



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Instituto de Metalurgia

Maestría en Ingeniería de Minerales

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE RESIDUOS METALÚRGICOS
POR MÉTODOS BIOGÉNICOS PARA RECUPERACIÓN DE PLATA
POR FLOTACIÓN.**

TESIS

**Que para obtener el grado de:
Maestra en Ingeniería de Minerales**

Presenta:

I. M. Alondra Ramírez Rodríguez

Asesores:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez
Dr. Roberto Briones Gallardo

Número de beca CONAHCyT: 831065

San Luis Potosí S.L.P. Diciembre del 2024





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

**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE RESIDUOS METALÚRGICOS POR MÉTODOS
BIOGÉNICOS PARA RECUPERACIÓN DE PLATA POR FLOTACIÓN.**

TESIS

Que para obtener el grado de:
Maestra en Ingeniería de Minerales

Presenta:

I. M. Alondra Ramírez Rodríguez

Comité titular

Asesor de Tesis: Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez _____

Co-Asesor de Tesis: Dr. Roberto Briones Gallardo _____

Sinodal: Dr. Gilberto Rosales Marín _____

Sinodal: Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz _____

Sinodal: Dr. Martín Reyes Pérez _____

San Luis Potosí S.L.P., diciembre del 2024

16 de mayo de 2024

ING. ALONDRA RAMÍREZ RODRÍGUEZ
P R E S E N T E.

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Roberto Briones Gallardo** Asesor y Coasesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 16 de mayo del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

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

Resumen.

1. Introducción a la flotación de residuos de lixiviación de zinc
2. Antecedentes sobre la recuperación de valores metálicos de residuos de lixiviación ácida de zinc
3. Justificación, hipótesis y objetivos para la recuperación de plata de residuos metalúrgicos por flotación
4. Materiales y metodología para la caracterización química, mineralógica y superficial; sulfurización y estudio de flotación de residuos de zinc para recuperación de plata
5. Análisis de resultados del estudio de recuperación de plata por flotación con activación biogénica

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





UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA



CENTRO DE
**INVESTIGACIÓN
Y ESTUDIOS
DE POSGRADO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
Área de Investigación y Estudios de Posgrado

D E C L A R A C I Ó N

El presente trabajo que lleva por título:

**“MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE RESIDUOS METALÚRGICOS
POR MÉTODOS BIOGÉNICOS PARA RECUPERACIÓN DE PLATA
POR FLOTACIÓN”**

se realizó en el periodo septiembre de 2022 a noviembre de 2024 bajo la dirección del Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y el Dr. Roberto Briones Gallardo.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado el trabajo reportado, y la escritura de 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 trabajo escrito y asume la responsabilidad total del mismo.

Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones.

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

El autor del trabajo escrito, Alondra Ramírez Rodríguez.



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 Alondra Ramírez Rodríguez, con domicilio en Cordillera Oriental 269ª Colonia/fraccionamiento Lomas de San Luis 3ª sección C.P. 78216 Tel. 871-452-5455 Ciudad San Luis Potosí y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE RESIDUOS METALÚRGICOS POR MÉTODOS BIOGÉNICOS PARA RECUPERACIÓN DE PLATA POR FLOTACIÓN, 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 28 de noviembre de 2024.

Atentamente,


FIRMA
AUTOR

DEDICATORIA

A ti, mamá.

Porque siempre has estado a mi lado en cada paso de este camino, brindándome tu apoyo incondicional y creyendo en mí aun cuando yo he dudado. Gracias por confiar siempre en mi capacidad, por impulsarme a seguir mis sueños y enseñarme con tu ejemplo que con esfuerzo y dedicación todo es posible.

Eres mi mayor inspiración, y cada logro que alcanzo es un reflejo del amor y la fortaleza que me has transmitido. Todo lo que hago, lo hago por ti, con el deseo de hacerte sentir tan orgullosa como yo lo estoy de ti. Gracias por ser mi guía, mi fuerza y mi más grande motivación.

A mi hermano, mi mejor amigo, mi compañero de vida.

En cada paso que doy, siempre estás presente en mi mente y en mi corazón. No hay palabras suficientes para expresar lo mucho que te quiero y lo importante que eres para mí. Gracias por tu apoyo incondicional y por ser esa persona en la que siempre puedo confiar. Este logro también es tuyo, porque sé que siempre has estado ahí, impulsándome con tu cariño y amistad.

A mi papá.

Que, aunque a veces no sepas ni entiendas del todo qué es lo que hago, siempre has estado allí, apoyándome de la mejor manera posible. Tu compañía, tu cariño y tu confianza me han dado la fuerza para seguir adelante, sabiendo que cuento contigo en cada momento. Gracias por ser mi respaldo y por creer en mí, incluso cuando los caminos que elijo no son fáciles de entender.

A mi familia, gracias por ser siempre mi refugio, ese lugar seguro donde puedo compartir tanto mis logros como mis miedos. Su apoyo incondicional me ha dado la fuerza para superar cada obstáculo y me ha permitido avanzar con confianza. Cada palabra de aliento, cada gesto de cariño y cada momento de compañía han sido fundamentales para llegar hasta aquí. No tengo suficiente con decir cuánto valoro su presencia en mi vida y lo agradecida que estoy por tenerlos a mi lado en todo momento.

Con todo mi amor, Alondra.

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, por brindarme una gran experiencia para mi desarrollo personal y profesional.

Al **Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT)** por el financiamiento de este proyecto a través de la beca 831065.

A la planta de refinación electrolítica de zinc de **Industrial Minera México S.A. de C. V. (IMMSA)**, por proporcionar el material de estudio para este trabajo.

A mi asesor, el **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez**. Quiero expresar mi más profundo agradecimiento por toda la confianza que depositó en mí para llevar a cabo este trabajo. Su guía y apoyo constante fueron fundamentales para la realización de este proyecto. Agradezco sinceramente la paciencia que mostró en los momentos en que nada estaba claro, y su habilidad para motivarme a superar los desafíos con perseverancia y dedicación. Gracias por ser un mentor comprometido y por creer en mi capacidad para culminar este logro.

A mi coasesor, el **Dr. Roberto Briones Gallardo**, por haber ampliado mis horizontes de investigación y por guiarme pacientemente a través de áreas que antes desconocía. Gracias por compartir sus conocimientos de manera tan clara y accesible, y por haberme brindado nuevas perspectivas que enriquecieron profundamente este trabajo.

Quiero agradecer a mi mejor amiga, **Rosario Martínez**, por nunca soltar mi mano, no solo en esta etapa de mi vida, sino en cada una desde el momento en que te conocí. Eres mi otra mitad, mi compañera en cada aventura y desafío, y nada de esto habría sido posible sin ti. Tu apoyo constante, tus palabras de aliento y tu presencia incondicional han sido mi fortaleza en los momentos más difíciles. Estoy profundamente agradecida por tenerte a mi lado siempre, compartiendo sueños y logros. Tu amistad me ha salvado muchas veces.

A mis amigas **Salma** y **Annel**. En este período, hemos creado un vínculo muy especial, y no tengo palabras suficientes para agradecerles el apoyo constante que me han brindado. Su presencia ha sido fundamental para que no me rindiera, y cada gesto de cariño y compañía me ha dado el impulso necesario para seguir adelante. Me siento afortunada de haberlas tenido a mi lado, compartiendo tanto los momentos de esfuerzo como las pequeñas victorias.

Gracias por estar ahí, por hacerme sentir comprendida y por ser una parte tan importante de mi vida

A mi amiga **Alejandra**. No tengo palabras suficientes para agradecerte por estar a mi lado en los momentos más bajos de este trayecto. Cuando todo parecía más difícil, fuiste tú quien me brindó el apoyo y la fuerza que necesitaba para seguir adelante. Gracias a ti sigo aquí, cumpliendo mis sueños, porque supiste levantarme cuando más lo necesitaba y nunca dejaste que me rindiera. Tu amistad y tu confianza en mí han sido esenciales para que hoy pueda alcanzar este logro. Estoy infinitamente agradecida por tenerte en mi vida.

A mis amigos y compañeros, **Jazmín Terrazas** y **Javier Vilasó**. Son el mejor equipo que alguien pudiese pedir. Sus chistes, sus anécdotas, sus chismes, sus risas y regaños han hecho de mi estancia en el posgrado una experiencia maravillosa. Me alegro tanto de haberlos conocido y estoy realmente agradecida por tener su apoyo cada vez que lo he necesitado.

A mi amigo **Iván**. No pude haber encontrado a una persona mejor para tener como compañero en este camino. Me has cuidado de maneras que no te imaginas y eres un pilar fundamental para no rendirme. Gracias por enseñarme tantas cosas, por protegerme y por ser un refugio para mí en esta ciudad desconocida. Eres una persona increíble.

A mis compañeros de posgrado, **Olga, Luis, Roberto, Ilse** y **Óscar**. Siempre tienen una palabra de aliento, un consejo y la mejor disposición y compañerismo para hacer este proceso mucho más llevadero.

A mis sinodales, los **Dres. Gilberto Rosales Marín, Javier Aguilar Carrillo de Albornoz** y **Martín Reyes Pérez**. Valoro inmensamente el tiempo que han dedicado a la revisión de este trabajo, así como sus contribuciones y consejos que han enriquecido tanto este proyecto.

A mi compañera **Mariana Valero Varela**. Quiero agradecerte profundamente por haberme guiado desde lo más básico en la parte biológica de mi tesis. Desde el primer momento, mostraste un gran conocimiento y un compromiso admirable con mi aprendizaje. Tu paciencia y disposición para explicarme cada detalle, por más pequeño que fuera, fueron fundamentales para que pudiera comprender y avanzar en esta área. Sin tu apoyo, este logro no habría sido posible, y me siento muy afortunada de haber contado contigo a lo largo de este proceso.

A mis profesores del Instituto de Metalurgia **Dres. Roberto Briones, Iván A. Reyes, Antonio Aragón, Cristóbal Pérez y Gilberto Rosales**, por compartir conmigo sus conocimientos tan valiosos, por su compromiso y su accesibilidad.

A **M.M.I.M. Rosa Lina Tovar** por su colaboración en la identificación de fases mineralógicas por la técnica de difracción de rayos X, así como la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

A **L.Q. Izanami López, Ing. Ana L. Castro e Ing. Carlos M. Ortega de la Rosa** por su apoyo en el análisis químico de muestras por espectroscopía de absorción atómica.

A **L.Q. Martha I. Franco**, técnica de laboratorio de hidrometalurgia y electrometalurgia, por su apoyo incondicional en la realización de este proyecto. Cada cálculo, cada apoyo en el armado de reactores y cada duda resuelta son infinitamente valorados.

A **M.M.L.Q. Javier Ernesto Vilasó Cadre** por el apoyo en el desarrollo del diseño experimental y evaluación estadística mediante el uso de *Statgraphics Centurion XV* para el diseño de Box-Behnken. Además, por su incondicional apoyo como mentor en las ciencias químicas.

A **Jenny Zertuche**. Siempre haces que los días de todos mejoren con tu calidez y tu cariño.

A todos aquellos que, de manera directa o indirecta, formaron parte de este viaje, Quiero expresar mi más sincero agradecimiento por el apoyo que me brindaron durante la realización de este proyecto. Cada uno de ustedes me ha dejado una lección de aprendizaje invaluable, ya sea a través de una palabra de aliento, un gesto de compañerismo o simplemente su presencia. Su contribución ha sido esencial en este proceso, y me siento afortunada de haber compartido este camino con personas tan extraordinarias. Gracias por ser parte de este logro y por enriquecer mi experiencia de tantas maneras.

RESUMEN

La obtención de zinc metálico por la vía hidrometalúrgica es responsable de la generación de subproductos o residuos en grandes cantidades en algunas de las etapas del proceso. Por ejemplo, para limpiar la solución rica en zinc proveniente de la etapa de lixiviación de la calcina de zinc, es necesaria una etapa de neutralización, seguida de una de precipitación del hierro que haya sido lixiviado, dando como resultado una solución de zinc limpia y un precipitado que contiene hierro en conjunto con otros elementos considerados como impurezas. Este precipitado puede estar constituido de distintas fases minerales como jarosita ($(K, Na, NH_4)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), anglesita ($PbSO_4$), franklinita ($ZnFe_2O_4$), covelita (CuS), goslarita ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), bornita (Cu_5FeS_4), calcopirita ($CuFeS_2$), entre otras. En ocasiones, el precipitado puede contener metales como la plata, que resulta de especial interés económico si su concentración es significativa, generalmente 100 g/t o mayor, lo cual, dependiendo del tratamiento, puede volver al precipitado apto para la recuperación de este metal. A medida que la tecnología de la industria minero-metalúrgica ha avanzado, lo ha hecho también la complejidad de fuentes mineralógicas naturales de donde se puedan extraer metales preciosos, por lo cual se ha optado por reprocesar los residuos ya generados.

Por esta razón, en el presente trabajo de investigación se propone un método de acondicionamiento sulfurizante utilizando sulfuro de hidrógeno gaseoso (H_2S) obtenido mediante métodos biológicos como tratamiento para un residuo metalúrgico obtenido del proceso de refinación de zinc, con el fin de recuperar la plata presente por flotación.

La caracterización física, química y mineralógica del residuo mostró que este se compone en su mayoría de natrojarosita, anglesita y yeso, especies que son hidrofílicas debido a su contenido alto de oxígeno en su composición. El contenido promedio general de la plata presente en este residuo es de 1611 g/t. De acuerdo con el análisis por MEB, se asume que la plata se encuentra en el residuo como solución sólida en la natrojarosita.

El residuo metalúrgico fue tratado mediante sulfurización con H_2S producido como desecho en el metabolismo de bacterias de tipo sulfato-reductor, cuya población se encuentra en sedimentos recolectados de sitios impactados por actividad minero-metalúrgica.

Se llevaron a cabo estudios de caracterización superficial por medio de variación de potencial de carga superficial (ζ), ángulo de contacto y FTIR. La sulfurización del residuo

metalúrgico se comprobó utilizando el valor de ángulo de contacto como medida de hidrofobicidad, la cual se vio favorecida una vez que el residuo fue sulfurizado mediante procesos biológicos, aumentando de 32.41° a 38.64° , en contacto con agua y de 32.41° a 76.25° en contacto con colector. Además, se logró un aumento en la estabilidad de la gota de agua sobre la superficie sulfurizada de 9 min en comparación el residuo sin sulfurizar que fue de 1 min. Esto es indicativo de la formación de una capa hidrofóbica sobre la superficie del residuo, lo cual muestra una mejor interacción del residuo con el colector y, por lo tanto, una mayor flotabilidad. La carga superficial mostró un comportamiento inverso en función del pH antes y después del tratamiento de sulfurización. Los espectros de FTIR mostraron una disminución de la intensidad de las señales correspondientes a sulfatos superficiales al tratar el residuo por sulfurización. Finalmente se realizaron estudios mediante microflotación en celda Partridge-Smith, se logró incrementar en un 13.8 % la recuperación de plata del residuo metalúrgico por flotación a través de un diseño de experimentos de tipo Box-Behnken, dando como resultado un 68.94 % de recuperación de plata en las condiciones de trabajo optimizadas. Estas condiciones fueron las siguientes: tiempo de sulfurización de 2 h, concentración molar de colector xantato isopropílico de sodio de 9.3×10^{-4} y pH de pulpa de 7.89.

Mediante los estudios de adsorción se determinó la cantidad máxima de colector que puede adsorberse sobre la superficie del residuo, este valor aumentó de 7.17 mg g^{-1} a 7.74 mg g^{-1} al haber utilizado el tratamiento sulfurizante. El modelo cinético que describe la adsorción de colector para este caso fue el de pseudo-segundo orden, lo que sugiere que el proceso de adsorción está limitado por la formación de enlaces entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente. Para el caso de las isothermas, la mejor correlación se obtuvo con el modelo de SIPS, el cual sugiere que dicha adsorción se da por reacción química cuando hay una distribución heterogénea de sitios de adsorción.

La utilización de sulfuro de hidrógeno producido por métodos biogénicos como pre-acondicionamiento para el residuo metalúrgico resultó en la mejora de sus propiedades superficiales como la hidrofobicidad de algunos de sus componentes, logrando una mayor adsorción de colector y un aumento en la recuperación de plata por flotación, lo cual indica que este método de obtención de H_2S , se pueda considerar como una alternativa a los

métodos tradicionales para su obtención y utilización en los procesos de flotación de minerales.

Contenido

RESUMEN	I
Índice de Figuras.....	IV
Índice de tablas	VII
Nomenclatura y abreviaciones.....	VIII
1. Introducción a la flotación de residuos de lixiviación de zinc	1
2. Antecedentes sobre la recuperación de valores metálicos de residuos de lixiviación ácida de zinc	3
2.1 Procedencia de los residuos metalúrgicos.....	3
2.2 Generalidades del residuo metalúrgico	6
2.3 Flotación de minerales	7
2.3.1 Microflotación.....	10
2.4 Reactivos para flotación de minerales	12
2.4.1 Sulfurización de minerales	15
2.5 Métodos tradicionales de obtención de H ₂ S	17
2.5.1 Reducción de azufre y producción de H ₂ S por métodos biogénicos	19
2.6 Adsorción	21
2.6.1 Cinética de adsorción	23
2.6.2 Isotermas de adsorción	25
2.6.3 Caracterización superficial	26
2.7 Diseño de experimentos.....	30
2.7.1 Diseño de tipo Box-Behnken.....	31
3. Justificación, hipótesis y objetivos para la recuperación de plata de residuos metalúrgicos por flotación.....	34
3.1 Justificación	34
3.2 Hipótesis	35
3.3 Objetivos.....	35
3.3.1 Objetivo general	35
3.3.2 Objetivos específicos	35
4. Materiales y metodología para la caracterización química, mineralógica y superficial; sulfurización y estudio de flotación de residuos de zinc para recuperación de plata	37
4.1 Preparación del residuo	39
4.2 Análisis granulométrico	39

4.2.1 Tamizado	39
4.2.2 Análisis por difracción láser	39
4.3 Caracterización del residuo metalúrgico	39
4.3.1 Análisis químico elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) ..	40
4.3.2 Análisis químico elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)	40
4.3.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	41
4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)	41
4.4 Inoculación de consorcios bacterianos.	42
4.5 Sulfurización del residuo metalúrgico	43
4.6 Pruebas de microflotación.....	43
4.6.1 Pruebas para determinación de masa de residuo en la celda de flotación	44
4.6.2 Pruebas para elección de colector	44
4.6.3 Pruebas de tiempo de flotación	45
4.6.4 Diseño de experimentos	45
4.7 Adsorción de colector	46
4.7.1 Cinética de adsorción	46
4.7.2 Isotermas de adsorción	47
4.8 Caracterización superficial del residuo metalúrgico	48
4.8.1 Potencial Zeta	48
4.8.2 Ángulo de contacto	48
4.8.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	49
5. Análisis de resultados del estudio de recuperación de plata por flotación con activación biogénica	50
5.1 Caracterización física, química y mineralógica del residuo metalúrgico.....	50
5.1.1 Análisis granulométrico.....	50
5.1.2 Análisis químico elemental por Espectrometría de Absorción Atómica	51
5.1.3 Análisis por Fluorescencia de Rayos X.....	52
5.1.4 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	52
5.1.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS).....	54
5.2 Flotación del residuo metalúrgico y optimización	60
5.2.1 Evaluación de parámetros de flotación	60
5.2.2 Diseño de experimentos	63
5.2.3 Validación de la optimización de flotación	69

5.2.4 Caracterización de concentrados.....	69
5.3 Caracterización superficial del residuo metalúrgico	71
5.3.1 Potencial Z (ζ).....	71
5.3.2 Ángulo de contacto	75
5.3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	83
5.3.4 Adsorción de colector sobre el residuo metalúrgico	85
Conclusiones.....	94
Referencias	96

Índice de Figuras

Figura	Página
1. Diagrama de flujo simplificado del proceso de obtención de Zn. (Modificado de Morgan, 1977).....	5
2. Representación esquemática del proceso de flotación de minerales	7
3. Esquematzación del equilibrio entre un sólido y una burbuja de aire en contacto, cuando se encuentran inmersos en un líquido. $\gamma_{s/A}$, $\gamma_{s/w}$ y $\gamma_{w/A}$ representan las energías superficiales entre las interfases sólido-aire, aire-agua y sólido-agua respectivamente. Θ representa el ángulo formado entre la superficie mineral y la burbuja de aire (Modificado de Wills, 1987).	8
4. Diferentes casos de ángulo de contacto (θ) en la interacción sólido-líquido. SL y SG representan las interfases sólido-líquido y sólido-gas respectivamente (Modificado de Piña Piña <i>et al.</i> , 2021).....	9
5. Esquema del proceso de microflotación a) celda Partridge-Smith; b) tubo Hallimond.....	11
6. Estructura de colectores.....	12
7. Clasificación de colectores usados en flotación (Modificado de Bulatovic, 2007).....	13
8. Ciclo del azufre (S) asociado con la actividad microbiana. (Modificado de Madigan <i>et al.</i> , 2018)	19
9. Etapas del proceso de adsorción (Modificado de Wang y Guo, 2020).....	23
10. Esquema de la doble capa eléctrica (Modificado de Paredes-Garcés, 2018).....	27
11. Potencial zeta de smithsonita en función del pH en presencia de agua desionizada y solución de sulfuro de sodio (Modificado de Wu <i>et al.</i> , 2015).	28
12. Adsorción de xantato sobre azurita después de la interacción con varias concentraciones de Na ₂ S (Modificado de Zhang <i>et al.</i> , 2020).	30
13. Diseño de Box-Behnken para tres factores.	32
14. Diagrama de flujo experimental.	38
15. Esquema del sistema de sulfurización para el residuo metalúrgico.....	43
16. a) Esquema de la fabricación de pastillas de residuo metalúrgico; b) pastillas fabricadas.....	49
17. Distribución granulométrica y D ₈₀ del residuo.....	50
18. Distribución de tamaño de partícula obtenido por difracción láser.	51
19. Espectro de DRX del residuo metalúrgico.	53
20. a) Micrografía general del residuo metalúrgico; b) espectro EDS de partícula de cuarzo; c) espectro EDS de partículas de anglesita y natrojarosita depositadas sobre partícula de yeso; d) espectro EDS de partículas de	

anglesita; e) espectro EDS de partículas de anglesita sobre yeso; f) espectro EDS de partículas de natrojarosita y anglesita.....	55
21. a) Micrografía por MEB de una zona en el residuo metalúrgico: cúmulo de partículas de yeso y anglesita; b) espectro EDS de partícula de anglesita; c) espectro EDS de una partícula de anglesita; d) espectro EDS de cúmulo de partículas de anglesita	56
22. a) Micrografía por MEB de una zona en el residuo metalúrgico: micropartículas de natrojarosita sobre partícula de yeso; b) espectro EDS de cúmulo de micropartículas de natrojarosita; c) espectro EDS de una partícula de anglesita con natrojarosita	56
23. a) Micrografía por MEB de una zona en el residuo metalúrgico: micropartículas de natrojarosita sobre anglesita; b) espectro EDS de cúmulo de micropartículas de anglesita y natrojarosita; c) espectro EDS de partículas de anglesita, natrojarosita y franklinita; d) espectro EDS de una partícula de cuarzo	59
24. Efecto del tipo de colector sobre la recuperación de valores metálicos.....	60
25. Efecto de la cantidad de mineral en la celda de flotación en la recuperación de plata.	62
26. Efecto del tiempo de flotación en la recuperación de plata.....	63
27. Gráfica de efectos principales para la de la recuperación de plata en la flotación del residuo metalúrgico.....	66
28. Curvas de efectos principales para la de la recuperación de plata en la flotación del residuo metalúrgico.....	67
29. Efectos principales para la de la recuperación de plata en la flotación del residuo metalúrgico. a) Efecto del tiempo de sulfurización y concentración de colector; b) efecto de pH y concentración de colector; c) efecto de pH y tiempo de sulfurización.	68
30. Espectro de DRX: concentrado de flotación del residuo metalúrgico.	70
31. Potencial Z en función de pH para RM y RMS	72
32. Potencial Z en función de pH para RM + SIPX y RMS + SIPX.....	73
33. Potencial Z en función de pH para natrojarosita y natrojarosita sulfurizada	74
34. Potencial Z en función de pH para anglesita y anglesita sulfurizada.....	74
35. Potencial Z en función de pH para yeso y yeso sulfurizado.....	75
36. Variación del ángulo de contacto en función del tiempo para RM, RMS y RMS + SIPX.....	76
37. Ángulos de contacto iniciales: a) residuo metalúrgico, b) residuo sulfurizado, c) residuo metalúrgico + SIPX, d) residuo sulfurizado + SIPX.	77
38. Esquematación del aumento de ángulo de contacto por la formación de una película hidrofóbica en la superficie del mineral. a) RM, b) RMS, c) RMS + SIPX.....	78

39. Esquema del proceso de adsorción de colector cuando el residuo ha sido tratado mediante sulfurización.....	78
40. Ángulo de contacto en función del tiempo para natrojarosita y natrojarosita sulfurizada.	80
41. Ángulos de contacto iniciales: a) natrojarosita, b) natrojarosita sulfurizada, c) natrojarosita sulfurizada + SIPX.....	80
42. Ángulo de contacto en función del tiempo para anglesita y anglesita sulfurizada	81
43. Ángulos de contacto iniciales: a) anglesita, b) anglesita sulfurizada, c) anglesita sulfurizada + SIPX.	81
44. Ángulo de contacto en función del tiempo para yeso sulfurizado	82
45. Ángulos de contacto iniciales: a) yeso, b) yeso sulfurizado, c) yeso sulfurizado + SIPX.....	82
46. Espectro de FTIR para RM y RMS	84
47. Espectro FTIR de xantato isopropílico de sodio (SIPX).....	84
48. Espectro de FTIR para RM +SIPX y RMS + SIPX.....	85
49. Resultados de la cinética de adsorción. a) Cinética de adsorción para RM y RMS: $C_{i\text{ SIPX}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{rpm} = 300 \text{ min}^{-1}$. b) Ajuste de modelos cinéticos para RM. c) Ajuste de modelos cinéticos para RMS	86
50. a) Isotermas de adsorción para RM y RMS; b) Relación de concentración de SIPX inicial y concentración de SIPX en equilibrio para RM y RMS: $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{rpm} = 300 \text{ min}^{-1}$	88
51. a) Isotermas de adsorción para RM y RMS; b) Relación de concentración de SIPX inicial y concentración de SIPX en equilibrio para RM y RMS: $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{rpm} = 300 \text{ min}^{-1}$	89
52. a) Isotermas de adsorción para RM y RMS; b) Relación de concentración de SIPX inicial y concentración de SIPX en equilibrio para RM y RMS: $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 10$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{rpm} = 300 \text{ min}^{-1}$	89
53. Ajuste de modelos de isotermas a pH 4: a) RM; b) RMS	90
54. Ajuste de modelos de isotermas a pH 7: a) RM; b) RMS	91
55. Ajuste de modelos de isotermas a pH 10: a) RM; b) RMS	91

Índice de tablas

Tabla	Página
1. Propiedades de la adsorción física y química (Hougen <i>et al.</i> , 2021; Izquierdo <i>et al.</i> , 2004; Tran <i>et al.</i> , 2016).	22
2. Modelos cinéticos de adsorción.	24
3. Modelos de isothermas de adsorción	26
4. Diseño experimental de tipo Box-Behnken.	33
5. Condiciones experimentales para microflotación.	46
6. Contenidos metálicos mayoritarios del residuo metalúrgico determinados por EAA	49
7. Contenidos metálicos del residuo determinados por FRX.	49
8. Número atómico promedio de las fases minerales que componen el residuo metalúrgico.	58
9. Diseño experimental para experimentos de microflotación: condiciones de trabajo.	64
10. Análisis de varianza para los factores de estudio ($p < 0.05$).	65
11. Valores óptimos para los factores de estudio.	68
12. Condiciones experimentales para la optimización de flotación del residuo metalúrgico.	69
13. Análisis elemental del residuo metalúrgico y concentrados de flotación en condiciones optimizadas ($t_{\text{sulf}} = 2 \text{ h}$, $[\text{SIPX}] = 9.368 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 7.89$	70
14. Valores de K_{ps} de distintos sulfuros metálicos (Haynes, 2013).	79
15. Resultados de los ajustes no lineales para los diferentes modelos cinéticos de adsorción	87
16. Resultados de los ajustes no lineales para los diferentes modelos de isothermas de adsorción	92

Nomenclatura y abreviaciones

En la siguiente lista no se presentan nombres de compuestos, iones ni elementos químicos.

%R _{Ag}	Porcentaje de recuperación de Ag
%WT	Porcentaje en peso de un elemento en el análisis por EDS
[SIPX]	Concentración de xantato isopropílico de sodio (mol L ⁻¹)
ΔG°	Energía libre de Gibbs (kJ mol ⁻¹)
ΔH_v	Calor de adsorción (kJ mol ⁻¹)
a	Constante de adsorción en el modelo cinético de Elovich (mg g ⁻¹)
a, b, ..., (subíndice)	Elementos mostrados en el análisis por EDS
A _T	Constante de enlace en el equilibrio
ATP	Adenosín trifosfato
B	Constante de calor de adsorción en el modelo de Temkin
b	Constante de desorción en el modelo cinético de Elovich (mg g ⁻¹)
BSE	Electrones retro dispersados (Backscattered Electrons)
C ₀	Número de puntos centrales
C	Valor decodificado del factor en el diseño de experimentos
C _e	Concentración de adsorbato en equilibrio (mg L ⁻¹)
C _o	Concentración de adsorbato inicial (mg L ⁻¹)
D ₈₀	Abertura de la malla por la que pasa el 80% del material
DBB	Diseño Box Behnken
DCC	Diseño central compuesto
DRX	Difracción de rayos X
DV ₁₀	Percentil 10 de la distribución del volumen acumulado
DV ₅₀	Percentil 50 de la distribución del volumen acumulado
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva (Energy-dispersive spectroscopy)
FRX	Fluorescencia de rayos X
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
ICDD	Centro Internacional para Datos de Difracción
k	Número de factores de estudio en el diseño experimental

k_1	Constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1})
k_2	Constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
k_a	Constante de equilibrio del modelo de SIPS (L mg^{-1})
k_F	Constante de Freundlich (mg g^{-1})
K_{HE}	Constante de Henry
k_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
K_{ps}	Constante de equilibrio de solubilidad
k_T	Constante de enlace en el equilibrio en el modelo de Temkin (L mol^{-1})
M	Catión metálico
m	Masa del adsorbente (g)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MSR	Metodología de superficie de respuesta
n	Constante de intensidad de adsorción en el modelo de Temkin
N	Número de experimentos
NAP	Número atómico promedio
PDF	Archivo de difracción de polvo
pH	Potencial de hidrógeno
PPO	Modelo cinético de pseudo primer orden
PSO	Modelo cinético de pseudo segundo orden
q_e	Concentración de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg g^{-1})
$q_{\max}$	Concentración de adsorbato adsorbido en la monocapa (mg g^{-1})
Q_{N_2}	Flujo de nitrógeno
q_t	Concentración de soluto adsorbido en el tiempo t (mg g^{-1})
R	Constante de los gases ideales $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R^2	Coeficiente de determinación
RM	Residuo metalúrgico
RMS	Residuo metalúrgico sulfurizado
RSS	Suma residual de cuadrados
SG	Interfase sólido-gas
SIPX	Xantato isopropílico de sodio
SL	Interfase sólido-líquido

T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t_{flot}	Tiempo de flotación (s)
t_{sulf}	Tiempo de sulfurización (h)
V	Volumen de solución (L)
w/w	Relación peso/peso
w_R	Peso del residuo (g)
X	Valor original del factor en el diseño de experimentos
$x_i, x_j, x_1, x_2, \dots$	Factores del diseño de experimentos
X_{max}	Valor máximo del factor en el diseño de experimentos
X_{min}	Valor mínimo del factor en el diseño de experimentos
Z	Sitio catiónico divalente o trivalente
B_0	Término independiente en el diseño estadístico
β_i	Coeficiente del i-ésimo efecto principal en el diseño estadístico
β_{ii}	Coeficiente del i-ésimo efecto cuadrático en el diseño estadístico
β_{ij}	Coeficiente de interacción entre el i-ésimo y el j-ésimo factor
γ	Variable de respuesta en el diseño estadístico
$\gamma_{s/A}$	Energía superficial en la interfase sólido-aire
$\gamma_{s/w}$	Energía superficial en la interfase sólido-agua
$\gamma_{w/A}$	Energía superficial en la interfase agua-aire
ε	Error aleatorio en el diseño estadístico
ζ	Carga superficial (mV)
θ	Ángulo de contacto

1. Introducción a la flotación de residuos de lixiviación de zinc

La industria minera juega un papel crucial en la extracción de minerales y metales valiosos de la corteza terrestre. Abarca una amplia gama de actividades, desde prospección y exploración hasta desarrollo, extracción, procesamiento y recuperación de metales. Las operaciones mineras son esenciales para proporcionar materias primas para diversas industrias y apoyar el desarrollo económico.

Dentro de los minerales procesados por la industria minera, los principales son los sulfuros metálicos por numerosas razones, entre ellas su abundancia en la corteza terrestre, además de altos contenidos metálicos en su composición. Algunos minerales sulfurados, como esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS) y molibdenita (MoS_2) son fuentes críticas de metales como zinc, plomo, cobre y molibdeno, que tienen una amplia gama de aplicaciones industriales. Las empresas mineras utilizan varios métodos y procesos, como flotación, fundición e hidrometalurgia, para extraer y refinar estos metales valiosos a partir de minerales de sulfuro para su uso en diversas industrias en todo el mundo.

La metalurgia del zinc abarca una serie de procesos unitarios en los cuales se trata el concentrado de esfalerita utilizando distintos métodos de transformación para lograr un producto final de zinc metálico. A grandes rasgos, la metalurgia del zinc puede resumirse en las etapas de flotación de la esfalerita, tostación del concentrado, lixiviación, purificación y electrólisis; fundición, refinación y conformado.

La composición química de los subproductos generados por la industria metalúrgica, en este caso, del proceso de refinación de zinc, puede ser cambiante, es decir, si bien el objetivo de la purificación de la solución rica en zinc es reducir el contenido de hierro presente en ella, existen también otras especies propensas a precipitarse en la misma etapa, tales como la jarosita ($\text{ZFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), ($\text{Z} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) la anglesita (PbSO_4) o la franklinita (ZnFe_2O_4). La jarosita es un compuesto que se forma como subproducto durante la purificación del zinc, debido a la oxidación controlada del Fe^{2+} y la presencia de iones de sulfato en la solución que contiene zinc. Además, la jarosita es un mineral en el cual, la posición del catión (Z) puede ser ocupada por el catión Ag^+ (Dutrillac y Jambor, 2000; Jambor, 1999).

En este proyecto de tesis, se trató un subproducto metalúrgico proveniente del proceso de precipitación de hierro en la metalurgia del zinc cuyo contenido de plata es atractivo económicamente. El proceso con mayor uso para la concentración de minerales es la flotación, la cual aprovecha las propiedades hidrofóbicas de los minerales valiosos, generalmente sulfuros metálicos, para separarlos de la ganga. Dichos minerales son naturalmente hidrofóbicos, sin embargo, dada la complejidad de las menas minerales, es recurrente el uso de etapas de flotación selectiva para recuperar distintos minerales en secuencia, donde destaca el uso de los reactivos utilizados, cuyas funciones se centran en la modificación superficial de los minerales y de la pulpa en la que se encuentran.

La sulfurización de minerales ha sido una herramienta útil para el proceso de flotación de minerales que no son sulfuros metálicos mediante la adición de reactivos como el sulfuro de sodio (Na_2S) y el hidrosulfuro de sodio (NaHS) como modificador de las propiedades superficiales del mineral, resultando en una superficie mineral que es capaz de interactuar químicamente con los reactivos conocidos como colectores. En este aspecto, se ha estudiado el mecanismo de reactivos sulfurizantes para el tratamiento de minerales oxidados de cobre, plomo y zinc, por mencionar algunos (Azañero-Ortiz *et al.*, 2002; Canpolat y Ziyadanoğullari, 2023; Liu *et al.*, 2018; Navidi Kashani y Rashchi, 2008). En estos estudios se ha encontrado que el proceso de sulfurización ha mostrado mejoras significativas en cuanto a la recuperación de los metales de valor contenidos dentro de dichos minerales.

