UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA
INSTITUTO DE METALURGIA
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

"Evaluación de la adsorción de compuestos tipo xantógeno formiato en la flotación de esfalerita (ZnS)"

T E S I S

que para obtener el grado de:

Doctorado en Ingeniería de Minerales

Presenta:

M.C. Lucía Francely Flores Carlos

Asesor:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Co-Asesor:

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz

Proyecto financiado por:

Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT)

Proyecto: CB-2015-01-254952

Beca número: 712253

San Luis Potosí, SLP 15/09/2025

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

FACULTAD DE INGENIERÍA
INSTITUTO DE METALURGIA
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

"Evaluación de la adsorción de compuestos tipo xantógeno formiato en la flotación de esfalerita (ZnS)"

T E S I S

que para obtener el grado de:

Doctorado en Ingeniería de Minerales

Presenta:

M.C. Lucía Francely Flores Carlos

Asesor:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Co-Asesor:

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz

Sinodales

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez _____

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz _____

Dr. Antonio Aragón Piña _____

Dr. Roel Cruz Gaona _____

Dr. Martín Reyes Pérez _____

Dr. Emmanuel José Gutiérrez Castañeda _____

Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo _____

UASLP
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

FACULTAD DE INGENIERÍA

17 de octubre de 2024

M.C. LUCIA FRANCELY FLORES CARLOS
P R E S E N T E

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Iván Alejandro Reyes Domínguez y Javier Aguilar Carrillo de Albornoz**, Asesor y Coasesor 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 17 de octubre del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Evaluación de la adsorción de compuestos tipo xantógeno formiato en la flotación de esfalerita (ZnS)"

Introducción.
1. Flotación de sulfuros metálicos.
2. Adsorción de los colectores sobre superficies minerales.
3. Metodología experimental para la evaluación de la adsorción de colectores tipo xantógeno formiato sobre esfalerita.
4. Síntesis de reactivos colectores tipo xantógeno formiato.
5. Caracterización de la esfalerita antes y después de la adsorción de los colectores.
6. Estudio de adsorción de los colectores sobre esfalerita.
7. Análisis termodinámico de la adsorción de los colectores.
8. Estudio del potencial zeta (ζ) con el mineral ZnS y los colectores sintetizados.
9. Pruebas de ángulo de contacto.
10. Evaluación de la recuperación de ZnS mediante pruebas de microflotación.

Conclusiones.
Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSI
FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION

Copia. Archivo.
*etn.

www.uaslp.mx

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

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

D E C L A R A C I Ó N

El presente trabajo que lleva por título:

"Evaluación de la adsorción de compuestos tipo xantógeno formiato en la flotación de esfalerita (ZnS)"

Se realizó en el periodo agosto de 2018 a agosto de 2022 bajo la dirección del Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y el Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz.

Originalidad

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

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas. El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este trabajo escrito y asume la responsabilidad total del mismo. Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones. Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento para fines académicos.

El autor del trabajo escrito, Lucía Francely Flores Carlos

Nombre y Firma del autor

_____

M.C. Lucía Francely Flores Carlos

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 Lucia Francely Flores Carlos ,
con domicilio en Calle Azufre # 195
Colonia / fraccionamiento Morales
C.P. 78180 Tel. 444 4208 448 Ciudad San Luis Potosí
y en mi carácter de autor y titular de la tesis que
lleva como nombre: Evaluación de la adsorción de compuestos tipo xantógeno formiato en la flotación de esfalerita (ZnS), 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 15 de septiembre de 200 25 .

A t e n t a m e n t e,

FIRMA
AUTOR

Agradecimientos.

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección del Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez. Este proyecto contó con el respaldo de Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), a través de la beca de doctorado número 712253.

Se agradece profundamente el apoyo brindado por el personal del Instituto de Metalurgia, cuya colaboración fue fundamental para el desarrollo de esta investigación:

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez, por su valiosa asistencia en el montaje experimental y manejo del equipo en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar, por su colaboración en la caracterización de las muestras minerales mediante difracción de rayos X.

A la L.Q. Izanami López Acosta, por su apoyo para la realización de los análisis químicos necesarios para este estudio.

A la Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo, cuyo generoso apoyo durante la pandemia al facilitarme el uso de su laboratorio fue esencial para llevar a cabo la síntesis de los colectores utilizados en esta investigación.

Al Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez, por confiar en mi capacidad para desarrollar este proyecto de investigación bajo su dirección. Gracias por compartir su conocimiento, por su tiempo, paciencia y dedicación, elementos fundamentales en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz por su acompañamiento generoso y su compromiso durante el desarrollo de esta tesis.

A mis sinodales: Dr. Martín Reyes Pérez, Dr. Emmanuel José Gutiérrez Castañeda, Dr. Roel Cruz Gaona, Dr. Antonio Aragón Piña y A la Dra. María Guadalupe Sánchez Loredo, por sus observaciones, correcciones y aportaciones que enriquecieron el contenido de esta tesis.

A mis profesores de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por su valiosa formación y apoyo durante mi paso por el Instituto de Metalurgia.

A Jenny Zertuche, secretaria del posgrado, por su invaluable apoyo y orientación en los trámites administrativos, así como sus palabras de aliento en momentos clave.

A mis queridos amigos, cuya presencia ha sido un regalo invaluable en este camino:

- Arait, por ser luz en los días oscuros y alegría en los momentos de celebración. Gracias por tu lealtad, apoyo incondicional y amistad entrañable.
- Rubi, una mujer admirable, madre ejemplar y amiga leal, cuya fortaleza y cariño han sido un sostén constante en este proceso.
- Nazul, amigo de toda la vida, con quien comparto risas, conversaciones profundas y una amistad que ha perdurado con el tiempo. Tu presencia ha sido invaluable.
- A mis compañeras de trabajo en Pochteca: Kory, Vero, Vany, Nadia, Judith y Abigail. Gracias por su compañía, por las risas compartidas y por hacer cada jornada más amena y significativa.

Dedicatoria.

Esta tesis doctoral está dedicada a:

Dios, por ser mi guía constante, por darme fortaleza en los momentos difíciles y sabiduría para no rendirme. Su presencia ha sido luz en cada paso de este camino.

A mi madre, mi pilar inquebrantable, mi refugio en los días grises y la fuerza que me ha sostenido cuando sentí que no podía más. Su amor es el cimiento de mi vida, su ejemplo la brújula que me orienta, y su entrega, la inspiración que me impulsa a seguir adelante. Todo lo que soy y todo lo que he logrado, tiene sus raíces en ella.

A mis hermanas Ruth y Gabriela, que son parte esencial de mi existencia. Compañeras de vida, cómplices de sueños y alegría diaria. Gracias por caminar conmigo, por apoyarme sin condiciones, por sus palabras sinceras y por recordarme siempre quién soy. Su amor fraterno ha sido un abrazo constante en este recorrido.

A mis sobrinos Amiram, Hiram y Liam, cuyas risas, ternura y energía han sido faros de esperanza en los momentos más duros. Ellos me han enseñado que la vida se renueva en cada sonrisa y que el amor más puro se encuentra en los gestos más simples. Son mi inspiración, mi alegría y mi motivación.

A Paty, gracias por tus palabras que siempre llegaban en el momento justo. Tus charlas, que muchas veces tomé como sabios consejos, me ayudaron a ver las cosas con más claridad.

Al Dr. Alejandro López Valdivieso†, con profunda gratitud y respeto. Aunque ya no está entre nosotros, su legado vive en cada paso que doy como profesionista y como persona. Él no solo me enseñó ciencia, sino que me formó con paciencia, rigor y humanidad. Fue un maestro en el sentido más pleno: construyó en mí la base de lo que soy, sembró pasión por el conocimiento y me mostró el valor de la integridad académica. Su ejemplo seguirá guiándome siempre, y su memoria será para mí un faro de inspiración eterna.

Resumen

La principal aportación de esta tesis doctoral es el desarrollo, síntesis y evaluación de seis colectores tipo xantógeno formiato, diseñados específicamente para mejorar la flotación de esfalerita (ZnS) sin necesidad de activación con iones metálicos como Cu^{2+}. Estos colectores no se encuentran disponibles en el mercado minero, lo que motivó su creación como una alternativa innovadora. La investigación demuestra que la estructura química de los colectores, en particular la longitud y ramificación de sus cadenas carbonadas, influye directamente en su eficiencia de adsorción y flotación. Además, se eligió trabajar con esfalerita debido a que existen estudios sobre galena (PbS) y calcopirita ($CuFeS_2$), pero pocos sobre ZnS sin activación, a pesar de su relevancia industrial.

Los colectores fueron obtenidos mediante la reacción entre xantatos purificados (etílico, isopropílico y amílico de potasio) y cloroformiatos (etil, propil, butil, isobutil y fenil), y caracterizados mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Se confirmó la presencia de los grupos funcionales esperados: carbonilo (C=O), tiocarbonilo (C=S), éster (C–O–C), y enlaces C–H, lo que validó la estructura química de los colectores sintetizados.

Se llevaron a cabo estudios cinéticos y termodinámicos de adsorción sobre esfalerita, los cuales mostraron que el modelo de pseudo-segundo orden describe mejor el proceso, indicando una interacción química predominante. Todos los colectores presentaron procesos de adsorción espontáneos y exotérmicos. En particular, el colector Etil Xantógeno Propil Formiato (EXPF) y el Amil Xantógeno Etil Formiato (AXEF) destacaron por su baja energía de activación y alta afinidad con la superficie mineral.

Las isotermas de adsorción obtenidas para los seis colectores mostraron un mejor ajuste al modelo de Sips, lo que indica una adsorción heterogénea sobre la superficie mineral. Este comportamiento sugiere la presencia de sitios activos con diferentes energías de adsorción, y refuerza la hipótesis de quimisorción propuesta en los estudios cinéticos y termodinámicos.

Las mediciones de potencial zeta mostraron que cinco de los seis colectores modificaron significativamente la carga superficial de la esfalerita en condiciones ácidas, lo que se correlacionó con una mayor adsorción y recuperación del mineral. El colector Amil Xantógeno Butil Formiato (AXBF) mostró una modificación del potencial zeta incluso en pH alcalino, lo que indica una mayor cobertura superficial.

Por otro lado, las mediciones de ángulo de contacto demostraron un aumento en la hidrofobicidad de la superficie mineral tras la adsorción de los colectores, especialmente en condiciones ácidas. Este fenómeno se atribuye a la formación de enlaces químicos entre los grupos funcionales del colector y los sitios activos de la esfalerita, desplazando moléculas de agua de la superficie y favoreciendo la flotabilidad.

Las pruebas de microflotación demostraron que la eficiencia de recuperación de ZnS depende fuertemente del pH. El colector Isopropil Xantógeno Isobutil Formiato (iPXiBF) destacó por su estabilidad en un amplio rango de pH debido a su estructura ramificada, mientras que el colector EXPF mostró la mayor afinidad termodinámica por su baja energía de activación y alta espontaneidad. El colector AXBF logró recuperaciones superiores al 95% en condiciones ácidas y mantuvo una eficiencia notable incluso en pH alcalino.

Además, se aplicó un diseño experimental tipo Box-Behnken para optimizar las condiciones de flotación de esfalerita con el colector Amil Xantógeno Butil Formiato (AXBF), evaluando el efecto combinado del pH, la concentración del colector y el tiempo de flotación. El modelo estadístico obtenido mostró una alta capacidad predictiva (R^2 = 0.91), y permitió identificar condiciones óptimas que fueron validadas en pruebas semi-industriales. Estos hallazgos consolidan el potencial de los colectores tipo xantógeno formiato como reactivos eficientes y sostenibles para procesos de flotación en la industria minera.

Abstract

The main contribution of this PhD thesis is the development, synthesis, and evaluation of six xanthogen formate-type collectors, specifically designed to improve the flotation of sphalerite (ZnS) without the need for activation with metallic ions such as Cu^{2+}. These collectors are not commercially available in the mining industry, which motivated their creation as an innovative alternative. Research shows that the chemical structure of the collectors—in particular the length and branching of their carbon chains—directly influences their adsorption and flotation efficiency. In addition, sphalerite was chosen as the target mineral as there is an abundance of studies on galena (PbS) and chalcopyrite ($CuFeS_2$), and research on ZnS without activation, is relatively scarce despite its industrial importance.

The collectors were synthesized by the reaction between purified xanthates (ethyl, isopropyl, and amyl potassium xanthates) and chloroformic acid esters (ethyl, propyl, butyl, isobutyl, phenyl, and octyl chloroformic acid) and characterized by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The presence of the expected functional groups—carbonyl (C=O), thiocarbonyl (C=S), ester (C–O–C), and C–H bonds—was confirmed, confirming the chemical structure of the synthesized collectors.

Kinetic and thermodynamic adsorption studies on sphalerite showed that the pseudo-second-order model best describes the process, indicating a predominant chemical interaction. All collectors exhibited spontaneous and exothermic adsorption processes. In particular, the collectors Ethyl Xanthogen Propyl Formate (EXPF) and Amyl Xanthogen Ethyl Formate (AXEF) were characterized by a low activation energy and a high affinity to the mineral surface.

The adsorption isotherms obtained for the six collectors showed the best fit to the Sips model, indicating heterogeneous adsorption on the mineral surface. This behavior suggests the presence of active sites with different adsorption energies and reinforces the chemisorption hypothesis proposed in the kinetic and thermodynamic studies.

Zeta potential measurements showed that five of the six collectors significantly changed the surface charge of sphalerite under acidic conditions, which correlated with increased adsorption and mineral recovery. The Amyl Xanthogen Butyl Formate (AXBF) collector changed the zeta potential even under alkaline conditions, indicating greater surface coverage.

Contact angle measurements demonstrated an increase in the hydrophobicity of the mineral surface after adsorption of the collector, especially under acidic conditions. This phenomenon is attributed to the formation of chemical bonds between the functional groups of the collector and the active sites on sphalerite, which displaces water molecules from the surface and improves flotability.

Microflotation tests showed that the recovery efficiency of ZnS is strongly dependen on the pH value. The collector Isopropyl Xanthogen Isobutyl Formate (iPXiBF) was characterized by its stability over a wide pH range due to its branched structure, while the collector Ethyl Xanthogen Propyl Formate (EXPF) showed the highest thermodynamic affinity due to its low activation energy and high spontaneity. The collector Amyl Xanthogen Butyl Formate (AXBF) achieved recoveries above 95% under acidic conditions and maintained notable efficiency even in alkaline environments.

In addition, a Box-Behnken experimental design was applied to optimise the flotation conditions of sphalerite with the collector Amyl Xanthogen Butyl Formate (AXBF), evaluating the combined effect of pH, collector concentration and flotation time. The statistical model obtained showed high predictive power (R^2 = 0.91) and allowed the identification of optimal conditions that were validated in semi-industrial tests. These findings consolidate the potential of xanthate formate collectors as efficient and sustainable reagents for flotation processes in the mining industry.

Contenido

Resumen ..... *vii*

Abstract ..... *ix*

Introducción *1*

Justificación **5**

Hipótesis **5**

Objetivos **6**

Objetivo general 6

Objetivos específicos 6

1. Flotación de sulfuros metálicos *8*

1. 1 Flotación **8**

1.2 Flotabilidad de la esfalerita **9**

1.3 Reactivos de flotación **13**

1.3.1 Colectores 14

1.3.2 Colectores tipo xantógeno formiato 19

2. Adsorción de los colectores sobre superficies minerales *24*

2.1 Mecanismos de adsorción de colectores **25**

2.2 Modelos cinéticos de adsorción **28**

2.3 Isotermas de adsorción **30**

2.4 Parámetros termodinámicos para la adsorción del colector **34**

2.5 Técnicas de análisis superficial **36**

2.6 Ángulo de contacto en la flotación **39**

2.7 Potencial zeta **42**

2.7.1 La importancia del potencial zeta en la flotación 43

2.7.2 Variación del potencial Zeta en la esfalerita con soluciones de sulfato de cobre 45

3. Metodología experimental para la evaluación de la adsorción de colectores tipo xantógeno formiato sobre esfalerita *47*

3.1 Materiales **47**

3.1.2 Muestras de mineral 48

3.1.3 Reactivos químicos 48

3.2 Síntesis de compuestos Xantógeno Formiato **50**

3. 3 Caracterización del mineral antes y después de la adsorción **52**

3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX) 52

3.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) 52
3.3.3 Fluorescencia de Rayos X (XRF) 53

3.4 Pruebas de adsorción de los colectores **54**
3.4.2 Determinación de λ_{max} de absorción (UV/Vis) 54
3.4.3 Determinación de la relación masa-volumen óptima 56
3.4.4 Cinéticas de adsorción 56
3.4.5 Obtención de las isotermas de adsorción 57
3.4.6 Estudio del efecto de temperatura 59

3.5 Estudios de potencial zeta (ζ) **60**
3.5.**1 Procedimiento experimental para los estudios de potencial zeta** 61

3.6 Ángulo de contacto **61**

3.7 Estudios de microflotación **64**

3.8 Optimización de las condiciones de flotación **65**

4. Síntesis de reactivos colectores tipo xantógeno formiato ***66***

4.1 Determinación de λ_{max} de los colectores sintetizados **67**

4.2 Caracterización de los colectores mediante Espectrofotometría Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) **71**

5. Caracterización de la esfalerita antes y después de la adsorción de los colectores ***73***

6. Estudio de adsorción de los colectores sobre esfalerita ***75***

6. 2 Cinéticas de adsorción para ZnS **76**

6.3 Evaluación comparativa de los seis colectores en la adsorción sobre ZnS **86**

6.4 Isotermas de adsorción de los colectores en ZnS. **88**

7. Análisis termodinámico de la adsorción de los colectores ***97***

7.1 Cálculo de los parámetros termodinámicos de la adsorción de XF sobre esfalerita **97**

7.2 Mecanismo de adsorción de XF sobre esfalerita **103**

8. Estudio del potencial zeta (ζ) con el mineral ZnS y los colectores sintetizados ***106***

9. Pruebas de ángulo de contacto ***109***

10. Evaluación de la recuperación de ZnS mediante pruebas de microflotación ***113***

10.1 Resultados de microflotación **113**

10.2 Optimización de la flotación de esfalerita con el colector AXBF **117**

Conclusiones ***124***

Referencias ***127***

Lista de figuras

Figura 1. Representación esquemática del proceso de flotación. 9
Figura 2. Recuperación de esfalerita y marmatita en función del pH con 2.5 x 10^{-4} M de xantato amílico (Fuerstenau y col., 1974). 12
Figura 3. Recuperación de esfalerita en función de la concentración de xantato y de la longitud de la cadena alquílica a pH 3.5 (Fuerstenau y col., 1974). 13
Figura 4. Adhesión del colector a la superficie del mineral. 14
Figura 5. Clasificación de los colectores de flotación, (Srdjan, 2007). 16
Figura 6. Síntesis del colector xantógeno formiato (XF), (Ackerman y col., 2000). 21
Figura 7. Mecanismo de adhesión de los xantógeno formiatos sobre la superficie de un sulfuro mineral, (Ackerman y col., 1987). 22
Figura 8. Diferencia entre adsorción y absorción. Los círculos naranjas representan especies adsorbidas (iones, moléculas o partículas) el rectángulo representa el material sólido. 25
Figura 9. Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). 40
Figura 10. Métodos utilizados para la medición de ángulo de contacto (Adamson y Gast, 1997)... 41
Figura 11. Ilustración esquemática del potencial ζ sobre una partícula, (Kaya y Fang, 1996). 43
Figura 12. Potencial zeta de la esfalerita en función del pH: 1= sin reactivos; 2=1.56 × 10^{-4} mol dm^{-3} XEP; 3= 1.56 × 10^{-4} mol dm^{-3} $CuSO_4$; 4= 8.0 × 10^{-4} mol dm^{-3} $CuSO_4$; 5= 8.0 × 10^{-4} mol dm^{-3} $CuSO_4$ (decantación) + XEP; (Popov y Vucinic, 1990). 45
Figura 13. Diagrama de flujo de la metodología experimental realizada para la evaluación de la adsorción de colectores tipo xantógeno formiato sobre la esfalerita. 47
Figura 14. Mezcla de $ROC(S)SK_{(agua)}$ + $R´OC(O)Cl_{(pentano)}$ 50
Figura 15. Sistema a reflujo (a), separación de fases entre el colector y el agua (b). 51
Figura 16. Síntesis de colector xantógeno formiato. 51
Figura 17. Procedimiento para determinación de la absorción por espectroscopía $\lambda_{máx}$-Vis. 55
Figura 18. Procedimiento para la cinética de adsorción 57
Figura 19. Esquema de la preparación de soluciones para la obtención de las isotermas de adsorción. 58
Figura 20. Esquema para el estudio del efecto de la temperatura. 60
Figura 21. Representación gráfica de la técnica de la gota sésil. 62
Figura 22. Goniómetro marca Rame-Hart modelo 90-U3-CA y la imagen representativa 63
Figura 23. Esquema del tubo Hallimond para las pruebas de microflotación 64
Figura 24. Espectro Uv-Vis de los productos de las reacciones de descomposición del xantato (Leja, 1982). 69
Figura 25. Espectro UV-Vis de los colectores xantógeno formiatos sintetizados a una concentración de 0.002M. 70
Figura 26. Espectros IR de los seis colectores sintetizados. 72
Figura 27. Difractograma de la muestra natural de esfalerita. 73
Figura 28. Determinación de la relación óptima masa /volumen para la adsorción del colector EXPF. 76

Figura 29. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector AXBF a pH = 2. Representación de $qt\ (mgg)$ vs. $t\ (min)$. 78
Figura 30. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector AXEF a pH = 2. Representación de $qt\ (mgg)$ vs. $t\ (min)$. 79
Figura 31. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector AXFF a pH = 2. Representación de $qt\ (mgg)$ vs. $t\ (min)$. 80
Figura 32. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector EXPF a pH = 2. Representación de $qt\ (mgg)$ vs. $t\ (min)$. 81
Figura 33. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector iPXiBF a pH = 2. Representación de $qt\ (mgg)$ vs. $t\ (min)$. 82
Figura 34. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector iPXPF a pH = 2. Representación de $qt\ (mgg)$ vs. $t\ (min)$. 83
Figura 35. Resultados de las cinéticas de adsorción: Capacidad de adsorción en el equilibrio ($\boldsymbol{qe}$) con la variación del pH para los seis colectores evaluados. 88
Figura 36. Isoterma de adsorción para el colector AXBF a pH = 2. 89
Figura 37. Isoterma de adsorción para el colector AXEF a pH = 2. 90
Figura 38. Isoterma de adsorción para el colector AXFF a pH = 2. 91
Figura 39. Isoterma de adsorción para el colector EXPF a pH = 2. 92
Figura 40. Isoterma de adsorción para el colector iPXiBF a pH = 2. 93
Figura 41. Isoterma de adsorción para el colector iPXPF a pH = 2. 94
Figura 42. Experimentos de adsorción a diferentes valores de pH para los seis colectores sintetizados sobre la muestra de esfalerita; Ci = 0-70 mgL^{-1}, V=25 mL, pH =2, T = 25°C y rpm = 400 min^{-1}. 95
Figura 43. Resultados experimentales de las isotermas de adsorción: para los seis colectores sintetizados sobre la muestra de esfalerita; Ci= 0 - 70 $mg\ L-1$, V = 25 mL, pH = 2,0, T = 25 °C y rpm = 400 min^{-1}. Capacidad máxima de adsorción ($qmax$) con la variación del pH. 97
Figura 44. Cinética e isotermas de adsorción de AXBF en la superficie de esfalerita a diferentes temperaturas: 298.15, 308.15 y 318.15 K. a) Curvas cinéticas de adsorción, b) cálculo de EA mediante la ecuación de Arrhenius (Ec. 15), c) Isotermas de adsorción, y d) Cálculo de parámetros termodinámicos mediante la ecuación de Van't Hoff (Ec. 13). 100
Figura 45. Espectros FT-IR del colector amil xantogeno butil formiato (AXBF), de la esfalerita sin acondicionar y de la interacción esfalerita + AXBF. 104
Figura 46. Esquema representativo de la adsorción química del XF en la superficie de la esfalerita en condiciones ácidas. 105
Figura 47. a) Resultados de las medidas del potencial zeta de la esfalerita y de la esfalerita en contacto con los seis XF sintetizados en función del pH. b) esquema del efecto de la presencia de XF en la superficie de la esfalerita sobre el potencial zeta. 108
Figura 48. a) Medida del ángulo de contacto (θ) de esfalerita con agua desionizada a pH = 2. b) Ángulo de contacto (θ) frente a pH para esfalerita no acondicionada (marcadores negros) y acondicionada con 1 × 10^{-4} mol L^{-1} de XF (marcadores coloreados). 111
Figura 49. Resultados de microflotación a diferentes valores de pH. Esfalerita no acondicionada (marcador negro); esfalerita + XF (marcadores coloreados), [XF] = 1 × 10^{-4} mol L^{-1}, m = 1 g, tiempo de acondicionamiento = 10 min, tiempo de flotación = 1 min. 115

Figura 50. Resultados de flotación de esfalerita con XF, xantato, y xantato activado con Cu^{2+} a pH = 6. Los datos de recuperación de esfalerita + xantato (PEX, PBX), y esfalerita + Cu^{2+} + xantato fueron tomados de Tang et al., 2024. 117
Figura 51. Patrón de DRX de la muestra de mineral con bajo contenido en esfalerita. 118
Figura 52. Gráfico de efectos principales para la optimización de la flotación. 120
Figura 53. Superficie de respuesta para la optimización de la flotación: a) superficie pH-[AXBF], b) superficie t-pH, c) superficie t-[AXBF]. Condiciones constantes: a) t = 5,0 min, b) [AXBF] = 39,74 ppm, c) pH = 5,9. 122
Figura 54. Resultados de flotación obtenidos en la celda Denver en condiciones optimizadas (barras negra y amarilla). Condiciones optimizadas t = 5.0 min, [AXBF] = 39.74 ppm y pH = 5.9. La barra roja muestra la recuperación de Zn cuando se aumenta la [AXBF] a 400 g ton^{-1}. 123

Lista de tablas

Tabla 1. Principales colectores sulfhídricos y sus fórmulas estructurales. 17
Tabla 2. Las diferencias entre adsorción física y química (Tran y col., 2016). 27
Tabla 3. Modelos cinéticos de adsorción. 29
Tabla 4. Modelos de Isotermas de adsorción. 31
Tabla 5. Técnicas analíticas para la caracterización de la esfalerita (ZnS). 38
Tabla 6. Reactivos químicos. 49
Tabla 7. Compuestos tipo xantógeno formiato sintetizados. 67
Tabla 8. Análisis elemental de la muestra de esfalerita utilizada. 74
Tabla 9. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector AXBF sobre la esfalerita a diferentes pH..... 78
Tabla 10. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector AXEF sobre la esfalerita a diferentes pH..... 79
Tabla 11. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector AXFF sobre la esfalerita a diferentes pH..... 80
Tabla 12. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector EXPF sobre la esfalerita a diferentes pH..... 81
Tabla 13. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector iPXiBF sobre la esfalerita a diferentes pH..... 82
Tabla 14. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector iPXPF sobre la esfalerita a diferentes pH..... 83
Tabla 15. Tiempos de equilibrio para los distintos colectores estudiados a diferentes valores de pH. 84
Tabla 16. Comparación de los seis colectores en la adsorción sobre ZnS. 86
Tabla 17. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de AXBF sobre esfalerita a diferentes valores de pH. 89
Tabla 18. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de AXEF sobre esfalerita a diferentes valores de pH. 90
Tabla 19. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de AXFF sobre esfalerita a diferentes valores de pH. 91
Tabla 20. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de EXPF sobre esfalerita a diferentes valores de pH. 92
Tabla 21. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de iPXiBF sobre esfalerita a diferentes valores de pH. 93
Tabla 22. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de iPXPF sobre esfalerita a diferentes valores de pH. 94
Tabla 23. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de los 6 colectores de tipo xantógeno en la superficie de la esfalerita. 102
Tabla 24. Análisis elemental por FRX de la muestra de mineral con bajo contenido de esfalerita.118
Tabla 25. Diseño experimental Box-Behnken para la optimización de la flotación..... 119
Tabla 26. Análisis de varianza para el diseño experimental para la optimización de la flotación.. 119

Lista de abreviaciones y símbolos

Símbolo / Abreviación	Unidad	Definición
q_t	mg/g	Cantidad de soluto adsorbido en el tiempo t
q_{eq}	mg/g	Cantidad de soluto adsorbido en equilibrio
C_e	mg/L	Concentración del adsorbato en equilibrio en solución
K_1	min^{-1}	Constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden
K_2	g/mg·min	Constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden
a	mg/g	Constante de adsorción del modelo de Elovich
b	g/mg	Constante de desorción del modelo de Elovich
K_F	mg/g	Constante de adsorción de Freundlich
n	adimensional	Intensidad de adsorción o heterogeneidad del sistema
q_{max}	mg/g	Capacidad máxima de adsorción (monocapa)
K_L	L/mg	Constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción
K_a	L/mg	Constante de adsorción en el modelo de Sips
A_T	L/g	Constante de equilibrio en la isoterma de Temkin
R	J/mol·K	Constante universal de los gases
T	K	Temperatura absoluta
$\Delta G°$	kJ/mol	Cambio de energía libre de Gibbs
$\Delta H°$	kJ/mol	Cambio de entalpía
$\Delta S°$	J/mol·K	Cambio de entropía

K_c	adimensional	Constante aparente de equilibrio
K_d	L/g	Coeficiente de distribución
E_a	J/mol	Energía de activación
γ_{SG}	N/m	Tensión interfacial sólido-gas
γ_{SL}	N/m	Tensión interfacial sólido-líquido
γ_{LG}	N/m	Tensión interfacial líquido-gas
θ	grados (°)	Ángulo de contacto
ζ	mV	Potencial zeta (potencial electrocinético)
DRX	—	Difracción de Rayos X
EAA	—	Espectroscopia de absorción atómica
FT-IR	—	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
UV-Vis	—	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
XRF	—	Fluorescencia de Rayos X
PZC	—	Punto de Carga Cero
ZnS	—	Esfalerita (sulfuro de zinc)
$CuSO_4$	—	Sulfato de cobre
AXEF	—	Amil Xantógeno Etil Formiato
AXBF	—	Amil Xantógeno Butil Formiato
iPXiBF	—	Isopropil Xantógeno Isobutil Formiato
iPXPF	—	Isopropil Xantógeno Propil Formiato
AXFF	—	Amil Xantógeno Fenil Formiato
EXPF	—	Etil Xantógeno Propil Formiato
λ_{max}	nm	Longitud de onda máxima de absorción UV-Vis

Introducción

La esfalerita (ZnS) es la principal fuente de zinc (Chen y col, 2021) metal de alta demanda con aplicaciones, como aditivos para lubricantes y (Moreno y col, 2011) fotocatalizadores (Chandra y Gerson, 2009). siendo el cuarto más consumido a nivel mundial después del hierro, aluminio y cobre (Zhengyong et al., 2023). Su recuperación se realiza principalmente mediante flotación por espuma, proceso en el que se emplean colectores como el xantato para inducir hidrofobicidad superficial (Chen et al., 2024); sin embargo, debido a su naturaleza hidrófila, la esfalerita presenta baja flotabilidad natural (Feng et al., 2024) y una interacción relativamente débil con el xantato (Tang et al., 2024). Para superar esta limitación, se utiliza sulfato de cobre ($CuSO_4$) como activador en un rango de pH de 8.5 a 12, lo que permite modificar la superficie del mineral y favorecer la adsorción del colector (Yang et al., 2018; Dong et al., 2022).

