



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

“Activación de la superficie de esfalerita para la recuperación de Zn utilizando nanopartículas de sulfuros metálicos”

Tesis que para obtener el grado de:

Doctora en ingeniería de minerales

Directores de tesis:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

PRESENTA:

M.I.M. Delia Monserrat Ávila Márquez

Proyecto financiado por:

Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT)

Número de CVU: 815362

San Luis Potosí, San Luis Potosí, Febrero 2025





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

“Activación de la superficie de esfalerita para la recuperación de Zn utilizando nanopartículas de sulfuros metálicos”

Tesis que para obtener el grado de:

Doctora en ingeniería de minerales

PRESENTA:

M.I.M. Delia Monserrat Ávila Márquez

Sinodales:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Dra. Alien Blanco Flores

Dra. Helen Paola Toledo Jaldin

Dr. Martín Reyes Pérez

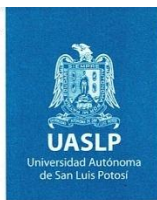
Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz

Dr. Antonio Aragón Piña

Dr. Gilberto Rosales Marín

San Luis Potosí, San Luis Potosí, Febrero 2025





16 de enero de 2025

**M.I.M. DELIA MONSERRAT ÁVILA MÁRQUEZ
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Alien Blanco Flores**, Asesor y Coasesora de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Doctora en Ingeniería de Minerales**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 16 de enero del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Activación de la superficie de esfalerita para la recuperación de Zn utilizando nanopartículas de sulfuros metálicos"

Introducción.

1. Antecedentes: Estudios de adsorción, activación de esfalerita con nanopartículas de sulfuros metálicos, caracterización y concentración de zinc mediante flotación por espuma.
2. Consideraciones experimentales, reactivos y equipos.
3. Resultados: Estudios de adsorción de colectores, evaluación del porcentaje de recuperación de zinc en el proceso de flotación de la esfalerita activada con nanopartículas de sulfuros metálicos, caracterización.

Conclusiones.

Referencias bibliográficas.

Anexos.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR

SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336

Copia. Archivo.
*etn.

"1945-2025: 80 años formando profesionales de la Ingeniería en beneficio de la sociedad"



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

DECLARACIÓN

El presente trabajo que lleva por título:

“Activación de la superficie de esfalerita para la recuperación de Zn utilizando nanopartículas de sulfuros metálicos”

se realizó en el periodo marzo de 2020 a marzo de 2024 bajo la dirección del Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y la Dra. Alien Blanco Flores.

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.

Nombre y Firma del autor

Delia Monserrat Ávila Márquez



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 M.I.M Delia Monserrat Ávila Márquez,
con domicilio en Avenida el Canal 160
Colonia / fraccionamiento Puente San Pedro
C.P. 52080 Tel. 7228224792 Ciudad Toluca
y en mi carácter de autor y titular de la tesis que
lleva como nombre: Activación de la superficie de esfalerita para la recuperación de Zn
utilizando nanopartículas de sulfuros metálicos, 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 29 de Enero de 20 25.

Atentamente,

Delia Monserrat Ávila Márquez

FIRMA

AUTOR

Agradecimientos

El primer agradecimiento y el principal es a Dios, ya que me permitió llegar a esta etapa de culminación de doctorado y por vivir esta experiencia al máximo, además de regalarme salud, sabiduría y amor.

A mis papas, por siempre brindarme su apoyo y cariño, pero sobre todo por darme las armas necesarias para enfrentar los retos que tiene la vida y siempre tener paciencia, empeño, resiliencia, esfuerzo y amor por las cosas que nos apasione, a pesar de los obstáculos y tropiezos que uno pueda tener. Gracias infinitas por siempre ser mi motor principal en esta lucha llamada vida.

A mi hermano, por ser esa persona que siempre saca una sonrisa sincera y que de una manera u otra siempre está al pendiente de mis avances y esfuerzos, gracias por estar ahí y animarme a seguir.

A mi abuelita por toda esa ayuda, preocupación y apoyo brindada en todo este trayecto recorrido y por sus muestras de cariño que siempre animan a seguir adelante, por todos los consejos y risas que ayudan a seguir adelante.

A mi abuelito, que, desde el cielo, debe estar orgulloso del logro cumplido y del cual siempre estuvo al pendiente de su culminación, gracias por esos momentos divertidos y los consejos.

A toda mi familia que siempre está al pendiente de mis logros y siempre me alientan a seguir adelante y culminar. Gracias por todo.

A mi asesor Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez, por permitirme seguir adelante en el mundo de la ciencia y darme la oportunidad de seguir aprendiendo y por darme todo lo necesario para lograr culminar esta tesis.

A mi asesora Dra. Alien Blanco Flores por siempre brindarme su apoyo incondicional, por enseñarme todos los conocimientos y hacerme aprender que con esfuerzo todo logró culminar. Agradezco por todos esos momentos de aprendizaje dentro del laboratorio y por todos esos consejos que tanto como profesional y persona son indispensables para ser una mejor persona. Mil gracias por esa disposición en todo momento.

A Paola por ser la persona que me hace renegar, pero que siempre está dispuesta a brindar su apoyo.

Para Atenea, por ser ese ser que siempre me brindo cariño y amor incondicional y que ahora es una de las muchas luces que brillan en el cielo.

A mis sinodales Dr. Aragón, Dr. Aguilar, Dr. Gilberto, Dra. Paola y Dr. Martin por compartirme sus conocimientos y hacer ver que uno siempre puede mejorar y aprender más.

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

A los laboratoristas Rosalina Tovar, Francisco Galindo, Martha Franco e Izanami, por siempre proporcionarme su ayuda y herramientas para avanzar en el proyecto.

A Jenny Zertuche, por siempre estar al pendiente de los avances y papeles necesario, así mismo agradecer por todo el cariño brindado el cual es importante para seguir adelante.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el financiamiento otorgado por medio del proyecto CB-2015-01/254952 y la beca otorgada para la realización de mis estudios en el doctorado con número de CVU 815362.

Resumen

En esta investigación se propuso la activación de la esfalerita mediante nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS, con el objetivo de incrementar la interacción con el colector y por tanto la hidrofobicidad. Ahora bien, el aspecto de mayor relevancia es la introducción de la nanotecnología en un proceso en el cual no ha experimentado ninguna mejora. Esta innovación optimiza la eficiencia del proceso ya que se reduce el consumo de activadores y genera un impacto positivo en el ámbito económico como ambiental. Por una parte, se reducen costos operativos, haciendo más rentable el proceso y por el otro se reducen los desechos generados, contribuyendo a una menor contaminación.

Para desarrollar esta investigación se trabajó con sulfuro de zinc grado reactivo químico (ZnS-S), esfalerita natural (ZnS-N), esfalerita baja en hierro (ZnS-BF) y esfalerita media en hierro (ZnS-MF). Los colectores utilizados fueron SIPX, PAX y Flottec 1234. La obtención de las nanopartículas de CuS se realizó a partir de un método de precipitación y coprecipitación química, mientras que las nanopartículas de Ag₂S y CdS se obtuvieron con un solo método químico.

Se realizó la prueba de masa/volumen, en donde se pudo concluir que la mejor relación para trabajar con los diferentes tipos de materiales es de 5g/100 mL (método insitu). Para el caso de la deposición de las nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS, el mejor método es el de *impregnación* ya que nos proporcionó un mejor control de la cantidad de nanopartículas depositadas en los diferentes materiales, siendo 3% (% m/m) el valor recomendado.

Los mejores resultados obtenidos en la activación se lograron utilizando nanopartículas de CuS obtenidas por el método I (coprecipitación química) y adsorbido en este el colector SIPX. Sin embargo, cuando se trabajó con ZnS-BF, ZnS-MF y ZnS-N, se observó que el proceso de adsorción del colector SIPX disminuye cuando la cantidad de Fe aumentó. Mediante los estudios de XPS se concluyó que el mecanismo de interacción entre la esfalerita y el colector SIPX es por interacciones electrostáticas.

El ángulo de contacto fue superior al de la activación tradicional cuando se activó con los dos métodos de nanopartículas de CuS, siendo el método I el mejor, para el caso de las

nanopartículas de Ag_2S y CdS el ángulo obtenido fue similar al obtenido cuando se activó la esfalerita de forma tradicional.

Mediante los estudios de microflotación se determinó que cuando se activó la ZnS-BF y ZnS-MF con las nanopartículas de CuS los mejores resultados de recuperación de Zn se dieron cuando se utilizaron las nanopartículas de CuS sintetizadas por el método I, ya que el método II (precipitación química) provocó una depresión en el mineral, obteniendo una concentración de zinc nula. También se observó una mayor recuperación cuando se utiliza el Flottec 1234 comparado con el SIPX.

Cuando se realizaron las microflotaciones con los tres sistemas de nanopartículas depositados por impregnación en la ZnS-N, la mejor recuperación se alcanzó cuando las nanopartículas depositadas fueron las de CdS , seguido de Ag_2S y CuS . De esta manera se puede concluir que la hipótesis del trabajo se cumple, ya que se aumentó el porcentaje de recuperación de Zn activando con nanopartículas de sulfuros metálicos.

Índice

Agradecimientos.....	VI
Resumen	VIII
Índice de figuras	XIII
Índice de tablas.....	XVII
Introducción	1
Justificación.....	3
Hipótesis.....	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos.....	3
1. Antecedentes: Estudios de adsorción, activación de esfalerita con nanopartículas de sulfuros metálicos, caracterización y concentración de zinc mediante flotación por espuma	5
1.1. Producción de Zn a nivel mundial	5
1.2. Producción de Zn a nivel nacional	6
1.3. Flotación y activación de la esfalerita	6
1.3.1. Composición química de la esfalerita	6
1.3.2. Flotación por espuma	7
1.4. Nanotecnología.....	18
1.4.1. Definición de nanotecnología y nanopartículas	18
1.4.2. Ventajas de las nanopartículas	20
1.4.3. Métodos de síntesis de nanopartículas	21
1.4.4. Plasmón	24
1.4.5. Aplicación de nanopartículas no metálicas en la metalurgia	29
1.5. Técnicas de caracterización empleadas en nanomateriales.	33
2. Consideraciones experimentales, reactivos y equipos	35
2.1. Obtención de los minerales y colectores	36
2.2. Métodos de síntesis para la obtención de las nanopartículas de sulfuros metálicos..	36
2.2.1. Método de síntesis para la obtención de nanopartículas de CuS.....	36
2.2.2. Método de síntesis para la obtención de nanopartículas de Ag ₂ S	39
2.2.3. Método de síntesis para la obtención de nanopartículas de CdS.....	41

2.3.	Estudio de relación masa-volumen y deposición de las nanopartículas de sulfuros metálicos sobre esfalerita.....	42
2.3.1.	Deposición de nanopartículas de CuS, por el método <i>in situ</i>	44
2.3.2.	Deposición de nanopartículas de Ag ₂ S por el método <i>in situ</i>	45
2.3.3.	Deposición de nanopartículas de CdS.....	45
2.3.4.	Deposición de las nanopartículas de CuS, Ag ₂ S y CdS por impregnación.....	46
2.4.	Determinación de longitud de onda de trabajo de los colectores	46
2.5.	Cinética de adsorción.....	46
2.6.	Isotermas de adsorción	47
2.7.	Diseño de experimento para microflotaciones	48
2.8.	Caracterización del material obtenido.	49
3.	Resultados: Estudios de adsorción de colectores, evaluación del porcentaje de recuperación de zinc en el proceso de flotación de la esfalerita activada con nanopartículas de sulfuros metálicos, caracterización.	52
3.1.	Determinación de la longitud de onda de los colectores	52
3.2.	Caracterización de la ZnS-S, ZnS-BF, ZnS-MF y ZnS-N.....	52
3.3.	Selección de los métodos de síntesis de las nanopartículas de sulfuros metálicos....	55
3.4.	Pruebas experimentales con la ZnS-S	57
3.4.1.	Caracterización por DRX y determinación del tamaño de cristalita promedio de las nanopartículas de CuS	57
3.4.2.	Caracterización por TEM para nanopartículas de CuS	61
3.4.3.	Deposición de las nanopartículas de CuS en la ZnS-S.....	64
3.4.4.	Medición de pH en el punto de carga cero de la ZnS-S	68
3.4.5.	Estudio de las cinéticas e isotermas de adsorción de SIPX y PAX en ZnS-S....	69
3.4.6.	Mecanismo de adsorción de la ZnS-S-CuS-I y ZnS-S-CuS-II.....	80
3.5.	Estudios de cinética e isotermas de adsorción en la ZnS-BF y ZnS-MF con SIPX y PAX....	86
3.6.	Ángulo de contacto de la ZnS y nanopartículas de CuS.....	89
3.7.	Pruebas de microflotación de la ZnS-BF y ZnS-MF	91
3.8.	Síntesis de las nanopartículas de Ag ₂ S.....	94

3.8.1. Caracterización por DRX y determinación del tamaño de partícula promedio de las Nps de Ag ₂ S	94
3.8.2. Cinéticas de adsorción de ZnS-N-Ag ₂ S	96
3.9. Síntesis de las nanopartículas de CdS	97
3.9.1. Caracterización por DRX y determinación del tamaño de partícula promedio de las nanopartículas de CdS	98
3.9.2. Cinéticas de adsorción de ZnS-N-CdS	98
3.10. Comparativo de ángulo de contacto de nanopartículas de CuS, Ag ₂ S y CdS	99
3.11. Microflotaciones de esfalerita natural activada con nanopartículas de CuS, Ag ₂ S y CdS.....	101
Conclusiones	103
Referencias bibliográficas	105
Anexos.....	118

Índice de figuras

Figura 1: Principales países productores de zinc en el mundo en 2023, con un total de 12 millones de toneladas métricas (Statista, 2025).	5
Figura 2: Participación porcentual en la producción minera de zinc en México por estado en 2024 (INEGI, 2024).....	6
Figura 3: Etapas que caracterizan al proceso de flotación.	8
Figura 4: Factores que influyen en la función de los iones metálicos en la flotación.....	10
Figura 5: Clasificación de los materiales de acuerdo con su conductividad (Ruvalcaba, 2018).....	11
Figura 6: Recuperación de la flotación de esfalerita, después de 8 min de flotación (Fornasiero y Ralston, 2006).	13
Figura 7: Recuperación de la flotación de esfalerita, en función del pH: 1: sin reactivo, 2: CuSO ₄ , 3: CuSO ₄ +colector (KEX) y 4: solo colector (KEX) (Popov y Vucinic, 1990).....	15
Figura 8: (Arriba) ZnS y (abajo) (Zn, Fe) Recuperación por flotación en función del tamaño de partícula, tiempo de flotación (0.5, 2, 4 y 8 min) y concentración de sulfato de cobre (de izquierda a derecha: 1000, 2000 y 3000 g / t) en experimentos de minerales mixtos a pH 11.0 en presencia de 150 g / t de SIPX (Boulton y col., 2005).	16
Figura 9: Coeficientes de distribución de varios complejos de hidroxilo de cobre en soluciones acuosas en función del pH (Ejtemaei,2017).	17
Figura 10: Relación superficie/volumen debido a la disminución del tamaño de las nanopartículas (Campos, 2014).	19
Figura 11: Usos potenciales de diferentes tipos de nanopartículas (Mendoza, 2019).	20
Figura 12: Nanomateriales, tamaño, propiedades y aplicaciones novedosas (Pelaez, 2017).	21
Figura 13: Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas (Toshima y Yonezawa, 1998).	22
Figura 14: Espectro de absorbancia óptica de nanopartículas de CuS y nomenclatura de las muestras en el grafico (Pejjai y col., 2020).	28
Figura 15: Diagrama del dominio de flotación para la biblioteca de nanopartículas de triazol. Los símbolos sólidos indican nanopartículas que se eligieron para las pruebas de flotación.	

Las flechas indican las propiedades de las nanopartículas de poliestireno-azida parentales.	30
Figura 16: Recuperación por flotación de perlas de vidrio en función de la estabilidad coloidal de las nanopartículas medida por la concentración crítica de coagulación de carbonato de sodio.	30
Figura 17: Recuperación total de cuarzo en función del tipo y dosis de talco en diferentes tiempos de flotación. El tamaño de partícula de cuarzo 125 + 38 mm y pH 1.5. Las barras de error representan el intervalo de confianza del 95% de los valores promedio.	32
Figura 18: Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de CuS.	37
Figura 19: Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de Ag ₂ S.	39
Figura 20: Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de CdS.	41
Figura 21: Materiales resultantes de la deposición de nanopartículas de CuS, Ag ₂ S y CdS, de forma insitu	50
Figura 22: Caracterización para los materiales obtenidos de las nanopartículas de CuS. ..	51
Figura 23: Difractograma de ZnS-S , ZnS-BF , ZnS-MF y ZnS-N	53
Figura 24: Espectro de XPS de a) ZnS-S b) Zn2p y c) S2p.	55
Figura 25: Difractograma de nanopartículas de CuS-I	58
Figura 26: Difractograma de nanopartículas de CuS-II	60
Figura 27: Micrografías TEM de nanopartículas de CuS-I	62
Figura 28: Micrografías TEM de nanopartículas de CuS-II	63
Figura 29: Síntesis de ZnS-S-CuS-I-IN	65
Figura 30: Micrografía de ZnS-S-CuS-I-IN con a-c) electrones secundarios, d-e) electrones retrodispersos y f) microanálisis EDS.	66
Figura 31: Síntesis de ZnS-S-CuS-II-IN	67
Figura 32: Micrografía de ZnS-S-CuS-II-IN con a-c) electrones secundarios, d-e) electrones retrodispersos y f) microanálisis EDS.	67
Figura 33: Materiales en donde se realizaron cinéticas de adsorción.	69
Figura 34: Cinéticas de adsorción de ZnS-S-CuS-I-SIPX , ZnS-S-CuS-II-SIPX , ZnS-S-CuS-I-PAX y ZnS-S-CuS-II-PAX . Relación de 2g de ZnS-S , por el método <i>in situ</i>	70
Figura 35: Isotermas de adsorción de colectores sobre ZnS-S- CuS-I-IN y ZnS-S-CuS-II-IN	74

Figura 36: Cinéticas de adsorción de ZnS-S-CuS-I-SIPX , por el método <i>in situ</i> , con relaciones de masa de 2, 5 y 10 g.	78
Figura 37: Cinéticas de adsorción de ZnS-S-CuS-II-SIPX , por el método <i>in situ</i> , con relaciones de masa de 2, 5 y 10 g.	79
Figura 38: Cinéticas de adsorción de ZnS-S-CuS-I-SIPX , por el método impregnación	80
Figura 39: Espectro XPS general ZnS-S-CuS-I	81
Figura 40: Deconvolución del espectro XPS del Zn2p de ZnS-S-CuS-I	82
Figura 41: Comparación de los espectros XPS del Zn2p entre ZnS-S y ZnS-S-CuS-I	82
Figura 42: Deconvolución del espectro XPS del S2p de ZnS-S-CuS-I	83
Figura 43: Comparación de los espectros XPS del S2p entre ZnS-S y ZnS-S-CuS-I	84
Figura 44: Deconvolución del espectro XPS del Cu2p de ZnS-S-CuS-I	84
Figura 45: Deconvolución del espectro XPS del O1s de ZnS-S-CuS-I	85
Figura 46: Mecanismo de deposición de nanopartículas por el método I y adsorción del SIPX sobre la ZnS-S	86
Figura 47: Cinéticas de adsorción de la ZnS-BF-CuS-I-SIPX y ZnS-BF-CuS-II-SIPX , por el método <i>in situ</i>	87
Figura 48: Cinéticas de adsorción de la ZnS-MF-CuS-I-SIPX y ZnS-BF-CuS-II-SIPX , por el método <i>in situ</i>	89
Figura 49: Modelos cinéticos para la ZnS-BF-CuS-I y ZnS-BF-CuS-II con colector SIPX.	89
Figura 50: Ángulo de contacto de esfalerita activación tradicional, Nps CuS-I y Nps CuS-II.	90
Figura 51: Cinética de adsorción de H ₂ O, para ZnS-S sola y ZnS activada con y sin colector SIPX.	91
Figura 52: Recuperación de Zn, de ZnS-BF y ZnS-MF , activada con nanopartículas de CuS y activación tradicional.	94
Figura 53: Difractograma de nanopartículas de Ag ₂ S-I.	95
Figura 54: Difractograma de nanopartículas de Ag ₂ S-II.	96
Figura 55: Cinética de adsorción de ZnS-N-Ag₂S-SIPX , por el método de impregnación con 1, 3 y 5%.	97

Figura 56: Difractograma de nanopartículas de CdS	98
Figura 57: Cinética de adsorción de ZnS-N-CdS-SIPX, , por el método de impregnación con 1, 3 y 5%.	99
Figura 58: Angulo de contacto de ZnS activada con nanopartículas de CuS, Ag ₂ S y CdS.	100
Figura 59: Recuperación de Zn, activando de forma tradicional y con nanopartículas de CuS, Ag ₂ S y CdS.....	101

Índice de tablas

Tabla 1: Valores de band gap de diferentes calcogenuros (Edelbro y col., 2003).	12
Tabla 2: Métodos sintéticos para obtener nanopartículas (López y col., 2013).	23
Tabla 3: Técnicas de caracterización de materiales.	33
Tabla 4: Reactivos y colectores utilizados en el proyecto.	35
Tabla 5: Tipos de nanopartículas y métodos de deposición en ZnS-S , ZnS-BF , ZnS-MF y ZnS-N , trabajados en el proyecto.	43
Tabla 6: Estudio de relación masa-volumen de ZnS-S , ZnS-BF y ZnS-MF	43
Tabla 7: Diseño de experimentos obtenido de Minitab.	48
Tabla 8: Análisis químico de la ZnS-BF , ZnS-MF y ZnS-N	53
Tabla 9: Condiciones para la síntesis de nanopartículas de CuS.	56
Tabla 10: Condiciones para la síntesis de nanopartículas de Ag ₂ S.	56
Tabla 11: Condiciones para la síntesis de nanopartículas de CdS.	56
Tabla 12: Resultados de pH _{ZPC} de nanopartículas de CuS soportadas en ZnS-S por el método <i>in situ</i>	68
Tabla 13: Resultados de la cantidad de colector adsorbido de ZnS-S-CuS-AT-1RA , ZnS-S-CuS-AT-2DA , ZnS-S-CuS-I-IN Y ZnS-S-CuS-II-IN	71
Tabla 14: Valores obtenidos de los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción para nanopartículas de CuS.	73
Tabla 15: Características de los modelos de isotermas.	75
Tabla 16: Parámetros de adsorción de los colectores SIPX y PAX para los materiales ZnS-S-CuS-I-IN y ZnS-S-CuS-II-IN	76
Tabla 17: Comparación entre colectores tipo xantato y tionocarbamato.	91
Tabla 18: Recuperación de Zn, con nanopartículas de CuS, sintetizadas por el método I y método II, con SIPX y Flottec 1234.	92

Introducción

El zinc es un elemento químico metálico abundante en la corteza terrestre en forma de sulfuro, carbonato o silicato. Su uso principal es la fabricación de pilas eléctricas, obtención de aleaciones como el latón y en el proceso de galvanizado del hierro y diferentes tipos de aceros. Con el aumento de la población mundial, han aumentado las actividades manufactureras, lo que convierte al zinc en una de las materias primas más utilizadas; por este motivo, tiene una gran demanda en el mercado industrial (Wang y col., 2020). En el año 2023, se reportó a México como uno de los principales países productores de zinc a nivel mundial (Statista, 2024).

La concentración de zinc involucra el proceso de flotación y es una técnica clave en el procesamiento de minerales. Su objetivo principal es la separación selectiva de minerales y ganga aprovechando las propiedades hidrófobas e hidrófilas de los minerales de interés. El zinc puede concentrarse a partir de muchas fuentes siendo una de las más importantes la esfalerita (ZnS). Esta se caracteriza por tener una superficie hidrófila e inestabilidad de la interacción metal-colector (zinc-xantato), por lo cual se requiere el uso de "activadores" para mejorar la adsorción entre el colector y la superficie de la esfalerita. El ion cobre (Cu^{2+}) es el activador más utilizado, y proviene de sales en forma de sulfato o nitrato (Pecina y col., 2006), el cual es el reactivo auxiliar más caro del proceso de flotación. Las cantidades usadas varían de 200-500 g/t, generando una gran cantidad de desechos tóxicos, además de que es un reactivo corrosivo y por tanto la vida media de los equipos se ve afectada (Hrůzová y col., 2020).

A pesar de lo antes mencionado, en el proceso de activación existen factores como el pH, tiempo de activación, concentración del ion Cu^{2+} y cantidad de Fe que se deben cuidar y analizar, ya que depende de estos tener una buena o mala activación. Uno de los factores más importantes dentro del proceso es el pH, ya que, dependiendo de este, son los productos obtenidos (Szczyba y col., 1980) y la estabilidad de los colectores se ve afectada (Pérez-Garibay y col., 2014). Es por ello por lo que se buscan nuevas moléculas orgánicas cuya selectividad sea mayor, así como su estabilidad y eficiencia en un rango mayor de pH. Una de las alternativas más prometedoras es el uso de la nanotecnología ya que el uso de materiales nanométricos cuya relación superficie/volumen es mayor y con ello las

propiedades del material modificado son mejoradas y se manifiestan en mayor magnitud (Palmero, 2015). Así mismo se reportan diversos métodos de síntesis de nanopartículas utilizando diferentes precursores, pero además se ha demostrado que la introducción de moléculas orgánicas podría limitar el crecimiento de estas en la superficie donde se depositen, evitando su aglomeración en el material para lograr mejores propiedades (Dong y col., 2017, Khan y col., 2016, Jayaprakash y col., 2014, Shamraiz y col., 2016, Tian y col., 2018).

De esta manera el depositar nanopartículas de sulfuros metálicos en la superficie de la esfalerita como activadores, aumentaría la interacción del mineral para adsorberse sobre el colector. Así mismo ayudaría a reducir el uso excesivo de activadores y cal para controlar el pH. A pesar de que se han utilizado nanopartículas como colectores y estabilizadores, ningún trabajo ha utilizado nanopartículas de sulfuro metálico como activadores de la esfalerita ni ha informado de su interacción con los colectores.

Por lo tanto, este trabajo pretende estudiar la incorporación y evaluación de nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS como activadores de la esfalerita, así como el mecanismo de adsorción con el colector. Para completar el estudio se validó con pruebas de microflotaciones para corroborar la recuperación en los procesos.

Justificación

Para concentrar el zinc, el proceso utilizado es la flotación. En este proceso una de las etapas más importantes y de la cual depende lograr un mayor porcentaje de recuperación es la activación del mineral. El objetivo principal de la activación es adicionar iones Cu^{2+} para aumentar la interacción del mineral con el colector. El sulfato de cobre es la sal más usada en la industria minera, pero es la sustancia química auxiliar más cara en el circuito de flotación, produciendo una generación excesiva de desechos tóxicos y siendo potencialmente corrosivo (Ejtemaei, 2017). Dado que la industria minera es una de las más contaminantes a nivel mundial, es importante desarrollar métodos de activación más eficientes y sostenibles. Por lo que introducir la nanotecnología ofrecería una solución innovadora para optimizar la concentración de zinc y disminuir los altos volúmenes de residuos que impactan negativamente los ecosistemas.

Hipótesis

Con la deposición de nanopartículas de sulfuros metálicos sobre la superficie de esfalerita, será posible proveer un nuevo método de activación que permitirá un ahorro en el consumo de activadores, así como un incremento en la hidrofobicidad del mineral y en el porcentaje de recuperación de zinc mediante el proceso de flotación.

Objetivo general

- Proponer un método de activación de la superficie de esfalerita a través de la deposición de nanopartículas de sulfuros metálicos en la superficie de esfalerita.

Objetivos específicos

- Depositar nanopartículas de sulfuros metálicos: CuS , Ag_2S y CdS sobre la superficie de esfalerita sintética y natural utilizando diferentes métodos de síntesis para la activación de la esfalerita.
- Caracterizar mineral sin activar, activado y con el colector adsorbido por DRX, MEB, TEM, FTIR, y XPS, así como la determinación del ángulo de contacto y

cinética de adsorción de H_2O del sistema antes y después de adsorbidos los colectores para la obtención de las propiedades morfológicas y estructurales.

- Determinar el tiempo de contacto entre el colector-mineral con nanopartículas, así como la cantidad de colector adsorbido en la superficie del mineral sin nanopartículas y con nanopartículas de sulfuros metálicos para su uso en los experimentos de microflotación.
- Analizar la influencia del tamaño y forma de las nanopartículas de CuS en el proceso de flotación, para determinación de su impacto en el porcentaje de recuperación de zinc.
- Proponer el mecanismo de activación de la superficie de la esfalerita, analizando los resultados obtenidos de la caracterización y cinética de adsorción de los colectores.
- Determinar el porcentaje de recuperación de Zn realizando microflotaciones en celdas Hallimond, a partir de esfalerita de diferentes contenidos de Fe , para determinación del efecto de Fe en las muestras.
- Proponer el sistema óptimo para la activación de la esfalerita a partir de la deposición de sulfuros metálicos para obtención del mejor porcentaje de recuperación de zinc.

1. Antecedentes: Estudios de adsorción, activación de esfalerita con nanopartículas de sulfuros metálicos, caracterización y concentración de zinc mediante flotación por espuma

1.1. Producción de Zn a nivel mundial

A nivel mundial se reporta a México como uno de los principales países productores de zinc en el año 2023 (**Figura 1**). De acuerdo con el Grupo Internacional de Estudios del Plomo y Zinc se reportó que existió un incremento de 4.5 % respecto al 2020. El zinc es un elemento químico metálico, tiene un color blanco, brillante y blando, este presenta propiedades eléctricas, térmicas y ópticas. Se encuentra de forma abundante en la corteza terrestre como sulfuro (blenda), carbonato (smithsonita) y silicatos (calamina). Se usa en la fabricación de pilas eléctricas, obtención de aleaciones como el latón y en el proceso de galvanizado del hierro y diferentes tipos de aleaciones (Statista, 2024).

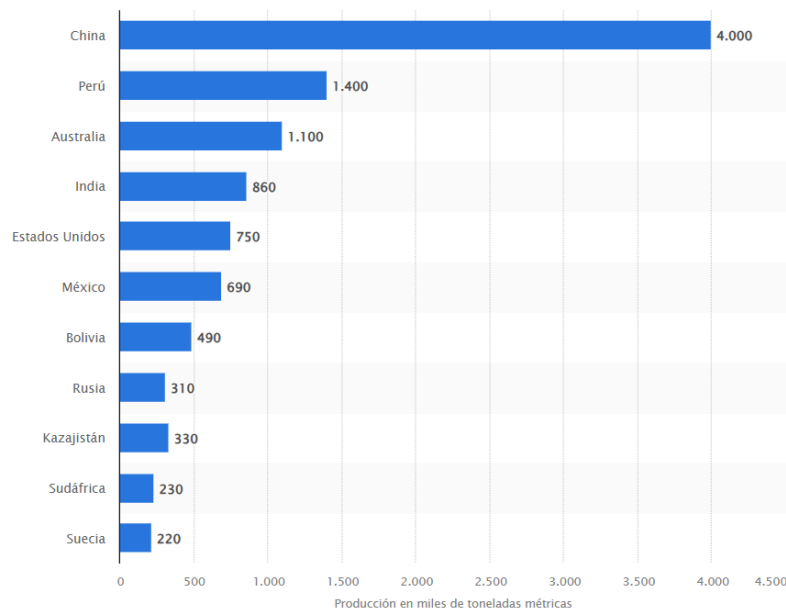


Figura 1: Principales países productores de zinc en el mundo en 2023, con un total de 12 millones de toneladas métricas (Statista, 2025).

1.2. Producción de Zn a nivel nacional

De acuerdo con cifras del INEGI, en el 2024 la producción minera de zinc, en México, registró 54,905 toneladas. El estado de Zacatecas es el estado más importante en la producción del zinc, ya que produce el 53.5% de la producción a nivel nacional, mientras que Durango ocupa la segunda posición y en la quinta posición San Luis Potosí (**Figura 2**). Esto significa que la gran producción de zinc en México se concentra en el centro y norte del país, pero fundamentalmente al norte.

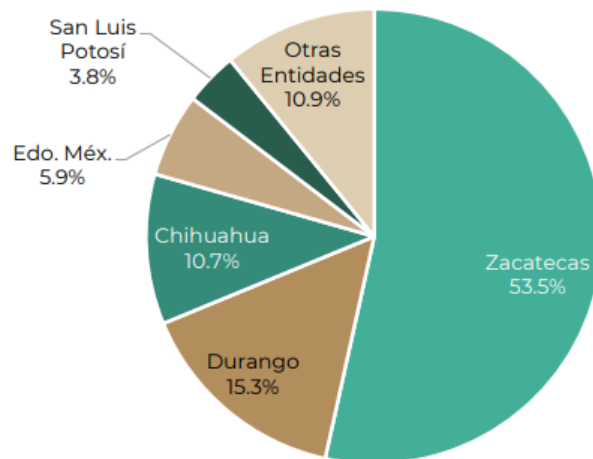


Figura 2: Participación porcentual en la producción minera de zinc en México por estado en 2024 (INEGI, 2024).

1.3. Flotación y activación de la esfalerita

La principal materia prima para la producción de zinc son los minerales sulfurados, frecuentemente son mezclas de sulfuros de zinc y hierro, combinados con compuestos de otros metales diferentes. Sin embargo, también existen minerales oxidados, como smithsonita (ZnCO_3), hemimorfita ($4\text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zincita (ZnO) y franklinita ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). De todas estas, las menas más utilizadas son la smithsonita y la **esfalerita** (Muñoz, 2016).

1.3.1. Composición química de la esfalerita

La esfalerita pura (ZnS) tiene un porcentaje en peso de 67 % Zn y 33 % S, aunque usualmente contiene un determinado porcentaje de hierro en mayor o menor medida, dependiendo del origen de esta. Las variaciones en la composición del mineral se deben

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

1.3.2. Flotación por espuma

Es el proceso cuya aplicación fundamental está dirigida a la separación y concentración de minerales. Para poder llevar a cabo la flotación es necesario conocer las características hidrofóbicas de las partículas del mineral que contiene al metal de interés y su afinidad para adherirse a las burbujas de aire; de manera que el sistema burbuja-partícula, ascienda a través de la pulpa e ingresa a la fase espuma (Zangooi y col., 2017).

De manera general el proceso de flotación por espuma es un proceso fisicoquímico complejo; donde existen cuatro etapas fundamentales (**Figura 3**):

- I.** Preparación de pulpa: consiste en mezclar el mineral molido con agua.
- II.** Adición de reactivos: es la adición de espumantes, depresores, colectores, activadores y modificadores de pH a la pulpa.
- III.** Adición de aire para formar burbujas: se debe agitar la pulpa para que las burbujas estén en constante movimiento, y mejorar el contacto de las partículas de mineral en la pulpa dispersa.
- IV.** Recuperación de la espuma: es cuando se concentra el mineral. Esta etapa se realiza de forma repetitiva, por lo que cada vez se va concentrando más el mineral.

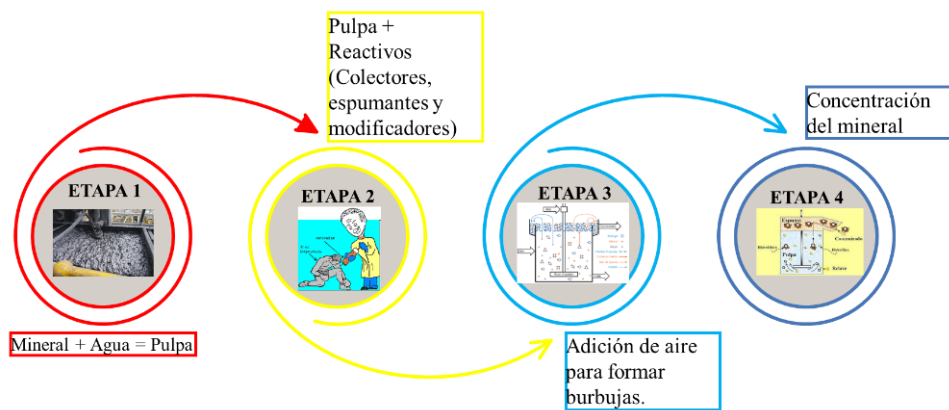


Figura 3: Etapas que caracterizan al proceso de flotación.

La flotación por espuma se subdivide en tres tipos de flotación (Aguilar, 2019):

- a) Flotación bulk:** se obtiene en un solo concentrado, todos los minerales de valor y un relave con la ganga.
- b) Flotación selectiva o diferencial:** solo permite obtener un mineral valioso en el concentrado. Aquí solo se obtiene un mineral valioso en cada etapa.
- c) Flotación secuencial:** se tienen condiciones específicas que favorecen la activación y depresión de especies para flotar de manera ordenada los minerales que se desean concentrar.

1.3.2.1. Proceso de flotación de Zn a partir de menas polimetálicas

En la naturaleza usualmente hay mezclas de minerales sulfurados; la cantidad de Au, Ag, Pb, Cu, Zn y Fe es variable, a esto se le conoce como depósitos polimetálicos. Cuando se trabaja con flotación selectiva es relativamente bueno tener sulfuros primarios como galena, calcopirita y esfalerita, en donde se realiza una flotación masiva plomo-cobre, controlando la activación de zinc y sucesivamente hay que reactivarla con iones cobre para poder flotarla en la siguiente etapa. Para poder concentrar Zn, se deben llevar a cabo separaciones específicas de menas complejas como Cu-Pb-Zn, Pb-Zn y Cu-Zn. Para la flotación de minerales Pb-Zn, es una separación que se practica en la industria minera por un largo tiempo. Primero se debe flotar el Pb y después el Zn. El procedimiento que se sigue es el siguiente (Ortiz y col., 2014):

Flotación de Pb

- a) Agregar los depresores de la esfalerita y pirita (sulfato de zinc, cianuro de sodio, metabisulfito de sodio, sulfito de sodio, y el piro sulfito de sodio). Estos solo se agregan en un pH óptimo para que sean eficientes por lo que se usa carbonato de potasio y cal para controlar el pH.
- b) Posteriormente se adicionan los colectores, que es importante para tener un colector selectivo para el Pb, los más usados son los xantatos y se complementan con los ditiofosfatos y, por último, se agregan los espumantes.
- c) Al final del proceso, se obtiene un concentrado de Pb-Ag y un relave de flotación con un mineral valioso que es la esfalerita.

Flotación de Zn

- a) Se necesita activar la esfalerita con iones cobre, el cual va a generar una película de CuS en la superficie de la esfalerita. Es importante señalar que esta etapa es fundamental para el resto del proceso.
- b) Se debe incrementar el pH de flotación entre 10.5 y 11, por lo que se adiciona cal. La adición de sulfato de cobre y cal debe hacerse de manera óptima para minimizar el desplazamiento de pirita, la cual podría contaminar el concentrado final.
- c) Adicionar el colector para efectuar la interacción de las partículas de sulfuro de zinc recubiertas con la película de CuS.
- d) Por último, el concentrado de zinc obtenido se envía al circuito de limpieza para eliminación de impurezas.

