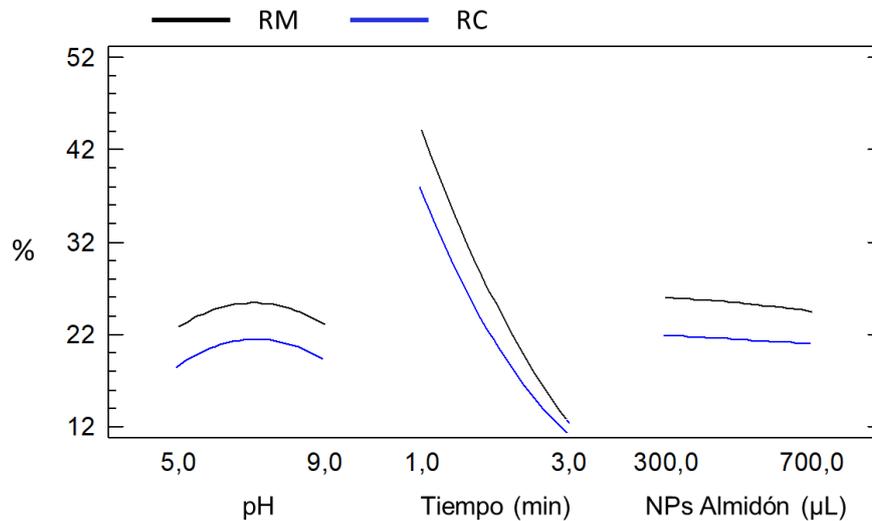


Figura 39. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral en cola (RM) y Recuperación de Carbón en cola (RC) en la optimización de la depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso usando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

La Figura 40 muestra las superficies de respuesta generadas por el diseño de experimentos para la optimización conjunta dirigida a minimizar RM y maximizar RC, lo cual conduce a una mayor concentración del carbón en las colas de flotación. Como se puede observar en las curvaturas, los factores de mayor influencia son el tiempo y el pH. La deseabilidad es 1 cuando se alcanza la mejor separación de ambas variables. Sin embargo, en este mineral solo se logra una deseabilidad de 0.48. Esto debido a que el proceso está limitado por la rápida incorporación de carbón al concentrado, ya que, como se mencionó anteriormente, este componente controla el proceso. Las condiciones óptimas conducen a valores de RM del 25.9 % y RC del 22.4 %. El IC es -3.5 %, mientras que para los valores no optimizados que se muestran en la Figura 29 es del -4.1 %. Así, se ha logrado una mejor concentración que parece estar fuertemente limitada por el comportamiento de flotación del CSB.

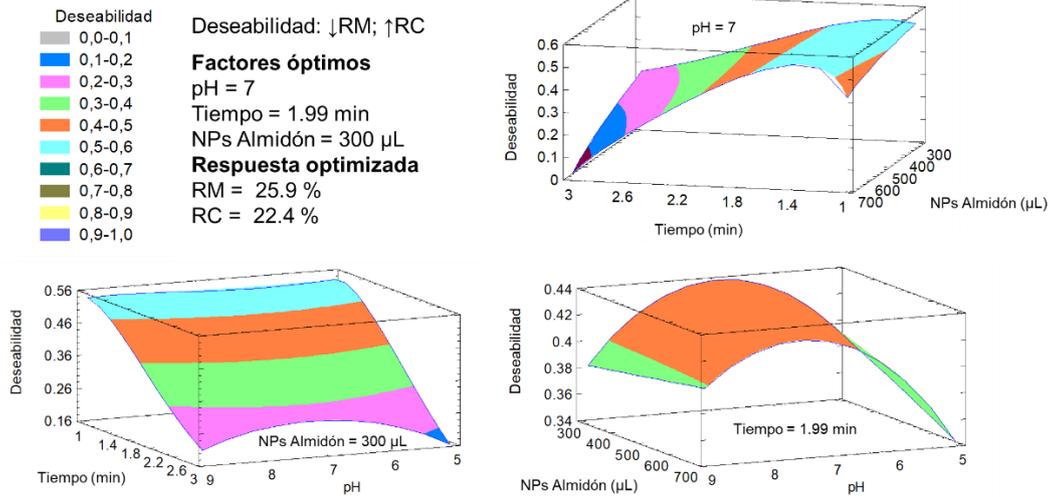


Figura 40. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral en cola (RM) y la Recuperación de Carbón en cola (RC) en la depresión de carbón en un carbón sub-bituminoso usando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

3.3.5.4.2. Depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango

La Tabla 18 muestra el diseño de experimentos y las variables de respuesta para la optimización de la depresión del carbón en el MCBR. Se llevaron a cabo 17 experimentos con 5 puntos centrales para lograr la optimización.

Tabla 18. Diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de las condiciones para la depresión de carbón utilizando nanopartículas de almidón en la flotación de un mineral carbonoso de bajo rango.