Dado el costo relativamente alto del $CuSO_4$ utilizado para la activación superficial de la esfalerita, así como el aumento de iones Cu^{2+} en los efluentes y los costos asociados a su tratamiento, la flotación directa de la esfalerita representa una alternativa más sostenible y provechosa (Wang y col., 2022). En este sentido, se han propuesto y ensayado varios reactivos colectores novedosos para la flotación directa de la esfalerita, algunos de los cuales mostraron una excelente respuesta en las recuperaciones, incluso al mismo nivel que el proceso convencional que implica la activación con Cu^{2+}.

Natarajan y Nirdosh (2006), introdujeron la N-hidrocinamoil-N-fenilhidroxilamina (HCNPHA) como colector para la esfalerita sin necesidad de activación con sulfato de cobre, logrando una recuperación máxima de esfalerita del 80% (ley 32%). Sin embargo, se observó que la pirita también flotaba junto con la esfalerita, debido a la afinidad del colector por ambos minerales, lo que representa un inconveniente técnico al disminuir la selectividad del proceso ya afectar la calidad del concentrado de zinc. Xu y col., (2015) revelaron el mecanismo de adsorción del cloruro de dodecil amonio (DACl) sobre mineral de esfalerita pura mediante técnicas experimentales como la prueba de microflotación y técnicas de caracterización de superficies mediante mediciones del potencial zeta (ζ), espectroscopia

de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Fourier (FT-IR).

Estudios recientes han buscado eliminar la activación con cobre, centrándose en colectores específicos y el control de pH. El cloruro de dodecil amonio (DACl) obtiene hasta un 97 % de recuperación a pH 11 y concentración de 1 × 10-3 mol L-1, aunque la eficiencia baja si el pH sigue aumentando debido a la posible formación de $Zn(OH)_2$. En comparación, Na_2S solo regula el pH y sulfuros óxidos, mostrando poca capacidad de activación sobre la esfalerita, a diferencia del $CuSO_4$.

Otros trabajos han evaluado colectores con átomos de azufre capaces de interactuar directamente con la esfalerita, como el 2-aminotiofenol (2-ATP), tioglicolato de isooctilo (IT) y 1,6-hexanotiol (1,6-HT), logrando recuperaciones superiores al 90 % a pH neutro. Simulaciones basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (*DFT*, por sus siglas en inglés),han respaldado estos resultados, evidenciando enlaces covalentes entre los colectores y el hierro superficial del mineral (Chen et al., 2025).

El uso de modelado molecular computacional basado en la teoría de química de coordinación para diseñar colectores, como el compuesto 1,2-butanoditiol, mostró alta reactividad teórica lo que sugiere que una configuración con doble coordinación de grupos sulfhídricos es eficaz para la flotación directa de esfalerita sin activación, aunque el estudio no aportó evidencia experimental que respalde el uso práctico (Tang et al., 2024).

En cuanto a la separación selectiva de sulfuros, se han ensayado colectores especializados como TTBA, HEBTC, EAPhTXPA, TDM e IBATC, con resultados variables según el mineral y el pH. La galena ha mostrado mayor afinidad (>90 %), mientras que la esfalerita ha presentado respuestas más débiles, salvo en condiciones ácidas con ciertos reactivos como HEBTC (Huang et al., 2019; Jia et al., 2019, 2021; Jiao et al., 2016; Sun et al., 2024).

Por otro lado, los colectores quelantes con estructuras heterocíclicas como BOT, BIT y CSC-1 han mostrado resultados prometedores. En particular, CSC-1 logró casi 100 % de recuperación de esfalerita en pH 4–10, superando a los otros dos compuestos (Zhang et al.,

2022). Complementariamente, se ha investigado el uso de modificadores de superficie como el permanganato potásico ($KMnO_4$) para mejorar la diferenciación entre galena y esfalerita durante la adsorción de quitosano carboxilado (CCS), observando buenas recuperaciones en medio ácido pero inhibición en condiciones alcalinas (Chen et al., 2022).

Es por ello por lo que los colectores tipo xantógeno formiato (XF) han emergido como alternativas prometedoras por su estabilidad estructural y eficacia en amplio rango de pH. Aunque han demostrado buenos resultados en flotación de cobre y plomo, su aplicación en esfalerita aún no ha sido explorada experimentalmente (Douglass, 1927; Ackerman et al., 2000). Estos antecedentes evidencian la necesidad de desarrollar sistemas de flotación más eficientes y ambientalmente responsables para la esfalerita, lo que justifica el enfoque del presente estudio, centrado en la evaluación de pretratamientos oxidativos que mejoren la recuperación sin generar pasivos ambientales

Este trabajo evalúa el uso de colectores tipo xantógeno formiato en la flotación directa de esfalerita no activada, mediante ensayos de microflotación en un amplio rango de pH, y se propone un mecanismo de interacción a partir del análisis de cinéticas e isotermas de adsorción. El mecanismo de adsorción de los colectores xantógeno formiato (XF) sobre la superficie de la esfalerita fue analizado mediante la determinación del potencial zeta, la evaluación de ángulo de contacto y el análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Estas técnicas permitieron identificar cambios en la carga superficial, en la mojabilidad del mineral y en la formación de enlaces químicos entre los grupos funcionales del colector y los sitios activos de la esfalerita (ZnS), proporcionando evidencia sólida de un proceso de quimisorción. Se realizó un diseño experimental de superficie de respuesta para optimizar la recuperación de esfalerita utilizando XF como reactivos colectores, considerando el pH, la concentración del colector y el tiempo de flotación como factores principales. Aunque los sustituyentes en la estructura de los colectores influyen significativamente en su desempeño, su efecto fue evaluado posteriormente mediante estudios cinéticos, isotérmicos y termodinámicos individuales para cada colector sintetizado. Por ello, el diseño experimental se centró en optimizar las condiciones de flotación utilizando el colector más eficiente (Amil Xantógeno Butil

Formiato, AXBF), previamente identificado como el de mayor capacidad de adsorción y recuperación en un amplio rango de pH.

La síntesis dirigida de colectores tipo xantógeno formiato (XF) para esfalerita responde a la limitada disponibilidad de estudios previos enfocados en este mineral sin activación. Se plantea que las variaciones estructurales en los colectores, como la presencia de grupos ramificados o aromáticos, pueden mejorar propiedades clave como la hidrofobicidad y la afinidad superficial. En total se sintetizaron 16 colectores XF, de los cuales solo 6 presentaron síntesis exitosa y fueron seleccionados para su evaluación. Esta selección se basó en criterios de viabilidad sintética, estabilidad química e interacción con la superficie de la esfalerita.

Justificación

La flotación de sulfuros es un proceso clave en la recuperación de minerales valiosos, donde la selectividad entre especies como calcopirita ($CuFeS_2$), galena (PbS), pirita (FeS_2) y esfalerita (ZnS) representa un desafío técnico. En este trabajo se eligió estudiar la esfalerita sin activación superficial, debido a que es uno de los minerales menos investigados en condiciones ácidas, a pesar de su relevancia industrial y su baja respuesta a colectores convencionales como los xantatos.

La elección del zinc como especie metálica se fundamenta en su abundancia en depósitos polimetálicos y en la necesidad de mejorar su recuperación sin recurrir a activadores como Cu^{2+}, lo cual representa una ventaja operativa. Aunque en condiciones industriales la esfalerita suele estar acompañada por otros sulfuros, este estudio se realizó con muestras puras para aislar el efecto de los colectores tipo xantógeno formiato (XF) y comprender su mecanismo de interacción sin interferencias.

Los colectores XF fueron seleccionados por su mayor estabilidad química en medios ácidos y su capacidad para formar enlaces covalentes con la superficie mineral, lo que favorece la adsorción y mejora la flotabilidad. Para evaluar su desempeño, se aplicó un enfoque integral que incluyó estudios de adsorción, potencial zeta, espectroscopía FT-IR ATR y microflotación, correlacionando los resultados fisicoquímicos con la eficiencia del proceso.

Finalmente, se destaca que los colectores XF pueden sintetizarse a partir de precursores accesibles y aplicarse sin modificar los circuitos de flotación existentes, lo que abre la posibilidad de implementar soluciones más sostenibles en plantas concentradoras.

Hipótesis

Dado que los colectores tipo xantógeno formiato (*XF*) contienen grupos funcionales con alta afinidad por cationes metálicos como Zn^{2+}, se espera que presenten una interacción efectiva con la esfalerita (ZnS) mediante la formación de enlaces coordinados. Esta interacción debería mantenerse en un amplio rango de condiciones experimentales, incluyendo variaciones de pH, concentración, tipo de colector y temperatura. Asimismo, se plantea que la modificación estructural de los XF, particularmente en la longitud y

ramificación de sus cadenas carbonadas, influirá en su capacidad de adsorción y en el grado de hidrofobicidad inducido sobre la superficie del mineral, impactando directamente en la eficiencia del proceso de flotación.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar la adsorción de compuesto tipo xantógeno formiato sobre la esfalerita en medio ácido, mediante estudios cinéticos, termodinámicos y de flotación, con el fin de determinar su eficacia como reactivos colectores. La interacción esperada se fundamenta en la afinidad química entre los grupos funcionales del colector y los sitios activos del Zn^{2+} en la superficie del mineral, lo cual será evaluado mediante estudios cinéticos y termodinámicos. Asimismo, se analizará el efecto de los grupos sustituyentes en la estructura del colector sobre la hidrofobicidad de la superficie mineral.

Objetivos específicos

1. Diseñar y sintetizar colectores tipo xantógeno formiato con diferentes combinaciones de grupos alquílicos, con el fin de evaluar cómo la estructura molecular influye en su desempeño como reactivos de flotación.

2. Caracterizar estructuralmente los colectores sintetizados mediante técnicas espectroscópicas, como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y la espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), con el fin de confirmar la presencia de los grupos funcionales responsables de su actividad superficial.

3. Analizar la estabilidad química de los colectores en soluciones con distintos valores de pH, con el objetivo de identificar las condiciones óptimas para su aplicación.

4. Evaluar la capacidad de los colectores para inducir hidrofobicidad en la superficie de la esfalerita, mediante la medición del ángulo de contacto, como indicador de su eficacia en la modificación superficial.

5. Determinar el efecto de los colectores sobre la carga superficial de la esfalerita, a través del análisis del potencial zeta (ζ), para comprender los mecanismos de interacción colector-mineral.

6. Investigar los mecanismos de adsorción de los colectores sobre la esfalerita, mediante estudios cinéticos y termodinámicos, aplicando modelos de adsorción e interpretando los parámetros obtenidos para establecer la naturaleza de la interacción.

7. Evaluar la eficiencia de los colectores sintetizados en la recuperación de esfalerita (ZnS) mediante microflotación, bajo diferentes condiciones de pH, concentración y tiempo de flotación, con el fin de determinar su viabilidad como reactivos alternativos.

8. Analizar los cambios estructurales y químicos en la superficie de la esfalerita antes y después de la adsorción, utilizando técnicas como XRF y FT-IR, para correlacionar la modificación superficial con el comportamiento en flotación.

1. Flotación de sulfuros metálicos

1. 1 Flotación

La flotación es un método de procesamiento de minerales ampliamente utilizado para separar minerales valiosos de la ganga, en función de su hidrofobicidad, natural o inducida (Irannajad y col., 2019). El sistema de flotación opera en un entorno trifásico (sólido, líquido y gas), donde las partículas minerales se adhieren selectivamente a burbujas de aire. Esta adhesión depende en gran medida de la estructura química del colector, que modifica la superficie del mineral para aumentar su hidrofobicidad. La interacción entre las fases está gobernada por las energías interfaciales mineral-agua, mineral-aire y agua-aire, las cuales determinan la eficiencia de separación. Los átomos y iones en la superficie del mineral pueden experimentar transformaciones como adsorción de reactivos, intercambio iónico, oxidación-reducción o disolución parcial, dependiendo de las condiciones del medio. Estas modificaciones alteran la energía interfacial y, por ende, la eficiencia del proceso de flotación.

En la interfase sólido-líquido, diversos factores químicos y físicos modifican la superficie del mineral. Entre los factores químicos destacan el pH, la concentración de iones y el tipo de reactivos utilizados, como colectores y modificadores. Las variables físicas incluyen el tamaño de partícula, la morfología y la composición mineralógica (Wills y James, 2015; Verrelli y col., 2014).

El carácter superficial de una partícula de mineral es crucial en su interacción con los reactivos. Este fenómeno ocurre en la superficie de las partículas minerales y las burbujas de aire en la fase acuosa. La investigación sobre las propiedades interfaciales en los últimos 100 años forma la base de la teoría actual de la flotación. Langmuir (1920) explicó que la tendencia de las partículas a unirse a las burbujas de espuma se mide por el ángulo de contacto entre la burbuja y la superficie del sólido. Fuerstenau (1982) definió que una doble capa eléctrica es un sistema con una separación de carga eléctrica en una interfase, con capas de cargas positivas y negativas, manteniendo el sistema neutro.

A pesar del progreso en la teoría de la flotación desde 1920, existen desacuerdos sobre los fenómenos superficiales y la mojabilidad. La hidrofobicidad se explica por diferentes fenómenos interfaciales. Las propiedades eléctricas de una superficie mineral, determinadas por los potenciales electrocinético y electroquímico, son fundamentales. En la fase acuosa, los átomos presentes en la superficie del mineral pueden experimentar procesos de hidratación, intercambio iónico o adsorción de especies del medio, como reactivos químicos o iones disueltos. Estas interacciones modifican la carga superficial y la energía interfacial del mineral, influyendo directamente en su comportamiento durante la flotación.

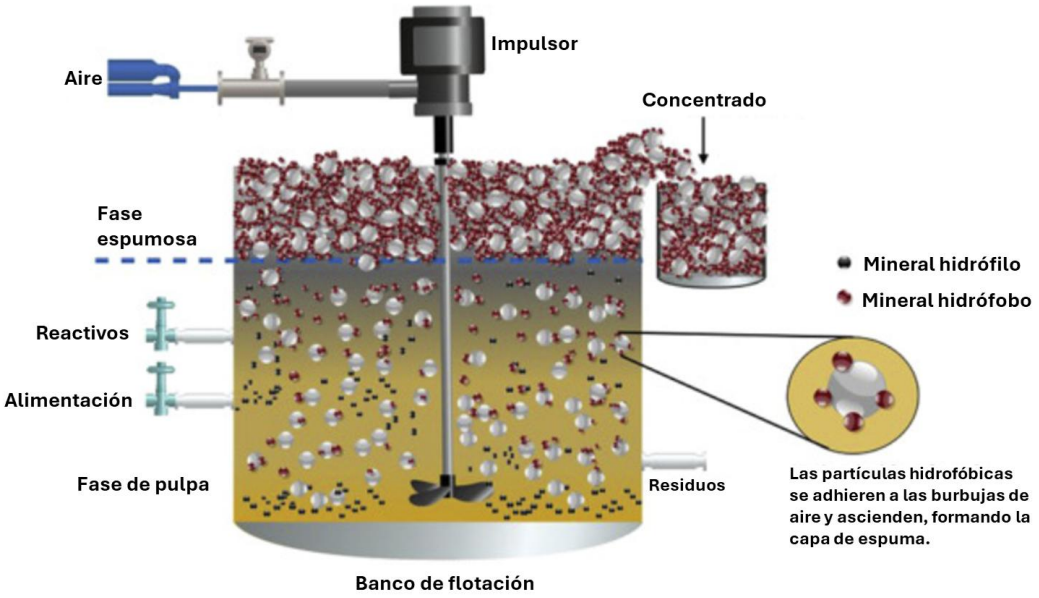


Figura 1. Representación esquemática del proceso de flotación.

1.2 Flotabilidad de la esfalerita

Los minerales sulfurados son abundantes en la naturaleza, por lo que su estudio es fundamental, especialmente por su comportamiento en la flotación. Algunos presentan desafíos en su separación debido a diversos factores. Por ejemplo, la flotación selectiva de

Pb-Cu-Zn requiere la adición de un reactivo para deprimir la esfalerita (ZnS) y la ganga, generalmente la pirita (FeS_2). En el tanque de acondicionamiento, el colector xantato permite la flotación de la galena (PbS), la calcopirita ($CuFeS_2$) y otros sulfuros de cobre.

Los minerales de sulfuro de zinc más comunes son la esfalerita (ZnS) y la marmatita (Zn,Fe)S. Estos compuestos no flotan de manera eficiente sin preactivación con sulfato de cobre, el cual se añade en la etapa de acondicionamiento, usualmente junto o después de la cal. La adsorción del ion cobre en la superficie de la esfalerita genera una capa de sulfuro de cobre, lo que modifica sus propiedades superficiales y permite que se comporte como un mineral cobre, facilitando la adsorción de colectores como los xantatos y mejorando su flotabilidad. La activación de la esfalerita ocurre por intercambio iónico, donde el ion Cu^{2+} reemplaza al Zn^{2+} en la superficie del mineral, formando una capa de sulfuro de cobre (CuS o Cu_2S), lo que modifica sus propiedades superficiales y permite que se comporte como un mineral de cobre, facilitando la adsorción de colectores como los xantatos y mejorando su flotabilidad. Este proceso ocurre en una proporción cercana a 1:1, como lo describe Finkelstein (1997), y modifica las propiedades superficiales del ZnS, aumentando su afinidad por colectores como los xantatos. Termodinámicamente, este desplazamiento está favorecido debido a que el producto de solubilidad (Kps) del CuS es más bajo que el del ZnS, lo que indica que CuS es menos soluble y su formación en la superficie del mineral es más favorable. En términos cuantitativos, el Kps del CuS es aproximadamente 10^{-36}, mientras que el Kps del ZnS es del orden de 10^{-25}, lo que evidencia una mayor estabilidad del CuS en solución acuosa. Según Fuerstenau et al. (1974), el equilibrio de este intercambio puede alcanzar relaciones de concentración $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ del orden de 10^{11}, lo que indica una fuerte tendencia del sistema a retener cobre en la superficie. En algunas plantas industriales, se ha observado que el orden de adición de cal y sulfato de cobre puede influir en la eficiencia de la activación, ya que el pH afecta la especiación del cobre y su capacidad de adsorción (Cyanamid Co., 1986).

Termodinámicamente, este desplazamiento está favorecido debido a que el CuS presenta un producto de solubilidad (Kps) más bajo que el ZnS, lo que indica que es menos soluble y que su formación en la superficie del mineral es más favorable. el rente al ZnS. Según

Fuerstenau et al. (1974), el equilibrio de este intercambio puede alcanzar relaciones de concentración $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ del orden de 10^{11}, lo que indica una fuerte tendencia del sistema a retener cobre en la superficie. En algunas plantas industriales, se ha observado que el orden de adición de cal y sulfato de cobre puede influir en la eficiencia de la activación, ya que el pH afecta la especiación del cobre y su capacidad de adsorción (Cyanamid Co., 1986).

La flotación de la esfalerita suele ocurrir en presencia de pirita, la ganga más comúnmente asociada con minerales valiosos (Mu y col., 2016). Para maximizar la eficiencia del concentrado, es crucial utilizar colectores selectivos o combinaciones de estos. La esfalerita no presenta buena interacción con los colectores xantato (Finkelstein y Allison, 1976), por lo que requiere activación previa con sulfato de cobre en la etapa de acondicionamiento. Esta activación modifica la superficie de la esfalerita (ZnS), permitiendo una mejor adsorción del colector. Sin embargo, la pirita también puede activarse en estas condiciones, lo que reduce la selectividad del proceso. Para contrarrestar la flotación no deseada de la pirita, se añade cal, lo que eleva el pH y permite su depresión selectiva. Esta práctica es especialmente importante en la flotación de la esfalerita, que se realiza entre pH 8.5 y 12 la preactivación con sulfato de cobre, ya que la presencia de pirita en el concentrado reduce su calidad y eleva los costos de procesamiento (Evagelou, 1995).

Fuerstenau y col., (1974), analizaron la flotabilidad de la esfalerita con xantato amílico, observando que esta puede ocurrir tanto en presencia como en ausencia de iones activadores. Es importante mencionar que los colectores xantatos se degradan a ciertos valores de pH, tanto básico como ácidos, lo cual afecta la interacción con la superficie de la esfalerita. En ausencia de activadores, la flotabilidad de la esfalerita depende del pH, presentando una alta flotabilidad a pH de 3.5. A este valor se alcanza el máximo de flotación, mientras que a pH mayores la recuperación disminuye (Figura 2). Aunque la marmatita contiene un mayor porcentaje de hierro (8.8%) en comparación con la esfalerita (0.3%), los resultados muestran que el contenido de hierro no influye significativamente en la recuperación bajo las condiciones utilizadas. Esto se debe a que, según Fuerstenau y col., (1974), la flotación está controlada por la formación y adsorción de xantato de zinc

precipitado, y no por la activación con hierro, lo que confirma que el hierro no tiene un efecto determinante en estas condiciones.

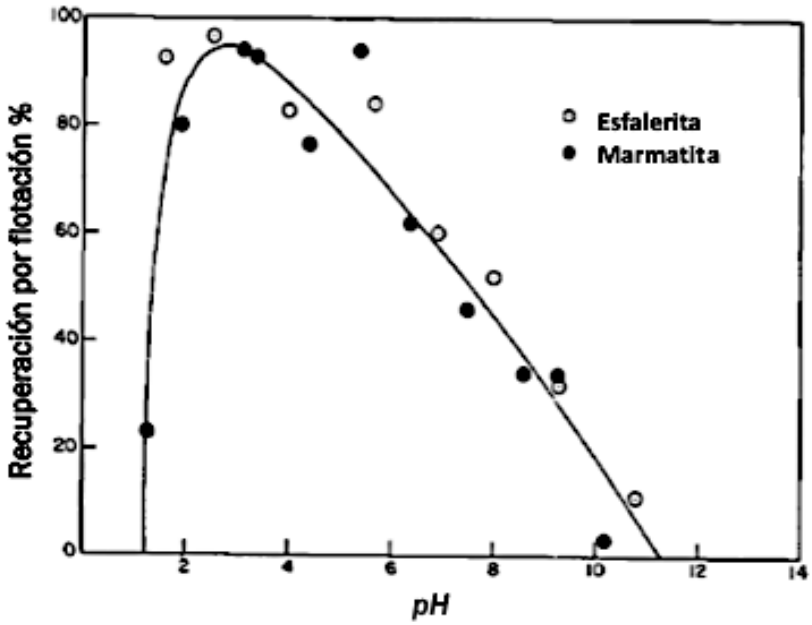


Figura 2. Recuperación de esfalerita y marmatita en función del pH con 2.5 x 10^{-4} M de xantato amílico (Fuerstenau y col., 1974).

La Figura 3 muestra la recuperación de la esfalerita en función de la concentración de xantato y de la longitud de su cadena alquílica, a pH 3.5. A menor longitud de cadena, mayor concentración de xantato es requerida para la flotación. Esto se debe a que los xantatos con cadenas alquílicas más cortas forman precipitados más solubles y menos hidrofóbicos, lo que requiere mayores concentraciones para alcanzar una flotabilidad efectiva. En cambio, los xantatos con cadenas más largas, como el amil o hexil, presentan mayor hidrofobicidad y menor solubilidad, lo que permite obtener altas recuperaciones con concentraciones más bajas (Fuerstenau y col., 1974).

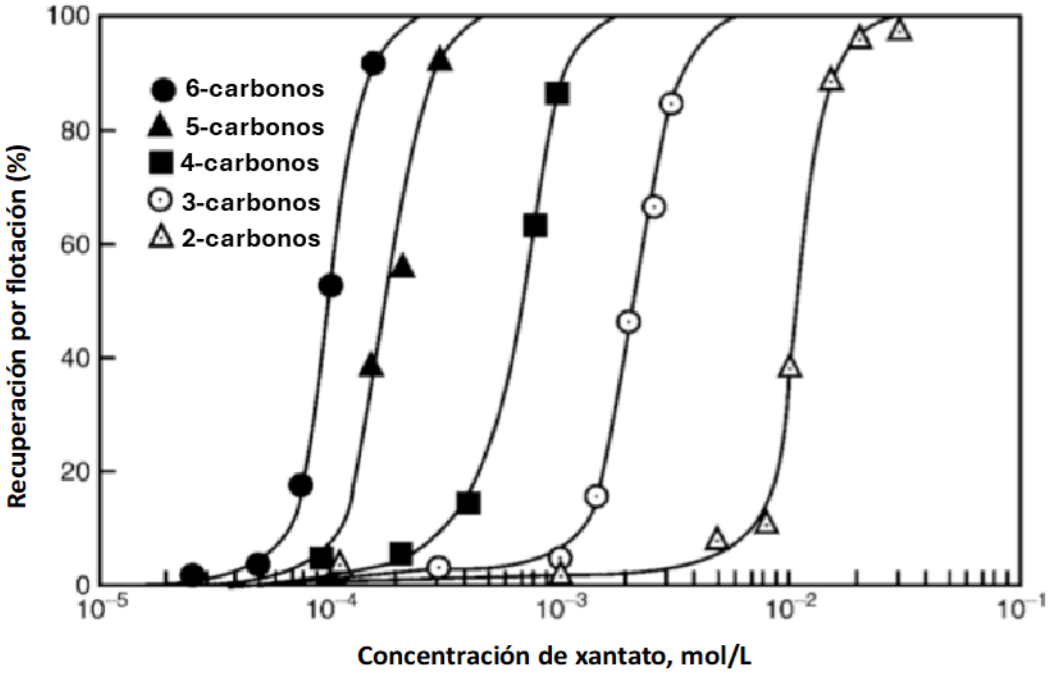


Figura 3. Recuperación de esfalerita en función de la concentración de xantato y de la longitud de la cadena alquílica a pH 3.5 (Fuerstenau y col., 1974).