De acuerdo con la teoría de la flotación, las variables importantes a controlar en el proceso de flotación de la esfalerita, para obtener un buen porcentaje de recuperación de zinc, son la concentración del ion activador (Cu^{2+}), tiempo de activación, concentración del colector, impurezas de hierro (Fe) presentes en la esfalerita, oxidación de la superficie, y el pH, siendo este último el más importante (Ejtemaei y col., 2014).

1.3.2.2. Activación de la esfalerita

La mayoría de los minerales sulfurados son fuertemente hidrófobos. Sin embargo, la esfalerita y la marmatita, no incrementan su hidrofobicidad cuando se ponen en contacto con colectores tipo xantato, de cadenas alquílicas cortas. Esto se debe a la inestabilidad

de la interacción zinc-xantato, volviendo el compuesto muy soluble; por lo que se requiere el uso de activadores para mejorar y fortalecer dicha interacción (Pulido y Salas, 2011).

Para el proceso de activación se usan diferentes iones metálicos como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , aunque hay que señalar que en la mayoría de las industrias mineras el ion metálico usado es el cobre (Cu^{2+}) y esto se debe a que es más económico y tiene un menor impacto ambiental. De acuerdo con Gao y col., (2021) es importante conocer qué influencia tendrá el ion metálico en la flotación y debido a ello señalan que existen dos tipos de factores (directos e indirectos) (**Figura 4**). Para la activación de la esfalerita es importante mencionar que estos dos tipos de factores son de suma relevancia, sin embargo, se debe centrar la atención en el estudio de los factores directos para conocer si el ion metálico utilizado es el adecuado o existe otro mejor.



Figura 4: Factores que influyen en la función de los iones metálicos en la flotación.

De esta manera se puede definir que la activación es el proceso por medio del cual se produce la adsorción o precipitación de especies metálicas en la superficie del mineral; creando un sulfuro metálico más estable en comparación con el sulfuro de zinc (Pecina y col., 2006).

El proceso de activación en la esfalerita ha sido estudiado por varios autores y durante varias décadas. Uno de los trabajos más importantes es reportado por Chandra y Gerson, (2009), los cuales reportan que el mecanismo tradicional de activación es por intercambio iónico y ha sido aplicado especialmente en el caso de la activación con iones Cu^{2+} (Ec. 1). Para este caso, la razón de intercambio es 1:1 entre el Zn^{2+} y Cu^{2+} .



Cuando entra en contacto la solución de cobre con la esfalerita ocurre la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ , adsorbiéndose en la superficie de la esfalerita. De esta manera, en una etapa posterior, el colector reacciona con el sulfuro de cobre formado en la superficie del mineral, aumentando la respuesta a la flotación.

1.3.2.3. Band gap de la esfalerita

De acuerdo con la facilidad de conducir la corriente eléctrica, los materiales se pueden clasificar en conductores, aislantes y semiconductores. La teoría de bandas señala que debe existir una banda de conducción (BC) y una banda de valencia (BV) para que exista la transferencia de electrones, de la primera a la segunda. Entre una banda y otra puede existir una separación en mayor o menor medida, entonces esa zona se conoce como band gap o zona prohibida, definida como la diferencia de energía que existe entre la banda de conducción y la banda de valencia (**Figura 5**) (Ruvalcaba, 2018).

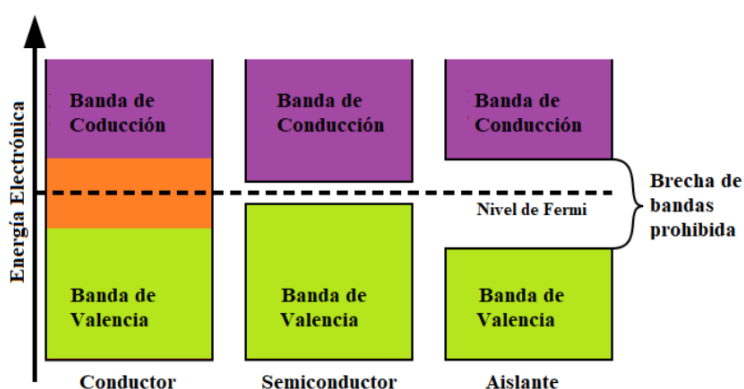


Figura 5: Clasificación de los materiales de acuerdo con su conductividad (Ruvalcaba, 2018).

La esfalerita se define como un material aislante con una banda prohibida (band gap) de 3.5 eV y por tanto se necesita estimular con una fuente de radiación para que exista un flujo de electrones. La energía aplicada debe ser en forma de fotones debido a que la energía que se necesita para que los electrones salten de la BV a la BC es muy grande. De acuerdo con la literatura, se señala que la adsorción de los colectores sobre la superficie de la esfalerita se da por interacciones electroquímicas, ya que la esfalerita es un aislante, esta interacción o transferencia térmica de electrones es muy lenta y por tanto la adsorción del colector no es exitosa ni rápida. Debido a ello se debe activar la esfalerita con el objetivo de reducir el valor del band gap y así acelerar la transferencia de electrones

para que la adsorción del colector se pueda llevar de una manera adecuada (St-Jean y col., 2010).

Usualmente se utilizan diferentes iones como Cu, Ag, Pb, Cd entre otros (Ejtemaei y Nguyen, 2017). De acuerdo con el metal seleccionado como activador se forma el sulfuro correspondiente. En la **tabla 1**, se muestran valores de band gap de los calcogenuros más usualmente formados en la activación de la esfalerita.

Tabla 1: Valores de band gap de diferentes calcogenuros (Edelbro y col., 2003).

<i>Calcogenuros</i>	Band gap (eV)
<i>CdS</i>	2.42
<i>PbS</i>	0.37
<i>Cu₂O</i>	2.17
<i>Ag₂S</i>	1.76
<i>Cu₂S</i>	1.5-1.8

Cuando el valor numérico del band gap es grande indica que el material es aislante (alrededor de 6 eV), sin embargo, cuando este valor disminuye (alrededor de 1 eV), los materiales pueden ser semiconductores o cuando el valor de band gap es muy pequeño o las BV y BC estas prácticamente juntas, el material se clasifica como conductor. De acuerdo con la tabla 1 y con los valores de band gap de algunos calcogenuros, se puede concluir que el mejor activador para la esfalerita sería el sulfuro de plomo, sin embargo, por los impactos negativos que puede generar al medio ambiente y la toxicidad del plomo no se usa, es por eso por lo que las opciones más viables son los sulfuros de Cu y de Ag.

1.3.2.4. Parámetros importantes en la activación de la esfalerita

Para poder realizar un proceso adecuado de la activación es necesario controlar la **concentración del precursor metálico (Cu²⁺)**. Según estudios realizados por Khmeleva y col., (2005) reportan que los rangos típicos de concentración de cobre para la activación de la esfalerita están entre 10⁻⁴-10⁻⁶ M; sin embargo, la concentración de cobre necesaria para dar la máxima respuesta de flotación dependerá según las condiciones de activación, el origen del mineral y el área de superficie de este. A pesar de ello se tiene establecido una concentración crítica de cobre, es decir, que se maximiza la recuperación de esfalerita, pero si se supera este valor, la recuperación de esfalerita disminuye como resultado del

exceso de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) en la superficie de la esfalerita que puede formarse.

Albrecht y col., (2016) reportan que el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es soluble hasta $6.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ a temperatura ambiente, y al superar esta concentración es cuando comienza a precipitar. De acuerdo con lo anterior se deben hacer pruebas experimentales con el mineral a trabajar para saber las condiciones de trabajo. Hay que resaltar que Fornasiero y Ralston, (2006), concluyeron que al aumentar la concentración de cobre se obtiene una disminución en la flotación de esfalerita en el rango de pH de 8.5-10 (**Figura 6**), es decir, que el Cu^{2+} actúa como depresor; esto es debido a la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Así mismo las altas concentraciones del ion, interfieren en la adsorción del colector, evitando la adsorción a la superficie de la esfalerita.

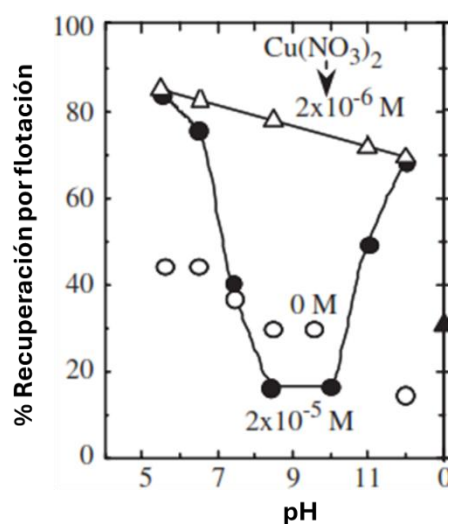


Figura 6: Recuperación de la flotación de esfalerita, después de 8 min de flotación (Fornasiero y Ralston, 2006).

De acuerdo con todos los artículos citados anteriormente se puede concluir que para el proceso de la activación es de suma relevancia el pH en el cual se agrega el Cu^{2+} a la solución, ya que en base a ello se pueden obtener especies Cu o en su defecto $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipitado en la superficie de la esfalerita y esto afectará directamente en el porcentaje de recuperación de Zn . De acuerdo con Xia y col., (2019) señala que se debe conocer y comprender perfectamente el proceso metalúrgico para lograr mejoras, se menciona que cuando hay pirita se añade previamente cal para asegurarse que esté totalmente deprimida y posteriormente se agregan los iones cobre para activar o en otros casos se agrega la cal y el Cu^{2+} juntos. Los autores decidieron optimizar el proceso y aplicarlo directamente en

dos plantas mineras en Canadá, ellos concluyeron que la mejor opción es adicionar primero iones Cu^{2+} ya que la esfalerita adsorbería de manera prioritaria debido a que el Cu^{2+} favorece a la esfalerita sobre la pirita. También se concluyó que la adición de la cal no se puede hacer de manera inmediata porque esto provocaría la formación de especies hidroxilo de Cu o Fe y de esta manera evitaría que se adhiera a la superficie de la esfalerita. Así ellos recomiendan que la adición idónea para reducir la cantidad de Fe en el concentrado final es primero iones Cu^{2+} y después la cal, ya que, si se hace de manera contrario, el concentrado final tiene más cantidad de Fe.

A pesar de que el activador más usado en la flotación de la esfalerita es $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ también se han empleado otros activadores como el nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). A pesar de que el precursor metálico es diferente, se ha observado que el comportamiento es el mismo, es decir, que el pH se mantiene fijo en donde se deprime y el porcentaje de recuperación es igual (Fornasiero y Ralston, 2006), independientemente del anión que acompañe al ion metálico.

Aunque la concentración de los iones cobre es importante en la activación, no se puede dejar de lado el **tiempo de activación**, es decir, poner en contacto la esfalerita con la solución del Cu^{2+} . Estudios realizados por Popov y Vucinic, (1990) en una esfalerita con alto contenido de hierro (13%) y un medio débilmente ácido ($\text{pH}=5-6$), revelan que cuando el tiempo de activación es pequeño (2 min), la especie dominante formada es Cu^+ -xantato, pero cuando el tiempo de activación aumenta, la cantidad de la especie Cu^+ -xantato disminuye. Por lo que los autores concluyeron que cuando se activa la esfalerita por tiempos largos y la concentración de ion cobre es alta, la recuperación de zinc es mayor.

Al realizar los experimentos de flotación, la recuperación de zinc de la esfalerita sin colector y activación fue de aproximadamente de 86%. Sin embargo, cuando se realiza la activación con Cu^{2+} y posteriormente se agrega el colector, se obtiene una recuperación de aproximadamente 96%. De esta manera se puede concluir que es importante la activación de la esfalerita ya que permite tener un mayor porcentaje de recuperación (**Figura 7**).

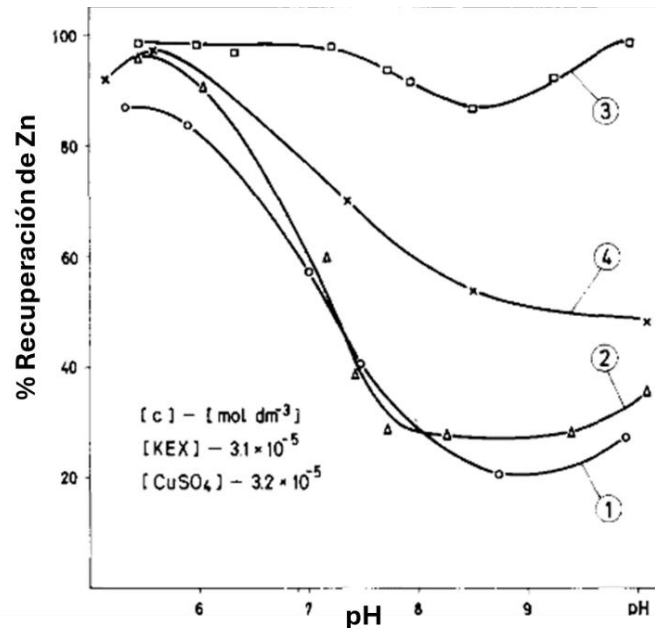


Figura 7: Recuperación de la flotación de esfalerita, en función del pH: 1: sin reactivo, 2: CuSO₄, 3: CuSO₄ + colector (KEX) y 4: solo colector (KEX) (Popov y Vucinic, 1990).

Aunque ya se mencionó que la concentración de Cu²⁺ y el tiempo de activación son importantes para la flotación de la esfalerita, no se puede omitir la **influencia del porcentaje de Fe** presente en la muestra. Boulton y col., (2005) pudieron concluir que cuando existe la presencia de hierro en la esfalerita se da una disminución en el número de átomos de cobre que podrían incorporarse en la estructura cristalina de la esfalerita. Esto se atribuye, a que también va a darse el intercambio entre el Zn y Fe, lo que conlleva a que exista menor activación de cobre y por tanto una menor adsorción del xantato o en su defecto una competencia por la adsorción del xantato entre los iones hierro y cobre. Para poder llegar a esta conclusión, los autores realizaron pruebas de flotación a un pH=11, en una muestra pura de ZnS y una muestra de (Zn,Fe)S. En este caso los autores observaron que cuando se trabaja con una concentración de 1000 g/t, el porcentaje de recuperación de zinc se mantiene constante en ambas muestras. Sin embargo, cuando aumentaron la concentración a 3000 g/t, la recuperación se vio muy afectada, ya que disminuyó aproximadamente 30% (**Figura 8**), por lo cual es fundamental conocer el contenido de Fe presente en la muestra para entender el comportamiento de esta con la activación.

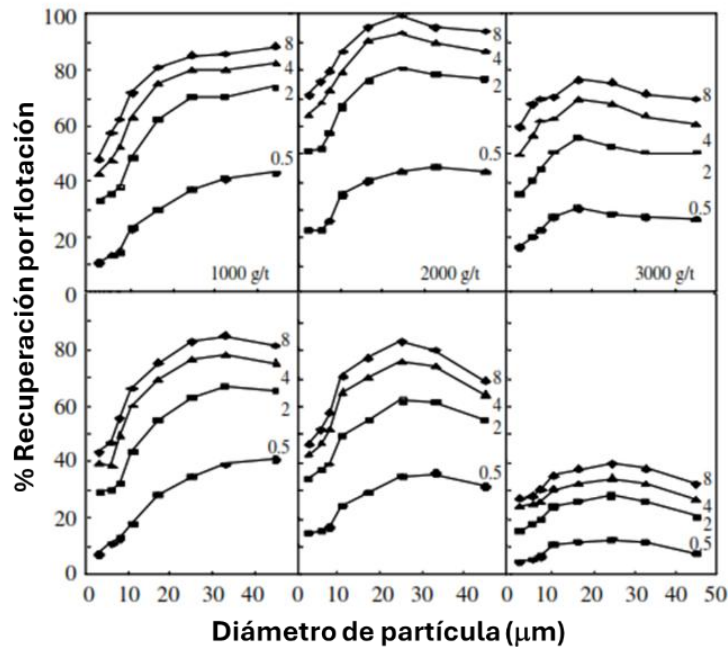


Figura 8: (Arriba) ZnS y (abajo) (Zn, Fe) Recuperación por flotación en función del tamaño de partícula, tiempo de flotación (0.5, 2, 4 y 8 min) y concentración de sulfato de cobre (de izquierda a derecha: 1000, 2000 y 3000 g / t) en experimentos de minerales mixtos a pH 11.0 en presencia de 150 g / t de SIPX (Boulton y col., 2005).

Ya se mencionó que el porcentaje de Fe, tiempo de activación y concentración del ion Cu^{2+} son parámetros que deben cuidarse para poder obtener una activación exitosa, sin embargo, no se puede dejar de lado el parámetro más importante que es el **pH del medio**, es decir, el pH de la solución donde se llevará a cabo la activación. De acuerdo con la literatura existen dos opciones para activar, en un pH ácido o un pH básico. La diferencia fundamental entre ellos es la especie de cobre que se obtendrá y que se adsorberá en la superficie de la esfalerita y esto está regido por el diagrama de distribución de especies del cobre en función del pH (**Figura 9**).

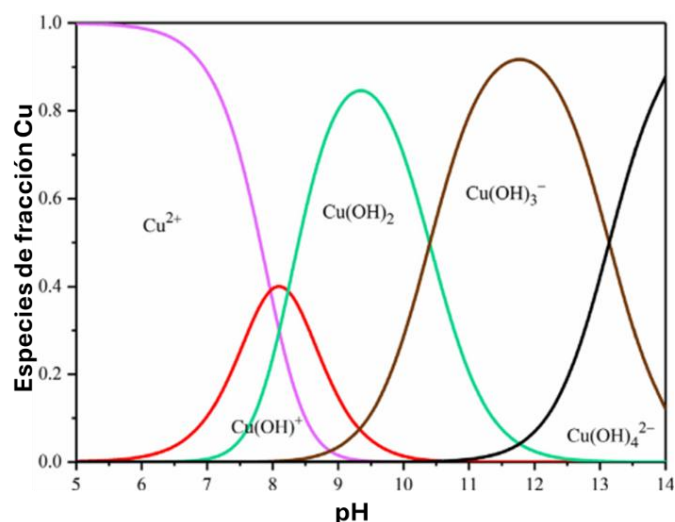


Figura 9: Coeficientes de distribución de varios complejos de hidroxilo de cobre en soluciones acuosas en función del pH (Ejtemaei,2017).

A pesar de que la activación es un proceso que se ha estudiado durante mucho tiempo, aún siguen existiendo incógnitas en el proceso y la principal es la relacionada con los productos finales que se obtiene al activar. De acuerdo con Wang y col., (2019) cuando se trabaja en condiciones ácidas existe un intercambio iónico entre los iones de cobre y los iones de zinc en la superficie de la esfalerita, posteriormente los iones de cobre se reducen de Cu^{2+} a Cu^+ y los iones azufre se oxidan para de esta manera reaccionar con los iones cobre reducido (**Anexo 1**). Hay que recordar que la mayoría de los autores están de acuerdo en que lo anterior sucede en la activación de la esfalerita, antes se había mencionado de manera general.

Sin embargo, cuando se activa en un pH básico, el mecanismo de activación es complicado y muy discutible, ya que la tasa de formación de grupos hidroxilo con iones de cobre es más rápida que la del reemplazo de zinc por cobre. Varios estudios han demostrado que se forma una capa de Cu(OH)_2 sobre la superficie de la esfalerita a pH 9. Pero otros indican que el mecanismo de activación por el cobre implica la reacción directa del Cu(OH)_2 sobre la superficie de la esfalerita con el colector bajo condiciones alcalinas (Sarvaramini y col., 2016; Yang y col., 2018).

Debido a ello varios autores recomiendan que la mejor manera de realizar la activación es en un pH ácido para evitar la formación de grupos hidroxilo, sin embargo, también señalan que cuando existe la presencia de pirita se debe deprimir y manejar medios básicos para evitar tener impurezas en el concentrado, por lo que nuevamente se deja

abierto el proceso y esto depende básicamente de las características mineralógicas del mineral y también como se lleve a cabo el proceso.

A pesar de los importantes avances logrados en varias décadas de estudios, aun los mecanismos de reacción en la superficie y los productos obtenidos de la activación y flotación siguen sin ser comprendidos y a su vez limitados; por lo tanto, cualquier investigación en esta área debe estar complementada con una rigurosa caracterización. El proceso de activación siempre se ha llevado por métodos clásicos, sin embargo, en la literatura no se ha reportado ni manejado la inclusión de nuevos métodos para mejorar el proceso de activación y sobre todo disminuir las cantidades de activador usado.

Esta disminución podría lograrse, por ejemplo, incorporando especies de cobre a escala nanométrica. Por lo que el uso de la nanotecnología podría lograr una mejor activación de la esfalerita, es decir, utilizando menor cantidad de materia prima, así como lograr una mejor hidrofobización del mineral, y por ende mayor porcentaje de recuperación del metal en cuestión.

1.4.Nanotecnología

1.4.1. Definición de nanotecnología y nanopartículas

El gran avance de la nanotecnología se debe a la gran cantidad de aplicaciones que tienen las nanopartículas en diferentes áreas científicas y tecnológicas. En este sentido la nanociencia y la nanotecnología, como nuevas áreas de investigación y desarrollo, abren las puertas para comprender nuevos fenómenos y descubrir nuevas propiedades susceptibles de ser aplicadas a escala macro y microscópica (Swain y col., 2015). Se reporta que el tamaño del mercado mundial de nanotecnología se valoró en 1,760 millones de dólares en 2020 y se prevé que alcance los 33,630 millones de dólares en 2030 (Chitranshi Jaiswal, 2025).

La nanotecnología se define como la tecnología que puede diseñar, manipular, caracterizar y utilizar materiales con al menos una de sus dimensiones menores a 100 nm. Estos nanomateriales van a tener nuevas propiedades físicas, químicas y biológicas que permite utilizarlos en diversas aplicaciones (Khan y col., 2019).

Las nanopartículas son nanomateriales, que tienen un gran interés en la actualidad debido a los tamaños pequeños que las caracterizan. Debido a ello, se mejoran las propiedades basadas en sus características específicas tales como: distribución, tamaño, morfología y fases que presentan, comparadas con los materiales convencionales (Lu y col., 2019). Si un material convencional se fragmenta, es evidente que el área superficial tiende a incrementarse, si esa fragmentación continúa puede obtenerse un material con dimensiones nanométricas, donde a la par de haber aumentado mucho más el área superficial, el volumen sería mucho menor (**Figura 10**). Al analizar la relación área superficial/volumen, dicho valor sería “n” veces superior al de un material convencional. Significa que todos los fenómenos que suelen tener lugar en la superficie de los materiales se estarían multiplicando y la manifestación de las características que tienen lugar también, por lo que se afirma que, en los nanomateriales, las propiedades de estos siempre suelen ser mejores. En ese caso las cantidades de nanomateriales que se podrían requerir para desarrollar un determinado material serían menores en comparación con las cantidades que suelen utilizarse de los mismos materiales, pero estos a escala convencional.

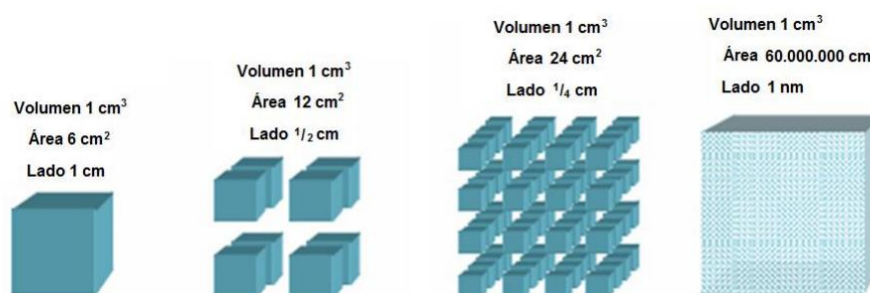


Figura 10: Relación superficie/volumen debido a la disminución del tamaño de las nanopartículas (Campos, 2014).

Las principales aplicaciones de la nanotecnología están centradas en la medicina, química, física, informática, biología, ciencia de los materiales, entre otras (**Figura 11**).

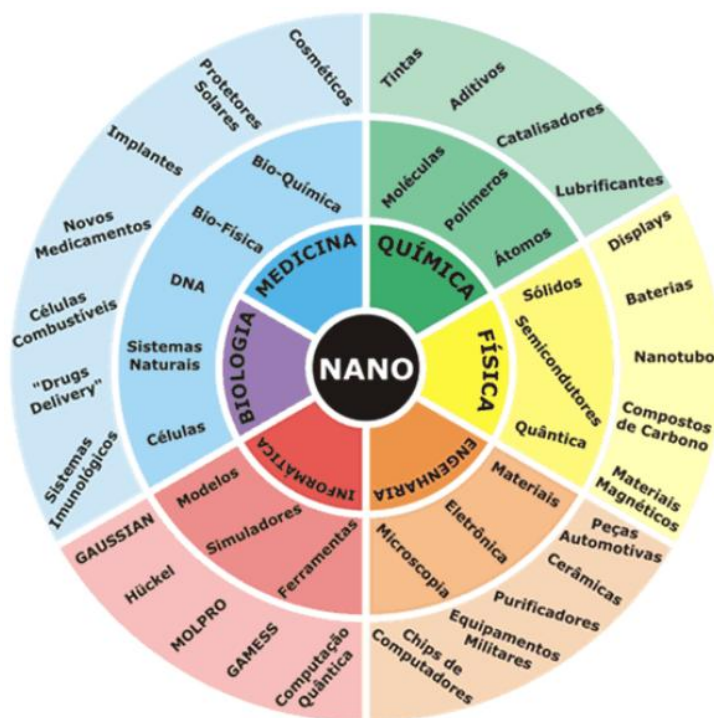


Figura 11: Usos potenciais de diferentes tipos de nanopartículas (Mendoza, 2019).

Las nanopartículas pueden clasificarse en base a sus componentes en: metálicas, óxidos metálicos, cerámicos, silicatos, óxidos no cerámicos, semiconductoras (Ghosh y Paria, 2011). Las nanopartículas obtenidas de metales nobles y de transición son las más utilizadas debido a los valores de potencial redox intermedios que los hacen adecuados y eficientes para la reducción de especies orgánicas e inorgánicas aun con tiempos de tratamiento largos. Entre estos elementos se destaca el uso del hierro, paladio, plata, cobre, titanio entre otros (Qiao y col., 2017).

1.4.2. Ventajas de las nanopartículas

Las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas dependen directamente de las dimensiones de sus unidades estructurales básicas. La gran aplicación de las nanopartículas se debe a su tamaño nanométrico, que provoca la aparición de propiedades que no se presentan en materiales macroscópicos o convencionales debido a tres aspectos (Beltrán, 2015):

1. **Reducción del tamaño:** en las nanopartículas se presenta mayor relación superficie/volumen, es decir, que existe mayor cantidad de átomos o moléculas

superficiales por unidad de volumen, provocando que aumente significativamente la reactividad de estas o del material donde se depositan.

2. **Distribución de las moléculas:** marca diferencias en los diferentes tipos de propiedades (físicas, mecánicas, en otras).
3. **Manifestación de fenómenos mecánico-cuánticos:** hace que se manifiesten nuevas propiedades relacionadas con la conductividad, magnetismo, elasticidad, resistencia y reactividad química.

En la actualidad existe un gran interés desde el punto de vista científico y también tecnológico por el uso de diferentes tipos de nanopartículas y nanomateriales (materiales formados por nanopartículas), ya que sus propiedades permiten nuevas aplicaciones (Figura 12).

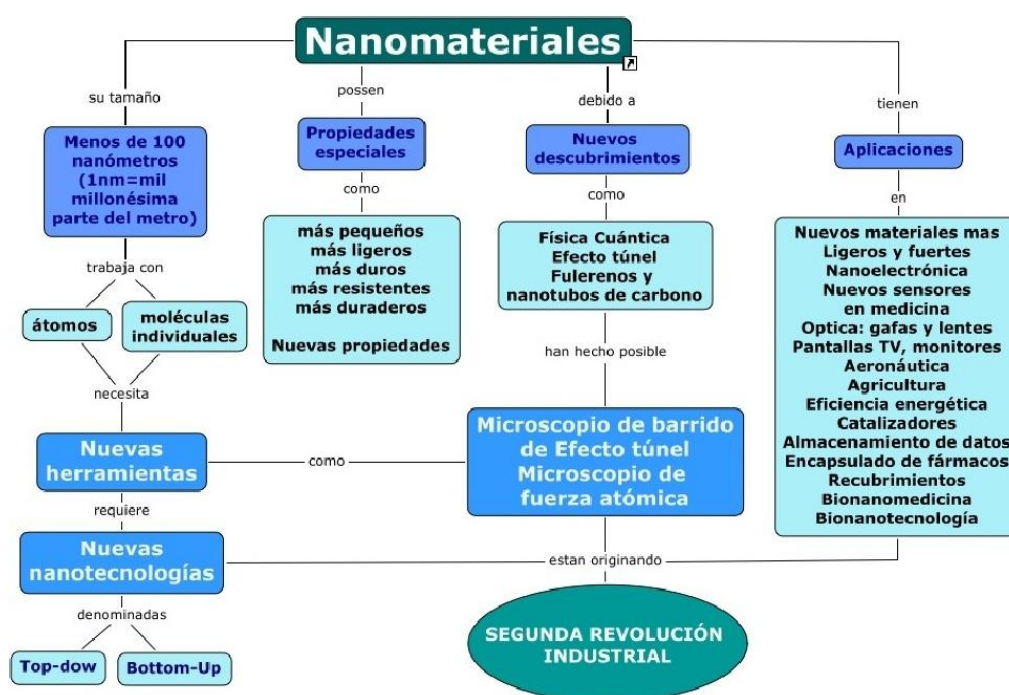


Figura 12: Nanomateriales, tamaño, propiedades y aplicaciones novedosas (Pelaez, 2017).

1.4.3. Métodos de síntesis de nanopartículas

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas existen principalmente dos métodos, el primer método denominado “**top-down**”, es el método de arriba-abajo, este inicia a partir de una micropartícula, la cual es sometida a un proceso de fragmentación o reducción del

tamaño de la partícula. El grado de reducción de la partícula depende de las especificaciones que se desee y de esta manera se obtienen partículas a escala nanométrica. Por este método se obtienen nanopartículas con poco control de tamaño, forma y la cantidad de impurezas es alta (De Jesús Alarcón, 2022).

El segundo grupo de métodos es el “**bottom-up**” (abajo-arriba), consiste en la unión de átomos y/o moléculas; usualmente se lleva a cabo a través de procesos químicos en donde el objetivo es conseguir un aglomerado de partículas, pero de tamaño nanométrico. Las ventajas de este método es que se puede controlar mejor el tamaño, forma y uniformidad de las nanopartículas y por tanto se reduce la cantidad de impurezas (**Figura 13**), a diferencia del método top-down (De Jesús Alarcón, 2022).

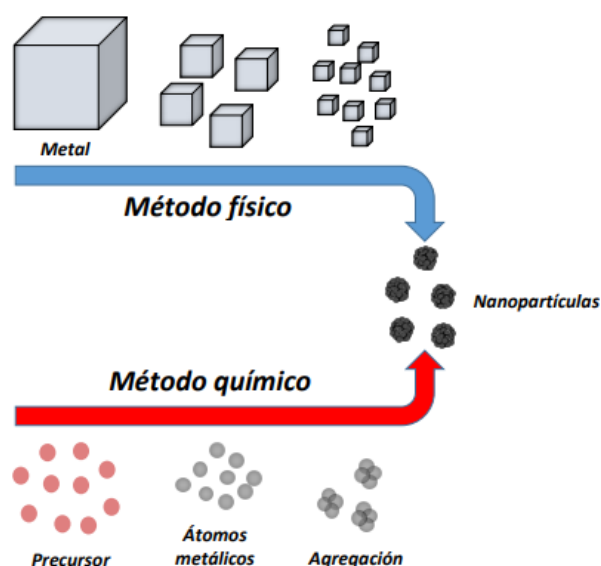


Figura 13: Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas (Toshima y Yonezawa, 1998).

En los últimos años ha tenido un crecimiento exponencial el estudio de la síntesis de nanopartículas a través de métodos biológicos, en donde se utilizan entidades biológicas que hace el método más respetuoso con el medio ambiente al no recurrir al empleo de sustancias químicas. Utiliza para ello hongos, bacterias, plantas entre otros. Otra de las ventajas de utilizar estos métodos es que las mismas entidades biológicas pueden actuar como “templates” (patrones utilizados para seguir la guía de la síntesis o fabricación de nanomateriales) para el ensamblaje y la organización de las nanopartículas (Karthikeyan y col., 2019), sin embargo, para aplicaciones que requieran grandes cantidades de

nanopartículas no es viable el uso de estos métodos. En la **Tabla 2**, se presentan los métodos físicos, químicos y biológicos más importantes.

Tabla 2: Métodos sintéticos para obtener nanopartículas (López y col., 2013).

Métodos físicos	Métodos químicos	Métodos biológicos
<i>Formación de nanopartículas a partir de vapores.</i>	Método de reducción química de sales metálicas.	Utilizando bacterias (<i>Lactobacillus</i> sp.) y hongos (<i>Verticillium</i>).
<i>Método de Joule, calentamiento-condensación en gas inerte.</i>	Método de micro emulsión.	Utilizando extractos de plantas.
<i>Método de dispersión de átomos solvatados.</i>	Método electroquímico.	Utilizando diferentes tipos de virus.
<i>Método de pulverización con plasma y condensación en gas inerte.</i>	Método de sol gel.	Utilizando levaduras (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>).
<i>Método de ablación láser.</i>	Método de síntesis de nanopartículas soportadas.	

A pesar de que existen varios métodos para la síntesis de nanopartículas, el **método químico** es el más empleado, en específico el método de reducción química de sales metálicas ya que es un método sencillo, reproducible, económico y respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, este método se utiliza cuando se necesita obtener nanopartículas u óxidos metálicos (López y col., 2013), pero para poder obtener nanopartículas semiconductoras (calcogenuros o sulfuros) los métodos más empleados son los métodos de precipitación y coprecipitación.

Estos métodos se utilizan mucho, ya que son sencillos, económicos y no necesitan equipamiento especializado ni consumo energético por altas temperaturas. En estos métodos se inicia con una disolución de la sal que contiene el precursor metálico y se obtiene un sólido de un compuesto insoluble, cabe señalar que para que se forme un precipitado nanométrico deben suceder tres etapas durante la síntesis: nucleación, crecimiento cristalino y envejecimiento. Estas etapas son de suma importancia, ya que, de acuerdo con la etapa predominante durante la síntesis, será el tamaño e incluso la forma de la nanopartícula que se obtenga (Parra y col., 2023).

De acuerdo con lo reportado en la literatura la síntesis de nanopartículas ha sido un foco de atención en las últimas décadas debido a que sus propiedades físicas y químicas se ven mejoradas por el tamaño nanométrico, sin embargo, las aplicaciones han sido exclusivas en el área de materiales y ambiental (Chicharro y col 2005; Vázquez-Guevara y Moreno, 2022). Aplicando nanomateriales será posible transformar la industria minera anteponiendo conocimiento especializado en mejoras tecnológicas y económicas a través de la aplicación de la nanotecnología, proponiendo procesos más sustentables y eficientes. La nanotecnología ofrece herramientas que implican menor coste técnico y energético, así como menor impacto ambiental, con la consecuente recuperación, por ejemplo, de especies valiosas en diferentes tipos de minerales. Esto es posible utilizando materiales a escala nanométrica: nanopartículas, nano adsorbentes, nanomateriales etc., para incidir de forma directa en áreas del procesamiento de minerales como la optimización de procesos en flotación, separación selectiva, catálisis de reacciones en lixiviación, adicional al tratamiento de aguas residuales y la gestión de relaves para recuperar especies de interés desde residuos mineros. De esta forma es posible que la aplicación de la nanotecnología en la industria minera permita superar uno de los mayores desafíos en este sector, como es mejorar la eficiencia de los procesos involucrados en el procesamiento de minerales

1.4.4. Plasmón

En base a la literatura se puede definir plasmón como la excitación colectiva de los electrones de conducción que se encuentran en la última banda de valencia y la generación de estos depende de la aplicación de un campo eléctrico. Para que pueda aparecer una resonancia, los electrones deben tener una oscilación máxima en una frecuencia específica. De acuerdo con el entorno en el que se generan se pueden identificar dos tipos de plasmones: plasmones superficiales y plasmones de resonancia superficial localizada (LSPR), para esta investigación los plasmones de interés son los últimos (Martín Sanchez, 2017).

1.4.4.1. Plasmón de Resonancia Superficial Localizada

El Plasmón de Resonancia Superficial Localizada (LSPR) se puede definir como un fenómeno óptico que ocurre cuando las nanopartículas, por ejemplo, las metálicas

interactúan con la luz. En este proceso, los electrones en la superficie de las nanopartículas oscilan colectivamente en resonancia con la frecuencia de la luz incidente. Las nanopartículas que tienen un diámetro más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, exhiben una oscilación colectiva de portadores de cargas libres cuando la frecuencia de la onda electromagnética coincide con la frecuencia de los portadores de carga libres que oscilan contra la fuerza restauradora de los portadores con carga opuesta (Franco, 2023).

Las nanopartículas de metales nobles como Au y Ag son los sistemas que tienen completamente estudiadas las propiedades ópticas y electromagnéticas, ya que si se altera su forma y tamaño la localización y eficiencia del plasmón de resonancia superficial localizado se ven afectados de manera importante. De acuerdo con la literatura se conoce claramente que exhiben principalmente LSPR en la región visible (Francis y col., 2023)

Ahora bien, en el caso de nanopartículas semiconductoras (ZnS, CdS, CuS y Ag₂S etc.), la cantidad de portadores de cargas libres en la banda de conducción es pobre, razón por la cual este fenómeno no suele manifestarse con la intensidad que sucede en las nanopartículas metálicas. Sin embargo, las nanopartículas semiconductoras sí muestran una banda de absorción debida a transiciones electrónicas, producto de ello la posición de la banda de absorción que suele aparecer depende del tamaño de la nanopartícula. Otra razón por la cual aparece dicha banda de absorción se debe a estados de defecto; es conocido que los sulfuros metálicos son materiales que suelen presentar defectos superficiales como vacantes e impurezas sustitucionales dentro de la estructura cristalina del nanomaterial (Lesyuk y col., 2018; Camargo, 2019). Por ello identificar la banda de absorción en nanopartículas semiconductoras puede utilizarse como una manera de confirmar la formación o síntesis de dichas nanopartículas. Recientemente se reportó que en los semiconductores que están dopados con una densidad considerable de portadores libres, como los óxidos metálicos dopados, calcogenuros o sulfuros metálicos, nitruros metálicos y muchos otros (Rojas, 2020).