Para este estudio, la modificación de las propiedades hidrofílicas del residuo se logró mediante una etapa de acondicionamiento donde se puso en contacto dicho residuo con sulfuro de hidrógeno producido mediante actividad microbiana de carácter sulfato-reductora.

Al utilizar consorcios microbianos para la producción de H_2S biogénico, no solamente se estará evaluando un agente con poco sustento bibliográfico en el ámbito de la flotación de minerales, sino también se aprovecharán recursos biológicos ya disponibles provenientes de suelos que han sido previamente impactados por los lixiviados de jales mineros ricos en pirita, ya que de estos espacios es de donde se han recolectado sedimentos de donde fueron enriquecidos consorcios microbianos con actividad sulfato reductora necesaria para el objetivo de este trabajo de tesis.

2. Antecedentes sobre la recuperación de valores metálicos de residuos de lixiviación ácida de zinc

2.1 Procedencia de los residuos metalúrgicos

La industria minera representa una de las actividades primarias más importantes de México, colocándolo entre los diez principales productores de dieciséis diferentes metales, entre los que destacan plata, plomo, oro, zinc y cobre (Secretaría de Economía, 2023). La obtención de estos minerales conlleva una serie de etapas, partiendo desde la extracción hasta su procesamiento, en donde mediante una serie de operaciones unitarias se concentran los minerales con valores de interés para obtener un producto comercial (concentrado) que debe cumplir con ciertas características físicas y químicas para su posterior venta y refinación, priorizando los contenidos de elementos de interés, elementos contaminantes y elementos penalizables. Normalmente, el procesamiento de minerales se lleva a cabo cerca del lugar de extracción de la mena en naves industriales conocidas como plantas de beneficio, en donde se emplean métodos de concentración para separar los minerales de interés de aquellos que no tienen valor económico (ganga). La calidad del concentrado es crucial en los procesos de refinación ya que es donde se obtiene el producto final (metal) y determina la viabilidad del proceso en términos económicos, costo de insumos y calidad del producto.

Durante el primer semestre de 2022, la producción nacional de metales industriales no ferrosos tuvo una participación del 41 % en la producción minero-metalúrgica de México, siendo el zinc el segundo metal con mayor aportación a este grupo (8.8 %), con una producción de 194,154 toneladas (INEGI, 2023). El zinc se obtiene principalmente de menas sulfurosas en donde predominan especies como la esfalerita (ZnS) y marmatita (Fe, Zn)S con reservas que ascienden a 19 millones de toneladas (CAMIMEX, 2022).

Todo proceso de refinación de metales comienza con la recepción de concentrados que cumplan con los estándares de calidad establecidos por las refinerías. Para concentrados de sulfuro de zinc, los contenidos metálicos oscilan entre 40 - 60 % de zinc, 2 - 8 % de hierro, alrededor de 3 % de plomo, proporciones menores al 1 % de cobre y menores al 0.1 % para cadmio, arsénico y mercurio, por mencionar algunos (Babu *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2010; Wills, 1987).

El proceso que se sigue de manera general para un concentrado de sulfuro de zinc comienza por una etapa de tostación en la cual las fases sulfuradas son transformadas a óxidos. El contenido de Fe varía según el origen de la mena procesada, oscilando entre 3-15 % presente en mayor proporción como especies de pirita (FeS), pirrotita (Fe_7S_8), calcopirita (CuFeS_2) y marmatita ($(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$). Durante la tostación, se producen interacciones entre óxidos de zinc y otros metales no ferrosos (Cu , Cd , Pb , etc.) y Fe_2O_3 (formado por oxidación de FeS_2 , $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ y CuFeS_2), y como resultado se obtienen óxidos complejos de tipo espinela denominados ferritas ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), compuestos muy estables y poco solubles (Boyanov *et al.*, 2014).

Enseguida, el óxido de zinc o calcina es enviado a un proceso de lixiviación con ácido sulfúrico (H_2SO_4) que, dependiendo de los contenidos de otras fases además del óxido de zinc, puede componerse de etapas adicionales pero que, generalmente, consta de una etapa de lixiviación ácida-neutra y otra de lixiviación ácida caliente. Durante la etapa de lixiviación inicial, conocida como lixiviación ácida-neutra, la calcina se somete a tratamiento con ácido sulfúrico concentrado junto con impurezas menores que se encuentran en el mineral, incluidos Co , Cd , Ni , Cu , Fe , As , Sn , Se , Ge , Sb , Cl y F . Este proceso da como resultado la disolución de la mayoría de los metales en la solución, excluyendo aquellos que son insolubles en un medio sulfúrico, como Pb , Ca y Si . Posteriormente, la solución sufre una purificación continua, mientras que el residuo sólido es dirigido a la segunda etapa de lixiviación, conocida como lixiviación ácida en caliente (Alfaro *et al.*, 2000).

En la obtención de zinc metálico, es fundamental el control de los contenidos de hierro en los concentrados por procesar. Una de las medidas para el control del Fe en la refinación del zinc consiste en la precipitación de hierro, usualmente conocido como proceso de jarositas (Figura 1), las cuales se obtienen en la etapa posterior a la lixiviación ácida-neutra (IMMSA Grupo México, 2013; Morgan, 1977).

El residuo de esta etapa se compone de óxidos de hierro que han precipitado como hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), y en menor cantidad como akaganeita ($\beta\text{-FeO}(\text{OH})$), o como jarosita $\text{ZFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($\text{Z} = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+) y anglesita (PbSO_4) y es sometido a un lavado ácido, una etapa de filtrado y finalmente se envía a su almacenamiento. Esto presenta un problema ecológico y operacional debido al alto volumen producido y a los costos de manejo

y confinamiento que este requiere, convirtiéndolo en un residuo metalúrgico sin valor económico por su compleja composición química y bajos contenidos de metales de interés.

La composición de las jarositas es variable y puede contener (o incorporar) en su estructura elementos potencialmente tóxicos (Asokan *et al.*, 2006; EHS Laboratories, 2023; EPA, 2014; Jambor, 1999; Kerolli–Mustafa *et al.*, 2015) así como elementos de valor económico (Islas *et al.*, 2021; Ju *et al.*, 2011; Nolasco-Cuenca, 2022). En este sentido, se ha buscado alternativas para la recuperación de elementos de valor económico, tales como Zn, Cu, Pb, Cd y Ag, a partir de jarositas generadas en el proceso de refinación de zinc, (Calla-Choque y Lapidus, 2020; Han *et al.*, 2014; Islas *et al.*, 2021; Ju *et al.*, 2011), logrando extracciones cercanas a 100 % por lixiviación y recuperaciones de 81 % mediante un tratamiento general de tostación - sulfurización - flotación.

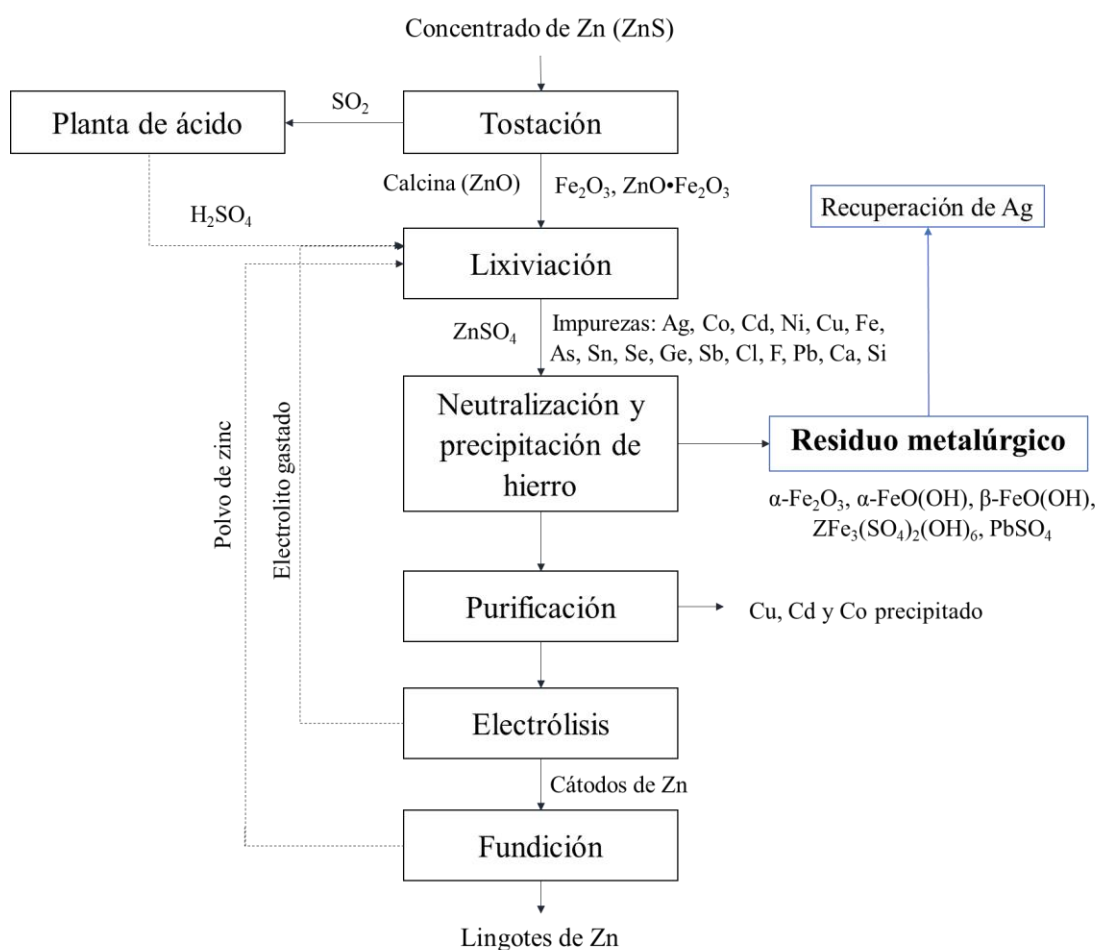
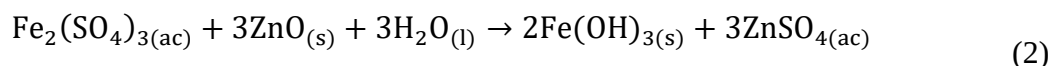
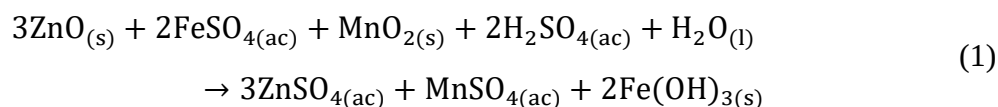


Figura 1. Diagrama de flujo simplificado del proceso de obtención de Zn. (Modificado de Morgan, 1977).

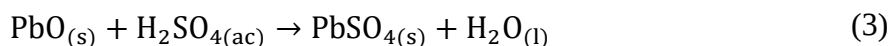
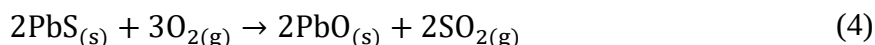
2.2 Generalidades del residuo metalúrgico

Como se ha mencionado anteriormente, este subproducto es rico en fases minerales del tipo óxido, principalmente distintos tipos de sulfatos metálicos cuya formación se logra a partir de los iones SO_4^{2-} presentes en el sistema de lixiviación con H_2SO_4 , y cationes metálicos que varían según la composición de la mena de donde es extraído el concentrado de zinc, como Fe, Cu, Pb, Cd y Ag.

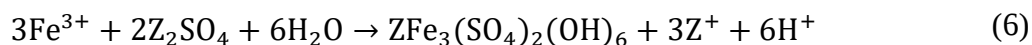
A partir de las etapas de lixiviación, donde se logra la existencia de varios sulfatos metálicos, la eliminación de hierro presente en la solución se consigue primeramente al oxidarlo, haciéndolo pasar de Fe^{2+} a Fe^{3+} con el uso de MnO_2 , promoviendo su precipitación como óxidos e hidróxidos de hierro. Este proceso es descrito por las ecuaciones 1 y 2 (Çopur *et al.*, 2004):



Adicionalmente, la galena (PbS) presente en el concentrado de zinc que ha sido oxidado en la etapa de tostación (Ecuación 3 y 4), forma anglesita en las etapas de lixiviación, y se encuentra en el residuo metalúrgico según la Ecuación 5 (Raghavan *et al.*, 1998):



Según Drouet (2004) y Sandré (2012), bajo las condiciones de trabajo de este tipo de sistemas industriales, se favorece la formación de compuestos de tipo jarosita gracias a la presencia de sulfato férrico y metales alcalinos, aunque dadas las condiciones del sistema de precipitación en el proceso de refinación de zinc, las jarositas que se forman comúnmente son de sodio ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) o potasio ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), y jarosita de plata ($\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) o argentojarosita según la Ecuación 6, donde Z representa el sitio del catión metálico (Asokan *et al.*, 2006; Tang *et al.*, 2018).



2.3 Flotación de minerales

La flotación de minerales puede definirse como un proceso de carácter fisicoquímico que tiene como finalidad la separación y concentración de especies minerales valiosas mediante la adhesión de burbujas de aire en la superficie mineral. De este proceso se obtienen dos productos: el concentrado, que es la porción con un contenido significativo del metal de interés, y que generalmente se compone de sulfuros metálicos; y la ganga, siendo esta la porción mayoritaria cuyo contenido de valor es poco o nulo, y que está compuesto por óxidos u otros minerales sulfurados que no sean de interés (Abarca-Rodríguez, 2011).

El proceso de flotación puede verse ilustrado de manera general en la Figura 2.

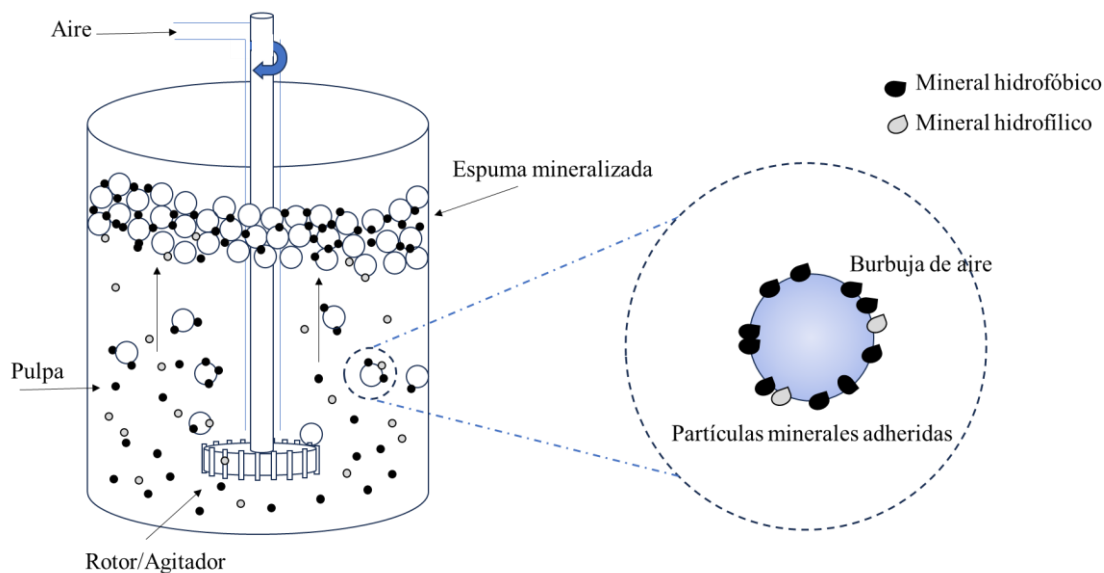


Figura 2. Representación esquemática del proceso de flotación de minerales.

Para que una burbuja pueda adherirse a una partícula mineral, esta debe desplazar el agua de la superficie de dicho mineral. Algunos minerales poseen la característica de ser hidrófobos o parcialmente hidrófobos; de no contar con esta propiedad, usualmente se agregan reactivos que modifican al mineral superficialmente, tales como activadores y colectores. Las fuerzas que rigen el comportamiento del agregado mineral-burbuja se denominan fuerzas de tensión,

y tienden a desarrollar un ángulo entre la superficie mineral y la burbuja de aire conocido como ángulo de contacto (Wills, 1987). Este fenómeno es apreciable en la Figura 3.

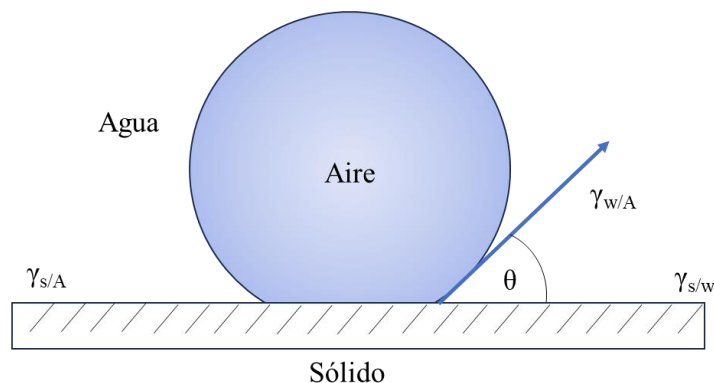


Figura 3. Esquematzación del equilibrio entre un sólido y una burbuja de aire en contacto, cuando se encuentran inmersos en un líquido. $\gamma_{s/A}$, $\gamma_{s/w}$ y $\gamma_{w/A}$ representan las energías superficiales entre las interfases sólido-aire, aire-agua y sólido-agua respectivamente. θ representa el ángulo formado entre la superficie mineral y la burbuja de aire (Modificado de Wills, 1987).

En el equilibrio:

$$\gamma_{s/A} = \gamma_{s/w} + \gamma_{w/A} \cos\theta \quad (7)$$

Donde: $\gamma_{s/A}$, $\gamma_{s/w}$ y $\gamma_{w/A}$ son las energías superficiales entre las interfases sólido-aire, sólido-agua y aire-agua respectivamente.

El ángulo de contacto (θ) es una medida utilizada para describir la humectabilidad de una gota de líquido sobre una superficie sólida. Es el ángulo formado entre la tangente a la superficie del líquido en el punto donde se encuentra con la superficie sólida y la superficie sólida misma. Se usa ampliamente para caracterizar las propiedades de la superficie de los materiales. Proporciona información sobre cómo un líquido interactúa con una superficie sólida. Esto puede ser importante en campos como la ciencia de los materiales, la química y la ingeniería, donde es fundamental comprender las interacciones entre los materiales y los líquidos.

Cuanto mayor sea el ángulo de contacto, la flotabilidad del mineral se verá favorecida debido al trabajo de adhesión existente entre la partícula sólida y la burbuja de aire. Los minerales que poseen un ángulo de contacto amplio se denominan aerofílicos (Wills, 1987).

El ángulo de contacto puede indicar qué tan bien se esparce un líquido sobre una superficie sólida, como se ilustra en la Figura 4. Un ángulo de contacto pequeño (cerca de 0°) indica un líquido altamente humectante que se esparce fácilmente, es decir, la interacción entre el líquido y la superficie es fuerte, por lo que ocurre el fenómeno conocido como “mojado”. Un ángulo de contacto amplio (cerca de 180°), por el contrario, indica que las fuerzas de cohesión entre las moléculas del líquido son más fuertes que la interacción entre el líquido con la superficie, lo cual se traduce en la formación de una gota con una dispersión mínima, (Chau *et al.*, 2009; Kung *et al.*, 2019).

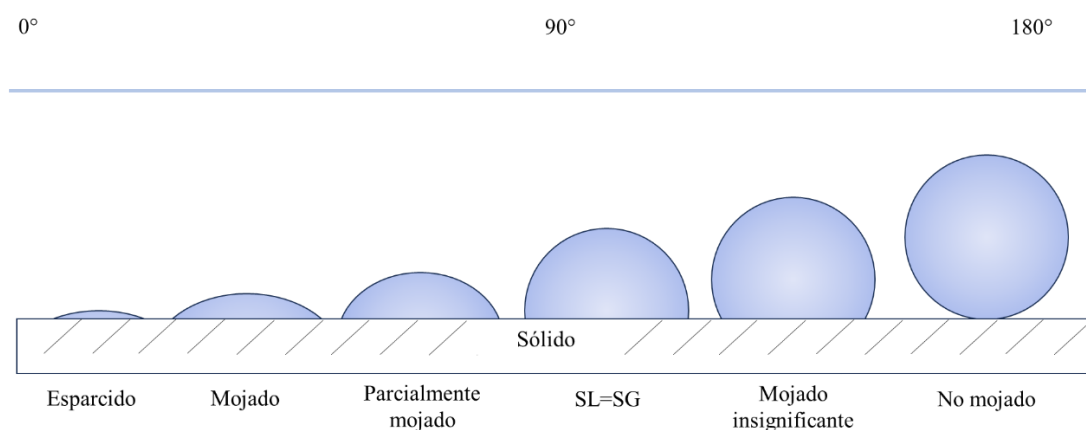


Figura 4. Diferentes casos de ángulo de contacto (θ) en la interacción sólido-líquido. SL y SG representan las interfases sólido-líquido y sólido-gas respectivamente (Modificado de Piña Piña *et al.*, 2021).

Las energías interfaciales por unidad de área deben utilizarse en el análisis fisicoquímico del sistema de flotación para tener en cuenta las interacciones entre las distintas fases. La mayor o menor humectabilidad resulta de la preferencia de una de las fases para la adhesión sobre la otra, sirviendo el ángulo de contacto como representación cuantitativa de esta idea (Neira y Cañas, 2007).

La medición de este parámetro permite confirmar la modificación superficial en términos de hidrofobicidad del residuo metalúrgico tratado después de ponerlo en contacto con H_2S como agente sulfurizante.

2.3.1 Microflotación

La microflotación es una herramienta de uso común para estudiar de manera aislada variables a las cuales es susceptible un proceso de flotación cuando lo que se busca es la optimización del uso de recursos. Se estudia el proceso de flotación con muestras minerales generalmente puras y en cantidades pequeñas (usualmente cercanas a 1 g) en un reactor sencillo donde se logra el control riguroso de las variables de operación y que, gracias a ello, la reproducibilidad de los experimentos es realmente alta, por lo que puede realizarse un estudio a profundidad de la interacción entre el mineral y los reactivos añadidos (Campos y da Luz, 2016).

El tubo Hallimond y la celda Partridge-Smith (Figura 5) han sido desarrollados para realizar estudios de flotación en los cuales las condiciones de trabajo pueden ser controladas de manera rigurosa. A diferencia de las celdas de flotación a escala laboratorio comunes, ambos permiten realizar una flotación con una cantidad mínima de mineral (de 1 a 3 g), usualmente puro, lo cual representa una gran ventaja debido a que esta cantidad es de, por lo menos, 100 g por experimento en una celda común para alcanzar un porcentaje de sólidos del 10 %. Además, permiten la utilización de una menor cantidad de reactivos (Elizondo-Álvarez *et al.*, 2021; Vázquez, 2018).

El uso de nitrógeno en los experimentos de microflotación también representa una ventaja en cuanto a la reducción de la cantidad de oxígeno disuelto en la pulpa, además de la reducción del potencial del sistema, condiciones bajo las cuales la separación de sulfuros metálicos se ve favorecida (Sandoval-Caballero, 1991; Xu *et al.*, 1995).

Se han realizado estudios de microflotación para residuos metalúrgicos provenientes del proceso de lixiviación de zinc (Dashti y Rashchi, 2005; Han *et al.*, 2014; Rashchi *et al.*, 2005). En ellos se ha evaluado el comportamiento del sistema en cuanto a consumo de reactivos, condiciones de flotación, procesos en serie para recuperación de plomo y efectos de agentes sulfurizantes.

Se ha demostrado que la recuperación por flotación se ve afectada por el pH, la concentración del colector y el grado de sulfurización, dado que debe formarse un equilibrio de estos factores que, de no existir, la selectividad en separaciones complejas se ve atenuada. Para minerales no sulfurados, el pH juega un papel crucial en la regulación de la carga superficial, que, a su vez, influye en las interacciones con colectores iónicos. Por otra parte, para minerales sulfurados, un cambio de pH en flotación utilizando colectores de tipo tiol, hacia valores básicos, tiene un efecto retardante en la adsorción de colector y se obtiene una depresión del mineral (Wills y Finch, 2016). La eficacia del proceso de separación depende en gran medida de la naturaleza hidrófoba de las partículas destinadas a la flotación. Esta hidrofobicidad se logra mediante la adsorción de colectores sobre las superficies de las partículas. Para mantener la selectividad, los colectores normalmente se emplean en cantidades mínimas, ya que concentraciones más altas pueden dar como resultado la flotación de minerales no deseados. El uso excesivo de colectores puede, además, generar desafíos en la estabilidad de la espuma, que van desde la inmovilidad hasta el colapso, y puede inducir la formación de grupos de burbujas dentro de la pulpa (Hadler *et al.*, 2005; Wills y Finch, 2016).

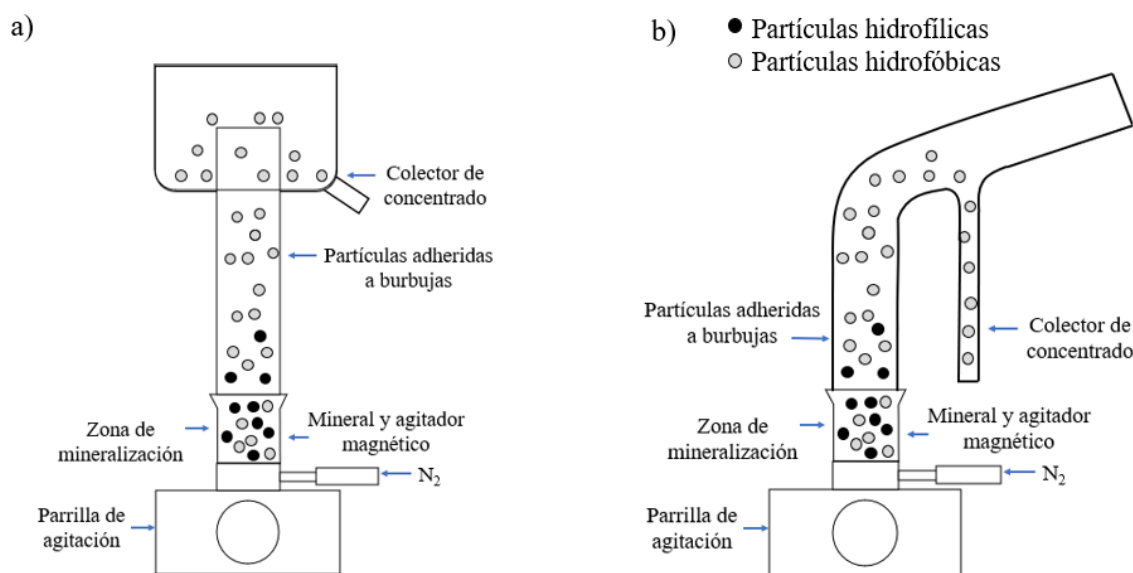


Figura 5. Esquema del proceso de microflotación a) celda Partridge-Smith; b) tubo Hallimond.

2.4 Reactivos para flotación de minerales

Para que la flotación de minerales pueda ocurrir, es necesario en gran medida el uso de sustancias químicas que realcen sus propiedades hidrofóbicas. La combinación de estas sustancias resulta en un esquema adecuado para el aprovechamiento de cada tipo de mineral. Dichos reactivos se clasifican en distintas categorías según la función que desempeñan en el sistema de flotación.

Colectores

Son sustancias químicas orgánicas cuya estructura molecular puede dividirse en un grupo polar y uno no polar como se muestra en la Figura 6. El grupo polar es la parte de la molécula que contiene átomos con una diferencia de electronegatividad, lo que le permite interactuar química o físicamente con la superficie del mineral. Este grupo se une a la superficie del mineral mediante fuerzas químicas (como enlaces covalentes o iónicos) o interacciones electrostáticas, dependiendo de la naturaleza del mineral. El grupo no polar es hidrofóbico, es decir, no tiene afinidad por el agua, y típicamente está compuesto por cadenas alquílicas o aromáticas que son químicamente estables y apolares. Esta porción hidrofóbica se orienta hacia el exterior, lejos del mineral, creando una superficie hidrofóbica alrededor del mineral colectado. La finalidad del colector es formar una capa hidrofóbica sobre la superficie de un mineral determinado de manera selectiva para así proveer las condiciones adecuadas para la adhesión de las partículas hidrofóbicas a las burbujas de aire y poderlas recuperar (Bulatovic, 2007).

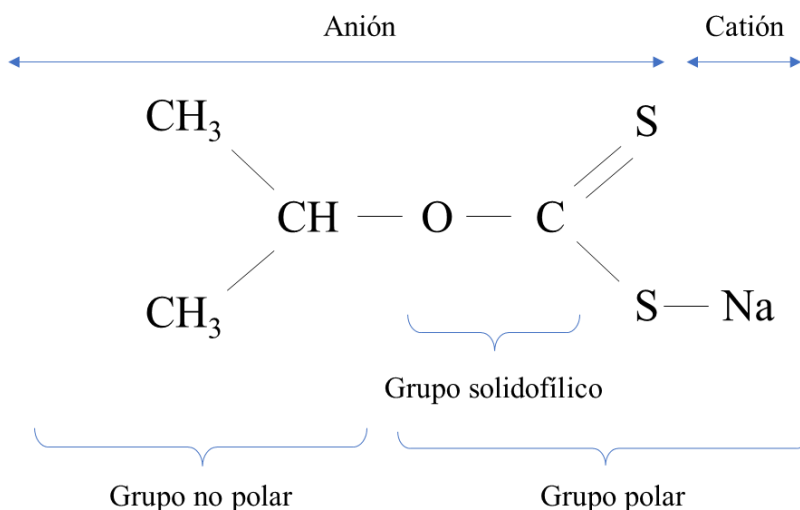
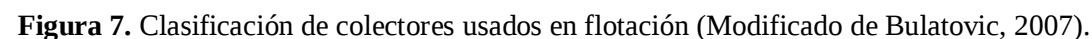


Figura 6. Estructura de colectores.

A su vez, los colectores iónicos se dividen, según la carga de los iones liberados, en aniónicos y catiónicos. En los colectores aniónicos, es el anión quien transforma la superficie del mineral volviéndola hidrofóbica, mientras que, en los colectores catiónicos, es un catión quien cumple esta función.



Espumantes

Los espumantes son compuestos tensioactivos con características heteropolares que poseen tanto un grupo funcional polar (como -OH, -COOH, -C=O, -OSO₂ o -SO₂OH) como un radical de cadena hidrocarbonada. Estos reactivos tienen la habilidad de adsorberse en la interfase entre el agua y el aire, donde sus moléculas se organizan de manera que los grupos polares se orientan hacia el agua y las cadenas hidrocarbonadas no polares se orientan hacia el aire.

El rol principal de los espumantes es facilitar la formación de espuma al formar una capa alrededor de las burbujas de aire en la interfaz aire-agua. Este sistema trifásico, que consiste en agua, aire y espuma, es estabilizado por los espumantes que reducen la tensión superficial del agua y previenen el colapso de las burbujas al evitar que se mezclen o choquen entre sí. (Bulatovic, 2007).

Así como los colectores, los espumantes pueden clasificarse según sus características y comportamiento en solución. Una clasificación común se basa en el comportamiento del reactivo bajo distintas condiciones de pH:

- Espumantes ácidos. Se desempeñan mejor en niveles de pH ácidos. Bajo condiciones alcalinas disminuye su efecto tensoactivo. Entre los más comunes se encuentran compuestos de tipo fenol y alquil-sulfatos.
- Espumantes neutros. Son funcionales tanto en pulpas ácidas como básicas. Entre ellos se encuentran compuestos como los alcoholes alifáticos, alcoholes cíclicos, alcoxiparafinas, éteres de poliglicol, éteres de polipropilenglicol y éteres de poliglicol- glicerol.
- Espumantes básicos. Estos espumantes están representados por piridina y homólogos, recuperados como subproductos de la destilación del alquitrán de hulla.

Modificadores

Con el uso de reactivos modificadores, la adsorción selectiva de colectores en minerales específicos se puede aumentar o disminuir para lograr la separación de minerales individuales dado que estos son los responsables del control sobre la interacción entre el colector y el mineral.

Bajo diferentes condiciones, los reactivos modificadores pueden mostrar propiedades activadoras o depresoras. Otras de las funciones de los reactivos modificadores se enlistan a continuación:

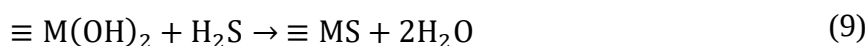
- Modificación de la composición química de superficies minerales. Esto puede aumentar la adsorción del colector sobre la superficie mineral o puede evitar por completo la adsorción del colector.
- Eliminación de los recubrimientos del colector de la superficie del mineral, causando la depresión del mineral.
- Cambio de la flotabilidad de minerales particulares, independientemente de su capacidad para reaccionar con los colectores. La adsorción de reactivos modificadores en superficies minerales crearía una superficie mineral hidrófila que no puede reaccionar con los colectores.
- Modificación del pH de la pulpa.

2.4.1 Sulfurización de minerales

La sulfurización previa a la flotación, es el proceso mayormente utilizado para acondicionar minerales oxidados de metales no ferrosos antes de que entren a la etapa de concentración por flotación (Wang *et al.*, 2021).

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

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



Donde M representa un catión metálico.

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

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

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

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

La misma premisa fue utilizada para la sulfurización de un mineral oxidado de cobre con H_2S puro obtenido de la reacción de FeS con H_2SO_4 en un sistema cerrado. En este caso, se comparó la eficiencia de recuperación de cobre cuando el mineral fue tratado con sulfuro de

sodio Na_2S . Se encontró que, para dicho mineral, el sulfuro de sodio no brindó el efecto de sulfurización adecuado, proporcionando una recuperación de cobre cercana al 18 %, sin embargo, al tratar el mineral con H_2S se alcanzó el 74.8 % (Canpolat y Ziyadanoğullari, 2023).

2.5 Métodos tradicionales de obtención de H_2S

Los procesos más comunes para obtención de sulfuro de hidrógeno se caracterizan por involucrar procesos químicos de reducción de compuestos de azufre o llevarse a cabo mediante una reacción química entre el hidrógeno y algún hidrocarburo. Sin embargo, su obtención puede darse por diversos métodos. Dentro de los principales sistemas para la producción y obtención de este compuesto se encuentran:

Proceso Claus

Los gases generados en las unidades de hidrodesulfuración de las refinerías contienen altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono. Cuando el contenido de sulfuro de hidrógeno alcanza un límite establecido, es necesario realizar un proceso de “endulzamiento”, ya sea parcial o total, para eliminar este compuesto y cumplir con las normativas relacionadas con el transporte, la distribución y el control de emisiones. Este proceso genera un gas ácido compuesto por sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, que comúnmente se utiliza en la recuperación de azufre a través del proceso Claus, cuyo principal objetivo es recuperar azufre elemental de gases que contienen H_2S , sin embargo, el proceso Claus puede generar H_2S como subproducto. Este proceso, como lo ilustra la Ecuación 10, implica la combustión parcial del H_2S en presencia de oxígeno para formar dióxido de azufre (SO_2), que luego reacciona con el H_2S restante en una serie de etapas catalíticas para producir azufre elemental y una pequeña cantidad de H_2S residual (Carmona-Rodríguez, 2012; Pouliquen *et al.*, 2000).



Reacción directa de azufre con hidrocarburos

Este método es común en el procesamiento de gas natural y algunos productos del petróleo, que contienen cantidades significativas de H₂S que deben eliminarse para cumplir con las regulaciones ambientales.

El azufre interactúa con el metano, como se muestra en la Ecuación 11, dando lugar a una mezcla que contiene sulfuro de hidrógeno y disulfuro de carbono. Este último puede ser sometido a un proceso de hidrólisis, lo que produce más sulfuro de hidrógeno. La reacción ocurre a temperaturas entre 200 y 300 °C (Bacon y Boe, 1945).