Experimento	pH	t (min)	NPs Almidón (μL)	RM (%)	RC (%)
1	9	1	100	47.0	42.7
2	9	3	100	25.0	0
3	7	2	100	39.1	33.9
4	7	2	100	38.8	32.3
5	7	2	100	38.4	33.9
6	7	1	50	44.6	41.3
7	7	3	50	29.4	5.8
8	5	1	100	38.9	32.7
9	7	1	150	46.9	39.1
10	9	2	50	39.5	36.7
11	7	3	150	34.2	15
12	5	2	50	34.6	29
13	7	2	100	33.0	34.9
14	7	2	100	39.0	33.8
15	5	2	150	36.8	48.1
16	5	3	100	24.8	11.4
17	9	2	150	36.0	30.1

t: Tiempo de flotación, **NPs Almidón:** Volumen de nanopartículas de almidón, **RM:** Recuperación de mineral en cola, **RC:** Recuperación de carbón en cola

La Tabla 19 muestra el ANOVA para RM en la cola de flotación del MCBR usando nanopartículas de almidón como depresor de carbón. Solo el tiempo tiene una influencia estadística significativa debido a que su valor p es menor que 0.05 (α). Es el mismo comportamiento que se observó para la variable RM en el CSB, lo que indica que las condiciones químicas no modifican la selectividad de las nanopartículas de almidón por la ganga independientemente del mineral. Por esto, mejorar la depresión del carbón solo es posible si los factores influyen en el carbón deprimido, o sea en la variable RC en la cola de flotación.

Tabla 19. Análisis de varianza para la Recuperación de Mineral en las colas de flotación (RM) de un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	19.22	1	19.22	2.80	0.1694
B: Tiempo	512.0	1	512.0	74.66	0.0010
C: NPs Almidón	4.205	1	4.205	0.61	0.4774
AA	35.2276	1	35.2276	5.14	0.0861
AB	15.6025	1	15.6025	2.28	0.2060
AC	8.1225	1	8.1225	1.18	0.3376
BB	2.98866	1	2.98866	0.44	0.5452
BC	1.5625	1	1.5625	0.23	0.6580
CC	16.1339	1	16.1339	2.35	0.1999
Falta de ajuste	19.43	3	6.47667	0.94	0.4986
Error	27.432	4	6.858		
Total	659.951	16			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, NPs Almidón: Volumen de nanopartículas de almidón

La ecuación 18 muestra el modelo matemático para RM en la depresión de carbón usando nanopartículas de almidón. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.9290. El valor medio de los residuos es 1.28353, mostrando una buena coherencia entre los valores estimados y experimentales. El error estándar de la estimación es 2.61878, mostrando una baja dispersión. El valor p de la prueba de falta de ajuste muestra que el modelo estadístico se ajusta a la serie de datos.

$$RM_{\text{MCBR-NPsAlmidón}} (\%) = -5.48812 + 14.2988 \cdot \text{pH} + 1.0325 \cdot \text{Tiempo} - 0.06735 \cdot \text{NPsAlmidón} - 0.723125 \cdot \text{pH}^2 - 0.9875 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo} - 0.01425 \cdot \text{pH} \cdot \text{NPsAlmidón} - 0.8425 \cdot \text{Tiempo}^2 + 0.0125 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{NPsAlmidón} + 0.000783 \cdot \text{NPsAlmidón}^2 \quad (\text{Ec. 18})$$

La Tabla 20 muestra el ANOVA para la variable RC en la cola de flotación para el MCBR. En este caso, los tres factores tienen una influencia significativa sobre RC porque los valores p son menores que 0.05. También se observan las contribuciones cuadráticas significativas BB y CC. Además, el análisis indica una contribución sinérgica de todos los factores (AB, AC, BC). Estos efectos combinados muestran una interacción compleja de la superficie del carbón con el depresor, a diferencia de lo que ocurre con la variable RM. Esto tiene sentido porque, como se

ha señalado ya, debido al bajo contenido de carbón, las modificaciones de la superficie del carbón no se reflejarán en la cantidad total de mineral.

Tabla 20. Análisis de varianza para la Recuperación de Carbón en las colas de flotación (RC) de un mineral carbonoso de bajo rango utilizando nanopartículas de almidón como depresor de carbón mineral.

