

## **Depresión de carbón mineral en flotación usando nanopartículas de almidón como un nuevo reactivo eficiente y ambientalmente sostenible**

Javier Ernesto Vilasó Cadre<sup>1</sup>, Alondra Ramírez Rodríguez<sup>1</sup>, Iván Alejandro Reyes Domínguez<sup>1\*</sup>, Roel Cruz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Metalurgia. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, 78210 San Luis, S.L.P.

\* [alejandro.reyes@uaslp.mx](mailto:alejandro.reyes@uaslp.mx)

### **RESUMEN**

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas esféricas de almidón (5-10 nm) y se utilizaron para la depresión de carbón mineral en la flotación de un carbón sub-bituminoso (CSB) y un mineral carbonoso de bajo rango (MCBR). Las nanopartículas deprimieron el 29.3% del carbón en el CSB y el 48.8% en el MCBR frente al 21% y 33.1% conseguido por el almidón cáustico en cada uno respectivamente. El ángulo de contacto del etanol con la superficie del grafito cambió de 0° a 45.6° cuando se dispersaron las nanopartículas de almidón, aumentando el carácter hidrofílico, lo que justifica la depresión usando este reactivo. El reactivo propuesto es menos peligroso en el manejo que el almidón caustico, además, es más sostenible ambientalmente que otros reactivos para carbón mineral como los tensoactivos, las aminas alquílicas y las sales cuaternarias de amonio.

**PALABRAS CLAVE:** *almidón ; nanopartículas; depresor; carbón mineral*

## **ANTECEDENTES**

El carbón mineral es uno de los materiales hidrofóbicos que pueden acompañar a otros minerales de interés o puede ser el componente de valor durante el procesamiento de minerales. Aunque el carbón presenta hidrofobicidad dependiendo del rango de poder calorífico, generalmente se requieren etapas de separación para concentrarlo, siendo la flotación por espuma la más utilizada. Los reactivos usados en la flotación son críticos para lograr la selectividad del proceso (Bulatovic, 2007). Para el carbón mineral se han usado varios reactivos colectores cuando la flotación es directa, como los hidrocarburos y las aminas (Wang et al., 2019). Sin embargo, no siempre se busca flotar el carbón mineral, muchas veces es necesario su depresión, ya sea para una flotación indirecta o para su separación como parte de la ganga en el caso del beneficio de sulfuros metálicos.

La presencia de carbón en los minerales del grupo de los sulfuros es un problema para su procesamiento. Debido a su elevada área superficial y a su flotabilidad, el carbón provoca un consumo excesivo de reactivos de flotación además de disminuir el grado de los concentrados, respectivamente. Este problema se convierte en algo más significativo cuando se tiene en cuenta que el carbón mineral generalmente tiene cierto grado de oxidación, lo que disminuye su hidrofobicidad y, por tanto, su flotabilidad. La disminución de la flotabilidad provoca que los esquemas de reactivos hidrofóbicos no sean suficientes para la separación por flotación del carbón mineral. Cuando se aplican reactivos hidrofóbicos en carbones oxidados, se requieren elevadas dosificaciones que hacen inviable el proceso para la industria minera.

Entre los depresores más comunes para el carbón mineral están los polímeros como el almidón, dextrina, ciclodextrina y la carboximetilcelulosa. En el caso del almidón, la dosificación a la pulpa de flotación se realiza en forma cáustica, es decir, disuelto en hidróxido de sodio o potasio. Este reactivo es de manejo delicado debido a la propiedad corrosiva de los hidróxidos.

Una de las áreas más activas en la investigación dentro del procesamiento de minerales es el desarrollo de nuevos reactivos de flotación más eficientes. Dentro de esto, la investigación de reactivos nanométricos ha ido ganando atención desde que se estudió el efecto de nanopartículas de poliestireno como colector en la flotación de esferas de vidrio como modelo mineral hidrofílico (Yang et al., 2011, 2012, 2013). A partir de esto, se han estudiado varios nanomateriales como colectores, por ejemplo, nanopartículas de poliestireno funcionalizadas, nanopartículas de hollín, de talco, e incluso de minerales (Liao et al., 2021; Xia et al., 2018).