Reacción directa de hidrógeno con azufre

En este proceso, el azufre elemental se combina con hidrógeno en condiciones controladas de alta temperatura (entre 350 y 450 °C) para formar H₂S como describe la Ecuación 12. El sulfuro de hidrógeno se separa del vapor de azufre enfriando y solidificando el azufre en las paredes de un intercambiador de calor. El intercambiador se enfría y se calienta alternativamente para volver a fundir y eliminar el depósito de azufre (Pouliquen *et al.*, 2000).



Este método se utiliza principalmente cuando el azufre elemental es un subproducto disponible y el H₂S es necesario en aplicaciones específicas, aunque la utilización de altas temperaturas suele ser un factor por el cual este proceso es costoso.

Reducción de sulfuros metálicos con ácidos

Una fuente directa de H₂S es la reacción de sulfuros metálicos (como el sulfuro de hierro o cobre) con ácidos fuertes (por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico) que proporcionan una fuente de hidrógeno. Este proceso produce H₂S en una reacción directa a temperaturas mayores a los 500 °C, aunque no es tan común para grandes cantidades de H₂S por los costos y el manejo de los subproductos (Pouliquen *et al.*, 2000).

2.5.1 Reducción de azufre y producción de H₂S por métodos biogénicos

Una gran cantidad de organismos vivos utilizan el sulfato como fuente de azufre para cumplir con una cadena de procesos biológicos para formar compuestos orgánicos ricos en proteínas. Esto se conoce como reducción asimilativa de azufre y es parte de una serie de procesos bioquímicos denominado ciclo del azufre (Sievert *et al.*, 2007).

El ciclo del azufre, ilustrado en la Figura 8, implica una serie de reacciones químicas que lo involucran en varios estados de oxidación. Su ciclo principal consiste en la reducción de iones sulfato (SO₄²⁻) a sulfuro de hidrógeno gaseoso (H₂S) y su reoxidación a sulfato. En ambos procesos, el azufre elemental puede aparecer como una especie intermediaria. Siendo el décimo elemento más común en la Tierra, los ambientes deficientes en azufre son poco comunes. El azufre rara vez es un nutriente limitante del crecimiento en el suelo o el agua debido a su abundancia. Sin embargo, juega un papel importante en el metabolismo ya que las bacterias metabolizan los compuestos de azufre para producir ATP (Adenosín Trifosfato) (Ingraham e Ingraham, 1998).

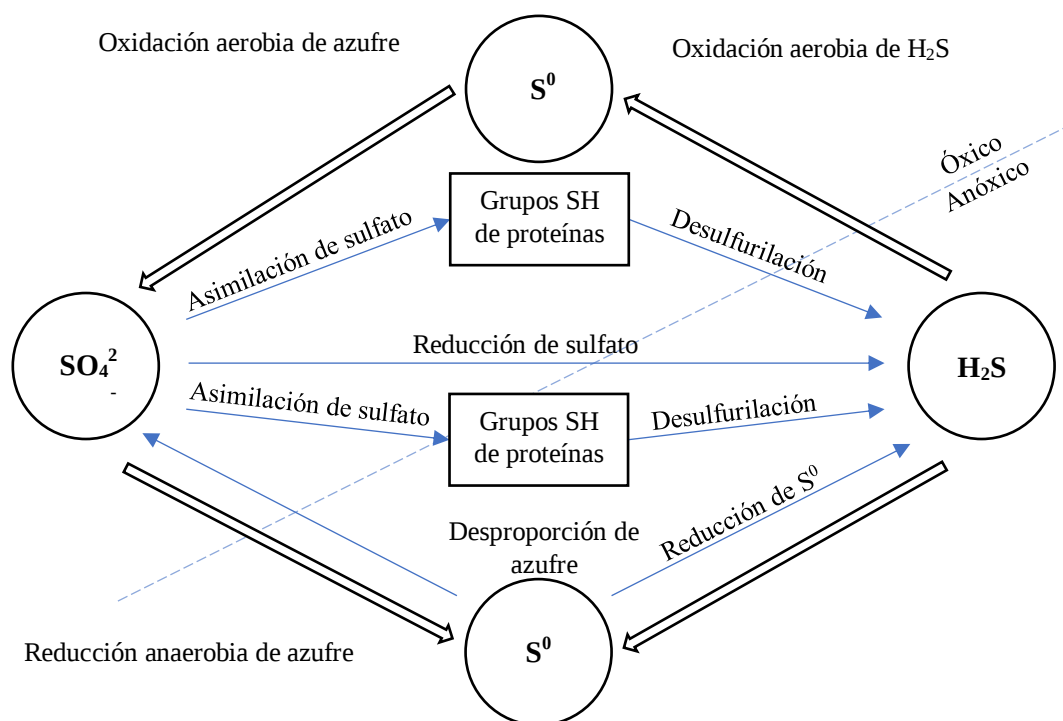
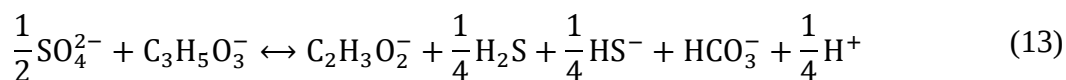


Figura 8. Ciclo del azufre asociado con la actividad microbiana (Modificado de Madigan *et al.*, 2018).

Puede aprovecharse la actividad microbiana natural para la generación de este gas. En 2012, Torres (2010) estudió la producción de sulfuro de hidrógeno a partir de la actividad de bacterias sulfato reductoras presentes en una fuente hidrotermal. Se propuso distintas proporciones de sulfato de sodio y ácido láctico para el medio de cultivo. Asimismo, se comparó el método biológico con el método químico de obtención de sulfuro de hidrógeno, en el cual se puso en contacto pirita (Fe_2S) y sulfuro de potasio (K_2S) con ácido clorhídrico (HCl). Se concluyó que, en términos de eficiencia de producción (volumen de gas producido) y costos, el método biológico resultó más adecuado (Torres, 2010).

Se ha reportado en investigaciones donde se hace uso de sedimentos con consorcios bacterianos con actividad sulfato reductora para producción de sulfuro de hidrógeno, la presencia de géneros como *Desulfomicrobium*, *Clostridium* y *Desulfobacter* (Briones-Gallardo *et al.*, 2022). En suelos impactados por actividad minera, han sido identificados géneros de *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus* y *Leptospirillum* han sido identificadas (Dold y Fontboté, 2001; Nordstrom y Alpers, 1999).

Dado que las bacterias están precondicionadas por el medio en el que crecen (Nordstrom y Alpers, 1999), puede aprovecharse esta característica para orientar el enriquecimiento de las bacterias sulfato reductoras que están presentes en el sedimento como un consorcio con elevada diversidad microbiana. El enriquecimiento de los microorganismos sulfato-reductores se logra empleando específicamente sulfatos como aceptor de electrones y lactato como fuente de carbono. Lo anterior permite que predomine la actividad sulfato reductora y una elevada tasa de producción de H_2S biogénico, tal como se muestra en la Ecuación 13. Las condiciones de operación de un reactor con dominio en la actividad sulfato-reductora se caracteriza por contar con un pH neutro ($\text{pH} = 7.0$) y un potencial redox (E_H) del orden de los -220 mV (Stumm y Morgan, 2012).



2.6 Adsorción

Es conocido que el proceso de flotación se rige por fuerzas de corto alcance que son las que controlan la interacción de reactivos sobre la superficie mineral (Bleier *et al.*, 1977). Esta interacción es generalmente llevada a cabo por procesos de adsorción.

La adsorción ocurre cuando las moléculas de un sólido (llamado adsorbente) interactúan con las de un fluido (denominado adsorbato). Durante este proceso, las partículas del adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente debido a diversas fuerzas (Izquierdo *et al.*, 2004).

La adsorción física, o fisisorción, se debe a fuerzas de atracción secundarias, principalmente por interacciones electrostáticas como las fuerzas de van der Waals, fuerzas de London o interacciones dipolo-dipolo. Por otra parte, la adsorción química, o quimisorción, implica la formación de enlaces covalentes entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente. Es similar a una reacción química puesto que requiere una transferencia o compartición de electrones entre ambos participantes del sistema y se forman compuestos superficiales en proporciones estequiométricas variables, sin embargo, el participante de la reacción denominado adsorbente no desaparece por completo del sistema. Mientras que la adsorción física es un proceso reversible, y no requiere forzosamente sitios especiales de adhesión, la adsorción química es altamente específica, tanto que puede verse restringida a solamente ciertos espacios de la superficie del adsorbente (Hougen *et al.*, 2021; Izquierdo *et al.*, 2004).

Una recopilación de características de la adsorción física y química puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de la adsorción física y química (Hougen *et al.*, 2021; Izquierdo *et al.*, 2004; Tran *et al.*, 2016)

	Adsorción física	Adsorción química
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_v$) <40 kJ/mol	Elevada, del orden de una entalpía de reacción ≈ 40 a 800 kJ/mol
Velocidad de adsorción	Regida por la resistencia a la transferencia de masa Rápida velocidad a bajas temperaturas	Regida por la resistencia a la reacción superficial Velocidad despreciable a bajas temperaturas
Energía de activación	Baja, casi despreciable, <8 kJ/mol	De 8 a 16 kJ/mol para intercambio de electrones y >16 kJ/mol para quimisorción
Cambio de energía libre de Gibbs	ΔG° de -20 a 0 kJ/mol	ΔG° de -400 a -80 kJ/mol
Carácter específico	Bajo, toda la superficie es asequible a la adsorción física	Elevado, la quimisorción está limitada a puntos activos sobre la superficie
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	En general, temperaturas altas
Recubrimiento	Completo, puede darse en multicapas Se logra estudiar el proceso de adsorción y desorción	Incompleta y limitada a una monocapa
Reversibilidad	Extremadamente reversible	A menudo irreversible
Adsorción por encima de la temperatura crítica	Ninguna	Sin limitación
Adsorción a bajas presiones parciales	Pequeña	Grande
Cantidades adsorbidas por unidad de masa	Elevadas	Bajas

En un sistema en el cual tanto el adsorbente como el adsorbato se encuentran inmersos en una solución, como puede ser un proceso de flotación, la adsorción se da mediante tres etapas (Wang y Guo, 2020), ilustradas en la Figura 9:

- Difusión externa: El adsorbato viaja a través de la película de fluido que rodea al adsorbente.
- Difusión interna: En este paso, se describe la difusión del adsorbato en los poros del material adsorbente.
- Adsorción en sitios activos: Las moléculas de adsorbato se posicionan en los sitios de la superficie del adsorbente que tienen una mayor afinidad hacia este.

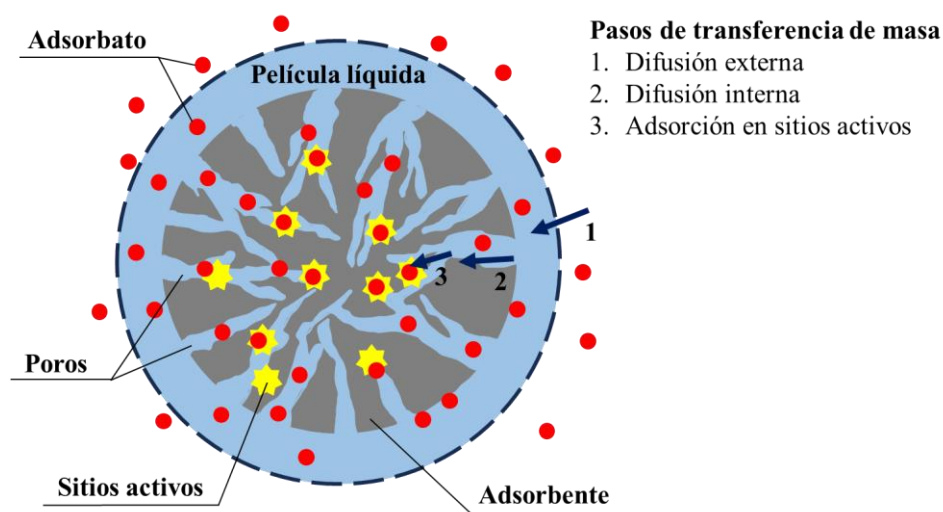


Figura 9. Etapas del proceso de adsorción (Modificado de Wang y Guo, 2020).

2.6.1 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la relación que existe entre la cantidad de adsorbato adsorbido en el adsorbente, y el tiempo que le lleva a este saturar la superficie del adsorbente. Es decir, permite conocer cuán rápido y en qué cantidad se adsorben las moléculas de adsorbato a la superficie (Musah *et al.*, 2022). Este valor puede calcularse mediante un balance de masa ilustrado en la ecuación 14:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} * V \quad (14)$$

Donde q_e es la concentración de adsorbato adsorbido en el equilibrio en mg/g, C_o y C_e en mg L^{-1} son las concentraciones iniciales y en equilibrio de adsorbato respectivamente, m es la masa en g del adsorbente y V es el volumen en L de la solución de adsorbato.

Diversos modelos cinéticos han sido desarrollados para describir el comportamiento del sistema de adsorción tomando consideraciones distintas. Los principales de ellos se encuentran descritos en la Tabla 2.

- Pseudo primer orden (modelo de Lagergren): Asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del ion de adsorbato del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.
- Pseudo segundo orden (Modelo de Ho): Representa la quimisorción o adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie.
- Modelo de Elovich: Asume que la velocidad de adsorción decrece exponencialmente con el incremento en la cantidad del fluido adsorbido.

Tabla 2. Modelos cinéticos de adsorción.

Modelo	Ecuación
Pseudo primer orden (PPO)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (15)$ q_t = soluto adsorbido en el tiempo t en mg g^{-1} q_e = soluto adsorbido en el equilibrio en mg g^{-1} k_1 = constante de velocidad de pseudo primer orden en min^{-1}
Pseudo segundo orden (PSO)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (16)$ k_2 = constante de velocidad de pseudo segundo orden en $g \text{ mg}^{-1} min^{-1}$
Segundo orden (Elovich)	$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (17)$ a = constante de adsorción en mg g^{-1} b = constante de desorción en mg g^{-1}

2.6.2 Isotermas de adsorción

La isoterma describe la relación entre las concentraciones de un adsorbato en equilibrio en la fase líquida y la cantidad de adsorción en equilibrio en la fase sólida, a una temperatura específica (Al-Ghouti y Da'ana, 2020).

La forma más simple de adsorción es descrita por la ley de Henry, ilustrada en la Ecuación 18, que considera que la cantidad de gas adsorbido en la superficie del adsorbente es proporcional a su presión parcial. Por lo tanto, todas las moléculas adsorbidas están aisladas de sus vecinas más cercanas (Ayawei *et al.*, 2017).

$$q_e = K_{HE} C_e \quad (18)$$

De esta ley, se derivan numerosos modelos de isotermas que toman distintas consideraciones para describir el equilibrio entre el soluto adsorbido (q_e) y la cantidad de adsorbato remanente al momento de alcanzar el equilibrio (C_e). Los más comunes se describen a continuación y sus expresiones se resumen en la Tabla 3.

- Isoterma de Langmuir: Supone que el máximo de adsorción corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es invariable con el recubrimiento adsorbente y que las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.
- Isoterma de Freundlich: Considera la adsorción en superficies heterogéneas. Describe un proceso de adsorción reversible y no ideal.
- Isoterma de Sips: Resulta de la combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. Predice la heterogeneidad en sistemas de adsorción. A bajas concentraciones de adsorbato se reduce a la expresión de Freundlich, mientras que, a altas concentraciones, la expresión corresponde al modelo de Langmuir.
- Isoterma de Temkin: Considera la interacción entre el adsorbente y el adsorbato ignorando los valores de concentración extremadamente altos o bajos.

Tabla 3. Modelos de isotermas de adsorción.

Modelo	Ecuación
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (19)$ $q_{\max}$ = soluto adsorbido en la monocapa en mg g^{-1} k_L = constante de Langmuir en L mg^{-1} C_e = soluto adsorbido en el equilibrio en mg g^{-1}
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (20)$ k_f = constante de Freundlich en mg g^{-1} n = constante de intensidad de adsorción (adimensional)
Sips	$q_e = \frac{q_{\max} (k_a C_e)^n}{1 + (k_a C_e)^n} \quad (21)$ k_a = constante de equilibrio en L mg^{-1}
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (22)$ R = constante de los gases ideales = $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ B = constante relacionada con el calor de adsorción (adimensional) k_T = constante de enlace en el equilibrio en L mol^{-1} T = temperatura en K

2.6.3 Caracterización superficial

Este tipo de caracterización permite conocer el estado de las propiedades superficiales de un material, tal es el caso de su composición química, estructura atómica, entre otros, descartando aquella información que provenga del *bulk* del material (Barthés-Labrousse, 2009).

Un adecuado análisis de la superficie mineral antes y después del acondicionamiento con H_2S permite confirmar la adsorción de este, para así dilucidar la forma en la que ocurren los procesos fisicoquímicos que se estudiaron en este trabajo, para ello, existen distintas técnicas

cuyo principio es la perturbación local de la superficie y la posterior emisión de una señal característica (Tsipenyuk y Walls, 2009).

Potencial Z (ζ)

En el proceso de flotación de minerales, las partículas sólidas ingresan al sistema con una carga superficial uniforme, sin embargo, al entrar en contacto con el agua y reactivos presentes, el sólido adsorbe cargas contrarias a las propias superficiales, además de los iones producidos por la disociación de especies superficiales. La carga resultante después de ocurrida dicha adsorción será el nuevo potencial superficial que, en este proceso, es prácticamente imposible de medir puntualmente, sin embargo, es posible medir el potencial a una determinada distancia de la partícula sólida (Paredes-Garcés, 2018). Dicha distancia, ejemplificada en la Figura 10, considera una capa de iones adsorbidos sobre la superficie del mineral, denominada capa compacta, o capa de Stern, y una capa difusa de iones cercanos a la superficie. Se denomina potencial zeta a aquel potencial eléctrico medido donde termina la capa difusa de iones (Rao y Leja, 2004).

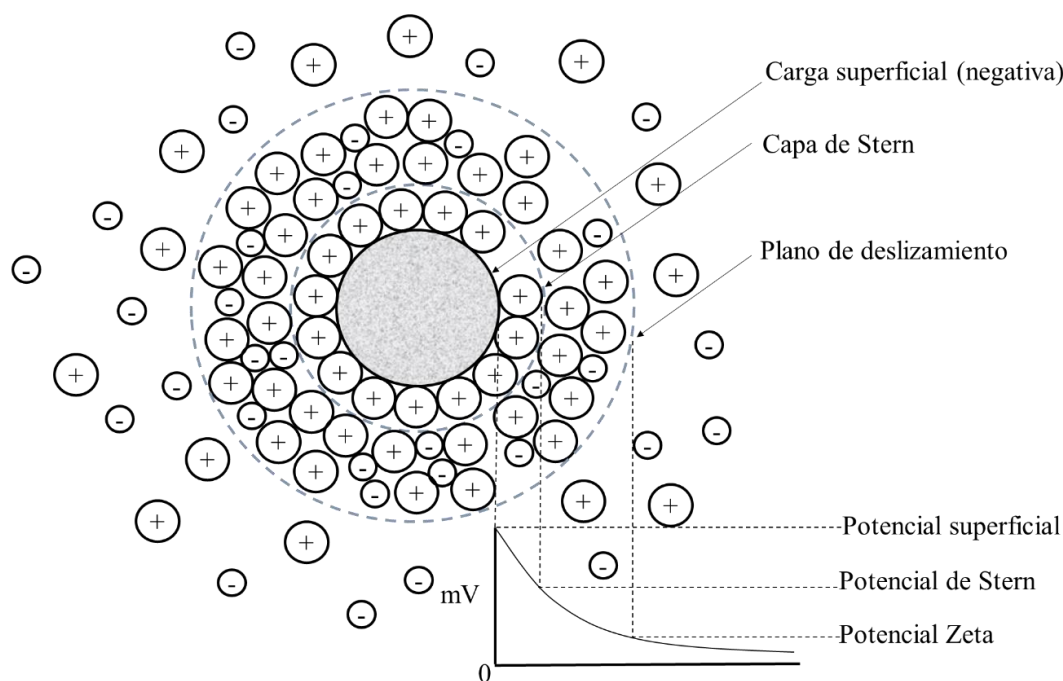


Figura 10. Esquema de la doble capa eléctrica (Modificado de Paredes-Garcés, 2018).

El potencial Zeta de una suspensión coloidal cambia de acuerdo con la cantidad de iones adsorbidos sobre la partícula mineral. Se ha estudiado el cambio en este valor al tratar minerales oxidados mediante sulfurización. Wu y colaboradores (2015) estudiaron el comportamiento de la sulfurización en un mineral de smithsonita para concentrarla por flotación. Encontraron que al añadir Na_2S como tratamiento sulfurizante, el potencial disminuyó debido a las reacciones producidas por la ionización de este reactivo y la adsorción del ion S^{2-} sobre la superficie del mineral, formando una capa sulfurada. La disminución de potencial puede observarse en la Figura 11 (Wu *et al.*, 2015).

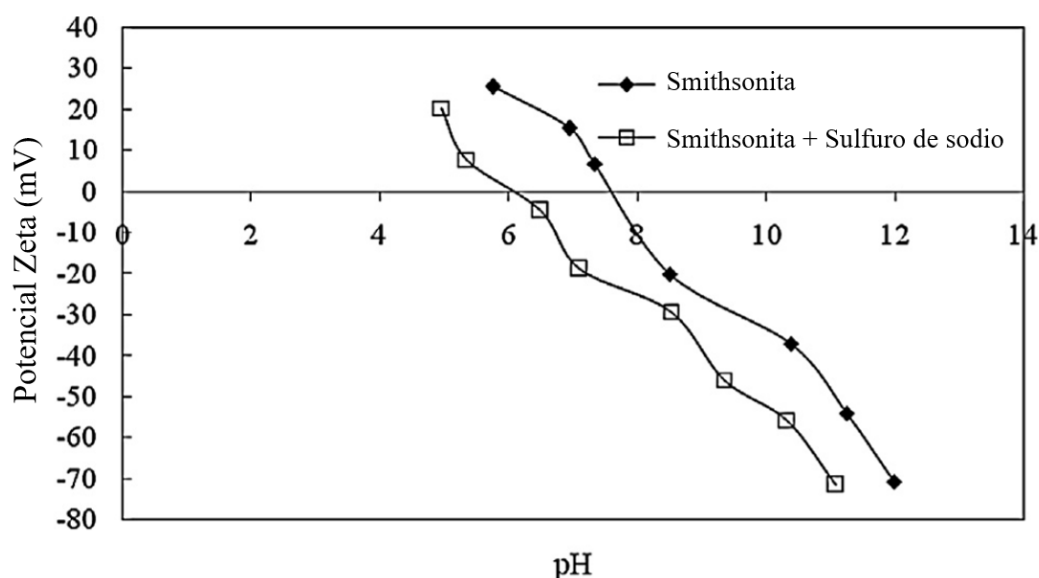


Figura 11. Potencial zeta de smithsonita en función del pH en presencia de agua desionizada y solución de sulfuro de sodio (Modificado de Wu *et al.*, 2015).

Por medio de un análisis del cambio de potencial Zeta, es posible dilucidar la adsorción de iones de azufre sobre la superficie del residuo metalúrgico tratado con sulfuro de hidrógeno.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR es una técnica capaz de analizar a detalle superficies de una amplia variedad de materiales en un rango poco limitado de estados. Funciona midiendo la absorción o emisión de radiación infrarroja por parte de las moléculas. Diferentes tipos de enlaces químicos vibran a frecuencias características y estas vibraciones se pueden detectar mediante espectroscopía FTIR (Larkin, 2017).

Al comparar los espectros infrarrojos obtenidos de minerales oxidados con los de compuestos de referencia conocidos, es posible identificar la presencia de grupos funcionales o fases minerales específicos. Por ejemplo, las bandas características asociadas con los enlaces metal-oxígeno pueden indicar la presencia de óxidos o hidróxidos metálicos en una muestra de mineral oxidado. Después de la sulfurización, se pueden observar nuevas bandas relacionadas con el enlace C-S utilizando FTIR, lo que confirma el cambio en la interacción del mineral con el colector. Este efecto se ha estudiado en la respuesta de flotación de azurita antes y después de un tratamiento de sulfurización mediante la adsorción de xantatos. Los resultados, mostrados en la Figura 12, dictan un cambio en el espectro de FTIR cuando las concentraciones de Na_2S han sido modificadas. En este caso, puede observarse que, tanto la escasez, así como un exceso de reactivo sulfurizante, tienen un efecto perjudicial en la adsorción del colector, lo cual, por ende, dificulta la flotación del mineral. Los picos que se encuentran en 1189.47, 1030.39, 950.84 y 835.29 cm^{-1} pueden ser atribuidos a la presencia de los grupos funcionales C=S, C-O-C, C-S y C-H respectivamente, todos presentes en la composición del colector usado para el estudio (xantato isopropílico de sodio). Al incrementar la concentración de sulfuro de sodio de 1×10^{-4} a $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ se observa un cambio en la intensidad de los picos mencionados, lo cual es indicador de una fuerte reacción química entre el colector y la superficie de azurita. Por el contrario, un aumento todavía mayor en la concentración de sulfurizante hasta $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ provocó la disminución intensidad de los mismos picos, indicando que, ahora, la interacción química entre la superficie de azurita y el colector no es la adecuada (Q. Zhang *et al.*, 2020).

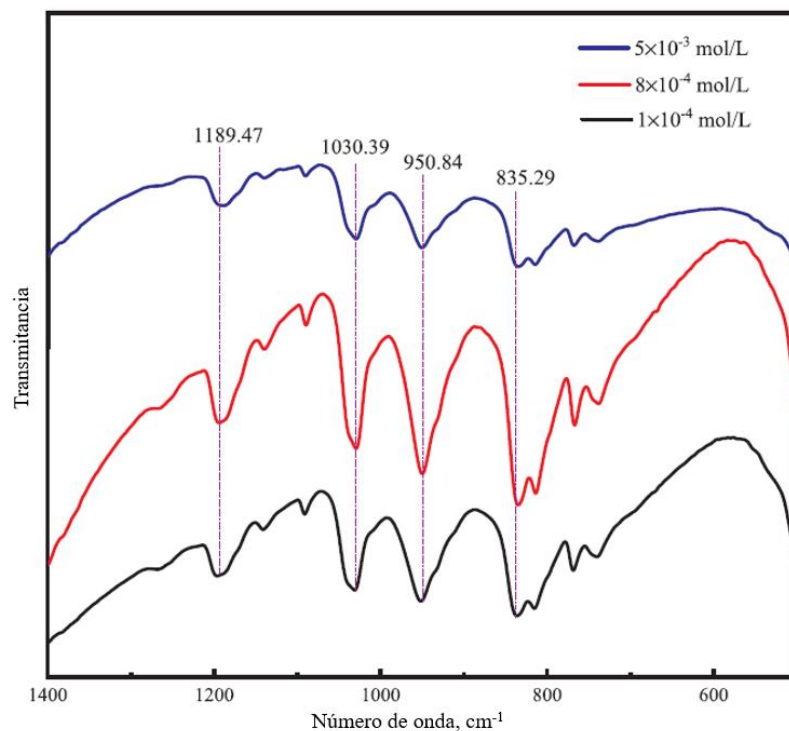


Figura 12. Adsorción de xantato sobre azurita después de la interacción con varias concentraciones de Na_2S (Modificado de Zhang *et al.*, 2020).

2.7 Diseño de experimentos

El diseño y análisis de experimentos se considera una herramienta importante a la hora de realizar trabajos de investigación; el conocer si un experimento es debidamente concebido e interpretado, brinda información estadística apropiada para obtener resultados que cuenten con la menor interferencia posible de efectos externos al sistema (Domínguez y Castaño-Tostado, 2016).

El diseño de experimentos para cualquier caso de estudio implica las siguientes etapas para llevarse a cabo de manera adecuada:

- Planeación: En la cual se definen los objetivos de la experimentación basados en las hipótesis que se busca comprobar.
- Selección de variables: Se identifica las variables independientes a estudiar y las variables dependientes o de respuesta.

- Aleatoriedad: Se busca asignar de manera aleatoria el orden experimental para reducir el sesgo.
- Análisis: Mediante la aplicación de técnicas estadísticas se realiza la interpretación de datos y se obtiene un modelo matemático que describe la interacción de los factores y su efecto en la variable de respuesta.

2.7.1 Diseño de tipo Box-Behnken

Los diseños Box-Behnken se logran combinando un diseño factorial de dos niveles con diseños de bloques incompletos para después añadir un número específico de réplicas en el punto central (Anderson y Whitcomb, 2016).

El diseño Box-Behnken (DBB) es una técnica utilizada en la metodología de superficie de respuesta (MSR) que está especialmente adaptada para ajustar un modelo de segundo orden, que es el enfoque principal en la mayoría de los estudios con MSR. A diferencia del diseño central compuesto (DCC), que requiere cinco niveles para cada factor o variable, el DBB solo necesita tres niveles para cada uno, un esquema de un diseño de este tipo se ilustra en la Figura 13, en la cual x_1 , x_2 y x_3 son los factores de estudio, representados por ejes en un espacio tridimensional; el resultado de las interacciones entre ellos se representa como una superficie compuesta de puntos ubicados en los tres ejes. El DBB evita los puntos axiales extremos (estrella) presentes en el DCC al establecer un nivel medio entre los niveles bajo y alto originales de los factores. Además, el DBB emplea puntos de cara, que suelen ser más prácticos, en lugar de los puntos de esquina que se usan en el DCC. La inclusión del punto de nivel medio permite una estimación más eficiente de los coeficientes en un modelo cuadrático (Box *et al.*, 2005).

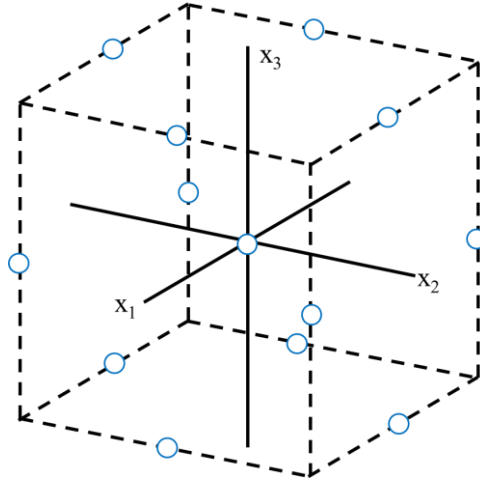


Figura 13. Diseño de Box-Behnken para tres factores.

El número de experimentos requerido para un diseño de tipo Box- Behnken está dado por la siguiente ecuación:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (23)$$

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

Una vez que los factores han sido elegidos, sus valores deben ser codificados según sus niveles como -1 para el nivel bajo o límite inferior, 0 para el punto central y 1 para el nivel alto o límite superior. La codificación de los niveles se da por la Ecuación 24.

$$C = \frac{2(X - X_{min})}{X_{max} - X_{min}} - 1 \quad (24)$$

Donde C es el valor codificado del factor (-1, 0 o 1), X_{min} y X_{max} son los valores mínimo y máximo del factor en el experimento respectivamente; y X es el valor original del factor.

La decodificación de un valor a su forma original está dada por la Ecuación 25.

$$X = X_{min} + \left(\frac{X_{max} - X_{min}}{2} \right) C \quad (25)$$

Un diseño Box-Behnken con variables codificadas toma la forma mostrada en la Tabla 4.

Tabla 4. Diseño experimental de tipo Box-Behnken.

Experimento	Factor 1 (x_1)	Factor 2 (x_2)	Factor 3 (x_3)
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

El modelo matemático que ajusta un diseño de tipo Box-Behnken es representado como sigue:

$$\gamma = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (26)$$

Donde γ es la variable de respuesta, β_0 es el término independiente, β_i y β_{ii} son los coeficientes de los i -ésimos efectos principales y su efecto cuadrático respectivamente, β_{ij} es el coeficiente de interacción entre el i -ésimo y el j -ésimo factor, y ε es el error aleatorio. Esta ecuación, al contar con términos cuadráticos, proporciona una superficie de respuesta con cierta curvatura que se aproxima mejor al modelo real.

3. Justificación, hipótesis y objetivos para la recuperación de plata de residuos metalúrgicos por flotación

3.1 Justificación

Derivado de la cada vez más creciente complejidad química de las menas minerales, en búsqueda de formas de explotar los contenidos de valor, surge la necesidad de explorar el posible valor económico de los subproductos formados en procesos primarios de tratamiento de minerales, ya que, en ellos, no en pocas ocasiones se albergan contenidos importantes de metales valiosos como la plata, plomo, cadmio, entre otros. Los avances en las tecnologías metalúrgicas y de extracción han hecho que sea más factible recuperar metales valiosos a partir de materiales complejos como los residuos hidrometalúrgicos. Para ello, el proceso de flotación selectiva es una opción que ofrece una vía relativamente sencilla.

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

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

Al tratar estos residuos, se pueden recuperar plata y otros metales valiosos, maximizando así la reutilización de recursos y reduciendo al mismo tiempo la cantidad de estos. La extracción de estos metales de residuos puede contribuir a la rentabilidad de las operaciones mineras y

metalúrgicas. Los ingresos generados por la venta de estos metales pueden compensar los costos operativos.

3.2 Hipótesis

El uso de sulfuro de hidrógeno generado a través de métodos biogénicos permitirá la activación superficial del residuo metalúrgico proveniente de la industria hidrometalúrgica del zinc, facilitando la formación de una capa hidrofóbica que podrá ser aprovechada eficientemente en la concentración de plata mediante flotación.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Emplear sulfuro de hidrógeno obtenido mediante métodos biológicos como activador superficial de un residuo generado en la industria hidrometalúrgica del zinc, con el propósito de modificar sus propiedades superficiales y, de este modo, posibilitar la concentración de la plata contenida en dicho residuo a través del proceso de flotación.

3.3.2 Objetivos específicos

- Obtención, tratamiento y caracterización física, química y mineralógica del residuo metalúrgico mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía de absorción atómica (EAA) para conocer sus características morfológicas y composición química y mineralógica.
- Modificación superficial del residuo metalúrgico por contacto con sulfuro de hidrógeno biogénico con el fin de posibilitar la concentración selectiva de especies que contienen plata por flotación.
- Evaluación de las propiedades superficiales del residuo sulfurizado y no sulfurizado a partir de caracterización superficial mediante técnicas de potencial zeta (ζ), ángulo de contacto (θ) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (por sus siglas en inglés FTIR) para determinar las diferencias en la modificación de las

propiedades físico-químicas de la superficie como hidrofobicidad, carga superficial y capacidad de adsorción

- Comparación del porcentaje de recuperación de plata obtenido de la muestra modificada y no modificada superficialmente mediante experimentos de microflotación.
- Evaluación y optimización de las condiciones del proceso de flotación: tiempo de sulfurización, concentración de colector y pH de flotación con el fin de identificar los parámetros más eficaces para maximizar la recuperación de plata, mejorando así la eficiencia del proceso de concentración y la selectividad del mismo.

4. Materiales y metodología para la caracterización química, mineralógica y superficial; sulfurización y estudio de flotación de residuos de zinc para recuperación de plata

El procedimiento experimental realizado puede resumirse como se observa en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 14.

Inicialmente, se realizó la caracterización física y química del residuo metalúrgico (RM) a tratar.

Con la finalidad de promover el control en la experimentación, se optó por la purificación de los reactivos colectores que se utilizarán en las pruebas de microflotación.

Para el estudio de la activación superficial del residuo, se procedió al armado de un sistema con el cual se promueve el contacto el sulfuro de hidrógeno con el residuo metalúrgico para quedar adherido sobre su superficie. Posteriormente, se realizaron pruebas de microflotación a manera comparativa con el residuo tratado superficialmente y sin tratar. Se determinaron las condiciones óptimas de flotación mediante un diseño de experimentos cuyos elementos variables fueron el tiempo de sulfurización, pH de flotación, y concentración de colector.