Fuente	SC	GL	CM	Valor F	Valor p
A: pH	17.1112	1	17.1112	19.71	0.0113
B: Tiempo	1909.62	1	1909.62	2200.02	0.0000
C: NPs Almidón	47.5313	1	47.5313	54.76	0.0018
AA	2.01918	1	2.01918	2.33	0.2019
AB	114.49	1	114.49	131.90	0.0003
AC	165.123	1	165.123	190.23	0.0002
BB	544.084	1	544.084	626.83	0.0000
BC	32.49	1	32.49	37.43	0.0036
CC	35.5939	1	35.5939	41.01	0.0031
Falta de ajuste	16.1025	3	5.3675	6.18	0.0554
Error	3.472	4	0.868		
Total	2878.26	16			

SC: Suma de cuadrados, GL: Grados de libertad, CM: Cuadrado medio, Valor F: Estadístico de Fisher, NPs Almidón: Volumen de nanopartículas de almidón

El modelo matemático para RC en la flotación del MCBR se muestra en la ecuación 19. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.9932. El valor promedio de los residuos es 0.857059, lo que indica una desviación muy baja entre los valores predichos y experimentales. El error estándar de la estimación es 0.931665, mostrando una baja dispersión de los residuos. El modelo estadístico se ajusta a la serie de datos debido a que el valor p de la prueba de falta de ajuste es mayor que el nivel de significancia (0.05).

$$RC_{\text{MCBR-NPsAlmidón}} (\%) = -48.4444 + 13.4675 \cdot \text{pH} + 43.045 \cdot \text{Tiempo} + 0.1519 \cdot \text{NPsAlmidón} - 0.173125 \cdot \text{pH}^2 - 2.675 \cdot \text{pH} \cdot \text{Tiempo} - 0.06425 \cdot \text{pH} \cdot \text{NPsAlmidón} - 11.3675 \cdot \text{Tiempo}^2 + 0.057 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{NPsAlmidón} + 0.001163 \cdot \text{NPsAlmidón}^2 \quad (\text{Ec. 19})$$

La Figura 41 muestra el gráfico de efectos principales para ambas variables de respuesta en la depresión de carbón en el MCBR. Para el pH y tiempo, RM no sigue el mismo comportamiento de RC. Solo se observa una tendencia similar de ambas variables para la dosificación de depresor. RM tiene un punto óptimo, mientras que RC disminuye cuando el pH pasa de 5 a 9. RM disminuye a medida que avanza el tiempo de flotación, algo lógico desde el punto de vista

cinético. RC tiene un punto óptimo con respecto al tiempo; esto sucede porque el carbón flota lentamente en un primer momento y luego tiene una mayor velocidad de interacción con las burbujas. Este comportamiento de RC con respecto al tiempo demuestra que el carbón no es el principal componente de flotación en el MCBR. El óptimo de RC en el tiempo se ubica en un punto donde RM también es elevada, por lo que esto no contribuye a una buena concentración de carbón. Ambas variables de respuesta aumentan cuando se dosifica más depresor y se observa un mínimo, sin embargo, RC aumenta más rápido que RM después de este punto. Esto indica la mayor selectividad de las nanopartículas de almidón por las partículas de carbón.

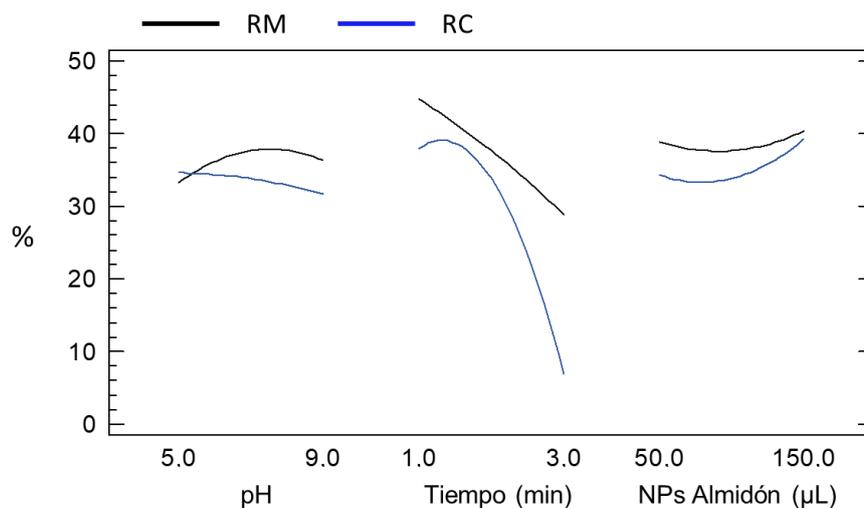


Figura 41. Gráfico de efectos principales para las variables de respuesta Recuperación de Mineral en cola (RM) y Recuperación de Carbón en cola (RC) en la optimización de la depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

La Figura 42 muestra las superficies de respuesta para la optimización de la depresión del carbón en la flotación del MCBR utilizando nanopartículas de almidón. La deseabilidad aumenta al disminuir el pH, siendo pH 5 la condición para la mejor separación de ambas variables de respuesta, la cual está dirigida a lograr un mayor valor de RC y menor de RM. Con respecto al tiempo se observa un punto óptimo, a los 2.2 min se logra la mejor separación de ambas variables. Al aumentar la cantidad de nanopartículas hasta 150 μL se observa también una mayor deseabilidad.