Se conoce que la mayor eficiencia de los colectores nanométricos de flotación se debe a que aumentan el área de contacto con las partículas de mineral, lo que conlleva a que con una cobertura superficial menor al 10% se logre un alto grado del concentrado. Además, la fuerza de adhesión de las partículas hidrofobizadas a las burbujas de aire es mayor, lo que produce un complejo partícula-burbuja más estable para alcanzar la zona de espuma de la celda (Yang et al., 2011).

A pesar de estos avances, los depresores no han sido estudiados en dimensiones nanométricas. En este trabajo se presenta un estudio de la aplicación de nanopartícula de almidón como reactivos depresores de carbón mineral en la flotación de un mineral carbonoso y de un carbón sub-bituminoso. El reactivo propuesto se dosifica en medio alcohólico, lo que hace más viable ambiental y laboralmente el manejo del depresor durante el proceso de flotación.

## **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### ***Muestras experimentales***

En este trabajo se utilizaron dos muestras, un mineral carbonoso de bajo rango (MCBR) que contenía un  $2.0 \pm 0.03\%$  de carbono orgánico total (COT) y un carbón sub-bituminoso (CSB) que contenía un  $46.2 \pm 0.4\%$  de COT. Ambas muestras fueron suministradas por empresas mineras mexicanas.

### ***Síntesis y caracterización de las nanopartículas***

Para la síntesis del depresor de almidón nanométrico se dispersaron 0.5 g de almidón en 50 mL de solución de NaOH 0.5 mol/L. Luego, se calentó la mezcla a  $80^\circ\text{C}$  con agitación magnética hasta que todo el almidón se disolvió completamente. La solución se enfrió hasta temperatura ambiente. Posteriormente se añadió gota a gota 1 mL de solución de almidón a 20 mL de etanol en agitación constante de 900 rpm (Chin et al., 2014). Las morfología y tamaño de las nanopartículas se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión usando un microscopio JEOL JEM-1230 operado a 200 kV.

### ***Pruebas de microflotación y comparación con almidón cáustico***

Las pruebas de microflotación para estudiar el efecto del reactivo nanométrico como depresor de carbón se realizaron en una celda Hallimond. Para esto, 0.5 g de muestra de mineral se añadieron en la microcelda de flotación y se humedecieron durante 3 min con 5 mL de agua. Luego, se añadió el depresor y se acondicionó la pulpa durante 3 min adicionales; al final, se llenó el tubo con agua hasta 150 mL. Posteriormente, se abrió el flujo de nitrógeno ( $159 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) en agitación de 400 rpm y se colectó el concentrado en 2 min, el cual se secó y pesó, igualmente se hizo con la cola de flotación (Xia et al., 2018). Después del secado, se determinó el contenido de COT en la cola de flotación para evaluar los resultados de la depresión. Para comparar, se utilizó también como depresor el almidón cáustico, el cual se preparó disolviendo almidón en polvo en NaOH 0.5 mol/L.

La Recuperación de Mineral (RM) y la Recuperación de Carbón (RC) fueron las variables de respuesta del proceso de flotación. La primera variable expresa la recuperación total de cola de flotación, mientras que la segunda expresa el grado de carbón respecto al mineral de alimentación. Las Ecuaciones 1 y 2 muestran las expresiones de cálculo de ambas variables.

$$RM (\%) = \frac{m(\text{cola})}{m(\text{alimentación})} \times 100 \quad (1)$$

$$RC (\%) = \frac{COT(\text{cola}) \cdot m(\text{cola})}{COT(\text{alimentación}) \cdot m(\text{alimentación})} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

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

Se calculó la diferencia de RC y RM como un índice de concentración (IC). La expresión se muestra en la Ecuación 3. Mientras mayor es IC mejor ha sido la concentración de la flotación.