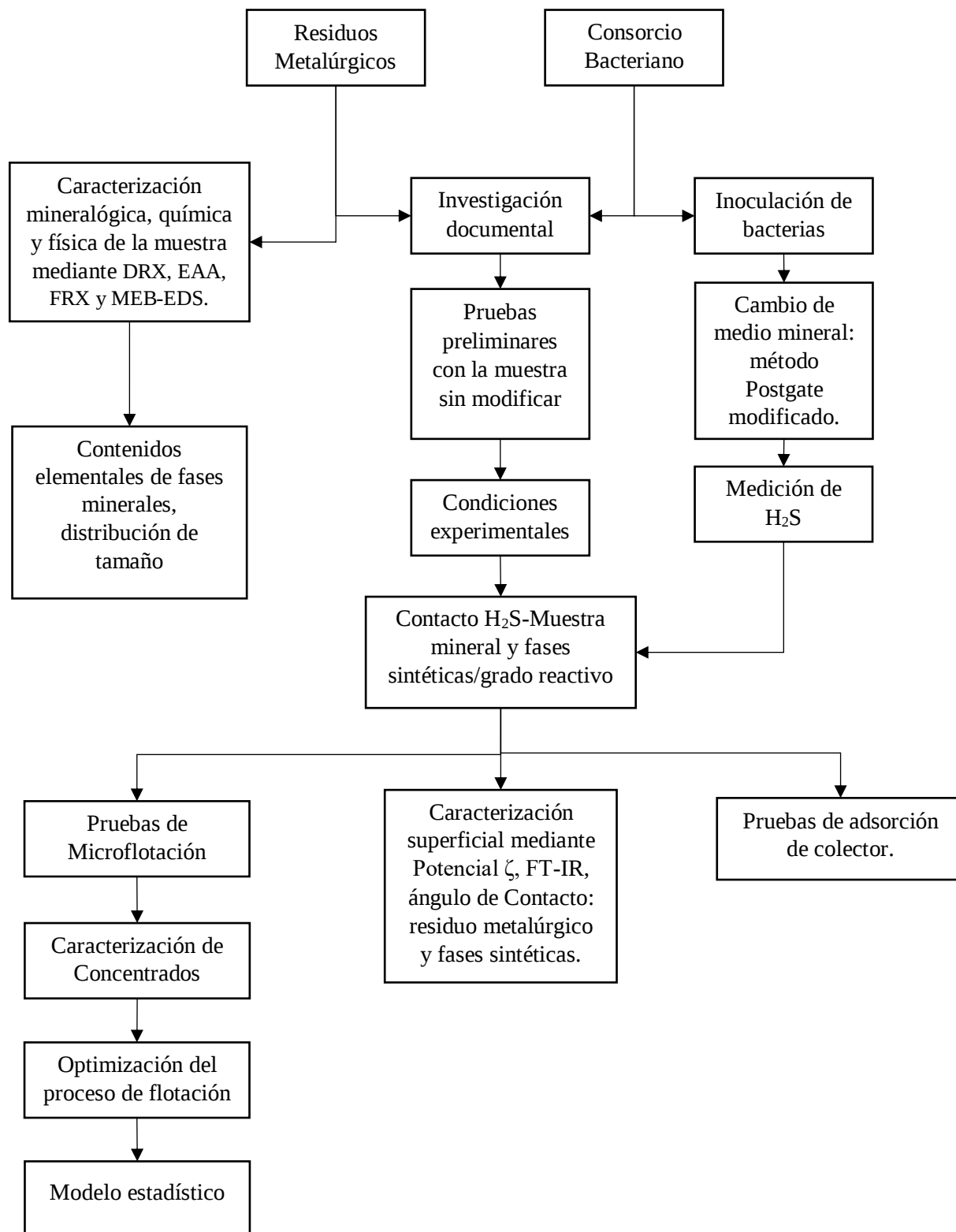


Figura 14. Diagrama de flujo experimental.

4.1 Preparación del residuo

Una muestra de 1 kg del residuo metalúrgico fue lavada dos veces con agua destilada, filtrada a presión y secada en horno a 60 °C durante 24 h.

Para la preparación inicial se optó por el método de tapeteo dada la cantidad de material provista para dividir la cantidad total en fracciones representativas con una mayor facilidad de manejo. Posteriormente, para cada etapa y/o estudio se tomó una muestra de menor tamaño según el requerimiento de cada uno de ellos.

4.2 Análisis granulométrico

4.2.1 Tamizado

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

Se tomó aproximadamente 500 g de sólido, el cual se hizo pasar por cada tamiz humedeciendo el material con agua y agitando suavemente. El material que ha pasado por las aberturas de la malla se recuperó y se hizo pasar por el siguiente tamiz de menor apertura.

Una vez obtenidas las fracciones granulométricas separadas en húmedo, fueron secadas a 60° durante 24 h para finalmente ser pesadas.

4.2.2 Análisis por difracción láser

De manera complementaria se realizó el análisis de tamaño de partícula por medio de la técnica de difracción láser con el propósito de conocer aquellas fracciones que fueran menores a 20 μm , para las cuáles, un análisis por medio de tamices no sería adecuado.

El análisis se realizó en un equipo *Malvern Máster Sizer 3000* con un rango de lectura de 0.1 μm a 3000 μm .

4.3 Caracterización del residuo metalúrgico

El residuo se analizó por técnicas químicas e instrumentales para determinar su composición química y estado inicial.

4.3.1 Análisis químico elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

El análisis se llevó a cabo con el fin de conocer el contenido de los elementos mayoritarios que componen el residuo metalúrgico.

Para el análisis de hierro y plata fueron disueltos 0.2 g de muestra en 20 mL de agua regia en proporción 1:3 de HNO_3 y HCl , posteriormente, el agregado se aforó hasta un volumen de 200 mL con agua destilada. En el caso del análisis para zinc y plomo, se pesó 1 g de material y fue disuelto en el mismo volumen de agua regia y aforado hasta un volumen de 100 mL con agua destilada.

En ambos casos, las soluciones aforadas fueron sometidas a evaporación hasta que el contenido líquido disminuyó casi en su totalidad. Posteriormente se agregaron 20 mL de una solución de HCl al 50 % v/v para redissolver el sólido.

En seguida se filtraron las soluciones con papel filtro de poro cerrado (1 μm). Finalmente, la solución filtrada se llevó a un volumen de 100 mL con agua destilada para el caso del análisis de zinc y plomo; y a 200 mL para el análisis de hierro y plata.

El análisis fue realizado por duplicado utilizando lámparas de cátodo hueco en un equipo de espectroscopía de absorción atómica modelo *PinAAcle 500* para determinar el contenido de hierro y plata, y un equipo modelo *AAAnalyst 200* para la determinación de plomo y zinc. Ambos equipos de la marca *Perkin Elmer*.

4.3.2 Análisis químico elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Con la finalidad de conocer el contenido de elementos que forman parte del residuo de manera minoritaria, se realizó el análisis por espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Se utilizó un equipo portátil *OLYMPUS* modelo *DELTA Professional* que opera con un ánodo de rodio/plata para detección de magnesio y elementos superiores en peso atómico y un ánodo de tántalo/oro para elementos como el aluminio y superiores. El modo de trabajo seleccionado en el equipo fue el de geoquímico.

Se colocó una pequeña cantidad de muestra seca sobre la película del detector, que se encuentra dentro de un contenedor recubierto con una carcasa de plomo para comenzar el análisis.

Para la validación de este método de análisis, adicional a la calibración rutinaria que se realiza con una moneda de acero inoxidable 316 propia del equipo, se realizó una validación del método con los estándares de referencia *OREAS 111b* (OREAS CRM, 2016) y *OREAS 131b* (OREAS CRM, 2018).

4.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

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

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

4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

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

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

4.4 Inoculación de consorcios bacterianos.

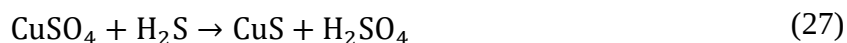
Se empleó consorcios bacterianos pertenecientes al inventario del Laboratorio de Remediación Ambiental del Instituto de Metalurgia, de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, que contienen bacterias con actividad sulfato-reductora. Los consorcios microbianos en esta tesis corresponden al lote microbiano identificado como WLS2 de segunda generación. El sedimento del que se enriqueció la biomasa recibe los lixiviados de un depósito de residuos mineros generadores de drenaje ácido de mina. Escot-Espinoza (2021) reportó una concentración de sulfatos en la columna de agua de aproximadamente 686 mg/L con un pH de 1.6, y de acuerdo con Valero-Varela (2023), la tasa de producción de H₂S biogénico de este consorcio fue de 5.7 mh H₂S h⁻¹L⁻¹.

Para los sistemas de producción de H₂S biogénico se llevó a cabo la inoculación de 600 mg/L de biomasa de los consorcios identificados como WLS2 en botellas serológicas de 125 mL, a las cuales se les añadió medio de cultivo mineral Postgate (Postgate, 1963). Este medio de cultivo contiene 36 mM de lactato de sodio (C₃H₅O₃Na) como donador de electrones y 32 mM de sulfato de sodio como aceptor de electrones.

El proceso microbiano de sulfato-reducción (SO₄²⁻ → H₂S) es el descrito previamente en la Ecuación 13.

Para la cuantificación del sulfuro de hidrógeno biogénico (H₂S), se utilizó el método de Cord-Ruwisch (Cord-Ruwisch, 1985) empleando un espectrofotómetro de UV-Visible modelo *Genesis 10S UV-vis* marca *Thermo Scientific*. El método consiste en extraer 0.1 mL del líquido de cultivo de las botellas serológicas utilizando una jeringa e introducirlo en un tubo de ensaye que contiene 4 mL de una solución 30 mM de HCl y 50 mM de CuSO₄. El contenido del tubo de ensaye fue mezclado durante 5 s en un agitador de vortex. Inmediatamente luego de ser mezclado, el contenido fue vertido en una celda de cuarzo para medir su absorbancia a una longitud de onda de 480 nm.

La lectura de absorbancia se correlaciona con su curva de calibración para estimar la concentración del precipitado coloidal de CuS formado al reaccionar el líquido de cultivo con la solución de cobre de acuerdo con la Ecuación 27:



4.5 Sulfurización del residuo metalúrgico

El proceso de sulfurización se llevó a cabo montando un sistema como el que se ilustra en la Figura 15. Se introdujo aproximadamente 10 g del residuo metalúrgico en una jeringa de plástico de 60 mL conectada a la boca de la botella serológica, por medio de la cual se desgasificó por acidificación el sulfuro de hidrógeno durante el tiempo necesario en cada prueba: 1 o 2 h, según fuese necesario para cada experimento indicado en la Tabla 9. Para los experimentos de adsorción el tiempo de sulfurización fue de 2 h. En todos los casos, se realizó un movimiento de rotación manual periódicamente para homogenizar el contacto del residuo con el gas. La acidificación del medio mineral se realizó inyectando una solución 0.1M de H_2SO_4 como se ilustra en la Figura 15.

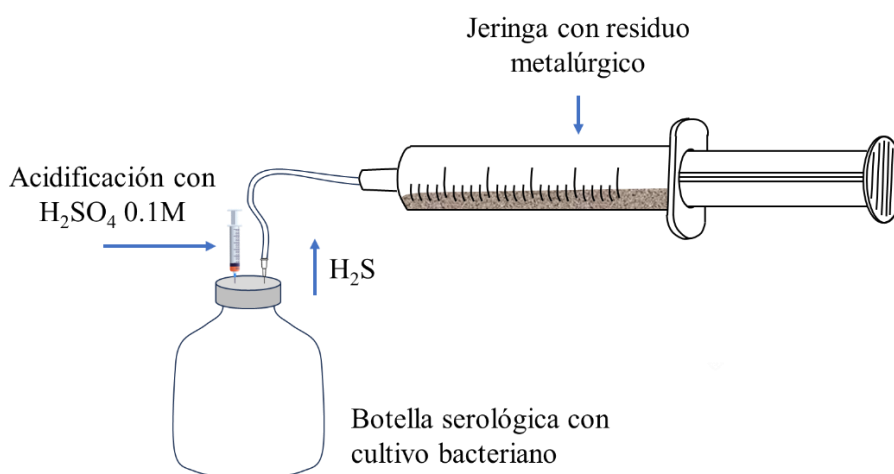


Figura 15. Esquema del sistema de sulfurización para el residuo metalúrgico.

4.6 Pruebas de microflotación

El sistema utilizado para las pruebas de microflotación es el mostrado para la celda Partridge-Smith (Figura 5). Se utilizó agua desionizada como dispersante en todos los experimentos, un flujo constante de nitrógeno de 30 ml/min y agitación magnética dentro de la celda de 200 rpm para evitar estancamientos de sólidos en la zona de mineralización. Cada experimento para la obtención de parámetros iniciales se realizó por duplicado. Los análisis de los productos obtenidos en cada etapa fueron analizados por Fluorescencia de Rayos X (FRX) empleando la misma metodología descrita en la sección 4.3.2.

4.6.1 Pruebas para determinación de masa de residuo en la celda de flotación

Puesto que la cantidad de mineral presente en una celda de flotación es de crucial importancia para el diseño de un proceso metalúrgico, se estudiaron tres masas distintas de residuo: 1 g, 3 g y 5 g de material sin tratamiento sulfurizante. El acondicionamiento se llevó a cabo en un reactor Pyrex de 250 mL utilizando 100 mL de agua destilada. El pH de la mezcla no fue alterado. La mezcla se agitó constantemente a 300 rpm durante 5 minutos. Después de este tiempo, el contenido del recipiente se transfirió a una celda Partridge-Smith para realizar la flotación del residuo metalúrgico durante otros 5 minutos. Posteriormente, los productos obtenidos por flotación fueron filtrados y secados a una temperatura de 60 °C durante 24 horas. Cada prueba se realizó por duplicado ($n = 2$), por lo que el valor graficado en la Figura 25 corresponde al promedio de recuperación de plata.

4.6.2 Pruebas para elección de colector

Se llevó a cabo un estudio general de la respuesta de la recuperación de Ag ($\%R_{Ag}$) utilizando distintos tipos de colectores: xantato isopropílico de sodio (SIPX), ditiofosfato (Aero 7310) y dialquil xantogenoformiato (Aero 7291).

Puesto que las pruebas para la elección de colector mostraron un mejor comportamiento en cuanto a la recuperación de plata cuando se utilizó xantato isopropílico de sodio, se realizó la purificación de este colector para las pruebas posteriores utilizando el método de preparación de xantatos propuesto por Foster (Foster, 1928).

El método consiste en la reducción a polvo de las pastillas de xantato en un mortero de ágata. Posteriormente, en un vaso de precipitado fueron disueltos 20 g del xantato en 500 mL de acetona y el contenido del vaso fue filtrado sobre papel filtro de poro cerrado (1 μ m). El contenido del filtro habrá retenido impurezas presentes en las pastillas de xantato. Una vez filtrada la solución, se añadió éter etílico de manera controlada hasta observar la formación de una capa de tonalidad blanquecina sobre la solución. Este agregado fue filtrado nuevamente. El proceso fue realizado tres veces, de manera que no fueron encontradas impurezas en el filtro en la etapa de la disolución de xantato en acetona.

Para los experimentos de microflotación, el acondicionamiento del mineral se realizó en un reactor Pyrex de 250 mL. Se utilizó 100 mL de agua destilada, y 3 g de residuo sin sulfurizar, a lo cual se añadió una dosificación de 300 g/t de colector. El pH de la pulpa no fue

modificado. El sistema se mantuvo en agitación constante a 300 rpm durante 5 min, luego de los cuales, el contenido del vaso de precipitados fue transportado al interior de la celda Partridge-Smith, donde se llevó a cabo la flotación del residuo metalúrgico durante 5 minutos.

Una vez concluidos los 5 minutos de flotación, tanto el concentrado, como la cola fueron recuperados y filtrados en papel filtro de poro cerrado. Posteriormente, ambos productos fueron secados a 60 °C durante 24 h. Cada prueba se realizó por duplicado ($n = 2$), por lo que el valor graficado en la Figura 24 corresponde al promedio de recuperación de cada metal.

4.6.3 Pruebas de tiempo de flotación

Otro parámetro importante a la hora de obtener un concentrado es el tiempo durante el cual las partículas minerales son transportadas hacia la espuma. Por ello, se realizaron pruebas de flotación a distintos tiempos para analizar la respuesta de la recuperación de plata en función de cada uno de ellos.

De igual manera, el acondicionamiento se realizó en un vaso de precipitados de 250 mL marca Pyrex, utilizando para cada uno 3 g de residuo sin sulfurizar. Se emplearon 100 mL de agua destilada, sin modificar el pH de la suspensión. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante a 300 rpm durante 5 minutos. Luego, el contenido del vaso de precipitados se transfirió a la celda Partridge-Smith para realizar la flotación del residuo metalúrgico durante 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 y 5 minutos para cada experimento respectivamente. Finalmente, los productos obtenidos por flotación fueron filtrados y secados a 60 °C durante 24 horas. Cada prueba se realizó por duplicado ($n = 2$), por lo que el valor graficado en la Figura 26 corresponde al promedio de recuperación de plata en cada tiempo.

4.6.4 Diseño de experimentos

Para el estudio de variables adicionales que pudiesen tener un mayor impacto en el comportamiento de la recuperación de plata, se analizaron los datos obtenidos de diferentes pruebas considerando niveles altos, medios y bajos para cada uno.

Se empleó un diseño de experimentos de tipo Box-Behnken, en el cual, las variables estudiadas fueron el tiempo de sulfurización, el pH de flotación y la concentración de colector. Este tipo de diseño divide el espacio experimental en un conjunto de puntos

estratégicamente ubicados dentro de los límites de las variables de interés. Con ello, la cantidad de experimentos resulta notablemente reducida en comparación con un diseño factorial (Montgomery, 2007).

Partiendo de los datos experimentales, se ajustó un modelo matemático de respuesta superficial para obtener una estimación precisa sobre el cambio de la recuperación de plata con respecto a las variables controladas. Se utilizó el software *Statgraphics Centurion XV* para el modelado del diseño. Los factores estudiados y su intervalo de valores se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones experimentales para microflotación.

Factores de estudio	Valores
Tiempo de sulfurización (t_{sulf}) (h)	0, 1, 2
Concentración de colector (mol L^{-1})	1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5}
pH de flotación	4, 7, 10

Una vez obtenido el modelo de respuesta de recuperación de plata, se utilizaron herramientas de optimización para generar las condiciones bajo las cuales se maximiza la recuperación de plata. Finalmente, dichas condiciones se reprodujeron experimentalmente para comparar el valor de recuperación de plata real con el obtenido con el modelo estadístico.

4.7 Adsorción de colector

Con el fin de obtener un tiempo de acondicionamiento óptimo tanto para el residuo metalúrgico, como para el tratado mediante sulfurización, así como la determinación de la cantidad de colector adsorbida en función del pH, se realizó la cinética e isothermas de adsorción de colector sobre el residuo metalúrgico.

4.7.1 Cinética de adsorción

La adsorción de colector sobre el residuo metalúrgico se llevó a cabo colocando en contacto el residuo con una solución de colector:

- Inicialmente se obtuvo la longitud de onda característica para el colector, para ello fue necesario preparar soluciones a distintas concentraciones. Dichas soluciones fueron sometidas a lectura por espectroscopía de UV-Vis mediante un barrido de longitud de onda de 190 a 400 nm. Se seleccionó el valor de longitud de onda donde el máximo valor de absorbancia fue observado.
- Se realizó la construcción de una curva de calibración de absorbancia vs concentración, tomando como máxima concentración aquella a la que se encontró el valor máximo de longitud de onda.
- Para la cinética de adsorción se preparó 10 contenedores o vasos de precipitado con 50 mg de residuo metalúrgico cada uno. Posteriormente se añadió 5 mL de la solución de colector a la concentración sugerida en el punto anterior. Cada sistema se mantuvo en agitación a 300 rpm. Los tiempos de contacto para cada contenedor fueron (s): 0, 30, 60, 90, 120 y 180 por lo que, para cada tiempo, se filtró el contenido sobre papel filtro de poro cerrado (1 μ m). El líquido obtenido después del filtrado se leyó por espectroscopía de UV-Vis a la longitud de onda de máxima absorción para determinar la cantidad de xantato remanente en solución. Se utilizó un equipo modelo *Génesis 10S UV-vis* marca *Thermo Scientific* con celdas de cuarzo.
- Los datos obtenidos se estudiaron mediante su ajuste a diferentes modelos cinéticos: Modelo de Pseudo-Primer Orden (PPO), Modelo de Pseudo-Segundo Orden (PSO) y Modelo de Elovich.

4.7.2 Isotermas de adsorción

Una vez determinado el tiempo de equilibrio con las cinéticas de adsorción, se obtuvieron las isotermas correspondientes para el residuo sulfurizado y sin sulfurizar a distintos valores de pH como sigue:

- Se prepararon 10 contenedores o vasos de precipitado con 50 mg de residuo metalúrgico cada uno. Posteriormente, a cada contenedor se añadió 10 mL de la solución de colector a distintas concentraciones (mg/L): 400, 350, 300, 250, 200, 100, 80, 60, 40, 20 y 10. Las soluciones de colector fueron preparadas al pH correspondiente para cada prueba, es decir 4, 7 y 10, ajustando dicho valor con soluciones 0.1 M de HCl o NaOH según fuese el caso.

- Cada sistema se mantuvo en agitación a 300 rpm durante el tiempo determinado en el apartado anterior. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio, se filtró el contenido sobre papel filtro de poro cerrado (1 μm). El líquido obtenido después del filtrado se leyó por espectroscopía de UV-Vis a la longitud de onda determinada anteriormente para determinar la cantidad de colector remanente en solución. Se utilizó un equipo modelo *Génesis 10S UV-vis* marca *Thermo Scientific* con celdas de cuarzo.
- Se realizó el ajuste de los datos obtenidos para cuatro modelos distintos: Isoterma de Langmuir, Isoterma de Freundlich, Isoterma de Temkin e Isoterma de Sips (Langmuir-Freundlich).

4.8 Caracterización superficial del residuo metalúrgico

4.8.1 Potencial Zeta

Las mediciones de potencial zeta fueron realizadas en un equipo *Anton Paar Litesizer DLS 700* basado en la movilidad electroforética. Se preparó el residuo metalúrgico en agua desionizada modificando el pH de 2 a 13 utilizando soluciones 0.1 M de NaOH y 0.1 M de HCl según se requiriese. El residuo se mantuvo en suspensión mediante agitación magnética a 300 rpm. Se tomó alícuotas para realizar la medición.

Este estudio tuvo como finalidad observar el cambio en el valor del potencial zeta una vez que se realizó el tratamiento de sulfurización del residuo metalúrgico, por lo que se realizaron mediciones antes y después de tratarlo con H_2S .

4.8.2 Ángulo de contacto

La recolección de imágenes para ángulo de contacto se realizó en un instrumento *Ramé-Hart*, utilizando el método de gota sésil, para el cual se utilizó agua destilada como sustancia de control. La medición de los ángulos fue realizada mediante el *software* de imagen *IC Measure*.

La preparación del residuo para este estudio consistió en la fabricación de pastillas compactas del sólido correspondiente al residuo metalúrgico (Alghunaim *et al.*, 2016), de las cuales, una porción fue sometida a contacto con H_2S para sulfurizar su superficie, como se mostró en la sección 4.5.

El mismo proceso fue realizado para tres fases sintéticas correspondientes a natrojarosita, anglesita y yeso, que fueron provistas por el inventario del Laboratorio de Hidrometalurgia-Electrometalurgia del Instituto de Metalurgia de la UASLP.

La fabricación de las pastillas compactas consistió en el uso de un molde de acero inoxidable de 1.5 cm de diámetro, ilustrado en la Figura 16. Este fue rellenado con 1 g de cada material y sometido a una capacidad de compresión de 12.8 t con una velocidad de avance de 1 mm/min en una prensa hidráulica de alta velocidad de marco-C de la marca *Accurl* con capacidad de carga de 25 t.

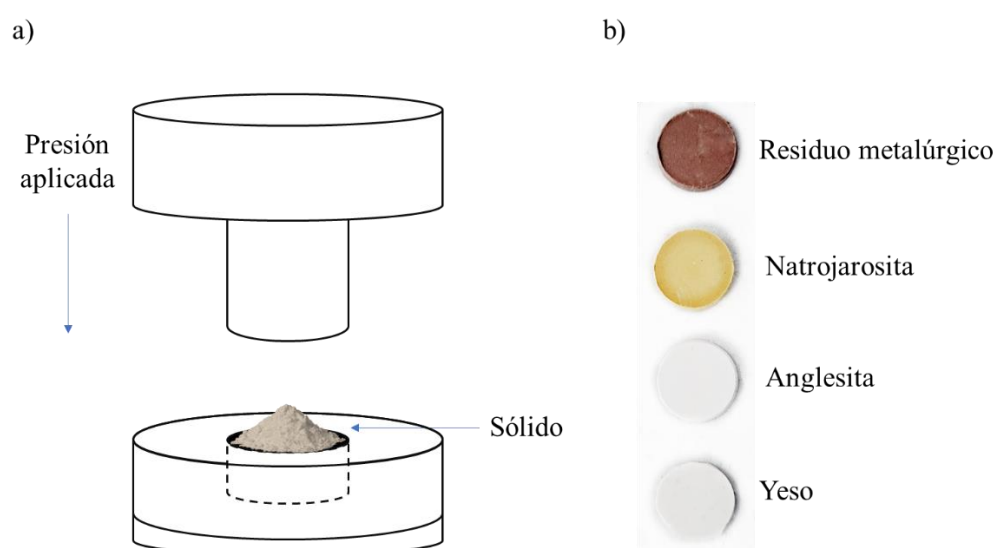


Figura 16. a) Esquema de la fabricación de pastillas de residuo metalúrgico; b) pastillas fabricadas.

Las pastillas fueron colocadas sobre el instrumento de medición, cuyas características ópticas se ajustaron al momento de realizar el estudio para cada una de las pastillas. Se tomó la medición del ángulo de contacto al momento de colocar la gota de agua sobre la pastilla, y posteriormente, cada 5 s hasta que la gota de agua haya sido absorbida por completo.

4.8.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para la obtención de espectros de infrarrojo correspondientes al residuo metalúrgico original y tratado mediante sulfurización con H_2S se empleó un espectrofotómetro *FTIR-ATR Thermo Scientific Nicolet iS10*, con 32 barridos espectrales en la región de 500 a 4000 cm^{-1} y una resolución de 0.4 cm^{-1} .

5. Análisis de resultados del estudio de recuperación de plata por flotación con activación biogénica

5.1 Caracterización física, química y mineralógica del residuo metalúrgico

Para el estudio realizado se utilizó una muestra mineral en forma de pulpa proveniente del proceso de flotación de jarositas de la planta electrolítica de zinc, IMSSA, ubicada en la ciudad de San Luis Potosí, México.

5.1.1 Análisis granulométrico

La distribución de tamaños de partícula que componen el residuo metalúrgico realizada por tamizado puede observarse en la Figura 17. Es evidente la predominancia de partículas que se encuentran en un tamaño de alrededor de 20 μm y menor, por lo que el mineral, de manera general, es del rango ultrafino de partículas.

Para llegar a la etapa del proceso de refinación de zinc de la cual ha sido tomado el residuo metalúrgico, el mineral ha pasado por diversas etapas de reducción de tamaño, desde la trituración y molienda anterior a la etapa de flotación de esfalerita, hasta diversas etapas de lixiviación, por lo cual, es de esperarse que las partículas del residuo sean en su mayoría sumamente finas. Adicionalmente se calculó el D_{80} , valor que expresa el tamaño de la malla bajo la cual se encuentra el 80 % del total de las partículas (Andrea-Blanco, 2014).

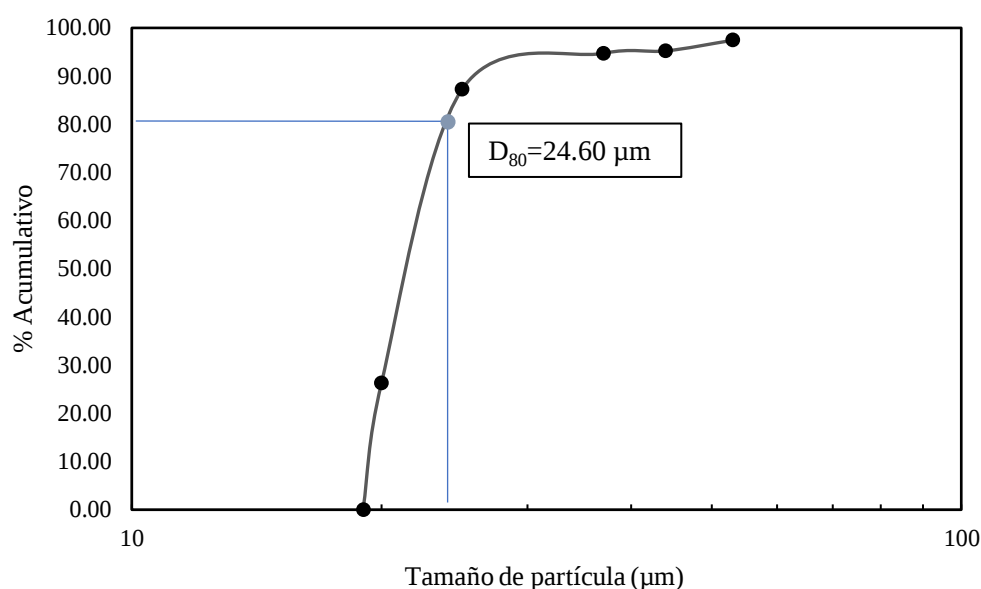


Figura 17. Distribución granulométrica y D_{80} del residuo.

Lo anterior refleja que la naturaleza de la muestra es de estar conformada por partículas finas, con el 80 % del producto un diámetro de aproximadamente 24.60 μm . Es debido a esto que de manera complementaria se realizó un análisis de tamaño de partícula por medio de la técnica de difracción láser, cuyos resultados se muestran en la Figura 18.

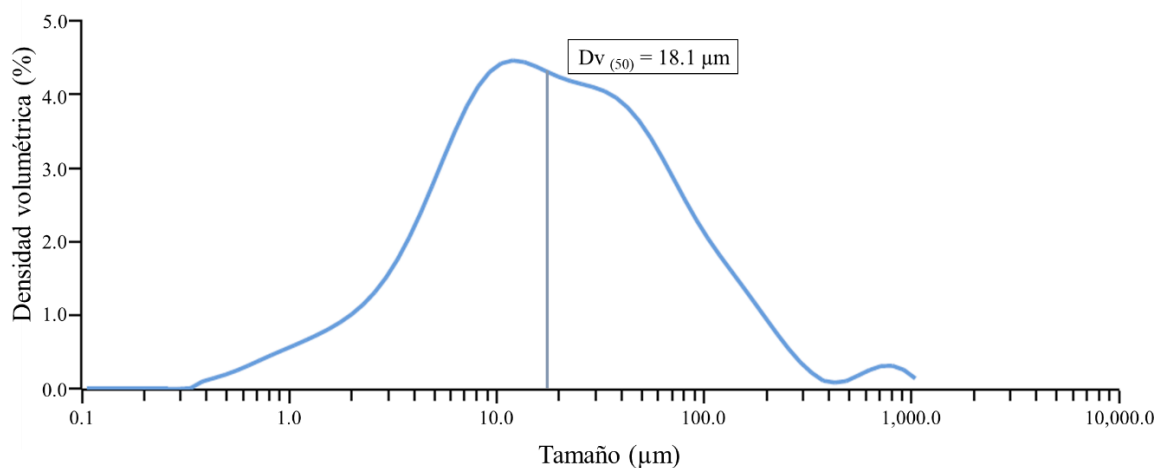


Figura 18. Distribución de tamaño de partícula obtenido por difracción láser.

Para este análisis se encontró un diámetro promedio de 18.1 μm , lo cual confirma el hecho de que el residuo metalúrgico está compuesto, en su mayoría, de partículas finas. Además, el análisis de difracción láser mostró un contenido del 10 % ($Dv_{(10)}$) de partículas de tamaño menor o igual a 3.35 μm .

5.1.2 Análisis químico elemental por Espectrometría de Absorción Atómica

La Tabla 6 muestra el promedio de los resultados de los contenidos metálicos del residuo metalúrgico obtenidos por EAA.

Tabla 6. Contenidos metálicos mayoritarios del residuo metalúrgico determinados por EAA.

	Elemento			
	Pb (%)	Zn (%)	Fe (%)	Ag (mg g^{-1})
Contenido	13.2	3.22	10.66	1600

Los contenidos porcentuales de los elementos encontrados son 13.2 % para el plomo, 3.22 % para el zinc y 10.66 % para el hierro. Adicionalmente se encontró un contenido de 1600 ppm

de plata, valor que pudiese ser de interés económico para el tratamiento de este tipo de residuos. Estos resultados sugieren la coexistencia de minerales de plomo, zinc y hierro, cuyas proporciones reflejan su potencial para un procesamiento específico, considerando la asociación entre los metales presentes y sus fases minerales predominantes.

5.1.3 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

Con el fin de ampliar la información correspondiente a la composición del residuo metalúrgico, se realizó un análisis por fluorescencia de rayos X, del cual puede destacarse la presencia de elementos minoritarios como los mostrados en la Tabla 7, además de complementar el resultado de los elementos mayoritarios analizados por espectroscopía de absorción atómica (EAA).

Tabla 7. Contenidos metálicos promedio del residuo metalúrgico determinados por FRX.

	Elemento							
	Pb	Zn	Fe	Ag	Cu	Mn	Si	Ca
Contenido (%)	13.40	3.2	10.33	0.16	0.34	0.09	1.87	8.53
Desv. estándar	0.546	0.104	0.342	0.008	0.024	0.007	0.310	0.200

5.1.4 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización del residuo metalúrgico por Difracción de Rayos X se ilustra en la Figura 19. Las especies que integran el residuo metalúrgico, según el análisis realizado de las señales obtenidas, incluyen, franklinita (ZnFe_2O_4), anglesita (PbSO_4), jarosita de sodio o natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), y mayoritariamente yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El análisis semicuantitativo sugiere que los contenidos porcentuales aproximados de estas especies minerales son 3.7 %, 13.8 %, 36.6 % y 45.9 % respectivamente.

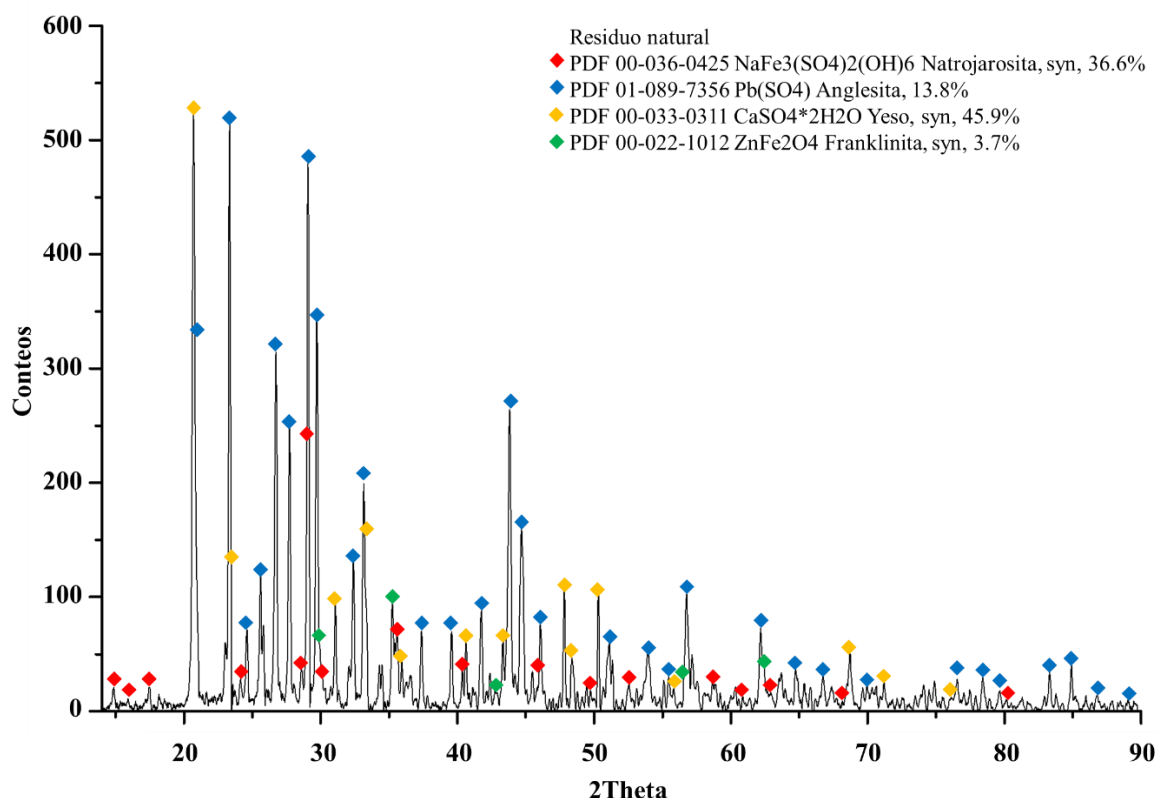


Figura 19. Espectro de DRX del residuo metalúrgico.