Concluyendo, en las nanopartículas metálicas, el LSPR se origina de la resonancia de los electrones libres en la superficie de las nanopartículas. En cambio, en las nanopartículas semiconductoras (sulfuros metálicos), la absorción de luz no proviene de oscilaciones colectivas de electrones libres, sino de las transiciones electrónicas mencionadas.

1.4.4.2. Caracterización de las soluciones para obtener la banda de absorción

Para poder conocer la banda de absorción del sistema con el cual se está trabajando, se utiliza la técnica de espectroscopia de ultravioleta visible (UV-vis). El equipo que se usa es un espectrofotómetro, el cual permite determinar la cantidad de luz que absorbe, transmite o refleja un sistema en función de la longitud de onda características con el cual se trabaja. Usualmente la fuente de luz utilizada es una lámpara que tenga una emisión intensa en todo el intervalo de longitudes de onda que se quiere analizar (Almanza y col., 2021).

De acuerdo con la literatura, se sabe que cuando se da un ensanchamiento en la banda de LSPR, este fenómeno se asocia con la polidispersidad de tamaños de partículas que se encuentren en la dispersión o solución. Si se tiene una monodispersión de nanopartículas totalmente se espera obtener una banda de LSPR estrecha, sin embargo, cuando existe una polidispersidad, se obtendrán diferentes bandas de LSPR por cada grupo de partículas (Sanchez y col., 2018). Todo ello da información de las nanopartículas que se sintetizan.

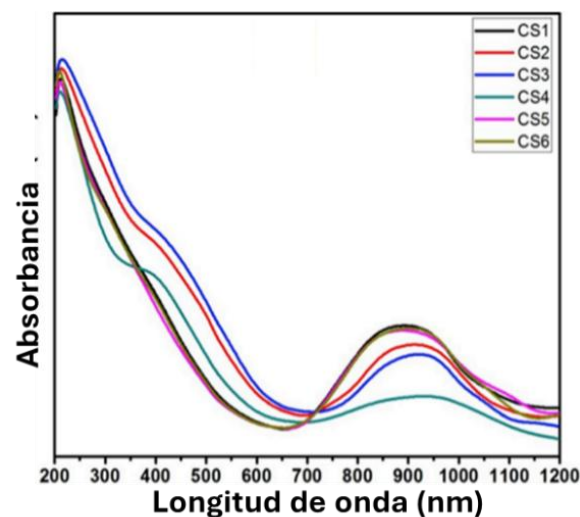
1.4.4.3. LSPR de nanopartículas de CuS

Este tipo de nanopartícula es un caso particular dentro del grupo de nanopartículas de sulfuros metálicos. Aun siendo también semiconductoras, pueden exhibir el plasmón de resonancia superficial localizada, además de su banda de absorción característica. Esto se debe a que el valor del band gap del CuS puede encontrarse entre los valores de 1.2 y 2.0 eV, o sea, es una absorción en el espectro visible e infrarrojo cercano. Dicha banda de absorción puede cambiar dependiendo de la forma y tamaño de las nanopartículas de CuS que se sintetizan, aunque si las nanopartículas tienen un tamaño muy pequeño, el valor de la banda se desplaza hacia longitudes de ondas cortas (hacia el azul) respecto a nanopartículas de mayor tamaño (Escobar y col., 2023).

Estas nanopartículas muestran un LSPR en la región del infrarrojo cercano, al igual que las nanopartículas metálicas de oro y plata, que son las más estudiadas. En el caso del CuS este plasmón se debe a la presencia de vacantes de cobre, que es otra de las formas de generar portadores de cargas libre (huecos en este caso). La zona en la que se observa dicho plasmón para las nanopartículas de CuS es entre los 900 y 1100 nm, pero también

varía dependiendo del tamaño, forma y composición de las nanopartículas (Javed y col., 2022).

De acuerdo con Pejjai y col (2020), señalan que se encontraron dos amplias bandas de absorción, la primera se ubica en la región UV-Vis (alrededor de 560 nm) y la segunda en la región NIR con un pico bien definido en aproximadamente 900 nm (**Figura 14**). Probablemente la primera corresponda a la banda de absorción y la segunda al LSPR. De acuerdo con la **Figura 14** la posición de LSPR se desplaza ligeramente hacia el rojo y la intensidad de LSPR disminuye cuando las fases de cobre son mixtas en comparación con CuS puro. Adicionalmente cuando la fase de CuS era pura y monofásica en el espectro, solo se observó absorbancia en 900 nm, ya que cuando la fase es mixta, se observa un pequeño pico entre 390-420 nm. De esta manera concluyeron que el LSPR observado en la región NIR es una evidencia muy certera de que existe formación de nanopartículas de covelita (CuS).



Sample code	Precursors	Mole ratio of Cu/S	Sample code	Precursors	Mole ratio Cu/S
CS1	Copper source: CuCl Sulphur source: CH₄N₂S	1:2	CS4	Copper source: CuCl Sulphur source: CH₄N₂S	1:1
CS2	Copper source: CuCl₂·2H₂O Sulphur source: CH₄N₂S	1:2	CS5	Copper source: CuCl₂·2H₂O Sulphur source: CH₄N₂S	1:1
CS3	Copper source: CuSO₄·7H₂O Sulphur source: CH₄N₂S	1:2	CS6	Copper source: CuSO₄·7H₂O Sulphur source: CH₄N₂S	1:1

Figura 14: Espectro de absorbancia óptica de nanopartículas de CuS y nomenclatura de las muestras en el grafico (Pejjai y col., 2020).

1.4.4.4. Banda de absorción de nanopartículas de CdS

En el caso de este tipo de nanopartículas su comportamiento es característico e igual a la mayoría de las nanopartículas de sulfuros metálicos, donde lo que suele observarse es la banda de absorción en lugar del LSPR. Como antes se había mostrado, el valor de la banda prohibida de este material a escala macroscópica es de 2.42 eV para una longitud de onda de 512 nm, que se ubica en el espectro visible (**Anexo 2**). Cuando este material llega a alcanzar dimensiones nanométricas, dicha banda se suele ensanchar, producto del fenómeno conocido como confinamiento cuántico y se da un corrimiento de la banda hacia longitudes de onda más cortas (azul) en la medida que el tamaño de las nanopartículas va disminuyendo (Sharma y col., 2021).

Por lo general los valores de longitud de onda en que aparece la banda de absorción para estas nanopartículas es entre 300 y 500 nm, en la medida que las nanopartículas disminuyen su tamaño, dicha banda se aproxima 300-400 nm, desde los 500 nm (Nibret y col., 2023).

1.4.4.5. Banda de absorción de nanopartículas de Ag₂S

Estas tienen un comportamiento similar a las nanopartículas de CdS, aunque el valor del band gap es mucho más estrecho, ya que está entre los 0.9 y 1.1 eV, cuya banda de

absorción sale en la región del infrarrojo cercano. Cuando las nanopartículas de Ag_2S se hacen más pequeñas entonces dicha banda de absorción aparece a longitudes de ondas cortas. El rango típico de esta banda suele estar entre los 800 y 1400 nm (Zhang y col., 2025) (**Anexo 3**).

1.4.5. Aplicación de nanopartículas no metálicas en la metalurgia

Aunque en el área de materiales el empleo de nanopartículas es muy usual, en el área de metalurgia es poco implementado el uso de nanopartículas. Cabe señalar que en los últimos diez años se realizaron investigaciones en China y Canadá sobre nanopartículas no metálicas (por ejemplo, poliestireno) aplicándolas al proceso de flotación, específicamente en el estudio de la hidrofobicidad que tendrían las nanopartículas y conocer su estabilidad coloidal. En todos estos artículos señalan que hay un gran campo de aplicación y que los resultados pueden ser prometedores, sin embargo, estos estudios no han trascendido (Zhang y col., 2017; Yang y col., 2013; Dong y col., 2016). Uno de los trabajos más importantes, es el de Abarca y col (2018), en el que los autores analizaron el uso de 80 tipos de nanopartículas de poliestireno, para poder utilizarlas como colectores de flotación, estas deben tener una concentración crítica de coagulación (CCC) >5 mM y un ángulo de contacto >50 (**Figura 15**).

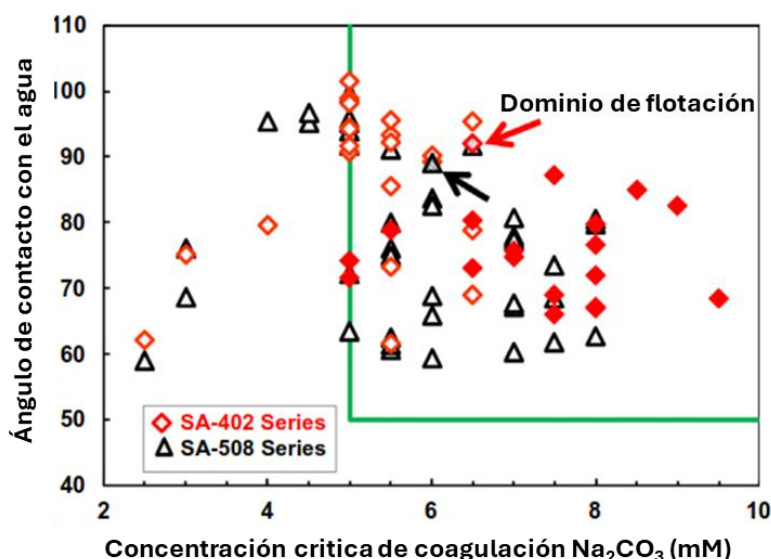


Figura 15: Diagrama del dominio de flotación para la biblioteca de nanopartículas de triazol. Los símbolos sólidos indican nanopartículas que se eligieron para las pruebas de flotación. Las flechas indican las propiedades de las nanopartículas de poliestireno-azida parentales.

Así mismo se demostró que las nanopartículas de tamaño grande, es decir que están agregadas, son menos efectivas porque cubren menos superficie y porque es más probable que erosionen la superficie cuando entran en colisiones entre sí. En la **Figura 16** se muestran los resultados de flotación utilizando nanopartículas de triazol representados como función del ángulo de contacto y la concentración crítica de coagulación (CCC). Se pudo concluir que las recuperaciones en la flotación más altas correspondieron cuando hay mayor densidad de sustituyentes de triazol (es decir, los diamantes rojos). Sin embargo, se debe tener precaución al aumentar la estabilidad coloidal ya que las nanopartículas se vuelven muy estables y por tanto la recuperación por flotación disminuye, porque las nanopartículas se vuelven hidrófilas.

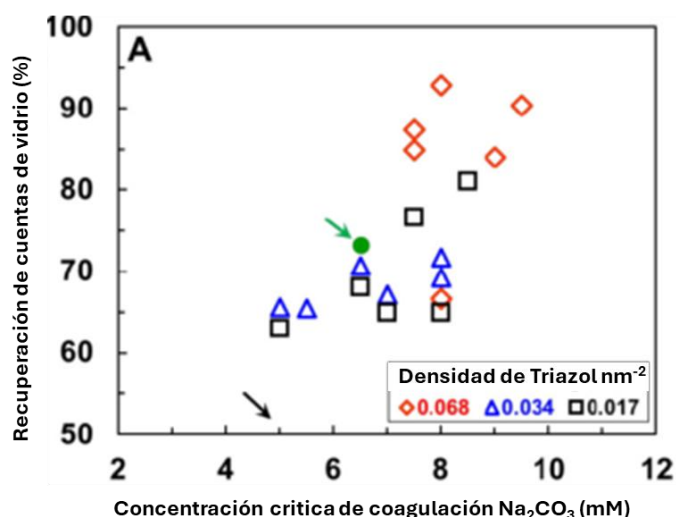
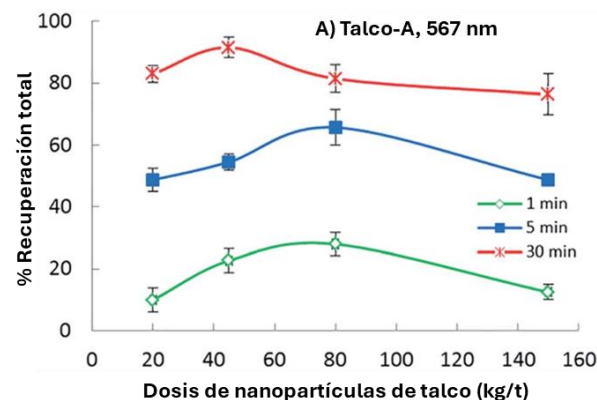


Figura 16: Recuperación por flotación de perlas de vidrio en función de la estabilidad coloidal de las nanopartículas medida por la concentración crítica de coagulación de carbonato de sodio.

El uso de las nanopartículas de poliestireno es amplio, pero mucho de los trabajos encontrados en literatura señalan que son simulaciones en diferentes softwares y que aún no se han aplicado en procesos reales. Pero es relevante señalar otro de los trabajos más actuales, (Liao y col., 2020), donde utilizan nanopartículas de poliestireno funcionalizadas con tetrahidrofurfurilo (TFPN) e hidroxilo (HFPN) en la flotación de carbón de bajo rango. De acuerdo con el análisis los autores concluyeron que las

nanopartículas pequeñas, cargadas positivamente fueron más eficientes para la flotación de carbón de bajo rango. También se observó que a medida que aumentó el grado de funcionalización superficial, la recuperación de la flotación aumentó y luego disminuyó; al momento de realizar las flotaciones, la recuperación más alta fue de las nanopartículas funcionalizadas con tetrahidrofurfurilo (TFPN). Este trabajo tiene aún muchos resultados por mostrar y señalan que esta tecnología será importante en la flotación de carbón, ya que en los últimos años las industrias de China aún reportan tener problemas relevantes con la flotación de este. Por lo que hay que visualizar que probablemente esta será una alternativa óptima y viable.

La gran mayoría de los trabajos emplean nanopartículas poliméricas como colectores, sin embargo, en el trabajo de Hajati y col (2016), se utilizaron nanopartículas de talco natural. De acuerdo con las pruebas realizadas de flotación se pudo observar que cuando el tamaño de las nanopartículas de talco disminuye de 567 nm a 235 nm, la dosis de colector usada disminuyó drásticamente de 45 kg/t a 2kg/t (**Figura 17**). Por lo que se puede deducir que los tamaños de las nanopartículas probablemente tienen una influencia positiva en el proceso de flotación, quedará por analizar si es una tendencia que se aplica a cualquier proceso de flotación, sin importar el tipo de nanopartícula a usar, así como el tipo de mineral con el que se esté trabajando.



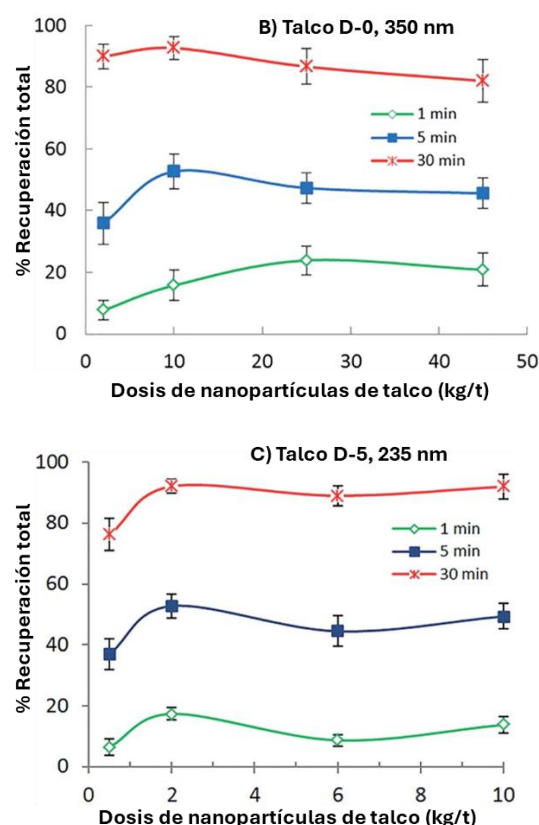


Figura 17: Recuperación total de cuarzo en función del tipo y dosis de talco en diferentes tiempos de flotación. El tamaño de partícula de cuarzo 125 + 38 mm y pH 1.5. Las barras de error representan el intervalo de confianza del 95% de los valores promedio.

También se pudo comparar la recuperación de cuarzo, usando las nanopartículas de talco, colector de diaminas y oleato de sodio, para los tres casos, se observa que la recuperación es muy similar, es decir, un 90%, pero lo importante es que esta recuperación osciló con el valor de pH, por lo que se pudo concluir que el pH es un parámetro que debe ser estudiado de una manera importante (Hajati y col., 2016).

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

recuperación de especies valiosas. También es importante enfatizar que la mayoría de los reportes que se encuentran están relacionados con el uso de nanopartículas como colectores, sin embargo, es un campo desconocido la incorporación de nanopartículas como otros reactivos de flotación, por ejemplo, activadores, mucho menos se han estudiado los comportamientos de nanopartículas de sulfuros metálicos en procesos de flotación de minerales sulfurados.

Es importante mencionar que la mayoría de las síntesis de sulfuros metálicos son simples y de bajo costo y temperaturas menores a 90°C. En los últimos años la aplicación de estas nanopartículas ha ido incrementando, sobre todo las de CuS en aplicaciones de fotovoltaicas, fotocatalisis, celdas solares entre otros.

1.5. Técnicas de caracterización empleadas en nanomateriales.

La caracterización de materiales es una herramienta fundamental para estudiar las propiedades morfológicas y funcionales de diferentes tipos de muestras. El objetivo principal es conocer sus propiedades fisicoquímicas y estructurales presentes.

Hay que destacar que, en la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación. Usualmente se requiere una combinación de diversas técnicas (microscópicas, espectroscópicas y espectrométricas) y todas están basadas en el mismo principio: se usa una sonda que localmente perturba el material y la señal característica emitida de la región perturbada es analizada (Barthes-Labrousse, 2009).

En la **Tabla 3** se describe las técnicas de caracterización más empleadas, así como la información que se puede obtener de cada una.

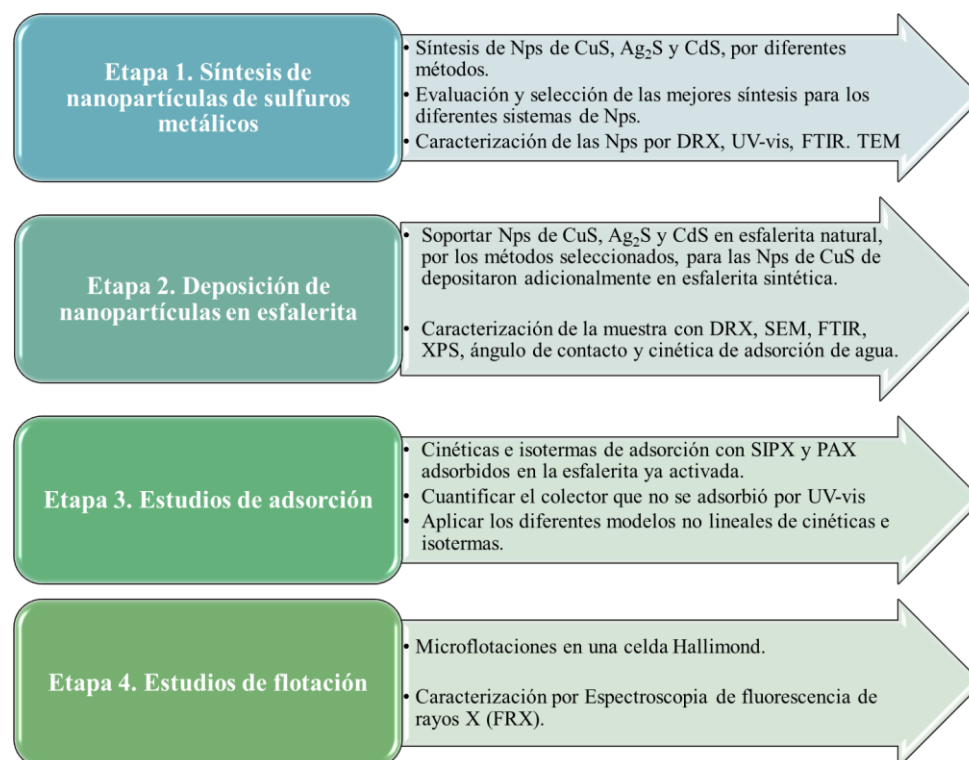
Tabla 3: Técnicas de caracterización de materiales.

<i>Técnica</i>	Acrónimo en inglés	Información obtenida
<i>Fisisorción de gases</i>	BET	Área superficial específica, tipo de poro, volumen y distribución de tamaño de poro.
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula.
<i>Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier</i>	FTIR	Identificación de enlaces átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares.

<i>Espectroscopia Raman</i>	RAMAN	Determinación de estructuras moleculares y composición de materiales.
<i>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i>	SEM	Morfología, y composición semicuantitativa de elementos.
<i>Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)</i>	TEM	Morfología, tamaño, forma y distribución de nanopartículas. Cristalinidad por difracción de electrones.
<i>Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)</i>	ATM	Imágenes de superficie a escala molecular y atómica para obtener información topográfica.
<i>Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X</i>	XPS	Se utiliza en el análisis químico. Proporciona información acerca de la composición atómica de la muestra y también sobre la estructura y el grado de oxidación de los elementos que forman los compuestos que están siendo examinados en la superficie de un sólido
<i>Determinación del ángulo de contacto</i>	-	Es un parámetro que se usa en materiales para caracterizar las propiedades de humectabilidad de éstos, es decir, la forma que toma un líquido cuando entra en contacto con un sólido.
<i>Espectroscopia ultravioleta visible</i>	UV-Vis	Es utilizado para determinar la cantidad de colector que no se adsorbió en la superficie del mineral. Así mismo se utiliza para la determinación del plasmón y banda de absorción de las nanopartículas de CuS, Ag ₂ S y CdS.
<i>Espectroscopia de fluorescencia de rayos X</i>	XRF	Su principal objetivo es el análisis químico elemental, de manera cuantitativa y cualitativa. Los elementos comprendidos son entre el flúor y el uranio en muestras sólidas (metales, filtros, muestras en polvo, rocas, etc.) y líquidas.

2. Consideraciones experimentales, reactivos y equipos

La metodología general que se siguió para cumplir con todos los objetivos del proyecto se dividió en 4 etapas y se muestra en el siguiente esquema.



Ya que se definieron las etapas, en la **Tabla 4** se muestran los reactivos, colectores y nanopartículas con los cuales se trabajó en el proyecto de investigación:

Tabla 4: Reactivos y colectores utilizados en el proyecto.

Reactivos	Colectores	Sistema de nanopartículas
Precursores de las nanopartículas de Ag₂S - Nitrato de plata (AgNO₃) - Sulfuro de sodio (Na₂S) - Citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) Precursores de las nanopartículas de CuS - Acetato de cobre (Cu (CH₃COO)₂·H₂O) - Tiourea (CH₄N₂S)	- Xantato Isopropílico de sodio (SIPX) - Xantato Amílico de Potasio (PAX) - Etil Isopropil Tionocarbamato (Flottec 1234)	- Método por coprecipitación (CuS-I) - Método de precipitación química (CuS-II) - Método por deposición química e intercambio iónico (Ag₂S-I)

- Hidróxido de sodio (NaOH)
 - Sulfuro de sodio (Na_2S)
 - Cloruro de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Precursores de las nanopartículas de CdS**
- Sulfato de cadmio (CdSO_4)
 - Nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
 - Sulfuro de sodio (Na_2S)

- Método por precipitación química (**CdS-I**)

2.1. Obtención de los minerales y colectores

El mineral de esfalerita se obtuvo de la minera Peñasquito del estado de Zacatecas. Se trabajó con esfalerita natural (**ZnS-N**), esfalerita baja en Fe (**ZnS-BF**) y esfalerita medio en Fe (**ZnS-MF**). Así mismo la esfalerita sintética (**ZnS-S**) se obtuvo de Sigma Aldrich. El tamaño de partícula de la **ZnS-N**, **ZnS-BF** y **ZnS-MF** con el cual se trabajó es entre las mallas de -200+400 (74-37 μm).

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

2.2. Métodos de síntesis para la obtención de las nanopartículas de sulfuros metálicos

2.2.1. Método de síntesis para la obtención de nanopartículas de CuS

Debido a que existen muchos métodos para obtener este tipo de nanopartículas, se eligieron los que tenían mayor factibilidad en base a: reactivos económicos, accesibles y poco tóxicos, equipos de laboratorio que no requieren instalaciones especiales, condiciones de las síntesis sencillas, respetuosos con el medio ambiente, con alto rendimiento del producto final y facilidad de reproducción. De esta manera se muestra en la **Figura 18**, las seis síntesis que se desarrollaron en el laboratorio.

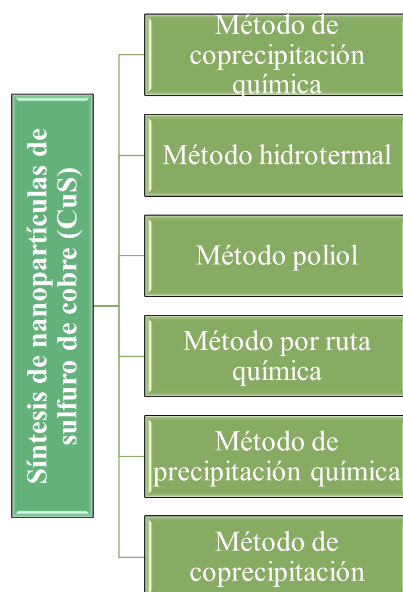


Figura 18: Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de CuS.

El procedimiento de cada método mostrado en la **Figura 18** se detalla a continuación:

- Método de coprecipitación química (Tank y col., 2017)

Se prepararon las soluciones con concentración de 0.1 M de cloruro de cobre dihidratado y sulfuro de sodio, posteriormente se agregó gota a gota la solución de Na_2S a la solución de Cu^{2+} . La mezcla se agitó a 400 rpm durante 30 min y a una temperatura constante de 70 °C. Al término del tiempo la mezcla se filtró y lavó varias veces con agua destilada y acetona. Finalmente, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h y una temperatura de 80 °C.

- Método hidrotermal (Wang, 2016)

Se prepararon las soluciones de cloruro de cobre dihidratado, citrato de sodio y sulfuro de sodio con la concentración indicada. A la solución de cloruro de cobre se le adicionó el citrato y el sulfuro de sodio, y la mezcla se puso en agitación a temperatura ambiente. Transcurridos 5 min, la mezcla se calentó a 90 °C y se mantuvo la agitación durante 15 min hasta que se observó un cambio de color a verde oscuro. Al término del proceso se filtró y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método poliol (Castillon y col., 2011)

Se preparó una solución de nitrato de cobre con concentración de 0.034 M y una solución de sulfuro de sodio nonahidratado con concentración de 0.183 M, en ambas soluciones se empleó etilenglicol para disolver.

Se adicionó el sulfuro de sodio a la solución de cobre, esta mezcla se puso en agitación magnética durante 1 h, a temperatura ambiente. Al término de la reacción se observó un precipitado en la solución, esta solución se filtró y se lavó varias veces con agua destilada y acetona. Finalmente, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método por ruta química (Simonescu y col., 2006)

Se prepararon las soluciones de acetato de cobre y tiosulfato de sodio pentahidratado con concentración de 0.0001 y 0.0006 M respectivamente. Se agregó el sulfuro de sodio a la solución de cobre, esta mezcla se puso en agitación, después de 5 min se observó un cambio de coloración en la solución y se calentó a 90-95 °C durante 2 h. Al término de este tiempo se filtró la solución y se lavó varias veces con agua destilada y acetona. Finalmente, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método de precipitación química (Freeda y col., 2010)

Se prepararon las soluciones de acetato de cobre y tiourea con concentración de 0.2 y 2 M respectivamente. Se agregó la tiourea a la solución de cobre y se puso en agitación; se observó un cambio de color azul a verde, posteriormente se agregó a la solución anterior NaOH al 5%. Esta mezcla se dejó en agitación durante 2 h y temperatura ambiente. Al término de este tiempo se filtró la solución y lavó varias veces con agua destilada y acetona. Finalmente, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método de co-precipitación (Yadhav y Bajpai, 2017)

Se prepararon las soluciones de acetato de cobre y tiosulfato de sodio pentahidratado con concentración de 0.001 y 0.006 M respectivamente. Se agregó el tiosulfato a la solución

de cobre, se puso en agitación y calentamiento hasta que llegó a una temperatura de 90 °C, se observó que el color de la mezcla cambio a un color amarillo y finalmente a un color verde. Cuando se obtuvo este color se agitó y mantuvo a una temperatura de 90 °C. Al término de este tiempo se filtró la solución y lavó varias veces con agua destilada y acetona. Finalmente, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

2.2.2. Método de síntesis para la obtención de nanopartículas de Ag_2S

De la misma manera que para las Nps de CuS , se realizó la búsqueda de los mejores métodos y los más sencillos. En la **Figura 19** se muestra un concentrado de los métodos de síntesis que se realizaron en el laboratorio.



Figura 19: Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de Ag_2S .

A continuación, se detalla la metodología de cada método de la **Figura 19**, en donde se describe cada síntesis.

- Método de precipitación (Martínez-Castañón y col., 2005)

Se prepararon las soluciones con concentración de 0.008 M de nitrato de plata y 0.04 sulfuro de amonio, posteriormente se agregó gota a gota la solución de sulfuro a la solución de Ag^+ . La mezcla se agitó a 200 rpm durante 30 min a temperatura ambiente.

Al término del tiempo la mezcla se filtró y lavó varias veces con agua destilada y por último con acetona. Finalmente, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h y una temperatura de 80 °C.

- Método de co-precipitación (Kumari y col, 2014)

Se prepararon las soluciones de nitrato de plata y sulfuro de sodio con una concentración de 0.001 M. La solución de nitrato de plata se calentó a una temperatura de 80 °C y posteriormente se agregó gota a gota la solución de sulfuro de sodio. La solución anterior se mantuvo a una temperatura de 60 °C y se dejó agitar durante 3 h, durante este tiempo la solución alcanzó un color marrón claro con precipitados negros en la superficie. Al finalizar este tiempo se filtró y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método acuoso (Hocaoglu y col., 2012)

Se prepararon las soluciones de nitrato de plata 0.0025 M y sulfuro de sodio 0.01 M. La solución de nitrato de plata se calentó a una temperatura de 30 °C y se agregó gota a gota la solución de sulfuro de sodio. Esta solución se mantuvo a una temperatura de 30 °C con agitación constante durante 1 h. Al finalizar este tiempo se filtró y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método de deposición química (Sadovnikow y col., 2015)

Se prepararon las soluciones de nitrato de plata 0.05 M, sulfuro de sodio 0.025 M y citrato de sodio 0.0125 M. La solución de citrato de sodio se vertió en la solución de nitrato de plata, después se agregó gota a gota la solución de sulfuro de sodio, esta solución se dejó agitando durante 1 h. Al finalizar este tiempo se filtró y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método de intercambio iónico (Jiang y col., 2015)

Se prepararon las soluciones de nitrato de plata 0.2 M y sulfuro de sodio 0.1 M. Se añadió la solución de sulfuro de sodio a la solución de nitrato de plata a temperatura ambiente, esto se dejó agitando durante 30 min. Al finalizar este tiempo se sedimentó y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

2.2.3. Método de síntesis para la obtención de nanopartículas de CdS

Se siguió la misma metodología que para las Nps de CuS y Ag₂S. En la **Figura 20** se muestra un concentrado de los métodos de síntesis que se realizaron. Los métodos seleccionados son pocos, ya que las síntesis reportadas son muy similares, siendo la única diferencia la sal de cadmio con la que se trabajó.

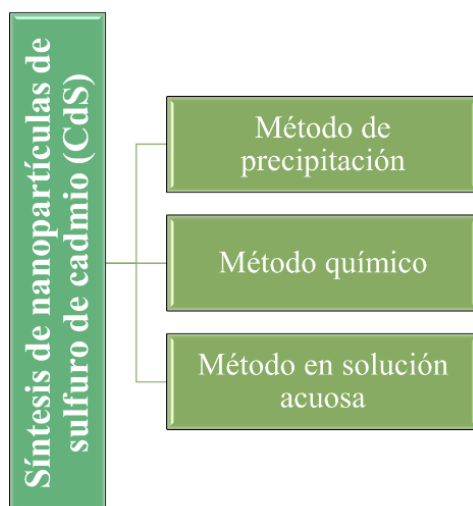


Figura 20: Métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas de CdS.

A continuación, se detalla la metodología de cada método de la **Figura 20**.

- Método de precipitación (Qutub y col., 2016)

Se prepararon las soluciones de 0.085 M de nitrato de cadmio tetrahidratado y 0.1 M de sulfuro de sodio. Se añadió la solución de sulfuro de sodio gota a gota a la solución de cadmio a temperatura ambiente, esto se dejó agitando durante 5 h. Al finalizar este tiempo

se sedimentó y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método químico (Durga y col., 2016)

Se prepararon las soluciones de 0.1 M de cloruro de cadmio y 0.1 M de sulfuro de sodio. Se añadió la solución de sulfuro de sodio gota a gota a la solución de cadmio, esto se dejó agitando durante 2 h y con una temperatura de 30 °C. Al finalizar este tiempo se sedimentó y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

- Método en solución acuosa (Pattabi y Uchil., 2000)

Se prepararon las soluciones de 0.05 M de acetato de cadmio y 0.043 M de tiourea. Se añadió la solución de tiourea a la solución de cadmio y la solución obtenida se dejó en agitación constante durante 1 h a temperatura ambiente. Al finalizar este tiempo se sedimentó y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 2 h a una temperatura de 80°C.

2.3. Estudio de relación masa-volumen y deposición de las nanopartículas de sulfuros metálicos sobre esfalerita

Se eligieron los mejores métodos de síntesis de las nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS, en base a lo antes mencionado.

Las nanopartículas se depositaron mediante dos métodos, *in situ (IN)* y por **impregnación (IM)**. La etapa importante en la activación de la esfalerita es la adsorción del cobre en la superficie de la misma, sin embargo, esta cantidad puede oscilar de acuerdo con el método de deposición, de acuerdo con la teoría, se señala que el método por **impregnación** permite controlar de manera más adecuada la cantidad de precursor y es más fácil poder escalarlo a nivel industrial. Para el método *in situ* se puede controlar mejor el tamaño de nanopartícula y una dispersión más homogénea. Para poder elegir cual es el mejor método, se deben considerar las características y propiedades del sustrato (esfalerita) y las condiciones de proceso de las nanopartículas seleccionadas. Derivado de que no existe ningún reporte en la literatura sobre este proceso, se decidió trabajar con los

dos métodos para validar cual es el idóneo. En la **Tabla 5** se muestra la experimentación que se llevó a cabo.

Tabla 5: Tipos de nanopartículas y métodos de deposición en **ZnS-S**, **ZnS-BF**, **ZnS-MF** y **ZnS-N**, trabajados en el proyecto.

Tipo de nanopartículas	ZnS-S	ZnS-BF	ZnS-MF	ZnS-N	Impregnación (IM)	Insitu (IN)
CuS-I	X	X	X	X	X	X
CuS-II	X	X	X			X
CuS-Coca	X			X	X	X
CuS-Café	X			X	X	X
Ag ₂ S-I				X	X	X
CdS-I				X	X	X

De forma simultánea se realizó un estudio de relación de masa-volumen de **ZnS-S**, **ZnS-BF** y **ZnS-MF** vs. Nanopartículas de CuS, trabajando tres masas diferentes mediante el método *in situ* (Tabla 6).

Tabla 6: Estudio de relación masa-volumen de **ZnS-S**, **ZnS-BF** y **ZnS-MF**.

Sistema trabajo	Masa 1	Masa 2	Masa 3
ZnS-S-CuS-I-IN	X	X	X
ZnS-BF- CuS-I-IN	X	X	X
ZnS-MF- CuS-I-IN	X	X	X
ZnS-S-CuS-II-IN	X	X	X
ZnS-BF- CuS-II-IN	X	X	X
ZnS-MF- CuS-II-IN	X	X	X

Al finalizar todas las pruebas de la **Tabla 6**, se eligió la mejor relación masa vs. volumen para trabajar con la **ZnS-BF** y **ZnS-MF** en la deposición de nanopartículas de Ag₂S y CdS. La mejor relación se eligió en base al sistema que presentó la mejor capacidad de adsorción de los colectores, dichos resultados se obtuvieron de las cinéticas de adsorción.

2.3.1. Deposición de nanopartículas de CuS, por el método *in situ*

Este método se trabajó en la **ZnS-S**, ya que se reporta que es más adecuado para controlar el tamaño de la nanopartícula y de acuerdo con reportes de Hajati y col., (2016) señalaron que cuando el tamaño de la nanopartícula es más pequeño y se usa en flotación, la cantidad de dosis usada es menor, por ello, es que se decidió iniciar las pruebas con este método en las pruebas de relación masa-volumen, cinéticas e isothermas de adsorción y finalmente validar su aplicación en las microflotaciones con el **SIPX y Flotecc 1234**.

- Método I (ZnS-S-CuS-I-IN)

Se pesaron diferentes cantidades de masa (1-10 g) de **ZnS-S** respe y se puso en contacto con la solución de cloruro de cobre dihidratado (0.01 M). Esta mezcla se agitó para que la **ZnS-S** se mantuviera en suspensión, posteriormente se agregó la solución de sulfuro de sodio (0.01 M) por goteo. La mezcla final se mantuvo en agitación (500 rpm) durante 30 min y a una temperatura constante de 70 °C. Se dejó sedimentar para separar y lavar el sólido varias veces con agua destilada y finalmente con acetona. El sólido que se obtuvo se puso a secar en una estufa durante 1 h y una temperatura de 80 °C. Este método se repitió para cada masa de esfalerita seleccionada.

- Método II (ZnS-S-CuS-II-IN)

Se pesaron diferentes cantidades de masa (1-10 g) de **ZnS-S** respectivamente y se puso en contacto con la solución de acetato de cobre (0.01 M), esta mezcla se puso en agitación constante para que la **ZnS-S** este en suspensión, posteriormente se adicionó de manera lenta tiourea (0.1 M), y seguido se adicionó NaOH al 5%. La mezcla se mantuvo en agitación (500 rpm) durante 2 h y temperatura ambiente. Al término del tiempo la mezcla se dejó sedimentar para después separar y lavar el sólido varias veces con agua destilada y finalmente con acetona. El sólido que se obtuvo se puso a secar en una estufa durante 1 h y una temperatura de 80 °C.