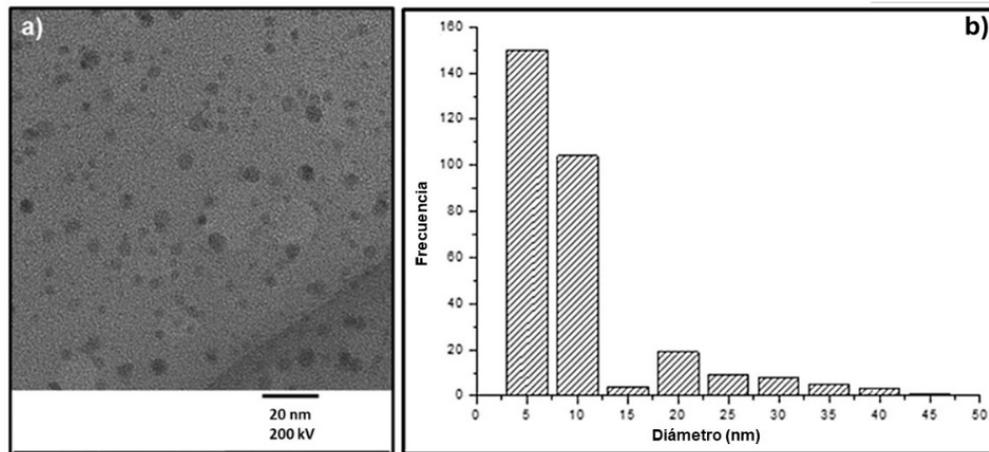
$$IC (\%) = RC - RM \quad (3)$$

### **Medición de ángulo de contacto**

El efecto del depresor sobre la hidrofobicidad se estudió mediante mediciones de ángulo de contacto. Las imágenes de una gota sobre una superficie de grafito como modelo hidrofóbico se obtuvieron utilizando un instrumento Ramé-Hart. Se empleó etanol como medio de comparación debido a que las nanopartículas de almidón fueron dispersadas en esta sustancia. El software ImageJ se utilizó para la medición del ángulo de contacto.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La metodología de síntesis en términos de nanoquímica usada para sintetizar las nanopartículas de almidón es de tipo bottom-up, donde se parte de precursores de menor tamaño, en este caso las moléculas de almidón disueltas en solución alcalina, hasta obtener el nanomaterial (Abid et al., 2022). La Figura 1a muestra la micrografía electrónica de transmisión de las nanopartículas de almidón. Se observa una morfología esférica con tamaño muy inferior a los 20 nm. Además, existe poca variabilidad aparente en los diámetros. Esto se corrobora mejor en la Figura 1b, donde se puede observar el histograma de los diámetros de las partículas. La mayor cantidad de partículas presentan tamaños entre 5 y 10 nm, mientras que una pequeña cantidad presenta tamaño mayor a 15 nm, lo cual confirma que este nanomaterial presenta poca polidispersión de tamaños.