La presencia de estas especies minerales en este residuo metalúrgico es consistente con las reportadas en trabajos de investigación previos en los cuales se utilizó residuos de carácter similar (Castro, 2004; Nolasco-Cuenca, 2022; Sánchez, 2016), en los cuales se encontró que (Castro, 2004; Dashti y Rashchi, 2005; Ju *et al.*, 2011; Nolasco *et al.*, 2024; Rashchi *et al.*, 2005; Tang *et al.*, 2018) este tipo de materiales se compone en proporciones variables por natrojarosita, yeso y anglesita, sin embargo, se han reportado otras especies como esfalerita (ZnS), hematita (Fe₂O₃), ferrita de zinc (ZnFe₂O₃), azufre (S), cuarzo (SiO₂) e incluso otras especies de minerales de tipo jarosita, donde el sustituyente es un catión como K⁺ o NH₄⁺, las cuales no fueron encontradas en el residuo utilizado para este trabajo, por lo menos mediante difracción de rayos X, cuya capacidad de análisis se limita a especies cristalinas y con un contenido mayor al 3 %.

5.1.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS)

La Figura 20 ilustra una micrografía general del residuo metalúrgico. En ella se logra observar que las partículas de este material se presentan en un tamaño sumamente fino, no excediendo de manera general los 25 μm . Asimismo, puede apreciarse una amplia diversidad de morfologías dada la heterogeneidad de especies minerales presentes en el residuo. Puede observarse un amplio contenido de partículas de sulfato de calcio, que son fácilmente reconocibles por su naturaleza tabular, sobre las cuales se encuentran depositadas micropartículas de anglesita, cuya tonalidad se distingue por ser blanca y brillante; y natrojarosita, que presenta una tonalidad grisácea, más clara que la del yeso.

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

La composición del residuo metalúrgico mediante análisis por EDS se mantuvo uniforme, sin embargo, se realizó el análisis puntual de partículas de interés, cuyos resultados se muestran a continuación.

El análisis de partículas como la mostrada en la Figura 21a) denota la característica morfológica de gran parte de las partículas que componen el residuo metalúrgico. Dichas partículas forman cúmulos esféricos en los cuales se aglomeran distintas especies minerales. En este caso puntual, se muestra una mezcla de partículas compuesta principalmente por yeso y anglesita. Cabe resaltar la presencia de picos que corresponden al hierro y la plata. Es posible que se hayan depositado partículas sumamente pequeñas de jarosita sobre algunas partículas de anglesita.

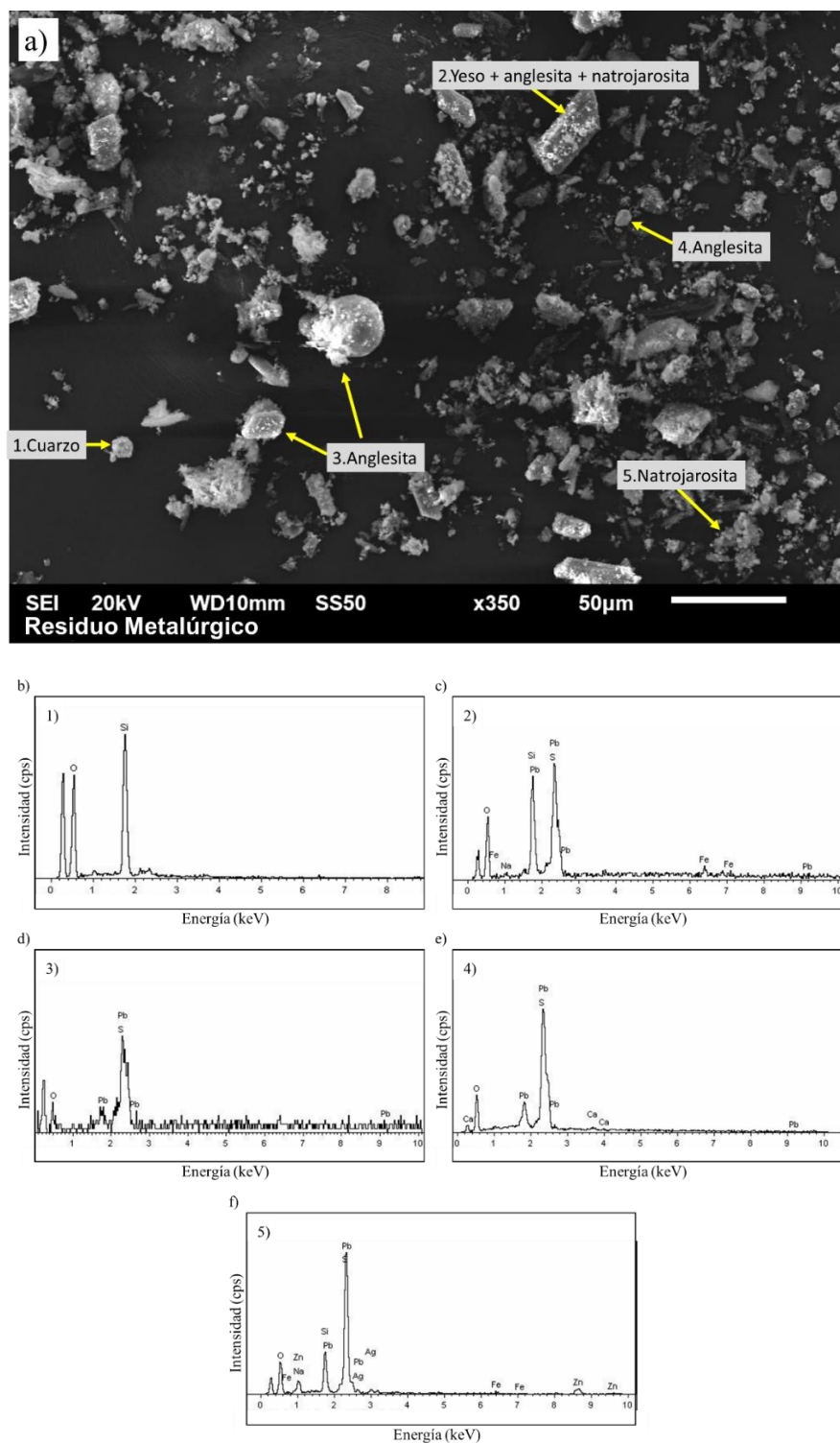


Figura 20. a) Micrografía general del residuo metalúrgico; b) espectro EDS de partícula de cuarzo; c) espectro EDS de partículas de anglesita y natrojarosita depositadas sobre partícula de yeso; d) espectro EDS de partículas de anglesita; e) espectro EDS de partículas de anglesita sobre yeso; f) espectro EDS de partículas de natrojarosita y anglesita.

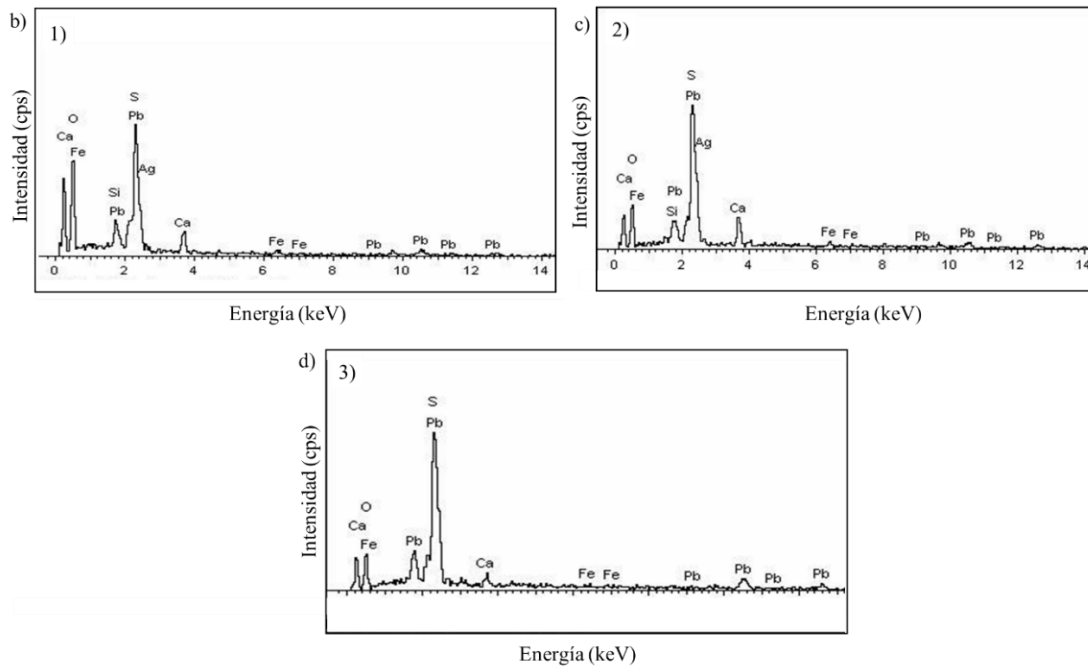
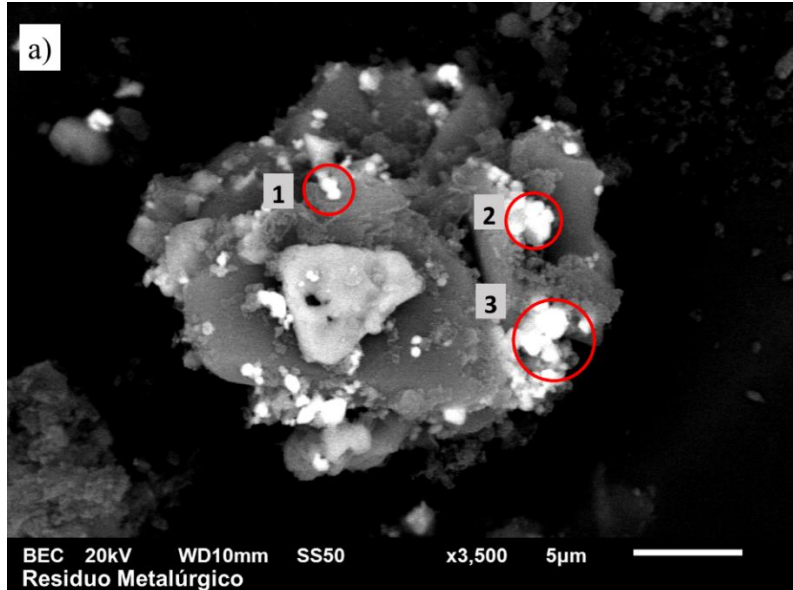


Figura 21. a) Micrografía por MEB de una zona en el residuo metalúrgico: cúmulo de partículas de yeso y anglesita; b) espectro EDS de partícula de anglesita; c) espectro EDS de una partícula de anglesita; d) espectro EDS de cúmulo de partículas de anglesita.

En los espectros de partículas como la analizada en las Figuras 22a) y 23a) pueden observarse las señales correspondientes al sodio (Na) y hierro (Fe), indicando la presencia de jarosita de

sodio o natrojarosita, que se logró identificar mediante DRX con el *PDF 00-036-0425 NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆ Natrojarosita, syn*, con una participación de 36.6 % del total del residuo. Además, aunada a la señal de sodio, se presenta la señal de la plata (Ag), indicando que esta puede estar contenida dentro de la natrojarosita como solución sólida. Numerosos autores han comprobado la posibilidad de precipitación de plata en minerales del grupo de la jarosita (Calla-Choque *et al.*, 2016; Calla-Choque y Lapidus, 2020; Gonzalez-Ibarra *et al.*, 2016; Islas *et al.*, 2021; Patiño *et al.*, 2003).

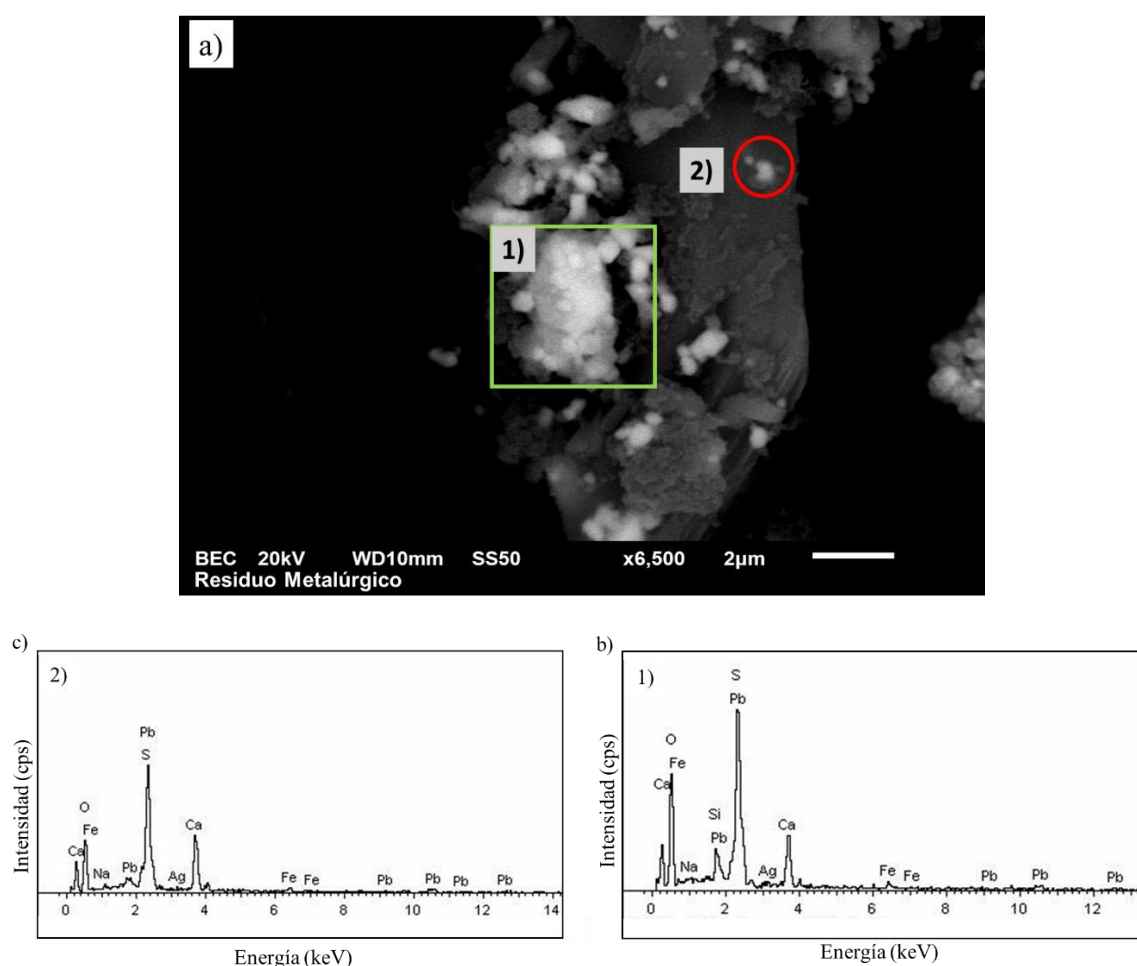


Figura 22. a) Micrografía por MEB de una zona en el residuo metalúrgico: micropartículas de natrojarosita sobre partícula de yeso; b) espectro EDS de cúmulo de micropartículas de natrojarosita; c) espectro EDS de una partícula de anglesita con natrojarosita.

El contenido mayoritario encontrado de partículas de yeso, anglesita y natrojarosita es consistente con el análisis semicuantitativo realizado por DRX, es decir, 45.9 %, específicamente de la fase identificada como *PDF 00-033-0311 CaSO₄*2H₂O Yeso, syn.* Fue común, a lo largo del estudio por MEB-EDS encontrar partículas de yeso con una distribución amplia de tamaños que ronda de los 35 a los 10 µm aproximadamente.

A pesar del tamaño sumamente pequeño de las partículas de natrojarosita, fue posible identificar una de tamaño mayor, de alrededor de 5 µm. La diferencia con las partículas de anglesita es notoria en cuanto a tonalidad al utilizar la modalidad de electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés). Esto se debe a su número atómico promedio (NAP), el cual describe, por medio de su valor, qué tan clara u oscura se verá una partícula en una micrografía, según la Ecuación 27.

$$NAP = \frac{\%WT_a (NA_a) + \%WT_b (NA_b)}{100} \quad (27)$$

Donde %WT se refiere al porcentaje en peso obtenido en el análisis puntual EDS en la fase mineral, NA es el número atómico, y los subíndices a, b, ..., se refieren a todos los elementos contenidos en la composición EDS. Aragón (2021) indica que mientras mayor sea el valor de NAP, más brillante o clara será la tonalidad de una partícula al ser observada por MEB. Los valores de NAP de las fases presentes en el residuo metalúrgico se enlistan en la Tabla 8.

Tabla 8. Número atómico promedio de las fases minerales que componen el residuo metalúrgico.

Fase mineral	Fórmula química	NAP
Yeso	CaSO ₄	25.73
Natrojarosita	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	30.72
Anglesita	PbSO ₄	60.39
Franklinita	ZnFe ₂ O ₄	47.85

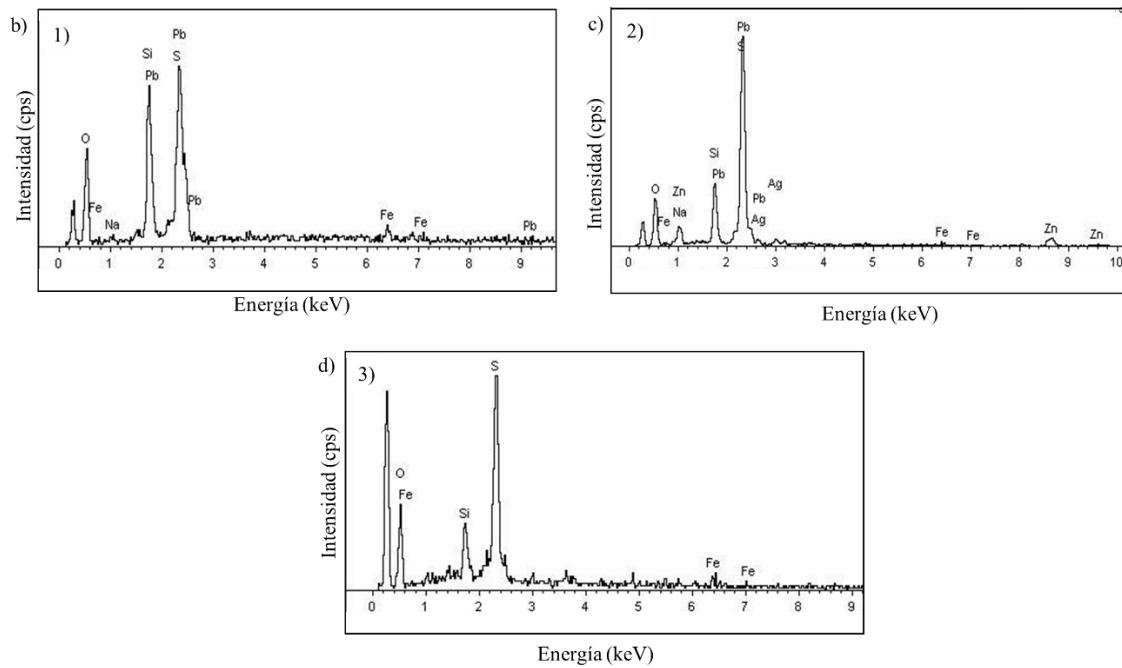
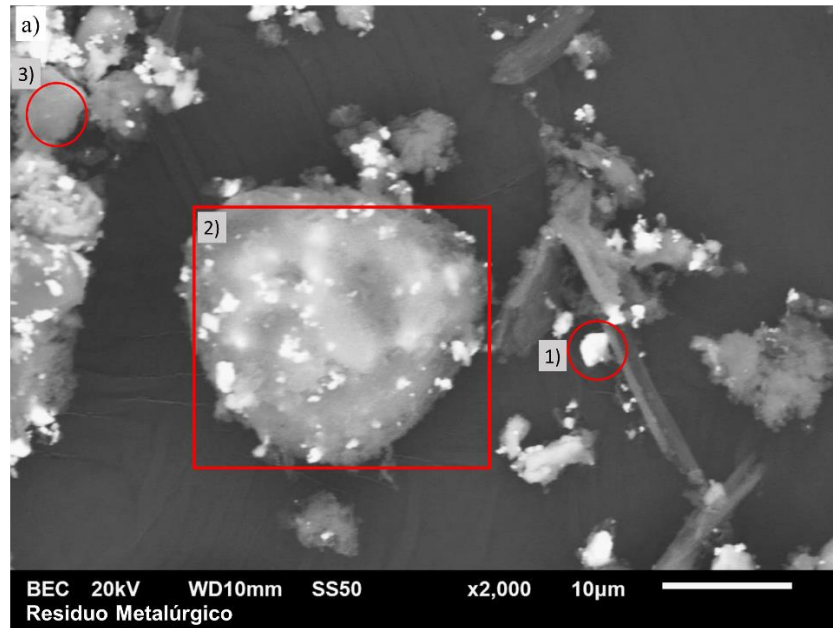


Figura 23. a) Micrografía por MEB de una zona en el residuo metalúrgico: micropartículas de natrojarosita sobre anglesita; b) espectro EDS de cúmulo de micropartículas de anglesita y natrojarosita; c) espectro EDS de partículas de anglesita, natrojarosita y franklinita; d) espectro EDS de una partícula de cuarzo.

5.2 Flotación del residuo metalúrgico y optimización

5.2.1 Evaluación de parámetros de flotación

a) Tipo de colector

Se estudió el comportamiento de la recuperación de plata, hierro, plomo y zinc del residuo metalúrgico frente a la presencia de distintos tipos de colectores de tipo xantato, xantogeno formiato y ditiofosfato para tener un panorama más amplio sobre qué fases, además de las que contienen a la plata pudiesen estar incorporando a la espuma. Para ello se utilizó los reactivos comerciales conocidos como Xantato Isopropílico de Sodio (SIPX), AERO 7310, cuya estructura corresponde a un cresil ditiofostato, y AERO 7291, siendo este un dialquil xantogenoformiato.

La Figura 24 muestra la relación de la recuperación de plata, plomo, hierro y zinc con el tipo de colector utilizado.

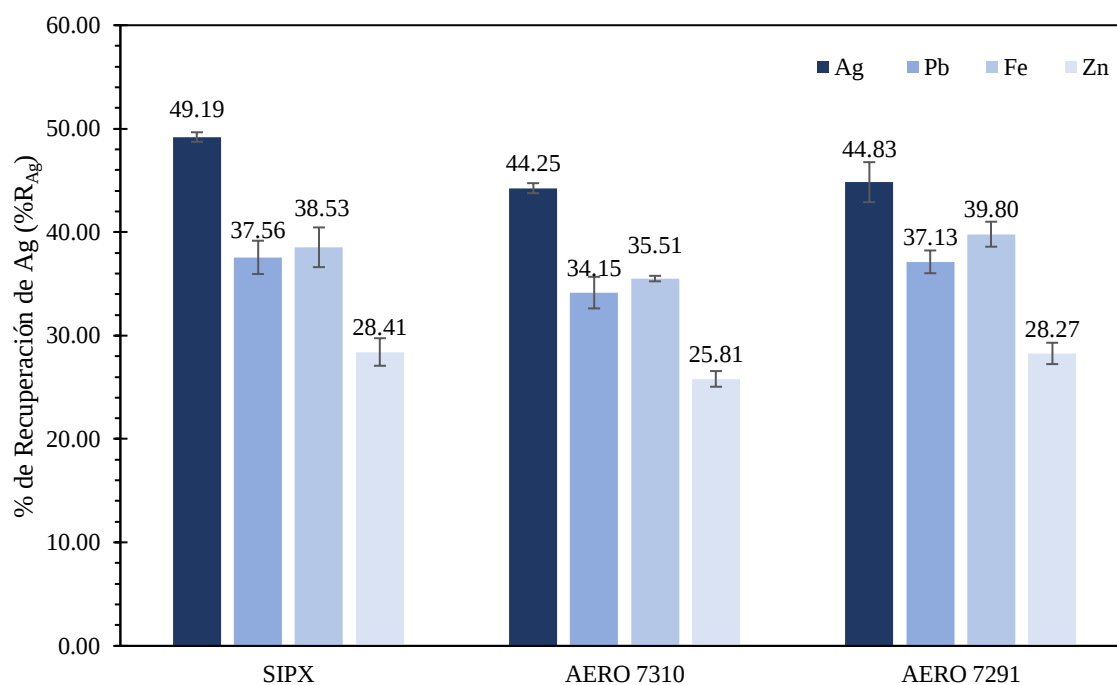


Figura 24. Efecto del tipo de colector sobre la recuperación de valores metálicos.

El comportamiento de la recuperación de valores metálicos entre los colectores xantato y dixantogeno fue similar, para el caso del hierro, las recuperaciones fueron de 38.53 % y 39.80 % respectivamente, de igual manera, el plomo se recuperó en un 37.56 % y 37.13 %

respectivamente y para el zinc, las recuperaciones logradas fueron de 28.41 % y 28.27 % respectivamente, sin embargo, el colector de tipo xantato mostró una mejor respuesta en la recuperación de valores de Ag en comparación con el xantogeno formiato y el ditiofosfato. Se encontró valores de 49.65 %, 43.76 % y 42.90 % respectivamente. El colector AERO 7310, mostró los niveles más bajos de recuperación para dichos metales, con excepción de la plata, siendo estos de 43.76 % de plata, 35.51 % de hierro, 34.15 % de plomo y 25.81 % de zinc.

Los colectores de tipo xantógeno formiato (AERO 7291) y ditiofosfato (AERO 7310) utilizados son reactivos especializados fabricados para tener una flotación con mayor selectividad hacia metales como el plomo y el zinc, es por ello que, con el uso de AERO7291 el contenido de dichos metales en el concentrado haya sido mayor. Sin embargo, puesto que la afinidad de este tipo de colector por el hierro es menor, y asumiendo que los contenidos de plata se concentran en la especie jarosítica, la recuperación de ambos metales fue menor. Por el contrario, el uso de un reactivo menos selectivo, como el de tipo xantato, mostró la mejor recuperación de plata.

b) Peso del residuo

El porcentaje de sólidos es un parámetro de control vital para un proceso de flotación a cualquier escala. Se propuso tres valores distintos para el contenido de sólido en la celda de flotación (w_R): 1 g, 3 g y 5 g. Los resultados se ilustran en la Figura 25. Utilizando dichos valores de sólidos se logró obtener recuperaciones de plata del 33.49 %, 33.55 % y 33.64 % respectivamente.

Dado que el aumento en la recuperación de plata es sumamente pequeño cuando se incrementa el contenido de sólidos en la celda, podría inferirse que este efecto no es de alta relevancia en el caso particular de este conjunto mineral. Con el fin de obtener un buen grado de sulfurización y minimizar el uso de los consorcios microbianos se optó por realizar los estudios posteriores de flotación añadiendo 1 g de residuo sulfurizado.

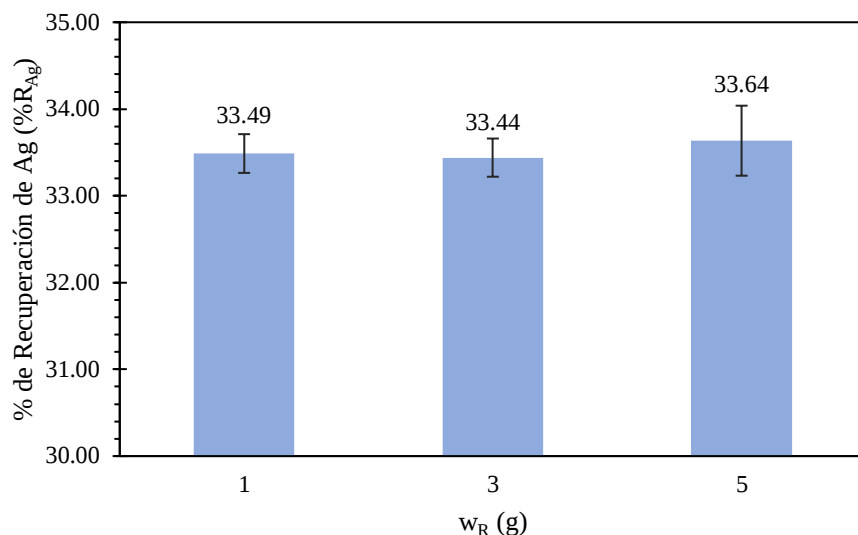


Figura 25. Efecto de la cantidad de mineral en la celda de flotación en la recuperación de plata.

c) Tiempo de flotación

El tiempo de residencia es un parámetro de gran importancia en un proceso de flotación. De manera general, el tiempo de flotación (t_{flot}) alcanza un máximo cuando el contenido de valor metálico en la espuma mineralizada es ligeramente mayor a la alimentación. Ir más allá de dicho punto representaría una “dilución” del contenido metálico puesto que después de flotar las partículas hidrofóbicas, y mantener la turbulencia de la celda, las partículas de ganga pueden tender a colocarse en la espuma por “arrastre” mecánico, por lo cual, se realizaron pruebas para determinar el porcentaje de recuperación de plata por microflotación en diferentes tiempos.

En la Figura 26 se muestra que la recuperación de plata aumenta conforme el tiempo de flotación lo hace. Dicho valor alcanza un máximo en 5 minutos, siendo este con un porcentaje de recuperación de 55.14 %. Posterior a los 5 minutos se observa una disminución asociada probablemente al arrastre de partículas finas de fases “contaminantes” o sin contenido de plata, como yeso o franklinita, por lo cual, los experimentos posteriores de microflotación se realizaron a un tiempo fijo de 5 minutos.

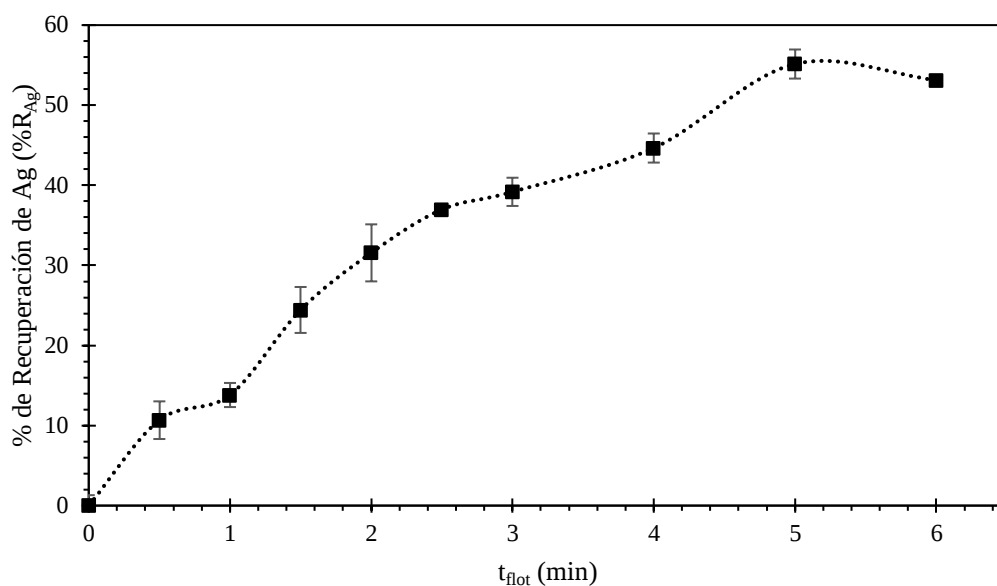


Figura 26. Efecto del tiempo de flotación en la recuperación de plata.

5.2.2 Diseño de experimentos

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

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

Se utilizó el software *Statgraphics Centurion XV* para el modelado del diseño de experimentos. Para ello fue necesario fijar valores altos y bajos de cada parámetro independiente a estudiar. El diseño experimental planteado se muestra en la Tabla 9. Se consideró realizar 5 experimentos en el punto central siguiendo la Ecuación 23, por lo que el total de experimentos fue de 17.

Tabla 9. Diseño experimental para experimentos de microflotación: condiciones de trabajo.

No. Experimento	pH de flotación	[SIPX] ($\times 10^{-4}$ mol L ⁻¹)	t _{sulf} (h)	R _{Ag} (%)
1	10	10	1	52.50
2	7	5.05	1	55.48
3	7	0.1	0	30.14
4	7	10	2	54.46
5	7	5.05	1	58.81
6	7	10	0	43.74
7	10	5.05	2	51.62
8	7	0.1	2	27.85
9	4	5.05	2	53.35
10	7	5.05	1	57.34
11	4	10	1	45.95
12	7	5.05	1	55.67
13	4	0.1	1	22.85
14	10	5.05	0	35.72
15	10	0.1	1	18.86
16	7	5.05	1	58.41
17	4	5.05	0	47.29

Logra ser evidente que, en los puntos medios de cada factor, es decir $t_{\text{sulf}} = 1$ h, $[\text{SPIX}] = 0.000505$ mol L⁻¹ y pH = 7, la recuperación de plata mostró los valores más altos, como se observa en los experimentos 2, 5 10, 12 y 16 (resaltados en lila). Además, esta tendencia se mostró en otros experimentos, como el número 4 y 9 donde, a pesar de la diferencia de pH y concentración de colector, el tiempo de sulfurización fue el más alto.

Por el contrario, se observa que en los casos donde no existe sulfurización, como en los experimentos 3, 6, 14 y 17, aunque se modifiquen las condiciones de pH y se utilice la concentración más alta de colector, la recuperación de plata no se ve favorecida. Adicionalmente, se observa que, aunque el tiempo de sulfurización haya sido prolongado, como en el caso del experimento 8, la concentración tan baja de colector no permite una retención de partículas suficientes para llevar al concentrado, por lo que la recuperación de plata es baja.

Se realizó un análisis de varianza para proporcionar solidez a la experimentación. En ella se muestra la evaluación de cada efecto y sus interacciones frente a la variable de respuesta. La significancia de los factores estudiados y su interacción se muestra en la Tabla 10. Se logra apreciar que factores como el pH (A), y la concentración de colector (B) tienen un efecto significativo sobre la recuperación de plata, siendo su valor P menor al de significancia de prueba (0.05). Por otra parte, se muestran interacciones importantes entre el pH y el tiempo de sulfurización (AC), y la concentración del colector con el tiempo de sulfurización (BC).

Tabla 10. Análisis de varianza para los factores de estudio ($p < 0.05$).