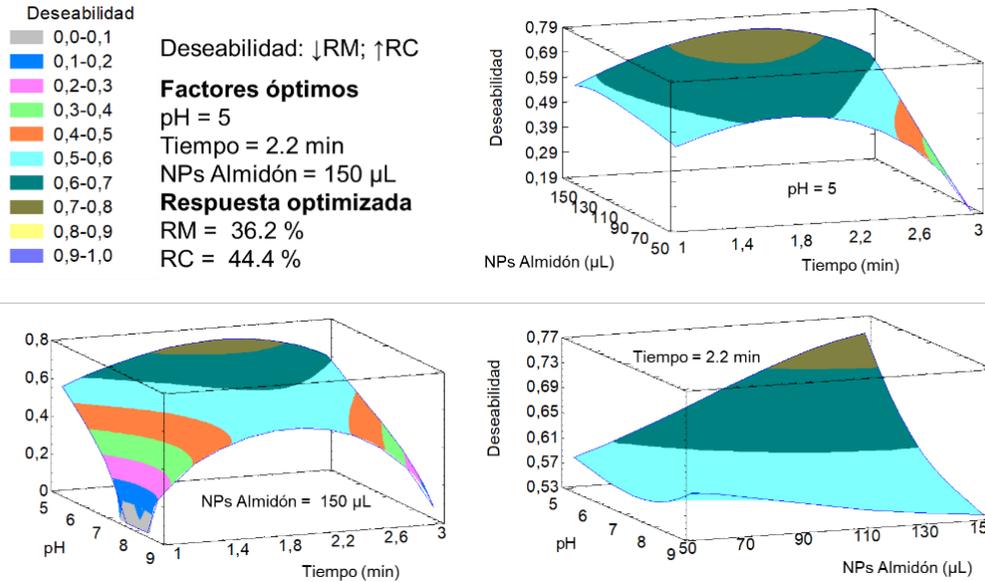


Figura 42. Superficies de respuesta para la optimización conjunta de la Recuperación de Mineral en cola (RM) y la Recuperación de Carbón en cola (RC) en la depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de almidón (NPs Almidón).

Según la predicción de este modelo de superficie de respuesta, bajo estas condiciones se logra un valor de RM de 36.2 % y RC de 44.4 % con una deseabilidad de 0.745304. Sin embargo, el mismo procesamiento matemático-estadístico indicó que en el diseño ya existen condiciones óptimas, con una deseabilidad observada superior a la predicha en las superficies de respuesta. Este experimento se muestra en la Tabla 21. Los resultados de la optimización conducen a un IC del 11.3% frente al 10.8% alcanzado en condiciones no optimizadas. La única diferencia con respecto a las condiciones óptimas modeladas es que en el experimento 15 se emplea un tiempo de flotación de 2 min. Por lo que el pH 5 y los 150 µL de nanopartículas se mantienen como condiciones óptimas para lograr la mejor recuperación y concentración de carbón en las colas de flotación usando almidón nanométrico como depresor.

Tabla 21. Experimento óptimo para la depresión de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango usando nanopartículas de almidón.

Experimento	RM (%)	RC (%)	Deseabilidad	
			Predicha	Observada
1	47.0	42.7	0.56216	0.0
2	25.0	0.0	0.0	0.0
3	39.1	33.9	0.644486	0.628914
4	38.8	32.3	0.644486	0.607843
5	38.4	33.9	0.644486	0.637876
6	44.6	41.3	0.434396	0.607874
7	29.4	5.8	0.135095	0.165042
8	38.9	32.7	0.627864	0.612855
9	46.9	39.1	0.364247	0.341954
10	39.5	36.7	0.701097	0.66612
11	34.2	15.0	0.356951	0.345487
12	34.6	29.0	0.599838	0.595281
13	33.0	34.9	0.644486	0.708809
14	39.0	33.8	0.644486	0.628684
15	36.8	48.1	0.843489	0.878431
16	24.8	11.4	0.333423	0.301277
17	36.0	30.1	0.59349	0.6019

RM: Recuperación de mineral, **RC:** Recuperación de carbón

- Se evaluaron nuevos reactivos pertenecientes a los grupos de los hidrocarburos, alcoholes, compuestos nitrogenados y nanopartículas poliméricas como colectores y depresores en la flotación de grafito como modelo mineral. Todos los compuestos evaluados, excepto el acetonitrilo, permiten obtener resultados satisfactorios como reactivos de flotación de carbón. El efecto colector aumenta al aumentar el tamaño de la cadena carbonada para un mismo grupo de reactivos. La 1-butilamina, el 3-fenil-1-propanol, nanopartículas de poliestireno y nanopartículas de almidón fueron seleccionados para su evaluación y optimización en minerales carbonosos.