1.3 Reactivos de flotación

La clasificación moderna de los reactivos de flotación se basa en su función dentro del proceso. Estos se dividen en cuatro categorías principales: colectores, espumantes, reguladores y depresores.

Los colectores son compuestos químicos orgánicos de estructura variable cuya función principal es hidrofobizar las partículas del mineral, favoreciendo su adhesión a las burbujas de aire en el proceso de flotación (Figura 5). Esta propiedad reduce la humectación de las partículas, lo que mejorando la eficiencia del proceso y aumentando la recuperación de minerales de interés económico, como la esfalerita (Srdjan, 2007).

Además de los colectores, en la flotación se utilizan otros reactivos fundamentales. Los espumantes son compuestos que estabilizan la espuma en la celda de flotación, permitiendo que las burbujas de aire transporten las partículas hidrofobizadas hasta la superficie. Los reguladores controlan el pH y modifican las condiciones químicas del medio,

favoreciendo la acción selectiva de los colectores. Por su parte, los depresores inhiben la flotación de ciertos minerales como la pirita (FeS_2), permitiendo la separación selectiva de los minerales valiosos.

1.3.1 Colectores

Los colectores son compuestos orgánicos con diversidad en composición y estructura. Su función es inducir la hidrofobicidad en minerales que no la poseen naturalmente, mediante la adsorción de moléculas o iones en su superficie. Este proceso reduce la estabilidad de la capa hidratada del mineral, permitiendo su adhesión a las burbujas de aire en la flotación (Fuerstenau, 2007; Nguyen, 2004).

Estos reactivos se clasifican en iónicos y no iónicos. Los iónicos son compuestos heteropolares que se disocian en agua. Su grupo apolar (hidrocarburos) Figura 4, se orienta hacia la fase líquida, mientras que el grupo polar interacciona con la superficie del mineral mediante fisisorción o quimisorción. En contraste, los colectores no iónicos son de baja solubilidad en agua, pero también pueden interactuar con la superficie mineral,

, alterando sus propiedades superficiales para favorecer su separación selectiva (Leja, 2004; Wills, 2006).

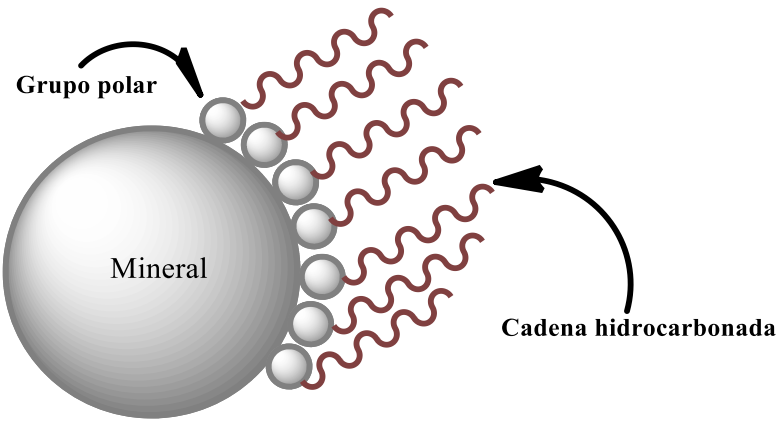


Figura 4. Adhesión del colector a la superficie del mineral.

La eficiencia del colector está influenciada por la longitud de su cadena hidrocarbonada, ya que un mayor número de carbonos incrementa el ángulo de contacto y, en consecuencia, aporta un carácter menos polar a la superficie del mineral. Además, las cadenas ramificadas del tipo iso (como isopropilo o isobutilo) tienden a generar ángulos de contacto mayores que sus equivalentes lineales, lo que indica una mayor capacidad para inducir hidrofobicidad Esta interacción más efectiva se atribuye a la influencia de los efectos estéricos, ya que las cadenas ramificadas tienden a adoptar conformaciones espaciales que minimizan la repulsión entre grupos voluminosos. Como resultado, los grupos funcionales se orientan más favorablemente hacia los sitios activos del mineral, lo que facilita la formación de una capa colectora más densa y estable sobre su superficie. Al aumentar el ángulo de contacto, las partículas hidrofobizadas se adhieren con mayor facilidad a las burbujas de aire en la pulpa, optimizando la recuperación del mineral (Srdjan, 2007).

Los colectores se clasifican según su capacidad de disociación en solución acuosa y el tipo de ion (anión o catión) responsable del efecto hidrofóbico (Srdjan, 2007).

Según su comportamiento en la pulpa de flotación, los colectores se clasifican en dos grupos principales.

- Los colectores iónicos se disocian en solución acuosa, liberando iones activos que interactúan electrostáticamente con la superficie del mineral, facilitando su adsorción. Ejemplos comunes incluyen los xantatos, que se disocian en iones xantato ($ROCS^-$) y cationes metálicos.
- Los colectores no iónicos no se disocian, sino que actúan en forma molecular, adsorbiéndose directamente sobre la superficie del mineral mediante interacciones hidrofóbicas o específicas, como ocurre con algunos alcoholes, éteres o aceites. Esta diferencia influye en la selectividad, el mecanismo de adsorción y la eficiencia del proceso de flotación.

Los colectores iónicos contienen un grupo funcional polar hidrofílico unido a una cadena hidrocarbonada. En la Figura 5 se observa su clasificación en dos grupos principales: aniónicos y catiónicos.

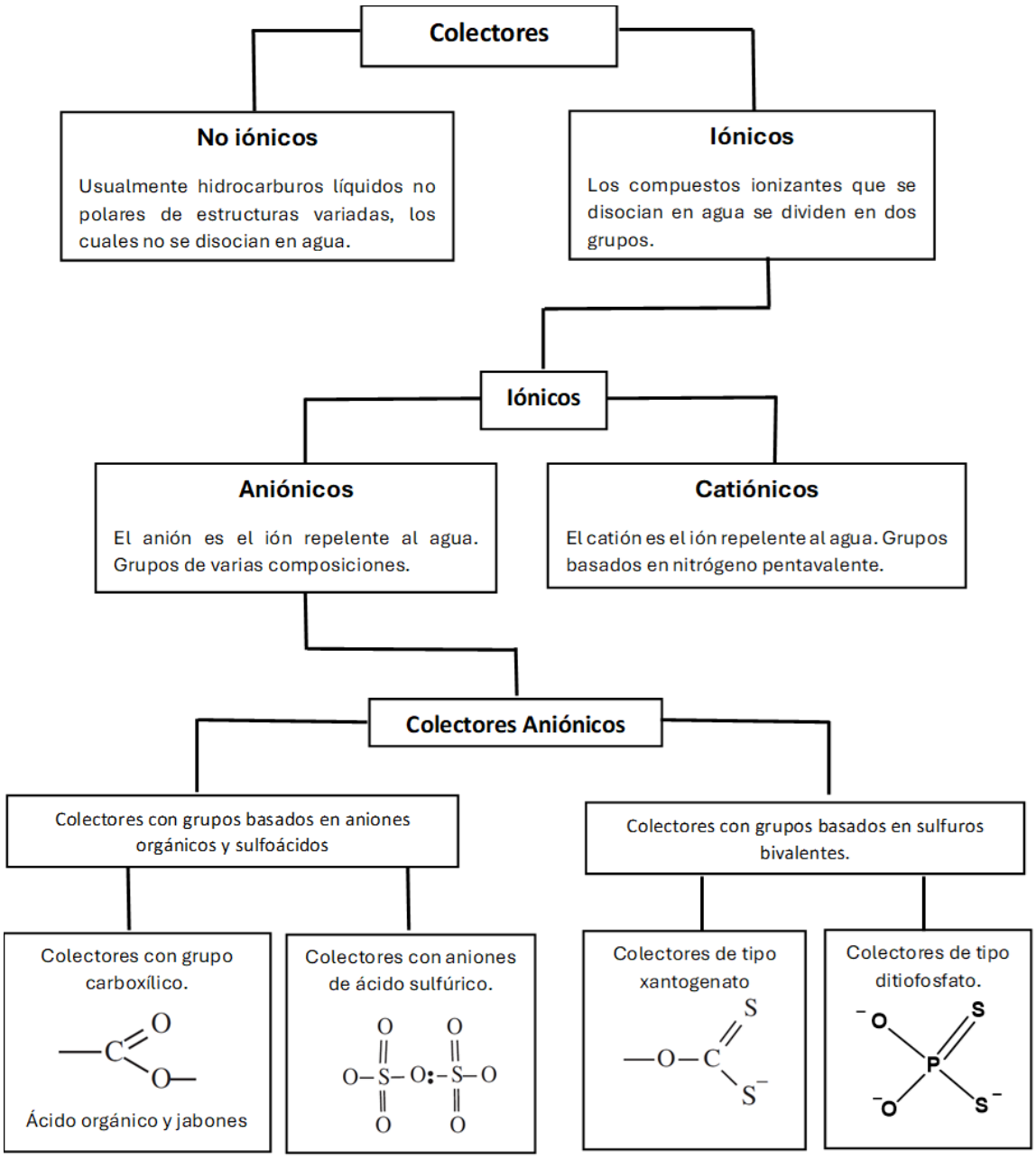
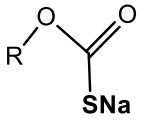
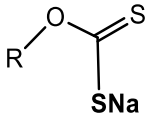
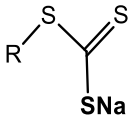
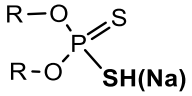
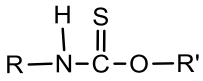
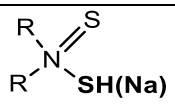
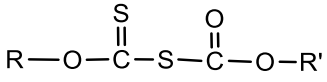


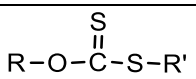
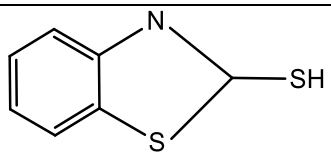
Figura 5. Clasificación de los colectores de flotación, (Srdjan, 2007).

Los colectores aniónicos son los más utilizados en flotación. Estos colectores se disocian de modo que sus radicales, junto con el grupo polar, constituyen un anión (-), dejando en la solución un catión que puede ser sodio (Na^+) o potasio (K^+).

Los colectores sulfhídricos más empleados en la flotación de sulfuros minerales incluyen mercaptanos, xantatos, ditiofosfatos, tiocarbamatos, tionocarbamatos, xantoformiatos y tioureas. Entre ellos, los xantatos destacan por su alto poder colector para sulfuros metálicos y su fácil preparación, lo que los convierte en los más estudiados y consumidos a nivel mundial (Srdjan, 2007). En la Tabla 1 se presentan sus principales fórmulas estructurales (Aplan y Chander, 1988).

Tabla 1. Principales colectores sulfhídricos y sus fórmulas estructurales.

Colector	**Fórmula Estructural**
Monotiocarbonato	
Ditiocarbonato (Xantato)	
Tritiocarbonato	
Ditiofosfato	
Tionocarbamato	
Mercaptano	R—**SH**
Tiocarbamato	
Xantógeno formiato	

Éster xántico	
Tiourea	$(C_6H_5NH)_2{=}S$
Mercaptobenzotiazol	

Además de los colectores descritos anteriormente, existen diversos estudios que han explorado alternativas especializadas para mejorar la flotación de esfalerita, particularmente en condiciones donde la activación con cobre no es viable o deseable. Uno de estos estudios es el de Xu y col., (2015) revelaron el mecanismo de adsorción del cloruro de dodecil amonio (DACl) sobre mineral de esfalerita pura mediante técnicas experimentales como la prueba de microflotación y técnicas de caracterización de superficies mediante mediciones del potencial zeta (ζ), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). La adsorción del colector se produce por quimisorción donde los átomos de nitrógeno del DACl se unen a los átomos de azufre de la superficie de la esfalerita en el rango de pH de 1 a 13. Los resultados de flotación mostraron una buena recuperación de esfalerita incluso a baja concentración de DACl (80% de recuperación a 6.5×10^{-5} mol L^{-1}), aumentando con el incremento del pH y la concentración de DACl hasta obtener 97% de recuperación a una concentración de 1×10^{-3} mol L^{-1} y pH 11, después de este valor de pH la recuperación empezó a disminuir, probablemente debido a la formación de especies hidrofílicas como $Zn(OH)_2$ en la superficie del mineral, que reducen la adsorción del colector y la hidrofobicidad necesaria para la flotación. Piao y col., (2023) confirmaron la excelente respuesta a la flotación de la esfalerita con cloruro de dodecil amonio (DACl) en combinación con sulfuro de sodio (Na_2S) como agente sulfurizante. La muestra contenía esfalerita y óxidos de zinc, alcanzando una recuperación del 86.8% por microflotación a pH 12. A diferencia del sulfato de cobre ($CuSO_4$), que activa la esfalerita mediante formación

de CuS superficial, Na_2S tuvo efecto de activación débil, actuando principalmente como regulador de pH y sulfurizante de óxidos, sin modificar significativamente la superficie de la esfalerita.

Chen y col., (2025) investigaron la flotación de esfalerita con hierro en ausencia de activación de cobre. Los reactivos colectores ensayados fueron 2-aminotiofenol (2-ATP), tioglicolato de isooctilo (IT) y 1,6-hexanotiol (1,6-HT). A pH 7, se lograron recuperaciones de hasta el 90% a concentraciones de colector de 1.2×10^{-4} mol L^{-1}, pero a pH 11, las recuperaciones disminuyeron a niveles del 80%. Utilizando simulaciones mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (*DFT*, por sus siglas en inglés), propusieron que la adsorción química ocurre por formación de enlaces covalentes entre el átomo de azufre de los colectores y el hierro superficial de la esfalerita. Estas simulaciones permitieron evaluar la energía de adsorción, la redistribución de carga y la geometría de interacción, proporcionando evidencia teórica del mecanismo de adsorción.

Tang y col., (2024), propusieron el uso de modelado molecular computacional basado en la teoría de química de coordinación para diseñar colectores capaces de interactuar directamente con la esfalerita (ZnS) sin necesidad de activación con iones de cobre. Entre las 30 moléculas con átomos de azufre diseñadas, el modelo iónico $C_2H_4S_2^{2-}$ mostró la mayor reactividad teórica, lo que sugiere que una configuración con doble coordinación de grupos sulfhídricos es eficaz para la flotación directa de esfalerita sin activación. Basado en esta estructura, el compuesto 1,2-butanoditiol fue identificado como un candidato potencial para su aplicación como colector. No obstante, el estudio se centró en simulaciones teóricas, sin incluir validaciones experimentales que confirmen su aplicabilidad práctica.

1.3.2 Colectores tipo xantógeno formiato

La eficiencia de los agentes de flotación es un factor clave en la optimización de los procesos de separación en la flotación. El desarrollo de reactivos sintéticos solubles en agua, como tioles, ácidos carboxílicos, cianuros, silicatos y fosfatos, ha permitido aplicar la flotación a gran escala industrial (Wang D, 1986). No obstante, la exploración de nuevos reactivos ha

sido mayormente empírica y la necesidad de compuestos más eficientes ha aumentado debido a la creciente explotación de minerales finamente diseminados y de baja calidad.

Durante las últimas décadas, se han impulsado investigaciones enfocadas en desarrollar reactivos más eficientes, fundamentados en la química de superficies, química de coordinación y química cuántica. En particular, el diseño molecular de colectores específicos ha avanzado significativamente.

Douglas (1927) presentó una patente en la que empleó etil xantógeno formiato como colector en procesos de flotación realizados en circuitos neutros y ácidos, alcanzando una recuperación del 96.2 % del mineral deseado. Estos resultados evidenciaron la eficacia del colector incluso en condiciones de pH donde los xantatos convencionales suelen presentar limitaciones. En sus experimentos, el colector fue utilizado junto con un agente espumante (aceite de pino), demostrando su potencial para operar en medios no alcalinos. Décadas más tarde, Ackerman et al. (1987) propusieron que los colectores tipo xantógeno formiato (XF) pueden actuar como ligandos quelantes bidentados, coordinándose simultáneamente mediante el átomo de azufre del grupo C=S y el oxígeno carbonílico del formiato. Esta hipótesis de coordinación S/O permitió explicar su alta afinidad por sulfuros de cobre y su selectividad frente a sulfuros de hierro, reforzando el interés por estos colectores como alternativas versátiles y eficientes en flotación.

La posibilidad de utilizar colectores tipo xantógeno formiato en medios alcalinos y ácidos aporta una gran ventaja en comparación con los colectores xantatos. Esta estabilidad química se debe a la estructura molecular de los XF, que les confiere mayor resistencia frente a procesos de hidrolisis y oxidación en un amplio rango de pH. Esta propiedad ofrece una alternativa para la flotación de sulfuros, ya que puede disminuir o eliminar el consumo de reactivos necesarios para incrementar el pH del proceso, lo que reduce los costos de operación (Douglas, 1927).

La síntesis de los compuestos xantógeno formiato se lleva a cabo mediante la reacción del xantato con cloroformiatos de alquilo (Wang y Liu, 2012), como se ilustra en la Figura 6.

Dependiendo de la naturaleza de los radicales alquilo (etil, isopropil, butil, amil, etc.), se obtienen distintas estructuras de xantógenos formiato.

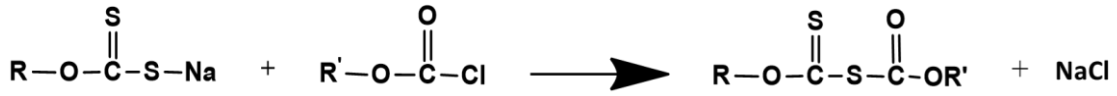


Figura 6. Síntesis del colector xantógeno formiato (XF), (Ackerman y col., 2000).

Ackerman y col., (2000) ampliaron estos hallazgos mediante estudios de microflotación en sulfuros de cobre y pirita, donde señalaron que los xantógeno formiatos pueden presentar sustituciones en dos regiones clave de su estructura: en el grupo xantógeno, específicamente en el radical alquilo unido al átomo de azufre, y en el grupo formiato, en el radical unido al oxígeno del carbonilo. Estas modificaciones permiten ajustar las propiedades del colector, como su hidrofobicidad, solubilidad y afinidad por distintos minerales, lo que los hace versátiles para diversas aplicaciones en flotación.

El mecanismo de interacción de los xantógeno formiato con minerales metálicos ocurre mediante una reacción de quelación, en la que participan simultáneamente los grupos funcionales –C=S (del xantógeno) y –C=O (del formiato). Esta doble funcionalidad permite que el colector actúe como un ligando bidentado, formando un anillo de coordinación estable con cationes metálicos presentes en la superficie del mineral. Ackerman y col. (1987) demostraron que esta configuración favorece la formación de estructuras tipo quelato, como se ilustra en la Figura 7 de su estudio, donde el átomo de azufre (S) y el oxígeno carbonílico (O) coordinan con el centro metálico. Esta interacción es especialmente efectiva en minerales de cobre, ya que los iones Cu^{2+} presentan alta afinidad por elementos no metálicos como oxígeno, nitrógeno y azufre, lo que les permite formar complejos estables con grupos funcionales presentes en los colectores (Gautam y col., 2025). La formación del anillo de seis miembros estabiliza la adsorción del colector, incrementando la hidrofobicidad de la superficie y, por tanto, la eficiencia del proceso de flotación.

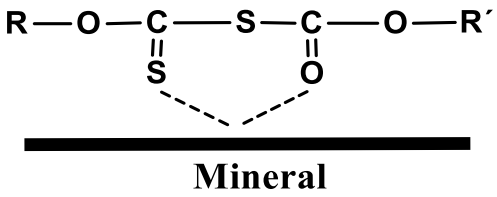


Figura 7. Mecanismo de adhesión de los xantógeno formiatos sobre la superficie de un sulfuro mineral, (Ackerman y col., 1987).

Ackerman y col. (2000), sintetizaron xantógenos formiato con sustituyentes de distintas longitudes de cadena carbonada, y realizaron pruebas de microflotación a pH 5 a 10.5. Los resultados demostraron una alta afinidad entre los colectores y los minerales en el siguiente orden de flotabilidad:

$$Calcopirita = Calcocita > Covelita \gg Bornita \gg Pirita$$

A medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada, la flotabilidad de los sulfuros de cobre mejora. A pH 5, se obtuvieron mayores recuperaciones tanto de cobre como de pirita, en comparación con pH 10.5.

Wang y Liu (2012) desarrollaron un método para la síntesis de colectores tipo xantógeno formiato (XF) mediante la reacción entre un xantato y un cloroformiato de alquilo, lo que permite modificar de forma independiente tanto el grupo xantógeno (R) como el formiato (R'). Además, los autores evaluaron diferentes longitudes de cadena hidrocarbonada, demostrando que el aumento de esta longitud mejora la hidrofobicidad y la eficiencia de flotación, especialmente en medios ácidos. También observaron que los XF presentan mayor estabilidad frente a la hidrólisis que los xantatos convencionales, lo que les permite operar eficazmente en un rango más amplio de pH sin requerir ajustes extremos, reduciendo así el consumo de reactivos y los costos operativos. Esta flexibilidad estructural abre la posibilidad de diseñar colectores con propiedades ajustadas a distintos minerales y condiciones de flotación.

Desde la perspectiva molecular, Tobón y col., (2009) analizaron la estructura y conformaciones de un XF modelo mediante espectroscopía infrarroja en matriz aislada,

concluyendo que el grupo C=O participa activamente en la adsorción bidentada junto con el grupo C=S. Este planteamiento fue reforzado por Yang y col., (2015) mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT), que mostraron que los orbitales LUMO de los XF presentan contribuciones significativas del C=O, facilitando la aceptación electrónica y la formación de enlaces coordinados con la superficie mineral.

En el ámbito industrial, Beas-Bustos y Crozier (1992) documentaron el uso de un colector xantogeno formiato en el circuito Cu–Mo de la Planta RT (División El Teniente, Chile), dosificado a 35 g/t en combinación con xantato y tiófósforo. Los resultados demostraron la aplicabilidad de este tipo de colectores bajo condiciones reales de operación, manteniendo altos niveles de recuperación y al mismo tiempo mejorando la selectividad frente a molibdenita.

Los xantógeno formiatos han demostrado ser excelentes colectores para sulfuros metálicos de cobre (Cu) y plomo (Pb), generando buenos resultados en flotación. Sin embargo, aún existe información limitada sobre su aplicación en otros tipos de minerales.

2. Adsorción de los colectores sobre superficies minerales

La Sección 2 presenta los fundamentos teóricos y experimentales relacionados con la adsorción de colectores sobre superficies minerales, proceso clave en la flotación. Se explican los mecanismos físico y químico de adsorción, los modelos cinéticos que describen la velocidad del proceso, y las isotermas que representan el equilibrio entre el colector en solución y el adsorbido en la superficie. Además, se abordan los parámetros termodinámicos que permiten evaluar la espontaneidad y naturaleza del proceso de adsorción. Para el estudio de la adsorción se utilizarán las técnicas de espectroscopía UV-Vis y FT-IR, mientras que para el análisis de la composición y estructura del mineral se emplearán DRX y XRF. También se incluirán conceptos relacionados con el ángulo de contacto y el potencial zeta, como herramientas para comprender la hidrofobicidad superficial y la carga eléctrica del mineral, respectivamente. Esta sección proporciona el marco conceptual necesario para interpretar los fenómenos de interacción colector-mineral en sistemas como la esfalerita.

La adsorción de los colectores en la superficie mineral es un aspecto fundamental en el proceso de flotación, ya que la interfase del sistema mineral/agua está determinada por múltiples interacciones, incluyendo variables como el pH de la pulpa, la dosis del colector y la estructura molecular del reactivo. La configuración molecular del colector y la naturaleza de la superficie mineral definen las fuerzas de interacción responsables de la adsorción, lo que influye directamente en propiedades interfaciales como la carga superficial y la hidrofobicidad (Ávila y col., 2019).

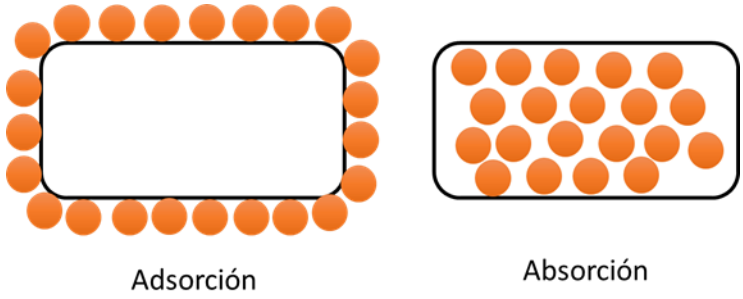


Figura 8. Diferencia entre adsorción y absorción. Los círculos naranjas representan especies adsorbidas (iones, moléculas o partículas) el rectángulo representa el material sólido.

Durante el proceso de adsorción, el soluto se acumula en la superficie del sólido adsorbente, provocando una disminución de su concentración en la disolución. La Figura 8 ilustra esquemáticamente este fenómeno, diferenciando la adsorción de la absorción. Eventualmente, se alcanza un punto en el que las velocidades de adsorción y desorción se equilibran, estableciendo el equilibrio de adsorción. Este equilibrio suele expresarse como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q), en función de la concentración del soluto en la disolución (C).

Las representaciones gráficas de estas distribuciones, cuando se determinan a temperatura constante, reciben el nombre de isotermas de adsorción. La forma de una isoterma de adsorción proporciona información cualitativa sobre el proceso de adsorción y la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato (Sureda y col., 2010).

2.1 Mecanismos de adsorción de colectores

La adsorción de colectores sobre superficies minerales es un proceso clave en la flotación, ya que determina la modificación de propiedades como la hidrofobicidad, la carga superficial y la selectividad del mineral de interés. La adsorción se define como el fenómeno mediante el cual una especie química se concentra en una región interfacial que separa dos fases, facilitando la hidrofobicidad del mineral y su adhesión a las burbujas de aire (Leja, 1982). La comprensión del mecanismo de adsorción permite establecer cómo interactúan los grupos funcionales del colector con los sitios activos de la superficie mineral.

El fenómeno ocurre debido a la atracción de las moléculas de adsorbato hacia la superficie del adsorbente. Dependiendo de las fuerzas que intervienen en la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, la adsorción se clasifica en dos tipos principales:

Adsorción Física

La adsorción física es un fenómeno reversible que ocurre debido a interacciones débiles entre la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. Este proceso es impulsado por puentes de hidrógeno o por fuerzas intermoleculares del tipo Van der Waals, que resultan de interacciones dipolares. Estas fuerzas pueden clasificarse en:

- Dipolo permanente-dipolo permanente
- Dipolo permanente-dipolo inducido
- Dipolo inducido-dipolo inducido (fuerzas de dispersión de London)

En este tipo de adsorción, las moléculas no quedan fijadas en un sitio específico de la superficie, sino que pueden moverse libremente sobre ella (Cooney, 1998).