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: pH	63.0565	1	63.0565	8.30	0.0450
B: [SIPX]	1998.07	1	1998.07	262.97	0.0001
C: $t_{\text{sulf.}}$	55.4931	1	55.4931	7.30	0.0540
AA	283.478	1	283.478	37.31	0.0036
AB	27.7729	1	27.7729	3.66	0.1285
AC	116.208	1	116.208	15.29	0.0174
BB	577.636	1	577.636	76.02	0.0010
BC	59.367	1	59.367	7.81	0.0490
CC	42.3712	1	42.3712	5.58	0.0775
Falta de ajuste	116.088	3	38.6961	5.09	0.0749
Error total	30.3925	4	7.59812		
Total (corr.)	3390.74	16			

En la Figura 27 se muestra el efecto de cada variable sobre la recuperación de plata. En ella, se observa un efecto directamente proporcional entre factores como el tiempo de sulfurización y la concentración del colector con la variable de respuesta (R_{Ag}), es decir, conforme dichos parámetros aumentan su valor también lo hace la recuperación de plata.

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

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

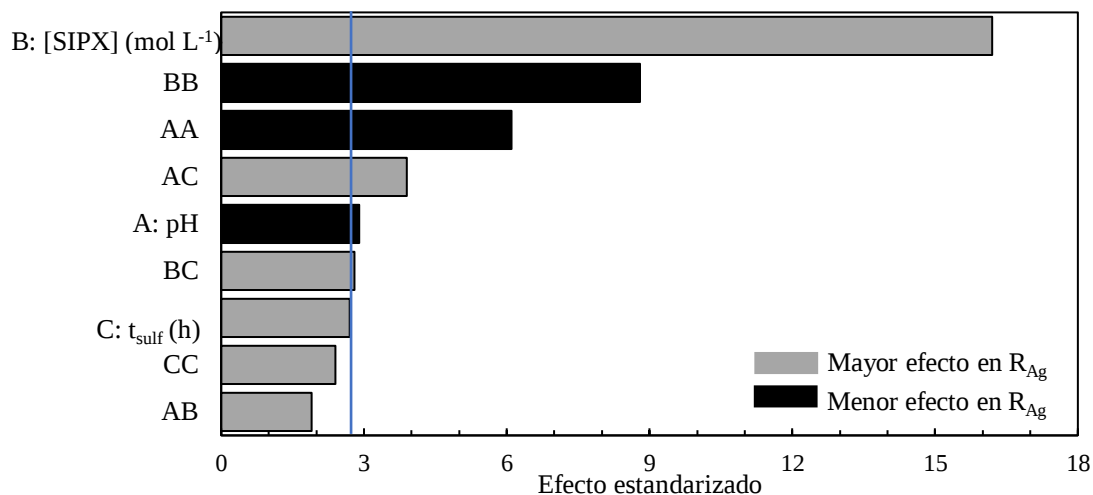
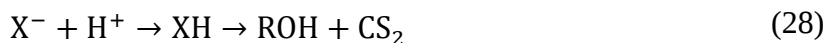


Figura 27. Gráfica de efectos principales para la recuperación de plata en la flotación del residuo metalúrgico.

Por otra parte, el análisis estadístico muestra un aumento en la recuperación de plata frente a una disminución de pH, aunque es apreciable en la Figura 28 que en ambos extremos del rango de pH estudiado la recuperación de plata se ve afectada. En ambiente ácido, es de esperarse una baja eficiencia debido a la descomposición del colector xantato (Ec. 28), y (Ec. 29) (Iwasaki y Cooke, 1958; Shen *et al.*, 2016), lo que provoca que la cantidad de xantato disminuya y con esto, la probabilidad de adsorción sobre las partículas de mineral. Por otra parte, en el extremo alcalino, la disminución del desempeño de los experimentos de flotación está ligada a la descomposición de la especie de natrojarosita (Ec. 30) dado que esto se logra a $pH > 11$ (Gonzalez–Ibarra *et al.*, 2016; Nolasco *et al.*, 2024).



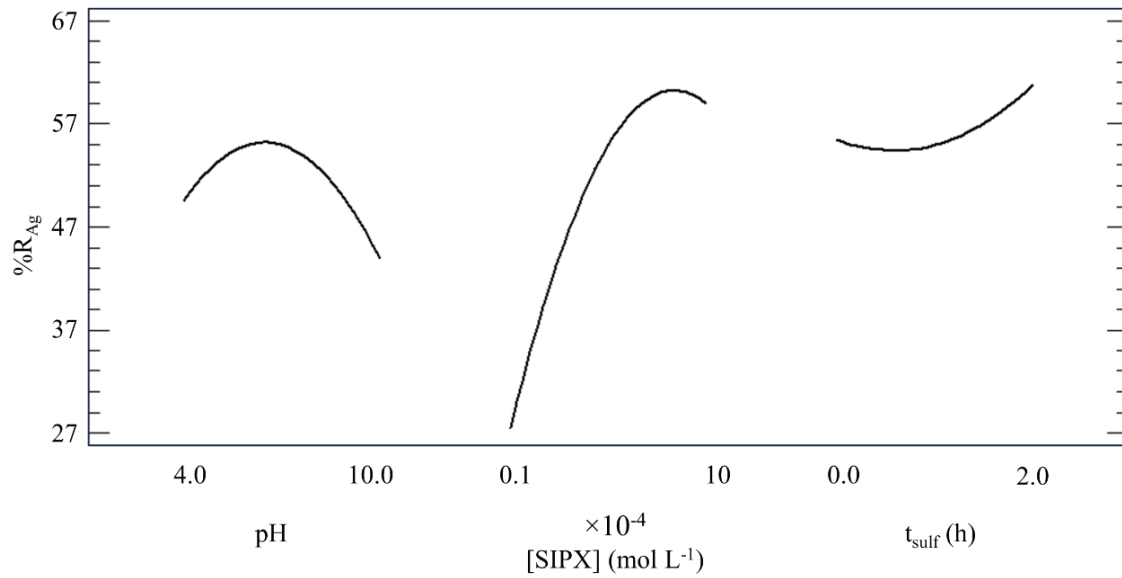
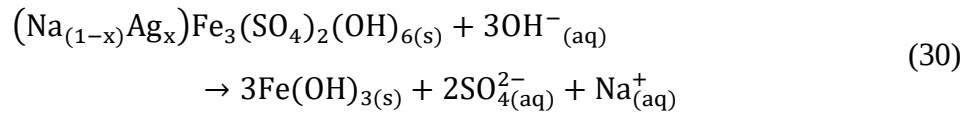


Figura 28. Curvas de efectos principales para la de la recuperación de plata en la flotación del residuo metalúrgico.

El efecto de los factores estudiados sobre la recuperación de plata puede ser también apreciado en la Figura 29, donde se ilustra de manera detallada la interacción entre los tres a manera de una superficie de respuesta, en la cual resultan evidentes las interacciones de los factores cuyos valores resultan en un máximo de la recuperación de plata (zona amarilla).

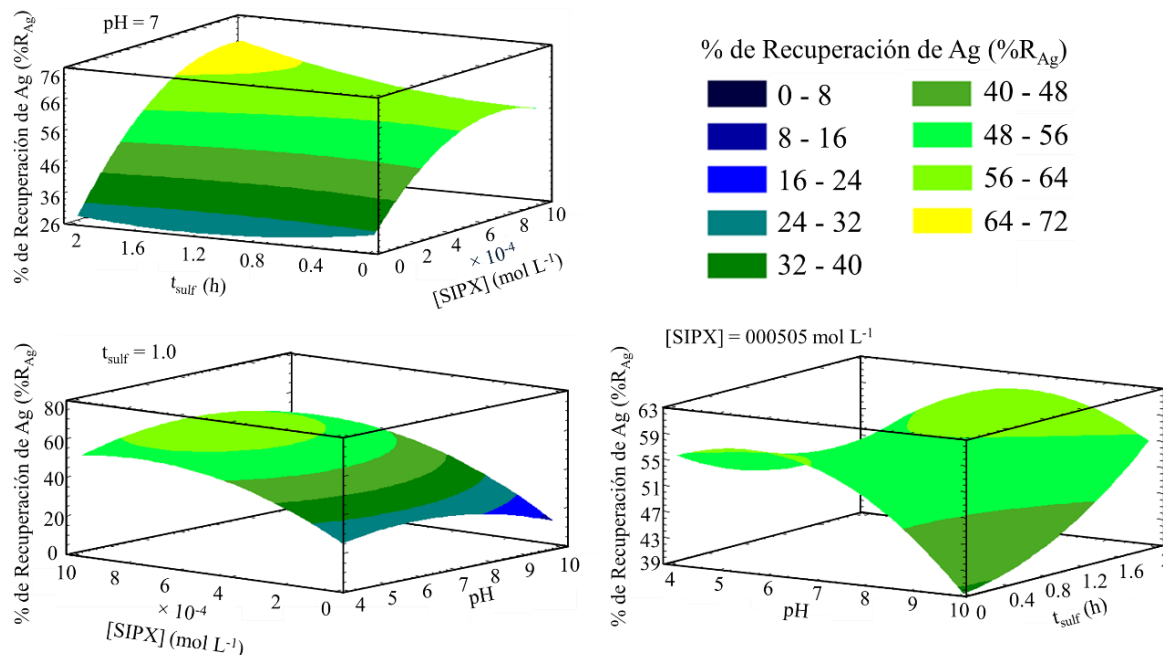


Figura 29. Efectos principales para la de la recuperación de plata en la flotación del residuo metalúrgico. a) Efecto del tiempo de sulfurización y concentración de colector; b) efecto de pH y concentración de colector; c) efecto de pH y tiempo de sulfurización.

Con los datos obtenidos en el diseño experimental se logró encontrar las condiciones óptimas para la recuperación máxima esperada para este sistema, los cuales se muestran en la Tabla 11. La Ecuación 31 presenta el modelo estadístico para la predicción de recuperación de plata obtenido para el diseño realizado.

$$R_{Ag} = 11.8401 + 9.13214 * pH + 60003.4 * [SIPX] - 20.2177 * t_{sulf} - 0.911694 * pH^2 + 1774.41 * pH * [SIPX] + 1.79667 * pH * t_{sulf} - 4.78023 \times 10^7 * [SIPX]^2 + 7782.83 * [SIPX] * t_{sulf} + 3.17225 * t_{sulf}^2 \quad (31)$$

Tabla 11. Valores óptimos para los factores de estudio.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	4.0	10.0	7.89
[SIPX] (mol L ⁻¹)	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻³	9.3×10⁻⁴
t _{sulf} (h)	0.0	2.0	2.0
R _{Ag} esperada (%)			69.72

5.2.3 Validación de la optimización de flotación

La Tabla 12 muestra las condiciones bajo las cuales se efectuaron los experimentos de microflotación, así como el porcentaje de recuperación obtenido.

Tabla 12. Condiciones experimentales para la optimización de flotación del residuo metalúrgico.

Variable	Valor
t_{sulf} (h)	2.0
w_R (g)	1.0
[SIPX] (mol/l)	9.368×10^{-4}
pH	7.89
Q_{N_2} (ml/min)	19.0
Agitación (rpm)	250
Temperatura (°C)	25.0
% R_{Ag} (DBB)	69.72 %
% R_{Ag} experimental	68.94 %
Error	1.12 %

5.2.4 Caracterización de concentrados

En la Tabla 13 se muestra el análisis elemental por EAA del residuo metalúrgico (RM) y del concentrado obtenido del proceso de microflotación realizado con las condiciones óptimas que generó el diseño de experimentos (DBB). Es evidente el incremento en el contenido de plata de 1628 ppm hasta 3130 ppm. A la par de este incremento, se dio también el de hierro y plomo en un 3.45 y 2.62 %, respectivamente. Con ello es posible inferir que el concentrado es rico en las fases de natrojarosita y anglesita, mostradas en el espectro de DRX inicial. Puesto que el contenido de calcio muestra una disminución del 8.06 %, es posible asumir que la mayor parte de calcio contenido en el residuo no ha sido afectado por la sulfurización biogénica y, por lo tanto, no se concentra al no haber interacción con el colector.

Tabla 13. Análisis elemental del residuo metalúrgico y concentrados de flotación en condiciones optimizadas ($t_{\text{sulf}} = 2 \text{ h}$, $[\text{SIPX}] = 9.368 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $\text{pH} = 7.89$).

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

La Figura 30 muestra el espectro de difracción obtenido para el concentrado de los experimentos de microflotación.

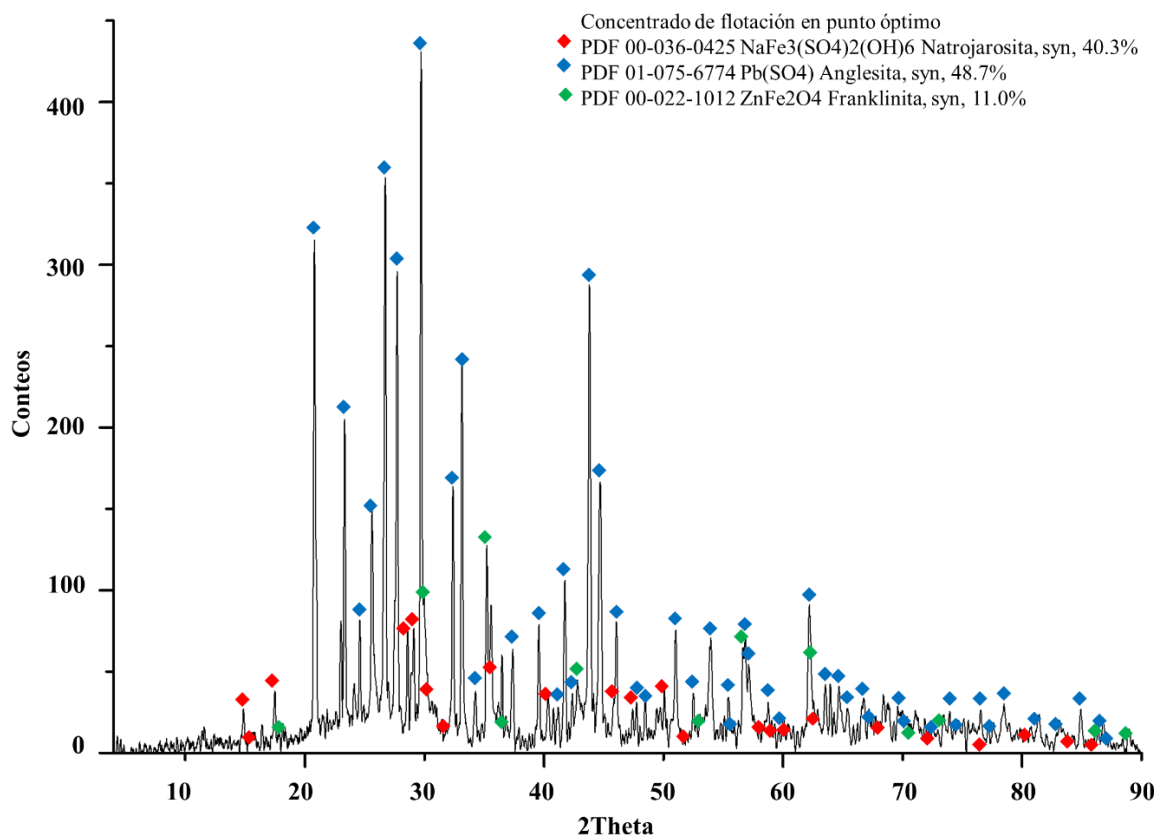


Figura 30. Espectro de DRX: concentrado de flotación del residuo metalúrgico.

El análisis semicuantitativo muestra un incremento en el contenido de natrojarosita de un 36.6 % hasta 40.3 %. Este incremento va a la par con el de anglesita debido a que, como se

ha observado en el apartado de caracterización por MEB, gran parte de las partículas de jarosita se encuentran depositadas sobre partículas de anglesita de mayor tamaño. Logra apreciarse también la desaparición de las señales correspondientes al yeso, congruente con la disminución de calcio (Tabla 13), por lo cual, el contenido de esta fase en el concentrado de flotación, a pesar de existir, no debe exceder el 3 %.

5.3 Caracterización superficial del residuo metalúrgico

Se realizó un estudio de las propiedades superficiales del residuo metalúrgico (RM) antes y después de la activación mediante sulfurización (RMS).

5.3.1 Potencial Z (ζ)

Se estudió el cambio en la carga superficial del residuo metalúrgico en función del pH por medio de la medición de potencial Z. La Figura 31 muestra los resultados para el residuo sin tratar y tratado mediante activación con sulfuro de hidrógeno.

Los valores de ζ para los sistemas mencionados son negativos a lo largo de todo el barrido de pH, consistente con la noción de que, mientras los minerales sulfurados generalmente presentan un valor de ζ positivo en valores de $2 < \text{pH} < 6$ y negativos en pH alcalinos $6 > \text{pH} > 14$, los minerales oxidados presentan un comportamiento inverso (Fuerstenau y Pradip, 2005; Kulkarni y Somasundaran, 1980; Leja, 1981; Parks, 1965; Vergouw *et al.*, 1998a, 1998b).

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

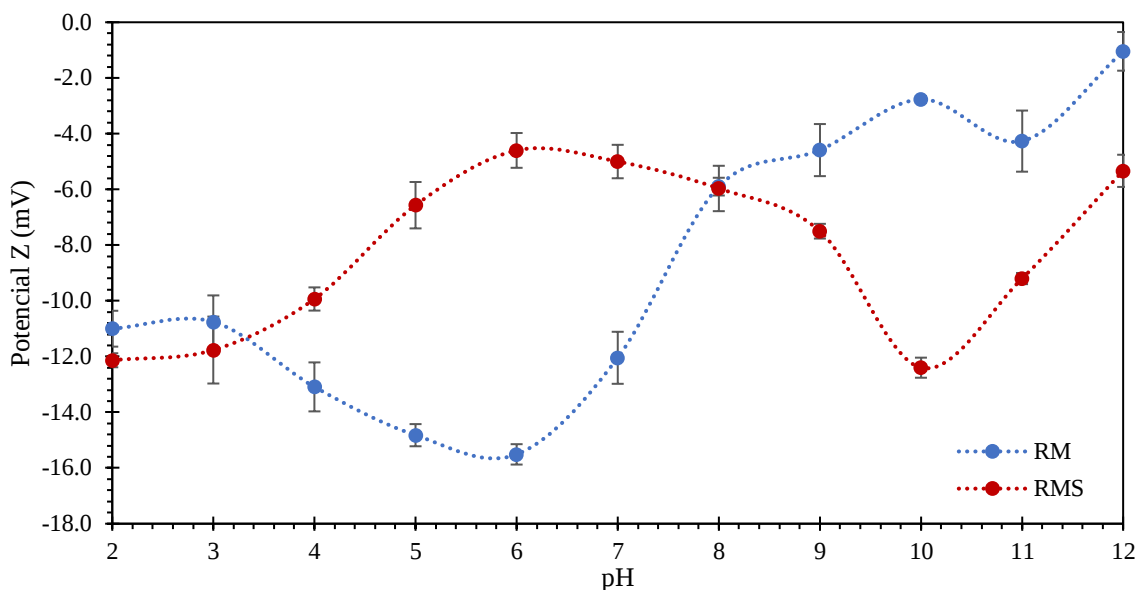


Figura 31. Potencial Z en función de pH para RM y RMS.

Adicionalmente, se estudió el comportamiento de ambos sistemas al entrar en contacto con el colector. Los resultados se observan en la Figura 32. A pesar de que ambos sistemas siguen presentando valores de potencial negativos en todo el barrido de pH, es evidente la diferencia que existe una vez que el residuo ha sido sulfurizado. El valor mínimo que exhibió el residuo sulfurizado al entrar en contacto con colector fue de -18.66 mV a pH de 6, en comparación con el valor de -12.4 obtenido a pH 10 en ausencia de colector (Figura 35).

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

Este fenómeno fue notorio para pH mayores a 4. A pH menor a 4 no se logró identificar una diferencia importante en cuanto a los valores de potencial en ambos sistemas, lo cual puede ser explicado porque en ambientes con estas condiciones, como fue mencionado con

anterioridad, el xantato tiende a descomponerse y, por lo tanto, su eficiencia se ve afectada negativamente.

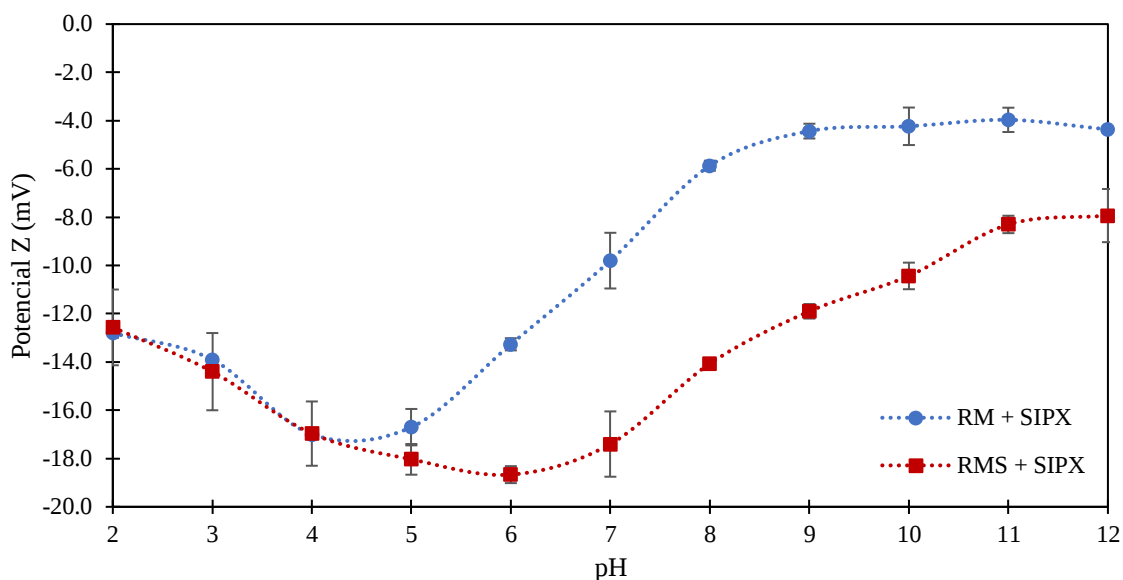


Figura 32. Potencial Z en función de pH para RM + SIPX y RMS + SIPX.

Se realizó el mismo barrido de pH para tres fases adicionales correspondientes a aquellas que componen mayoritariamente el residuo metalúrgico: Natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), Anglesita (PbSO_4) y Yeso (CaSO_4), con el fin de comparar el efecto de la sulfurización sobre cada una de ellas y descartar el efecto sobre aquellas que no presenten un cambio significativo.

La Figura 33 muestra el comportamiento de potencial Z de la jarosita de sodio en función del pH. En las zonas correspondientes a pH ácido, es decir, valores menores a 7, se observó la mayor diferencia de potencial con respecto de la zona de pH alcalinos, en donde el comportamiento en ambos casos resultó ser bastante similar. En este sentido, el efecto de sulfurización por métodos biogénicos para el caso del mineral sintético de jarosita de sodio, solo muestra un efecto en valores de pH ácidos.

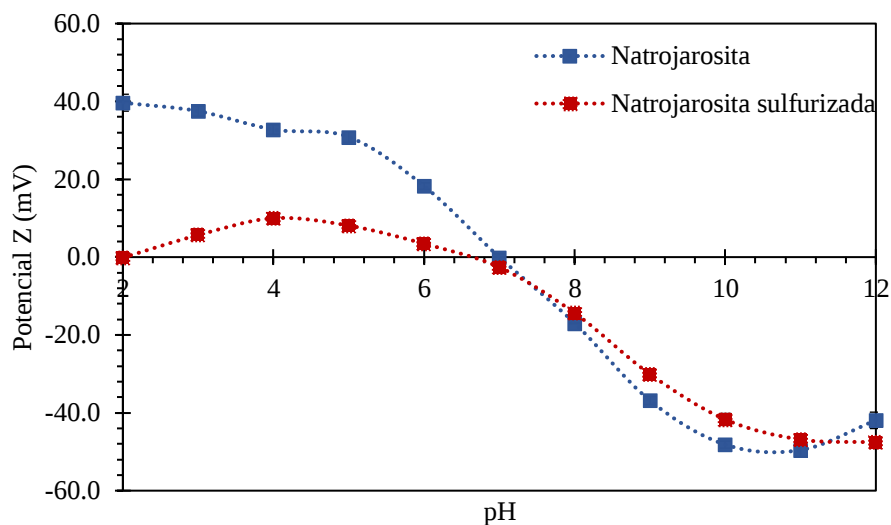


Figura 33. Potencial Z en función de pH para natrojarosita y natrojarosita sulfurizada.

En la Figura 34 es apreciable el efecto del pH sobre los valores de potencial Z de la fase sintética de anglesita. Son destacables dos valores de pH en los cuales se observa la mayor diferencia entre ambos materiales: pH = 2 y pH = 6. De manera similar a la natrojarosita, la sulfurización de anglesita parece no mostrar un efecto significativo en valores de pH mayores a 7, donde el comportamiento de la anglesita con tratamiento y sin él es bastante similar.

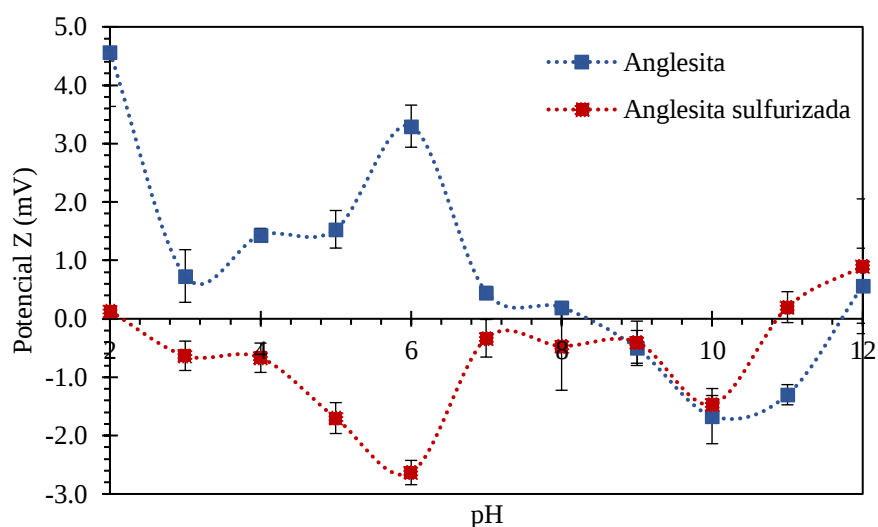


Figura 34. Potencial Z en función de pH para anglesita y anglesita sulfurizada.

Por otra parte, se estudió la variación de potencial Z en función del pH para la fase sintética de yeso, cuyo resultado se observa en la Figura 35. Para este material es notorio que, a lo largo de todo el barrido de pH, la sulfurización biogénica no muestra un efecto realmente significativo.

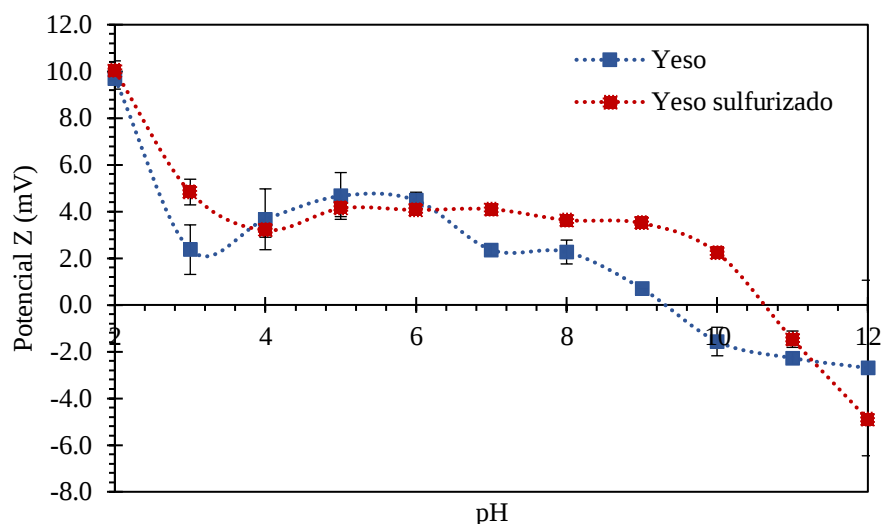


Figura 35. Potencial Z en función de pH para yeso y yeso sulfurizado.

5.3.2 Ángulo de contacto

Se realizó la medición de ángulo de contacto para tabletas de residuo metalúrgico y residuo metalúrgico sulfurizado a diferentes tiempos. Los resultados se ilustran en las Figuras 36 y 37 a) y b).

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

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

proporcionada por la adsorción de sulfuro de hidrógeno sobre la superficie mineral que resultó ser estable.

Adicionalmente, ambos sistemas se pusieron en contacto con el colector utilizado para los experimentos de microflotación, es decir, xantato isopropílico de sodio (SIPX). Los ángulos iniciales para estos sistemas se muestran en la Figura 37 b) y c). Es de esperarse que, incluso sin el tratamiento de sulfurización exista una probabilidad de que el colector se adhiera a la superficie mineral, sin embargo, esta probabilidad se incrementa cuando el mineral oxidado se trata mediante sulfurización. Esta diferencia es evidente en este caso, dado que el residuo metalúrgico en contacto con colector mostró un ángulo inicial de 57.71° , obteniendo una diferencia con el sistema sin colector de 25.26° . En el sistema tratado por sulfurización esta diferencia aumenta hasta 43.8° , alcanzando un ángulo de contacto máximo de 76.25° con respecto del residuo metalúrgico sin colector. Esto permite dilucidar un aumento significativo del carácter hidrofóbico del mineral por dos vías: el contacto con colector y el tratamiento sulfurizante, lo cual lo vuelve un sistema apto para concentración de plata por flotación.

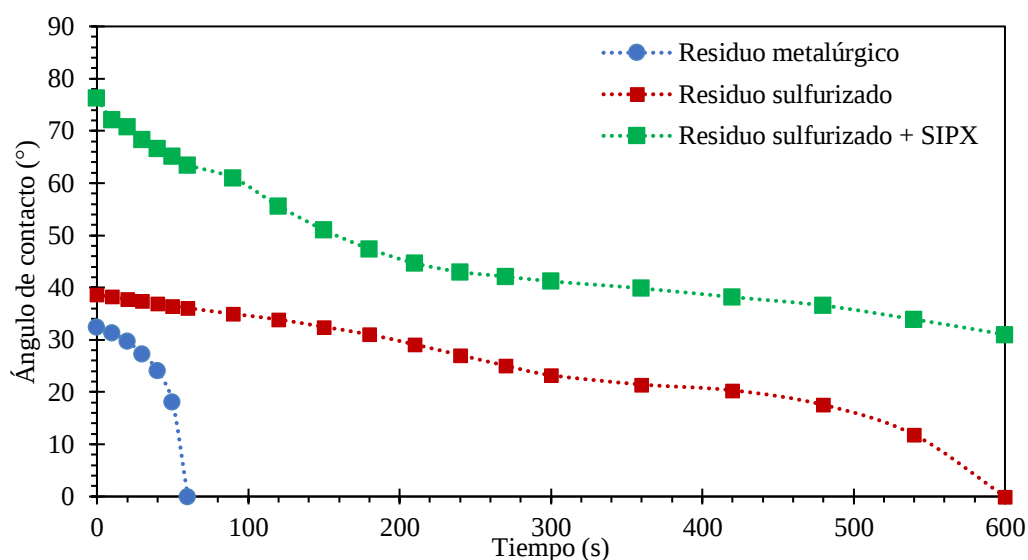


Figura 36. Variación del ángulo de contacto en función del tiempo para RM, RMS y RMS + SIPX.

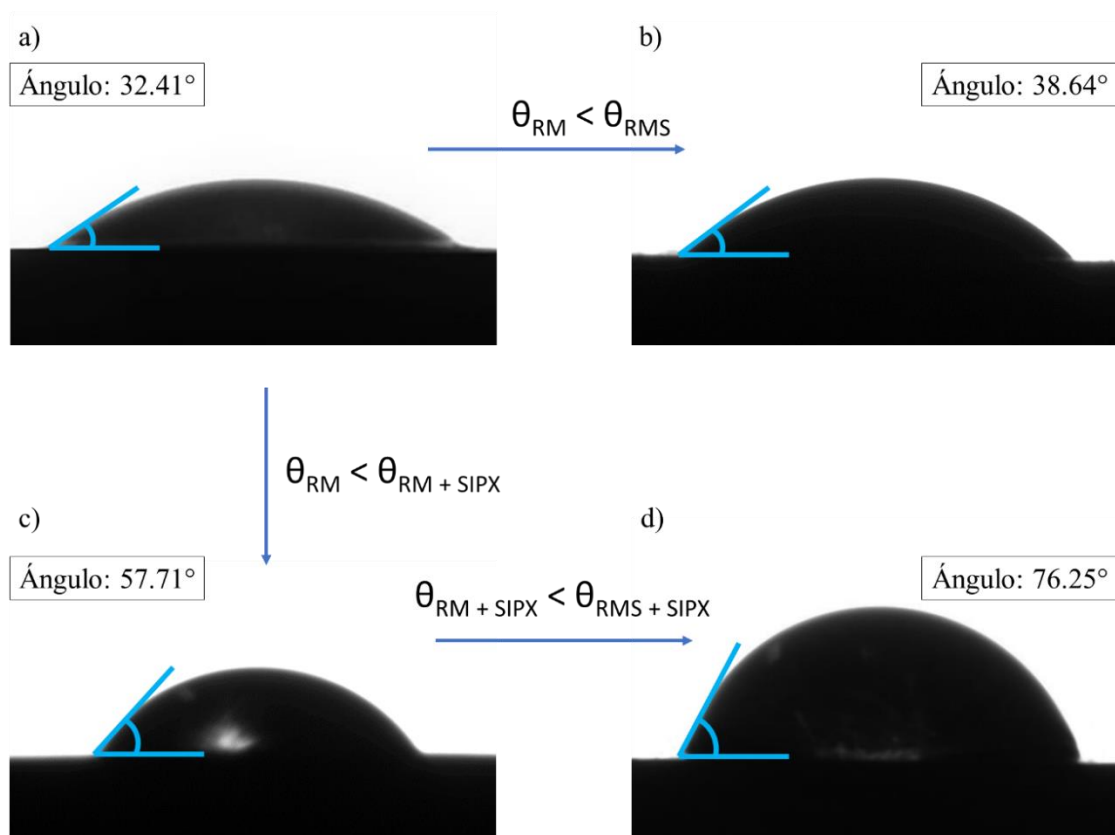


Figura 37. Ángulos de contacto iniciales: a) residuo metalúrgico, b) residuo sulfurizado, c) residuo metalúrgico + SIPX, d) residuo sulfurizado + SIPX.

Se asume que la variación más lenta del ángulo de contacto (Figura 36) en el caso del residuo sulfurizado es la formación de una capa hidrofóbica tanto en la superficie de la pastilla como en los poros que repele al agua, como se ilustra en la Figura 38.

Adicionalmente, se considera que dicha capa hidrofóbica corresponde a la formación de un sulfuro metálico en la superficie del residuo por efecto de la sulfurización, como lo indica la Figura 39. En este sentido, el sulfuro metálico esperado correspondería al de hierro (FeS) dados sus valores de ΔG° de formación, enlistados en la Tabla 14. Un valor más negativo de esta constante indica una probabilidad más alta de formación frente a los demás componentes metálicos que están presentes en el residuo metalúrgico. En contraste, un mayor valor de la constante de producto de solubilidad (K_{ps}) indica una mayor probabilidad de que un compuesto se disuelva. Es por ello que, pese a que el compuesto con mayor probabilidad de

formación sea el sulfuro de calcio, es también el que se disuelve antes que las demás fases de sulfuros metálicos.