- La 1-butilamina es mejor reactivo colector de carbón que el 3-fenil-1-propanol, el queroseno y el diésel para la flotación de un carbón sub-bituminoso. El pH no es un factor significativo para la recuperación total de mineral y el contenido de carbón en el concentrado. El carbón es el principal componente de flotación en ese mineral. El proceso óptimo de concentración de carbón se logra a un tiempo de flotación de 2 min, 10^{-3} mol/L de 1-butilamina y un pH fijado de 5.

- El 3-fenil-1-propanol es mejor reactivo colector de carbón que la 1-butilamina, el queroseno y el diésel para la flotación de un mineral carbonoso de bajo rango. El pH afecta significativamente la flotación de carbón, pero no de ganga. El proceso óptimo de concentración de carbón se logra a pH 4, tiempo de 1.6 min y 99.9 μL de 3-fenil-1-propanol dosificado a la pulpa.

- El colector basado en nanopartículas de poliestireno es efectivo para la flotación de carbón en un mineral carbonoso de bajo rango. Para el carbón sub-bituminoso este reactivo no es eficaz. El pH no tiene efecto significativo sobre la flotación de carbón en el mineral carbonoso de bajo rango usando este colector. Sin embargo, la sinergia entre pH y la dosificación de colector sí afecta el proceso. El proceso óptimo de concentración de carbón se logra a pH 7.6, 1 minuto de flotación y 605.8 μL de colector.

- Las nanopartículas de almidón son más efectivas como depresor de carbón que el almidón cáustico tanto para un carbón sub-bituminoso como para un mineral carbonoso de bajo rango. En el carbón sub-bituminoso, ni el pH, ni la dosificación de reactivo afectan significativamente la depresión en las colas de flotación. Para este mineral los resultados óptimos se logran a pH 7, tiempo de flotación de 1.99 min y 300 μL de nanopartículas. Para el mineral carbonoso de bajo rango existe una fuerte influencia tanto simple como sinérgica del pH, el tiempo y la

dosificación de nanopartículas sobre la depresión de carbón en las colas usando el almidón nanométrico. Los resultados óptimos logran a pH 5, tiempo de 2 min y 150 μ L de dosificación.

- Los estudios de espectroscopía infrarroja y/o potencial zeta demuestran en todos los casos la modificación de la superficie de los minerales por el reactivo evaluado. Igualmente, para todos los reactivos se observa una modificación del ángulo de contacto sobre una superficie de hidrofóbica de grafito en coherencia con el efecto colector o depresor esperado.

- Abadi, K. Ore and coal beneficiation method. Patente: 4 702 824. EUA, 1987.
- Abarca, C., Monsur Ali, M., Pelton, R.H. Choosing mineral flotation collectors from large nanoparticle libraries. *J. Colloid Interface Sci.*, 516, 423–430, 2014.
- Abdullah, A.H.D., Chalimah, S., Primadona, I., Hanantyo, M.H.G. Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 160, 012003, 2018.
- Ahmad, M., Gani, A., Masoodi, F.A., Rizvi, S.H. Influence of ball milling on the production of starch nanoparticles and its effect on structural, thermal and functional properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, 151, 85-91, 2020.
- Ain, Q.T., Haq, S.H., Alshammari, A., Al-Mutlaq, M.A., Anjum, M.N. The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 10, 901-911, 2019.
- Akinyemi, S., Gitari, W., Akinlua, A., Petrik, L. Mineralogy and Geochemistry of Sub-Bituminous Coal and Its Combustion Products from Mpumalanga Province, South Africa. En: *Analytical Chemistry*, Krull, I. (Editor), InTech, Croacia, 2012.
- Amini, E. Influence of Flotation Cell Hydrodynamics on the Flotation Kinetics and Scale Up of Flotation Recovery. University of Queensland Editions, 2012.
- An, M., Liao, Y., Gui, X., Zhao, Y., He, Y., Liu, Z., Lai, Q. An investigation of coal flotation using nanoparticles as a collector. *Int. J. Coal Prep. Util.*, 40(10), 679-690, 2017.
- Azareño, A. Concentración y Flotación de Minerales. Editorial Colecciones Jóvic, 2015.
- Azeh, Y., Ademola, G., Amoo, F. Synthesis and Characterization of Cellulose Nanoparticles and its Derivatives using a Combination of Spectro-Analytical Techniques. *Int J Nano Med & Eng.*, 2(6), 64-91, 2017.
- Bazán, S.D. La energía nuclear, una alternativa de sustentabilidad para resolver la demanda eléctrica en México. (Primera parte). *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 6 (3), 187-205, 2005.
- Boylu, F., Laskowski, J.S. Rate of water transfer to flotation froth in the flotation of low-rank coal that also requires the use of oily collector. *Int. J. Miner. Process.*, 83, 125–131, 2007.