Adsorción Química

La adsorción química ocurre cuando el adsorbato establece una interacción química con el adsorbente. En este caso, las energías de adsorción son altas, comparables a las de un enlace químico entre ambas especies. La naturaleza del enlace puede ser iónica o covalente, dependiendo del tipo de interacción.

Este proceso es irreversible su rapidez depende principalmente de la naturaleza del adsorbato y de la temperatura de adsorción. En general, la adsorción química puede ser lenta o rápida, en función de estos factores (Cooney, 1998).

Ackerman et al., 1987 a través de mecanismos de adsorción establece la interacción entre la esfalerita (ZnS) y el xantógeno formiato ocurre por quimisorción, plantea que los XF actúan como ligandos bidentados, coordinándose mediante el átomo de azufre del grupo

C=S y el oxígeno carbonílico del formiato y predice el comportamiento del colector en distintos rangos de pH.

Estos mecanismos juegan un papel clave en la flotación, ya que determinan la eficiencia con la que los colectores inducen la hidrofobicidad del mineral, favoreciendo su separación. La Tabla 2 muestra una comparación detallada entre los procesos de fisisorción y quimisorción.

Tabla 2. Las diferencias entre adsorción física y química (Tran y col., 2016).

		Adsorción física	**Adsorción química**
1.	Fuerza (o interacción)	○ Se produce por fuerzas débiles (interacciones dipolares y fuerzas de London) debido a una baja energía de activación. ○ Se basa en fuerzas de Van der Waals y atracción electrostática entre los iones en solución y los grupos funcionales de la superficie del adsorbente.	○ Involucran la formación de un enlace químico fuerte. ○ Las fuerzas involucradas incluyen intercambio iónico, quelación, complejación y coordinación.
2.	Saturación admitida	○ Puede formar múltiples capas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Generalmente ocurre como multicapa. ○ Adsorción física y química pueden coexistir, pero solo la primera capa es químicamente adsorbida.	○ Se limita a una monocapa, ya que las fuerzas de valencia disminuyen rápidamente con la distancia en la superficie. ○ Cuando esta capa monomolecular cubre la superficie, la capacidad del adsorbente se agota.
3.	Reversibilidad	○ El proceso es totalmente reversible, permitiendo estudiar tanto el proceso de adsorción como de desorción. ○ El proceso es a menudo disociativo.	○ Generalmente es irreversible debido a la fuerte interacción química entre el adsorbato y el adsorbente, lo que impide la recuperación de las especies originales.

			○ En casos de quimisorción débil, como el intercambio iónico, puede ser reversible.
4.	Entalpía de adsorción (calor de adsorción)	○ Típicamente menor a 40 kJ/mol, en ciertos casos puede alcanzar hasta 80 kJ/mol dependiendo del sistema.	○ Alta, oscila entre 40 a 800 kJ/mol.
5.	Cambio en la energía de Gibbs	○ Valores entre −20 a 0 kJ/mol corresponden a adsorción física.	○ Valores entre −400 a −80 kJ/mol corresponden a adsorción química.
6.	Energía de adsorción (obtenida de la ecuación Dubinin-Raduskevich)	○ Baja (<8 kJ/mol)	○ Intercambio iónico: 8-16 kJ/mol. ○ Quimisorción: >16 kJ/mol.

2.2 Modelos cinéticos de adsorción

La capacidad de predecir la velocidad de adsorción en un sistema determinado es un factor clave para evaluar su comportamiento, junto con el tiempo de residencia del adsorbato, aportando información sobre la naturaleza del proceso de adsorción: si es físico o químico, si ocurre en una o varias etapas, y si está controlado por difusión externa o por interacción superficial. La cinética de adsorción permite conocer la rapidez con la que ocurre este proceso hasta alcanzar el equilibrio, determinando el tiempo de residencia o el equilibrio, el cual corresponde al punto en el que se logra la máxima cantidad de adsorbato adsorbido. Este parámetro es fundamental, ya que define la eficiencia de un adsorbente (Ávila, 2019).

Determinar la ecuación de velocidad que rige la adsorción es esencial para comprender su naturaleza, ya sea química, física o influenciada por otros factores según el modelo aplicado.

En la Tabla 3 se presentan los modelos cinéticos más representativos de este fenómeno, entre ellos:

- Modelo de Pseudo-primer orden
- Modelo de Pseudo-segundo orden

- Modelo de Elovich

Estos modelos permiten describir la dinámica del proceso de adsorción y son herramientas fundamentales para su análisis y optimización (Ho, 2006).

Tabla 3. Modelos cinéticos de adsorción.

Modelo	***Definición***
Pseudo primer orden (ecuación de Lagergren) Se usa para la adsorción en sistemas sólido/líquido en donde la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de soluto en solución. El proceso de adsorción es llevado a cabo por fisisorción (Blanco y col., 2014)	Esta ecuación cinética ha sido usada mayormente para la adsorción de un adsorbato de una solución acuosa y describe el comportamiento de una fisisorción donde la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de soluto (Ho y col., 2004; Blanco y col., 2014) $$\frac{d_{qt}}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (1)$$ Siendo la forma integrada: $$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k1t}) \quad (2)$$ Donde $k_1(min^{-1})$ es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, $q_{eq}\ y\ q_t\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$ corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo respectivamente.
Pseudo-segundo orden El proceso de adsorción se da por una adsorción química que involucra fuerzas de valencia a través de la compartición o intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente (Blanco y col., 2014).	El modelo de pseudo-segundo orden asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química. La ecuación de este modelo se muestra a continuación (Vinod & Anirudhan, 2003): $$\frac{d_{qt}}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$ Integrando la ecuación: $$q_t = \frac{\left(q_{eq^2} \cdot k_2 \cdot t\right)}{\left(1 + \left[q_{eq} \cdot k_2 \cdot t\right]\right)} \quad (4)$$ Donde q_{eq} y q_t $(^{mg}/_{g})$ son las capacidades de adsorción en el equilibrio y al tiempo t (min) respectivamente, k_2 $(^{g}/_{mg \cdot min})$ es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

Modelo de Elovich (Segundo orden) Se usa con frecuencia en quimisorción sobre superficies heterogéneas de materiales (Blanco y col., 2014).	Ha sido utilizado en procesos de adsorción química y aplicada para sistemas con superficies de adsorción heterogéneas (Cheung y col., 2000) $$\frac{d_{qt}}{dt} = a \cdot \exp(-bq_t) \quad (5)$$ Donde q_t ($^{mg}/_{g}$) es la cantidad adsorbida de colector en el tiempo t, a ($^{mg}/_{g}$) es la constante de adsorción del adsorbato y b ($^{mg}/_{g}$) es la constante de desorción (Yakout y col., 2010). Una forma simplificada de esta ecuación la introdujeron Chien y Clayton (1980), y se puede expresar como: $$q_t = \frac{1}{b}\ln(1 + abt) \quad (6)$$

La elección el modelo cinético adecuado depende de las características del sistema mineral/reactivo. En el caso de la esfalerita, la presencia de fases de hierro, la heterogeneidad superficial y la posible oxidación de la superficie pueden influir en el tipo de interacción entre el colector y el mineral. Por ejemplo, el modelo de pseudo-primer orden es más representativo de procesos de fisisorción, donde predominan interacciones débiles, mientras que el modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor a procesos de quimisorción, como los que involucran enlaces covalentes o iónicos con sitios activos específicos. El modelo de Elovich, por su parte, es especialmente útil para describir adsorción química en superficies heterogéneas, como las que presentan los minerales naturales. No obstante, cada modelo tiene limitaciones: los modelos de orden pseudo pueden no capturar adecuadamente la influencia de la difusión intrapartícula o la heterogeneidad de los sitios activos, y el modelo de Elovich no siempre permite una interpretación directa de parámetros fisicoquímicos (Kanagalakshmi y col., 2024).

2.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción representan la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante (Cooney, 1998). Este

concepto es fundamental para comprender los procesos de adsorción en sistemas líquido-sólido y su aplicación en diversas áreas. Este concepto es esencial para caracterizar el comportamiento de sistemas líquido–sólido como el de xantógeno formiato (XF) – esfalerita, ya que permite determinar la capacidad máxima de adsorción del colector sobre la superficie del mineral, así como el tipo de interacción involucrada. Asimismo, permiten validar si la adsorción ocurre en monocapa con enlaces específicos entre los grupos funcionales del colector (C=S y carbonilo) y los sitios activos de la esfalerita.

Para describir este equilibrio, se han desarrollado diversos modelos matemáticos, entre los cuales destacan las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin (Ho y col., 2005). Cada uno de estos modelos presenta características particulares que los hacen más adecuados según el tipo de adsorbente y las condiciones experimentales. En la Tabla 4, se presentan los modelos más utilizados junto con sus características principales, lo que facilita su comparación y aplicación en estudios específicos.

La curva de adsorción se construye una vez que el sistema ha alcanzado un estado estable, en el que la cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente ya no varía con el tiempo. Este estado depende de factores como la concentración inicial del soluto, el tiempo de contacto y la temperatura. Al graficar los valores obtenidos, se representa el comportamiento del sistema en equilibrio.

Tabla 4. Modelos de Isotermas de adsorción.

Modelo	**Definición**
Freundlich	Modelo empírico que no está restringido a la formación de una monocapa, por lo que es aplicable a adsorción en multicapas con una distribución no uniforme de calor de adsorción y afinidades sobre la superficie heterogénea (Foo y col., 2010). $q_{eq} = K_F \cdot C_e^{1/n}$ (7) Donde q_{eq} ($^{mg}/_{g}$) es la densidad de adsorción en equilibrio, K_F es la constante de adsorción de Freundlich ($^{mg}/_{g}$), $^{1}/_{n}$ es una medida

	de la intensidad de la adsorción. C_e ($^{mg}/_{g}$) representa la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución. Asume que cuando la concentración de adsorbato aumenta, también lo hace la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente. Es una ecuación empírica y puede ser utilizada para medios líquidos. Este modelo involucra una adsorción en una superficie heterogénea y se aplica a estudios en lotes (Blanco y col., 2014).
Langmuir	Este modelo empírico asume la adsorción de una monocapa, donde la adsorción puede sólo ocurrir en un número finito de sitios activos, donde una vez ocupados no puede ocurrir más adsorción (Foo y col., 2010). $$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \qquad (8)$$ Donde q_{eq} y q_{max}son la densidad de adsorción en equilibrio y la cantidad de adsorbato adsorbido en la monocapa ($^{mg}/_{g}$) y K_L es la constante relacionada con la energía o entalpía neta de adsorción ($^{L}/_{mg}$). Este modelo empírico asume la adsorción de una monocapa, donde la adsorción puede sólo ocurrir en un número finito de sitios activos, donde una vez ocupados no puede ocurrir más adsorción (Foo y col., 2010).
Sips (Langmuir-Freundlich)	Modificación del modelo de Freundlich para dotar de un límite finito a la ecuación. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n; cuando $n = 1$ se simplifica la isoterma de Langmuir, por lo que puede definirse como un parámetro de la heterogeneidad, a mayor n más heterogéneo es el sistema. A bajas concentraciones del adsorbato se reduce a una isoterma Freundlinch mientras que a altas concentraciones predice la formación de una monocapa característica de isotermas de Langmuir (Foo y col., 2010). $$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot (K_a \cdot C_e)^n}{1 + (K_a \cdot C_e)^n} \qquad (9)$$ Donde q_{eq} ($^{mg}/_{g}$) es la densidad de adsorción en equilibrio, q_{max} ($^{mg}/_{g}$) es la máxima capacidad de adsorción en el sistema, C_e ($^{mg}/_{L}$) es la concentración en equilibrio en la solución, K_a ($^{L}/_{mg}$) es la constante de adsorción y n es un número adimensional.

	Es una combinación del modelo de Langmuir-Freundlich. Refiere una adsorción en superficies heterogéneas dada a través de diferentes mecanismos.
Temkin	Este modelo contiene un factor que toma en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato e ignora las concentraciones del adsorbato. Asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa debería disminuir linealmente en lugar de logarítmicamente (Foo y col., 2010). $$q_{eq} = \frac{RT}{b}\ln(A_T C_e) \quad (10)$$ Donde q_{eq} (mg/g) es la densidad de adsorción en equilibrio, A_T es la constante de equilibrio para la isoterma, b es una constante propia del sistema, R $(8.319\ J/mol\ \cdot K)$ es la constante del gas ideal, T (K) es la temperatura y C_e (mg/L) la concentración en equilibrio en la solución (Dada, 2012).

Las isotermas de adsorción permiten describir el equilibrio entre el adsorbato en solución y el adsorbido sobre la superficie del mineral. En sistemas con esfalerita, la elección del modelo de isoterma debe considerar la naturaleza de la superficie, que puede ser rugosa, porosa y contener impurezas de hierro en forma de fases minerales como óxidos o sulfuros. El modelo de Langmuir, por ejemplo, asume una superficie homogénea con sitios equivalentes y formación de una monocapa, lo cual puede no ser realista en minerales (Tun & Chen, 2021). En cambio, el modelo de Freundlich, que considera una superficie heterogénea y la posibilidad de adsorción en múltiples capas, puede ofrecer una mejor representación del sistema (Van der Bruggen, 2014). Además de los modelos clásicos, el modelo de Sips representa una alternativa útil para describir la adsorción sobre superficies minerales heterogéneas como la esfalerita. Este modelo conbina las ventajas del modelo de Langmuir (capacidad máxima de adsorción) y del modelo de Freundlich (heterogeneidad de la superficie), permitiendo una mejor representación del comportamiento de adsorción en sistemas reales. Su aplicabilidad es especialmente relevante cuando se observan desviaciones del comportamiento ideal en altas concentraciones del adsorbato, como ocurre frecuentemente en minerales con presencia de impurezas metálicas o sitios activos distribuidos de forma no uniforme (Tzabar y ter Brake, 2016).

2.4 Parámetros termodinámicos para la adsorción del colector

Los parámetros termodinámicos son fundamentales para evaluar la factibilidad y naturaleza espontánea del proceso de adsorción entre un colector y la superficie mineral. Entre ellos, el cambio de energía libre ($\Delta G°$), el cambio de entalpía ($\Delta H°$) y el cambio de entropía (ΔS^o), permiten analizar la tendencia del sistema hacia el equilibrio y el tipo de interacción involucrada. Estos pueden estimarse mediante la variación de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta.

Para representar el equilibrio heterogéneo, se emplea la constante aparente de equilibrio K_c, definida matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$\Delta G° = -RT \ \ln K_c \tag{11}$$

El cambio en la energía libre de Gibbs indica el grado de espontaneidad del proceso. Valores más negativos reflejan una adsorción más favorable, y su variación se expresa en función del cambio en la entalpía ΔH° (J/mol) y la entropía ΔS° ($J/mol \cdot K$) de adsorción con la temperatura, obteniéndose la recta de regresión con pendiente $-\Delta H°$ y cuyo intercepto corresponde a ΔS°, tal como se muestra en la ecuación 12.

$$\Delta G° = \ \Delta H° - T\Delta S° \tag{12}$$

Un valor negativo de ΔH° indica que el proceso es exotérmico, mientras que valores negativos de ΔS° indican una disminución en el desorden molecular en la interfase sólido-líquido,lo que sugiere que las moléculas del adsorbato se organizan más al adsorberse sobre la superficie del sólido.

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción, se emplea la ecuación de van´t Hoff, obtenida al sustituir las ecuaciones (11) y (12) quedando como sigue:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (13)$$

La constante de equilibrio es obtenida del coeficiente de distribución K_d según la ecuación (14) (Rahmani-Sani y col., 2016).

$$K_d = K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (14)$$

Donde C_a y C_e son la concentración de adsorbato en el equilibrio en solución y adsorbido respectivamente (mg/L), T es la temperatura expresada en Kelvin (K) y R es la constante ideal de los gases ($8.31\ J/(mol \cdot K)$).

Generalmente el valor de la energía libre de Gibbs no solo da la espontaneidad del proceso de adsorción sino también el tipo de adsorción. Si los valores están en el rango de 0 a -20 kJ/mol el proceso está caracterizado por una fisisorción. En cambio, si el rango es entre -80 a $-400\ KJ/mol$ será una quimisorción (Zapata y Alonso, 2014).

Otro de los parámetros termodinámicos importantes es la energía de activación (J/mol), la cual se puede calcular conociendo la constante de velocidad del modelo cinético que mejor describe el proceso de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (15)$$

Donde E_a es la energía de activación (J/mol), A es la constante de Arrhenius, R es la constante de los gases ideales ($8.31\ J/(mol \cdot K)$) y T la temperatura bajo la cual se desarrolla el proceso de adsorción expresada en Kelvin (K). Graficando $\ln K$ vs. $\frac{1}{T}$ se obtiene el valor de la energía de activación, la cual proporciona información sobre el tipo de adsorción y se complementa con la energía libre de Gibbs (Blanco y col., 2016).

Es conocido que la adsorción puede verse afectada o beneficiada de acuerdo con diferentes factores y variables, conocidas como variables de proceso. Ejemplos de estos factores se

consideran las propiedades fisicoquímicas del adsorbato en la fase líquida, las características del adsorbente y la interacción adsorbato-adsorbente. Como variables de proceso se pueden citar: el tiempo de contacto, la temperatura, la concentración inicial del adsorbato en la fase líquida, el tamaño de partícula del adsorbente, la dosis de adsorbente y el pH del medio en el cual está presente la sustancia a adsorberse como es el colector. Por lo tanto, cuando se obtienen los mejores valores de las variables de proceso se puede contribuir a hacer más eficiente el proceso de flotación desde las primeras etapas de este (Ávila, 2019).

2.5 Técnicas de análisis superficial

En el procesamiento de minerales, muchas separaciones dependen de la modificación de la superficie de los minerales mediante reactivos químicos. El éxito de estas separaciones está directamente relacionado con la composición y naturaleza de las superficies minerales, así como con la forma en que los reactivos interactúan con ellas.

En este contexto, la composición interna del mineral (bulk) suele ser irrelevante. Por ejemplo, en el proceso de flotación, lo fundamental es la composición superficial del mineral y su interacción con los reactivos, ya sea para su activación o depresión. Incluso si un colector se diseña para un mineral específico, su eficiencia puede verse afectada por las condiciones de la pulpa o la superficie del mineral, especialmente si la adsorción del reactivo favorece la ganga del mineral en lugar del mineral objetivo.

Un conocimiento profundo de la composición de las especies minerales en condiciones de proceso y del mecanismo de interacción de los reactivos con las superficies minerales es esencial para el diseño, selección y la optimización de los procesos de separación de minerales.

Un conocimiento profundo de la composición de las especies minerales en condiciones de proceso y del mecanismo de interacción de los reactivos con las superficies minerales es esencial para el diseño, selección y la optimización de los procesos de separación de minerales. A lo largo de los años, se han realizado esfuerzos importantes para obtener información sobre la composición superficial de los minerales, probando numerosas

técnicas analíticas. Hasta hace tres décadas, la mayoría de estas técnicas solo proporcionaban información indirecta sobre la composición superficial del mineral.

En la actualidad las técnicas de análisis superficial permiten caracterizar directamente la adsorción del colector, identificar los grupos funcionales involucrados y evaluar la modificación de propiedades clave como la carga superficial y la hidrofobicidad.

Una de las técnicas más versátiles y ampliamente utilizadas desde los años 70 ha sido la Espectroscopía Infrarroja (IR), aplicada en la identificación y caracterización de las interacciones reactivo-mineral. Su utilidad radica en el análisis de los espectros infrarrojos, observando cambios en los picos antes y después de la adsorción de reactivos. Esto permite obtener información sobre la identidad de las especies adsorbidas y sus enlaces moleculares.

Sin embargo, la Espectroscopía IR tiene algunas limitaciones:

- Presencia de agua: Puede enmascarar picos importantes.
- Baja sensibilidad: Requiere elevadas concentraciones de reactivos, superiores a las usadas en flotación.
- Restricciones en el tamaño de partícula: sólo es efectiva en polvos muy finos.

Estas limitaciones pueden superarse en gran medida mediante el modo de reflexión, siendo la técnica más empleada la Reflexión Total Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). En este método, la muestra se coloca sobre un cristal de alto índice de refracción (como Ge, TlBr/TlI o AgCl), y la radiación se orienta de manera que se produzca reflexión total interna en la interfase entre el cristal y la muestra (Khmeleva y col., 2006). Este enfoque permite obtener información sobre las capas superficiales del material, típicamente de menos de $2\ \mu m$ de profundidad.

Otra técnica fundamental en la caracterización mineralógica es la Difracción de Rayos X (DRX). Este método consiste en irradiar la muestra con rayos X, cuyas ondas se difractan y generan un espectro característico que proporciona información sobre la composición

química estructural y las fases cristalinas del mineral. A través de DRX, es posible determinar:

- Fases mineralógicas.
- Porcentaje de cristalinidad.
- Tamaño del cristalito.

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) será aplicada en este estudio para determinar las fases minerales en dos muestras distintas del mineral conteniendo esfalerita (ZnS).

En la tabla 5, se presentan las técnicas utilizadas en esta investigación para la caracterización de minerales e interfaces sólido-solución.

Tabla 5. Técnicas analíticas para la caracterización de la esfalerita (ZnS).

Técnica	**Acrónimo**	**Información obtenida**
Difracción de rayos X	**DRX**	La técnica se empleará para identificar las fases del mineral antes de las pruebas de adsorción y obtener información sobre su estructura cristalidad.
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	**FTIR**	Permite identificar grupos funcionales que puedan estar presente en la superficie del mineral.
Espectroscopía Ultravioleta-Visible	**UV-Vis**	Se encarga de medir la atenuación de un haz de luz después de su paso a través de la muestra. Esta técnica es comúnmente usada para la detección de grupos funcionales, detección de impurezas, análisis cualitativos y cuantitativos. La técnica es utilizada en la cuantificación en solución de los colectores sintetizados.
Fluorescencia de Rayos X	**XRF**	Permite identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en la superficie del mineral con gran

	precisión, dependiendo del tipo de muestra y equipo utilizado.

Estas técnicas no solo permitirán establecer el proceso de adsorción, sino que también permitirán correlacionar los resultados experimentales con los modelos cinéticos, isotérmicos y termodinámicos, fortaleciendo la base metodológica del estudio.

2.6 Ángulo de contacto en la flotación

El proceso de flotación en el procesamiento de minerales está influenciado por la superficie hidratada de los minerales, cuya estructura depende de diversos factores, como la naturaleza del mineral, la interacción con reactivos químicos, la composición de la solución y otras condiciones del sistema (Klassen y Mocrousor, 1959). La hidratación del mineral afecta la solubilidad y la adsorción de reactivos, lo que influye directamente en la adhesión de las burbujas al mineral.

La actividad de una superficie mineral en relación con los reactivos de flotación depende de las fuerzas que actúan en la superficie. Para que sea factible la flotación de partículas sólidas o líquidas más densas que el líquido, es preciso que la adherencia de las partículas a las burbujas de gas sea mayor que la tendencia a establecer un contacto entre las partículas y el líquido.

El contacto entre un sólido y un líquido puede cuantificarse mediante la medida del ángulo de contacto, el cual representa la interacción entre la superficie del mineral y el medio líquido. Estas mediciones aportan información sobre la eficacia del colector en transformar la superficie mineral desde un estado hidrofílico hacia uno hidrofóbico, condición necesaria para su recuperación por flotación.

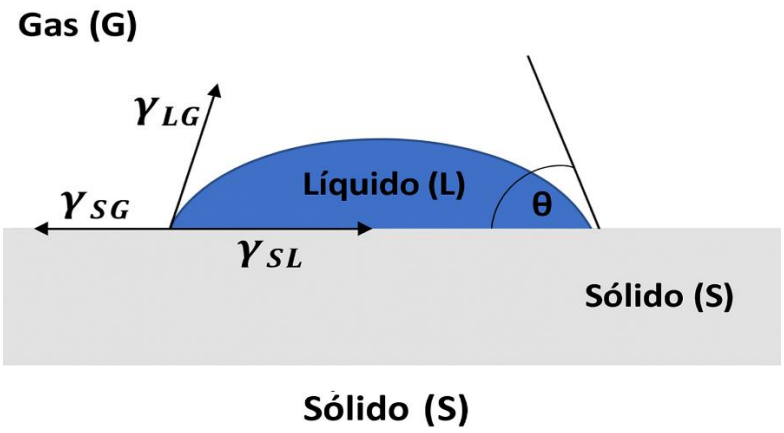


Figura 9. Representación esquemática de una gota sésil de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G).

El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. Su valor depende de la relación entre las fuerzas adhesivas entre el sólido y el líquido, así como de las fuerzas cohesivas del propio líquido. La mojabilidad de un sólido por un líquido se determina mediante este parámetro y es un aspecto clave en el estudio fundamental del procesamiento de minerales. A través del análisis del ángulo de contacto, es posible comprender la afinidad de la superficie con colectores y depresores, lo que permite predecir su comportamiento en flotación (Srdjan, 2007).

El ángulo de contacto se define entre la horizontal y la línea tangente a la interfase en el punto de contacto de las tres fases involucradas: gas, líquido y sólido, como se muestra en la Figura 9. Su valor se obtiene mediante la ecuación de Young, que describe el equilibrio de las fuerzas interfaciales en sistemas de flotación (Adamson y Gast, 1997):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \tag{16}$$

Donde γ_{SG} es la tensión interfacial entre el sólido y el vapor (aire), γ_{SL} es la tensión interfacial entre el sólido y la fase líquida, γ_{LG} es la tensión interfacial entre el líquido y la fase vapor, y θ es el ángulo de contacto de la superficie de estudio. Una superficie es

considerada substancialmente hidrofóbica si su ángulo de contacto es del orden de 70 a 90°; por otra parte, si el ángulo de contacto se encuentra en el intervalo de 10 a 30° la superficie es considerada hidrofílica.

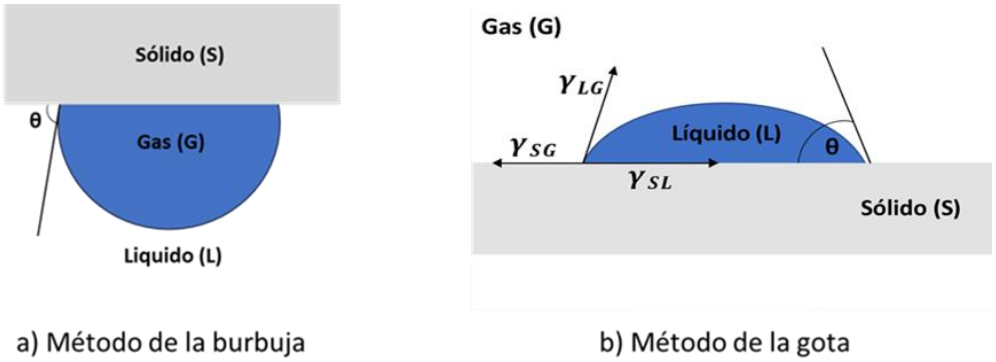


Figura 10. Métodos utilizados para la medición de ángulo de contacto (Adamson y Gast, 1997).

El ángulo de contacto se mide mediante los métodos de la gota y la burbuja sésil, como se muestra en la Figura 10. En el método de la gota, se coloca una gota de líquido puro o a concentración conocida sobre el sólido, y se mide el ángulo formado. En el método de la burbuja sésil, se introduce una burbuja de gas (preferentemente nitrógeno) en el líquido, y se mide el ángulo entre la burbuja y el sólido. La diferencia en la medición de θ se debe al tipo de interfaz formada en cada método.

Un ejemplo del uso de la medición de ángulo de contacto para evaluar la interacción entre colectores tipo xantógeno formiato y superficies minerales se encuentra en el estudio de López (2024), en el cual se analizó la hidrofobicidad inducida por estos colectores en residuos metalúrgicos con contenido de plata. El estudio demostró que el ángulo de contacto aumenta significativamente tras la adsorción del colector, indicando una modificación efectiva de la mojabilidad superficial. Este tipo de evidencia experimental permite correlacionar la eficiencia de flotación con la capacidad del xantógeno formiato para inducir en la superficie mineral un carácter hidrofóbico.