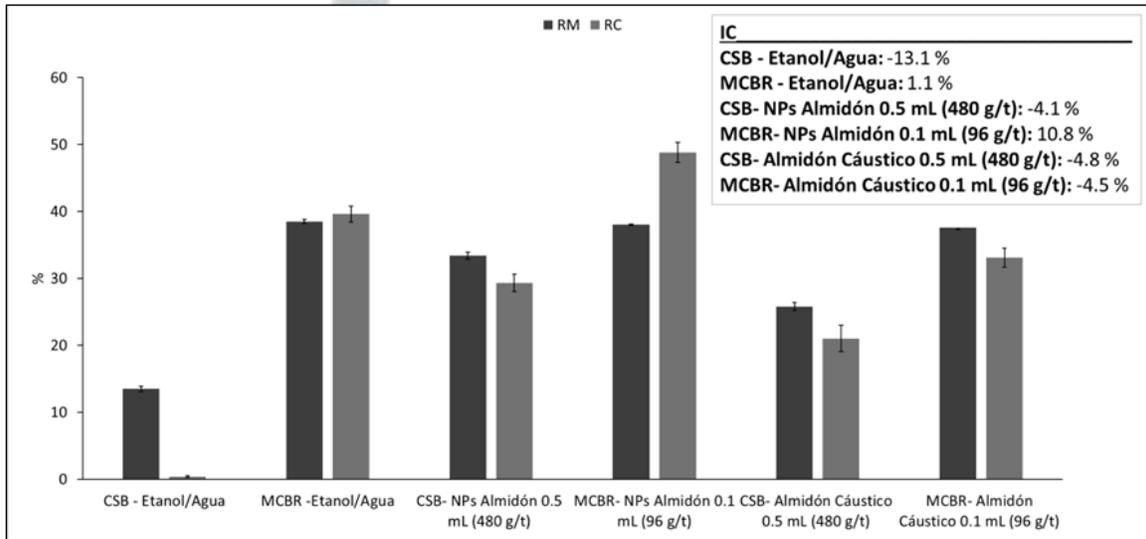


**Figura 1.** a) Micrografía electrónica de transmisión de las nanopartículas de almidón, b) Histograma de frecuencia de los diámetros de las partículas.

La Figura 2 muestra los valores de RM, RC y de IC en las colas de microflotación sin depresor en medio etanol/agua para el MCBR y para el CSB. La cantidad de etanol añadido fue la equivalente a la que se añade cuando se dosifica el reactivo nanométrico según la síntesis. También se presentan los resultados usando como depresor el almidón cáustico y las nanopartículas de almidón en etanol. En el caso del MCBR se ha utilizado una dosificación menor a la de la flotación del CSB debido a que este último posee una mayor cantidad de carbón. Se puede observar que, para ambos minerales, el almidón cáustico recupera menos carbón y también menos ganga en las colas de flotación que el reactivo nanométrico, lo cual indica que la depresión es menor cuando se utiliza el reactivo tradicional. Sin embargo, el IC permite saber si existe una concentración del carbón mineral. Un IC positivo indica que la cantidad de carbón recuperado es mayor que la cantidad de ganga, mientras que un IC negativo indica lo contrario. En el cuadro insertado en la Figura 2 se puede observar que solamente se obtiene un IC positivo para el MCBR usando reactivo de almidón nanométrico, lo que indica que, en este caso, el reactivo funciona con mayor eficiencia y efectividad en la flotación. Es importante notar que, en la flotación natural, el IC del MCBR también es positivo, aunque con un valor mucho menor (1.1%) que el de la flotación usando el reactivo nanométrico (10.8%). El hecho de que en la flotación natural el IC sea positivo para la cola, indica que el carbón contenido en el MCBR no tiende a flotar, lo que está relacionado con el hecho de que en este mineral el carbón se encuentra mayormente oxidado, lo cual disminuye notablemente su flotabilidad natural, y, por tanto, se queda en las colas de flotación.

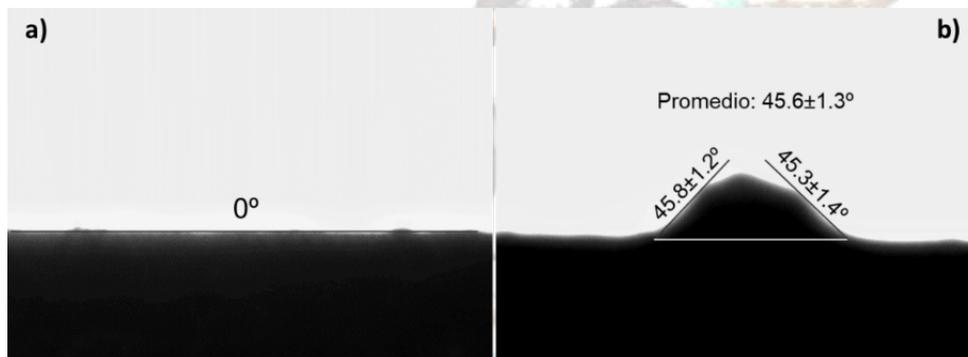
Es importante mencionar que mientras más negativo es el valor del IC, menos flota el carbón con respecto a la ganga. Nótese que, a pesar de ser negativo para todas las microflotaciones del CSB, el IC es mayor (menos negativo) cuando se utiliza el reactivo nanométrico (-4.1%) que cuando se utiliza el almidón

cáustico (-4.8%), lo cual indica que aun cuando no logra concentrar mucho el carbón mineral en las colas de flotación, sí es mayor la efectividad del reactivo usando las nanopartículas.