- Bulatovic, S.M. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice (Vol. 1). Elsevier, 2007.
- Chen, S., Yang, Z., Chen, L., Tao, X., Tang, L., He, H. Wetting thermodynamics of low-rank coal and attachment in flotation. *Fuel*, 207, 214-227, 2017.
- Chen, S., Yang, Z., Chen, L., Tao, X., Tang, L., He, H. Wetting thermodynamics of low rank coal and attachment in flotation. *Fuel*, 207, 214-227, 2017.
- Chin, S.F., Azman, A., Pang, S.C. Size Controlled Synthesis of Starch Nanoparticles by a Microemulsion Method. *J. Nanomater.*, 763736, 2014.
- Chin, S.F., Pang, S.C., Tay, S.H. Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method. *Carbohydr. Polym.*, 86(4), 817-1819, 2011.
- Colpas, F., Tarón, A., González, R. Área superficial de carbones activados y modificados obtenidos del recurso agrícola *Saccharum officinarum*. *Rev. Cienc. Agr.*, 34(2), 62-72, 2017.
- Corona, R., Tritlla, J., Benavides, M.E., Piedad, N., Ferrusquía, I. Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México. *Bol. Soc. Geol. Mex.*, 58(1), 141-160, 2006.
- Dey, S., Paul, G.M., Pani, S. Flotation behavior of weathered coal in mechanical and column flotation cell. *Powder Technol.*, 246, 689-694, 2014.
- Dong, X. Soft nanoparticle flotation collectors. Tesis de Doctorado. McMaster University, Ontario, Canadá. Octubre, 2016.
- Dube, R., Honaker, R. Improving the flotation performance of an oxidized bituminous coal source. *Miner. Eng.*, 142, 105937, 2019.
- Franco, J.G., Palacios, N.A. Diferenciación de contenidos de carbón orgánico por flotación segregante de un concentrado final de cobre en la presencia de dextrina consultora Virgen de Chapi. Tesis de Licenciatura. Universidad del Centro de Perú, Huancayo, Perú. Julio, 2012.
- Fuerstenau, D., Metzger, P., Seele, G. How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. *Eng. Min. J.*, 158, 93-95, 1957.
- Fuerstenau, M.C., Jameson, G.J., Yoon, R.H (Editores). Froth Flotation: A Century of Innovation. SME Inc., 2007.

Gan, L.M., Chew, C.H., Lee, K.C., Ng, S.C. Formation of polystyrene nanoparticles in ternary cationic microemulsions. *Polym J*, 35(12), 2659-2664, 1994.

Georgakopoulos, A., Lordanidis, A., Kapina, V. Study of Low-rank Greek Coals Using FTIR Spectroscopy. *Energy Sources*, 25, 995-1005, 2003.

Gómez, C. Nanopartículas poliméricas: tecnología y aplicaciones farmacéuticas. *Rev. Farmacol. Chile*, 7(2), 7-16, 2014.

Goncalves, P. M., Pelayo, C., Pesce S., Brandelli, A. Characterization of starch nanoparticles obtained from *Araucaria angustifolia* seeds by acid hydrolysis and ultrasound. *LWT-Food Sci. Technol.* 58, 21-27, 2014.

Harvey, P.A., Nguyen, A.V., Evans, G.M. Influence of Electrical Double-Layer Interaction on Coal Flotation. *J. Colloid Interface Sci.*, 250(2), 337-343, 2002.

Herrera, J.R. Polimerización del acetato de vinilo en microemulsiones aniónicas pseudoternarias estabilizadas con un alcohol de bajo peso molecular como cosurfactante-cosurfactante. Tesis de Doctorado. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, México, 2003.

Hickey, J.W., Santos, J.L., Williford, J.M., Mao, H.Q. Control of polymeric nanoparticle size to improve therapeutic delivery. *J. Control. Release*, 219, 536-547, 2015.

Huang, G., Xu, J., Geng, P., Li, J. Carrier Flotation of Low-Rank Coal with Polystyrene. *Minerals*, 10(5), 452, 2020.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía de México. INEGI. <https://www.inegi.org.mx>. Accesado: 20 de julio de 2020.

Jackson, M.L. Soil Chemical Analysis. Parallel Press, Wisconsin, 2005.

Jia, R., Harris, G.H., Fuerstenau, D.W. An improved class of universal collectors for the flotation of oxidized and/or low-rank coal. *Int. J. Miner. Process.*, 58, 99-118, 2000.

Jorjani, E., Esmaeili, S., Tayebi Khorami, M. The effect of particle size on coal maceral group's separation using flotation. *Fuel*, 114, 10-15, 2013.

Kim, M.S., Kim, S.K., Lee, J.Y. Synthesis of Polystyrene Nanoparticles with Monodisperse Size Distribution and Positive Surface Charge Using Metal Stearates. *Macromol. Res.*, 16(2), 178-181, 2008.