2.7 Potencial zeta

Cuando un sólido se sumerge en agua, si su superficie posee una carga uniforme, atraerá una contra carga debido a la interacción con el agua o los electrolitos presentes en la solución. Como resultado, se genera un potencial superficial, el cual disminuye en la dirección del fluido.

En procesos como la flotación, existen grandes cantidades de especies cargadas en la solución, lo que dificulta la medición precisa del potencial superficial.

El potencial ζ es una de las propiedades electrocinéticas más importantes en el estudio de minerales, ya que refleja el potencial eléctrico generado en la interfase sólido–líquido como resultado del movimiento relativo de partículas en suspensión (Sparks, 1998). Además, la medición del potencial ζ permite evaluar cómo se modifica la carga superficial del mineral después de la adsorción del colector. Esta información puede utilizarse para determinar la naturaleza de la interacción entre el colectores y la superficie mineral, y establecer condiciones óptimas para la flotación.

La comprensión de los fenómenos asociados con la carga superficial de una fase sólida en contacto con una líquida fue posible gracias a la teoría de la doble capa eléctrica. De acuerdo con esta teoría, el potencial electrocinético o Zeta es una propiedad medible de una interfaz electrizada.

Cuando una interfaz electrizada entre dos fases está bajo la influencia de un campo eléctrico externo aplicado en paralelo a la superficie, se produce un movimiento relativo entre ambas fases. Este fenómeno se ilustra en la Figura 11.

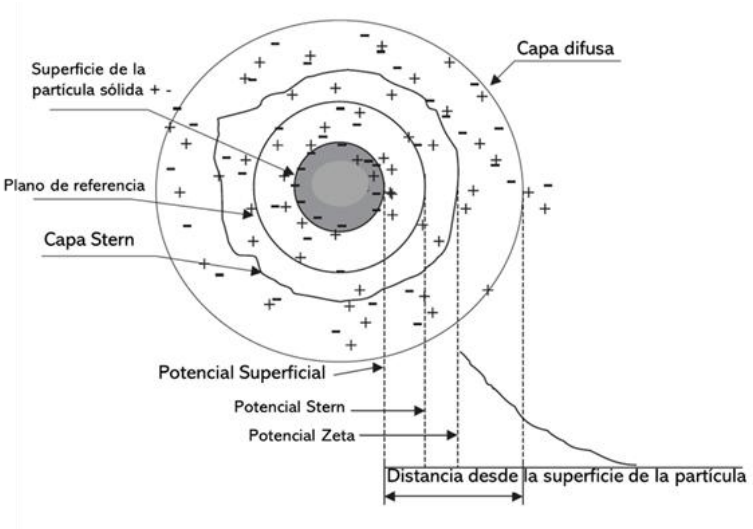


Figura 11. Ilustración esquemática del potencial ζ sobre una partícula, (Kaya y Fang, 1996).

2.7.1 La importancia del potencial zeta en la flotación

El proceso de flotación involucra la interacción de tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Estas interacciones provocan fenómenos como oxidación, hidratación e hidrólisis, que pueden generar modificaciones significativas en las propiedades superficiales del mineral. Dentro de estos procesos, hay dos factores claves que influyen directamente en la flotación (Fuerstenau, 1988):

- Interacción de las moléculas de agua con la superficie del mineral, ya sea en medio líquido o gaseoso.
- La doble capa eléctrica en la interfaz sólido/líquido, la cual influye en la humectación del sólido y en la naturaleza de la adsorción sobre su superficie.

La doble capa eléctrica desempeña un papel fundamental en el control de los procesos de flotación. Entre sus principales efectos destacan los siguientes (Fuerstenau, 1988):

- Regulación de la adsorción física de los reactivos de flotación a través de la carga superficie del mineral.
- Inhibición de la adsorción química de los colectores cuando la carga superficial es elevada.

- Control de la floculación y dispersión de las suspensiones minerales.
- Influencia de la doble capa en las burbujas de aire, afectando la eficiencia de los sistemas de flotación.
- Relación entre la cinética de flotación y el adelgazamiento de la película interfacial.

En los sistemas donde el colector es físicamente adsorbido, la flotación con colectores aniónicos o catiónicos depende de la carga de la superficie del mineral. Ajustando el pH del sistema, es posible favorecer o inhibir la flotación de un mineral. En este contexto, el punto de carga cero (PZC) se convierte en un parámetro electrocinético crucial, ya que define la condición de carga eléctrica en la superficie del mineral.

Además, la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector también juega un papel importante. Las interacciones cadena-cadena favorecen la adsorción cuando los iones de colector o depresor se agregan para formar micelas sobre la superficie del mineral. Los colectores fuertemente quimisorbentes pueden inducir la flotación incluso si la carga de la superficie del mineral es similar a la del colector. Sin embargo, si el pH aumenta significativamente por encima del PZC, es posible repeler el colector quimisorbente de la superficie del mineral.

El potencial Zeta (ζ) es una herramienta clave para analizar fenómenos interfaciales en estos sistemas (Fuerstenau y Pradip, 2005). En el caso de la esfalerita, su potencial Zeta varía dependiendo de factores como la composición superficial, el pH, el tiempo de acondicionamiento y la concentración de reactivos.

Popov y Vucinic (1990), realizaron estudios de microelectroforesis en partículas de esfalerita utilizando distintos reactivos y variando la concentración en función del pH. Sus hallazgos indicaron que:

- La esfalerita tiene un potencial zeta positivo en condiciones ácidas y negativo en medios alcalinos.
- Su punto isoeléctrico se ubica en un pH de 6.5.

- Al entrar en contacto con xantato, los valores del potencial Zeta no demostraron variación significativa, lo cual sugiere que no hubo adsorción y por lo tanto el colector no modifico la carga superficial del mineral. Esto puede ser normal en sistemas donde el colector se adsorbe de forma débil o no modifica la carga superficial del mineral de manera apreciable (véase la Figura 12).

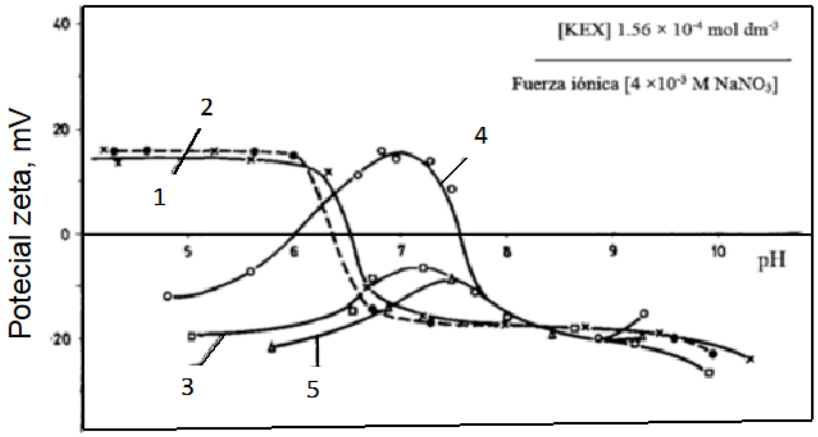


Figura 12. Potencial zeta de la esfalerita en función del pH: 1= sin reactivos; 2=1.56 × 10^{-4} mol dm^{-3} XEP; 3= 1.56 × 10^{-4} mol dm^{-3} $CuSO_4$; 4= 8.0 × 10^{-4} mol dm^{-3} $CuSO_4$; 5= 8.0 × 10^{-4} mol dm^{-3} $CuSO_4$ (decantación) + XEP; (Popov y Vucinic, 1990).

2.7.2 Variación del potencial Zeta en la esfalerita con soluciones de sulfato de cobre

El potencial (ζ) de la esfalerita varía en función de la concentración de sulfato de cobre en solución y el pH del sistema. Según los estudios de Popov y Vucinic (1990), cuando la esfalerita se acondiciona con soluciones de sulfato de cobre a diferentes concentraciones, los valores de potencial zeta muestran cambios significativos.

En todas las concentraciones analizadas, el potencial zeta se vuelve negativo por debajo de pH 6. Este comportamiento se atribuye a la interacción del Cu^{2+} con la superficie de la esfalerita, posiblemente mediante sustitución superficial de Zn^{2+}, lo que estabiliza la carga y evita la adsorción de H^+.

Aunque los cambios en el potencial zeta se atribuyen principalmente a procesos de adsorción superficial de especies de cobre, también se ha reportado que el Cu^{2+} puede

sustituir parcialmente al Zn^{2+} en la red cristalina de la esfalerita, especialmente bajo ciertas condiciones de pH y concentración. Esta sustitución estructural puede influir en la reactividad superficial del mineral.

En contraste, cuando la esfalerita se acondiciona con una menor concentración de cobre 1.5×10^{-4} moles de soluto por litro de solución (mol/dm^{-3}), el potencial Zeta se mantiene negativo en el rango de pH 6-8, sin presentar cambios de signo.

Asimismo, al acondicionar la esfalerita con cobre y xantato, el potencial Zeta permanece negativo en un rango de pH de 5.8 a 9.2, lo que sugiere una fuerte adsorción de xantato (X^-) en la superficie del mineral.

3. Metodología experimental para la evaluación de la adsorción de colectores tipo xantógeno formiato sobre esfalerita

3.1 Materiales

La Figura 13 representa el diagrama de trabajo experimental para el estudio de la interacción entre colectores XF y el mineral ZnS.

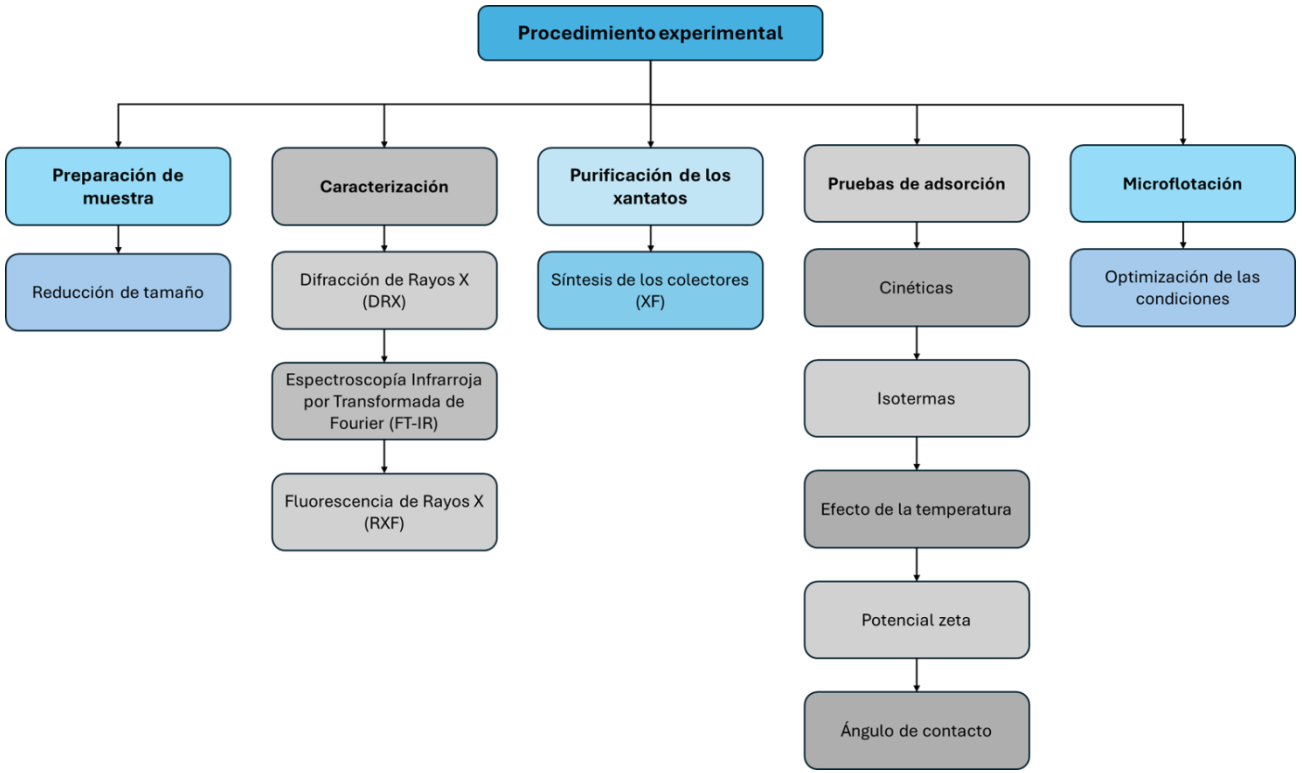


Figura 13. Diagrama de flujo de la metodología experimental realizada para la evaluación de la adsorción de colectores tipo xantógeno formiato sobre la esfalerita.

El procedimiento inicia con la preparación de la muestra de ZnS, la cual es caracterizada mediante técnicas como Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Fluorescencia de Rayos X (RXF).

Paralelamente, se lleva a cabo la purificación de los xantatos, seguida por la síntesis de los colectores (XF), representada mediante un esquema químico detallado. Posteriormente, se realizan pruebas de adsorción, que incluyen estudios de cinética, isotermas, efecto de la temperatura, potencial zeta y ángulo de contacto, con el objetivo de evaluar la eficiencia de los colectores sobre la superficie del mineral.

Finalmente, se ejecutan ensayos de microflotación, integrando los resultados de caracterización y adsorción para optimizar las condiciones del proceso. El diagrama combina ilustraciones y esquemas que visualizan cada etapa clave del experimento, facilitando la comprensión integral del enfoque metodológico.

3.1.2 Muestras de mineral

Para los estudios se utilizó una muestra de mineral de esfalerita (ZnS) del municipio de Mazapil, en el estado de Zacatecas, México, y su preparación se determinó según los requerimientos de cada serie de pruebas experimentales.

Se realizó la reducción de tamaño del mineral utilizado en los estudios de adsorción, microflotación, Espectroscopía (FT-IR) y medición del potencial (ζ). Las muestras fueron almacenadas en recipientes cerrados para evitar la oxidación.

3.1.3 Reactivos químicos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los colectores xantógeno formiatos fueron: xantato etílico de potasio (PEX), xantato isopropílico de potasio (PIPX) y xantato amílico de potasio (PAX), adquiridos en Flottec, en grado industrial. En la Tabla 6 se presentan todos los reactivos químicos empleados en este estudio.

Los xantatos con diferentes tamaños de cadenas carbonadas se sometieron a un proceso de purificación mediante el método de Foster (Wang y col., 1990). Este procedimiento

consistió en disolver el xantato en acetona, se filtró la mezcla y se agregó éter etílico para recristalizar el xantato. Posteriormente, se filtró el precipitado para obtener el compuesto purificado. Este proceso se repitió tres veces con el fin de eliminar impurezas y obtener colectores de alta pureza.

Los xantatos purificados fueron almacenados en recipientes cerrados, protegidos de la luz y a temperatura ambiente. Los compuestos tipo cloroformiato, empleados en la síntesis de los xantógeno formiato con distintas cadenas carbonadas y sustituyentes, fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, todos en grado analítico.

Tabla 6. Reactivos químicos.

Reactivo	Fórmula	Compañía	Aplicación	Pureza
Xantato etílico de potasio	$C_2H_5OCS_2K$	Alkemin	Síntesis de xantógeno	Purificado
Xantato isopropílico de potasio	$C_3H_7OCS_2K$	Flottec	Síntesis de xantógeno	Purificado
Xantato amílico de potasio	$C_5H_{11}OCS_2K$	Flotecc	Síntesis de xantógeno	Purificado
Etil cloroformiato	$C_3H_5ClO_2$	Sigma-Aldrich	Síntesis de xantógeno	Grado analítico
Propil cloroformiato	$C_4H_7ClO_2$	Sigma-Aldrich	Síntesis de xantógeno	Grado analítico
Butil cloroformiato	$C_5H_9ClO_2$	Sigma-Aldrich	Síntesis de xantógeno	Grado analítico
Isobutil cloroformiato	$C_5H_9ClO_2$	Sigma-Aldrich	Síntesis de xantógeno	Grado analítico
Fenil cloroformiato	$C_7H_5ClO_2$	Sigma-Aldrich	Síntesis de xantógeno	Grado analítico
Octil cloroformiato	$C_9H_{17}ClO_2$	Sigma-Aldrich	Síntesis de xantógeno	Grado analítico
Pentano	C_5H_{12}	Sigma-Aldrich	Síntesis de xantógeno	Grado analítico
Acetona	C_3H_6O	CTR Scientific	Purificación de xantato	Grado analítico
Éter etílico anhidro	$(CH_3CH_2)_2O$	CTR Scientific	Purificación de xantato	Grado analítico
Ácido clorhídrico	HCl	Fermont	Regulador de pH	Grado analítico
Hidróxido de sodio	NaOH	Fermont	Regulador de pH	Grado analítico

3.2 Síntesis de compuestos Xantógeno Formiato

Uno de los objetivos de este trabajo fue la síntesis de colectores tipo xantógeno formiato con diferentes tipos de sustituyentes. Para la preparación de estos compuestos, se empleó una relación molar 2:1 para asegurar una reacción completa; utilizando 2 moles de xantato (ROC(S)SK), disueltos en 25 mL de agua desionizada, y 1 mol de cloroformiato (R'OC(O)Cl), mezclado en 25 mL de pentano. Ambas soluciones fueron combinadas en un matraz de tres bocas, como se muestra en la Figura 14, mediante una adición controlada por separado en condiciones de agitación constante. El uso del matraz de tres bocas permitió la incorporación gradual de los reactivos en condiciones que favorecen la interacción entre fases, así como el control de la temperatura. Esta disposición experimental asegura una mezcla eficiente, minimiza la formación de subproductos y optimiza el rendimiento del xantógeno formiato.



Figura 14. Mezcla de ROC(S)SK $_{(agua)}$ + R´OC(O)Cl$_{(pentano)}$

La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a 400 rpm durante 24 horas, en un sistema de reflujo Figura 15a. Este montaje permitió la realización del proceso químico a temperatura ambiente, evitando la pérdida de disolvente durante la reacción.

Se consideró que la reacción había concluido cuando se observó un sobrenadante amarillo en la fase orgánica y un precipitado blanco en la fase acuosa, tal como se ilustra en la Figura 15b.

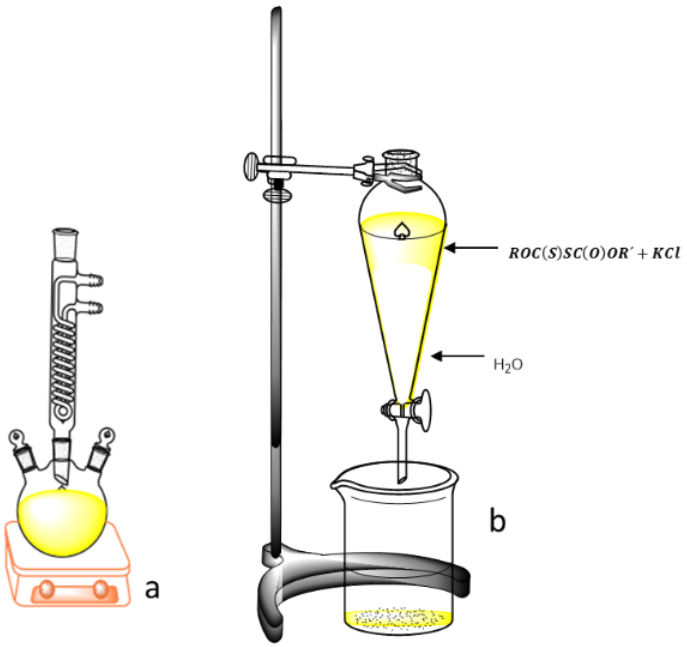


Figura 15. Sistema a reflujo (a), separación de fases entre el colector y el agua (b).

La reacción general para la síntesis de los xantógeno formiatos se presenta en la Figura 16.

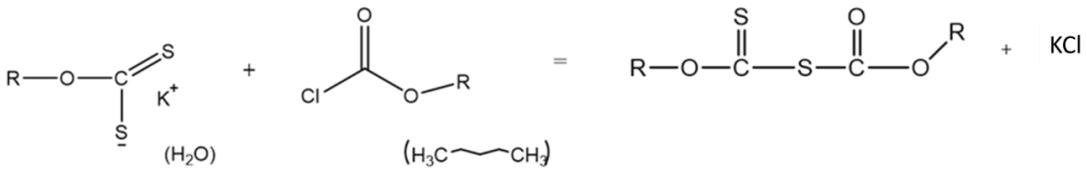


Figura 16. Síntesis de colector xantógeno formiato.

Los productos obtenidos fueron líquidos aceitosos de color amarillo, típicos de compuestos organosulfurados de los compuestos xantógeno formiato. Para verificar la obtención del compuesto deseado, los productos fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis y FT-

IR, lo que permitió identificar las longitudes de onda características de los grupos funcionales presentes en la estructura del colector.

3. 3 Caracterización del mineral antes y después de la adsorción

3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica no destructiva utilizada principalmente para la identificación de fases cristalinas, proporcionando información sobre los parámetros de la celda unitaria (Maqsood, 2010). La técnica se basa en la interacción de un haz de rayos X con la muestra mineral, donde un aspecto clave del análisis fue el ángulo entre los rayos incidentes y difractados, lo que permitió determinar la estructura cristalina del material.

Las muestras fueron analizadas a un tamaño de partícula de -400 mallas, montadas en un porta muestras y compactadas con el objetivo de minimizar orientaciones preferenciales que pudieran afectar el patrón de difracción. El análisis se realizó en un rango de 4° a 90°, con una velocidad de escaneo de 0.03s por paso, permitió obtener un difractograma detallado de las fases presentes.

El análisis se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8-Advance, utilizando la línea de radiación Cu-Kα (λ=1.5406 Å) y un voltaje de operación de 30 kV. Mediante esta técnica, se identificaron las fases cristalinas predominantes presentes en cada muestra, lo que permitió obtener información estructural relevante sobre su composición mineralógica.

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

La espectroscopía FT-IR fue una técnica de absorción selectiva que registró las bandas de absorción tras la interacción de determinadas frecuencias de luz con moléculas orgánicas, bajo irradiación en la región del infrarrojo. Este análisis fue fundamental para estudiar la relación entre la estructura molecular del material y su absorción infrarroja, lo que permitió caracterizar la composición química y funcionalidad de los compuestos (Susi, 1986).

Esta técnica fue utilizada para la identificación de grupos funcionales en la superficie de los materiales, proporcionando información detallada sobre interacciones intermoleculares, orientaciones y conformaciones moleculares. En un análisis de FT-IR, la muestra fue sometida a radiación electromagnética en la región del infrarrojo, donde la absorción de energía es directamente dependiente de la naturaleza de los grupos funcionales presentes (Larkin, 2011).

Además, los espectros de infrarrojo fueron obtenidos mediante reflexión del haz IR sobre la superficie de la muestra, lo que permitió evaluar cambios estructurales tras la adsorción del colector. Para la caracterización de los colectores sintetizados y las superficies minerales antes y después de la adsorción, se obtuvieron espectros en la región 500-4000 cm^{-1}, utilizando un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR con el accesorio de ATR (Reflexión Total Atenuada), equipado con cristal de diamante y con resolución de 4 cm^{-1}.

3.3.3 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La Fluorescencia de Rayos X (XRF) es una técnica analítica no destructiva, ampliamente utilizada para la identificación y cuantificación de elementos en muestras sólidas. La técnica se basa en la excitación de los átomos mediante rayos X de alta energía, lo que provoca la expulsión de electrones de los niveles internos de la estructura electrónica. Cuando los electrones de capas superiores ocupan su lugar, se emiten fotones característicos cuya energía es específica para cada elemento presente en la muestra.

Esta técnica fue adecuada para la caracterización química de materiales minerales, ya que permitió detectar elementos con número atómico mayor a 10, ofreciendo buena precisión en la determinación de su concentración (Jenkins, 1999). Entre sus ventajas destacan la rapidez en el análisis, la capacidad de realizar mediciones in situ sin preparación extensa de la muestra, y la posibilidad de obtener información elemental sin alterar la estructura física del material.

Para la evaluación de la composición química de la esfalerita (ZnS), se utilizó un Analizador XRF portátil DELTA, el cual empleó espectrometría de energía dispersiva (EDXRF) para

obtener un espectro detallado de los elementos presentes. El equipo optimizó la adquisición de datos mediante un tubo de rayos X con ánodo de rodio y detector de silicio, proporcionando una señal estable y minimizando el ruido en el espectro.

Previo al análisis, el analizador XFR fue calibrado utilizando estándares certificados de referencia, mediante la medición de un blanco analítico y un estándar multielemental, lo que permitió confirmar la estabilidad instrumental y detectar posibles desviaciones en la respuesta espectral.

3.4 Pruebas de adsorción de los colectores

El proceso de adsorción se expresa en términos de la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente, en el equilibrio. Esta cantidad, denominada capacidad de adsorción en equilibrio ($q_{e,}mg\ mg^{-1}$), se calcula mediante un balance de material del sistema de adsorción. En esencia, el adsorbato que desaparece de la solución, se asume que ha sido adsorbido por el adsorbente, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} * V \tag{17}$$

Donde:

- C_o y C_e en ($mg\ mg^{-1}$) representan las concentraciones del adsorbato inicial y en equilibrio, respectivamente.
- m es la masa del adsorbente seco utilizado (g).
- V es el volumen de la solución del adsorbato (L).

3.4.2 Determinación de λ_{max} de absorción (UV/Vis)

Para conocer la concentración del colector en la solución remanente, se empleó la técnica de espectroscopía UV/Vis. Para determinar la longitud de onda óptima de absorción (λmax), se preparó una solución de alcohol isopropílico y agua, la cual sirvió como blanco de lectura en el equipo (Figura 17).

Posteriormente, las soluciones fueron analizadas en un espectrofotómetro UV/Vis, realizando un barrido espectral de 190 a 400 nm. Se seleccionó la longitud de onda donde el colector mostró un máximo de absorbancia, definiendo así el valor de trabajo óptimo para las mediciones cuantitativas.

Con la λmax determinada, se construyó una curva de calibración (concentración vs. absorbancia), la cual permitió interpolar la concentración de cada colector utilizando la ecuación de Lambert-Beer (Abril y col., 2010), asegurando una cuantificación precisa del analito.

El equipo utilizado para la medición de absorbancia de la solución remanente en las pruebas de adsorción fue un espectrofotómetro UV/Vis modelo Génesis 10S UV-vis, marca Thermo Scientific Genesys 10S, equipado con celdas de cuarzo para garantizar una óptima transmisión de luz en el rango UV-visible.

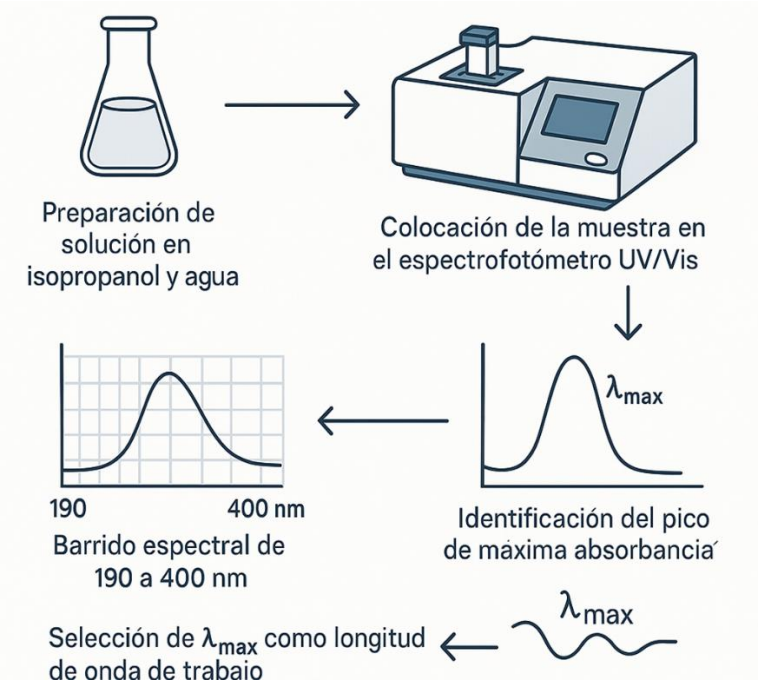


Figura 17. Procedimiento para determinación de la absorción por espectroscopía $\lambda_{máx}$-Vis.