- Método III (ZnS-S-CuS-MV-IN)

Los residuos con los que se trabajó para preparar el extracto fueron: hoja de coca y borra de café, dichos residuos se obtienen de los remanentes de cada proceso de preparación de

té y café. Para obtener los extractos se pusieron en contacto 10 g de cada residuo con 50 mL de agua destilada y se calentó a 40 °C por 20 min. Al término de este tiempo se filtró la solución para obtener el extracto de coca y de café. Se puso en contacto cada extracto con la solución de sulfato de cobre (0.02 M), esta mezcla se agitó y se le adicionó diferentes cantidades de **ZnS-S**. Esto se dejó agitando 3 min y posteriormente se agregó gota a gota el Na₂S (0.02 M) y se dejó agitar por 30 min. Al término del tiempo la mezcla se dejó sedimentar para después lavar el sólido varias veces con agua destilada y finalmente con acetona. Finalmente, el sólido llamado **ZnS-MV** que se obtuvo se puso a secar en una estufa durante 1 h y una temperatura de 80 °C.

2.3.2. Deposición de nanopartículas de Ag₂S por el método *in situ*

- Método I para nanopartículas de Ag₂S.

Se pusieron en contacto 5g de **ZnS-BF** y 5 g **ZnS-MF** con la solución de nitrato de plata (0.05 M) y citrato de sodio (0.0125 M), una vez homogenizada la solución se agregó lentamente sulfuro de sodio (0.025 M), esta solución se dejó agitando durante 1 h. Al finalizar este tiempo se sedimentó la mezcla y se lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 1 h a una temperatura de 80°C. Los materiales que se obtienen de esta prueba son los siguientes **ZnS-BF-Ag₂S-I-IN** y **ZnS-MF-Ag₂S-I-IN**.

2.3.3. Deposición de nanopartículas de CdS

- Método I para nanopartículas de CdS

Se pusieron en contacto 5 g de **ZnS-BF** y 5 g **ZnS-MF** con la solución de nitrato de cadmio tetrahidratado (0.085 M), ya que se mezcló con la esfalerita, se añadió gota a gota la solución de sulfuro de sodio (0.1 M) a temperatura ambiente, y se dejó agitando durante 5 h. Al finalizar este tiempo se sedimentó y lavó varias veces con agua destilada. Por último, el sólido se puso a secar en una estufa durante 1 h a una temperatura de 80°C. Los materiales que se obtienen de esta prueba son los siguientes **ZnS-BF-CdS-I-IN** y **ZnS-MF-Cd-I-IN**.

2.3.4. Deposición de las nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS por impregnación

Se trabajó con 1, 3 y 5 % de nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS en relación con la masa de la esfalerita utilizada en cada experimento. Se procedió a pesar las nanopartículas con el porcentaje indicado anteriormente, después se colocó en un vaso de precipitado y se agregó 10 mL de H₂O destilada y se colocó a sonicar durante 15 min, al finalizar este tiempo se agregó 1 g de esfalerita y se agregó 90 mL de H₂O, esta solución se llevó a agitación magnética durante 1 h, al término del tiempo la solución se filtró y se llevó a secar a la estufa. Este procedimiento se realizó con **ZnS-BF**, **ZnS-MF** y **ZnS-N**, con los tres sistemas de nanopartículas y con los tres porcentajes mencionados. El sólido seco es la esfalerita ya activada y se usó para pruebas de microflotación, cinéticas e isothermas de adsorción y ángulo de contacto.

2.4. Determinación de longitud de onda de trabajo de los colectores

Para determinar la longitud de onda característica de los diferentes xantatos y tionocarbamatos, se preparó una solución de 15 mg/L de cada colector, posteriormente estas soluciones se leyeron en el equipo de UV-Vis marca VELAB VE-5100UV. El barrido de longitud de onda se realizó de 1100-190 nm.

De acuerdo con el gráfico (λ vs Absorbancia) se identificó la longitud de onda que correspondió al pico más intenso del espectro de absorción. Este valor se usó para determinar las concentraciones remanentes del colector no adsorbido en la esfalerita activada con CuS, Ag₂S y CdS en los experimentos de cinéticas e isothermas de adsorción.

2.5. Cinética de adsorción

Estos experimentos se realizaron para obtener el tiempo de equilibrio entre la esfalerita y el colector para luego utilizar ese tiempo de equilibrio en las pruebas de microflotación.

Las cinéticas de adsorción se realizaron con los materiales: **ZnS-S**, **ZnS-BF**, **ZnS-MF**, **ZnS-N**, **ZnS-MV** (esta última significa esfalerita activada por el método verde) con las nanopartículas de CuS y para el método de forma de activación tradicional. Las nanopartículas de Ag₂S y CdS solo se soportaron en **ZnS-N**.

Las nanopartículas soportadas en la esfalerita fueron las obtenidas con los dos mejores métodos seleccionados previamente. Los colectores utilizados en este estudio particular fueron el xantato isopropílico de sodio (**SIPX**) y xantato amílico de potasio (**PAX**).

Se pesó 0.1 g del material y se puso en contacto con 10 mL de la solución del colector a una concentración de 15 mg/L. Cada intervalo de tiempo establecido (0-50 min), se retiró la muestra y se filtró. Todos los experimentos se llevaron a cabo con agitación constante (300 rpm) y a temperatura ambiente. El líquido obtenido se almacenó para determinar por UV-Vis la concentración del colector que no se adsorbió.

Con los datos obtenidos del espectrofotómetro UV-vis, se calculó la cantidad de colector adsorbida por gramo de material para los diez tiempos establecidos en la cinética, para realizar dicho cálculo se usó de la ecuación 1.

$$q_t = \left(\frac{C_{inicial} - C_t}{m} \right) \cdot V \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

$C_{inicial}$: concentración inicial de colector (mol/L)

C_t : concentración no adsorbida en cada intervalo de tiempo (mol/L)

m : masa del material (g)

V : volumen de solución de colector (L)

Ya que se obtuvieron los cálculos correspondientes se realizó el gráfico q_t vs. t , de este gráfico se obtuvo el tiempo de equilibrio.

Por último, se utilizaron modelos matemáticos no lineales que permiten determinar el tipo de adsorción de los colectores en la superficie de la esfalerita activada.

2.6. Isotermas de adsorción

En este estudio se relacionó la cantidad de colector adsorbido vs. concentración en el equilibrio (q_e vs. C_e). Se puso en contacto 0.1 g de los materiales mencionados en las

cinéticas anteriormente y se trabajó en un rango de concentración de (1×10^{-5} - 1×10^{-4} M) de las soluciones de colector **SIPX** y **PAX**. Se trabajó con diez concentraciones diferentes como mínimo, durante el tiempo de equilibrio determinado previamente en la cinética de adsorción.

La agitación se mantuvo durante este tiempo a 300 rpm y a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de equilibrio, se filtró la mezcla y se determinó mediante espectrofotometría UV-vis la concentración del colector no adsorbido (mg/g).

Los datos experimentales que se obtuvieron se utilizaron para aplicar los modelos matemáticos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Temkin y Redlich Peterson, para obtener los parámetros característicos de las isothermas que describieron el proceso de adsorción en el colector.

2.7. Diseño de experimento para microflotaciones

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

Se realizó un diseño factorial de 2^3 en donde los experimentos se hicieron por duplicado. El diseño se obtuvo trabajando con el software de estadística Minitab, y se fijaron tres variables: método de síntesis de las nanopartículas de CuS, tipo de colector y contenido de Fe en la esfalerita, estas variables son cualitativas, por lo que no se puede asignar nivel alto o bajo. El diseño indicó un total de 16 experimentos (**Tabla 7**). La variable respuesta seleccionada fue el % recuperación de Zn.

Tabla 7: Diseño de experimentos obtenido de Minitab.

Colector	Método de síntesis	Contenido de Fe
<i>SIPX</i>	I	Medio
<i>SIPX</i>	II	Bajo
<i>Flottec 1234</i>	II	Bajo
<i>Flottec 1234</i>	II	Bajo

<i>Flottec 1234</i>	I	Medio
<i>SIPX</i>	I	Medio
<i>Flottec 1234</i>	I	Bajo
<i>Flottec 1234</i>	I	Medio
<i>SIPX</i>	II	Medio
<i>SIPX</i>	I	Bajo
<i>Flottec 1234</i>	II	Medio
<i>SIPX</i>	II	Bajo
<i>Flottec 1234</i>	II	Medio
<i>Flottec 1234</i>	I	Bajo
<i>SIPX</i>	I	Bajo
<i>SIPX</i>	II	Medio

Para llevar a cabo las pruebas de microflotación se pesó 1 g de **ZnS-BF** y **ZnS-MF** según como indicó el diseño de experimentos y se acondicionó con el colector por 6 min, al terminó se agregaron 110 mL de una solución del colector **SIPX** y **Flottec 1234** con una concentración de 15 mg/L. Posteriormente la solución se transfirió al tubo de Hallimond, en donde se colocó una bala magnética para poner en agitación la mezcla (300 rpm) y burbujear nitrógeno.

Una vez la mezcla entró en agitación se procedió a microflotar durante 2 min con un flujo de N₂ de 20 mL/min. Al término de este tiempo, se detuvo la agitación y el flujo de N₂, para finalizar el proceso. La mezcla se filtró tanto la correspondiente a las colas como la del concentrado para colocarlo a secar en la estufa y finalmente analizar el mineral seco por Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X y así determinar el porcentaje de recuperación de zinc.

2.8. Caracterización del material obtenido.

Las nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS sintetizadas por los dos métodos seleccionados se caracterizaron por DRX, UV-vis y FTIR, con la finalidad de conocer las fases obtenidas, los grupos funcionales y confirmar la obtención de partículas de tamaño nanométrico. La caracterización se complementó con la identificación del LSPR y la banda de absorción.

Después de realizar la deposición de nanopartículas en la **ZnS-S**, **ZnS-BF**, **ZnS-MF** se obtuvieron varios materiales. En la **Figura 21** se muestra de manera resumida los materiales obtenidos. Con estos materiales se realizaron las cinéticas e isotermas de adsorción. En base a los resultados de los estudios de adsorción se eligieron los mejores sistemas para realizar las microflotaciones en la **ZnS-N** con las nanopartículas soportadas. En la **Figura 22** se puede visualizar de manera concreta la caracterización que se realizó en los materiales, para el caso de las nanopartículas de Ag_2S y CdS se realizó la misma caracterización, pero hay que recordar que ambos sistemas solo se trabajaron en **ZnS-BF** y **ZnS-MF**.

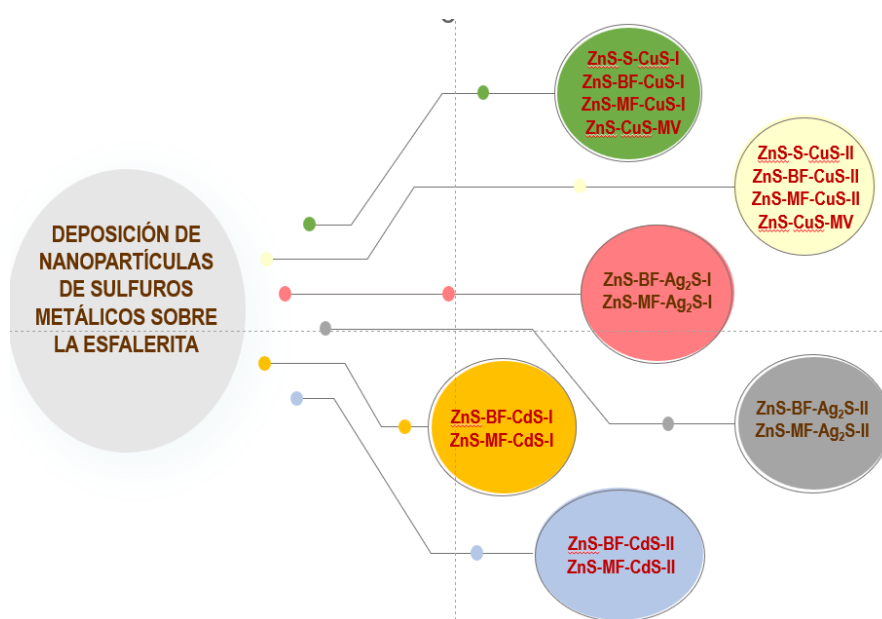


Figura 21: Materiales resultantes de la deposición de nanopartículas de CuS , Ag_2S y CdS , de forma **insitu**.

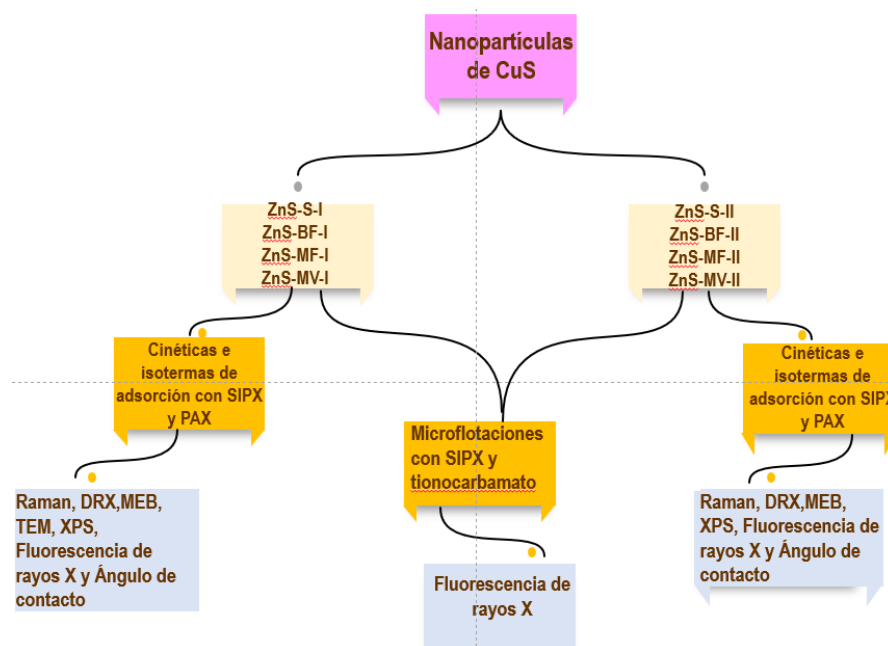


Figura 22: Caracterización para los materiales obtenidos de las nanopartículas de CuS.

3. Resultados: Estudios de adsorción de colectores, evaluación del porcentaje de recuperación de zinc en el proceso de flotación de la esfalerita activada con nanopartículas de sulfuros metálicos, caracterización.

3.1. Determinación de la longitud de onda de los colectores

De acuerdo con la caracterización de los colectores **SIPX**, **PAX** y **Flottec 1234** obtenida por la técnica de UV-vis, se pudo determinar la longitud de onda de trabajo de los tres colectores, las cuales fueron 302, 301 y 300 nm respectivamente. Con esta longitud de onda, se trabajaron los experimentos de cinéticas e isothermas de adsorción, para poder cuantificar la cantidad de colector que no se adsorbió en la superficie de la esfalerita activada.

3.2. Caracterización de la ZnS-S, ZnS-BF, ZnS-MF y ZnS-N

Se caracterizó el mineral antes de ser activado. En la **Figura 23** se muestra el difractograma de la **ZnS-S**, en este aparecen cinco picos característicos ubicados a 28.42, 47.29, 56.32, 76.76 y 88.42 grados, los cuales corresponden a los planos cristalográficos de **(111)**, **(220)**, **(311)**, **(331)** y **(422)** respectivamente. También se pudo concluir que la **ZnS-S**, corresponde a la fase de sulfuro de zinc y se encontró como impureza carbono, esta información se confirmó con lo reportado en la literatura (Wang y col., 2020).

Se siguió el mismo procedimiento para la **ZnS-BF**, **ZnS-MF** y **ZnS-N** y se encontraron los mismos picos característicos que para la **ZnS-S**. En la **ZnS-BF** y **ZnS-MF** no se identificó otra fase mientras que en la **ZnS-N**, se encontraron picos característicos de cuarzo, magnetita y silicato de calcio, los cuales están asociados con impurezas del mineral. Los picos ubicados en la misma posición señalan que se tienen los mismos planos cristalográficos (**Figura 23**) sin importar que su intensidad no sea igual.

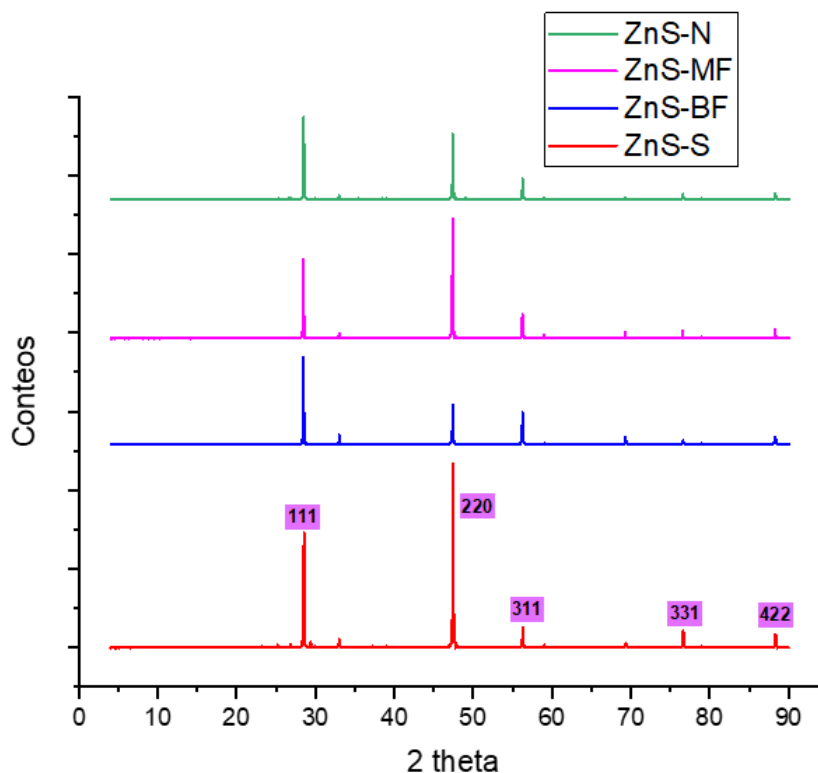


Figura 23: Difractograma de **ZnS-S**, **ZnS-BF**, **ZnS-MF** y **ZnS-N**.

Para conocer la composición química de la **ZnS-BF**, **ZnS-MF** y **ZnS-N** se realizó Fluorescencia de Rayos X, en la **Tabla 8**, se muestra el porcentaje de cada elemento presente en la muestra.

Tabla 8: Análisis químico de la **ZnS-BF**, **ZnS-MF** y **ZnS-N**.

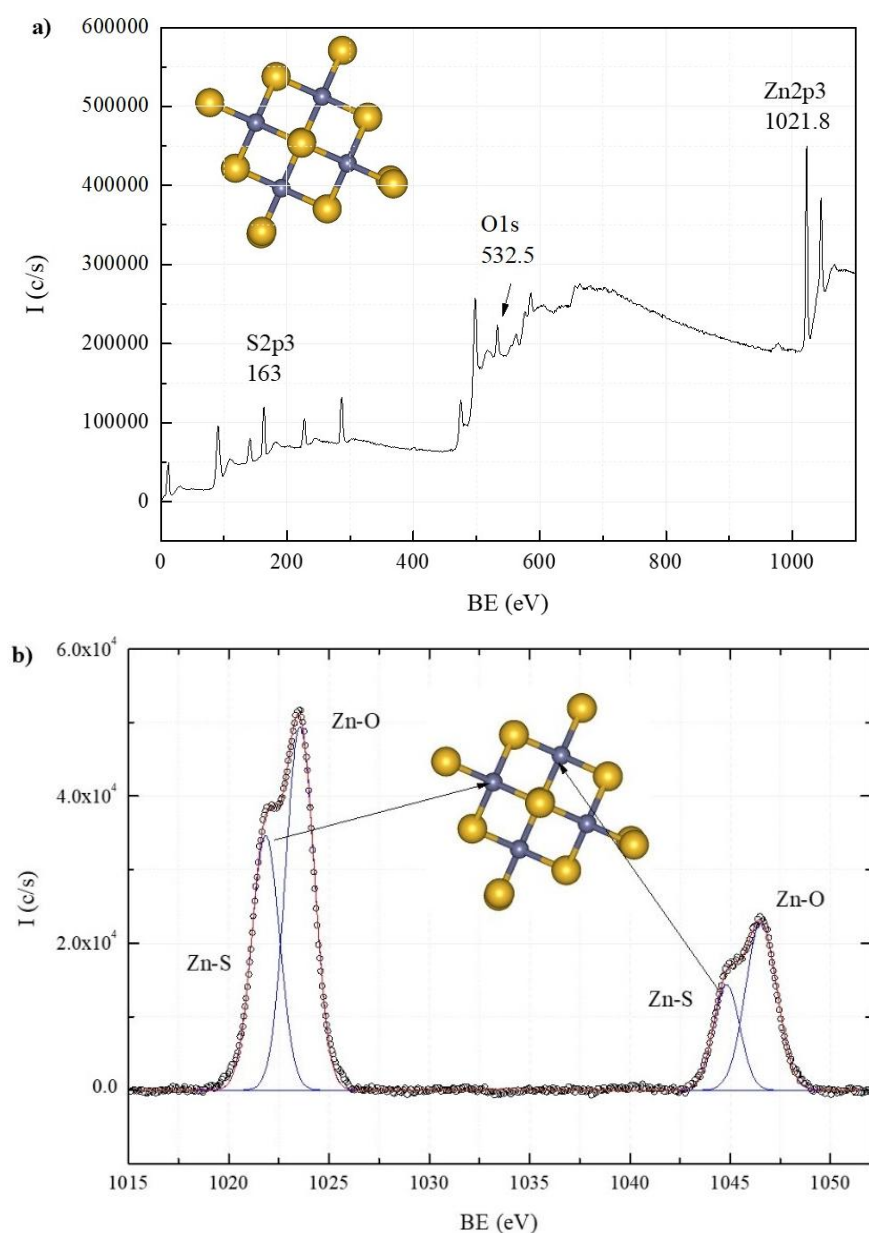
Muestra	% Zn	% Cu	% Fe
ZnS-BF	35.18	0	0.55
ZnS-MF	39.61	0.22	3.76
ZnS-N	34.87	0.10	3.62

Para complementar la caracterización, se realizó XPS, en la **Figura 24 a** se puede analizar el espectro de la **ZnS-S**, en donde los picos principales son zinc y azufre, para el caso del oxígeno los picos tienen muy poca intensidad, lo que indica que la **ZnS-S** tiene poco contenido de este, sin embargo, el pico de oxígeno localizado se puede asociar a que existe una ligera oxidación superficial del material.

Para la deconvolución del espectro del Zn (**Figura 24 b**), se localizaron dos picos en $\text{Zn}2p^{3/2}$ y $\text{Zn}2p^{1/2}$, los cuales son característicos de la interacción Zn-S (1021 eV y 1044

eV) y Zn-O (1023 eV y 1046 eV), esta última interacción es singular de cualquier mineral ya que cuando se tritura, muele o está en contacto con agua o aire la superficie tiende a oxidarse (Moimane y col., 2020).

Para el espectro del S2p (**Figura 24 c**), se localizó un solo pico, sin embargo, este pico es demasiado ancho, debido a que se superponen los picos $S2p^{3/2}$ y $S2p^{1/2}$. Al deconvolucionar este pico, se obtienen cuatro. Las interacciones atribuidas a estas energías de enlace son S-O (161.8 eV, 163.9 eV) y S-Zn (163 eV y 165 eV). Este comportamiento es normal para el azufre ya que es un elemento químico con diferentes valencias o estados de oxidación (Nist XPS).



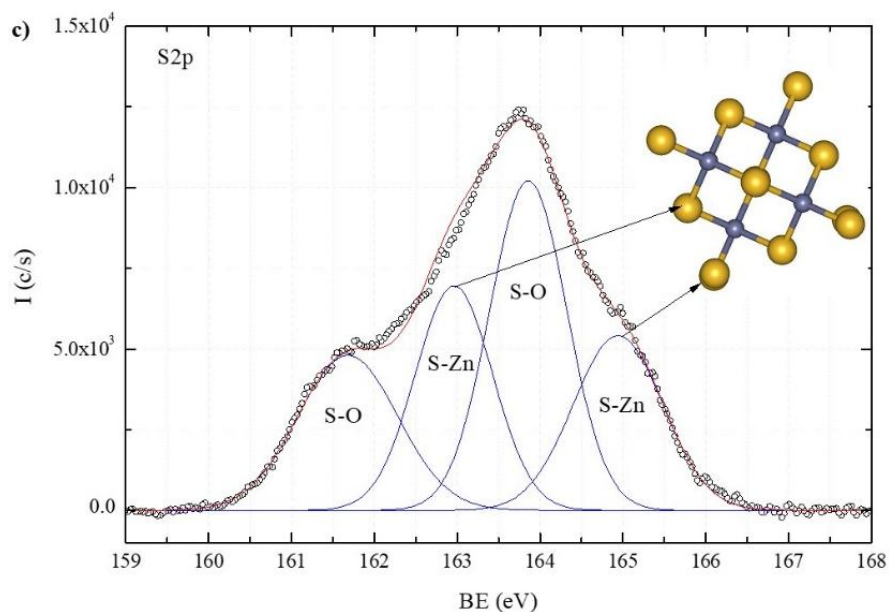


Figura 24: Espectro de XPS de a) ZnS-S b) Zn2p y c) S2p.

3.3. Selección de los métodos de síntesis de las nanopartículas de sulfuros metálicos

Se realizaron las seis síntesis de nanopartículas de CuS que se plantearon previamente, con el objetivo de seleccionar las mejores en función de los parámetros que se mencionaron en el capítulo anterior como criterios de selección.

De acuerdo con ello, se eligieron las dos mejores síntesis, las cuales se resaltan en la **Tabla 9** con una flecha de color rojo. Para las dos síntesis seleccionadas se caracterizó por DRX para verificar que se estuvieran obteniendo las fases que se necesitan para la activación; también se realizó un análisis preliminar para calcular el tamaño de cristalita (Método de Scherrer).

En la **Tabla 9** se muestran las condiciones operacionales que se manejaron en cada método de síntesis para continuar con el desarrollo del proyecto.

Tabla 9: Condiciones para la síntesis de nanopartículas de CuS.

Método	Reactivos	Condiciones experimentales
Coprecipitación química	1. Cloruro de cobre dihidratado 2. Sulfuro de sodio	Velocidad de agitación: 400 rpm durante 30 min Temperatura: 70 °C $C_{CuCl_2 \cdot 2H_2O} = 0.1 \text{ M}$ $C_{Na_2S \cdot 9H_2O} = 0.1 \text{ M}$
Precipitación química	1. Acetato de cobre monohidratado 2. Tiourea 3. Hidróxido de sodio	Velocidad de agitación: 400 rpm durante 120 min Temperatura = Ambiente $C_{CH_3COO)_2 \cdot H_2O} = 0.2 \text{ M}$ $C_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 2 \text{ M}$ NaOH al 5% en peso

Para el caso de las síntesis de las nanopartículas de Ag₂S y CdS se siguió el mismo procedimiento antes mencionado. En la **Tabla 10** se indican los métodos de síntesis elegidos para las nanopartículas de Ag₂S y en la **Tabla 11**, se colocan la misma información, pero correspondiente a las síntesis de las nanopartículas de CdS.

Tabla 10: Condiciones para la síntesis de nanopartículas de Ag₂S.

Método	Reactivos	Condiciones experimentales
Deposición química	1. Citrato de sodio 2. Nitrato de plata 3. Sulfuro de sodio	Velocidad de agitación: 400 rpm durante 1 h Temperatura: ambiente $C_{Na_3C_6H_5O_7} = 0.0125 \text{ M}$ $C_{AgNO_3} = 0.05 \text{ M}$ $C_{Na_2S} = 0.025 \text{ M}$
Intercambio iónico	1. Nitrato de plata 2. Sulfuro de sodio	Velocidad de agitación: 400 rpm durante 30 min Temperatura: Ambiente $C_{AgNO_3} = 0.2 \text{ M}$ $C_{Na_2S} = 0.1 \text{ M}$

Tabla 11: Condiciones para la síntesis de nanopartículas de CdS.

Método	Reactivos	Condiciones experimentales
Precipitación	1. Nitrato de cadmio tetrahidratado 2. Sulfuro de sodio	Velocidad de agitación: 400 rpm durante 3 h Temperatura: ambiente $C_{Cd(NO_3)_4 \cdot 4H_2O} = 0.085 \text{ M}$ $C_{Na_2S \cdot 9H_2O} = 0.1 \text{ M}$
Químico	1. Cloruro de cadmio 2. Sulfuro de sodio	Velocidad de agitación: 400 rpm durante 2 h Temperatura: 30 °C $C_{CdCl_2} = 0.1 \text{ M}$ $C_{Na_2S} = 0.1 \text{ M}$

3.4.Pruebas experimentales con la ZnS-S

3.4.1. Caracterización por DRX y determinación del tamaño de cristalita promedio de las nanopartículas de CuS

Para conocer las fases cristalinas que se formaron durante las síntesis realizadas, se analizaron los difractogramas de los dos productos obtenidos de los dos mejores procesos de síntesis seleccionados y a partir de los datos obtenidos se calculó el tamaño promedio de cristalita. A continuación, se muestran los resultados obtenidos:

⇒ Método CuS-I

De acuerdo con el difractograma obtenido (**Figura 25**) se identificaron los picos característicos del sulfuro de cobre (CuS) en 29.28, 32.85, 47.94 y 52.72 grados, los cuales se asocian a los planos cristalográficos **(102)**, **(006)**, **(110)** y **(108)**, al realizar el comparativo con la literatura, se concluyó que estos picos son característicos del CuS puro, sin embargo, existen otros picos en el difractograma característicos que corresponden a Cu₉S₅ (digenita), Cu₇S₄ (anilita) y Cu (OH)₂. De acuerdo con Yadav (2019), cuando se realizan síntesis con Na₂S como precursor de azufre, siendo esta sal un electrolito fuerte y soluble, siempre se van a obtener fases mixtas de sulfuros de cobre y esto se debe a que la tasa de liberación del azufre es muy rápida y por tanto al disociarse en S²⁻ reacciona rápidamente con el Cu²⁺ y de esta manera hay crecimiento rápido y en diferentes direcciones. Para contrarrestar este efecto, se goteó la solución de Na₂S evitando reacciones rápidas entre los iones Cu²⁺ y S²⁻ y obtener fases más puras.

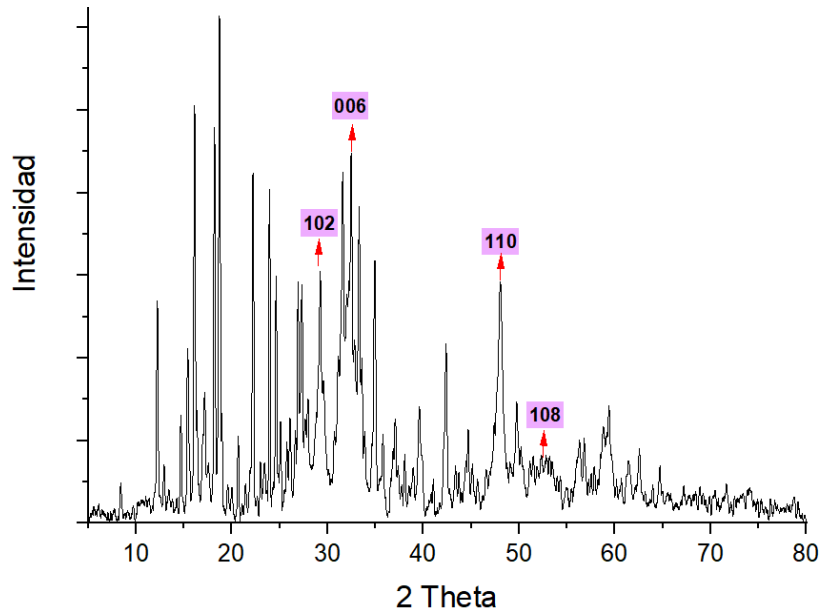


Figura 25: Difractograma de nanopartículas de **CuS-I**.

Para conocer el tamaño de la cristalita, se identificaron los picos característicos y de mayor intensidad de la fase de sulfuro de cobre. De acuerdo con la literatura se puede estimar que si un pico es ancho o más amplio el tamaño de la cristalita es pequeño; esto se debe a que los cristales están distribuidos de forma aleatoria o tiene bajos grados de periodicidad, pero cuando el pico es muy delgado o estrecho, el tamaño de la cristalita es mayor. Esto es una forma aproximada de estimar cualitativamente el posible tamaño de la cristalita, sin embargo, son necesarios los cálculos para obtener la información cuantitativa correspondiente (Cruz, 2005). Para ello se utilizó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

D: tamaño de los cristalitos (nm).

K: constante de Scherrer, con valores entre 0.68-2.08.

λ : longitud de onda de los rayos X ($\text{CuK}\alpha=1.5406$).

β : ensanchamiento de la línea FWHM (radianes).

θ : ángulo de Bragg (grados).

Para poder aplicar la fórmula anterior se calculó el ancho medio del pico seleccionado con el programa Origin y posteriormente se realizó el cálculo. En este análisis solo se analizaron los picos de mayor intensidad. El tamaño promedio de la cristalita calculado fue de 7.80 nm. Dicho resultado confirma que el CuS obtenido tiene dimensiones nanométricas.

Debido a que el método de síntesis reportado en la literatura utilizó una cantidad elevada de cloruro de cobre y sulfuro de sodio, se decidió realizar nuevamente la síntesis, pero se disminuyeron las cantidades de reactivos. En esta nueva síntesis se trabajó con una concentración de 0.1 M de ambos reactivos, el resto de los parámetros de síntesis se mantuvieron constantes.

Nuevamente se volvió a realizar DRX para corroborar que se obtuvieron las mismas fases y también se calculó el tamaño de cristalita para conocer el comportamiento que tiene este al disminuir la concentración del precursor metálico. Al realizar el cálculo se obtuvo un tamaño promedio de cristalita de 14.67 nm, por lo que se concluye que, al bajar las concentraciones de los reactivos, el tamaño de cristalita aumentó. Haciendo analogía con los resultados obtenidos se puede sugerir que al bajar las concentraciones del precursor metálico el tamaño de cristalita aumentará, debido a ello se debe cuidar la concentración inicial que se utilice. Sin embargo, es importante resaltar que no hay reportes de la influencia del tamaño de las nanopartículas en la aplicación que a estas nanopartículas se les dio en este proyecto.

⇒ Método CuS-II

En esta síntesis, se trabajó con acetato de cobre y tiourea, esta última como fuente de sulfuro (S^{2-}). Al analizar el difractograma (**Figura 26**), se identificaron picos en los valores de 29.28, 31.78, 32.85 y 47.94 grados, los cuales se asocian a los planos cristalográficos **(102)**, **(103)**, **(006)** y **(110)**, al realizar comparativos con diferentes artículos y de acuerdo con (Solomane, 2021), estos planos coinciden con los patrones de la fase cristalina hexagonal (covelita).

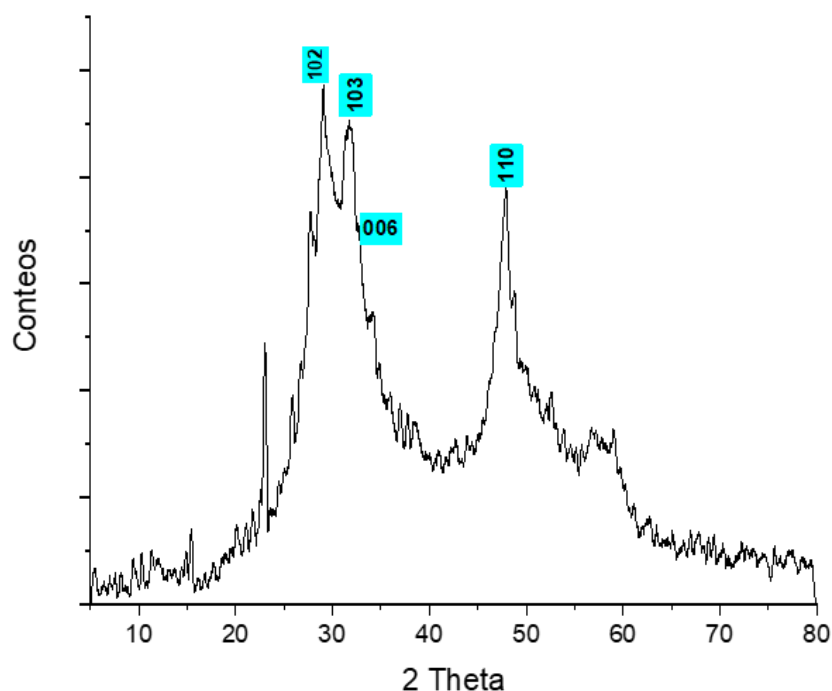


Figura 26: Difractograma de nanopartículas de **CuS-II**.

De acuerdo con el difractograma obtenido y observando que los picos son anchos, se puede intuir que el tamaño de cristalita es más pequeño en comparación con el método I, sin embargo, se vuelve a usar la fórmula de Scherrer para calcular el tamaño de cristalita. El tamaño promedio obtenido es de 1.61 nm, por lo que concluye que este método nos permite obtener tamaños de cristalita de menor tamaño. Este tamaño tan pequeño se debe al uso de tiourea como precursor de azufre, ya que este tiene una tasa de liberación de azufre lenta, por lo que la nucleación es más lenta y esto permite un crecimiento de las nanopartículas de forma más lenta y con menor tamaño (Li y col., 2023).

Ya que no se tienen reportes previos del efecto del tamaño en la flotación se continuó trabajando con los dos métodos para su posterior aplicación en la microflotación y de esa manera poder evaluar el efecto que tendrá el tamaño y forma de la nanopartícula en la flotabilidad en cada muestra.

Al realizar un comparativos de los dos métodos, se puede concluir lo siguiente:

- ✚ El método I permite obtener fases mixtas y la cristalinidad de las especies obtenidas es mayor que la del método II y esto se debe a que el crecimiento cristalino es favorecido cuando se incrementó la temperatura (70 °C y temperatura ambiente) respectivamente.

- ✚ El tamaño de cristalita obtenido por el método I es mayor que el del método II y esto sucede por la tasa de liberación del precursor de azufre, que es más rápida para el Na_2S que la tiourea.

3.4.2. Caracterización por TEM para nanopartículas de CuS

Para determinar de manera precisa el tamaño de las nanopartículas de **CuS** obtenidas por cada método de síntesis, se utilizaron las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión. En las imágenes de manera general se perciben esferas grandes (mayores a 100 nm), indicando que probablemente estas se aglomeraron en mayor o menor medida dependiendo del método de síntesis.

⇒ Método CuS-I

Las cantidades de reactivos y condiciones de síntesis promovieron la nucleación de las partículas, al no utilizar agentes capeantes, las nanopartículas tendieron a aglomerarse, generando al final de la síntesis nanopartículas de CuS con un mayor tamaño y en forma de barra (**Figura 27**). En este método predominó la velocidad de agregación respecto a la velocidad de nucleación para la formación de nanopartículas. El tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas fue de 11.18 nm.