**Figura 2.** Resultados de la depresión de carbón mineral en el MCBR y el CSB usando el reactivo basado en nanopartículas de almidón (NPs Almidón) y usando almidón cáustico para comparación.

La Figura 3 muestra los ángulos de contacto del etanol y del depresor de nanopartículas de almidón en una superficie hidrófoba de grafito. El etanol tiene una interacción total con la superficie, lo que se demuestra por el ángulo de  $0^\circ$  obtenido. Sin embargo, cuando las nanopartículas de almidón se dispersan en este medio, el ángulo aumenta a  $45.6^\circ$ , indicando que cuando el nanomaterial hidrofílico de almidón se posiciona en la interfase, provoca una disminución de las interacciones hidrofóbicas líquido-superficie (Selva et al., 2023). Esto se traduce en una depresión efectiva de las propiedades hidrofóbicas que son necesarias para lograr la flotación, lo cual justifica la alta efectividad de este reactivo para la depresión de carbón mineral.



**Figura 3.** Ángulo de contacto líquido-grafito: a) Etanol, b) Nanopartículas de almidón.

## **CONCLUSIONES**

Las nanopartículas de almidón son más efectivas para la depresión de carbón mineral en minerales carbonosos y en carbones sub-bituminosos en flotación que el reactivo cáustico tradicional preparado con almidón. La depresión de carbón en minerales carbonosos con muy bajo contenido de carbón es más efectiva que en el caso de carbones sub-bituminosos. Las nanopartículas de almidón aumentan el ángulo de contacto líquido-sólido para superficies hidrofóbicas, lo que justifica la depresión observada durante la flotación. El reactivo nanométrico de almidón es más amigable con el medio ambiente y el manejo laboral porque no contiene hidróxido de sodio, que es una sustancia corrosiva. Además, es menos tóxico que otras sustancias usadas para deprimir carbón, como las aminas o los tensoactivos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Javier Ernesto Vilasó Cadre agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México por la beca otorgada para la realización de esta investigación.

## **REFERENCIAS**

- Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., Haider, J., Khan, M., Khan, Q., & Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review.
- Bulatovic, S.M. (2007). Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice.
- Chin, S.F., Pang, S.C., & Tay, S.H. (2011). Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method.
- Liao, Y., An, M., Hao, X., Song, X., Yang, Z., Ren, H., & Liu, Z. (2021). Enhanced floatability of low rank coal using surface functionalized polystyrene nanoparticles as collectors.
- Selva, T. M. G., Selva, J. S. G., & Prata, R. B. (2023). Sensing Materials: Diamond-Based Materials. In Encyclopedia of Sensors and Biosensors (pp. 45–72).
- Wang, D., Xu, M., He, J., & Wang, L. (2019). Flotation of low rank coal using dodecane after pretreatment by dielectric barrier discharge (DBD) air plasma.
- Xia, W., Li, Y., & Nguyen, A.V. (2018). Improving coal flotation using the mixture of candle soot and hydrocarbon oil as a novel flotation collector.
- Yang, S., Pelton, R., Marzieh Razavizadeh, B.B., & Bruin, G. (2013). Nanoparticle Flotation Collectors: The Influence of Particle Softness.

Yang, S., Pelton, R., Montgomery, M., & Cui, Y. (2012). Nanoparticle Flotation Collectors III: The Role of Nanoparticle Diameter.

Yang, S., Pelton, R., Raegen, A., Montgomery, M., & Dalnoki-Veress, K. (2011). Nanoparticle Flotation Collectors: Mechanisms Behind a New Technology.