3.4.3 Determinación de la relación masa-volumen óptima

Antes de iniciar los estudios de adsorción, se determinó la relación óptima entre la masa de adsorbente y el volumen de la solución, con el objetivo de alcanzar un equilibrio adecuado entre el colector y el mineral. Este procedimiento permitió definir la cantidad óptima de mineral para los experimentos de adsorción, asegurando un seguimiento preciso del proceso.

Para ello, se pesaron diferentes cantidades de mineral, las cuales fueron puestas en contacto con un volumen específico de la solución del colector. A intervalos de tiempo establecidos, las muestras fueron retiradas, filtradas, y el líquido remanente fue analizado mediante espectroscopía UV-Vis, con el propósito de determinar la concentración de colector no adsorbida.

Este experimento se realizó por duplicado para cada colector sintetizado y el mineral natural, bajo condiciones de temperatura ambiente, asegurando la reproducibilidad de los datos obtenidos.

3.4.4 Cinéticas de adsorción

Los estudios cinéticos permitieron evaluar la cantidad de colector adsorbido sobre la superficie del mineral en función del tiempo de contacto ($q_t \ vs \ t$).

Para la cinética de adsorción, se preparó una serie de muestras, en las cuales se colocó una cantidad específica de mineral en contacto con un volumen determinado de la solución del colector. La proporción entre masa de mineral y volumen de solución fue definida con base en pruebas preliminares, con el fin de asegurar una sensibilidad adecuada en la detección del colector no adsorbido, siguiendo el procedimiento de la Figura 18. A intervalos de tiempo definidos, se retiraron las muestras, se separaron las fases y la concentración del colector no adsorbido fue determinada mediante espectroscopía UV-Vis.

En todos los experimentos se mantuvieron condiciones constantes de temperatura y agitación, asegurando la reproducibilidad de los resultados. El procedimiento fue uniforme

para todos los colectores sintetizados, garantizando comparaciones precisas ente los diferentes sistemas.

Los datos experimentales obtenidos fueron empleados para ajustar distintos modelos cinéticos, con el propósito de identificar el modelo que mejor describiera el proceso de adsorción de los colectores sobre la superficie mineral, de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 3.

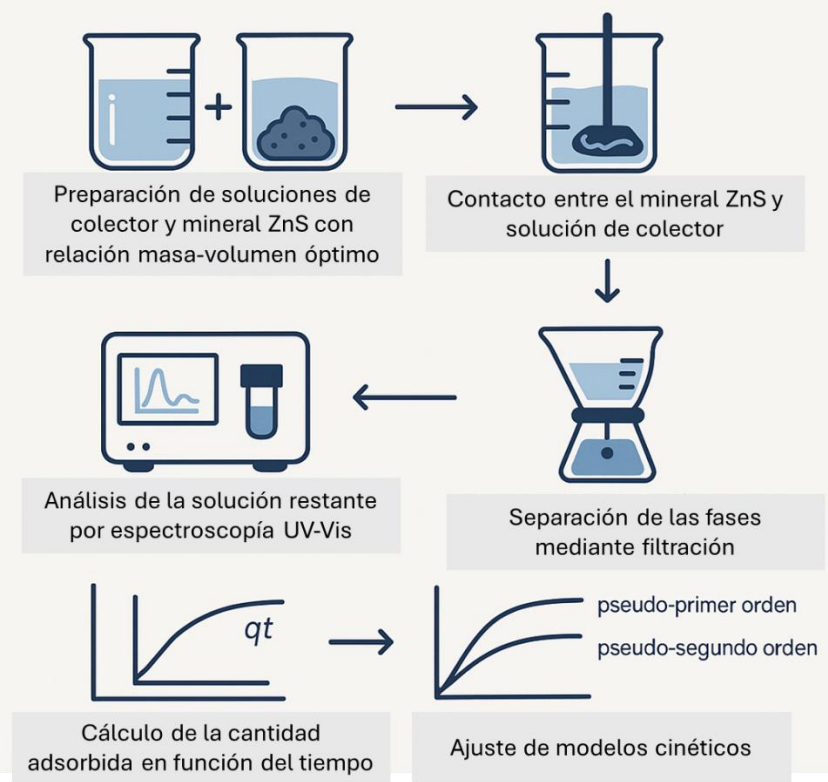


Figura 18. Procedimiento para la cinética de adsorción

3.4.5 Obtención de las isotermas de adsorción

Los experimentos permitieron establecer la relación entre la cantidad de colector adsorbido por unidad de masa de mineral y la concentración del colector en equilibrio (q_e vs. C_e).

Para ello, se prepararon soluciones con diferentes concentraciones iniciales del colector, las cuales fueron puestas en contacto con una cantidad constante del mineral, manteniendo las condiciones de equilibrio determinadas en los estudios cinéticos de adsorción, ver Figura

19. El procedimiento se llevó a cabo a valores de pH específicos (2, 4, 6 y 8) y a temperatura constante, comenzando con la temperatura ambiente.

La experimentación se realizó por triplicado para cada colector y cada mineral, manteniendo el sólido en suspensión durante todo el proceso. Una vez transcurrido el tiempo de equilibrio, la mezcla fue filtrada, y la cantidad de colector adsorbido fue expresada en unidades $\frac{mg}{g}$, calculada a partir de la concentración residual determinada mediante espectroscopía UV-Vis. Cabe destacar que todos los colectores fueron preparados a la misma concentración inicial en molaridad, lo que permite una comparación directa de su capacidad de adsorción. Además, se registraron los valores de pH final utilizando un potenciómetro, con el fin de descartar variaciones en la acidez como factor de interferencia en el sistema.

Los datos experimentales obtenidos fueron empleados para ajustar los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Temkin, de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 4, permitiendo identificar el modelo que mejor describiera el comportamiento de adsorción de los colectores sobre la superficie mineral.

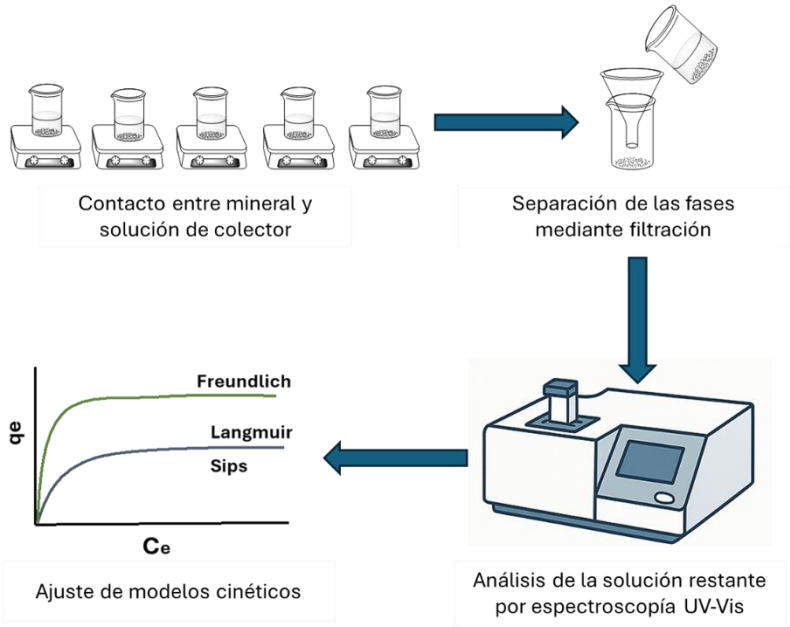


Figura 19. Esquema de la preparación de soluciones para la obtención de las isotermas de adsorción.

3.4.6 Estudio del efecto de temperatura

Para la determinación de los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción, se realizaron experimentos variando la temperatura. Se seleccionaron 3 temperaturas de trabajo: 25, 35 y 45 °C.

El procedimiento experimental se desarrolló de la siguiente manera: se preparó una serie de muestras, donde se colocó una cantidad específica de mineral en contacto con un volumen determinado de solución de colector a concentración fija, establecida previamente en los estudios de relación masa-volumen.

A intervalos de tiempo definidos, se tomaron muestras, se filtraron y se analizaron las concentraciones del colector no adsorbido mediante espectroscopia UV-Vis, esto se puede visualizar mejor a través del esquema de la Figura 20.

Durante todo el experimento, se mantuvo una agitación constante para garantizar la homogeneidad del sistema. Además, para cada temperatura de trabajo, se registró el pH final de la solución mediante un potenciómetro.

Para cada experimento se siguió la misma metodología, asegurando la reproducibilidad de los resultados y permitiendo la evaluación de los efectos térmicos sobre la adsorción de los colectores sintetizados.

Los valores de ΔG, ΔH y ΔS permitieron establecer si la adsorción de los colectores tipo xantógeno formiato sobre la superficie de la esfalerita fue espontánea, energéticamente favorable, y si el proceso estuvo gobernado predominantemente por interacciones de tipo físico (fisisorción) o químico (quimisorción).

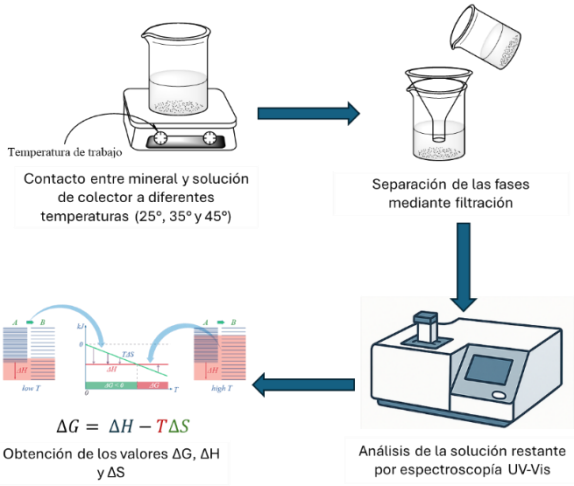


Figura 20. Esquema para el estudio del efecto de la temperatura.

3.5 Estudios de potencial zeta (ζ)

Los minerales en solución acuosa pueden experimentar cambios en su carga eléctrica superficial, los cuales dependen de factores como el tratamiento previo de la superficie, la composición de la solución, y el pH del medio. Dado que el pH regula la interacción de los iones H^+ y OH^- con la superficie del mineral, es un parámetro clave en sistemas de adsorción de colectores.

Las mediciones electrocinéticas permiten evaluar el movimiento relativo entre las fases sólida y líquida al aplicarse un campo eléctrico externo, lo que proporciona información valiosa sobre la interacción de los colectores con la superficie mineral. Dentro de estas mediciones, la técnica más utilizada en estudios de adsorción en minerales es la electroforesis, mediante la determinación del potencial zeta (ζ).

El potencial zeta es un indicador de la estabilidad coloidal de las partículas suspendidas en solución. Su valor está directamente relacionado con la fuerza de repulsión electrostática entre partículas, lo que influye en fenómenos de floculación, agregación y adsorción. En el contexto de la flotación de minerales, el ζ es fundamental para determinar el impacto de los colectores xantógeno formiato en la superficie de la esfalerita (Zhang y col., 2020).

3.5.1 Procedimiento experimental para los estudios de potencial zeta

Para los estudios del potencial (ζ), se utilizó una cantidad específica de mineral, establecida con base en los estudios de adsorción, con un tamaño de partícula de -400 mallas (menor que 38 μm).

1. Preparación de la solución y contacto con el mineral
    - Se suspendió el mineral en un volumen determinado de NaCl 0.01 M (electrólito de soporte).
    - Se trabajó a seis valores de pH: 2, 4, 6, 8, 10 y 12, regulados utilizando HCl o NaOH 0.1 M.
    - Se mantuvo la agitación magnética constante para garantizar que las partículas permanezcan homogéneamente distribuidas en suspensión.
2. Separación de partículas y medición del potencial ζ
    - La solución fue decantada, permitiendo la separación entre partículas grandes y finas.
    - Se tomó una alícuota de la fase superior, asegurando que contenga las partículas más finas, que tienen mayor movilidad electrocinética.
    - Se colocó la muestra en celdas específicas para medición de potencial zeta.
    - La lectura se realizó en un equipo Zetasizer Nano ZS90, utilizando dispersión dinámica de luz (DLS) para evaluar la movilidad electrocinética de las partículas.

De los resultados obtenidos se espera comprender cómo la modificación de la superficie mineral, inducida por los colectores, afecta la repulsión electrostática y, en consecuencia, la eficiencia del proceso de flotación.

3.6 Ángulo de contacto

En el presente trabajo, se emplearon muestras masivas de mineral de alta pureza, preparadas para obtener una superficie plana mediante un proceso de pulido. La caracterización de estas superficies se realizó utilizando dispositivos ópticos de baja

magnificación y alta resolución, que permitieron observar directamente la imagen de la gota o burbuja de aire sobre la superficie del mineral y así determinar el ángulo de contacto a partir de la imagen obtenida.

La imagen de la burbuja adherida fue proyectada en pantalla y el ángulo de contacto fue medido con un goniómetro. La técnica de la gota sésil, representada en la Figura 21, permitió capturar imágenes fotográficas para una mejor interpretación, como lo propusieron Leja y Poling (1960). La precisión de este método fue mejorando mediante altas ampliaciones en la cámara, lo que facilitó un análisis detallado de la intersección entre la superficie sólida y el perfil de la gota (Chau, 2009).

Este método presentó ventajas, entre ellas su facilidad de operación y el bajo requerimiento de muestra y líquido; en este caso, se utilizó una solución acondicionada con una concentración conocida de colector. La reproducibilidad y precisión de la medición del ángulo de contacto dependieron principalmente de la asignación de la línea tangente y la coherencia del operador. Fue esencial definir directrices específicas para utilizar el equipo y establecer puntos específicos de medición para obtener un valor promedio representativo de toda la superficie analizada.

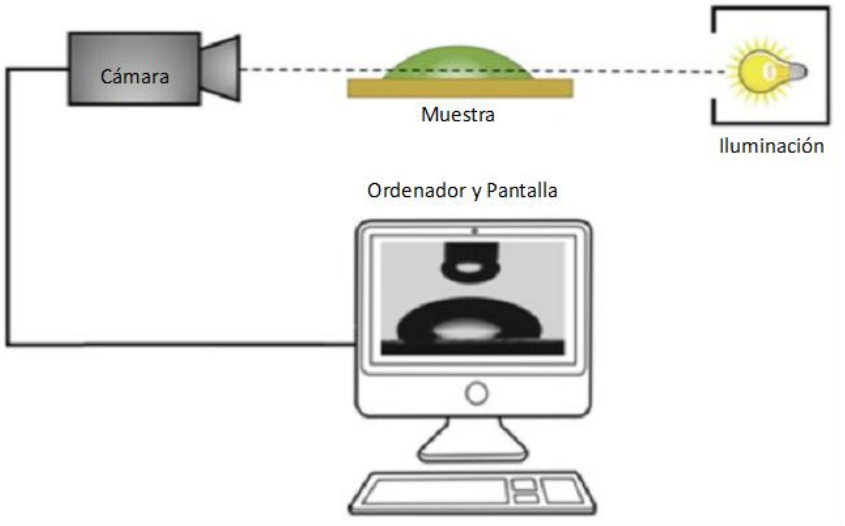


Figura 21. Representación gráfica de la técnica de la gota sésil.

El análisis del ángulo de contacto se efectuó con muestra de ZnS, la cual fue montada en resina epóxica. La probeta fue desbastada con lijas de carburo de silicio y pulidas para garantizar una superficie lisa.. Fue importante que el pulido fino se realizará antes de cada prueba con el propósito de renovar la superficie del mineral y minimizar efectos de contaminación.

Para cada condición experimental, se realizaron tres mediciones independientes del ángulo de contacto sobre la misma muestra, y se calculó un valor promedio representativo. Esta estrategia permitió reducir la variabilidad asociada a la colocación de la gota y a la lectura del ángulo.

El volumen de la gota también fue un parámetro controlado, ya que influye directamente en la forma, por tanto, en la medición del ángulo. En todos los casos, se utilizó un volumen constante de solución colectora, previamente definido, para asegurar la comparabilidad entre mediciones.

Una vez concluida la preparación, se procedió con el acondicionamiento de la muestra según los parámetros químicos y tiempos de interés. La interacción del perfil de la gota con la superficie del mineral fue analizada mediante un goniómetro marca Rame Hart, como se muestra en la Figura 22, donde se observó el instrumento y la imagen procesada en el ordenador para su evaluación.



Figura 22. Goniómetro marca Rame-Hart modelo 90-U3-CA y la imagen representativa

3.7 Estudios de microflotación

Los estudios de microflotación fueron realizados en un tubo de Hallimond, al cual se adaptó un sistema de inyección de nitrógeno gaseoso como se muestra en la Figura 23. Esta técnica permitió evaluar la flotabilidad inducida por los colectores sintetizados en la superficie de la esfalerita (ZnS).

El tiempo de flotación seleccionado fue de 1 a 5 minutos (Drzymala, 1994), asegurando la recuperación completa del material flotable. Aunque la flotación puede depender de múltiples factores, fue esencial analizar cuantitativamente su relación con variables clave como la concentración del colector, pH, la adsorción del reactivo colector, la velocidad de flujo, el tamaño de partícula y la estructura de la cama del mineral (Nutt y col., 1963). En el presente trabajo, los experimentos de microflotación se realizaron con el propósito de optimizar las condiciones de concentración de colectores y pH, maximizando la recuperación de mineral.

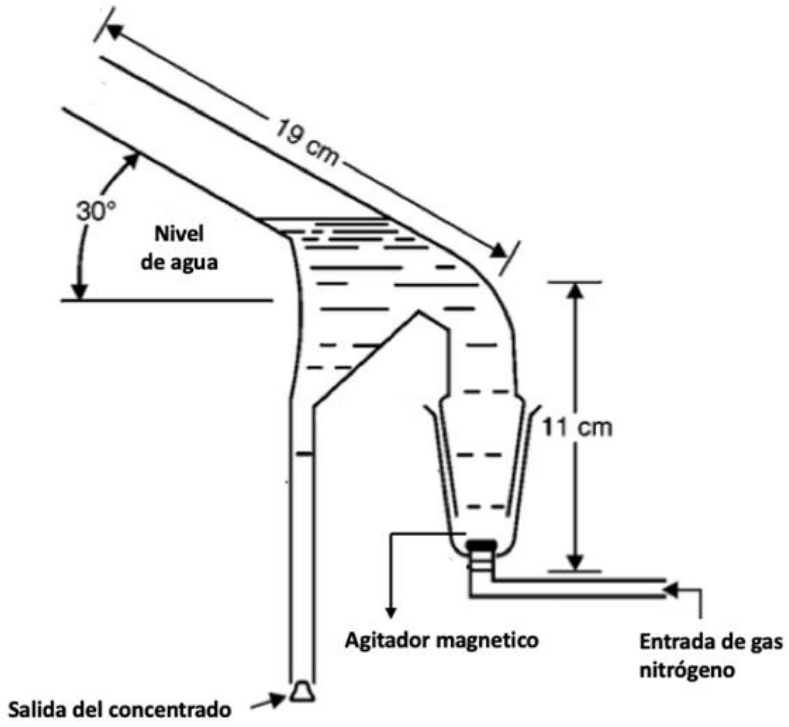


Figura 23. Esquema del tubo Hallimond para las pruebas de microflotación

Para cada ensayo, se utilizó 1.0 g de mineral con un tamaño de -75+45 μm, suspendido en $100\ mL$ de solución con una fuerza iónica constante de 0.01 mol/L de KNO_3 o $NaNO_3$ (electrolito de soporte).

El procedimiento experimental consiste en:

1. Acondicionamiento de la pulpa:
    - Se ajustó el pH inicial con NaOH o HCl (reguladores de pH).
    - Se agregó el colector a la concentración establecida y se mantuvo la suspensión bajo agitación magnética constante.
    - Se verificó el pH final antes de iniciar la flotación.
2. Flotación en el tubo Hallimond:
    - Se transfirió la pulpa acondicionada al tubo Hallimond.
    - Se mantuvo agitación magnética constante durante 1-3 minutos.
    - Se inyectó nitrógeno gaseoso grado industrial con un flujo controlado de $8.12\ mL/min$.

Se evaluaron las siguientes variables en la flotación:

- pH.
- Concentración de colector.
- Tiempo de flotación.
- Longitud de la cadena hidrocarbonada del colector (R1 y R2).

3.8 Optimización de las condiciones de flotación

Para optimizar las condiciones de flotación se utilizó un diseño experimental de superficie de respuesta Box-Behnken consistente en 15 pruebas con 3 puntos centrales. Los factores experimentales fueron el pH de la pulpa (2-10), la concentración del colector AXBF (20-100 ppm) y el tiempo de flotación (1.0-5.0 min). La variable de respuesta fue la recuperación de zinc (R_{Zn}, %). Se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) para evaluar la significación estadística de los factores involucrados en la flotación. Además, se elaboraron gráficos de efectos principales para visualizar el impacto individual de cada variable independiente.

Para explorar el efecto combinado de los factores y determinar las condiciones óptimas de flotación, se construyeron gráficos de superficies de respuesta.

Las condiciones de flotación optimizadas (concentración del colector, pH y tiempo de flotación), obtenidas a partir de las pruebas de microflotación, también fueron evaluadas en una celda de flotación de laboratorio Metso Denver modelo D-12. Para los experimentos se utilizó una celda de 1.0 L, una densidad de pulpa del 30% p/p, una velocidad de rotor de 1000 min^{-1} y metil isobutil carbinol (MIBC) como agente espumante.

4. Síntesis de reactivos colectores tipo xantógeno formiato

Inicialmente se sintetizaron dieciséis colectores tipo xantógeno formiato, diseñados para evaluar su desempeño. Sin embargo, durante el proceso de síntesis y caracterización, solo fueron seleccionados seis colectores con la finalidad de mostrar una estructura química representativa, es decir, colectores con sustituyentes cortos (etil), sustituyentes largos (amil) y sustituyentes complejos (fenil). Esto se realizó con la finalidad de reducir el numero de experimentos en el trabajo de estudio y evitar obtener resultados redundantes ya que entre algunos colectores la diferencia de peso molecular fue mínima.

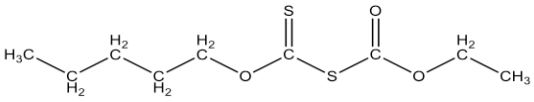
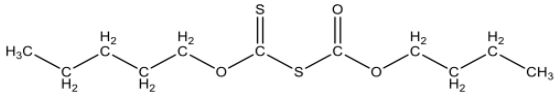
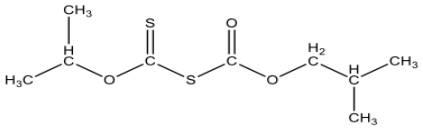
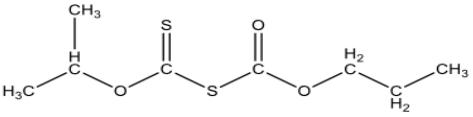
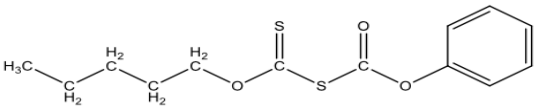
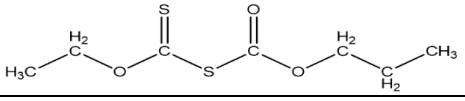
En la Tabla 7 se presentan los seis colectores sintetizados, junto con su fórmula química, peso molecular y longitud de onda característica de máxima absorción (λ_{max}). Estos colectores presentan variaciones estructurales que influyen en sus propiedades fisicoquímicas y en su desempeño durante los procesos de flotación.

El peso molecular, como se muestra en la Tabla 7, puede influir en la estabilidad del colector en solución, pero la velocidad y eficiencia de adsorción sobre la superficie mineral no dependen exclusivamente de este parámetro. Los resultados obtenidos en este estudio indican que factores como la estructura funcional, la afinidad química con la esfalerita y el comportamiento en distintos valores de pH son determinantes en el proceso de adsorción.

Asimismo, la longitud de onda de absorción (λ_{max}) proporcionó información espectroscópica útil para monitorear la presencia de los colectores en solución mediante

técnicas UV-Vis, permitiendo evaluar su estabilidad química y su comportamiento bajo distintas condiciones experimentales, lo cual fue clave para interpretar su eficiencia en los ensayos de adsorción.

Tabla 7. Compuestos tipo xantógeno formiato sintetizados.

Colector	Fórmula	PM[a] (g mol^{-1})	λ_{max} (nm)
Amil Xantógeno Etil Formiato (**AXEF**)		236.35	274
Amil Xantógeno Butil Formiato (**AXBF**)		264.40	274
Isopropil Xantógeno Isobutil Formiato (**iPXiBF**)		236.35	274
Isopropil Xantógeno Propil Formiato (**iPXPF**)		222.23	274
Amil Xantógeno Fenil Formiato (**AXFF**)		284.39	274
Etil Xantógeno Propil Formiato (**EXPF**)		208.30	275

PM[a] = peso molecular

4.1 Determinación de λ_{max} de los colectores sintetizados

La presencia de una banda de absorción a una determinada longitud de onda es una buena indicación de la presencia de un cromóforo, entendido como una región molecular donde la diferencia de energía entre dos orbitales electrónicos permite la absorción de radiación electromagnética. Aunque el término se asocia tradicionalmente con el espectro visible, en este estudio se considera también la región ultravioleta, ya que los colectores tipo xantógeno formiato presentan absorciones características. La posición del máximo no es fija, sino que depende, en parte, del entorno molecular del cromóforo y del disolvente en el que se encuentre disuelta la muestra (Mohammed, 2018). Otros parámetros, como pH y

temperatura, también pueden causar cambios tanto en la intensidad como en la longitud de onda de los máximos de absorbancia.

Para el presente estudio se utilizó como disolvente una mezcla de alcohol etílico y agua en diversas proporciones, dependiendo del grado de solubilidad del colector estudiado.

La espectrofotometría UV/Vis es una técnica ampliamente utilizada para determinar la concentración de especies del colector, así como para detectar posibles productos de descomposición mediante cambios en el espectro de absorción. En el presente estudio, se observó que los espectros de los colectores sintetizados mostraron una máximo de absorción entre 274 y 275 nm, como se presenta en la Tabla 7.

Como era de esperarse la naturaleza de los grupos sustituyentes tiene un efecto moderado sobre la interacción electrónica dentro de la molécula. En particular, la presencia de sustituyentes alquílicos y aromáticos en cada compuesto parece generar ligeros desplazamientos en la absorción observada. Aunque estudios como el de Leja (1982) señalan que los sustituyentes pueden influir en la absorción espectroscópica de compuestos tipo xantato, los datos obtenidos en este estudio muestran que, bajo condiciones controladas de pH y temperatura, la absorción máxima de los colectores se mantiene dentro de un rango estrecho, lo que sugiere estabilidad estructural en solución.

De acuerdo con los espectros UV-Vis mostrados en la Figura 24, diversos compuestos relacionados con la síntesis de xantógeno formiatos presentan absorciones características, como el ion xantato (301 nm), ácido xántico (270 nm), ion monotiocarbamato (223–226 nm), disulfuro de carbono (206.5 nm) y dixantógeno (238 y 283 nm). Aunque el ion xantato es el reactivo de partida, su detección podría indicar presencia residual en solución. En este estudio, los espectros UV-Vis de los colectores sintetizados no mostraron señales adicionales atribuibles a estas especies (Figura 25). Además, los análisis complementarios por FTIR confirmaron la presencia de los grupos funcionales esperados y la ausencia de señales atribuibles a subproductos. Junto con el dato de pureza del 98% en los formiatos y la purificación por triplicado de los xantatos industriales, estos resultados sugieren que la

síntesis dio lugar a productos de alta pureza junto con la ausencia de subproductos detectables mediante las técnicas de caracterización aplicadas.