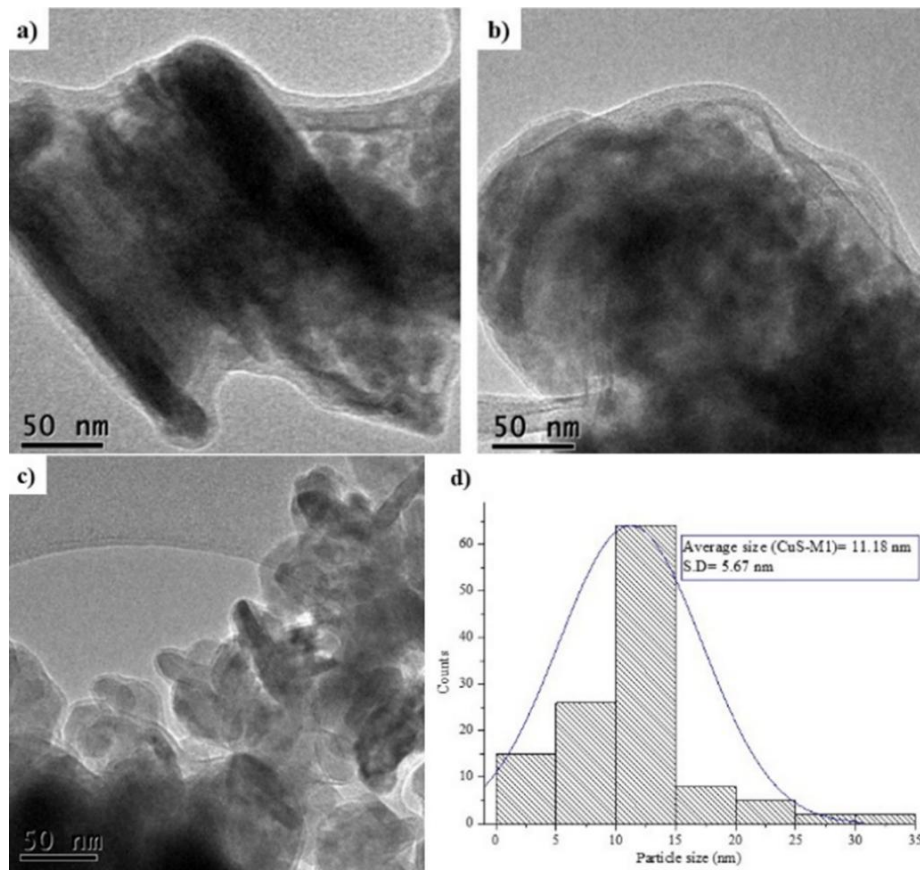


Figura 27: Micrografías TEM de nanopartículas de **CuS-I**.

⇒ Método CuS-II

En este método se caracterizó por una velocidad de liberación lenta. De acuerdo con Yadav y col (2019) mencionan que la nucleación lenta puede generar un crecimiento en diferentes direcciones, dando lugar a una morfología poliédrica irregular y un crecimiento en diferentes direcciones (**Figura 28**). También Van Oversteeg y col (2021) asocian las diferentes morfologías con diferentes especies de sulfuros de cobre. Esto coincide con los resultados obtenidos por DRX, donde se indicó que se obtuvo una mezcla de calcogenuros de cobre por ambas síntesis. El tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas fue de 10.29 nm.

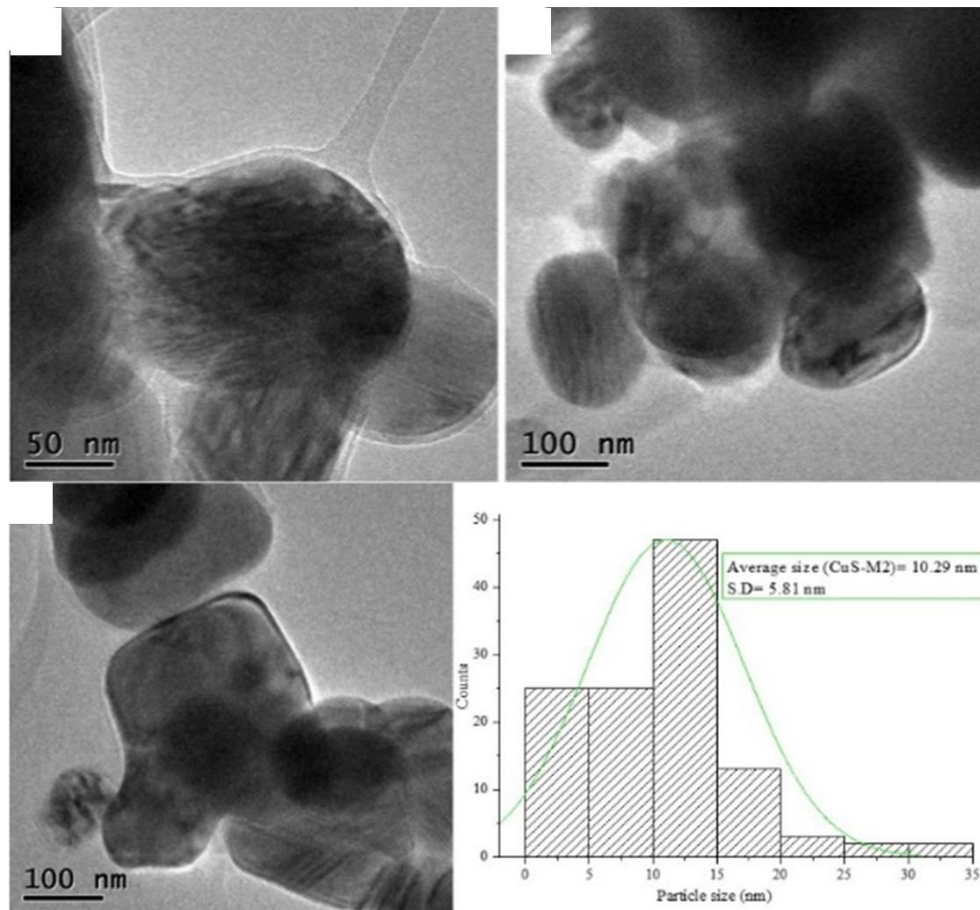


Figura 28: Micrografías TEM de nanopartículas de **CuS-II**.

En algunas de las imágenes se pueden ver una forma de flecos o dedos, estos están relacionados con los patrones de Moiré (2017) que son características de materiales con propiedades ópticas como las nanopartículas de CuS. Estos se producen cuando dos patrones similares se superponen con diferentes orientaciones.

En el caso de las nanopartículas se debe a dos redes que están orientadas de forma diferente para el mismo material, pero en granos diferentes o incluso dos redes con defectos. Esto podría deberse a que, en el método I, el crecimiento de los cristales a diferentes velocidades podría hacer que se orientaran en diferentes direcciones, y en el método II, al tener una alta concentración de azufre en el proceso de síntesis, podría favorecer la presencia de vacantes, es decir, la partícula o núcleo formado podría crecer, y dicho crecimiento se vería interrumpido por el crecimiento de otra partícula y también podrían generarse defectos como dislocaciones, y en consecuencia, el crecimiento

continúa produciéndose pero con un cierto ajuste en la dirección de la estructura cristalina.

Este efecto se observa sobre todo en las imágenes correspondientes a las nanopartículas obtenidas por el método II (**Figura 28**). Aunque el mayor interés en conseguir la presencia de este efecto está efectivamente relacionado con las propiedades ópticas de las nanoestructuras, podría ser interesante conocer si existe una influencia en los procesos de adsorción de moléculas orgánicas y la consiguiente activación de minerales como el ZnS.

3.4.3. Deposición de las nanopartículas de CuS en la ZnS-S

Ya que se realizó la caracterización básica para corroborar la existencia de nanopartículas de **CuS**, se prosiguió a soportar las nanopartículas en la **ZnS-S**, mediante los procesos de **impregnación (IM)** e **in situ (IN)**; A continuación, se detallan los resultados obtenidos mediante el método *in situ*.

⇒ **ZnS-S-CuS-I-IN**

Para este método se trabajó con tres relaciones diferentes de masa de **ZnS-S**, con el objetivo de conocer la mejor relación de mineral con las nanopartículas de CuS. Este método se realizó dentro de la misma síntesis de las nanopartículas de CuS, es decir, solo se agregó la **ZnS-S** dentro de la reacción.

Aquí se observó un cambio de coloración de gris a negro, lo cual indicó que se formaron y se depositaron las nanopartículas en la superficie de la **ZnS-S**, al término de la reacción, la mezcla se decantó y lavó varias veces para eliminar las impurezas que quedaron y finalmente se secaron (**Figura 29**).

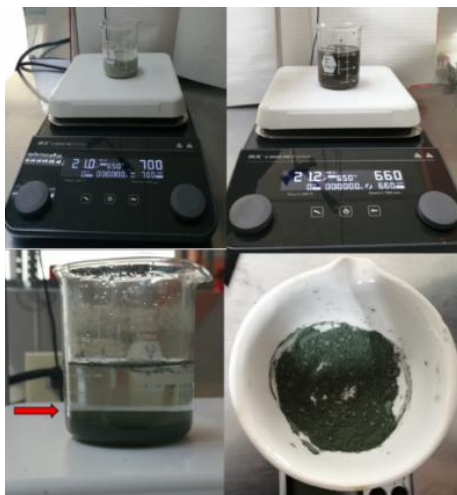


Figura 29: Síntesis de **ZnS-S-CuS-I-IN**.

El porcentaje de cobre (en forma de nanopartículas de CuS) que se depositó en la superficie de la **ZnS-S** obtenido por absorción atómica fue de 10.9%. Las imágenes obtenidas (con electrones secundarios y retrodispersos) por Microscopia Electrónica de Barrido para observar la distribución sobre la superficie de la **ZnS-S**, mostraron que existen aglomeraciones de partículas de CuS en ciertas zonas de la superficie de la **ZnS-S**, también se visualiza que la forma predominante de estas partículas es esférica (**Figuras 30 a-e**). Para corroborar la existencia de ambos elementos químicos, se realizó microanálisis EDS con el cual se pudo observar la presencia de Cu y Zn. Con los resultados de EDS obtenidos para las nanopartículas sintetizadas por el método I, se obtiene que se depositó 14.68 % de Cu, este valor es similar al que se obtuvo en absorción atómica, aunque se sabe que EDS es una técnica semicuantitativa.

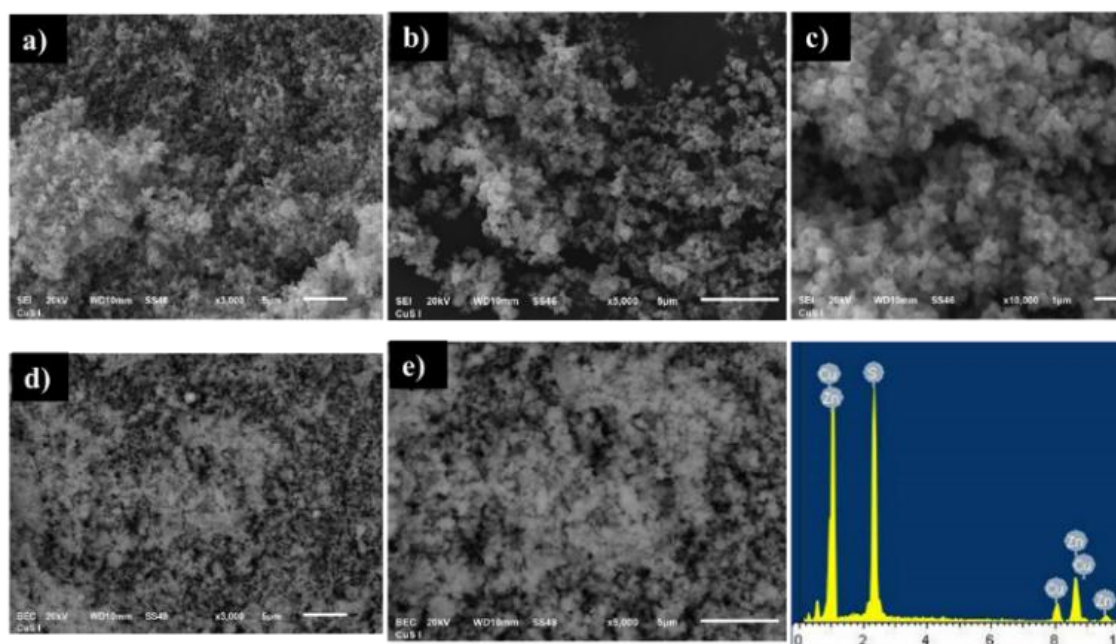


Figura 30: Micrografía de **ZnS-S-CuS-I-IN** con a-c) electrones secundarios, d-e) electrones retrodispersos y f) microanálisis EDS.

⇒ **ZnS-S-CuS-II-IN**

En este método, al realizar la deposición se observó un cambio de coloración de azul turquesa a verde, posteriormente apareció un precipitado color negro, el cual indicó la formación de las nanopartículas de CuS, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Freeda y col., 2010), al finalizar el tiempo de agitación, la mezcla se filtró a vacío y lavó varias veces para eliminar las posibles impurezas que quedaron y finalmente se secó en una cápsula de porcelana (**Figura 31**).

De acuerdo con los resultados obtenidos por absorción atómica solo se depositó 1.47%. Este método permite tener menos porcentaje de nanopartículas de CuS depositadas en la superficie, lo que podría implicar tener una interacción baja o nula con el colector y posteriormente un bajo rendimiento en el proceso de flotación.



Figura 31: Síntesis de ZnS-S-CuS-II-IN.

Se obtuvieron las micrografías SEM del material (**Figura 32**), en donde se observan aglomeraciones de las partículas de CuS, también con forma esférica, haciendo el comparativo, no se logró percibir diferencias significativas entre ambos métodos, con respecto a la forma y el comportamiento. Con los espectros EDS obtenidos para el método II, se determinó que se depositó un 2.85 % de cobre.

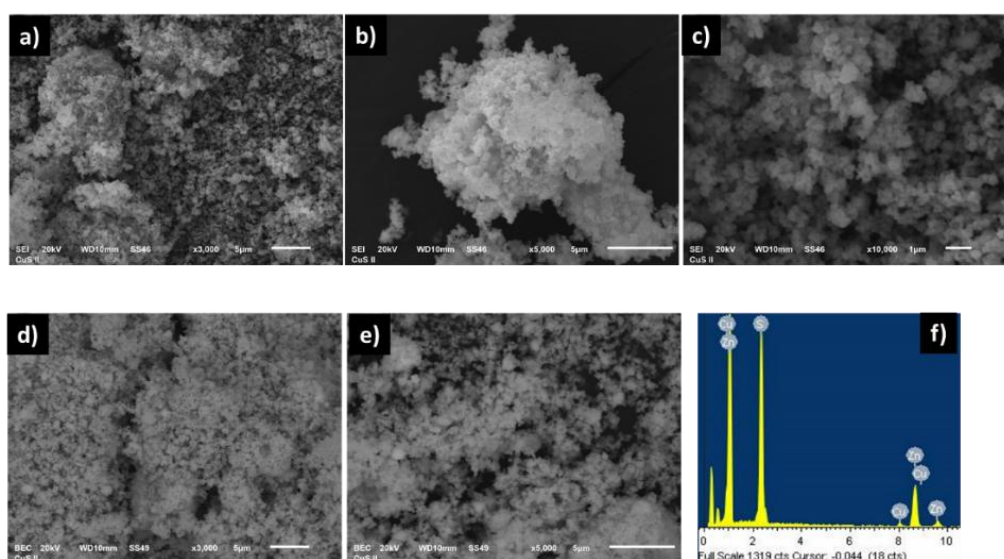


Figura 32: Micrografía de ZnS-S-CuS-II-IN con a-c) electrones secundarios, d-e) electrones retrodispersos y f) microanálisis EDS.

Haciendo un análisis general se puede concluir que las nanopartículas obtenidas por el método I y depositadas es la mejor opción para su uso posterior en las pruebas de microflotación por las siguientes razones:

- Presentó un mayor porcentaje de Cu depositado en la superficie de la **ZnS-S**, lo cual favorecería la adsorción de los colectores **SIPX** y **PAX**. Esto pudo deberse a las condiciones experimentales de la síntesis, donde se suministró energía hasta alcanzar los 70 °C, lo cual permitió que la difusión de las nanopartículas hacia la superficie fuera más rápida.
- Al tener un tamaño de nanopartícula más grande, esto permite que se puedan quedar en la superficie y de esta manera lograr una buena interacción con los colectores **SIPX** y **PAX**.

3.4.4. Medición de pH en el punto de carga cero de la ZnS-S

Cuando se da la interacción de la **ZnS-S-CuS-I-IN** y **ZnS-S-CuS-II-IN** con el **SIPX** y **PAX** es importante determinar su afinidad, por lo que se realizaron experimentos para conocer el pH en donde la carga neta total de las partículas sobre la superficie de la ZnS-S es neutra (pH_{zpc}). De acuerdo con los experimentos realizados, los pH_{zpc} se muestran en la **Tabla 12**.

Tabla 12: Resultados de pH_{zpc} de nanopartículas de CuS soportadas en **ZnS-S** por el método *in situ*.

Material	pH_{zpc}	$pH_{\text{Solución SIPX}}$	$pH_{\text{Solución PAX}}$
ZnS-S-CuS-I-IN	6.21	6.12	6.03
ZnS-S-CuS-II-IN	7.01	6.13	6.93

Analizando los valores se puede concluir que el pH_{zpc} para las Nps obtenidas por el método I es inferior que para las Nps obtenidas por el método II. En la literatura se señala que cuando el $pH < pH_{zpc}$, la superficie del mineral se carga positivamente; sin embargo, cuando el $pH > pH_{zpc}$, la superficie se carga negativamente (Faria y col., 2004). De acuerdo con ello se puede concluir que para los cuatros sistemas que se muestran en la **Tabla 12**, la superficie de la **ZnS-S** se cargó positivamente y como los xantatos son colectores aniónicos (carga eléctrica negativa), podría favorecerse una interacción electrostática entre los materiales y los colectores **SIPX** y **PAX**.

3.4.5. Estudio de las cinéticas e isotermas de adsorción de SIPX y PAX en ZnS-S

Se inició trabajando con la **ZnS-S**, para estudiar el sistema sin presencia de Fe (**Figura 33**). Para poder realizar un comparativo, se realizó la activación de forma tradicional (**AT**), con concentraciones de colector de 1.38×10^{-4} (**1RA**) y 3.04×10^{-5} (**2DA**). En esta etapa se trabajaron con ocho materiales.

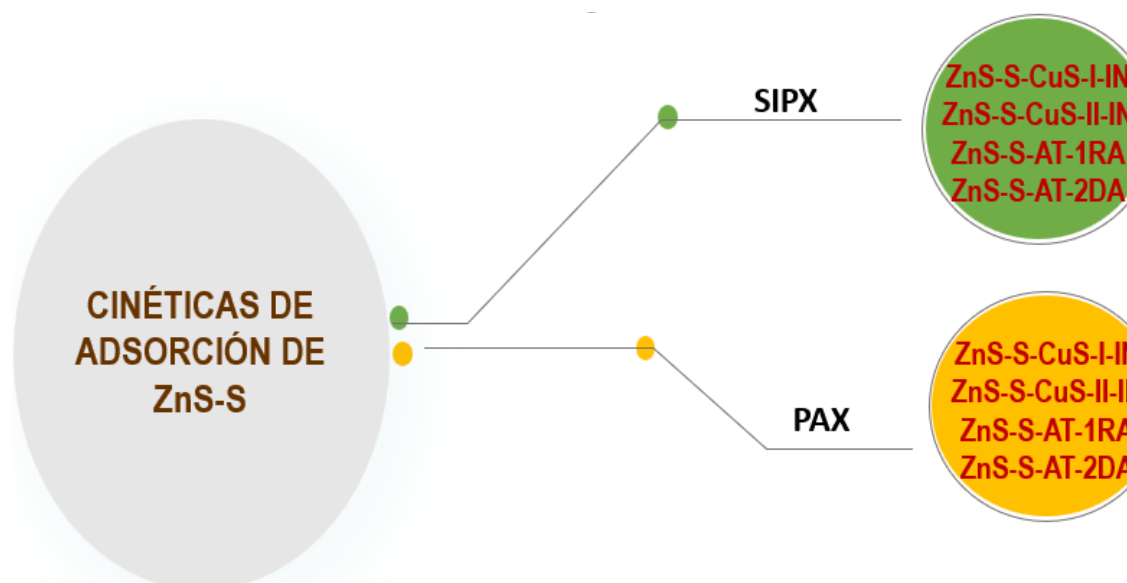


Figura 33: Materiales en donde se realizaron cinéticas de adsorción.

De acuerdo con la cinética de adsorción obtenida (**Figura 34**), se pudo visualizar que cuando se activó la **ZnS-S** con las nanopartículas obtenidas por el método I la adsorción de colector fue mejor, ya que presentó un valor más alto de capacidad de adsorción en comparación con la **ZnS-S** activada con las nanopartículas obtenidas por el método II. Este comportamiento se asoció a la cantidad de nanopartículas de CuS que se depositaron en la superficie.

Para el material generado por deposición de las nanopartículas obtenidas por el método I (**ZnS-S-CuS-I-IN**), el tiempo de equilibrio fue de 8 min para ambos colectores, en cambio para el material generado por deposición de las nanopartículas obtenidas por el método II (**ZnS-S-CuS-II-IN**), los tiempos de equilibrio fueron de 6 y 10 min para **SIPX** y **PAX**, respectivamente. Comparando los dos métodos de activación propuestos con la

activación tradicional, los tiempos de equilibrio son menores, ya que para la activación tradicional el tiempo determinado fue de 10 y 15 min, respectivamente (**Figura 34**).

Con el análisis de todos los resultados anteriores se logró concluir que se adsorbe mayor cantidad de **SIPX** con un **tiempo de equilibrio menor**. El comportamiento en la cinética de adsorción es el mismo que en la activación tradicional, la única variable diferente es que el tiempo de equilibrio aumentó en este último proceso.

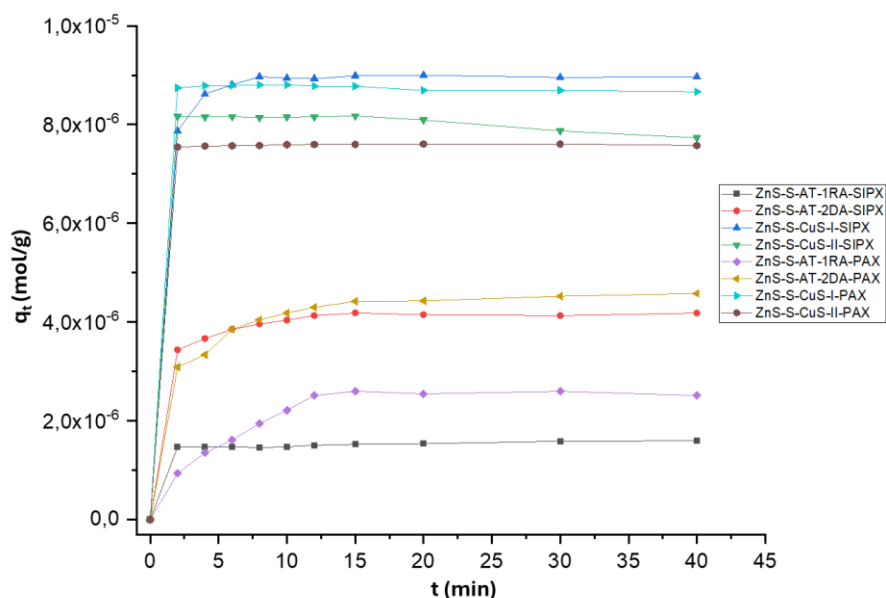


Figura 34: Cinéticas de adsorción de **ZnS-S-CuS-I-SIPX**, **ZnS-S-CuS-II-SIPX**, **ZnS-S-CuS-I-PAX** y **ZnS-S-CuS-II-PAX**. Relación de 2g de **ZnS-S**, por el método *in situ*.

El colector **PAX** tuvo valores de adsorción muy cercanos comparados con el **SIPX** y esto se debe a que las cadenas hidrocarbonadas son muy similares, la única diferencia es que para el caso del **SIPX** la cadena hidrocarbonada es ramificada y para el **PAX** es una cadena lineal (**Anexo 4**), este comportamiento ocurrió para los ocho materiales analizados en la **Figura 34**. De acuerdo con la literatura, a mayor cantidad de átomos de carbono tenga la cadena, mayor debe ser la hidrofobicidad del compuesto y por tanto debe tener un mejor comportamiento en la flotación (Liu y col., 2022). Cuando la estructura del colector es ramificada, esta puede afectar ya que podría generar un impedimento estérico, sin embargo, en la cinética de adsorción el mejor es **SIPX** y esto se debe a su poder de selectividad.

Debido a que los valores de adsorción fueron muy similares, se decidió trabajar únicamente con **SIPX**, ya que este colector es de bajo costo y tiene un equilibrio idóneo entre una buena recuperación y una adecuada selectividad en minerales complejos, en donde destacan los minerales sulfurados como la esfalerita, calcopirita, galena y marmatita (Rathi y col., 2024).

Para entender de forma cuantitativa el proceso de adsorción del colector en la superficie de la **ZnS-S**, en la **Tabla 13**, se colocan los valores de capacidad de adsorción obtenidos en el tiempo de equilibrio, para los colectores **SIPX** y **PAX**.

Tabla 13: Resultados de la cantidad de colector adsorbido de **ZnS-S-CuS-AT-1RA**, **ZnS-S-CuS-AT-2DA**, **ZnS-S-CuS-I-IN** Y **ZnS-S-CuS-II-IN**.

Método de síntesis	q_t (SIPX) (mol/g)	q_t (PAX) (mol/g)
ZnS-S-CuS-AT-1RA	4.40x10 ⁻⁶	4.47x10 ⁻⁶
ZnS-S-CuS-AT-2DA	1.49x10 ⁻⁶	2.61x10 ⁻⁶
ZnS-S-CuS-I-IN	9.02x10 ⁻⁶	8.80x10 ⁻⁶
ZnS-S-CuS-II-IN	8.17x10 ⁻⁶	7.60x10 ⁻⁶

De acuerdo con la **Tabla 13**, se puede concluir que, en una activación tradicional al aumentar la concentración del precursor de cobre, la adsorción del colector se ve favorecida y aumenta casi al triple. Cuando se compara el método de activación tradicional con la activación con nanopartículas, la adsorción del colector es aproximadamente el doble comparado con la concentración más alta (1.38x10⁻⁴ mol/g) en la activación tradicional.

Con los datos experimentales, se aplicaron modelos no lineales en el programa de Origin, para identificar qué tipo de adsorción tuvo lugar en los sistemas. Los modelos aplicados fueron modelo de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, segundo orden de Ritchie modificado, Avrami, externo de Boyd y difusión externa de Webber y Morris (**Anexo 5**).

De acuerdo con los ajustes obtenidos de los modelos, la data experimental de la adsorción del colector **SIPX** con el material **ZnS-S-CuS-I-IN** se ajustó mejor al modelo de orden fraccionario de Avrami (**ZnS-S-CuS-I-SIPX**) y para el material **ZnS-S-CuS-II-IN** se

ajustó mejor al modelo de segundo orden de Ritchie modificado (**ZnS-S-CuS-II-PAX**) (**Tabla 15**).

Para el proceso de adsorción del colector **SIPX** con **ZnS-S-CuS-I-IN**, el modelo indicó que se adsorbió el colector en los sitios activos de la superficie de la **ZnS-S**, a su vez, el valor de $n_A = 0.59$ se encuentra dentro del intervalo de 0.2-0.8, lo cual indicó que el colector se distribuyó de manera homogénea y uniforme en la superficie (George y Sugunan, 2014; Benjelloun y col., 2021). Analizando el mismo parámetro y colector, pero ahora con el material **ZnS-S-CuS-II-IN** se observó que el valor de n_A disminuyó a 0.08 (**Tabla 14**) y esto puede estar asociado a que en cada método tuvo lugar una etapa de nucleación y otra de crecimiento de cristales diferentes, siendo la nucleación más lenta en el método II. De acuerdo con los resultados obtenidos de los modelos matemáticos se puede concluir que las interacciones entre la **ZnS-S** y los colectores **SIPX** y **PAX** es electrostática.

De acuerdo con la afirmación anterior y complementando con los resultados obtenidos del pH en el punto de carga zero, en donde se determinó que la superficie de la **ZnS-S** estaba cargada de manera positiva (+), se puede concluir que la interacción electrostática entre el Cu^{2+} y el grupo funcional de los colectores (ion azufre) es favorable.

Para el **ZnS-S-CuS-I-IN**, el modelo que mejor se ajustó a la data experimental fue el de segundo orden de Ritchie modificado, el cual indicó que el colector **PAX** puede adsorberse de manera más rápida, derivado de que existen una gran cantidad de sitios disponibles al inicio del proceso. Esta aseveración es en base a la variable de β , ya que el valor aumentó.

El modelo externo de Boyd y el modelo de difusión interna de Weber y Morris se aplicó al mejor material para la adsorción de SIPX (**ZnS-S-CuS-I-SIPX**). El mejor ajuste se consiguió con el modelo externo de Boyd, asumiendo entonces que el paso lento del proceso estuvo dado por la difusión de las moléculas del colector **SIPX** a través de la película líquida que rodea a las partículas del material.

Utilizando el valor de la constante C del modelo de difusión interna de Weber y Morris se calculó el factor de adsorción inicial $R_i = 0.22$. Según Wang y col., (2022), el proceso inicial pudo clasificarse como una adsorción inicial fuerte, y esta aseveración concordó con el proceso que ocurrió en **ZnS-S-CuS-I-SIPX**.

Tabla 14: Valores obtenidos de los modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción para nanopartículas de CuS.

Parámetros de los modelos de adsorción	Materiales					
	ZnS-S-CuS-I-IN		ZnS-S-CuS-II-IN		ZnS-S-AT	
	Adsorción del colector SIPX	Adsorción del colector PAX	Adsorción del colector SIPX	Adsorción del colector PAX	Adsorción del colector SIPX	Adsorción del colector PAX
$q_{e-\text{experimental}}$ (mol/g)	8.91×10^{-6}	8.77×10^{-6}	8.71×10^{-6}	7.60×10^{-6}	1.50×10^{-6}	4.42×10^{-6}
Modelo de pseudo primer orden						
$q_{e-\text{calculado}}$ (mol/g)	8.91×10^{-6}	8.77×10^{-6}	8.16×10^{-6}	7.59×10^{-6}	1.49×10^{-6}	4.32×10^{-6}
k_1 (min^{-1})	1.06	2.48	3.12	2.55	0.70	0.49
R^2	0.9404	0.4511	0.3485	0.4418	0.5679	0.7591
Modelo de pseudo segundo orden						
$q_{e-\text{calculado}}$ (mol/g)	9.24×10^{-6}	8.78×10^{-6}	8.80×10^{-6}	7.60×10^{-6}	1.58×10^{-6}	4.66×10^{-6}
k_2 (g/mol min)	3.35×10^5	5.53×10^6	2.06×10^7	7.31×10^6	8.46×10^5	1.80×10^5
R^2	0.9706	0.8884	0.8119	0.8744	0.9113	0.9419
Modelo de segundo orden de Ritchie modificado						
$q_{e-\text{calculado}}$ (mol/g)	9.10×10^{-6}	8.80×10^{-6}	8.17×10^{-6}	7.62×10^{-6}	1.65×10^{-6}	4.78×10^{-6}
β	4.58	46.30	191.09	66.87	2.38	1.52
$k_{\text{RM-2}}$ (min^{-1})	5.99	23.49	56.55	17.66	0.63	0.60
R^2	0.9974	0.9283	0.8982	0.9652	0.9647	0.9494
Modelo de orden fraccionario de Avrami						
$q_{e-\text{calculado}}$ (mol/g)	8.99×10^{-6}	8.79×10^{-6}	8.18×10^{-6}	7.63×10^{-6}	n/a	n/a
n_A	0.59	0.14	0.08	0.09	n/a	n/a
k_{AV} (min^{-1})	1.38	4.11	5.29	4.19	n/a	n/a
R^2	0.9987	0.9165	0.8746	0.9558	n/a	n/a
Modelo externo de Boyd	$K_b=0.732 \text{ min}^{-1}$ $R^2=0.9553$					
Modelo de difusión interna de Weber y Morris	$k_{WM}=7.32 \times 10^{-7} \text{ g/min}^{1/2}$ $C=6.96 \times 10^{-6}$ $R^2=0.8494$ $R_i=0.22$					

Posteriormente se obtuvieron las isotermas de adsorción, y se visualizó que la cantidad de colector aumentó rápidamente a bajas concentraciones, sin embargo, cuando la concentración fue aumentando, esta adsorción se volvió más lenta y tendió a ser exponencial (**Figura 35**). Este comportamiento se dio debido a las interacciones superficiales de la **ZnS-S** con los colectores (**SIPX y PAX**), ya sean electrostáticas o hidrofóbicas en base a los sitios de adsorción característicos en la esfalerita y los grupos funcionales de los mismos y a la adsorción primero sobre la superficie y luego sobre la capa de colector ya adsorbida.

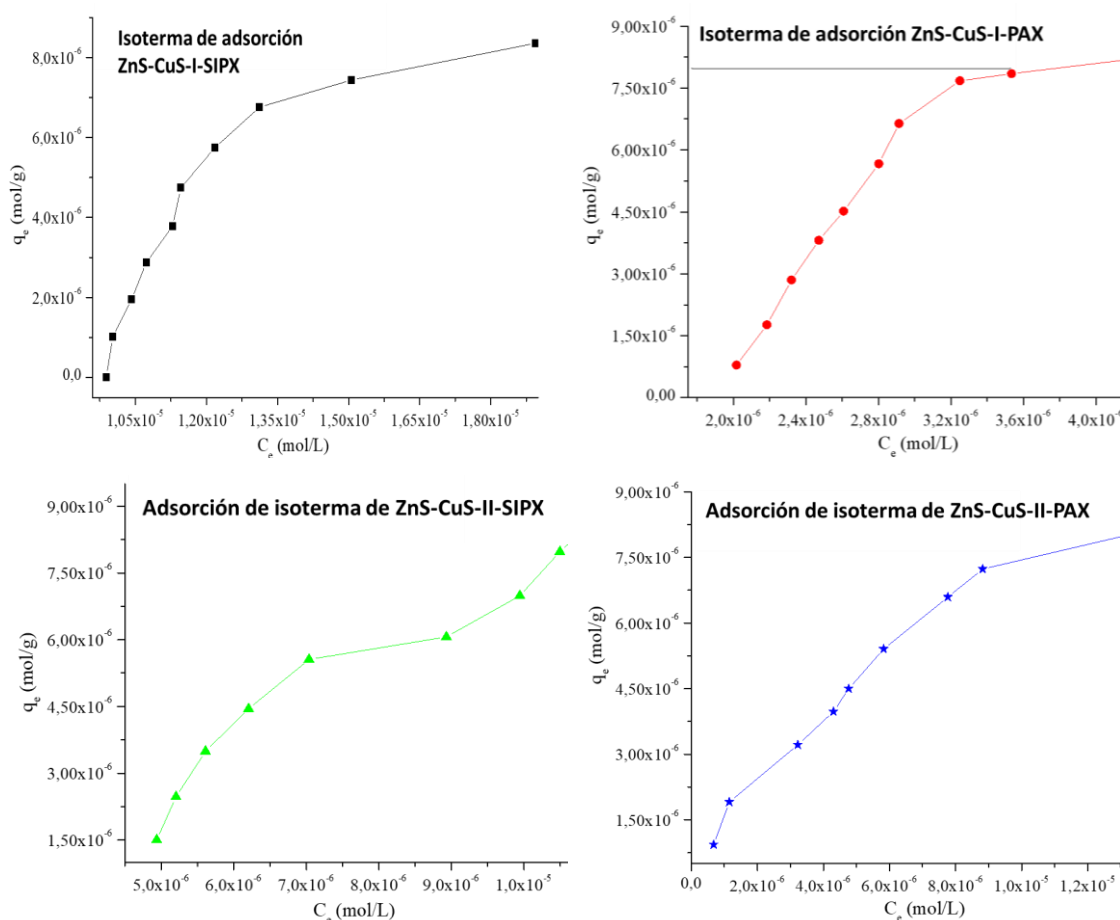


Figura 35: Isotermas de adsorción de colectores sobre ZnS-S- CuS-I-IN y ZnS-S- CuS-II-IN.

Debido a que las concentraciones empleadas fueron muy bajas (5×10^{-6} M), el ajuste a los modelos no lineales tradicionales no fue bueno. En este caso en específico, las isotermas tiene un comportamiento lineal el cual es característico de los tensoactivos, indicando una adsorción multicapa. Esta comparación se realizó ya que los colectores tienen una estructura similar a los tensoactivos. En donde la parte polar (cabeza) se orienta hacia la superficie del mineral y por tanto la parte no polar (parte hidrocarbonada) tiene el objetivo de proporcionar hidrofobicidad, ya que está libre y podrían ser afín a las burbujas de aire o nitrógeno a utilizar durante el proceso de flotación. Por tales razones se decidió utilizar otros modelos matemáticos, más acordes a la descripción de este tipo de isotermas. Los modelos fueron: Henry, Elovich, Fowler-Guggenheim, y Langmuir. En la **Tabla 15** se describen las características más importantes de los modelos anteriormente mencionados.

Tabla 15: Características de los modelos de isotermas.

Modelo de isoterma aplicado	Características del modelo
Henry	Es útil cuando las concentraciones son relativamente bajas y en general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del material son heterogéneos (Aguierre, 2022).
Elovich	Un proceso de adsorción que aumenta exponencialmente con la concentración inicial. Se considera la adsorción multicapa (Rey-Mafull y col., 2014).
Fowler-Guggenheim	Considera las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente (Ramos y Ascarza, 2022).
Langmuir	Se aplica cuando la superficie es homogénea y por lo tanto el proceso puede darse por una adsorción en monocapa. Este modelo es importante ya que no proporciona la capacidad máxima de adsorción, este valor solo se debe usar si tiene un buen ajuste matemático el modelo (Rey-Mafull y col., 2014).

De acuerdo con los modelos de isotermas aplicados, se concluye que para los sistemas **ZnS-S-CuS-I-SIPX**, **ZnS-S-CuS-I-PAX** y **ZnS-S-CuS-II-PAX** el modelo que mejor se ajustó a la data experimental fue el modelo de Henry, por lo tanto, se puede concluir que como las concentraciones trabajadas fueron muy pequeñas, no existen interacciones laterales entre las moléculas del colector.