Larpent, C., Tadros, T.F. Preparation of microlatex dispersions using oil-in-water microemulsions. *Colloid Polym Sci*, 269, 1171–1183, 1991.

Li, G., Deng, L., Cao, Y., Wang, B., Ran, J., Zhang, H. Effect of sodium chloride on fine coal flotation and discussion based on froth stability and particle coagulation. *Int. J. Miner. Process.*, 169, 47-52, 2017.

Li, M., Xia, Y., Zhang, Y., Ding, S., Rong, G., Cao, Y., Xing, Y., Gui, X. Mechanism of shale oil as an effective collector for oxidized coal flotation: From bubble–particle attachment and detachment point of view. *Fuel*, 255, 115885, 2019.

Li, Y., Honaker, R., Chen, J., Shen, L. Effect of particle size on the reverse flotation of subbituminous coal. *Powder Technol.*, 301, 323-330, 2016.

Liao, Y., An, M., Hao, X., Song, X., Yang, Z., Ren, H., Liu, Z. Enhanced floatability of low rank coal using surface functionalized polystyrene nanoparticles as collectors. *J. Clean. Prod.*, 284, 124763, 2021.

Lide, D.R. (Editor). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC, 2004.

Liu, K., Wang, Z. A novel method for preparing monodispersed polystyrene nanoparticles. *Front. Chem. China*, 2(1), 17–20, 2007

Loveday, B.K. *Analysis of Froth Flotation Kinetics*. Mintek, 1966.

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., Lee, S.C. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Second Ed. Taylor & Francis Group, London, 2006.

Manchun, S., Dass, C.R., Sriamornsak, P. Designing nanoemulsion templates for fabrication of dextrin nanoparticles via emulsion cross-linking technique. *Carbohydr. Polym.*, 10, 650–655, 2014.

Morán, D., Gutiérrez, G., Blanco-López, M. C., Marefati, A., Rayner, M., Matos, M. Synthesis of starch nanoparticles and their applications for bioactive compound encapsulation. *Appl. Sci.* 11, 4547, 2021.

National Center for Biotechnology Information. NCBI. PubChem Compound Summary for CID 31234, 3-Phenyl-1-propanol, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Phenyl-1-propanol>. Accesado: 25 de enero de 2021.

Nguyen, A.V., Evans, G.M. Attachment interaction between air bubbles and particles in froth flotation. *Exp. Therm Fluid Sci.*, 28, 381-385, 2004.

Oney, O. Optimization of operating parameters of graphite flotation circuit using Box-Behnken design. *Indian J. Chem. Technol.*, 25, 170-178, 2018.

Oney, O., Samanli, S., Celik, H., Tayyar, N. Optimization of Operating Parameters for Flotation of Fine Coal Using a Box-Behnken Design. *Int. J. Coal Prep. Util.*, 35(7), 233-246, 2015.

Osborne, D. (Editor). The Coal Handbook: Towards Cleaner Production: Coal Production (Vol. 1). Woodhead Publishing, 2013.

Polat, H., Chander, S. Interaction between physical and chemical variables in flotation of low rank coals, *Miner. Metall. Process.*, 54, 41-47, 1998.

Prabha, A.S., Dorothy, R., Jancirani, S., Rajendran, S., Singh, G., Kumaran, S. Recent advances in the study of toxicity of polymer-based nanomaterials. En: Nanotoxicity. Prevention and Antibacterial Applications of Nanomaterials, Rajendran, S., Mukherjee, A., Shukla, R.K. (Editores), Elsevier B.V., 2020.

Prabha, A.S., Dorothy, R., Jancirani, S., Rajendran, S., Singh, G., Kumaran, S. Recent advances in the study of toxicity of polymer-based nanomaterials. En: Nanotoxicity. Prevention and Antibacterial Applications of Nanomaterials, Rajendran, S., Mukherjee, A., Shukla, R.K. (Editores), Elsevier B.V., 2020.

Rahman, A., Brown, C.W. Effect of pH on the Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulphate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1331-1334, 1983.

Robles, R., Foladori, G. Una revisión histórica de la automatización de la minería en México. *Prob. Des.*, 50(197), 157-180, 2019.

Rocha, J.L. Efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita, en la adsorción del colector tionocarbamato y su relevancia en flotación. Tesis de maestría. Facultad de Ingeniería, UASLP, San Luis Potosí, México. Junio, 2018.

Sánchez, M.T. La minería del carbón y su impacto geográfico-económico en el centro-oriente y noreste de Coahuila, *México. Invest. Geog.*, 31, 93-112, 1995.

Sarghini, D. Flotation Kinetics and Residence Time Studies on Coal Flotation. University of New South Wales Editions, 1996.

Sarikaya, M., Ozbayoglu, G. Flotation characteristics of oxidized coal. *Fuel*, 74(2), 291-294, 1995.