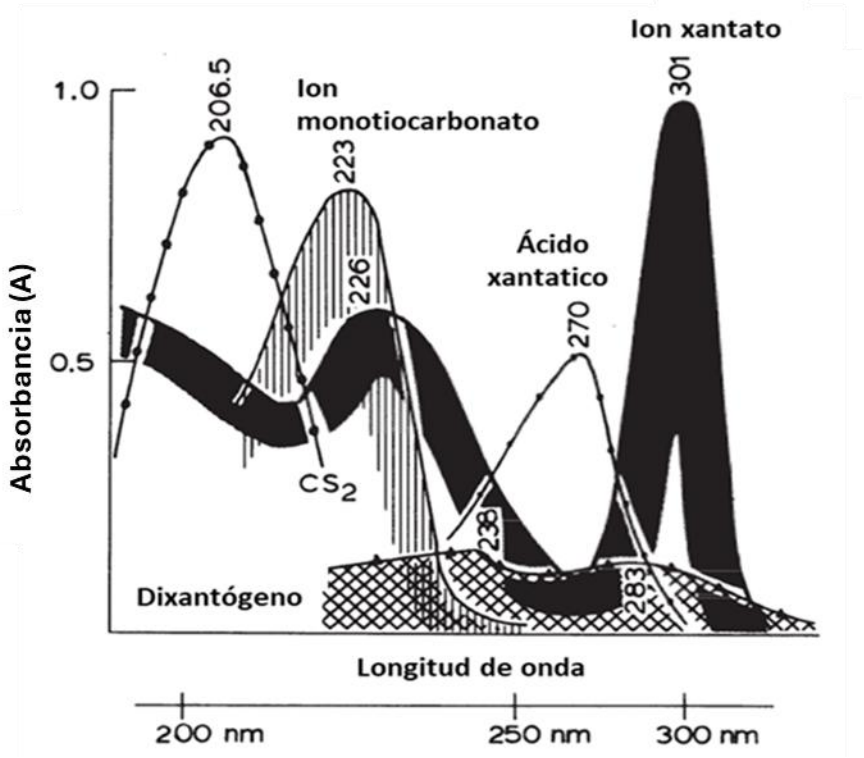


Figura 24. Espectro Uv-Vis de los productos de las reacciones de descomposición del xantato (Leja, 1982).

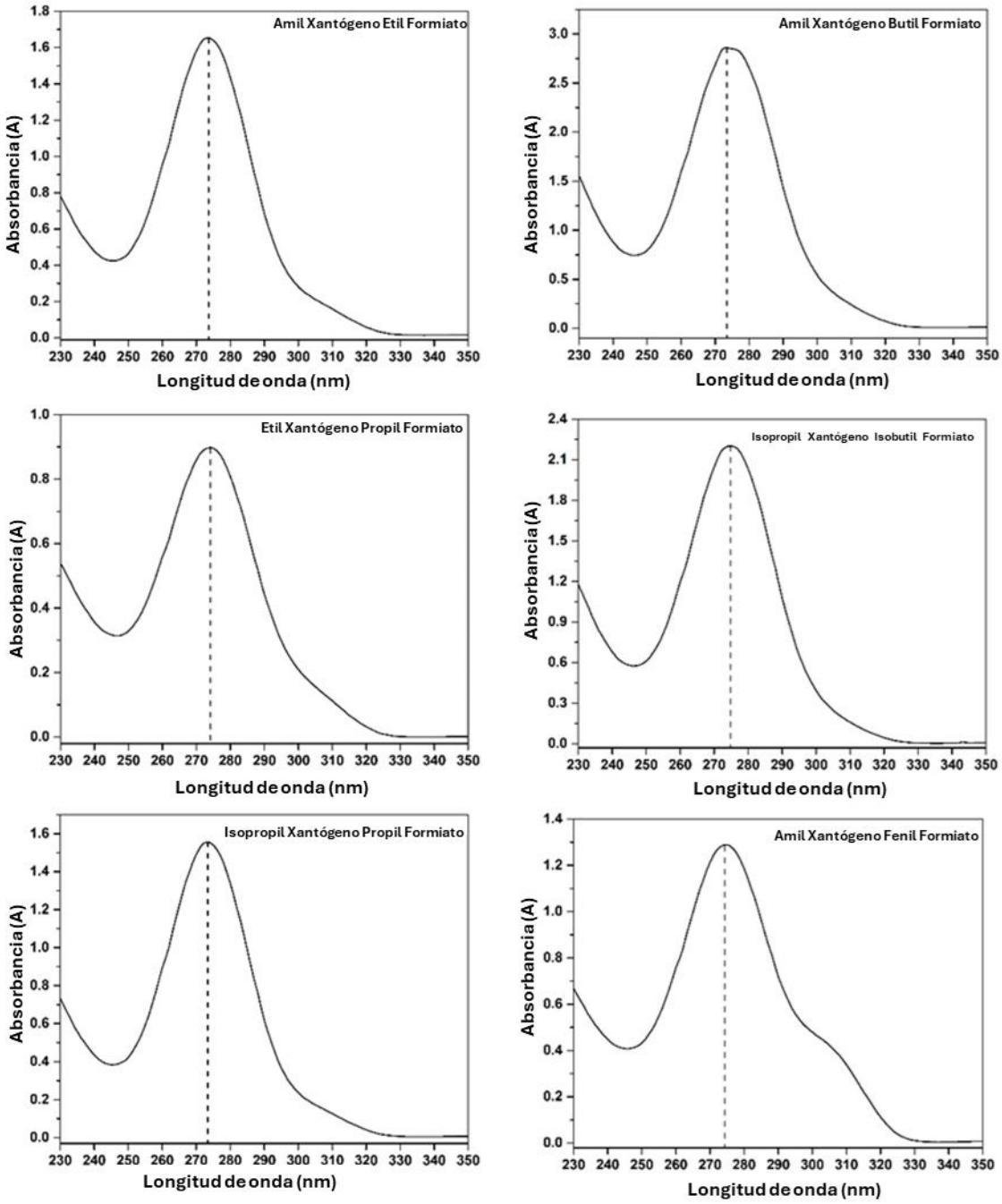


Figura 25. Espectro UV-Vis de los colectores xantógeno formiatos sintetizados a una concentración de 0.002M.

4.2 Caracterización de los colectores mediante Espectrofotometría Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

En el presente estudio, la espectroscopía IR se empleó para identificar las vibraciones características de los grupos funcionales principales de los compuestos tipo xantógeno formiato, con el objetivo de confirmar la efectividad de la síntesis realizada.

Los espectros FT-IR mostrados en la Figura 26 confirman la síntesis de los seis colectores sintetizados. El pico intenso en el rango de 1018 a 1033 cm^{-1} corresponde al enlace C=S (Silverstein y col., 2005) para todos los compuestos sintetizados. En cuanto al grupo éster, se observa una banda de absorción en el rango de 1126 a 1272 cm^{-1}, atribuida al estiramiento del enlace C–O asimétrico, como se ha reportado en estudios espectroscópicos de compuestos tipo éster (Silverstein y col., 2005). Las señales observadas entre 1751 y 1758 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento del grupo carbonilo (C=O). Las señales débiles observadas en el rango de 802–848 cm^{-1} se asignaron al enlace C-S asociado al grupo C(O)S, mientras que las señales en el rango de 663–686 cm^{-1} se atribuyeron al estiramiento del grupo O-C=O. En la región comprendida entre 2700 y 3200 cm^{-1}, las señales son fuertes y bien definidas, y corresponden a los enlaces C-H (estiramiento CH_2 y CH_3). En el caso del colector amil xantógeno fenil formiato (AXFF), es evidente una señal distintiva atribuible al grupo aromático en 1596 cm^{-1} (Silverstein y col., 2005).

Además, al comparar los espectros obtenidos con valores de referencia en la literatura, se observa que los patrones espectrales obtenidos en este estudio coinciden con los reportados para compuestos similares, lo que refuerza la validez de la síntesis realizada. La intensidad de las bandas observadas sugiere que se formó el colector deseado ya que no detectan señales adicionales que indiquen la presencia de subproductos o impurezas. Aunque no todos los picos están etiquetados directamente en la Figura 26, la asignación completa de bandas se presenta en el apéndice C, lo que permite una interpretación detallada y respaldada por referencias espectroscópicas.

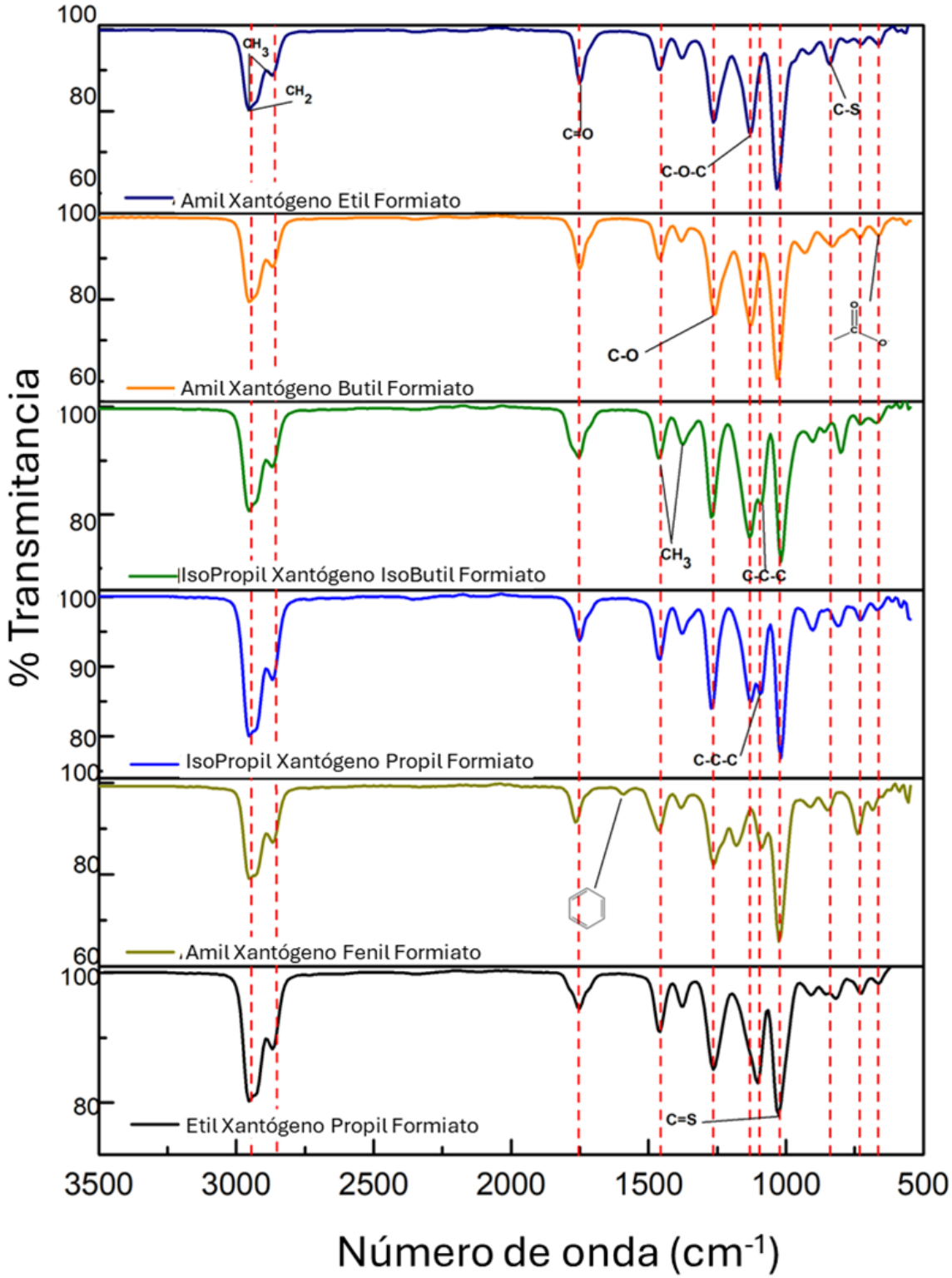


Figura 26. Espectros IR de los seis colectores sintetizados.

5. Caracterización de la esfalerita antes y después de la adsorción de los colectores

La Figura 27 muestra difractograma de la muestra natural utilizada en este estudio, con asteriscos rojos se identifica la fase mineral esfalerita (ZnS) y con asteriscos verdes se identifica la fase mineral pirita, se debe de señalar que la baja intensidad de la pirita y la ausencia de señales adicionales en el difractograma sugiere que no se detectaron otras fases cristalinas dentro del límite de sensibilidad del equipo, lo que indica que la muestra está compuesta mayoritariamente por ZnS.

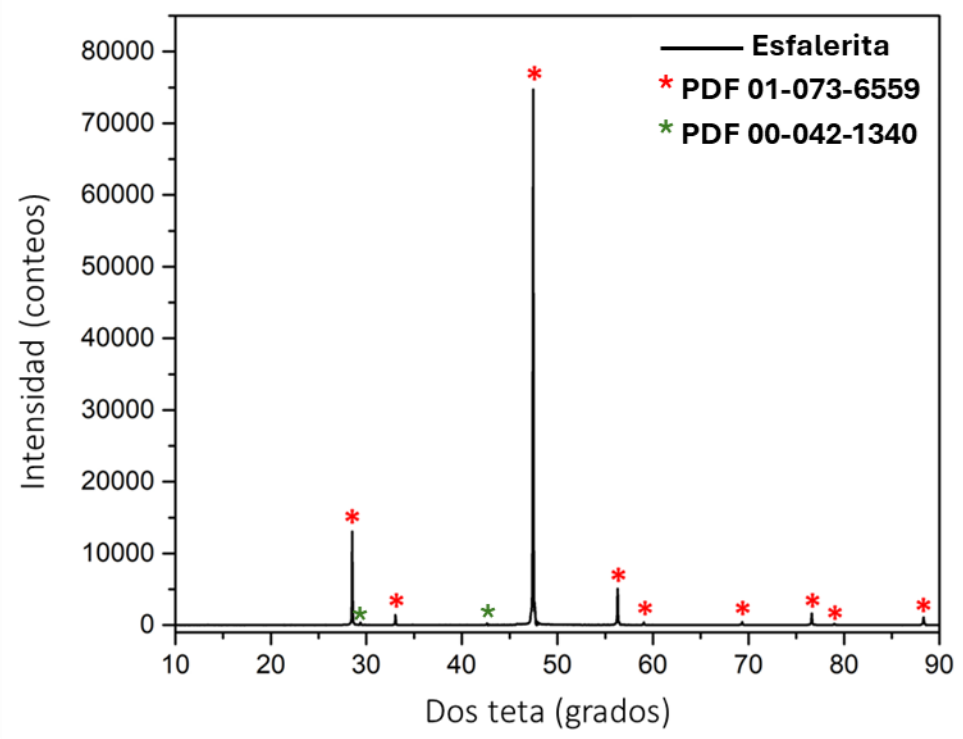


Figura 27. Difractograma de la muestra natural de esfalerita.

El análisis químico realizado por espectroscopía de absorción atómica (EAA) indica los siguientes contenidos en porcentaje en peso (% p/p):

- Zinc (Zn) = 61%, equivalente al 90.85 % de esfalerita, lo que confirmó que la muestra estuvo mayoritariamente compuesta por esta fase mineral.

- Hierro (Fe) = 2.4%, equivalente a 5.15% de FeS_2. Las señales tenues en el difractograma coinciden con posiciones características de pirita, lo que sugiere su presencia como fase secundaria en la muestra.
- Silicio (Si) = 1.4 %, atribuible a la presencia de cuarzo (SiO_2), el cual puede estar disperso en la matriz mineral o como una fase menor dentro de la muestra.

El resto de los elementos presentes en la muestra mineral fueron determinados mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) y se presentan en la Tabla 8. La combinación de los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX) y FRX permite una caracterización estructural y química más completa de la muestra, facilitando la comprensión de su composición mineralógica. Esta información es esencial para evaluar su interacción con los colectores sintetizados durante las pruebas de microflotación.

Tabla 8. Análisis elemental de la muestra de esfalerita utilizada.

Elementos	Zn[a]	Fe	Cu	Pb	Si	Ca	Mn	As	Cd	Sb	LE[b]
Contenido (% p/p)	61	2.4	0.18	ND[b]	1.4	0.5	0.1	0.4	0.4	0.1	32.2

[a] Determinación por EAA; [b] ND = por debajo del límite de detección; [c] LE = Elementos de luz (número atómico < Mg).

6. Estudio de adsorción de los colectores sobre esfalerita

La adsorción de los colectores xantógeno formiatos sobre la superficie del mineral es un proceso clave en su desempeño, ya que determina la eficiencia de su interacción y la selectividad en aplicaciones industriales. Para caracterizar este fenómeno, se llevó a cabo un estudio cinético del proceso de adsorción, con el objetivo de determinar la relación óptima masa-volumen en condiciones controladas.

Para ello, se trabajó con distintas cantidades de mineral, desde 0.03 g como mínima hasta 0.5 g como máximo, en contacto con un colector a una concentración 1×10^{-4} M. Como se muestra en la Figura 28, se observa una tendencia clara: a medida que aumenta la cantidad de mineral, también lo hace la concentración adsorbida del colector, lo que sugiere que la superficie activa disponible juega un papel determinante en el proceso.

6.1 Determinación de la relación óptima masa-volumen

Se considera que la relación óptima masa-volumen se alcanza cuando la concentración adsorbida del colector se estabiliza, es decir, cuando un incremento en la cantidad de mineral no provoca un aumento significativo en la adsorción. En este estudio, se encontró que a partir de 0.3 g de mineral, la concentración adsorbida del colector EXPF alcanza un equilibrio, estableciendo esta cantidad como el punto óptimo para la adsorción, ver Figura 28.

El proceso de adsorción de los colectores es un fenómeno complejo que depende tanto de la interacción química como de las características de la superficie del mineral. Si bien se observa que la concentración en la adsorción se estabiliza a partir de una determinada cantidad de mineral, es necesario un análisis más detallado para definir el tipo de adsorción que está ocurriendo. Para ello, los estudios cinéticos y el ajuste a modelos de isotermas permitirán identificar con mayor precisión si la adsorción sigue un comportamiento homogéneo, como el modelo de Langmuir, o si presenta heterogeneidad en los sitios activos, como lo describe la isoterma de Sips. Además, el análisis cinético ayudará a comprender la velocidad del proceso y si este sigue un modelo de primer orden, segundo

orden o una aproximación más compleja. Con estos estudios se podrá establecer el mecanismo predominante de adsorción y su relevancia en la eficiencia del colector.

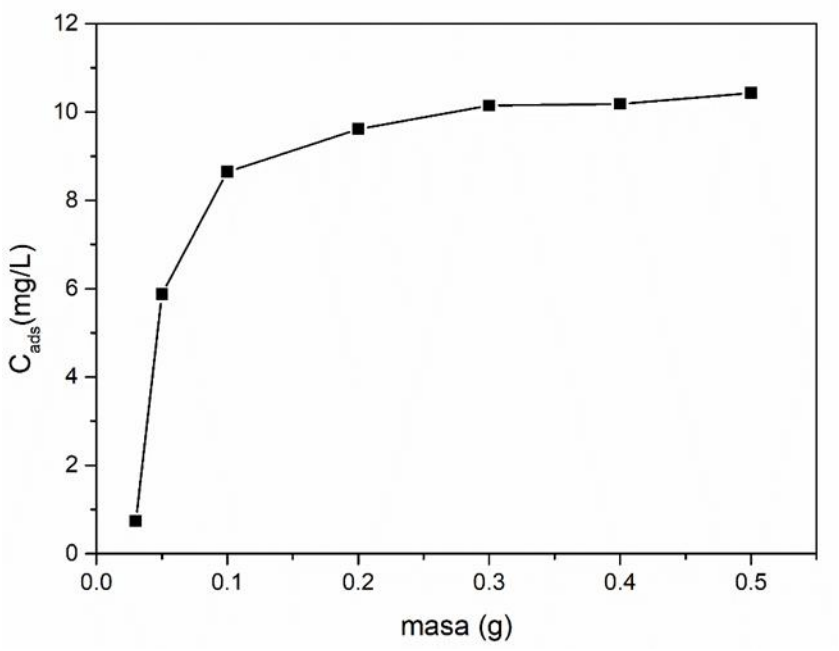


Figura 28. Determinación de la relación óptima masa /volumen para la adsorción del colector EXPF.

6. 2 Cinéticas de adsorción para ZnS

Una vez obtenidos los datos experimentales mostrados en las Figuras (29-34), se procedió a su análisis matemático mediante técnicas de ajuste no lineal utilizando el software OriginPro 9. Para determinar el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción, se consideraron tres enfoques teóricos:

1. **Modelo de Pseudo-Primer Orden**, basado en la hipótesis de que la velocidad de adsorción depende de la diferencia entre la cantidad máxima de adsorbato y la cantidad ya adsorbida.
2. **Modelo de Pseudo-Segundo Orden**, el cual asume que la velocidad de adsorción está controlada por interacciones químicas entre el colector y la superficie del mineral.

3. **Modelo de Elovich,** utilizado para sistemas heterogéneos con superficies activas no uniformes, donde la velocidad de adsorción disminuye progresivamente con el tiempo.

El ajuste de los datos a estos modelos se realizó considerando el coeficiente de determinación (R^2), el cual mide la fiabilidad del ajuste. Cuando más próximo a 1, mayor es la precisión del modelo en la descripción del proceso. Además, se utilizó la suma residual de cuadrados (RSS) para evaluar la discrepancia entre los datos experimentales y la función de regresión aplicada. Un valor bajo de RSS indica menor variabilidad en los datos y, por lo tanto, un mejor ajuste al modelo.

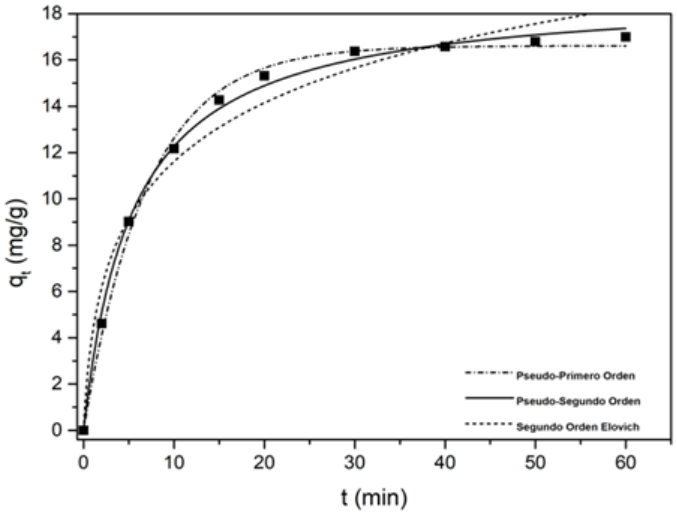


Figura 29. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector AXBF a pH = 2. Representación de $\boldsymbol{q_t}$ $(\boldsymbol{mg/g})$ vs. $\boldsymbol{t}$ $(\boldsymbol{min})$.

Tabla 9. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector AXBF sobre la esfalerita a diferentes pH

Modelo cinético	**pH**			
Pseudo-primer orden	**2**	**4**	**6**	**8**
$q_{e-exp}(mg\ g^{-1})$	17.041	15.122	14.578	9.4685
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	16.6129	17.22	18.4669	9.2639
$K_1(min^{-1})$	0.1425	0.0103	0.0045	0.0986
R^2	0.9704	0.9239	0.9385	0.977
RSS	8.1899	18.5406	15.0508	1.9352
Pseudo-segundo orden				
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	18.9434	15.0115	14.9551	10.8857
$K_2(min^{-1})$	0.0097	0.1447	0.0813	0.0109
R^2	0.9967	0.9942	0.9731	0.9854
RSS	0.9009	1.4098	6.5827	1.2268
Elovich				
$a\,(mg\ g^{-1})$	7.7496	6.3009	2.2638	2.4167
$b\,(mg\ g^{-1})$	0.2461	0.2826	0.2137	0.4152
R^2	0.9957	0.9716	0.9586	0.9816
RSS	1.2018	6.9367	10.132	1.537

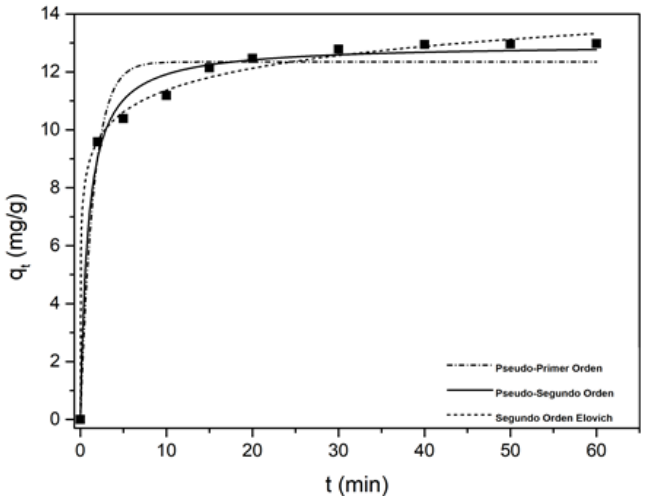


Figura 30. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector AXEF a pH = 2. Representación de $\boldsymbol{q_t}$ $(\boldsymbol{mg/g})$ vs. $\boldsymbol{t}$ $(\boldsymbol{min})$.

Tabla 10. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector AXEF sobre la esfalerita a diferentes pH

Modelo cinético	**pH**			
Pseudo-primer orden	2	4	6	8
$q_{e-exp}(mg\ g^{-1})$	12.974	12.836	12.151	6.104
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	12.3463	12.1089	11.5846	5.5655
$K_1(min^{-1})$	0.6582	0.5309	0.5799	0.1618
R^2	0.9582	0.9452	0.9521	0.9668
RSS	5.2347	6.7246	5.3388	1.0266
Pseudo-segundo orden				
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	12.9559	12.8428	12.2253	6.3156
$K_2(min^{-1})$	0.0883	0.0663	0.0789	0.33
R^2	0.9963	0.9953	0.9933	0.987
RSS	0.5103	0.5765	0.7419	0.4021
Elovich				
$a\ (mg\ g^{-1})$	0.7366	8.0594	80.6099	3.1646
$b\ (mg\ g^{-1})$	0.9167	0.77	0.8783	0.8182
R^2	0.9894	0.9848	0.9863	0.9738
RSS	1.4827	1.8667	1.5248	0.8115

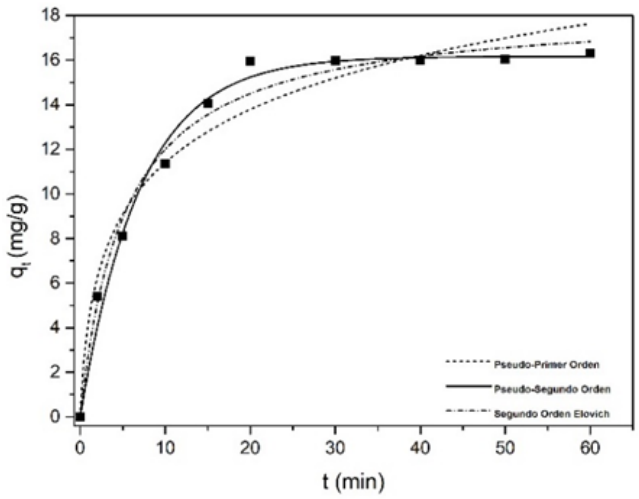


Figura 31. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector AXFF a pH = 2. Representación de $\boldsymbol{q_t}$ $(\boldsymbol{mg/g})$ vs. $\boldsymbol{t}$ $(\boldsymbol{min})$.