Para el sistema de **ZnS-S-CuS-II-SIPX**, el que tuvo mejor ajuste fue el modelo de Fowler-Guggenheim. En este caso se puede afirmar que sí existen interacciones laterales del colector adsorbido en la superficie de la esfalerita ya activada (**ZnS-S-II**), de acuerdo con el valor de w , el cual es mayor que cero, (tiene valores positivos), se confirma que la interacción entre las moléculas adsorbidas es atractiva (**Tabla 16**).

Tabla 16: Parámetros de adsorción de los colectores **SIPX** y **PAX** para los materiales **ZnS-S-CuS-I-IN** y **ZnS-S-CuS-II-IN**.

Materiales/ Parámetro de los modelos	ZnS-S-CuS- I-SIPX	ZnS-S-CuS- I-PAX	ZnS-S-CuS- II-SIPX	ZnS/CuS-II- PAX
Modelo de Henry				
K_{HE} (L/g)	2.058	6.409	2.120	0.752
R²	0.9454	0.9965	0.9136	0.9893
Modelo de Elovich				
q₀ (mol/g)	3.21x10 ⁻⁶	4.92x10 ⁻⁶	4.38x10 ⁻⁶	2.48x10 ⁻⁵
K_E (L/mol)	28871.48	131183.45	56701.27	45261.72
R²	0.9029	0.9220	0.8731	0.7714
Modelo de Fowler-Guggenheim				
w (kJ/mol)	10.257	5.926	5.165	0.102
K_{FG} (L/mol)	1.18x10 ⁻³	2.36x10 ⁻⁵	4.05x10 ⁻⁵	0.6590
R²	0.8690	0.9812	0.9967	0.8782
Modelo de Langmuir				
q_m (mol/g)	0.018	0.285	0.245	1.472
K_L (L/mol)	1.19x10 ⁻⁵	3.16x10 ⁻⁶	9.86x10 ⁻⁶	9.90x10 ⁻⁶
R²	0.7704	0.7621	0.7098	0.8078

Donde: K_{HE}: constante de enlace de adsorción de Henry del adsorbato sobre la superficie adsorbida, q₀: capacidad de adsorción aparente, K_E: constante de equilibrio, w: energía de interacción entre moléculas absorbidas, K_{FG}: constante de equilibrio de Fowler-Guggenheim, q_m: capacidad de adsorción máxima y K_L: constante de Langmuir.

En base a los resultados obtenidos en la isoterma, se puede concluir que cuando se depositan las nanopartículas de CuS obtenidas por el método II, la adsorción del colector **PAX** fue superior al **SIPX**. Esto se asocia a que **PAX** es un colector lineal y debido a ello, se ocuparon más sitios de adsorción y a su vez debe señalarse que el tamaño de las nanopartículas es más pequeño, por lo que la superficie de la esfalerita queda activada de una forma más homogénea y así se aprovechó mejor los sitios de adsorción para interactuar con la cabeza del colector.

Al analizar los resultados de forma global tanto de las cinéticas como de las isotermas, se puede concluir que al poner en contacto la **ZnS-S-CuS-I-IN** y **ZnS-S-CuS-II-IN** con soluciones de **SIPX** y **PAX** a concentraciones bajas o muy bajas, la adsorción se produjo fácil y rápido para ambos sistemas. Asimismo, al ser más pequeña la molécula de **SIPX**, se logró adsorber más rápido y en mayor cantidad, respecto al **PAX**.

Con todos los resultados obtenidos se realizó un análisis puntual y exhaustivo y se concluye que el mejor método para obtener las nanopartículas de CuS a depositar en la esfalerita es el método I. Debido a que no existe en la literatura ninguna referencia para comparar o tener un parámetro sobre la cantidad de nanopartículas a usar como activador,

para no tener un exceso o deficiencia de estas, se decidió hacer un estudio de relación masa-volumen para analizar el comportamiento de adsorción de los colectores.

Se trabajó con las relaciones de 5 y 10 g de **ZnS-S** en la solución de la síntesis de las nanopartículas de CuS, estas pruebas se hicieron por el método *in situ*. Asimismo, se realizó una cinética de las nanopartículas solas sin soportar en la **ZnS-S** en contacto con el **SIPX** y **PAX** para conocer el comportamiento de estas y discriminar si la adsorción del colector es debido al exceso de nanopartículas depositadas o de manera conjunta, estas pruebas se realizaron para los dos métodos, pero solo con el colector **SIPX**.

En la **Figura 36**, se muestra el comportamiento de **ZnS-S-CuS-I-SIPX** y se puede concluir que el efecto de la adsorción de los colectores en la cinética previa (Relación de 2 g), está asociada directamente con el efecto de las nanopartículas de CuS sin soportar en la esfalerita ($q_t=8.9 \times 10^{-6}$ mol/g).

A pesar de haber aumentado la cantidad de **ZnS-S**, la adsorción del sistema sigue siendo similar o disminuye muy poco, lo cual indica que aún tenemos exceso de nanopartículas de CuS depositadas y esto es congruente con los resultados obtenidos de absorción atómica, que cuantificó un 10.9% de Cu. Por tanto, se debe trabajar con concentraciones del precursor de los iones cobre más pequeño o trabajar una relación de masa más grande para evitar el exceso de nanopartículas formadas que pueden quedar libres en solución (se mide por UV-vis) y no generar el efecto deseado que es aumentar la recuperación de zinc. Por tal motivo se puede concluir que el proceso puede ser bastante rentable.

La disminución de la adsorción del colector sucedió cuando se trabajó con 10 g, ya que la adsorción pasó de 9.02×10^{-6} mol/g a 6.7×10^{-6} mol/g. Aun así, la activación con las nanopartículas de CuS superó la activación tradicional. En base a la **Figura 36** la mejor opción sería utilizar 5 g de material (ZnS-S) para soportar las nanopartículas de interés.

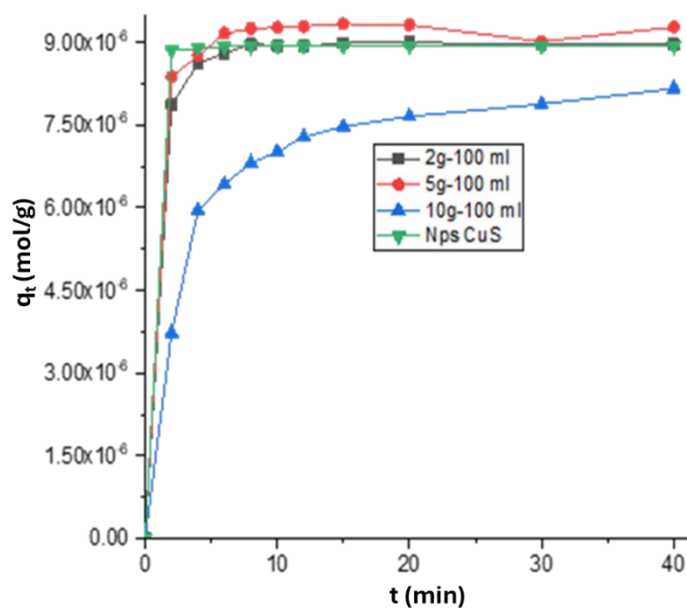


Figura 36: Cinéticas de adsorción de **ZnS-S-CuS-I-SIPX**, por el método *in situ*, con relaciones de masa de 2, 5 y 10 g.

En contraste, para el caso de **ZnS-S-CuS-II-SIPX**, la relación 5 y 10 g, favorecieron la adsorción del colector con respecto a 2 g. La relación que utilizó 5 g de mineral logró una adsorción del colector ligeramente superior que utilizando 10 g. Esto probablemente se debió a que el agente capeante o controlador del crecimiento de las nanopartículas promovió la ocupación de los sitios de adsorción en su mayoría, debido a que la molécula de tiourea pudo ejercer algún efecto estérico que impidió que los sitios de adsorción cercanos fueran ocupados por las nanopartículas y pudieran distribuirse de forma más dispersa sobre toda la superficie ocupando mayor cantidad de sitios de adsorción (**Figura 37**).

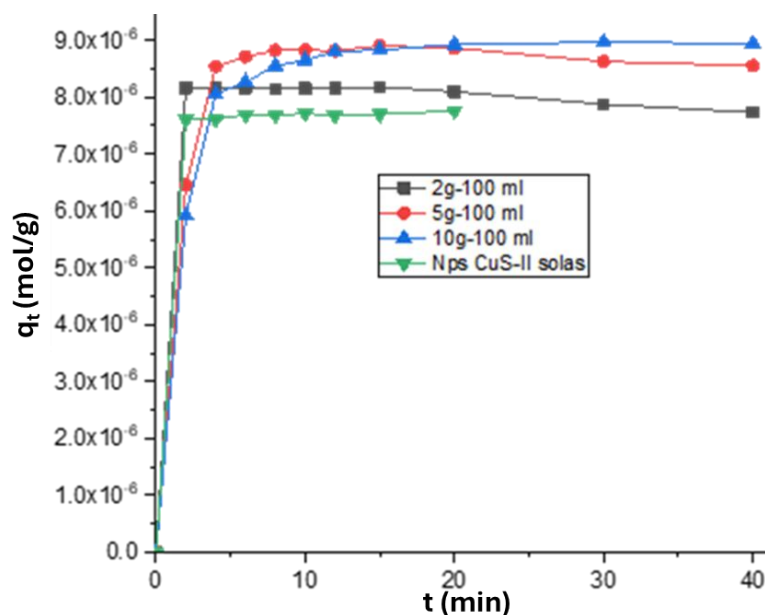


Figura 37: Cinéticas de adsorción de **ZnS-S-CuS-II-SIPX**, por el método *in situ*, con relaciones de masa de 2, 5 y 10 g.

Con los resultados obtenidos de las dos cinéticas de adsorción, se decidió trabajar con la relación de 5 g, ya que es la cantidad de material, que permite tener resultados intermedios; esto es para los dos métodos de síntesis de las nanopartículas de CuS. Para activar el mineral y su uso en los experimentos de microflotación para las muestras **ZnS-BF** y **ZnS-MF** esta fue la relación que se usó.

A pesar de los resultados obtenidos, se decidió activar la **ZnS-S**, pero con el método de impregnación (**IM**), ya que este es el método más reportado en trabajos de minería con nanopartículas, pero como colectores. Pero se decidió trabajar con porcentajes más bajos de nanopartículas de CuS de 1, 3 y 5 %.

En la **Figura 38** se puede visualizar que la adsorción del colector es mayor para la deposición de las nanopartículas en un 3%, pese a que los valores obtenidos son muy similares entre sí (q_t entre 6.8×10^{-6} , 7.385×10^{-6} y 7.027×10^{-6} mol/g respectivamente). La cantidad de cobre depositada en la superficie de la **ZnS-S** fue de 0.64 %, este valor es menor a 1 y si se compara con el método *in situ*, el valor está muy por debajo, ya que en dicho método se depositó aproximadamente el 13 %.

Si se comparan los dos métodos de deposición (impregnación e *in situ*), se puede concluir que tienen el mismo comportamiento cuando se trabajó con 10 g, debido a ello es que el

proceso debe seguir optimizándose y buscando relaciones más pequeñas, tratando de tener una adsorción superior a la de la activación tradicional y así tener una mejora en el proceso propuesto.

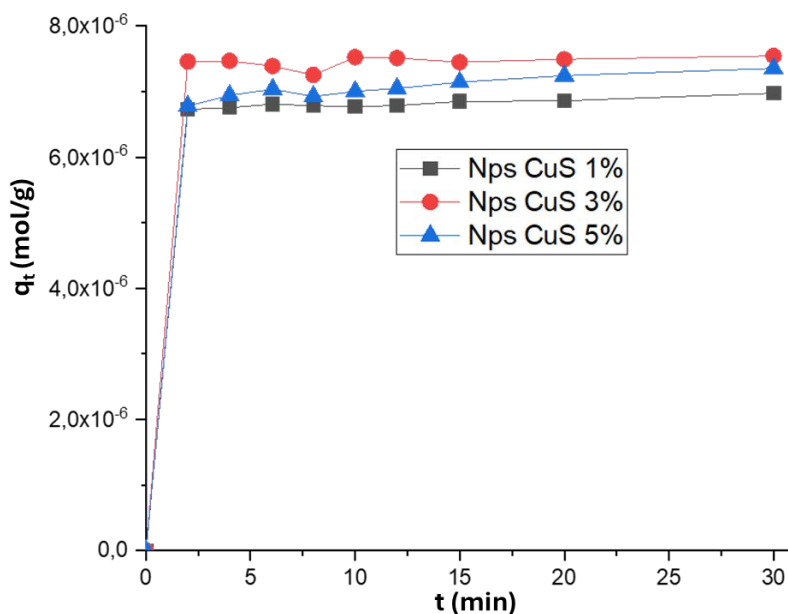


Figura 38: Cinéticas de adsorción de **ZnS-S-CuS-I-SIPX**, por el método **impregnación**.

Es relevante realizar los estudios iniciales en la **ZnS-S**, ya que como es una aplicación totalmente nueva y no existe ninguna referencia bibliográfica del comportamiento de las nanopartículas como activadores, se debe evitar tener más factores o variables que alteren el sistema de estudio, sobre todo las impurezas como el Fe, el cual tiene un rol importante en la flotación de la esfalerita en la minería.

De acuerdo con Chandra y col. (2018), es vital encontrar las condiciones óptimas de las nanopartículas de manera que puedan funcionar adecuadamente como colectores, esto solo se toma como punto de referencia, para hacer énfasis en que en este proyecto también se deben encontrar las condiciones óptimas para que las nanopartículas funcionen correctamente, por ello se menciona que es importante trabajar con un material ideal para tener menos variables en el sistema y que puedan afectar los resultados obtenidos.

3.4.6. Mecanismo de adsorción de la **ZnS-S-CuS-I** y **ZnS-S-CuS-II**

En la **Figura 39**, se muestra el espectro de la **ZnS-S-CuS-I**, en donde se localizan los picos de Zn2p, Cu2p, S2p y O1s como elementos principales.

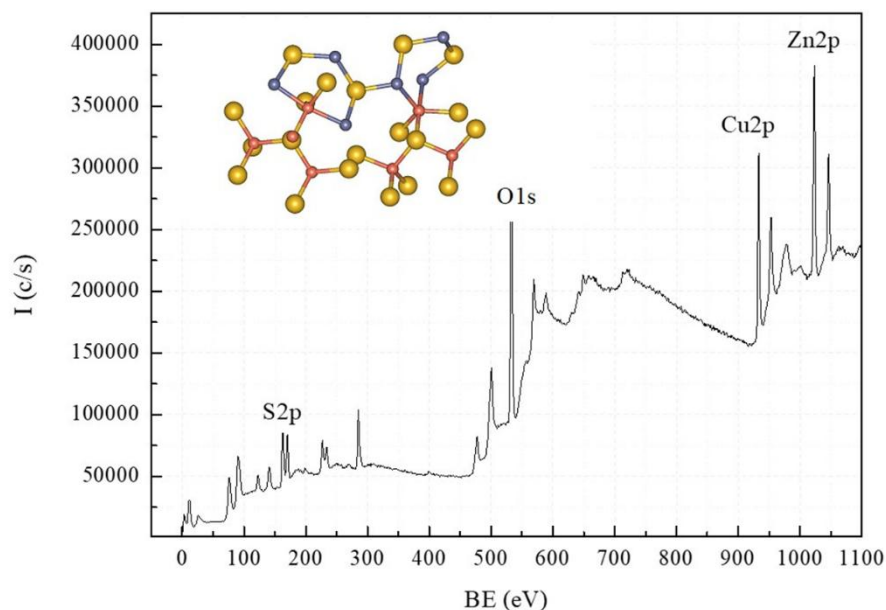


Figura 39: Espectro XPS general **ZnS-S-CuS-I**.

Al deconvolucionar el pico de Zn2p, se encontraron dos picos principales, el principal ubicado en 1022.5 eV, asignado al $\text{Zn}2p^{3/2}$ y el otro pico localizado a 1047.5 eV correspondiente al $\text{Zn}2p^{1/2}$.

Para el caso del $\text{Zn}2p^{3/2}$, se localizan 4 picos diferentes, los cuales se asignan a las siguientes interacciones: Zn-S (1021.9 eV), Zn-O (1023.1 eV), Zn-Cu^{2+} (1023.9 eV) y Zn-Cu^+ (1025.1 eV). Para el $\text{Zn}2p^{1/2}$ se localizan también cuatro picos y sus interacciones corresponden a Zn-S (1045.2 eV), Zn-O (1046.5 eV), Zn-Cu^{2+} (1047.6 eV) y Zn-Cu^+ (1049.1 eV). Estas interacciones son similares a las reportadas por Zhu y col., 2014 (**Figura 40**).

Al realizar una comparación de los espectros de Zn2p de la esfalerita sintética (**ZnS-S**) y la esfalerita sintética con las nanopartículas de sulfuro de cobre por el método I (**ZnS-S-CuS-I-IN**), los valores de energía asociados con las interacciones de Zn-S y Zn-O son muy parecidos, la única diferencia es que aparecen nuevos picos y esto es asociado a que las especies químicas estudiadas previamente están más oxidadas (**Figura 41**).

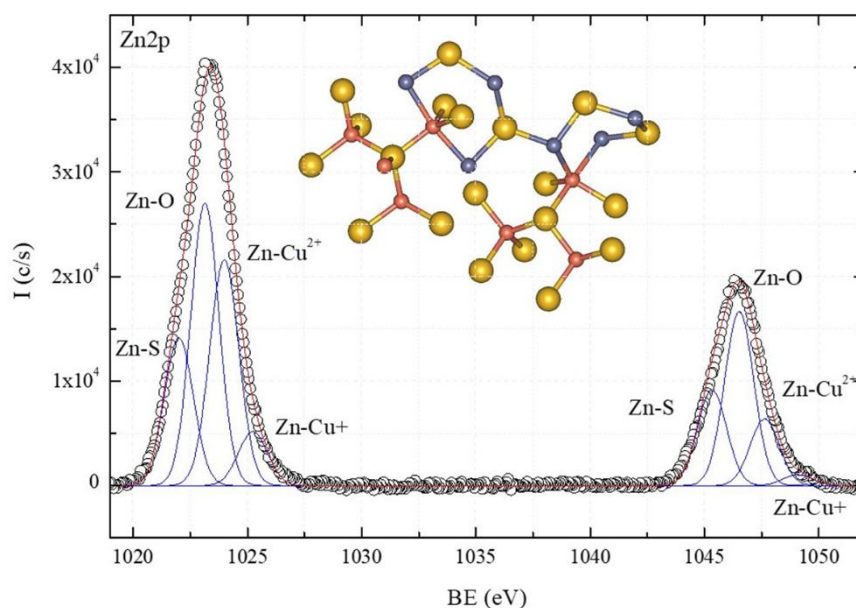


Figura 40: Deconvolución del espectro XPS del Zn2p de **ZnS-S-CuS-I**.

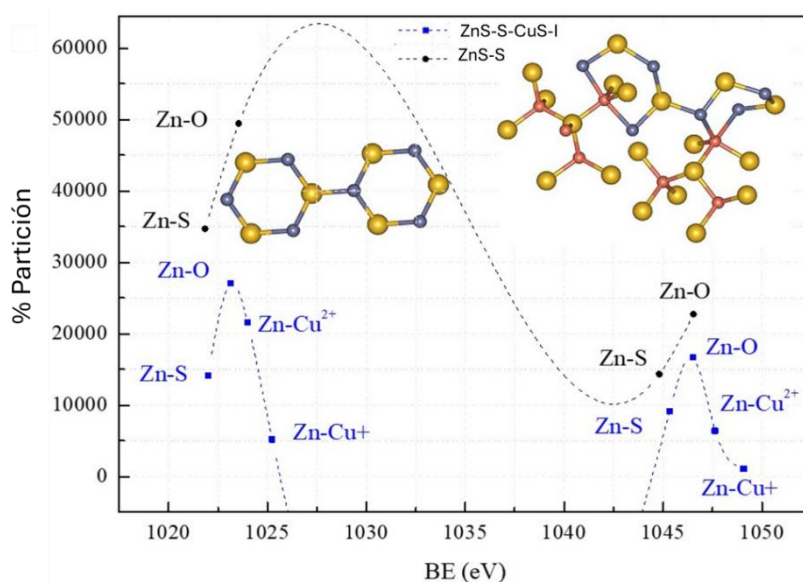


Figura 41: Comparación de los espectros XPS del Zn2p entre **ZnS-S** y **ZnS-S-CuS-I**.

Para el pico de S2p, se encontraron dos picos principales los cuales se asocian a $S2p^{3/2}$ y $S2p^{1/2}$, localizados en 163 y 170.5 eV respectivamente (**Figura 42**). Para el pico de $S2p^{3/2}$ se encontraron varios picos, los cuales se asociaron a las siguientes interacciones S-O (162.3 eV), S-Zn (163.2 eV), S- Cu^{2+} (164.1 eV) y S- Cu^+ (165.1 eV), asociados a la estructura cristalina del CuS (Harmer y col., 2008). Para el pico de $S2p^{1/2}$, las interacciones localizadas son S^4 (168.8 eV), S-O (169.5 eV), S-Zn (170.3 eV), S- Cu^{2+} (171 eV) y S- Cu^+ (171.6 eV).

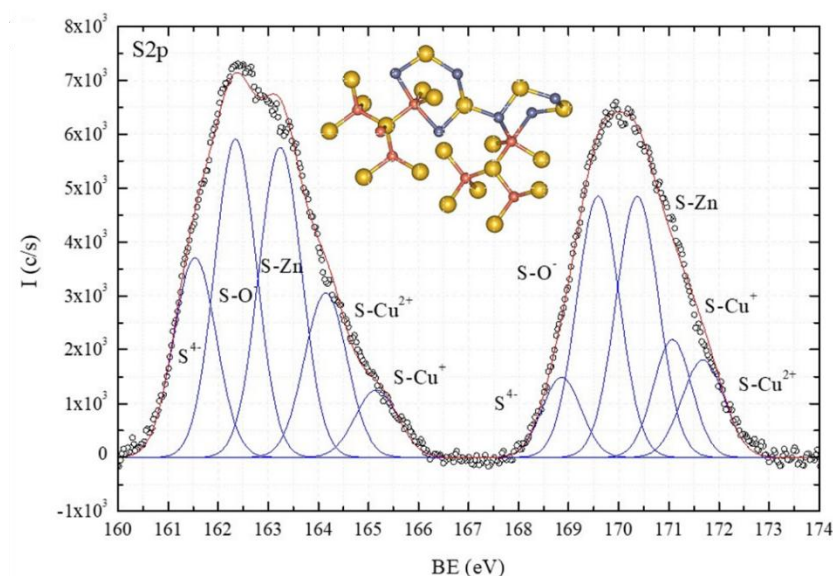


Figura 42: Deconvolución del espectro XPS del S2p de **ZnS-S-CuS-I**.

Comparando los espectros S2p de la **ZnS-S** y la **ZnS-S-CuS-I**, se puede visualizar que aparece un nuevo pico y esto se debe a la interacción del cobre (en forma de **Nps de CuS**) con la superficie de la **ZnS-S**. Debido a que se cambió el entorno químico en el material, existe un desplazamiento en los picos de S-O y S-Zn, hay que mencionar que el S se une a especies más oxidadas (**Figura 43**). Una de las interacciones más importantes es la que se tiene con el cobre por tanto para la deconvolución del espectro del Cu es de suma relevancia.

Se encontraron dos picos que se asociaron a $\text{Cu}2p^{3/2}$ y $\text{Cu}2p^{1/2}$ localizados en 933 y 953 eV respectivamente. Las interacciones localizadas para el $\text{Cu}2p^{3/2}$ son Cu-S (932.3 eV), $\text{Cu}_2\text{-S}$ (933.6 eV) y Cu-O (935 eV) y para $\text{Cu}2p^{1/2}$ son Cu-S (952.2 eV), $\text{Cu}_2\text{-S}$ (953.5 eV) y Cu-O (954.9 eV). Con estos últimos resultados se confirma la presencia de **Nps de CuS** depositado sobre la **ZnS-S** (**Figura 44**).

También se pudo concluir que el ion cobre presente tiene los estados de oxidación de 1^+ y 2^+ , así como la presencia de fases cristalinas mixtas.

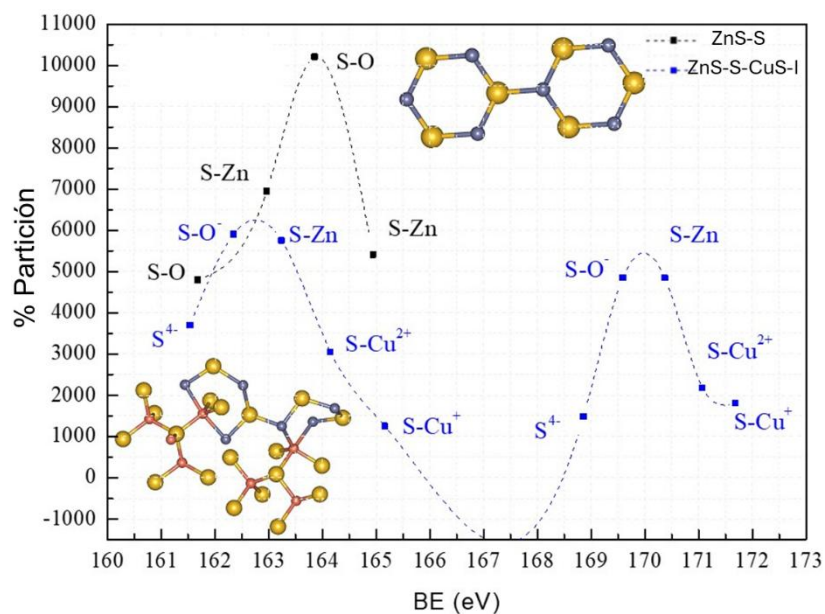


Figura 43: Comparación de los espectros XPS del S2p entre **ZnS-S** y **ZnS-S-CuS-I**.

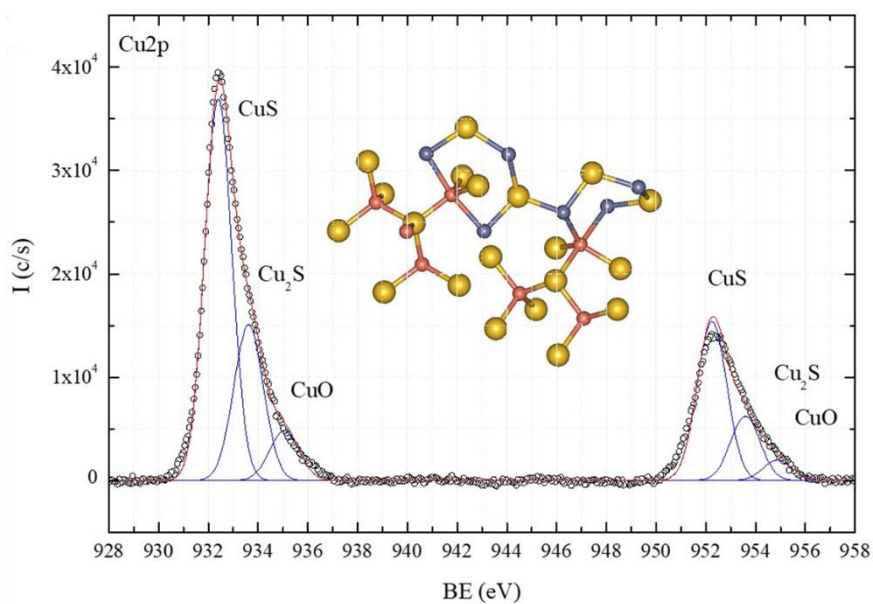


Figura 44: Deconvolución del espectro XPS del Cu2p de **ZnS-S-CuS-I**.

Al deconvolucionar el pico del O se obtuvieron cuatro picos para O1s, los cuales se deben a las interacciones de O-S (531.7 eV), O-Zn (532.7 eV), O-Cu²⁺ (533.9 eV) y O-Cu⁺ (534.9 eV) (**Figura 45**).

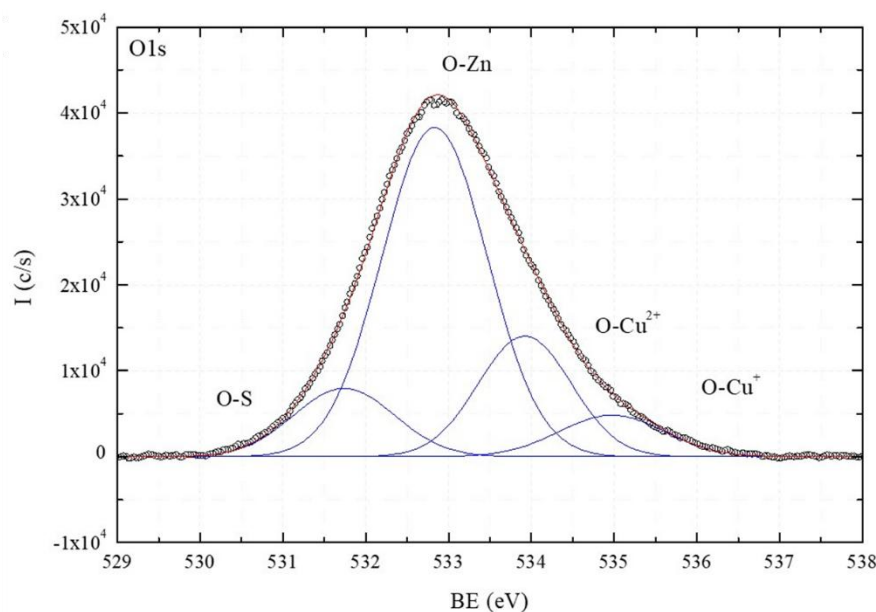


Figura 45: Deconvolución del espectro XPS del O1s de **ZnS-S-CuS-I**.

Con todas las interacciones encontradas en los espectros de XPS se tiene la hipótesis de que la fase principal de los sulfuros metálicos es el CuS, derivado de que el Cu^+ es inestable en solución acuosa y atmosfera de oxígeno, por lo que rápidamente se transforma a Cu^{2+} , este estado de oxidación ayuda a la formación de la CuS (covelita) (Pacioni y col., 2013). Esto es importante derivado del doble estado de oxidación del Cu en la covelita, ya que tiene una estructura cristalina hexagonal la cual tiene sitios triangulares y tetraédricos (**Figura 46**).

De acuerdo con la estructura cristalina mostrada en ambos estados de oxidación se puede concluir que el Cu^+ es el que queda más expuesto superficialmente, por lo que sería más fácil la interacción con los colectores. Con todos estos resultados se puede inferir que la deposición de las nanopartículas de CuS se dio por atracción electrostática o afinidad química (Escorcía y col., 2023).

El mecanismo sería la interacción del Cu^{2+} de las nanopartículas y el S^{2-} de la esfalerita sintética, sin embargo, también existe la migración de Cu^{2+} a vacantes de Zn^{2+} en la estructura cristalina de la esfalerita sintética.

Hamad y col., 2002 indican que los materiales semiconductores (sulfuros metálicos) tienen aniones en la estructura que se desplazan hacia la superficie y los cationes hacia la parte interna de la misma. Estos últimos se adsorben por interacciones electrostáticas entre los átomos de S^{2-} y los Cu^+ de los sitios triangulares (estructura cristalina del CuS),

por lo cual se forma una capa de nanopartículas en la superficie. Después de la adsorción de las nanopartículas de CuS en la esfalerita, tiene lugar la adsorción del colector mediante el mismo fenómeno, el cual es congruente con los resultados obtenidos de los modelos cinéticos aplicados previamente. La **Figura 46** muestra el mecanismo de interacción descrito propuesto. Esto se aplica para los colectores **SIPX** y **PAX**.

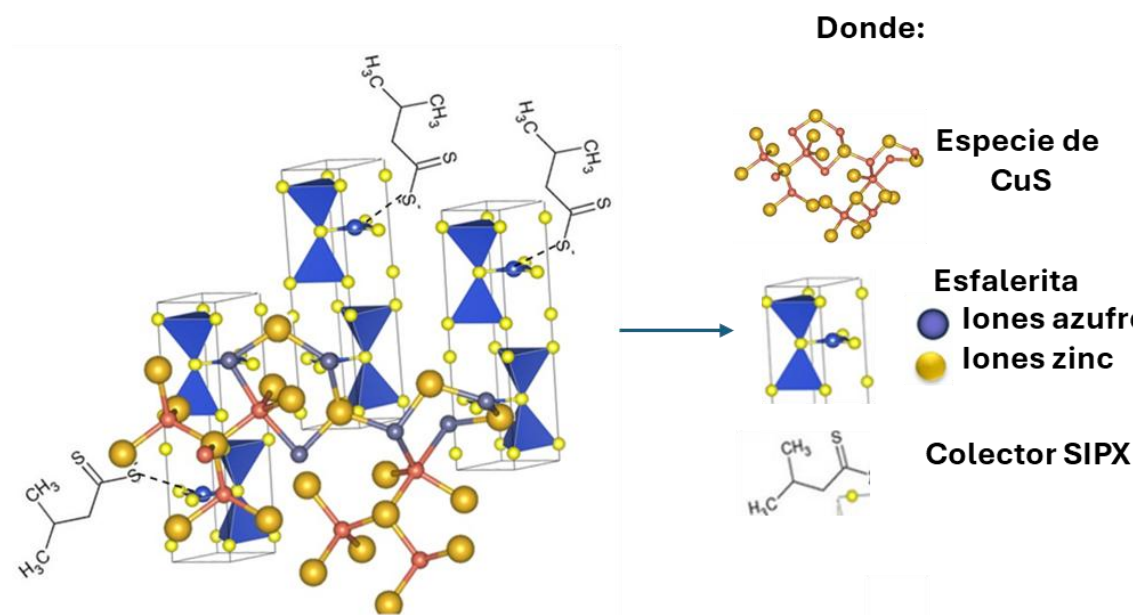


Figura 46: Mecanismo de deposición de nanopartículas por el método I y adsorción del **SIPX** sobre la **ZnS-S**.

Sin embargo, estos resultados son solo tomando en cuenta la etapa de adsorción, pero al tener escasa información en la literatura del comportamiento del tamaño de la nanopartícula en una activación, se realizó la microflotación con los dos métodos.

3.5. Estudios de cinética e isotermas de adsorción en la **ZnS-BF** y **ZnS-MF** con **SIPX** y **PAX**

Con base a los resultados obtenidos utilizando la **ZnS-S**, se decidió trabajar con la mejor relación masa-volumen (5 g) de **ZnS-BF** y **ZnS-MF** respectivamente. Aquí se depositaron las nanopartículas de CuS por el método *in situ* únicamente (ya que es el método que proporciona mejor control del tamaño de nanopartículas), tanto para las nanopartículas obtenidas por el **método I** como por el **II**. Se puede observar en la **Figura 47** que el sistema que tuvo el mejor comportamiento fue cuando se depositaron las nanopartículas obtenidas por el **método II**. El tiempo de equilibrio para la **Zn-BF-I-SIPX** es de 8 min y para **Zn-BF-II-SIPX** es de 10 min y al comparar estos valores con la **ZnS-**

S, se puede concluir que el tiempo que se necesita en la esfalerita natural es mayor y esto se asocia al contenido de Fe presente, que podría influir en que el acceso a los sitios de adsorción del colector sean menos accesible y por ende tarde un poco más o debido a rugosidad superficiales generadas por el mismo efecto, e incluso debido a factores estéricos de posibilidad de posicionarse la molécula en la forma más estable para ello.

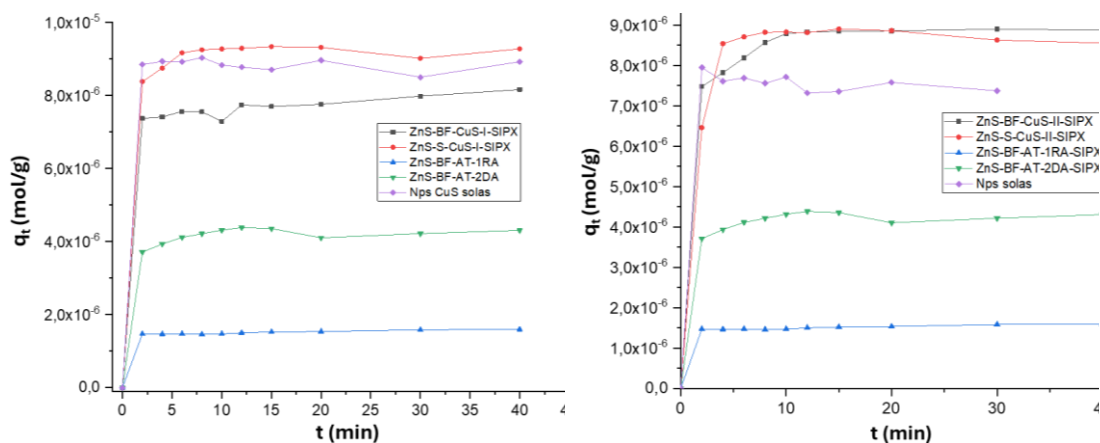


Figura 47: Cinéticas de adsorción de la **ZnS-BF-CuS-I-SIPX** y **ZnS-BF-CuS-II-SIPX**, por el método *in situ*.

La adsorción máxima del colector **SIPX** en la **Zn-BF-I** fue de 7.56×10^{-6} mol/g y para **Zn-BF-II** fue de 8.80×10^{-6} mol/g. Comparando estos resultados con los obtenidos para la **ZnS-S**, se puede concluir que el comportamiento fue contrario ya que para la **ZnS-S**, la mayor adsorción fue lograda con el método de síntesis I (**ZnS-S-I**). Dicho comportamiento podría asociarse con las siguientes variables:

- ✚ Al depositar de manera directa la especie de CuS, no existe una competencia entre las especies de Cu y Fe por formar el sulfuro como sí sucede en el proceso de intercambio iónico.
- ✚ Al no realizar una modificación en el pH como en una activación tradicional (pH básico), se deposita directamente la especie CuS en la superficie y no hay competencia con los iones hierro. Durante la activación tradicional, la tasa de formación del hidróxido (grupos hidroxilo con iones de cobre) es más rápida que el remplazo de zinc por cobre, formando una especie que deprime la flotación.
- ✚ Cuando se trabaja con pH ácidos la activación es notable, ya que los iones metálicos tienden a fijarse en la superficie mediante sustitución reticular con Zn^{+2} ,

por lo que las soluciones de las síntesis de nanopartículas de CuS tiene un pH=2.77 y por ende tiene este comportamiento.

Debido a las dos variables que se analizaron, se concluye que el método de activación propuesto está presentando ventajas y mejores resultados con respecto al tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción de los colectores, lo cual indirectamente debería mejorar los porcentajes de recuperación de zinc durante el proceso de flotación.