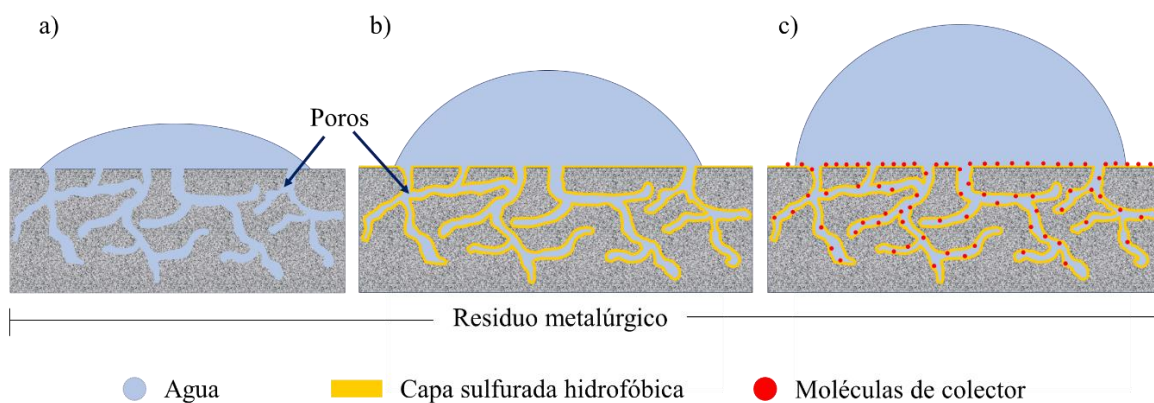


Figura 38. Esquemización del aumento de ángulo de contacto por la formación de una película hidrofóbica en la superficie del mineral. a) RM, b) RMS, c) RMS + SIPX.

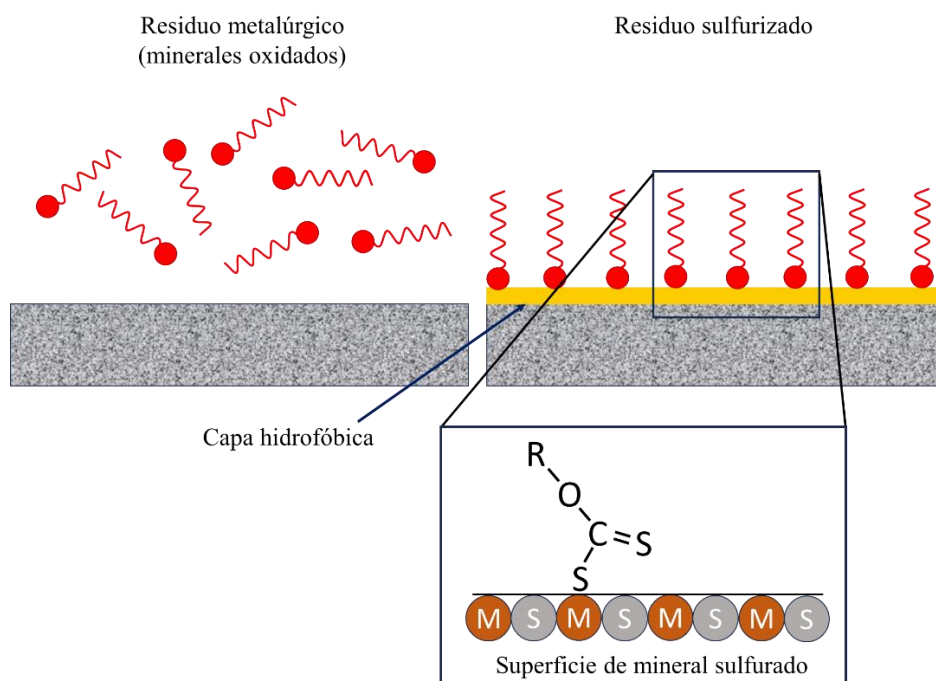


Figura 39. Esquema del proceso de adsorción de colector cuando el residuo ha sido tratado mediante sulfurización.

Tabla 14. Valores de K_{ps} de distintos sulfuros metálicos (Haynes, 2013).

Compuesto	K_{ps} (25°C)	ΔG°_f
FeS	8×10^{-19}	-100.4
CaS	1.4×10^{-19}	-477.4
ZnS	2×10^{-25}	-201.3
PbS	3×10^{-28}	-98.7
CuS	4×10^{-36}	-48.7
Ag ₂ S	2.1×10^{-49}	-40.7

Para el caso de la natrojarosita sintética, en el experimento realizado en condiciones naturales se logró observar un ángulo de contacto inicial de 20.56°, cuyo decaimiento llevó tan solo 5 segundos, lo cual se ilustra en la Figura 40. Una vez aplicado el tratamiento sulfurizante, el ángulo de contacto inicial aumentó hasta 36.59° y la absorción de agua demoró 60 s. A pesar de que el ángulo de contacto mostrado después de la sulfurización no es tan amplio como para considerarse de carácter hidrofóbico, la estabilidad de la gota de agua durante mayor tiempo denota una mayor dificultad entre la interacción del agua con el sólido, en comparación con la natrojarosita sin sulfurizar.

Adicionalmente, la natrojarosita sulfurizada se puso en contacto con colector, condición que favoreció aún más el aumento del ángulo de contacto, llegando a un valor de 58.62° y cuya estabilidad se mantuvo durante 120 s. Los ángulos de contacto iniciales se muestran en la Figura 41.

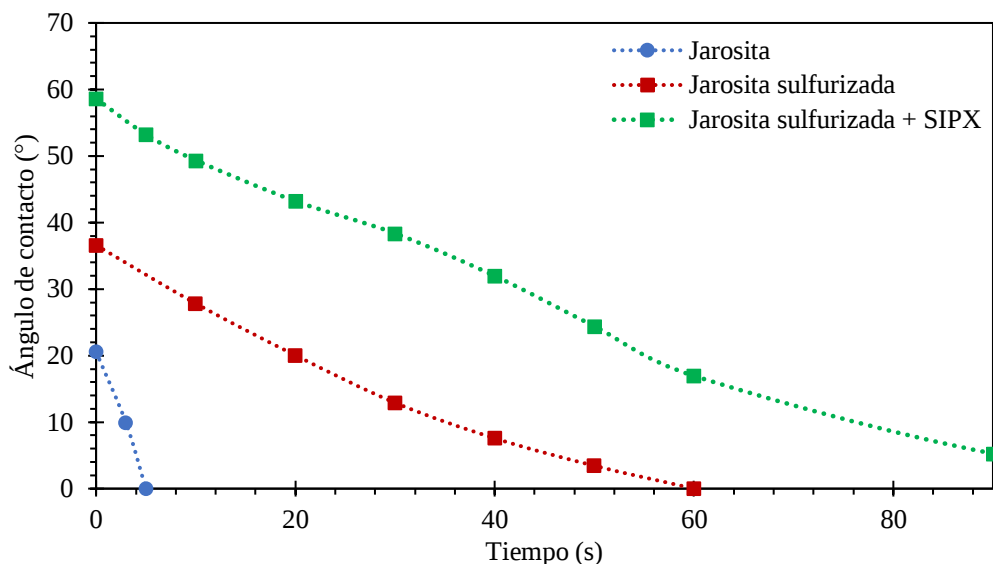


Figura 40. Ángulo de contacto en función del tiempo para natrojarosita y natrojarosita sulfurizada.

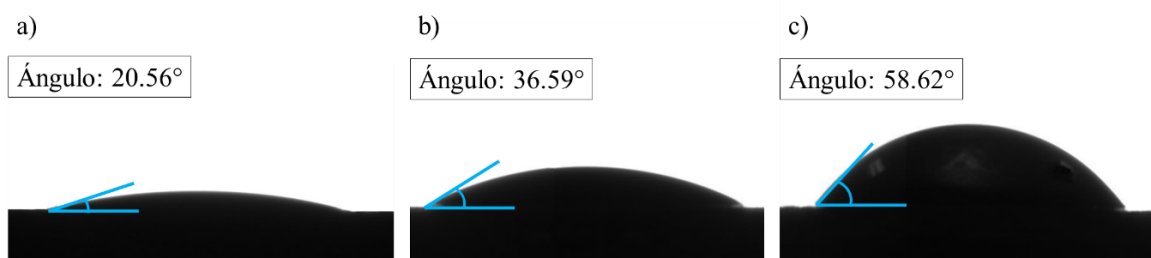


Figura 41. Ángulos de contacto iniciales: a) natrojarosita, b) natrojarosita sulfurizada, c) natrojarosita sulfurizada + SIPX.

El experimento realizado para la fase de anglesita sintética mostró resultados similares a los obtenidos para la natrojarosita, ilustrados en las Figuras 42 y 43. En la tableta sin sulfurizar se obtuvo un ángulo inicial de 12.8° , cuya disminución hasta la desaparición de la gota tomó 5 s. De manera similar, este ángulo aumentó hasta un valor de 32.96° al tratar la tableta por sulfurización, y la gota de agua demoró 160 s en absorberse, lo cual indica que el contacto con sulfuro de hidrógeno proporcionó un estado de hidrofobicidad para la superficie de las partículas de anglesita.

Al entrar en contacto con colector, el ángulo inicial aumentó hasta 56.76° y la gota de agua mostró una mayor estabilidad frente al tiempo.

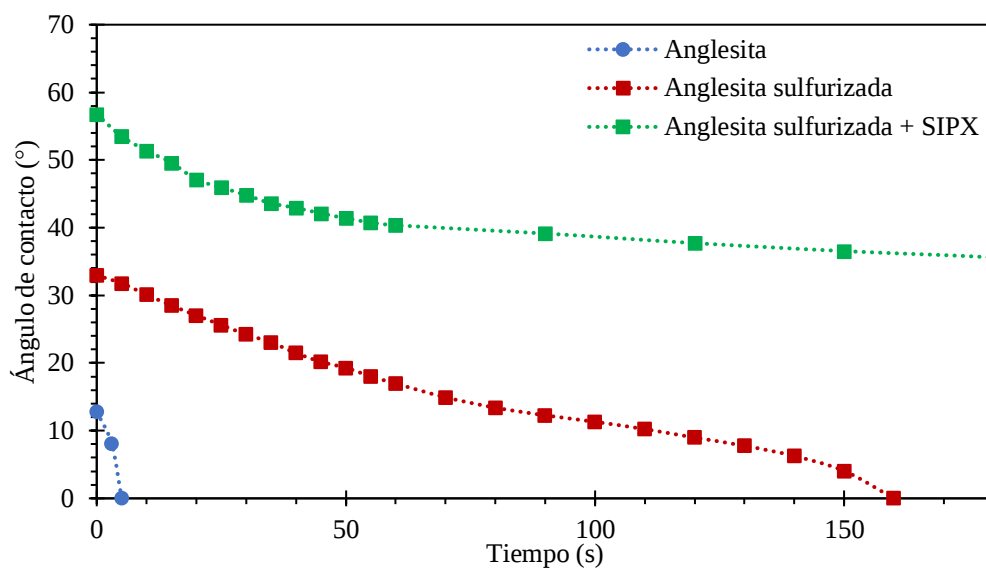


Figura 42. Ángulo de contacto en función del tiempo para anglesita y anglesita sulfurizada.

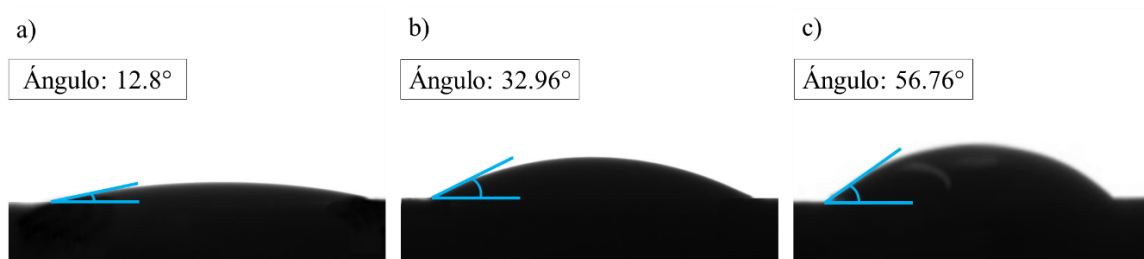


Figura 43. Ángulos de contacto iniciales: a) anglesita, b) anglesita sulfurizada, c) anglesita sulfurizada + SIPX.

En el caso del yeso, el aumento del ángulo de contacto inicial, conseguido mediante sulfurización, fue mucho menor en comparación con las otras fases sintéticas. Inicialmente, el ángulo de contacto fue de 13.76° , disminuyendo hasta la absorción de la gota de agua en 5 s. Posterior a la sulfurización, el ángulo de contacto obtenido fue de 16.62° .

A pesar de que el ángulo de contacto en la tableta sulfurizada demoró más para disminuir en su totalidad (60 s), ambos valores, tanto del yeso natural, como del sulfurizado, al ser pequeños, revelan una fuerte interacción con el agua, es decir, que el tratamiento por

sulfurización con sulfuro de hidrógeno no tuvo un efecto significativo para esta fase sintética. A su vez, incluso al entrar en contacto con el colector, este ángulo, a pesar de su aumento hasta 20.37° , sigue siendo indicativo de una interacción muy fuerte entre el agua y el sólido. Estos resultados son ilustrados en las Figuras 44 y 45.

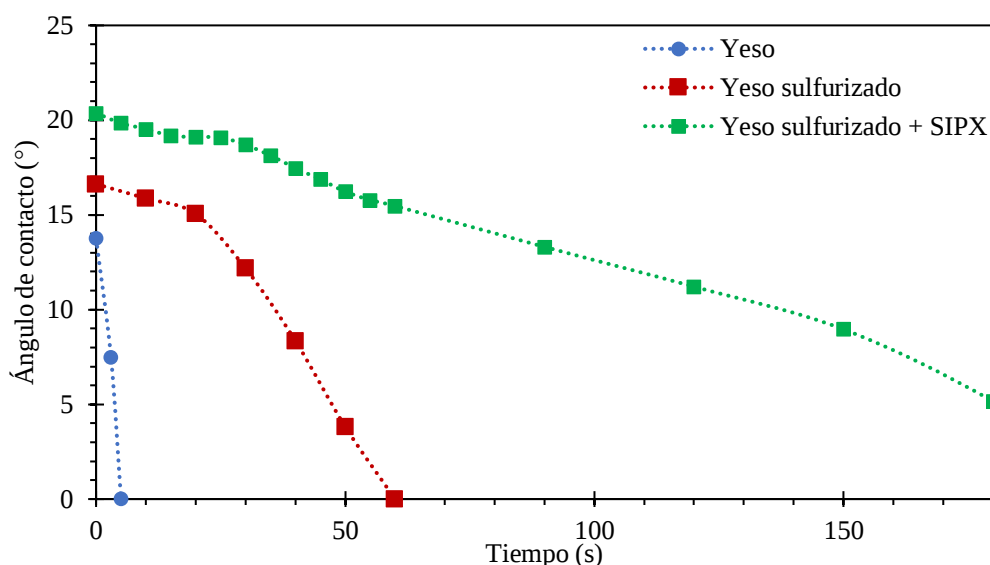


Figura 44. Ángulo de contacto en función del tiempo para y yeso sulfurizado.

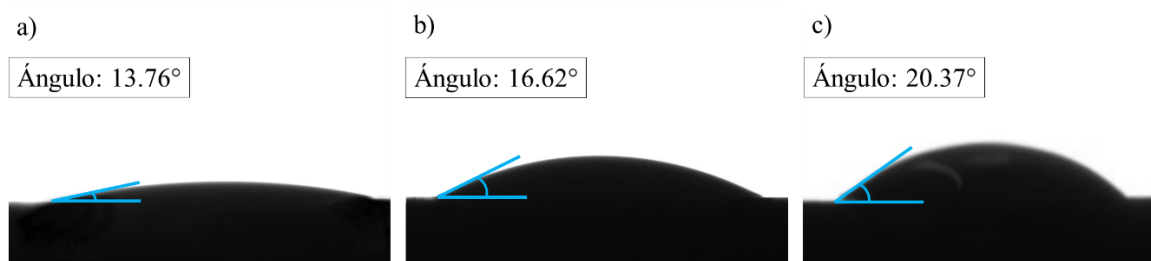


Figura 45. Ángulos de contacto iniciales: a) yeso, b) yeso sulfurizado, c) yeso sulfurizado + SIPX.

Los resultados de las mediciones de ángulo de contacto son congruentes con el orden de los valores de K_{ps} para formación de sulfuros metálicos, así como con el análisis elemental del concentrado de flotación. Es decir, de las fases sintéticas, la que mostró una mayor diferencia en su ángulo de contacto inicial y, por ende, mayor hidrofobicidad proporcionada por la sulfurización fue la natrojarosita, la cual, porta en su estructura cationes de hierro que pudiesen ser afines al azufre, por lo menos en mayor proporción que los cationes de plomo y

calcio contenidos en la anglesita y yeso respectivamente, cuyos valores de K_{ps} para sus sulfuros correspondientes son menores al del hierro y que, además, mostraron una diferencia pequeña en cuanto a sus valores de ángulo de contacto con respecto a la jarosita. Adicionalmente, dado que el yeso no tuvo efecto superficial por sulfurización, su afinidad por el colector en comparación con las otras fases que componen el residuo se vio disminuida, lo cual se aprecia en el análisis elemental para calcio del concentrado de flotación mostrado en la Tabla 13, habiendo disminuido en un 8.06 %.

5.3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó el análisis por FTIR para RM y RMS. Los resultados se muestran en la Figura 46. En 3391 cm^{-1} se muestra la banda característica de vibración del grupo funcional OH^- , congruente con la presencia de natrojarosita, cuya estructura contiene seis grupos de esta naturaleza. En la región de $\sim 1619\text{ cm}^{-1}$ se ubica la señal correspondiente a la flexión de las moléculas de agua en la superficie (Kerolli-Mustafa *et al.*, 2013). En la región de 1066 cm^{-1} y 663 cm^{-1} se muestran las bandas características del grupo funcional SO_4^{2-} para la vibración de elongación y flexión respectivamente (Reyes *et al.*, 2016; Sasaki *et al.*, 1998). La señal ubicada 663 cm^{-1} corresponde a la fase de sulfato de calcio o yeso (Socrates, 2001). Este grupo es característico de la mayoría de las especies que integran el residuo metalúrgico. Adicionalmente, la banda ubicada en 797 cm^{-1} puede corresponder también a una vibración de deformación del grupo sulfato dado que el residuo metalúrgico es una mezcla de varias fases que contienen este grupo funcional. Para el residuo sulfurizado estas bandas presentan una disminución que puede atribuirse a que, a nivel superficial, el contenido de sulfatos disminuye por efecto de sulfurización y probable formación de sulfuros metálicos, cuyas bandas de vibración generalmente solo son observables en números de onda menores a 400 cm^{-1} (Reyes *et al.*, 2016).

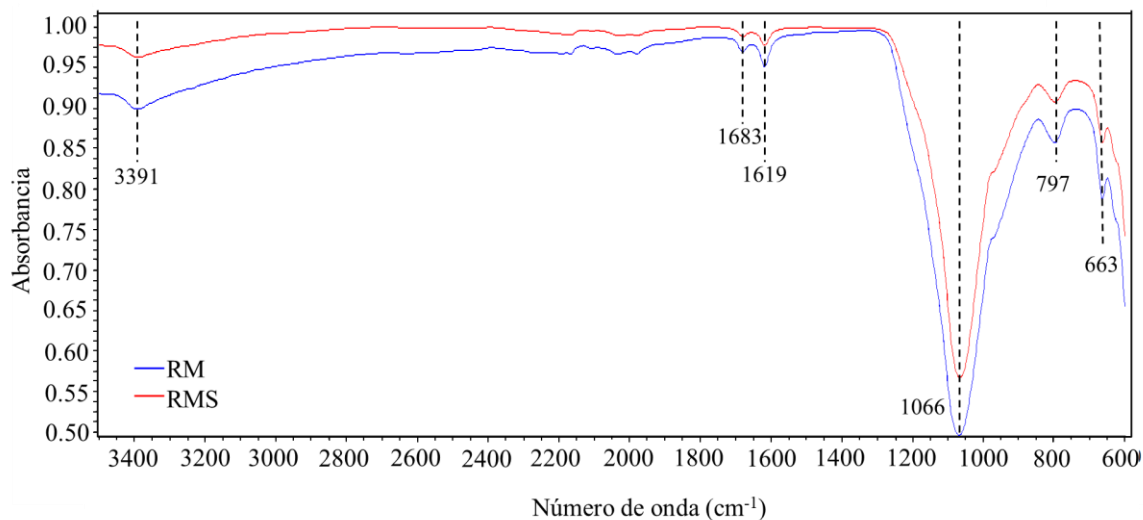


Figura 46. Espectro de FTIR para RM y RMS.

En la Figura 47 se muestra el espectro FTIR de xantato isopropílico de sodio utilizado en este estudio, en el cual se pueden observar las bandas características de este tipo de colectores. La banda ubicada en 1041 cm^{-1} corresponde a la vibración de elongación del enlace $\text{C}=\text{S}$. La banda pronunciada ubicada en 1089 cm^{-1} corresponde a la vibración de elongación simétrica del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, mientras que las bandas ubicadas en 1140 y 1190 cm^{-1} corresponden a la elongación asimétrica del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. (Zhang *et al.*, 2013).

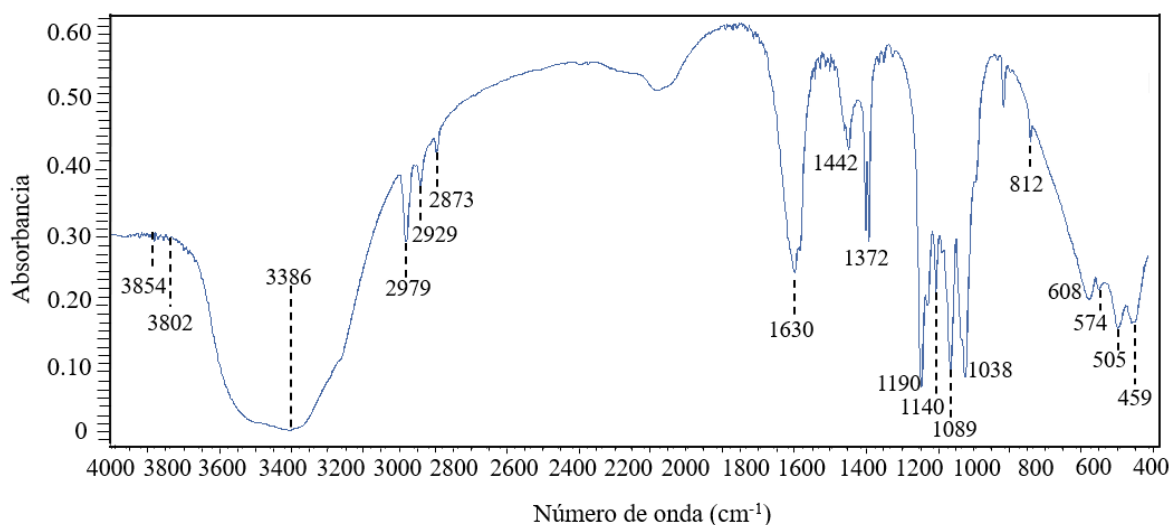


Figura 47. Espectro FTIR de xantato isopropílico de sodio (SIPX).

Finalmente se realizó el estudio para los sistemas de RM +SIPX y RMS + SIPX. Este resultado se muestra en la Figura 48. Resulta notorio un incremento tanto en la intensidad como en la amplitud del pico ubicado en 1066 cm^{-1} . Puesto que no existe la posibilidad de formación de nuevos sulfatos, y que gran cantidad de picos característicos del xantato se encuentran en la región de $800\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$, es posible inferir que dichos picos se encuentren enmascarados bajo la señal correspondiente al grupo SO_4^{2-} , resultando en el incremento del hombro ubicado en 965 cm^{-1} y la formación de una pequeña señal en 630 cm^{-1} que pudiese corresponder a la flexión del enlace S-C=S .

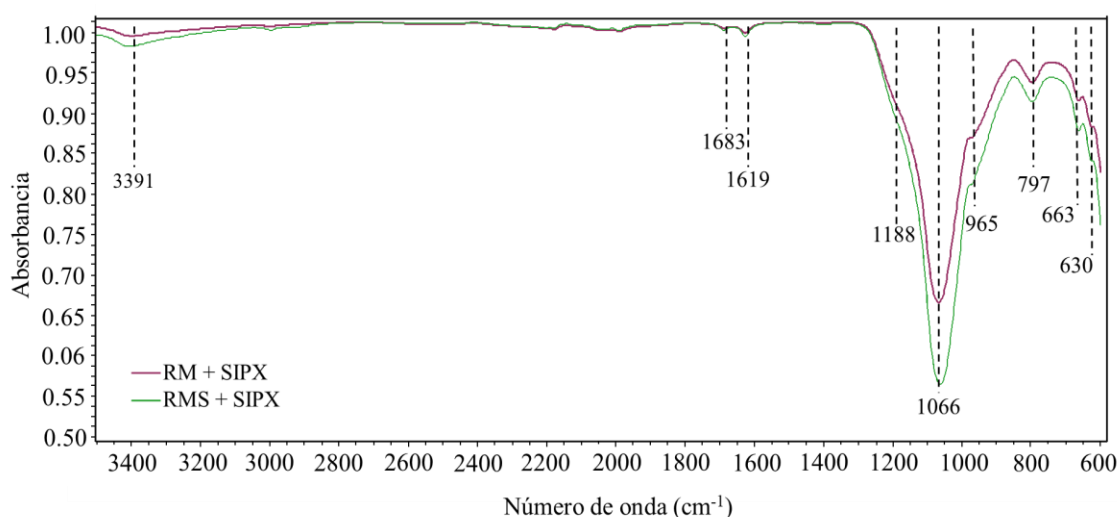


Figura 48. Espectro de FTIR para RM +SIPX y RMS + SIPX.

5.3.4 Adsorción de colector sobre el residuo metalúrgico

a) Cinéticas de adsorción

Se llevó a cabo experimentos para conocer la relación que existe entre el tiempo de contacto del residuo metalúrgico con el colector, y la cantidad que se puede adsorber de este último. La experimentación se realizó para el residuo sin tratar y tratado mediante sulfurización biogénica. Los resultados se observan en la Figura 49.

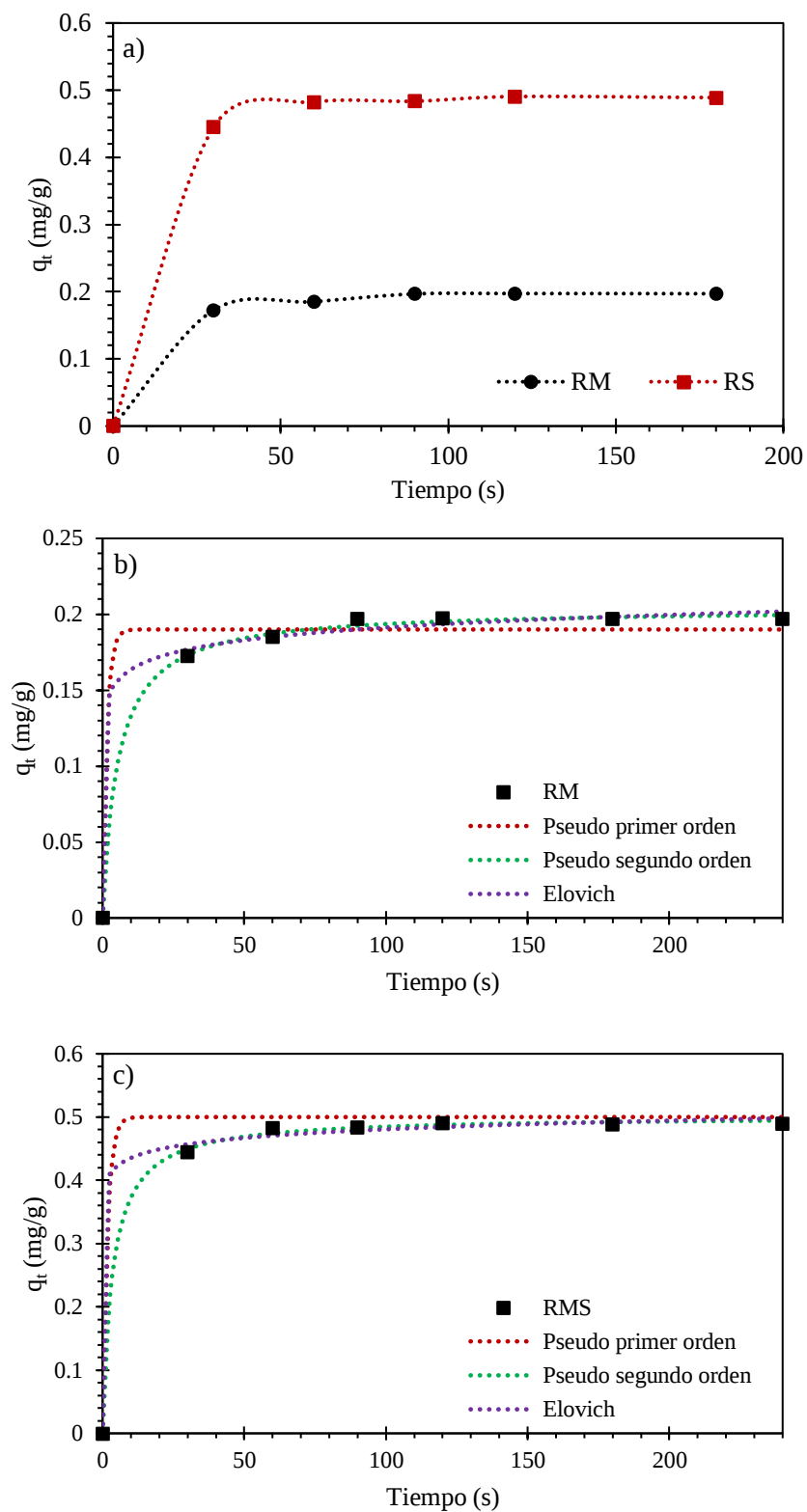


Figura 49. Resultados de la cinética de adsorción. a) Cinética de adsorción para RM y RMS: $C_{i\text{SIPX}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 10 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{rpm} = 300 \text{ min}^{-1}$. b) Ajuste de modelos cinéticos para RM. c) Ajuste de modelos cinéticos para RMS.

El tiempo de equilibrio en ambos casos estudiados, es decir, el tiempo en el cual la superficie del adsorbato (el residuo metalúrgico) no es capaz de interactuar con más moléculas de adsorbente (colector), se alcanzó a los 30 s de contacto, sin embargo, la cantidad de colector adsorbida a la superficie del residuo (q_e experimental) se incrementó desde 0.1851 mg/g hasta 0.482 mg/g al haber sido previamente tratado mediante activación con H_2S .

El ajuste de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (PPO), pseudo-segundo orden (PSO) y Elovich, puede observarse en la Tabla 15.

Tabla 15. Resultados de los ajustes no lineales para los diferentes modelos cinéticos de adsorción.

	Residuo metalúrgico	Residuo sulfurizado
q_e experimental (mg g ⁻¹)	0.1851	0.482
Pseudo Primer Orden		
q_e (mg g ⁻¹)	0.19	0.5
k_1 (min ⁻¹)	0.64819	0.58089
R^2	0.98031	0.97646
RSS	0.00005213	0.0039
Pseudo Segundo Orden		
q_e (mg g ⁻¹)	0.20397	0.50156
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.91599	0.5745
R^2	0.99872	0.99923
RSS	0.0000340158	0.000127479
Elovich		
a (mg g ⁻¹)	83.16728	50.79349
b (mg g ⁻¹)	0.00102	0.000000126652
R^2	0.99614	0.99748
RSS	0.0001021	0.000418309

El modelo que mostró un mejor ajuste con una mayor R^2 y menor suma de cuadrados residual, y, por lo tanto, describe mejor el comportamiento de la adsorción para ambos sistemas fue el modelo de pseudo segundo orden (PSO). Este modelo describe la adsorción asumiendo que la superficie del material adsorbente es heterogénea y que es rica en sitios activos (Wang y

Guo, 2020). Es evidente el aumento de sitios activos donde las moléculas de colector muestran afinidad cuando el residuo metalúrgico ha sido sulfurizado al existir el aumento de q_e mencionado con anterioridad. A pesar de esto, también se aprecia una correlación alta con el modelo de Elovich. El ajuste a los dos modelos puede reflejar diferentes mecanismos dominantes en distintas etapas del proceso de adsorción: El modelo de PSO puede describir mejor la adsorción inicial debido a la abundancia de sitios activos y el control químico. El modelo de Elovich puede describir bien el comportamiento cuando los sitios se saturan gradualmente y predomina la heterogeneidad de la superficie. Tratándose de un residuo de varias etapas consecuentes de transformación química, cuya matriz no es uniforme, y cuya composición se ha visto reflejada en los estudios de caracterización por DRX y MEB-EDS, es consistente que este modelo haya tenido un mejor ajuste.

b) Isotermas de adsorción

La función de las isotermas de adsorción se centra en describir la interacción y distribución de las moléculas adsorbidas sobre un material adsorbente cuando el sistema se encuentra en equilibrio (Okeola y Odebunmi, 2010) En este sentido, se realizó experimentos para el sistema residuo-colector cuando el residuo metalúrgico fue sometido al tratamiento de sulfurización biogénica y sin esta a diferentes valores de pH. Los resultados se observan en las Figuras 50, 51 y 52.

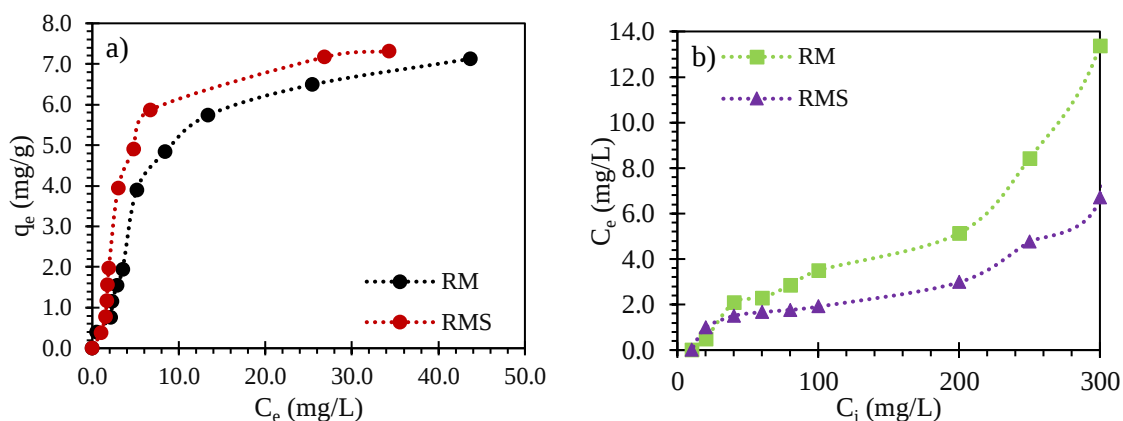


Figura 50. a) Isotermas de adsorción para RM y RMS; b) Relación de concentración de SIPX inicial y concentración de SIPX en equilibrio para RM y RMS: $V = 10$ mL, $pH = 4$, $T = 25$ °C y $rpm = 300$ min^{-1} .

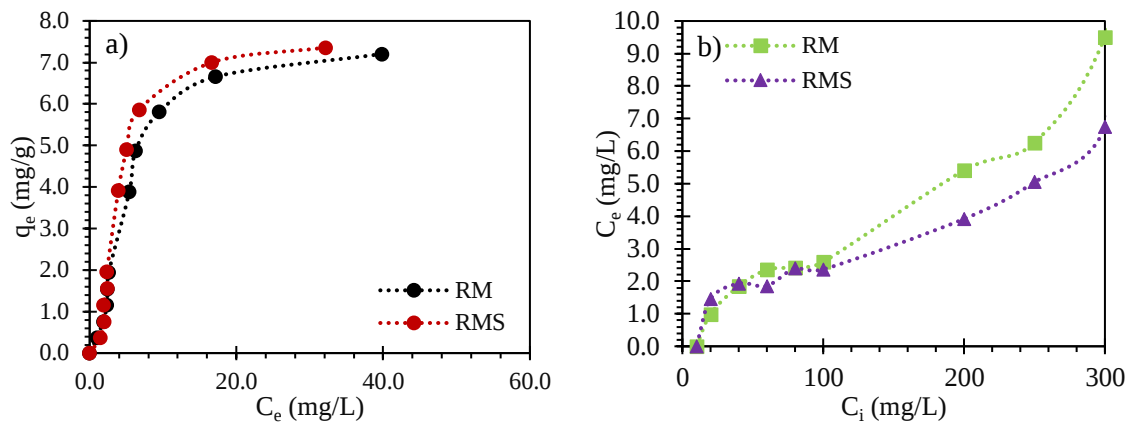


Figura 51. a) Isotermas de adsorción para RM y RMS; b) Relación de concentración de SIPX inicial y concentración de SIPX en equilibrio para RM y RMS: $V = 10$ mL, $pH = 7$, $T = 25$ °C y $rpm = 300$ min^{-1} .