Servicio Geológico Mexicano. SGM. <https://www.gob.mx/sgm>. Accesado: 20 de julio de 2020.

Silva, L.F., Macias, F., Oliveira, M.L.S., da Boit, K., Waanders, F. Coal cleaning residues and Fe-minerals implications. *Environ Monit Assess*, 172, 367–378, 2011.

Silva, L.F., Sampaio, C., Guedes, A., de Vallejuelo, S.F., Madariaga, J. Multianalytical approaches to the characterization of minerals associated with coals and the diagnosis of their potential risk by using combined instrumental microspectroscopic techniques and thermodynamic speciation. *Fuel*, 94, 52–63, 2012.

Stefanko, R. Coal mining technology: theory and practice. Society for Mining Metallurgy, 1983.

Tan, J., Liang, L., Peng, Y., Xie G. Grinding flotation of bituminous coal of different oxidation degrees. *Int. J. Miner. Process.*, 142, 30–34, 2015.

Venkoba, B., Kumar, H., Jamal, S.I., Mahadevan, R. Grade-Recovery prediction of an operating plant using flotation model and operating conditions. *Procedia Eng.*, 83, 148-158, 2014.

Wang, D., Xu, M., He, J., Wang, L. Flotation of low rank coal using dodecane after pretreatment by dielectric barrier discharge (DBD) air plasma. *Fuel*, 251, 543–550, 2019.

Wang, L.K., Shamma, N.K., Selke, W.A., Aulenbach, D.B. Handbook of Environmental Engineering: Flotation Technology (Vol. 12). Humana Press, 2010.

Wankasi, D., Dikio, E.D. Comparative Study of Polystyrene and Polymethylmethacrylate Wastes as Adsorbents for Sorption of Pb²⁺ from Aqueous Solution. *Asian J. Chem.*, 26(24), 8295-8302, 2014.

Wen, B., Xia, W., Sokolovic, J.M. Recent advances in effective collectors for enhancing the flotation of low rank/oxidized coals. *Powder Technol.*, 319, 1-11, 2017.

Wen, B., Xia, W., Sokolovic, J.M. Recent advances in effective collectors for enhancing the flotation of low-rank/oxidized coals. *Powder Technol.*, 319, 1-11, 2017.

Xia, W, Yang, J. Effect of pre-wetting time on oxidized coal flotation. *Powder Technol.*, 250, 63-66, 2013.

- Xia, W., Li, Y., Nguyen, A.V. Improving coal flotation using the mixture of candle soot and hydrocarbon oil as a novel flotation collector. *J. Clean. Prod.*, 195, 1183-1189, 2018.
- Xia, W., Xie, G. Changes in the hydrophobicity of anthracite coals before and after high temperature heating process. *Powder Technol.*, 264, 31–35, 2014.
- Yang, S., Pelton, R., Marzieh Razavizadeh, B.B., Bruin, G. Nanoparticle Flotation Collectors: The Influence of Particle Softness. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 11, 4836–4842, 2013.
- Yang, S., Pelton, R., Montgomery, M., Cui, Y. Nanoparticle Flotation Collectors III: The Role of Nanoparticle Diameter. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 4882–4890, 2012.
- Yang, S., Pelton, R., Raegen, A., Montgomery, M., Dalnoki-Veress, K. Nanoparticle Flotation Collectors: Mechanisms Behind a New Technology. *Langmuir*, 27, 10438–10446, 2011.
- Ye, G., Ma, L., Li, L., Liu, J., Yuan, J., Huang, G. Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling and optimization of batch flotation of coal. *Int. J. Coal Prep. Util.*, 40(2), 131-145, 2017.
- Zheng, K., Xia, W., Zhang, W. Reverse flotation of non-coking coal fines using non-ionic surfactant triton X-100 as depressant. *Colloids Surf. A*, En Prensa, 2020.
- Zhou, F., Yan C., Wang, H., Zhou S., Liang, H. The result of surfactants on froth flotation of unburned carbon from coal fly ash. *Fuel*, 190, 182–188, 2017.
- Zhou, Y., Albijanic, B., Tadesse, B., Wang, Y., Yang, J., Zhu, X. Desulphurization of coals of different ranks in the presence of slimes by reverse flotation. *Energy Rep.*, 5, 1316-1323, 2019.
- Zhu, Z., Yin, W., Yang, B., Fu, Y., Xue, J. Reduction of the slime contamination on fine coking coal by using the reverse-and-direct flotation process. *Colloids Surf. A*, 579, 123681, 2019.
- Zielinska, A., Carreiró, F., Oliveira, A.M., Neves, A., Pires, B., Venkatesh, D.N., Durazzo, A., Lucarini, M., Eder, P., Silva, A.M., Santini, A., Souto, E.B. Polymeric Nanoparticles: Production, Characterization, Toxicology and Ecotoxicology. *Molecules*, 25, 3731, 2020.