Para la **ZnS-MF**, se realizó el mismo procedimiento antes mencionado. De acuerdo con la **Figura 48**, se puede observar que cuando se activó con las nanopartículas obtenidas por el método I, la adsorción fue ligeramente mayor comparando con los resultados obtenidos con **ZnS-BF**. Esto indicó que, a pesar de tener mayor contenido de Fe, éste no está afectando la adsorción con el colector, también se pudo concluir que cuando existe la presencia de una impureza, en este caso de Fe, la competencia por la adsorción del colector es mínima.

Si se analizan los resultados de la cinética con los materiales con las nanopartículas obtenidas por el método II, se puede visualizar que la adsorción del colector sobre **ZnS-MF** disminuyó en comparación con la **ZnS-BF**. Este comportamiento es lógico, porque hay mayor porcentaje de Fe; sin embargo, se debe recordar que el porcentaje de nanopartículas depositadas es menor y por tanto la selectividad del colector por el Fe y Cu es mayor a comparación del método I.

O sea que, la adsorción del colector es mayor cuando la esfalerita se activa con nanopartículas obtenidas por el método I y está asociado a que existe una mayor difusión del cobre en el mineral ya que el proceso ocurre a mayor temperatura.

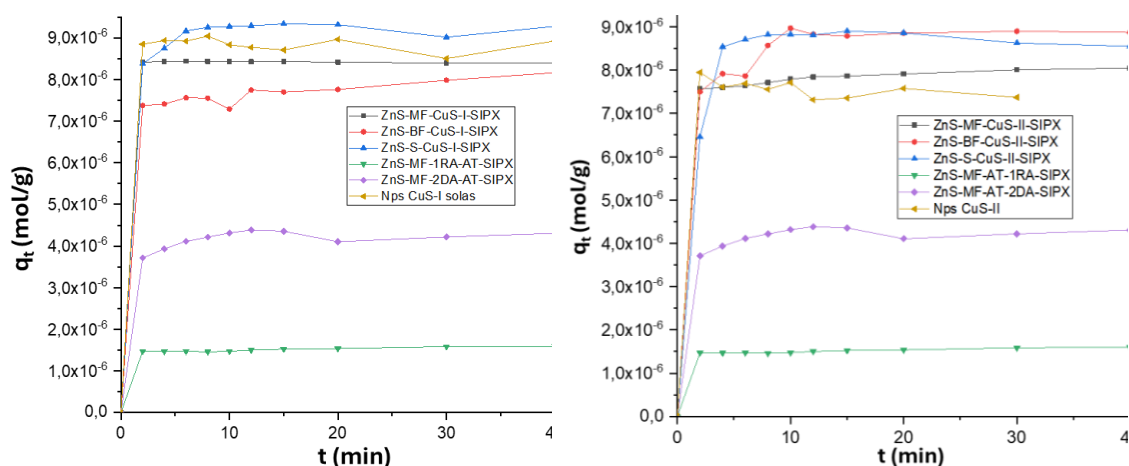


Figura 48: Cinéticas de adsorción de la **ZnS-MF-CuS-I-SIPX** y **ZnS-BF-CuS-II-SIPX**, por el método *in situ*.

Se aplicaron los modelos cinéticos para la **ZnS-BF-I-SIPX** y **ZnS-BF-II-SIPX** (Figura 49), para conocer qué modelo fue el que mejor se ajustó, en base a ello se puede concluir que para la **ZnS-BF-I-SIPX**, tuvo un mejor ajuste al modelo de segundo orden. Dicho modelo indica que la velocidad del proceso disminuye con el tiempo, justo lo que se observa en dicha gráfica; adicional a ello indica un proceso de adsorción donde se dan interacciones fuertes entre el adsorbato y el adsorbente en superficies heterogéneas. Este último aspecto aplica ya que la esfalerita tiene Fe como impureza, a comparación de la esfalerita sintética. Para el caso de **ZnS-BF-II-SIPX**, la data experimental tuvo un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden, el cual también indica una quimisorción, con la diferencia que el proceso en este caso se rige por el intercambio y/o compartimiento de electrones entre adsorbato y adsorbente y la superficie no se espera sea heterogénea.

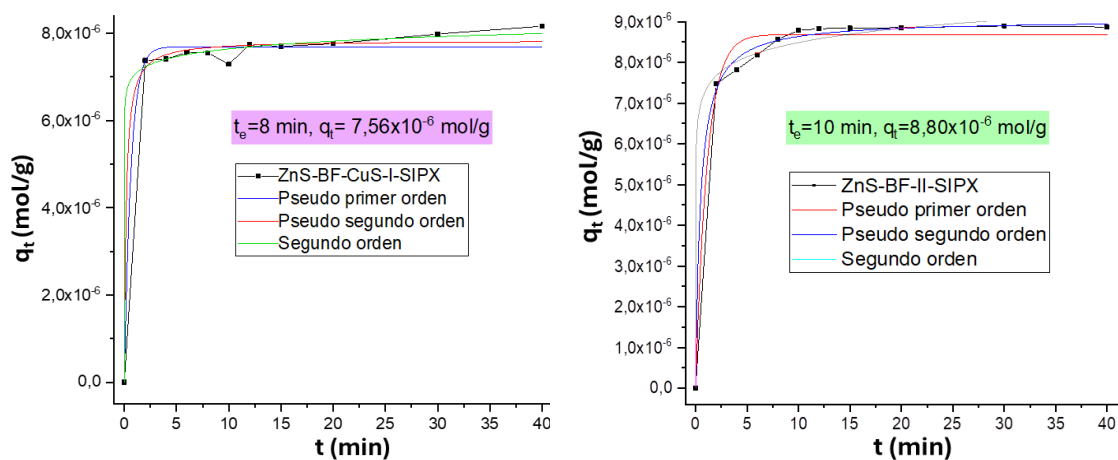


Figura 49: Modelos cinéticos para la **ZnS-BF-CuS-I** y **ZnS-BF-CuS-II** con colector **SIPX**.

3.6. Ángulo de contacto de la ZnS y nanopartículas de CuS

Esta prueba es muy importante ya que permite evaluar y conocer la hidrofobicidad de la superficie de la esfalerita sin activar, activada con CuSO_4 (activación tradicional) y nanopartículas de CuS. De acuerdo con la literatura, si el ángulo de contacto se incrementa, entonces el mineral se considera más hidrófobo (Butt y col., 2022). En la

Figura 50, se muestran los valores del ángulo de contacto de la esfalerita activada de forma tradicional y activada utilizando las nanopartículas de CuS obtenidas por el método I y II. Se puede afirmar que cuando la esfalerita se activó con nanopartículas de CuS, por el método I, el valor del ángulo de contacto aumentó, siendo mayor que el valor obtenido cuando se activa de forma tradicional, para el método II, el ángulo de contacto disminuyó, indicando que la esfalerita se vuelve más hidrofílica.

Si se comparan los valores de la esfalerita activada con las nanopartículas obtenidas por el método I y II, se puede concluir que las primeras inducen una mayor hidrofobicidad en la esfalerita (78°); mientras que para el método II el ángulo de contacto es 53, siendo menor que por la activación tradicional. A pesar de los resultados obtenidos se decidió trabajar con los dos métodos de nanopartículas para analizar su efecto en las microflotaciones.

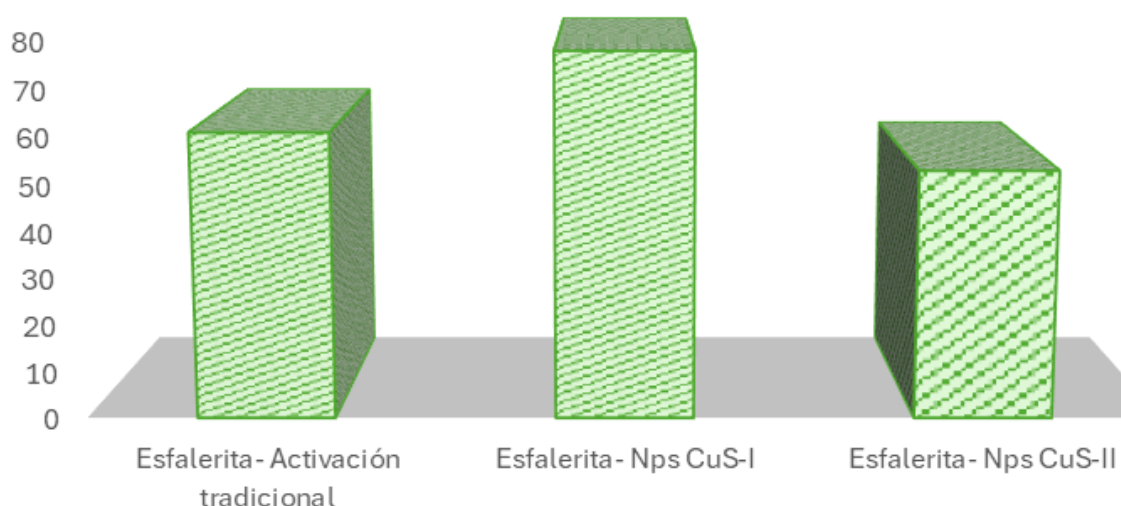


Figura 50: Ángulo de contacto de esfalerita activación tradicional, Nps CuS-I y Nps CuS-II.

Sin embargo, el ángulo de contacto se realiza tomando una superficie lisa y masiva de la esfalerita, por lo que la medición de la hidrofobicidad es ideal. Derivado de ello, se realiza la prueba de cinética de adsorción de H_2O , el cual es una prueba que se lleva a cabo en esfalerita molida (polvo) y que pudiera complementar los resultados de valores de ángulo de contacto. Aunque dicha prueba no da información de la hidrofobicidad del material sino la forma en que la superficie interactúa con las moléculas de agua producto de la modificación superficial del material base. De acuerdo con la **Figura 51**, se puede

observar que la superficie de la esfalerita se modifica porque aparecen nuevos sitios de adsorción que promueven la interacción con las moléculas de agua, a través de puente de hidrógeno. Esta interacción se da principalmente por los átomos de S de las nanopartículas depositadas y cuando se adsorbe el colector la interacción se da por medio de los átomos de O y S presentes en la estructura, mostrando un incremento en la adsorción del agua.

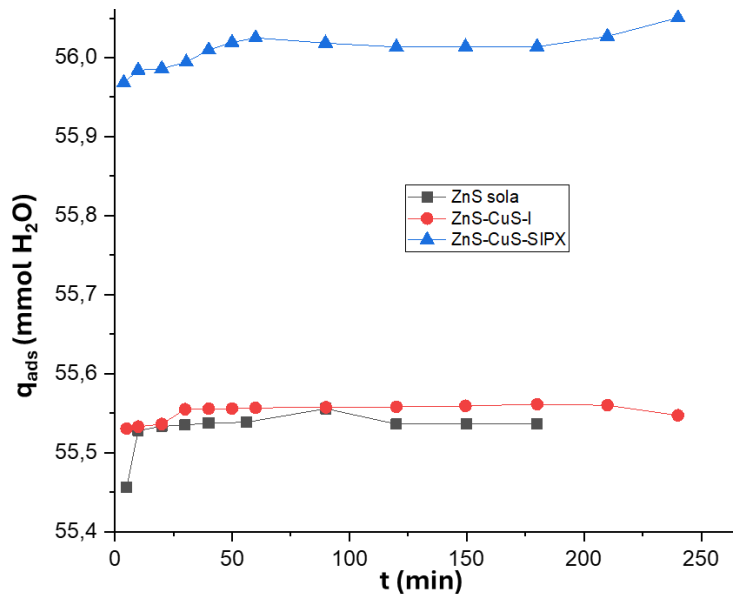


Figura 51: Cinética de adsorción de H₂O, para **ZnS-S** sola y **ZnS** activada con y sin colector **SIPX**.

3.7. Pruebas de microflotación de la ZnS-BF y ZnS-MF

De acuerdo con Vchilo y col. (2025) reporto que los xantatos son colectores muy utilizados para la flotación de la esfalerita, sin embargo, por algunas desventajas que presenta, suelen utilizarse también los tionocarbamatos, que presentan otra serie de ventajas (**Tabla 17**). Es por ello por lo que en este estudio se evaluó no solo la influencia de la síntesis de las nanopartículas de CuS para activar la superficie de la esfalerita sino también el tipo de colector sobre la recuperación del zinc por flotación.

Tabla 17: Comparación entre colectores tipo xantato y tionocarbamato.

Elementos de comparación	Colectores	
	Xantatos	Tionocarbamatos
Costo	Más económicos.	Más costosos.

Fortaleza del colector	Alta, utilizado recuperación de especies valiosas en minerales sulfurosos.	Baja, utilizado para aplicaciones específicas.
Selectividad	Poco.	Alta para separar pirita de calcopirita.
Estabilidad	Tienen a oxidarse con facilidad, disminuyendo su eficiencia.	Más estables en almacenamiento y durante su uso.
Mineral donde utilizarlo	Galena, esfalerita activada, calcopirita, pirita.	Calcopirita, arsenopirita y separación de cobre-pirita.
Impacto ambiental	Más tóxicos.	Menos tóxicos.

En la **Tabla 18**, se muestran los resultados obtenidos de los experimentos de microflotación con **ZnS-BF** y **ZnS-MF**. Hay tres resultados importantes que se derivan del análisis de la tabla, el primero es que la mayor recuperación de zinc se obtuvo de la esfalerita con contenido medio en hierro utilizando cualquiera de los dos colectores. Segundo, la activación con nanopartículas obtenidas por el método I de síntesis fue más eficiente. Y tercero, el colector tionocarbamato permitió que el porcentaje de recuperación de zinc fuera mayor.

Tabla 18: Recuperación de Zn, con nanopartículas de CuS, sintetizadas por el método I y método II, con SIPX y Flottec 1234.

Colector	Método de síntesis	Contenido de Fe	%Rec. Zn concentrado
SIPX	I	Bajo	67.3
SIPX	I	Bajo	
SIPX	II	Bajo	2.4
SIPX	II	Bajo	
SIPX	I	Medio	75.0
SIPX	I	Medio	
SIPX	II	Medio	16.6
SIPX	II	Medio	
Flottec 1234	I	Bajo	93.0

Flottec 1234	I	Bajo	
Flottec 1234	II	Bajo	21.6
Flottec 1234	II	Bajo	
Flottec 1234	I	Medio	92.4
Flottec 1234	I	Medio	
Flottec 1234	II	Medio	34.6
Flottec 1234	II	Medio	
Flottec 1234	AT	Bajo	94.2
Flottec 1234	AT	Medio	90.4
SIPX	AT	Bajo	70.2
SIPX	AT	Medio	71.5

Discriminando los resultados no favorables de acuerdo con el tipo de síntesis de nanopartículas, se observa en la **Figura 52** que para el colector SIPX, el mejor porcentaje de recuperación de Zn fue utilizando el mineral la **ZnS-MF** (75%), activado con las nanopartículas obtenidas por el método I, comparado con la activación tradicional (73.5%). Este comportamiento es congruente con los resultados obtenidos de los estudios cinéticos previos, en donde se pudo concluir que a pesar de que la esfalerita tenía mayor porcentaje de Fe, el proceso no se vio afectado.

Para el caso de la **ZnS-BF**, el porcentaje de recuperación de Zn (67.3%) fue menor al comparar con la activación tradicional (70.2%), pese a ello, la diferencia no tiene un rango amplio. Los resultados son buenos, ya que en este proceso no se realizó ajuste del pH, por lo cual se evitó una etapa en el proceso y también se evitó el uso de cal o NaOH para lograr el pH básico necesario para la activación de la esfalerita.

Para el caso del colector flottec 1234, tiene el mismo comportamiento que el **SIPX**, los mejores porcentajes de recuperación de Zn fueron para la **ZnS-MF**, la única diferencia importante, es que el porcentaje de recuperación Zn fue mayor, oscilando en valores de 92-93%, siendo que para el xantato osciló en el rango de 75%, por lo cual la diferencia es significativa.

De esta manera se puede concluir que el mejor método para activar es utilizando las nanopartículas sintetizadas por el método I y como colector flottec 1234 para obtener porcentajes de recuperación Zn altos.

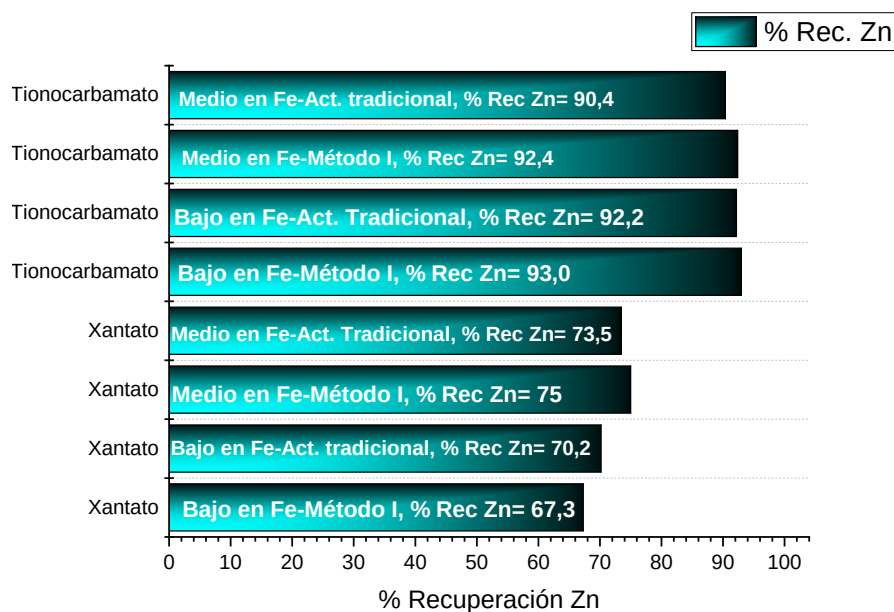


Figura 52: Recuperación de Zn, de ZnS-BF y ZnS-MF, activada con nanopartículas de CuS y activación tradicional.

3.8. Síntesis de las nanopartículas de Ag₂S

De la misma manera que para las nanopartículas de CuS, para las de Ag₂S se calculó el tamaño promedio de partícula a partir de los resultados obtenidos de realizar DRX. Estos resultados se muestran a continuación.

3.8.1. Caracterización por DRX y determinación del tamaño de partícula promedio de las Nps de Ag₂S

A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

⇒ Método de Ag₂S-I: Síntesis de Nps de Ag₂S utilizando citrato de sodio

De acuerdo con el difractograma obtenido (**Figura 53**) se identificaron dos fases, siendo la acantita (Ag₂S) y argentita (Ag₂S), ambas fases tienen la misma fórmula química solo que la acantita es un polimorfo de la argentita. Para la acantita los picos de mayor intensidad se localizaron en 25.902, 26.323, 28.967, 31.521, 33.614, 34.385, 36.557, 36.806, 37.105, 40.740, 43.407, 45.426, 46.209 y 53.278 grados, los cuales se asocian a los planos cristalográficos (-111), (012), (111), (-112), (120), (-121), (112), (121), (013), (031), (200), (-131) y (-213) respectivamente (Sadovnikov y Gusev, 2019). Para la

argentita los picos de mayor intensidad están en 29.063, 31.937, 34.605 y 36.963 grados, sin embargo, los planos cristalográficos a los cuales se asocian no están plenamente identificados. Del difractograma se puede concluir que, en su mayoría, la fase que se logró obtener fue acantita. Se observa que los picos identificados como acantita son anchos, lo que sugiere que el tamaño de partícula obtenida es pequeño. En este sentido el valor calculado fue de 14.32 nm como tamaño promedio de partícula.

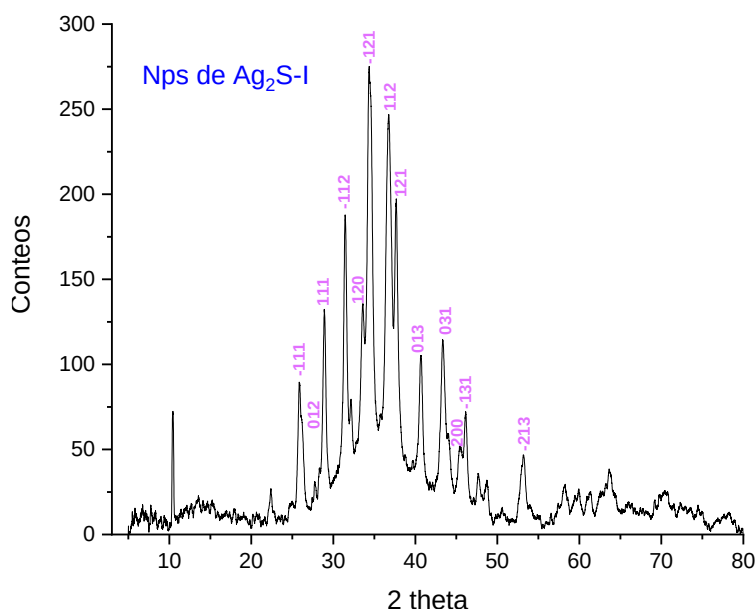


Figura 53: Difractograma de nanopartículas de Ag₂S-I.

⇒ **Método de Ag₂S-II: Síntesis de nanopartículas de Ag₂S con sulfuro de sodio**

Al analizar el difractograma (**Figura 54**) se identificó solo una fase obtenida que es la acantita y los picos son delgados, lo que sugiere que el tamaño de partícula mayor. Los picos aparecen en 25.917, 26.321, 28.952, 31.514, 33.657, 34.425, 34.739, 36.515, 37.080, 37.717, 40.834, 43.352, 43.678, 44.125 y 53.293 grados que se asocian a los planos cristalográficos **(101), (012), (111), (-112), (120), (-121), (022), (112), (013), (-103), (031), (200), (023), (103) y (-213)** (Sadodnikov y col., 2024). Para este método el tamaño de partícula en el material obtenido fue de 45.78 nm.

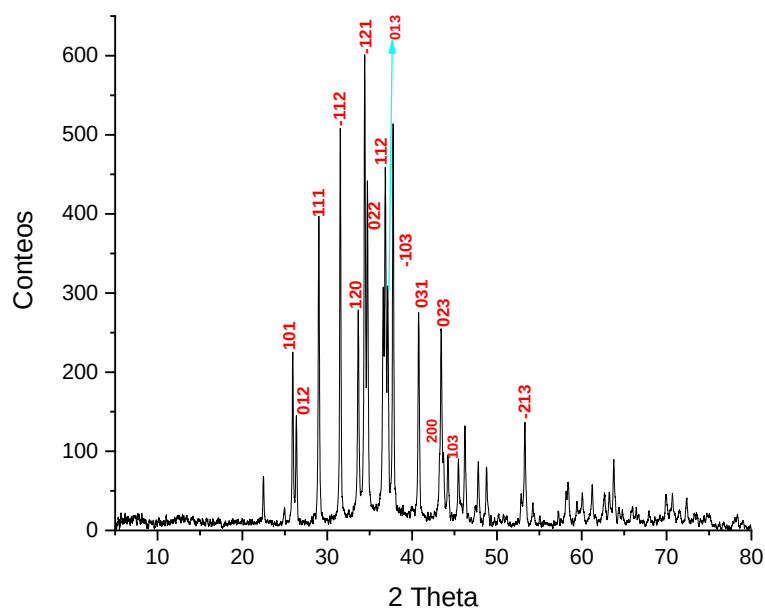


Figura 54: Difractograma de nanopartículas de Ag₂S-II.

Comparando el tamaño de partícula calculado para los productos, obtenido por los dos métodos, se puede concluir que las nanopartículas que se obtuvieron por el método I son las que menor tamaño de partícula proporcionó. Esto es congruente, ya que en este método se utilizó el citrato de sodio como agente estabilizador y de esa manera permitió tener un mayor control del tamaño de partícula y evitar aglomeraciones. A su vez el método I tuvo un buen rendimiento de la reacción, ya que se obtuvo suficiente cantidad de nanopartículas. Para el caso del método II, la cantidad de nanopartículas obtenidas fue escasa en comparación con la reacción del método I, por lo cual se decidió trabajar únicamente en las cinéticas de adsorción y microflotaciones, con las nanopartículas obtenidas por el método I.

3.8.2. Cinéticas de adsorción de ZnS-N-Ag₂S

De acuerdo con los resultados obtenidos de la deposición de las nanopartículas de CuS, se decidió trabajar con las relaciones de 1, 3 y 5% de nanopartículas de Ag₂S (% m/m) depositadas sobre la esfalerita y con el colector **SIPX** que fue el que se adsorbió en mayor cantidad sobre la esfalerita activada. Para esta activación solo se trabajó con **ZnS-N**.

De acuerdo con la **Figura 55**, se puede observar que el mejor comportamiento en la cinética de adsorción se observó cuando se trabajó con 5% de nanopartículas depositadas, ya que la adsorción del colector fue mayor en la medida que el porcentaje de nanopartículas de Ag₂S depositadas aumentó. De acuerdo con los resultados obtenidos

por FRX, solo el 0.40% de Ag se depositó en lugar de 5 %, o sea que con esta cantidad de nanopartículas fue suficiente para mejorar el resultado de la adsorción del colector, comparado con 1% y 3%. Nuevamente se observa la tendencia de que a un tamaño mayor de nanopartículas se favorece la mayor adsorción del colector.

Si se analizan con mayor rigurosidad los resultados, la diferencia de la capacidad de adsorción en el equilibrio en el material activado con 5 % de nanopartículas y los otros (con 3% y 1%) no es mayor a 1×10^{-6} mol/g, así que, resaltando la importancia de generar propuestas económicas, se decidió trabajar las microflotaciones con el material activado solo con un 3% de nanopartículas en lugar de 5%.

Al aplicar los modelos matemáticos a las tres cinéticas obtenidas, se determinó que el modelo de pseudo segundo orden fue el que mejor se ajustó a la data experimental, indicando la adsorción del colector SIPX a través del intercambio o compartimento de electrones.

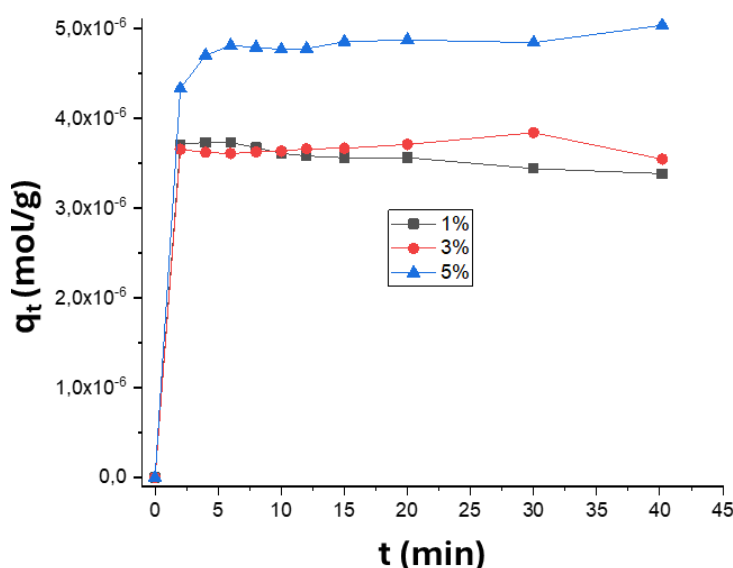


Figura 55: Cinética de adsorción de ZnS-N-Ag₂S-SIPX, por el método de **impregnación** con 1, 3 y 5%.

3.9. Síntesis de las nanopartículas de CdS

Para la síntesis de las nanopartículas CdS, solo se **trabajó** con un método, ya que los métodos seleccionados, eran muy similares; lo único que cambiaba era la sal precursora del ion cadmio. No obstante, todos se probaron y el seleccionado fue con el que mejor rendimiento o cantidad de nanopartículas proporcionó.

3.9.1. Caracterización por DRX y determinación del tamaño de partícula promedio de las nanopartículas de CdS

De acuerdo con la **Figura 56**, se puede concluir que solo se obtuvo una fase cristalina que fue la hawleyita (CdS, con estructura cúbica). Los picos de mayor intensidad se identificaron en 26.515, 43.984 y 52.095 grados, estos picos se asociaron con los planos cristalográficos **(111)**, **(220)** y **(311)**. Otros picos de menor intensidad se identificaron a 27.8, 30.71, 54.600, 63.957, 70.498 y 72.616 grados, y se asociaron con los planos cristalográficos **(111)**, **(200)**, **(222)**, **(400)**, **(331)** y **(420)** (Becer y col., 2024).

Los picos que se observan en el difractograma son bastante anchos, lo que indica que el tamaño de partícula es pequeño, con un valor de 2.70 nm.

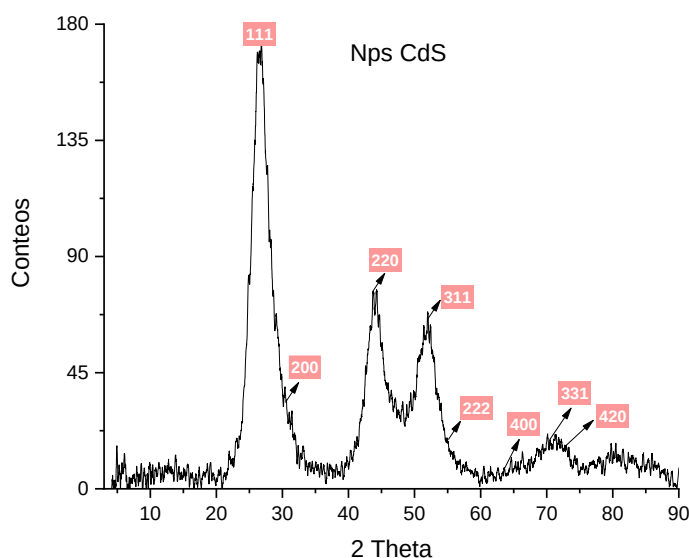


Figura 56: Difractograma de nanopartículas de CdS

Al comparar los tamaños de partícula calculados para CuS, Ag₂S y CdS, se concluyó que el tamaño de partícula aumentó en el siguiente orden: CdS < CuS < Ag₂S.

3.9.2. Cinéticas de adsorción de ZnS-N-CdS

Se siguió el mismo procedimiento que para los sistemas de nanopartículas mencionados anteriormente. De acuerdo con la **Figura 57**, se puede observar que el mejor comportamiento en la cinética de adsorción se obtuvo cuando se activó con la deposición del 3% de nanopartículas de CdS (% m/m). De acuerdo con los resultados obtenidos por

fluorescencia, se depositó 0.371% de Cd en la superficie de la esfalerita. El valor de adsorción entre los porcentajes de 3% y 5% fueron similares o casi iguales, casi sin diferencia con el material activado con el 3%, con el que trabajarán las microflotaciones.

Los mismos modelos se utilizaron para identificar la naturaleza del proceso de adsorción. En los tres casos de activación con nanopartículas de CdS, la data experimental se ajustó mejor al modelo de pseudo segundo orden, o sea que el proceso de adsorción del colector se da de la misma forma para este tipo de nanopartícula.

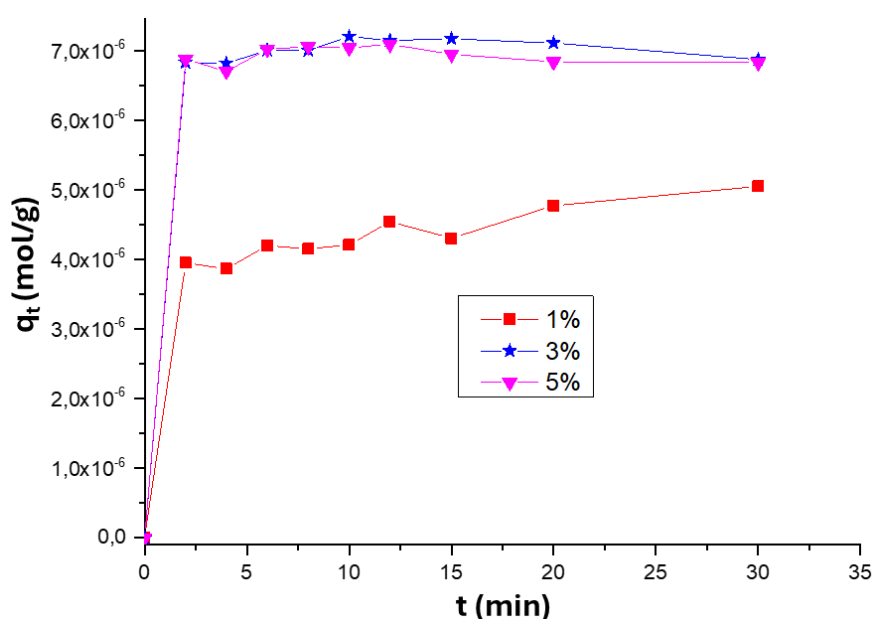


Figura 57: Cinética de adsorción de ZnS-N-CdS-SIPX, , por el método de **impregnación** con 1, 3 y 5%.

3.10. Comparativo de ángulo de contacto de nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS

De igual manera que para el material activado con nanopartículas de CuS, se determinó el ángulo de contacto y así estimar sobre el comportamiento hidrófobo de los minerales activados con nanopartículas de Ag₂S y CdS. En la **Figura 58** se puede observar que los valores de ángulo de contacto para los de tres tipos de nanopartículas utilizadas para activar la **ZnS-N**. El valor menor se obtuvo cuando se activó con CuS (sintetizadas por el método II). Los valores al compararlos con valores que se reportan en la literatura

indicaron que, al activar de esta forma, la superficie se hizo más hidrófoba (Qiu y col., 2021).

El mejor valor de ángulo de contacto se obtuvo con las nanopartículas de Ag_2S , seguido de CuS por el método I y por último CdS .

Al comparar este valor con la activación tradicional, se logró mejorar la hidrofobicidad, para las nanopartículas obtenidas de CuS , Ag_2S y CdS .

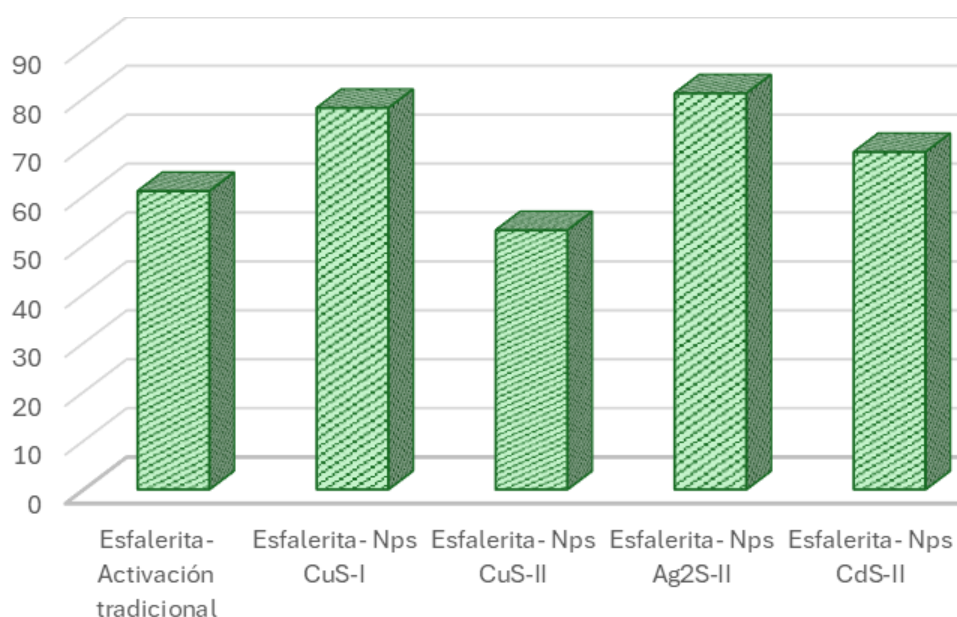


Figura 58: Ángulo de contacto de ZnS activada con nanopartículas de CuS , Ag_2S y CdS .

Qiu y col (2021), se menciona que, a mayor hidrofobicidad, se da un mayor porcentaje de recuperación, esta afirmación podría no aplicarse para nanopartículas, ya que los estudios que existen y sustenta esta afirmación se basan en el uso de materiales convencionales. Es conocido que, dependiendo de la forma, el tamaño e incluso el tipo de nanopartículas, las propiedades que se manifiestan cambian completamente y también la eficiencia del proceso en que se apliquen. Por lo que para concluir de manera certera se analizaron los materiales activados con nanopartículas a través de experimentos de microflotación.

3.11. Microflotaciones de esfalerita natural activada con nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS

Para realizar estas pruebas, se trabajó con la deposición de nanopartículas por el método de impregnación y a su vez solo se activó con la deposición de nanopartículas al 3%. Para el caso de activación tradicional se siguió el procedimiento reportado por varios artículos de la literatura (Mekewi y col., 2016). De acuerdo con el análisis realizado de los resultados que se muestran en la **Figura 59**, se puede deducir que el mayor porcentaje de recuperación de Zn se obtuvo de microflotar el mineral activado con las nanopartículas de CdS, seguido de la activación con nanopartículas de Ag₂S y CuS. Para el caso de la activación tradicional, el porcentaje de recuperación fue casi dos veces menor que los obtenidos activando con nanopartículas (entre un 30 y 40% menos), siendo realmente una diferencia significativa.

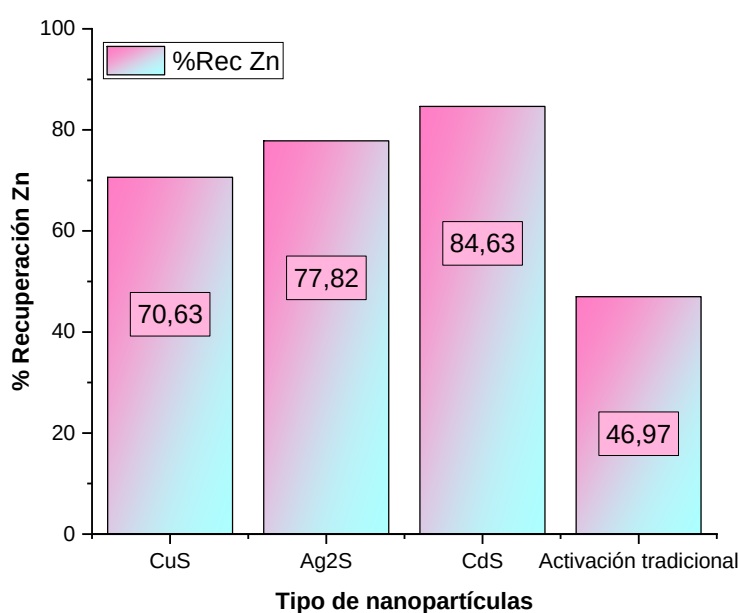


Figura 59: Recuperación de Zn, activando de forma tradicional y con nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS.

De manera global y en base con los resultados obtenidos se puede concluir que realizar la activación con nanopartículas de sulfuros metálicos (CuS, Ag₂S y CdS), provee alternativas nuevas de activación de esfalerita, proporcionando buenos resultados y lo

más importante es que se evitan etapas (agregar cal para modificación de pH y deprimir la pirita) que en procesos tradicionales son forzosas. Sin embargo, existen aún muchas variables por estudiar y optimizar.