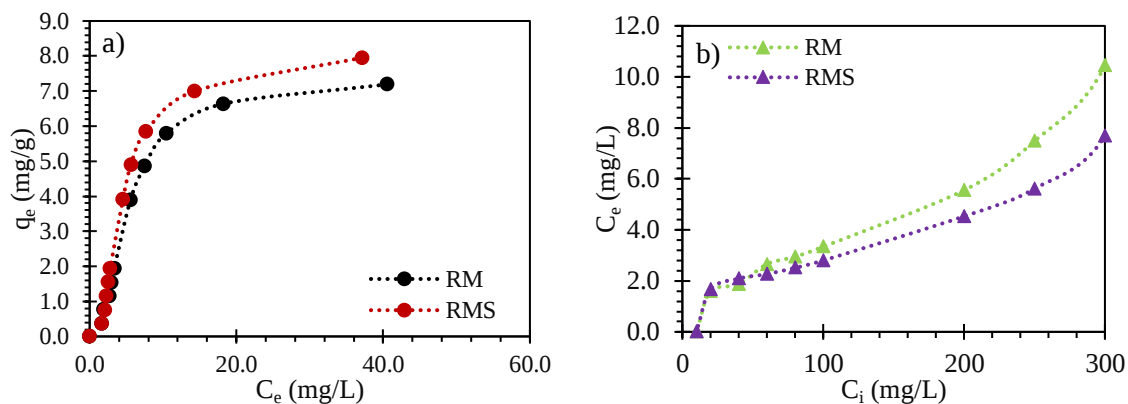


Figura 52. a) Isotermas de adsorción para RM y RMS; b) Relación de concentración de SIPX inicial y concentración de SIPX en equilibrio para RM y RMS: $V = 10$ mL, $pH = 10$, $T = 25$ °C y $rpm = 300$ min^{-1} .

En los tres casos, pese a que la cantidad adsorbida de colector (q_e) haya tomado valores cercanos, la diferencia proporcionada por el tratamiento de sulfurización biogénica radica en la concentración remanente de colector en la solución, apreciable en las Figuras 50 b), 51 b) y 52 b). Esto se traduce en que, aunque la concentración inicial de colector para cada punto haya sido la misma, la disminución de moléculas de este de la solución se incrementó cuando se añadió el agente sulfurizante. Por ejemplo, en la Figura 49 a), se muestra un valor de q_e de

3.832 mg/g cuando C_e fue de 5.132 mg/L en el sistema en el que el residuo metalúrgico no fue sulfurizado, mientras que, para un valor similar de q_e , es decir, 3.940 mg/g, C_e resultó ser menor, con un valor de 2.978 mg/L en el sistema donde sí hubo sulfurización.

El mismo tipo de comportamiento fue apreciable en los experimentos realizados a pH = 4, pH = 7 y pH = 10, por lo cual, es preciso aseverar que la adsorción de colector se ve influenciada positivamente al añadir la etapa de sulfurización, y con ello, la probabilidad de que partículas de residuo obtengan un mayor grado de hidrofobicidad y se logre una mejora en la flotación y, por lo tanto, una mayor recuperación de plata.

El ajuste de modelos de isothermas a diferentes valores de pH para el residuo metalúrgico sulfurizado y sin sulfurizar se muestra en las Figuras 53, 54 y 55.

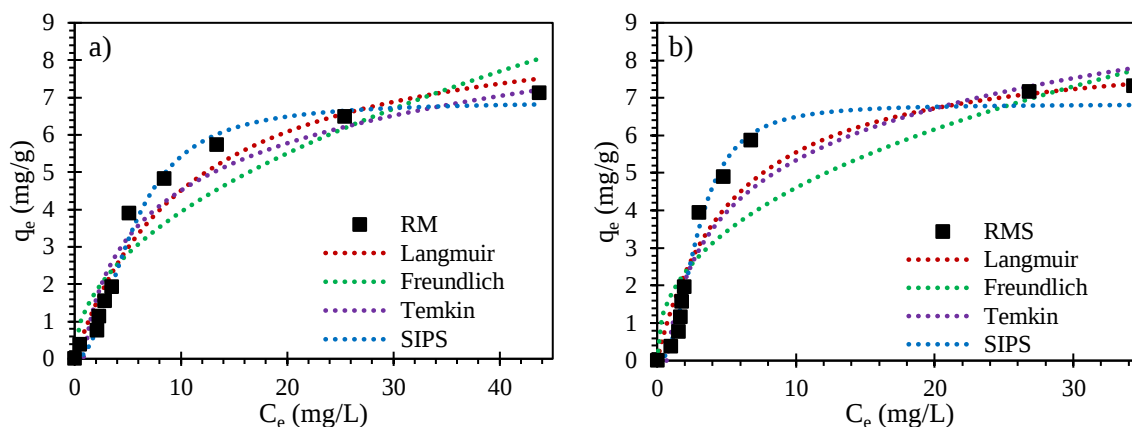


Figura 53. Ajuste de modelos de isothermas a pH 4: a) RM; b) RMS.

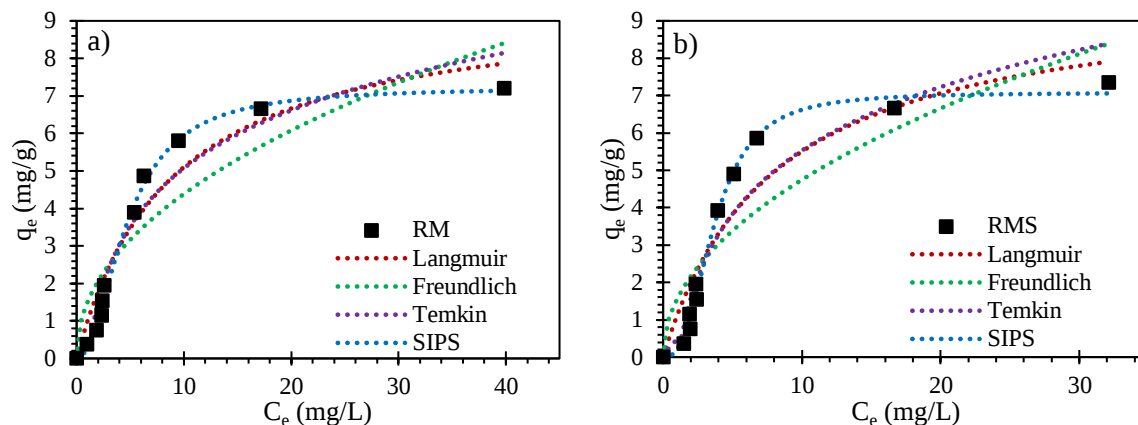


Figura 54. Ajuste de modelos de isotermas a pH 7: a) RM; b) RMS.

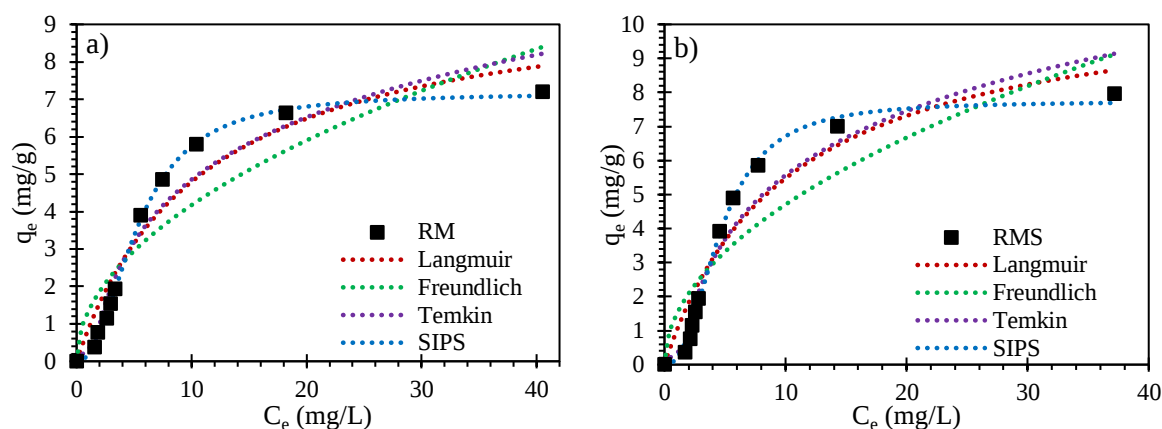


Figura 55. Ajuste de modelos de isotermas a pH 10: a) RM; b) RMS.

Los valores obtenidos para los parámetros de los distintos modelos de isotermas se muestran en la Tabla 16. El ajuste para isotermas a los tres valores de pH en los dos sistemas de residuo (sulfurizado y sin sulfurizar) mostró una mejor relación con el modelo de SIPS, considerando la cercanía del valor del coeficiente de determinación R^2 a 1.

Tabla 16. Resultados de los ajustes no lineales para los diferentes modelos de isotermas de adsorción.

	Residuo metalúrgico			Residuo metalúrgico sulfurizado		
	pH 4	pH 7	pH 10	pH 4	pH 7	pH 10
Langmuir						
$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	9.34776	9.60818	10.00465	8.52952	9.84	11.00463
k_L (L mg ⁻¹)	0.09306	0.11311	0.09202	0.18593	0.1267	0.09901
RSS	3.75409	4.29924	4.77489	6.46416	7.49492	7.19761
R ²	0.93898	0.93233	0.92453	0.89813	0.88496	0.90013
Freundlich						
k_F (mg g ⁻¹)	1.2891	1.48377	1.31945	1.74806	1.54136	1.47355
n	2.06425	2.12445	2.00019	2.37848	2.04768	1.98358
RSS	8.30108	11.43794	11.46814	13.12563	14.01292	14.99057
R ²	0.86508	0.81997	0.81874	0.79316	0.78491	0.792
Temkin						
K_T (mg g ⁻¹)	1.17827	0.98052	0.75346	1.4526	0.95141	0.77409
B (mg g ⁻¹)	1.89864	1.66732	1.60737	57.09245	1.5916	1.51398
RSS	6.78549	3.64634	3.0458	6.00193	5.35177	4.28779
R ²	0.87592	0.93543	0.94584	0.89360	0.90759	0.93307
SIPS						
$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	6.895	7.07996	7.17413	6.8244	7.22802	7.74093
k_a (L mg ⁻¹)	0.02769	0.03061	0.02562	0.07337	0.04215	0.0353
n	2.12162	2.04249	2.19506	2.42671	2.67224	2.41015
RSS	1.18843	0.31937	0.07753	0.90560	0.45493	0.34161
R ²	0.97827	0.99434	0.99862	0.98395	0.99214	0.99467

La isoterma de Langmuir-Freundlich (SIPS) describe la superficie del adsorbente como un material heterogéneo, consistente con el modelo cinético de adsorción obtenido en la experimentación previa, cuya base es también la heterogeneidad del adsorbente. En los tres casos de pH, el valor de la capacidad de adsorción máxima ($q_{\max}$) mostró un incremento al añadir la etapa de sulfurización. Esto puede deberse al aumento de sitios activos, o a la

adecuación de los ya existentes por medio de la sulfurización. Es decir, dado que la adsorción de xantato a los minerales sulfurados ocurre a través de una reacción química, el tratamiento propuesto en este proyecto parece favorecer este mecanismo.

Asimismo, en los tres casos se obtuvo un valor mayor para el parámetro n , que se relaciona con la heterogeneidad de la superficie. Al asumir que se forman especies metálicas sulfuradas en la superficie del residuo al aplicar el tratamiento, es de esperarse una mayor variedad de fases presentes en ella. Esto significa que existen algunos sitios con alta afinidad por el adsorbato (SIPX), mientras que otros tienen afinidades menores. En este caso, la adsorción tiende a ser más selectiva y favorece los sitios más energéticos.

Finalmente, un aumento en el valor de K_s , sugiere una mayor afinidad entre el residuo metalúrgico y el colector proporcionada por el tratamiento sulfurizante. Comportamiento que, aunque sutil, pudo ser observado en los tres valores de pH estudiados. Esto puede ser indicativo de una interacción química más fuerte o específica.

Conclusiones

La modificación superficial del residuo metalúrgico mediante el uso de sulfuro de hidrógeno biogénico resultó en cambios significativos en sus propiedades físico-químicas, evidenciados tanto en las fases presentes en el residuo como en las sintéticas evaluadas. Los experimentos de ángulo de contacto mostraron un incremento en el grado de hidrofobicidad en algunas de las fases mayoritarias presentes en el residuo (natrojarosita y anglesita), sin embargo, el yeso no mostró ningún cambio en este sentido. Este incremento siguió el orden: natrojarosita > anglesita >> yeso, lo que también se reflejó en los tiempos de adsorción del colector. Estos resultados son congruentes con los experimentos de microflotación, donde se observó que la natrojarosita fue la fase mayoritariamente concentrada, mientras que el yeso, que presentó menor cambio en su hidrofobicidad, no fue recuperado en el concentrado. Esto confirma que la plata se encuentra principalmente en la estructura cristalina de la natrojarosita, formando una solución sólida de Na-Ag jarosita (argento-natrojarosita).

Por otro lado, los experimentos de adsorción de colector también evidenciaron una mejora significativa en la interacción del xantato sobre las superficies tratadas. Las mediciones de potencial zeta (ζ) antes y después del tratamiento de sulfurización mostraron variaciones que indicaron un aumento en la adsorción de colector, con un incremento de la cantidad máxima adsorbida de 7.17 a 7.74 mg/g. Este cambio en la superficie de los minerales oxidados del residuo metalúrgico tratado favoreció la flotación selectiva y eficiente de las especies que contienen plata.

La sulfurización con H_2S biogénico y la posterior flotación permitieron incrementar la recuperación de plata del residuo metalúrgico en un 13.8 %, alcanzando un 68.94 % en condiciones de operación optimizadas mediante un diseño experimental Box-Behnken ($\text{pH} = 7.79$, concentración de colector $[\text{SIPX}] = 9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, y tiempo de sulfurización de 2 h). Estos resultados confirman la efectividad del proceso de sulfurización como una estrategia sostenible para mejorar la recuperación de metales preciosos contenidos en residuos metalúrgicos.

Este trabajo logró cumplir con el objetivo planteado de emplear sulfuro de hidrógeno obtenido mediante métodos biológicos como activador superficial del residuo metalúrgico,

logrando modificar sus propiedades físicas y químicas para posibilitar la recuperación eficiente de plata mediante flotación. Los resultados obtenidos no solo validan la viabilidad técnica de esta estrategia, sino que también destacan su potencial como una alternativa más sostenible y económica en comparación con los métodos tradicionales de activación superficial.

El desarrollo de este proceso abre nuevas oportunidades para la valorización de residuos metalúrgicos, transformándolos de desechos problemáticos en fuentes estratégicas de elementos de alto valor económico. Este enfoque, que combina el aprovechamiento de subproductos biológicos con técnicas avanzadas de concentración de metales, constituye una contribución significativa hacia la implementación de procesos más responsables y sostenibles dentro de la industria minera e hidrometalúrgica. Asimismo, establece una base sólida para futuras investigaciones dirigidas al diseño de tecnologías aplicables a escala industrial, promoviendo una economía circular en el sector de los recursos minerales.

Referencias

- Abarca-Rodríguez, J. J. (2011). *Flotación de Minerales*. Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión.
- Alfaro, P., Moctezuma, C., y Castro, S. (2000). Improvements in the Leaching Circuit of IMMSA's Zinc Plant in San Luis Potosí, México. En *Lead-Zinc 2000* (pp. 251–260). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118805558.ch14>
- Al-Ghouti, M. A., y Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383>
- Alghunaim, A., Kirdponpattara, S., y Newby, B. M. Z. (2016). Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*, 287, 201–215. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2015.10.002>
- Anderson, M. J., y Whitcomb, P. J. (2016). *RSM Simplified: Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments* (2nd ed.). Productivity Press. <https://doi.org/10.1201/9781315382326>
- Andrea-Blanco, E. (2014). *Tecnología mineralúrgica. Bloque II. Capítulo 7. Trituración*. Universidad de Cantabria.
- Aragón, A. (2021). *Técnicas de caracterización y procedimientos empleados en la mineralogía aplicada al beneficio de minerales*. Ibukku.
- Asokan, P., Saxena, M., y Asolekar, S. R. (2006). Hazardous jarosite use in developing non-hazardous product for engineering application. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1589–1599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.054>
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., y Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017(1), 3039817. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Azañero-Ortiz, A., Nuñez-Jara, P. A., Figueroa-Loli, A., León-Delgado, E., Fernández-Salinas, S., Orihuela-Salazar, R., Caballero-Ríos, M., Bazán-Reyes, R., y Yi-Choy-Aragón, S. (2002). Flotación de minerales oxidados de plomo. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 5(10), 34–43.
- Babu, M. N., Sahu, K. K., Pandey, B. D., y Mankhand, T. R. (2004). Kinetics of leaching of zinc from sphalerite concentrate with sodium persulphate. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 43(3), 321–328. <https://doi.org/10.1179/000844304794409987>
- Bacon, R. F., y Boe, E. S. (1945). Hydrogen sulfide production from sulfur and hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry*, 37(5), 469–474.

- Barthés-Labrousse, M. G. (2009). Surface characterization. En Y. M. Tsipenyuk (Ed.), *Physical Methods, Instruments and Measurements: Vol. III* (pp. 58–80). EOLSS Publishers. Ramsey.
- Bleier, A., Goddard, E. D., y Kulkarni, R. D. (1977). Adsorption and critical flotation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 59(3), 490–504. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90045-5)
- Box, G. E. P., Hunter, J. S., y Hunter, W. G. (2005). *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery* (2nd ed.). Wiley.
- Boyanov, B., Peltekov, A., y Petkova, V. (2014). Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative roasting. *Thermochimica Acta*, 586, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.005>
- Briones-Gallardo, R., González-Muñoz, M., García-Bautista, I., Valdés-Lozano, D., Toledano-Thompson, T., Polanco-Lugo, E., Rivera-Madrid, R., y Valdez-Ojeda, R. (2022). Hydrogen Sulfide Production with a Microbial Consortium Isolated from Marine Sediments Offshore. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10(3), 436. <https://doi.org/10.3390/jmse10030436>
- Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores*. <https://telegram.me/Geologybooks>
- Calla-Choque, D., y Lapidus, G. T. (2020). Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample. *Hydrometallurgy*, 192, 105289. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105289>
- Calla-Choque, D., Nava-Alonso, F., y Fuentes-Aceituno, J. C. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.085>
- CAMIMEX. (2022). *Informe Anual 2022*. <https://www.camimex.org.mx/application/files/6116/7053/3693/info2022.pdf>.
- Campos A. S., y da Luz, J. A. M. (2016). Microflotación de minerales de itabiritos. En *XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*. (Vol. 1, pp. 361–366). https://www.researchgate.net/publication/309176499_Microflotacion_de_minerales_de_itabiritos
- Canpolat, G., y Ziyadanoğullari, R. (2023). Recovery of copper from complex copper oxide ore by flotation and leaching methods. *Advanced Physical Research*, 5(2), 103–116.
- Carmona-Rodríguez, A. M. (2012). *Evaluación de biodispersantes de azufre en la regeneración de catalizadores gastados*. Universidad Nacional Autónoma de México.

- Castro, S. A. (2004). *Optimización del proceso de recuperación de plata y oro en la flotación de los lodos ácidos de plomo-plata en refinerías electrolíticas de zinc* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Chau, T. T., Bruckard, W. J., Koh, P. T. L., y Nguyen, A. V. (2009). A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 150(2), 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.003>
- Çopur, M., Özmetin, C., Özmetin, E., y Kocakerim, M. M. (2004). Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(8), 1007–1014. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2003.10.001>
- Cord-Ruwisch, R. (1985). A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods*, 4(1), 33–36. [https://doi.org/10.1016/0167-7012\(85\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0167-7012(85)90005-3)
- Dashti, A., y Rashchi, F. (2005). Estimation of reagent consumption in lead flotation of a zinc leach residue. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44(4), 483–488. <https://doi.org/10.1179/cm.2005.44.4.483>
- Dold, B., y Fontboté, L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1–3), 3–55. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(01\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00174-1)
- Domínguez, J., y Castaño-Tostado, E. (2016). *Diseño de Experimentos: Estrategias y análisis en ciencias e ingenierías*. Alpha Editorial.
- Drouet, C., Pass, K. L., Baron, D., Draucker, S., y Navrotsky, A. (2004). Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2197–2205. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2003.12.001>
- Dutrizac, J. E., y Jambor, J. L. (2000). Jarosites and Their Application in Hydrometallurgy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1), 405–452. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.8>
- EHS Laboratories. (2023). *What Are The 13 Priority Pollutant Metals?* <https://leadlab.com/what-are-the-13-priority-pollutant-metals/>.
- Elizondo Álvarez, M. A., Uribe Salas, A., Bello Teodoro, S., Alonso González, O., Elizondo Álvarez, M. A., Uribe Salas, A., Bello Teodoro, S., y Alonso González, O. (2021). Comportamiento de flotación y mecanismos de interacción entre la anglesita e hidroxamatos. *Epistemos (Sonora)*, 15(31), 22–30. <https://doi.org/10.36790/EPISTEMUS.V15I31.182>
- EPA. (2014). *Priority Pollutant List*. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.

- Escot-Espinoza, V. M., Ramos-Arroyo, Y. R., Lázaro, I., Montes-Avila, I., Carrizalez-Yañez, L., y Briones-Gallardo, R. (2021). Presence of Arsenic in Potential Sources of Drinking Water Supply Located in a Mineralized and Mined Area of the Sierra Madre Oriental in Mexico. *Toxics*, 9(11), 307. <https://doi.org/10.3390/toxics9110307>
- Foster, L. S. (1928). *Preparation of xanthates and other organic thiocarbonates*. University of Utah in co-operation with the United States Bureau of Mines.
- Fuerstenau, D. W., y Pradip. (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114–115, 9–26. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006>
- Gonzalez-Ibarra, A. A., Nava-Alonso, F., Uribe-Salas, A., y Castillo-Ventureno, E. N. (2016). Descomposition kinetics of industrial jarosite in alkaline media for the recovery of precious metals by cyanidation. *Can Metall Q*, 55, 448–454.
- Hadler, K., Aktas, Z., y Cilliers, J. J. (2005). The effects of frother and collector distribution on flotation performance. *Minerals Engineering*, 18(2), 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.09.014>
- Han, G., Wen, S., Wang, H., y Feng, Q. (2021). Surface sulfidization mechanism of cuprite and its response to xanthate adsorption and flotation performance. *Minerals Engineering*, 169, 106982. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106982>
- Han, H., Sun, W., Hu, Y., Jia, B., y Tang, H. (2014). Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidization-flotation in zinc hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.091>
- Haynes, W. M. (2013). Handbook of Chemistry and Physics. En W. M. Haynes (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (93a ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315380476/CRC-HANDBOOK-CHEMISTRY-PHYSICS-WILLIAM-HAYNES>
- Herrera-Urbina, R. y Fuerstenau, D. W. (1983). *Aspectos termodinámicos de la flotación de anglesita, cerusita, malaquita y crisocola*. Universidad de California.
- Hougen, O. A., Watson, K. M., y Ragatz, R. A. (2021). *Chemical Process Principles: Material and energy balances. Part one*. (Wiley J.).
- IMMSA Grupo México. (2013). *Manual General del Área Húmeda. Revisión 11, 2013*.
- INEGI. (2023). *Economía y Sectores Productivos. Minería*. https://www.inegi.org.mx/temas/mineria/#Informacion_general.
- Ingraham J. L., y Ingraham C. A. (1998). *Introducción a la microbiología.: Vol. II*. Reverté.
- Islas, H., Flores, M. U., Juárez, J. C., Reyes, M., Blanco, A., Gutiérrez, E. J., Aguilar, J., Nolasco, M. C., Rodríguez, I., y Reyes, I. A. (2021). Silver leaching from jarosite-type

- compounds using cyanide and non-cyanide lixiviants: A kinetic approach. *Minerals Engineering*, 174, 107250. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107250>
- Iwasaki, I., y Cooke, S. R. B. (1958). The Decomposition of Xanthate in Acid Solution. *Journal of the American Chemical Society*, 80(2), 285–288. <https://doi.org/10.1021/ja01535a008>
- Izquierdo, J. F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., y Fité, C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas* (Edicions de la Universitat de Barcelona, Ed.).
- Jambor, J. L. (1999). Nomenclature of the alunite supergroup. *The Canadian Mineralogist*, 37(6), 1323–1341.
- Ju, S., Zhang, Y., Zhang, Y., Xue, P., y Wang, Y. (2011). Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 554–558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.049>
- Kerolli-Mustafa, M., Bačić, I., y Ćurković, L. (2013). Investigation of jarosite process tailing waste by means of raman and infrared spectroscopy. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 44(9), 768–773. <https://doi.org/10.1002/mawe.201300172>
- Kerolli-Mustafa, M., Fajković, H., Rončević, S., y Ćurković, L. (2015). Assessment of metal risks from different depths of jarosite tailing waste of Trepča Zinc Industry, Kosovo based on BCR procedure. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.09.001>
- Kim, B.-S., Jeong, S.-B., Kim, Y., y Kim, H.-S. (2010). Oxidative Roasting of Low Grade Zinc Sulfide Concentrate from Gagok Mine in Korea. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 51(8), 1481–1485. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010045>
- Kirk-Nordstrom, D., y Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En G. S. Plumlee y M. J. Logsdon (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Reviews in Economic Geology* (Vol. 6A, pp. 133–160). SOCIETY OF ECONOMIC GEOLOGISTS, INC.
- Kulkarni, R. D., y Somasundaran, P. (1980). Flotation chemistry of hematite/oleate system. *Colloids and Surfaces*, 1(3–4), 387–405. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(80\)80025-4](https://doi.org/10.1016/0166-6622(80)80025-4)
- Kung, C. H., Sow, P. K., Zahiri, B., y Mérida, W. (2019). Assessment and Interpretation of Surface Wettability Based on Sessile Droplet Contact Angle Measurement: Challenges and Opportunities. *Advanced Materials Interfaces*, 6(18). <https://doi.org/10.1002/admi.201900839>
- Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman Spectroscopy* (2nd ed.). ELSEVIER.
- Leja, J. (1981). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7975-5>

- Liu, C., Zhu, G., Song, S., y Li, H. (2018). Interaction of gangue minerals with malachite and implications for the sulfidization flotation of malachite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 679–684. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.045>
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Bender, K. S., Buckley, D. H., y Stahl, D. A. (2018). *Brock. Biología de los microorganismos* (14a ed.). Pearson.
- Montgomery, D. C. (2007). *Diseño y análisis de experimentos* (2nd ed.). Limusa Wiley.
- Morgan, S. W. K. (1977). *Zinc and Its Alloys*. Macdonald and Evans Ltd.
- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J., Umar, M., Abdulhamid, Z., y Muhammad, A. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 20–26. <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- Navidi Kashani, A. H., y Rashchi, F. (2008). Separation of oxidized zinc minerals from tailings: Influence of flotation reagents. *Minerals Engineering*, 21(12–14), 967–972. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.04.014>
- Neira, G., y Cañas, L. A. (2007). Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos. *Scientia et technica*, 1(36).
- Nolasco, M. C., Rodríguez, I., Vilasó, J. E., Flores, M. U., Pandiyan, T., Gutiérrez, E. J., Aguilar, J., Reyes, M., y Reyes, I. A. (2024). Selective extraction of silver from jarosite residues produced in the zinc hydrometallurgical process using thiourea under acidic conditions: Kinetic analysis and leaching optimization. *Hydrometallurgy*, 231, 106396. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106396>
- Nolasco-Cuenca, M. C. (2022). *Estracción de plata contenida en lodos Pb-Zn en el sistema ácido sulfúrico-tiourea-oxalato: análisis cinético y optimización* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Okeola F.O., y Odebunmi E.O. (2010). Comparison of Freundlich and Langmuir Isotherms for Adsorption of Methylene Blue by Agrowaste Derived Activated Carbon. *Advances in Environmental Biology*, 4(3), 329–335.
- OREAS CRM. (2016). *CERTIFICATE OF ANALYSIS FOR Zn-Pb-Ag REFERENCE MATERIAL OREAS 131b*. <https://www.oreas.com/downloads/?fileId=911>.
- OREAS CRM. (2018). *CERTIFICATE OF ANALYSIS FOR Copper Sulphide Ore (Tritton Cu Project, NSW) CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OREAS 111b*. <https://www.oreas.com/downloads/?fileId=1590>.
- Paredes-Garcés, Á. R. (2018). *Análisis superficial de secciones finas de pirita y potencial zeta de pirita expuesta a reactivos de flotación en aguas salinas* [Tesis de maestría]. Universidad de Concepción.

- Parks, G. A. (1965). The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews*, 65(2), 177–198. <https://doi.org/10.1021/cr60234a002>
- Patiño, F., Cruells, M., Roca, A., Salinas, E., y Pérez, M. (2003). Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentian ammonium jarosite in lime medium. *Hydrometallurgy*, 70(1–3), 153–161. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00074-4)
- Piña Piña, G., Rodríguez Lelis, J. M., y Solano Pérez, J. J. (2021). Determinación de la energía libre superficial del líquido sinovial humano en biomateriales. *CIENCIA ergo-sum*, 28(3). <https://doi.org/10.30878/ces.v28n3a5>
- Postgate, J. R. (1963). Versatile Medium for the Enumeration of Sulfate-Reducing Bacteria. *Applied Microbiology*, 11(3), 265–267. <https://doi.org/10.1128/am.11.3.265-267.1963>
- Pouliquen, F., Blanc, C., Arretz, E., Labat, I., Tournier-Lasserre, J., Ladousse, A., Nougayrede, J., Savin, G., Ivaldi, R., Nicolas, M., Fialaire, J., Millischer, R., Azema, C., Espagno, L., Hemmer, H., y Perrot, J. (2000). Hydrogen Sulfide. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a13_467
- Raghavan, R., Mohanan, P. K., y Patnaik, S. C. (1998). Innovative processing technique to produce zinc concentrate from zinc leach residue with simultaneous recovery of lead and silver. *Hydrometallurgy*, 48(2), 225–237. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00082-0)
- Rao, S. R., y Leja, J. (2004). *Surface chemistry of Froth Flotation, Vol. 2 Reagents and Mechanisms*. Kluwer Academic.
- Rashchi, F., Dashti, A., Arabpour-Yazdi, M., y Abdizadeh, H. (2005). Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue. *Minerals Engineering*, 18(2), 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.014>
- Reyes, I. A., Mireles, I., Patiño, F., Pandiyan, T., Flores, M. U., Palacios, E. G., Gutiérrez, E. J., y Reyes, M. (2016). A study on the dissolution rates of K-Cr(VI)-jarosites: kinetic analysis and implications. *Geochemical Transactions*, 17(1), 3. <https://doi.org/10.1186/s12932-016-0035-7>
- Sánchez, R. C. (2016). *Estudio de la evolución de fases minerales durante la secuencia de tostación–lixiviación de Zinc y su efecto en la flotación de plata y plomo* [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Sandoval-Caballero, I. (1991). *Use of nitrogen in flotation for iron sulphide rejection* [Tesis de maestría]. McGill University.
- Sandré, A. L., y Gaunand, A. (2012). Influence of semi-batch operation on the precipitation of natrojarosite particles from sulfate solutions. *Journal of Crystal Growth*, 342(1), 50–56. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2011.03.064>

- Sasaki, K., Tanaike, O., y Konno, H. (1998). Distinction of jarosite-group compounds by Raman Spectroscopy. *The Canadian Mineralogist*, 36, 1225–1235.
- Secretaría de Economía. (2023, junio 14). *Minería*.
- Shen, Y., Nagaraj, D. R., Farinato, R., y Somasundaran, P. (2016). Study of xanthate decomposition in aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 93, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.04.004>
- Sievert, S., Kiene, R., y Schulz-Vogt, H. (2007). The Sulfur Cycle. *Oceanography*, 20(2), 117–123. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2007.55>
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* (3rd ed.). John Wiley y sons.
- Stumm, W., y Morgan, J. J. (2012). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (3a ed.).
- Tang, L., Tang, C., Xiao, J., Zeng, P., y Tang, M. (2018). A cleaner process for valuable metals recovery from hydrometallurgical zinc residue. *Journal of Cleaner Production*, 201, 764–773. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.096>
- Torres, C. A. (2010). *Optimización del medio para la producción de H₂S a partir de un consorcio de bacterias sulfato reductoras provenientes de una fuente hidrotermal*. [Tesis doctoral]. Universidad Técnica Particular de Loja.
- Tran, H. N., You, S. J., y Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 2671–2682. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.05.009>
- Tsipenyuk, Y. M., y Walls, M. (2009). Imaging and characterizing - Trace element analysis. En Y. M. Tsipenyuk (Ed.), *Physical Methods, Instruments and Measurements: Vol. III* (pp. 1–26). EOLSS Publishers.
- Valero-Varela, M. (2023). *Evaluación de las cinéticas microbianas de consorcios aislados de sedimentos contaminados por residuos mineros de la mina La Aurora, en el Distrito Minero de Xichú, Guanajuato, México*. [Tesis de licenciatura]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Vázquez, J. O. (2018). *Recuperación de molibdenita a partir de residuos de lixiviación* [Tesis de Maestría]. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Vergouw, J. M., Difeo, A., Xu, Z., y Finch, J. A. (1998a). An agglomeration study of sulphide minerals using zeta potential and settling rate. Part II: sphalerite/pyrite and sphalerite/galena. *Minerals Engineering*, 11(7), 605–614. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00045-4)

- Vergouw, J. M., Difeo, A., Xu, Z., y Finch, J. A. (1998b). An agglomeration study of sulphide minerals using zeta-potential and settling rate. Part 1: Pyrite and galena. *Minerals Engineering*, 11(2), 159–169. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00148-9](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00148-9)
- Wang, H., Wen, S., Han, G., y Feng, Q. (2021). Adsorption characteristics of Pb(II) species on the sulfidized malachite surface and its response to flotation. *Separation and Purification Technology*, 264, 118440. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118440>
- Wang, J., y Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122156>
- Wills, B. A. (1987). *Tecnología de Procesamiento de Minerales. Tratamiento de menas y recuperación de minerales* (2a ed.). Limusa.
- Wills, B. A., y Finch, J. A. (2016). *Wills' Mineral Processing Technology. An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery* (8a ed.). Butterworth-Heinemann.
- Wu, D., Wen, S., Deng, J., Liu, J., y Mao, Y. (2015). Study on the sulfidation behavior of smithsonite. *Applied Surface Science*, 329, 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.167>
- Xu, M., Finch, J. A., Rao, S. R., y Lin, D. (1995). Reverse flotation of pyrite from a zinc-concentrate using nitrogen. *Minerals Engineering*, 8(10), 1159–1173. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(95\)00081-Z](https://doi.org/10.1016/0892-6875(95)00081-Z)
- Xue, J., Qu, Y., Chen, Y., Zhang, C., y Bu, X. (2023). Effective sulfide flotation of cerussite by using trithiocyanuric acid as a novel sulfurizing reagent. *Minerals Engineering*, 198, 108087. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108087>
- Zhang, Q., Wen, S., Feng, Q., y Zhang, S. (2020). Surface characterization of azurite modified with sodium sulfide and its response to flotation mechanism. *Separation and Purification Technology*, 242, 116760. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116760>
- Zhang, Y., Cao, Z., Cao, Y., y Sun, C. (2013). FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 434–440. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.06.015>
- Ziyadanogullari, R., y Aydin, F. (2005). A New Application For Flotation Of Oxidized Copper Ore. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 04(02), 67–73. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2005.42006>