Conclusiones

Derivado de los resultados globales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- ✚ Para obtener porcentajes de recuperación de Zn adecuados es deseable tener una sola fase y no una mezcla, es decir tener solamente covelita (CuS) y no tener varias fases juntas.
- ✚ Para activar la superficie de la esfalerita con nanopartículas de CuS el mejor **método es el I** (coprecipitación química), ya que nos permite obtener un tamaño mayor y una mejor difusión el cobre.
- ✚ Cuando el **tamaño de la nanopartícula aumenta**, la recuperación de Zn se ve favorecida, derivado de que existe una mejor interacción con el colector.
- ✚ El mejor método de deposición de las nanopartículas es por el **método de impregnación** (3%), ya que se genera un mineral más puro porque está libre de impurezas o productos secundarios de las síntesis de las nanopartículas, logrando tener una mejor adsorción de estas.
- ✚ Cuando el **tamaño de la nanopartícula es más grande**, la recuperación de Zn se ve favorecida, probablemente debido a una mejor interacción con el colector ya que las nanopartículas quedan depositadas en forma de sulfuros metálicos en la superficie del mineral, sin competir por iones de impurezas existentes.
- ✚ No es directamente proporcional el efecto de la hidrofobicidad con el porcentaje de recuperación de Zn, ya que para el caso de la activación de CdS y Ag₂S, no se obtuvo la mayor hidrofobicidad, sin embargo, los resultados de recuperación fueron buenos.
- ✚ La activación de la superficie de la esfalerita promoviendo la formación primero del sulfuro metálico en lugar de promover un intercambio iónico con iones cobre (activación tradicional), determinó los mejores resultados y mayores porcentajes de recuperación.
- ✚ El tamaño de la nanopartícula promedio obtenido fue de 10.29 nm, sin embargo, existen tamaño de cristalito más pequeño, que rondan desde 1.29 hasta 10.29 nm, debido a ello es que las nanopartículas de CuS no se quedan depositadas en la superficie, si no que se difunden al interior de la esfalerita y derivado de ello no existe una activación superficial mayoritaria de la esfalerita para lograr tener una mayor y mejor interacción con el colector.

De manera general la incorporación de nanopartículas de CuS, Ag₂S y CdS en la activación de esfalerita representa un avance relevante en la optimización de la interacción con los colectores y su posterior implementación en el proceso de flotación. Su uso permite reducir la cantidad de CuSO₄, minimizando los costos operativos y el impacto ambiental asociado, disminuye la corrosión en los equipos, prolongando su vida media y reduciendo los costos de mantenimiento y contribuye a la reducción de la generación de desechos tóxicos.

Un beneficio valioso es que el método elimina la necesidad de añadir cal para ajustar el pH a valores básicos con el fin de deprimir la pirita, lo que simplifica el procedimiento y mejora la selectividad en la recuperación de la esfalerita.

Pero lo más importante es que la aplicación de nanotecnología en la minería representa un avance en la innovación tecnológica del sector. La implementación no solo mejora la eficiencia de los procesos metalúrgicos, sino que promueve prácticas más sostenibles y es una herramienta clave para hacer una minería más moderna.

Referencias bibliográficas

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

Aguilar Ortiz, D., 2019. Evaluación de flotación secuencial Cu-Pb-Zn vs separación Pb-Cu en menas con diferente contenido de cobre secundario. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, UASLP.

Aguirre Contreras, S. (2022). Modelado matemático de curvas de ruptura para la eliminación de 8-hidroxiquinoleína a partir de estudios fundamentales de equilibrio y velocidad de adsorción. *Repositorio Nacional Conacyt*.

Albrecht, T. W. J., Addai-Mensah, J., & Fornasiero, D. (2016). Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector. *International Journal of Mineral Processing*, 146, 15-22.

Almanza, J. L. F., García, C. E. R., Mendoza, E. C., Lobato, M. A. G., Sosa, J. S., & Sánchez, E. M. (2021). Nanoestructuras metálicas y su resonancia de plasmones superficial. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, 5(6), 15274-15287.

Aniagor, C. O., Hashem, A., Badawy, N. M., & Aly, A. A. (2023). Verification of the optimal kinetics behaviour during the methyl blue dye adsorption onto quaternized starch derivative. *Hybrid Advances*, 3, 100047.

Becer, Z., Beggas, A., Ahmim, R., & Laïb, A. (2024). Thiourea-controlled synthesis of CdS thin films: a study on crystallinity and optical behavior. *Studies in Engineering and Exact Sciences*, 5(2), e12010-e12010.

Beltrán Flores, E. (2015). Materiales porosos cristalinos soportados por nanopartículas magnéticas: estructuras core-shell.

Boulton, A., Fornasiero, D., & Ralston, J. (2005). Effect of iron content in sphalerite on flotation. *Minerals Engineering*, 18(11), 1120-1122.

Butt, H. J., Liu, J., Koynov, K., Straub, B., Hinduja, C., Roismann, I., ... & Kappl, M. (2022). Contact angle hysteresis. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 59, 101574.

Camargo, M. A. (2019). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnS y ZnS dopado con Cu.

Castillón-Barraza, F. F., Farías, M. H., Coronado-López, J. H., Encinas-Romero, M. A., Pérez-Tello, M., Herrera-Urbina, R., & Posada-Amarillas, A. (2011). Synthesis and characterization of copper sulfide nanoparticles obtained by the polyol method. *Advanced Science Letters*, 4(2), 596-601.

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

Chicharro, M. L. A., Sedeño, P. Y., Cortés, A. G., & Mena, M. L. (2005). Biosensores electroquímicos basados en el empleo de nanopartículas de oro. *Anales de Química de la RSEQ*, (3), 12-16.

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

De Jesús Alarcón-Hernández, C. (2022). Análisis de la síntesis química y verde de nanopartículas de óxidos metálicos: ventajas y desventajas.

Dong, X., Marway, H. S., Cranston, E. D., & Pelton, R. H. (2016). Relating nanoparticle shape and adhesiveness to performance as flotation collectors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(36), 9633-9638.

Dong, X., Price, M., Dai, Z., Xu, M., & Pelton, R. (2017). Mineral-mineral particle collisions during flotation remove adsorbed nanoparticle flotation collectors. *Journal of colloid and interface science*, 504, 178-185. Engineers.

Durga, B., Raziya, S., Rajmahanti, S. G., Govindh, B., Raju, K. V., & Annapurna, N. (2016). Synthesis and characterization of cadmium sulphide nanoparticles using annona muricata leaf extract as reducing/capping agent. *Chem. Sci. Trans*, 5, 1035-1041.

Edelbro, R., Sandström, Å., & Paul, J. (2003). Full potential calculations on the electron bandstructures of sphalerite, pyrite and chalcopyrite. *Applied Surface Science*, 206(1-4), 300-313.

Ejtemaei, M. (2017). Bubble attachment and Amyl Xanthate adsorption to copper-activated sphalerite.

Ejtemaei, M., & Nguyen, A. V. (2017). Kinetic studies of amyl xanthate adsorption and bubble attachment to Cu-activated sphalerite and pyrite surfaces. *Minerals Engineering*, 112, 36-42.

Escobar-Sánchez, H.; Carril Pardo, C.; Benito, N.; Hernández-Montelongo, J.; Nancucheo, I.; Recio-Sánchez, G. Plasmonic and Photothermal Effects of CuS Nanoparticles Biosynthesized from Acid Mine Drainage with Potential Drug Delivery Applications. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 16489. <https://doi.org/10.3390/ijms242216489>

Escorcia-Díaz, D., García-Mora, S., Rendón-Castrillón, L., Ramírez-Carmona, M., & Ocampo-López, C. (2023). Advancements in nanoparticle deposition techniques for diverse substrates: a review. *Nanomaterials*, 13(18), 2586.

Fornasiero, D., & Ralston, J. (2006). Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 78(4), 231-237.

Francis, J., Purayil, N. P., Edappadikkunnummal, S., Keloth, C., & Sangeeth, C. S. (2023). Impact of photoinduced energy transfer and LSPR of Au and Ag nanoparticles on nonlinear optical response of methyl orange. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 123048.

Franco, E. T. (2023). Impregnación de nanopartículas plasmónicas con morfología esférica en sustratos tipo papel (doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Baja California).

Freedra, A. M., Madhav, R. N., Mahadevan, C. K., & Ramalingom, S. (2010). Synthesis and characterization of nano-structured materials CuS (Covellite) for their applications. *Nanotechnol. Nanosci*, 1, 976-7630.

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

Ghosh Chaudhuri, R., & Paria, S. (2011). Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical reviews*, 112(4), 2373-2433.

Hajati, A., Shafaei, S. Z., Noaparast, M., Farrokhpay, S., & Aslani, S. (2016). Novel application of talc nanoparticles as collector in flotation. *RSC advances*, 6(100), 98096-98103.

Hamad, S., Cristol, S., & Catlow, C. R. A. (2002). Surface structures and crystal morphology of ZnS: Computational study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(42), 11002-11008.

Harmer, S. L., Mierczynska-Vasilev, A., Beattie, D. A., & Shapter, J. G. (2008). The effect of bulk iron concentration and heterogeneities on the copper activation of sphalerite. *Minerals engineering*, 21(12-14), 1005-1012.

Hocaoglu, I., Cizmeciyan, M. N., Erdem, R., Ozen, C., Kurt, A., Sennaroglu, A., & Acar, H. Y. (2012). Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag₂S quantum dots. *Journal of Materials Chemistry*, 22(29), 14674-14681.

Hrůzová, K., Matsakas, L., Sand, A., Rova, U., & Christakopoulos, P. (2020). Organosolv lignin hydrophobic micro-and nanoparticles as a low-carbon footprint biodegradable flotation collector in mineral flotation. *Bioresource technology*, 306, 123235.

Javed, R., Sajjad, A., Naz, S., Sajjad, H., & Ao, Q. (2022). Significance of capping agents of colloidal nanoparticles from the perspective of drug and gene delivery, bioimaging, and biosensing: An insight. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(18), 10521.

Jayaprakash, J., Srinivasan, N., & Chandrasekaran, P. (2014). Surface modifications of CuO nanoparticles using Ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol-gel

routine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 363-368.

Jiang, W., Wu, Z., Yue, X., Yuan, S., Lu, H., & Liang, B. (2015). Photocatalytic performance of Ag₂S under irradiation with visible and near-infrared light and its mechanism of degradation. *RSC Advances*, 5(31), 24064-24071.

Karthikeyan, B., Govindhan, R., & Amutheesan, M. (2019). Chemical Methods for Synthesis of Hybrid Nanoparticles. In *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles* (pp. 179-188). Woodhead Publishing.

Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *International Nano Letters*, 6(1), 21-26.

Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931

Khmeleva, T. N., Skinner, W., & Beattie, D. A. (2005). Depressing mechanisms of sodium bisulphite in the collectorless flotation of copper-activated sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 76(1-2), 43-53.

Krylova, V., & Andrulevičius, M. (2009). Optical, XPS and XRD studies of semiconducting copper sulfide layers on a polyamide film. *International Journal of Photoenergy*, 2009(1), 304308.

Kumar, P., Nagarajan, R., & Sarangi, R. (2013). Quantitative X-ray absorption and emission spectroscopies: electronic structure elucidation of Cu₂S and CuS. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(13), 2448-2454.

Kumari, P., Chandran, P., & Khan, S. S. (2014). RETRACTED: Synthesis and characterization of silver sulfide nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial applications.

Lesyuk, R., Klein, E., Yaremchuk, I., & Klinke, C. (2018). Copper sulfide nanosheets with shape-tunable plasmonic properties in the NIR region. *Nanoscale*, 10(44), 20640-20651.

Li, C., Zhang, W., Wu, J., Liu, J., Wang, H., Li, Q., ... & Lin, Z. (2023). Boosting the growth and aggregation of sulfide nanoparticles via regulating heterogeneous nucleation for enhanced sedimentation. *Environmental Science: Nano*, 10(2), 454-462.

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

Liu, J., Wu, L., & Chen, X. (2015). Kinetic model investigation on lead (II) adsorption using silica-based hybrid membranes. *Desalination and Water Treatment*, 54(8), 2307-2313.

Liu, M., Yu, H., Zhang, H., Wang, K., Tan, X., & Liu, Q. (2022). Roles of the hydrophobic and hydrophilic groups of collectors in the flotation of different-sized mineral particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 637, 128262.

López, G., Morales, R., Olea, O., Sánchez, V., Trujillo, J., Valera, V., & Vilchis, A. (2013). Nanoestructuras metálicas; síntesis, caracterización y aplicaciones. Libro de Editorial Reverte, Universidad Autónoma del Estado de México, 1-50.

Lu, W., Guo, X., Luo, Y., Li, Q., Zhu, R., & Pang, H. (2019). Core-shell materials for advanced batteries. *Chemical Engineering Journal*.

Martín Sánchez, C. (2017). Efecto del sustrato en la resonancia plasmónica de nanopartículas de oro.

Martínez-Castañón, G. A., Sánchez-Loredo, M. G., Dorantes, H. J., Martínez-Mendoza, J. R., Ortega-Zarzosa, G., & Ruiz, F. (2005). Characterization of silver sulfide nanoparticles synthesized by a simple precipitation method. *Materials Letters*, 59(4), 529-534.

Mekewi, M. A., Darwish, A. S., Amin, M. S., Eshaq, G., & Bourazan, H. A. (2016). Copper nanoparticles supported onto montmorillonite clays as efficient catalyst for methylene blue dye degradation. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(2), 269-279.

Moimane, T., Plackowski, C., & Peng, Y. (2020). The critical degree of mineral surface oxidation in copper sulphide flotation. *Minerals Engineering*, 145, 106075.

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

Nanomaterials Market Research Report Information By Material Type (Metal and Non-Metal Oxides, Carbon-based, Chemicals & Polymers), By Application (Transportation, Construction, Packaging, Consumer Goods, Electrical & Electronics) And By Region (North America, Europe, Asia-Pacific, And Rest Of The World) –Market Forecast Till 2032. Source: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/nanomaterials-market/toc>

Nibret, Y. T., Mengesha, E. T., Mengesha, A. T., Bedada, E. T., Mekonnen, T. B., & Gemechu, Z. B. (2023). Size-dependent solvatochromism of CdS nanoparticles: Experimental absorption and fluorescence analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1291, 136041.

NIST XPS Database BEs for S (2p). <https://xpsdatabase.com/sulfur-s-z16-sulfur-compounds/>

Ortiz, A. A., Rojas, V. A., Lavado, J. Q., Santibáñez, L. P., Sandoval, M. C., Sing, W. R., ... & Valdivia, J. D. D. Q. (2014). Flotación de minerales polimetálicos sulfurados de Pb, Cu y Zn. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, 13(26), 51-58.

Palmero, P. (2015). Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*, 5(2), 656-696.

Park, H., & Choi, H. (2009). Synthesis of Nanoparticles and One-Dimensional Nanomaterials. In *Nanotechnologies for Water Environment Applications* (pp. 14-42).

Parra Cuesta, A. T., & Buitrago Perdomo, C. (2023). Influencia de las condiciones de reacción en la morfología de nanopartículas de Óxido de Zinc.

Pattabi, M., & Uchil, J. (2000). Synthesis of cadmium sulphide nanoparticles. *Solar energy materials and solar cells*, 63(4), 309-314.

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

Pejjai, B., Reddivari, M., & Kotte, T. R. R. (2020). Phase controllable synthesis of CuS nanoparticles by chemical co-precipitation method: effect of copper precursors on the properties of CuS. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122030.

Pejjai, B.; Reddivari, M.; Ramakrishna, T.; Kotte, R. Phase controllable synthesis of CuS nanoparticles by chemical co-precipitation method: Effect of copper precursors on the properties of CuS. *Mater. Chem. Phys.* 2020, 239, 122030.

Pérez-Garibay, R., Ramírez-Aguilera, N., Bouchard, J., & Rubio, J. (2014). Froth flotation of sphalerite: Collector concentration, gas dispersion and particle size effects. *Minerals Engineering*, 57, 72-78.

Popov, S. R., & Vučinić, D. R. (1990). The ethylxanthate adsorption on copper-activated sphalerite under flotation-related conditions in alkaline media. *International journal of mineral processing*, 30(3-4), 229-244.

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

Qiao, L., & Swihart, M. T. (2017). Solution-phase synthesis of transition metal oxide nanocrystals: Morphologies, formulae, and mechanisms. *Advances in colloid and interface science*, 244, 199-266.

Qiu, T. S., Li, G. D., Li, X. B., Yan, H. S., & Chen, L. I. U. (2021). Influence of high concentration Zn^{2+} on floatability of sphalerite in acidic system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(7), 2128-2138.

Qutub, N., Pirzada, B. M., Umar, K., & Sabir, S. (2016). Synthesis of CdS nanoparticles using different sulfide ion precursors: formation mechanism and photocatalytic

degradation of Acid Blue-29. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), 808-817.

Ramos, D. S., & Ascarza, K. U. (2022). Uso del epispermo de semilla de lúcumo como carbón activado. In *Anales Científicos* (Vol. 83, No. 1, pp. 97-108). Universidad Nacional Agraria La Molina.

Rathi, I., & Kumar, S. (2024). Statistical Evaluation of Flotation Behavior of Chalcopyrite in the Presence of SIPX and Acetoacetic Acid n-Octyl Ester as a Novel Collector Blend: A Sustainable Approach. *Minerals*, 14(10), 1003.

Rey-Mafull, C. A., Cesar-Llopiz, J., Iglesias-Cerveto, A., Hotza, D., & Garcia-Gallardo, R. (2014). Adsorción de fenobarbital en carbones activados comerciales. Equilibrio cinético e isoterma de adsorción. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 45, 172-183.

Rojas Bejarano, C. J. Resonancia de plasmones superficiales localizados en nanopartículas de oro y plata.

Ruvalcaba Manzo, S. G. (2018). Obtención y estudio de nanopartículas de calcogenuros de Cobre, Plata y Cadmio-Zinc utilizando el método de reacción química controlada (Master's thesis, RUVALCABA MANZO, SAYRA GUADALUPE).

Sadovnikov, S. I., & Gusev, A. I. (2019). Argentite-Acanthite Transformation in Silver Sulfide as a Disorder-Order Transition. *JETP Letters*, 109, 584-588.

Sadovnikov, S. I., Gusev, A. I., & Rempel, A. A. (2015). Artificial silver sulfide Ag₂S: crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*, 83, 35-47.

Sadovnikov, S. I., Sergeeva, S. V., & Gusev, A. I. (2024). Thermal Stability of (ZnS)(Ag₂S) x Heteronanostructures of Zinc and Silver Sulfides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1-9.

Sanchez, Y., Quintero, A. G., & Palencia, M. Determinación y distribución de tamaño de partículas inorgánicas mediante la deconvolución espectral de la banda de resonancia del plasmón superficial.

Sandhya Yadav, Kamlesh Shrivastava, P.K. Bajpai. Role of precursors in controlling the size, shape and morphology in the synthesis of copper sulfide nanoparticles and their application for fluorescence detection. *Journal of Alloys and Compounds* 772 (2019) 579-592. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.132>.

Sarvaramini, A., Larachi, F., & Hart, B. (2016). Collector attachment to lead-activated sphalerite—Experiments and DFT study on pH and solvent effects. *Applied surface science*, 367, 459-472.

Shamraiz, U., Hussain, R. A., & Badshah, A. (2016). Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures. *Journal of solid state chemistry*, 238, 25-40.

Sharma, S., Dutta, V., Raizada, P., Hosseini-Bandegharai, A., Singh, P., & Nguyen, V. H. (2021). Tailoring cadmium sulfide-based photocatalytic nanomaterials for water decontamination: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 271-306.

Simonescu, C. M., Patron, L., Teodorescu, V. S., Brezeanu, M., & Capatina, C. (2006). A facile chemical route to copper sulfide CuS nanocrystallites: pH effect of the morphology and the shape of them. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 8(2), 597-600.

Solomane, N., & Ajibade, P. A. (2021). Synthesis and crystal structure of bis (thiomorpholinyl)dithiocarbamate Cu (II) complex and its use as precursor for CuS nanoparticles photocatalyst for the degradation of organic dyes. *Journal of Sulfur Chemistry*, 42(2), 167-179.

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

Swain, P. S., Rajendran, D., Rao, S. B. N., & Dominic, G. (2015). Preparation and effects of nano mineral particle feeding in livestock: A review. *Veterinary world*, 8(7), 888.

Szczypa, J., Solecki, J., & Komosa, A. (1980). Effect of surface oxidation and iron contents on xanthate ions adsorption of synthetic sphalerites. *International Journal of Mineral Processing*, 7(2), 151-157.

Tank, N. S., Parikh, K. D., & Joshi, M. J. (2017, May). Synthesis and characterization of copper sulphide (CuS) nano particles. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1837, No. 1, p. 040018). AIP Publishing LLC.

Toshima, N., & Yonezawa, T. (1998). Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, 22(11), 1179-1201.

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

Vázquez-Guevara, J. D., & Moreno, K. O. J. (2022). Importancia del tamaño del diámetro de nanopartículas de óxidos metálicos en respuestas celulares de adipocitos. *Revista de Farmacología*, 1(1), 18-29.

Vchislo, N. V., Verochkina, E. A., Burdonov, A. E., & Rozentsveig, I. B. (2025). Xanthates and Dithiocarbamates: Synthesis, Characterization and Application in Flotation Processes. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 22(1), 44-53.

Vladimir Saveljev, Hakcheol Lee and Jaisoon Kim. Physical Model of the Moiré Effect in Cylindrical Structures. *Journal of the Korean Physical Society*, 71, 2017, 934-945.

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

Wang, H.; Wen, S.; Han, G.; Feng, Q. Effect of copper ions on surface properties of ZnSO₄-depressed sphalerite and its response to flotation. *Sepa. Purif. Technol.* 2019, 228, 115756.

Wang, H.; Wen, S.; Han, G.; Xu, L.; Feng, Q. Activation mechanism of lead ions in the flotation of sphalerite depressed with zinc sulfate. *Miner. Eng.* 2020, 146, 106132.

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 122156.

Wang, L. (2016). Synthetic methods of CuS nanoparticles and their applications for imaging and cancer therapy. *RSC advances*, 6(86), 82596-82615.

Xia, L., Hart, B., Larachi, F., & Gravel, O. (2019). Galvanic interaction of pyrite with Cu activated sphalerite and its effect on xanthate adsorption. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(10), 2671-2677.

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

Yang, B., Tong, X., Lan, Z., Cui, Y., & Xie, X. (2018). Influence of the Interaction between Sphalerite and Pyrite on the Copper Activation of Sphalerite. *Minerals*, 8(1), 16.

Yang, S., Pelton, R., Abarca, C., Dai, Z., Montgomery, M., Xu, M., & Bos, J. A. (2013). Towards nanoparticle flotation collectors for pentlandite separation. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 137-144.

Zangooi, A., Gomez, C. O., & Finch, J. A. (2017). Mapping frother distribution in industrial flotation circuits. *Minerals Engineering*, 113, 36-40.

Zhang, B., Chen, Y., Li, F., Zhang, Y., Li, X., Xiong, W., & Dai, W. (2025). Photocatalytic CO₂ Reduction of Ag/Ag₂S/Ti₃C₂TX Heterojunctions with Enhanced Interfacial Charge Transfer. *Nanoscale Advances*.

Zhang, L., Ge, L., Deng, L., & Tu, X. (2022). Dual application: p-CuS/n-ZnS nanocomposite construction for high-efficiency colorimetric determination and photocatalytic degradation of tetracycline in water. *Nanomaterials*, 12(23), 4123.

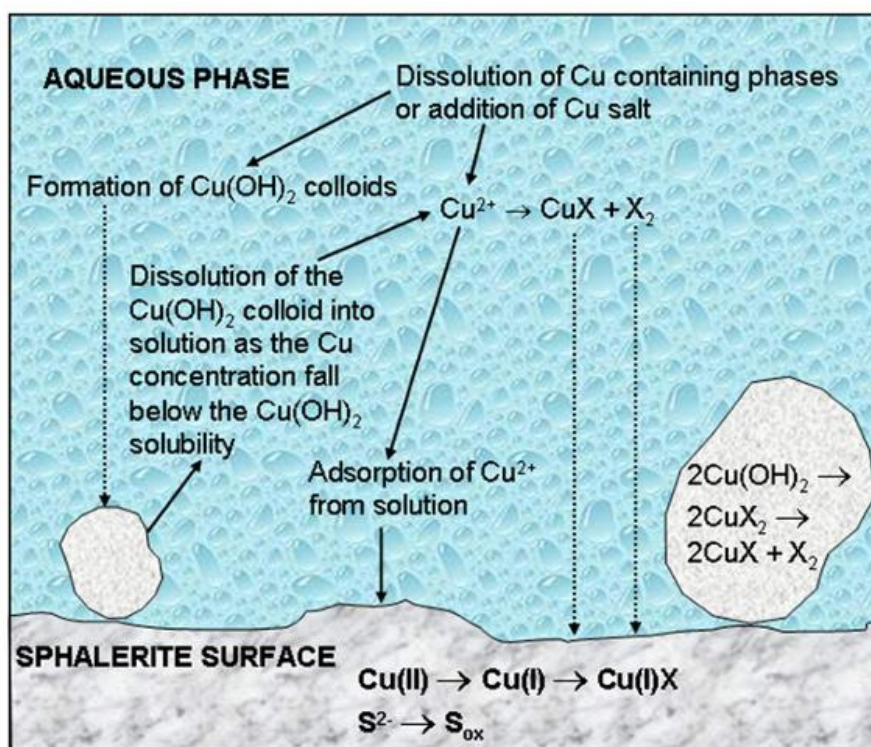
Zhang, X., Hu, Y., Sun, W., & Xu, L. (2017). The effect of polystyrene on the carrier flotation of fine smithsonite. *Minerals*, 7(4), 52.

Zhu, H.; Yang, B., Martin, R., Zhang, H.; He, D.; Luo, H. Flotation separation of galena from sphalerite using hyaluronic acid (HA) as an environmental-friendly sphalerite depressant. *Miner. Eng.* 2022, 187, 107771.

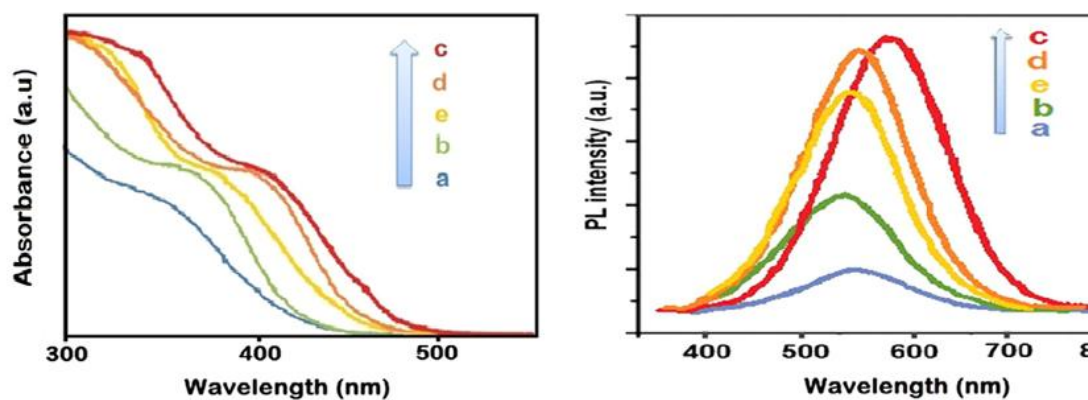
Zhu, T., Nuo Peh, C. K., Hong, M., & Ho, G. W. (2014). Outside-In Recrystallization of ZnS–Cu_{1.8}S Hollow Spheres with Interdispersed Lattices for Enhanced Visible Light Solar Hydrogen Generation. *Chemistry–A European Journal*, 20(36), 11505-11510.

Anexos

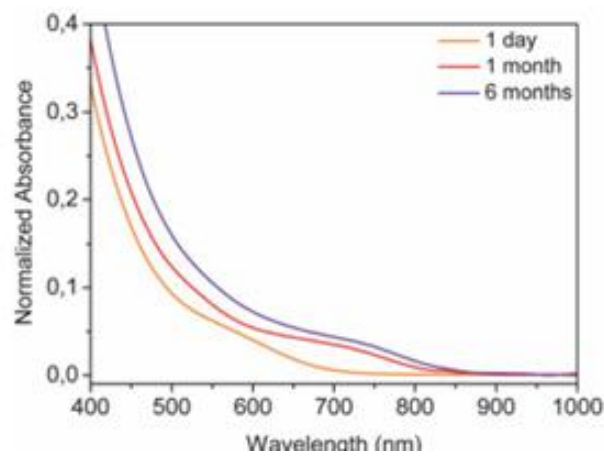
Anexo 1: Esquema de la activación de la esfalerita de cobre que muestra los diversos procesos simultáneos que pueden producirse en diferentes condiciones de activación.



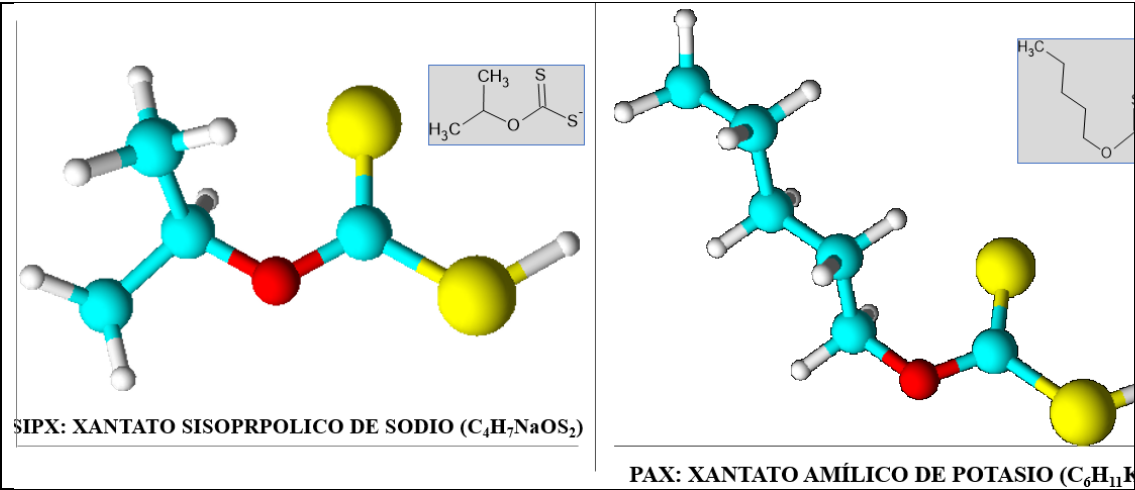
Anexo 2: Espectros UV vis (izquierda) y PL (derecha) de CdS QDs en diferentes relaciones molares de tiosulfato: sulfato de cadmio [a (4:1), b (2:1), c (1:1), d (1:2), e (1:4)].



Anexo 3: Espectros de absorbancia de Ag2S-2MPA NIRQDs (sintetizados a temperatura ambiente) registrados tras la síntesis.



Anexo 4: Estructuras de los colectores SIPX y PAX



Anexo 5: Descripción de modelos matemáticos de cinéticas de adsorción.

Modelos matemáticos de las cinéticas de adsorción	Ecuación	Descripción
Modelo de pseudo primer orden	$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t})$ Donde: q_t= Capacidad de adsorción en el tiempo (mg*L⁻¹) q_e= Capacidad de adsorción en equilibrio (mg*L⁻¹) k₁= constante de velocidad de pseudo-primer orden (1/min) t= tiempo de contacto (h)	Este modelo asume que ocurre quimisorción (Aniagor y col., 2023).

Modelo de pseudo segundo orden	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ Donde: q_t= Capacidad de adsorción en el tiempo (mg*L⁻¹) q_e= Capacidad de adsorción en equilibrio (mg*L⁻¹) k_2=Constante de velocidad de pseudo segundo orden t= tiempo de contacto (h)	Este modelo asume que la adsorción es de tipo químico dada por el intercambio y/o compartimiento de electrones (Aniagor y col., 2023).
Modelo de segundo orden de Ritchie modificado	$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{\beta + k_{RM-2} t} \right] \right\}$ Donde: q_t= Capacidad de adsorción en el tiempo (mg*L⁻¹) q_e= Capacidad de adsorción en equilibrio (mg*L⁻¹) K_{RM-2}=Constante de velocidad de adsorción de segundo orden modificada por Ritchie (h⁻¹) β=Carga inicial de partículas t= tiempo de contacto (h)	Este modelo suele utilizarse para medir el crecimiento inicial de las partículas (Liu y Chen, 2015).
Modelo de Avrami	$q_t = q_e [1 - \exp^{-(k_{AV} t)^n}]$ Donde: q_t= Capacidad de adsorción en el tiempo (mg*L⁻¹) q_e= Capacidad de adsorción en equilibrio (mg*L⁻¹) K_{AV} y n=Constantes adimensionales de Avrami t= tiempo de contacto (h)	Este modelo se utiliza a menudo para estudiar los fenómenos de sorción que se producen en las interfaces sólido/solución.
Modelo Externo de Boyd	$q_t = q_{\infty} (1 - \exp^{k_b t})$ Donde: q_t= Capacidad de adsorción en un momento dado (mg*L⁻¹) q_{∞}=Capacidad de adsorción de equilibrio a tiempo infinito (mg*g⁻¹) k_b= Coeficiente de velocidad (h-1) t= tiempo de contacto (h)	El modelo externo de Boyd se ha aplicado para describir la difusión del adsorbato a través de una película líquida limitante (Wang y Guo, 2020).
Modelo de difusión externa de Webber y Morris	$q_t = k_{WM} t^{1/2}$ Donde: q_t= Capacidad de adsorción en un momento dado (mg*L⁻¹) k_{WM}=Capacidad de transferencia de masa (cm*h⁻¹) t= tiempo de contacto (h)	Este modelo describe el proceso de difusión intrapartícula (Wang y Guo, 2020).



The image is a certificate from the Organizing Committee of SNN 2024. It features a header with the event logo and various institutional logos. The main text certifies the contributions of a group of individuals. Below this, it lists a specific oral contribution. The bottom section includes a signature, the name of the chairman, the dates and location of the event, and several sponsor logos. A quote by Richard Feynman is also present on the right side.

Symposium of Nanoscience and Nanomaterials 2024

The Organizing Committee of SNN 2024 certifies that:

Ávila Márquez, Delia Monserrat; Blanco Flores, Alien; Reyes Domínguez, Ivan Alejandro; Toledo Jaldin, Helen Paola; González Torres, Maribel; Gutierrez Calderon, Zurisaday

Presented the following Oral contribution:

AMPN-O-05: Zn recovery in sphalerite activated with CuS nanoparticles

Fuente M. S.
Dr. Sergio Fuente Moyado
SNN 2024 Chairman
May 13 to 17, 2024 // Ensenada, B. C. Mexico

"There's plenty of room at the bottom"
-Richard Feynman

JEOL
EDINBURGH INSTRUMENTS
ISASA
EQUIPAR

Anexo 7: Estancia de investigación de estudiantes al proyecto

**EDUCACIÓN**
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN, CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN



"2024. Año del Bicentenario de la Erección del Estado Libre y Soberano de México"

Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco
Dirección Académica
Departamento de Investigación y Desarrollo Tecnológico
División de Ingeniería Mecánica

Tianguistenco, Estado de México; a 17 de abril de 2024

DOCTOR
IVÁN ALEJANDRO REYES DOMÍNGUEZ
ACADÉMICO CÁTEDRA CONAHcyT
P R E S E N T E

Sirva la presente para extenderle un cordial saludo y al mismo tiempo solicitarle que reciba a la estudiante Zurisaday Gutiérrez Calderón, adscrita al noveno semestre de Ingeniería Mecánica con número de matrícula 201921064 y NSS 64160170698, en las instalaciones del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por un periodo de tiempo de una semana desde el 7 al 11 de mayo de 2024, en un horario de 7:00 am a 18:00 horas y que sea posible manejar esta visita como una estancia corta de investigación. La estudiante está interesada en temas de investigación relacionados con el área de Procesamiento de Minerales a través de métodos de concentración de especies valiosas metálicas, tema afín a la carrera, así como su interés en realizar su tesis de titulación en Ingeniería Mecánica en dicha área. Considerando ello ha sido oportuno asociarla al Proyecto de Doctorado de la M.I.M. Delia Monserrat Ávila Márquez, con quien trabajamos en colaboración siendo usted su asesor principal y en el marco de trabajo de nuestro trabajo colaborativo a través del Cuerpo Académico "Nuevos Materiales para la Ingeniería y la Industria" y la línea de investigación que usted desarrolla. La estudiante tiene amplia experiencia en trabajos de investigación a nivel de Laboratorio, ya que actualmente se encuentra desarrollando diferentes experimentos en el Laboratorio de Ingeniería de Materiales (LIM) del Tecnológico de Estudios Superiores de Tianguistenco (TEST) bajo mi responsabilidad y asesoría, así como de la M.I.M. Delia Monserrat Ávila Márquez, Profesora de Asignatura Horas B, de la misma División. Por esta razón la intención es que ella realice dicha estancia acompañada de la Mtra. Della y entre ambas puedan realizar las actividades de flotación de tres nanomateriales que prepararon en el LIM para evaluar la efectividad de la activación utilizando nanopartículas de sulfuros metálicos y su ventaja en la concentración de Zn como especie metálica valiosa. Esta experiencia permitirá a la estudiante reforzar sus conocimientos teóricos aplicados a la práctica y aportará más experiencia y conocimientos a través de la estancia en otra Institución tan prestigiosa como en la que usted esta adscrito.

Sin otro particular le reitero las muestras de mi consideración distinguida.

Atentamente
"Tecnología, Estudio, Superación Y
Trabajo para tu Futuro"


Dra. Allen Blanco Flores
Profesor de Tiempo Completo Titular A
División Ingeniería Mecánica


Luis Enrique Gómez Juárez


Luis Enrique Gómez Juárez

C.c.p. M.A.N.F. Silvia Elizabeth Ávila Silva-Directora Académica
Dra. Jaqueline Hernández Torres-Subdirectora de Apoyo y Desarrollo Académico
Bto. Luis Enrique Gómez Juárez-Jefe del Departamento de Investigación y Desarrollo Tecnológico
Ing. Ricardo Axel Gordillo Salmerón-Jefe de División de Ingeniería Mecánica
Archivo.
ABF/(abf)*

Recibido
30/04/2024
Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Carretera Tenango – La Marquesa km. 22, Santiago Tillapa. C.P. 52650, Tianguistenco, Estado de México.
Tel.: (713) 135 09 00.
dir_ttianguistenco@tecnm.mx / <https://test.edomex.gob.mx>

Anexo 8: Artículo publicado