Tabla 11. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector AXFF sobre la esfalerita a diferentes pH

Modelo cinético	**pH**			
Pseudo-primer orden	2	4	6	8
$q_{e-exp}(mg\ g^{-1})$	16.427	15.313	14.864	13.7962
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	16.1689	17.5522	17.1525	13.7962
$K_1(min^{-1})$	0.1426	0.1518	0.1391	0.1016
R^2	0.9563	0.9764	0.9754	0.9453
RSS	11.2401	5.5158	5.4958	11.1559
Pseudo-segundo orden				
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	18.3029	15.2385	14.7574	16.3754
$K_2(min^{-1})$	0.0104	0.1197	0.0113	0.0071
R^2	0.9867	0.9804	0.983	0.9854
RSS	3.4283	4.5772	3.7872	2.9804
Elovich				
$a\,(mg\ g^{-1})$	8.4985	5.5335	4.6254	3.2154
$b\,(mg\ g^{-1})$	0.2822	0.2739	0.2714	0.2653
R^2	0.9832	0.9555	0.9526	0.9713
RSS	4.331	10.3842	10.5807	5.8476

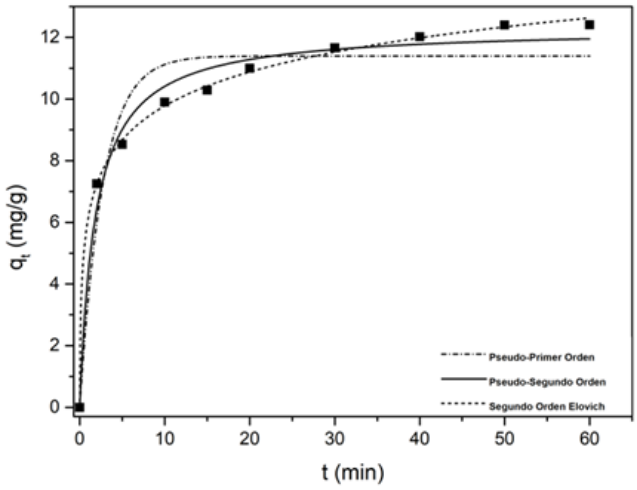


Figura 32. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector EXPF a pH = 2. Representación de $\boldsymbol{q_t}$ $(\boldsymbol{mg/g})$ vs. $\boldsymbol{t}$ $(\boldsymbol{min})$.

Tabla 12. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector EXPF sobre la esfalerita a diferentes pH

Modelo cinético	**pH**			
Pseudo-primer orden	2	4	6	8
$q_{e-exp}(mg\ g^{-1})$	12.412	13.003	11.812	8.106
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	11.3967	12.5213	12.7205	8.0219
$K_1(min^{-1})$	0.3718	0.1177	0.2069	0.2019
R^2	0.9287	0.9837	0.9574	0.9433
RSS	8.0584	2.4966	5.6747	3.4669
Pseudo-segundo orden				
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	12.3153	14.4413	13.725	8.853
$K_2(min^{-1})$	0.0443	0.0081	0.0072	0.0327
R^2	0.9987	0.9911	0.9815	0.9955
RSS	0.1403	1.3581	2.4692	0.2736
Elovich				
$a\ (mg\ g^{-1})$	73.873	4.3563	3.3765	9.5864
$b\ (mg\ g^{-1})$	0.6282	0.3283	0.3372	0.6782
R^2	0.98	0.9734	0.9592	0.9867
RSS	2.2569	4.0711	5.4512	0.8112

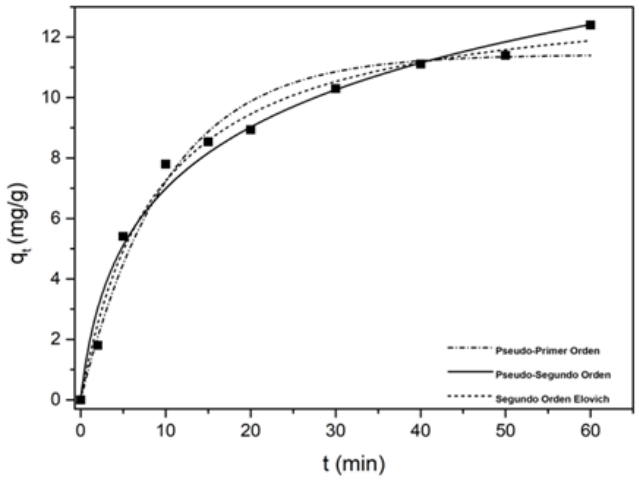


Figura 33. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector iPXiBF a pH = 2. Representación de $\boldsymbol{q_t}$ $(\boldsymbol{mg/g})$ vs. $\boldsymbol{t}$ $(\boldsymbol{min})$.

Tabla 13. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector iPXiBF sobre la esfalerita a diferentes pH

Modelo cinético	**pH**			
Pseudo-primer orden	2	4	6	8
$q_{e-exp}(mg\ g^{-1})$	11.456	10.911	9.089	7.9443
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	11.2138	10.4908	8.7731	7.8849
$K_1(min^{-1})$	0.1307	0.1331	0.1258	0.1345
R^2	0.9615	0.9668	0.9873	0.9321
RSS	4.8798	3.6926	0.9614	4.4999
Pseudo-segundo orden				
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	12.8751	12.0607	10.0771	9.0738
$K_2(min^{-1})$	0.0128	0.0138	0.0159	0.0183
R^2	0.99	0.9927	0.9955	0.9927
RSS	1.2689	0.818	0.34	0.4871
Elovich				
$a\ (mg\ g^{-1})$	4.5356	4.2327	3.4502	3.0462
$b\ (mg\ g^{-1})$	0.3794	0.4036	0.483	0.5297
R^2	0.9865	0.9909	0.9823	0.9732
RSS	1.7144	1.0038	1.3415	1.7751

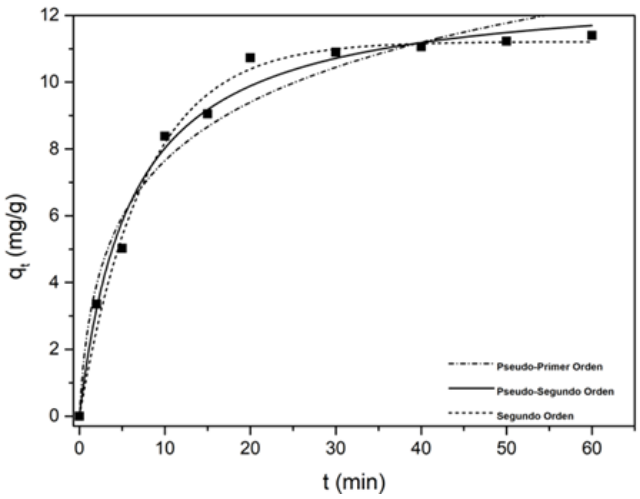


Figura 34. Evaluación no lineal de los modelos cinéticos para la adsorción del colector iPXPF a pH = 2. Representación de $\boldsymbol{q_t}$ $(\boldsymbol{mg/g})$ vs. $\boldsymbol{t}$ $(\boldsymbol{min})$.

Tabla 14. Evaluación de modelos cinéticos de adsorción del colector iPXPF sobre la esfalerita a diferentes pH

Modelo cinético	**pH**			
Pseudo-primer orden	2	4	6	8
$q_{e-exp}(mg\ g^{-1})$	12.334	10.839	7.267	6.263
$q_t\,(min^{-1})$	11.4225	10.694	6.934	6.1784
$K_1(min^{-1})$	0.1	0.1103	0.182	0.738
R^2	0.9741	0.9559	0.9226	0.9907
RSS	3.5777	5.4692	3.9393	0.3487
Pseudo-segundo orden				
$q_t\,(mg\ g^{-1})$	13.6217	12.5975	7.8377	7.6387
$K_2(min^{-1})$	0.0083	0.0102	0.0294	0.0101
R^2	0.9878	0.9917	0.9926	0.9962
RSS	1.6892	1.0285	0.3247	0.143
Elovich				
$a\ (mg\ g^{-1})$	2.5117	2.7504	4.4251	0.8828
$b\ (mg\ g^{-1})$	0.3118	0.3488	0.6716	0.5174
R^2	0.9813	0.9832	0.9669	0.9942
RSS	2.5843	2.0848	1.5285	0.2151

El análisis cinético realizado para los colectores ha permitido evaluar el impacto del pH en el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio, proporcionando información clave sobre la estabilidad y eficiencia del proceso de adsorción.

Los estudios cinéticos realizados para los seis colectores permitieron establecer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción sobre la superficie de esfalerita. Este tiempo se define como el punto en el que la concentración de colector adsorbido deja de variar significativamente con el tiempo, indicando que el sistema ha alcanzado una condición estable. De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 15, se observó que la mayoría de los colectores alcanzaron el equilibrio en un intervalo de 20 a 30 minutos, excepto para el colector isopropil xantógeno isobutil formiato (iPXiBF) a pH 8, que requirió un tiempo de equilibrio más largo, de 40 min.

Las Figuras 29-34 muestran las curvas cinéticas de los seis colectores a pH 2, donde se observa que más del 90% de la adsorción ocurre durante los primeros 10 minutos de contacto. Este comportamiento sugiere una cinética rápida del proceso, lo que permitió establecer un tiempo de acondicionamiento de 10 minutos para los experimentos posteriores de isotermas de adsorción y microflotación. Cabe aclarar que este tiempo no garantiza alcanzar el equilibrio, sino una condición experimental que garantiza una adsorción significativa y reproducible, adecuada para los fines comparativos del estudio.

Tabla 15. Tiempos de equilibrio para los distintos colectores estudiados a diferentes valores de pH.

Colector	t_{eq} **(min)**			
	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8
AXBF	20	20	20	30
AXEF	20	20	20	20
AXFF	20	20	20	20
EXPF	20	20	20	30
iPXiBF	20	20	20	40
iPXPF	20	20	20	20

Las Tablas 9–14 presentan los resultados del ajuste no lineal de tres modelos cinéticos de adsorción Pseudo-primer orden (PFO), Pseudo-segundo orden (PSO) y Elovich aplicados a los datos experimentales obtenidos para cada colector sintetizado, evaluados a diferentes

valores de pH (2, 4, 6 y 8). Cada tabla incluye los parámetros característicos de los modelos: capacidad de adsorción en equilibrio (qe_{exp}), cantidad adsorbida en el tiempo (q_t), constantes cinéticas (K_1, K_2 , a, b), coeficiente de determinación (R^2) y suma residual de cuadrados (RSS).

La evaluación no lineal se refleja principalmente en los valores de R^2 y RSS, que permiten identificar el modelo que mejor describe el comportamiento cinético de cada sistema. Un R^2 cercano a 1 indica un ajuste estadístico sólido, mientras que un RSS bajo señala una menor desviación entre los datos experimentales y el modelo teórico.

En todos los casos, el modelo Pseudo-segundo orden (PSO) fue el que mejor describió el comportamiento cinético de la adsorción, lo que sugiere que el proceso está controlado por interacciones químicas entre el colector y la superficie del mineral, característica típica de la quimisorción. Sin embargo, es importante aclarar que los modelos cinéticos no permiten identificar directamente la formación de estructuras específicas, como anillos quelato o complejos de coordinación. Estos modelos describen la dinámica del proceso, pero no el mecanismo molecular exacto.

Estudios previos, como el de Ackerman y col., (1987), han propuesto que los colectores tipo xantógeno formiato podrían interactuar con la superficie mineral mediante quelación de los grupos funcionales –C=S y –C=O, aprovechando la afinidad de los metales por elementos como el oxígeno y el azufre. No obstante, este trabajo no aporta evidencia espectroscópica o estructural directa que confirme dicha interacción. Por lo tanto, aunque el buen ajuste al modelo PSO respalda la hipótesis de quimisorción, no permite confirmar la formación de complejos quelato ni asignar con certeza el mecanismo de adsorción.

6.3 Evaluación comparativa de los seis colectores en la adsorción sobre ZnS

Se observa en la Tabla 16 que el colector amil xantógeno butil formiato (AXBF) presenta la capacidad máxima de adsorción (qe_{exp}= 17.041 mg/g a pH 2), seguido del colector amil xantógeno fenil formiato (AXFF) (16.427 mg/g), lo que sugiere una afinidad más fuerte hacia ZnS en estas condiciones. Para una comparación adicional basada en unidades molares (mol/g), se incluye un análisis complementario en el Apéndice D, donde se presentan los valores convertidos y se discute la coherencia metodológica respecto al uso de mg/g. En cuanto a la velocidad de adsorción, los resultados muestran variaciones significativas según el pH, con los colectores AXBF y AXEF mostrando una mayor velocidad a valores de pH 4 y 6, respectivamente. Cabe señalar que la unidad mg/g se mantuvo en todo el estudio para asegurar coherencia en la presentación de resultados y facilitar la comparación directa entre colectores, como es común en estudios experimentales de adsorción.

Por otro lado, los colectores isopropil xantógeno isobutil formiato (iPXiBF) e isopropil xantógeno propil formiato (iPXPF) presentan una adsorción menos variable a distintos valores de pH, aunque con capacidad de adsorción más bajas en comparación con los demás colectores evaluados. A nivel estadístico, todos los colectores muestran altos valores de R^2 (>0.97), lo que confirma un excelente ajuste a los modelos cinéticos empleados en el análisis.

Estos hallazgos permiten identificar que colectores presentan mayor afinidad y velocidad de adsorción bajo condiciones específicas de pH, lo cual es relevante para seleccionar el colector más eficiente según el entorno químico del proceso de flotación.

Tabla 16. Comparación de los seis colectores en la adsorción sobre ZnS.

Colector	Mejor modelo cinético	pH óptimo	Capacidad máxima de adsorción (qe_{exp}, mg/g)	Velocidad de adsorción (K_2)	Ajuste de modelo (R^2)
AXBF	Pseudo-Segundo Orden	pH 2 y pH 4	17.041 (pH 2)	Alta en pH 4 (K_2=0.1447)	Alto (R^2 >0.97)
		pH 2 y pH 4	12.974 (pH 2)		Alto (R^2>0.98)

AXEF	Pseudo-Segundo Orden			Alta en pH 2 (K_2=0.0883)	
AXFF	Pseudo-Segundo Orden	pH 4 y pH 6	16.427 (pH 2)	Alta en pH 4 y pH 6 (K_2=0.1197, 0.1130)	Alto (R^2 >0.98)
EXPF	Pseudo-Segundo Orden	pH 2 y pH 4	13.003 (pH 4)	Menor en pH 4 y pH 6 (K_2 < 0.01)	Alto (R^2 >0.98)
iBXiPF	Pseudo-Segundo Orden	pH 2 y pH 4	12.392 (pH 2)	Estable en todos los pH (K_2=0.01, 0.02)	Alto (R^2 >0.99)
iPXPF	Pseudo-Segundo Orden	pH 2 y pH 4	12.334 (pH 2)	Baja en todos los pH (K_2< 0.03)	Alto (R^2 >0.98)

La Figura 35 muestra la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) del colector en función del pH, calculada a partir del modelo cinético pseudo-segundo orden (PSO). En todos los casos, el valor de q_e disminuye a medida que aumenta el valor de pH, alcanzando su valor más alto a pH 2, excepto el colector etil xantógeno propil formiato (EXPF). Los colectores amil xantógeno butil formiato (AXBF) y amil xantógeno fenil formiato (AXFF) presentaron una elevada capacidad de adsorción, con un valor aproximado de $19\ mg\ g^{-1}$., frente al colector con menor capacidad de adsorción, que fue EXPF con q_e = $12\ mg\ g^{-1}$. Aunque los colectores AXBF y AXFF también presentan mayores pesos moleculares, en el estudio se priorizó la comparación estructural basada en la longitud y naturaleza de las cadenas hidrocarbonadas, ya que estas influyen directamente en la interacción superficial con ZnS como la hidrofobicidad y el tipo de adsorción. EXPF es el colector con los sustituyentes más pequeños (etilo y propilo) ensayados en este trabajo, lo que confiere una menor masa por molécular. Esta característica explica que, aunque su capacidad de adsorción en mg/g sea menor, en términos de mmol/g se ubique como el segundo colector con mayor número de moléculas adsorbidas, como se muestra en el Apéndice D. Este resultado sugiere que la presencia de cadenas de hidrocarbonadas relativamente grandes tanto en el lado del xantato como en el del formiato de la molécula de XF puede desempeñar un papel notable en la adsorción de los colectores en la superficie de la esfalerita.

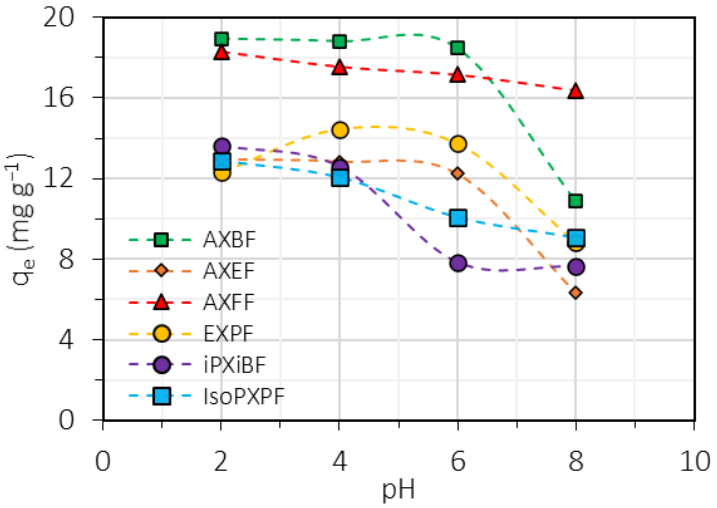


Figura 35. Resultados de las cinéticas de adsorción: Capacidad de adsorción en el equilibrio ($\boldsymbol{q_e}$) con la variación del pH para los seis colectores evaluados.

6.4 Isotermas de adsorción de los colectores en ZnS.

Diversos estudios han demostrado que el método de regresión no lineal es una herramienta más precisa para obtener los parámetros de las isotermas de adsorción. Se ha señalado que la linealización de los datos experimentales puede distorsionar la estructura de la distribución de errores en una isoterma, afectando la interpretación de los resultados (Ho 2004, Kumar 2006). En investigaciones recientes sobre el proceso de adsorción, la regresión no lineal ha surgido como una alternativa más robusta para definir el modelo de mejor ajuste.

Existen varios modelos matemáticos de isotermas para describir el equilibrio de adsorción en sistemas líquido-sólido. Entre los más utilizados destacan los modelos de Freundlich, Lagmuir, Sips (Lagmuir-Freundlich) y Temkin. Para la obtención de las isotermas mediante el método no lineal, se utilizó el programa OriginPro 9.

Una vez determinado el tiempo de equilibrio en el estudio cinético, se procedió a la construcción de las isotermas de adsorción, manteniendo constante el pH, dado que este parámetro es fundamental para la adsorción. Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a los modelos mencionados anteriormente, y se determinaron los parámetros característicos, así como los valores de coeficientes de determinación R^2 y la suma residual de cuadrados (RSS), para evaluar la calidad del ajuste de cada modelo.

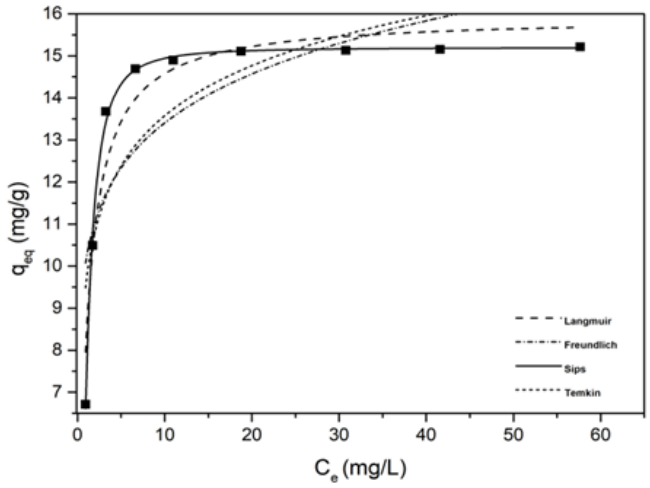


Figura 36. Isoterma de adsorción para el colector AXBF a pH = 2.

Tabla 17. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de AXBF sobre esfalerita a diferentes valores de pH.

Modelo	**pH**			
Freundlich	**2**	**4**	**6**	**8**
$K_F(mg\ g^{-1})$	10.17	9.165	8.446	4.345
$1/n$	0.12	0.143	0.161	0.242
R^2	0.659	0.653	0.637	0.808
RSS	0.2361	25.785	28.591	7.798
Langmuir				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	15.393	15.907	15.888	12.244
K_L	1.079	0.676	0.502	0.176
R^2	0.938	0.848	0.803	0.952
RSS	4.272	11.287	15.458	1.966
Sips				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	15.198	14.646	14.409	10.926
K_a	0.889	0.106	0.023	0.057
$1/n$	0.552	0.269	0.237	0.582
R^2	0.998	0.976	0.959	0.991
RSS	0.154	1.757	3.2	0.366
Temkin				
$A_T(mg\ g^{-1})$	269.7	0.6921	30.481	2.74
$b\ (mg\ g^{-1})$	96.757	84.196	76.781	72.682
R^2	0.719	0.702	0.683	0.876

RSS	19.474	22.144	24.92	5.04

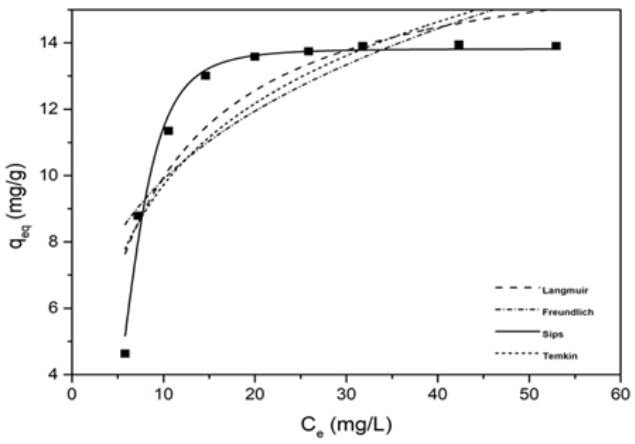


Figura 37. Isoterma de adsorción para el colector AXEF a pH = 2.

Tabla 18. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de AXEF sobre esfalerita a diferentes valores de pH.

Modelo		**pH**		
Freundlich	**2**	**4**	**6**	**8**
$K_F(mg\ g^{-1})$	5.276	4.829	4.215	3.531
$1/n$	0.73	0.285	0.3	0.336
R^2	0.659	0.683	0.653	0.564
RSS	28.053	23.932	24.424	29.543
Langmuir				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	17.052	16.502	15.692	18.863
K_L	0.14	0.129	0.113	0.087
R^2	0.808	0.818	0.781	0.706
RSS	15.759	13.726	15.444	19.893
Sips				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	13.816	13.243	12.288	11.931
K_a	7×10^{-4}	5×10^{-4}	6×10^{-4}	1×10^{-5}
$1/n$	0.261	0.259	0.214	0.197
R^2	0.985	0.991	0.991	0.993
RSS	1.196	0.639	0.605	0.359
Temkin				
$A_T(mg\ g^{-1})$	1.551	1.345	1.051	0.672
$b\ (mg\ g^{-1})$	46.908	47.392	47.99	43.896
R^2	0.732	0.754	0.724	0.658

RSS	22.023	18.58	19.387	0.658

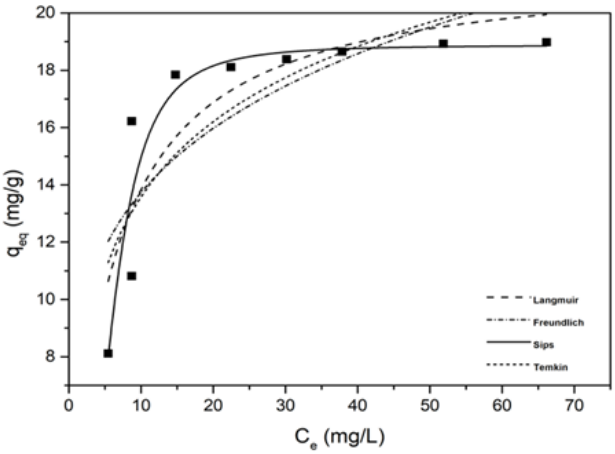


Figura 38. Isoterma de adsorción para el colector AXFF a pH = 2.

Tabla 19. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de AXFF sobre esfalerita a diferentes valores de pH.

Modelo	**pH**			
Freundlich	**2**	**4**	**6**	**8**
$K_F(mg\ g^{-1})$	8.317	8.063	7.362	3.389
$1/n$	0.218	0.203	0.22	0.329
R^2	0.637	0.551	0.551	0.599
RSS	45.985	47.572	49.085	31.164
Langmuir				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	21.648	19.872	19.773	16.115
K_L	0.177	0.18	0.153	0.068
R^2	0.778	0.703	0.695	0.693
RSS	28.074	31.543	33.306	23.892
Sips				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	18.878	17.354	16.958	12.264
K_a	7×10^{-3}	1×10^{-3}	6×10^{-4}	2×10^{-5}
$1/n$	0.369	0.299	0.275	0.234
R^2	0.881	0.857	0.864	0.84
RSS	15.107	15.079	14.908	12.431
Temkin				
$A_T(mg\ g^{-1})$	3.613	4.518	4.518	0.577
$b\ (mg\ g^{-1})$	43.911	50.061	50.061	44.811
R^2	0.689	0.6	0.6	0.658

RSS	39.314	42.332	42.332	26.565

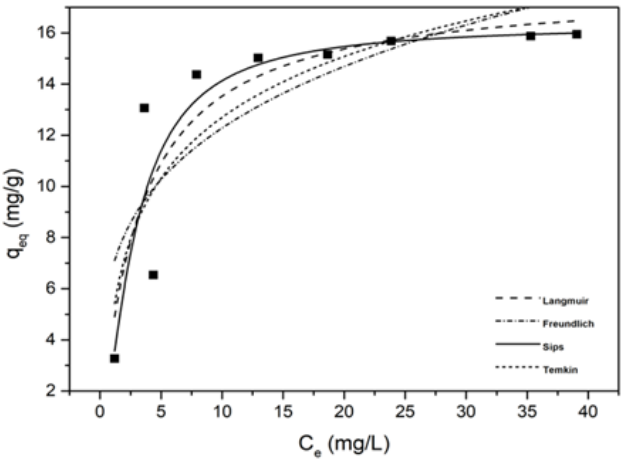


Figura 39. Isoterma de adsorción para el colector EXPF a pH = 2.

Tabla 20. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de EXPF sobre esfalerita a diferentes valores de pH.

Modelo	**pH**			
Freundlich	**2**	**4**	**6**	**8**
$K_F(mg\ g^{-1})$	6.778	5.615	3.713	0.235
$1/n$	0.258	0.306	0.4	0.434
R^2	0.678	0.666	0.717	0.648
RSS	54.979	59.801	49.411	35.36
Langmuir				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	17.8	18.452	19.216	14.354
K_L	0.316	0.202	0.105	0.075
R^2	0.804	0.782	0.801	0.745
RSS	33.469	39.06	34.753	25.699
Sips				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	16.325	15.76	15.374	10.029
K_a	0.213	0.067	0.034	1.01×10^{-13}
$1/n$	0.676	0.513	0.553	0.073
R^2	0.823	0.828	0.835	0.959
RSS	30.259	30.72	28.812	4.093
Temkin				
$A_T(mg\ g^{-1})$	4.047	1.876	0.796	0.463
$b\ (mg\ g^{-1})$	48.453	41.952	35.835	43.022

R^2	0.753	0.745	0.797	0.756
RSS	42.215	45.718	35.458	24.575

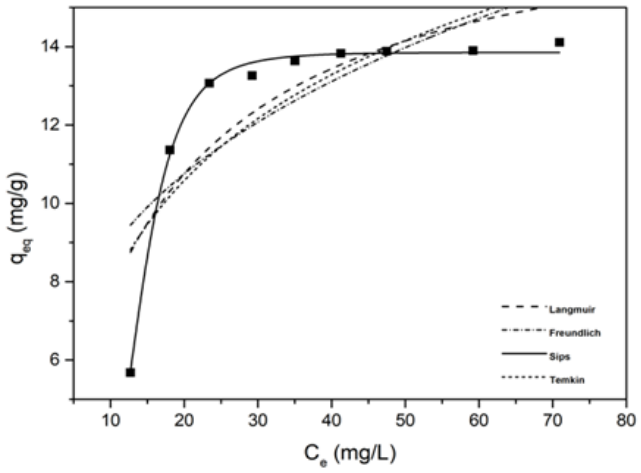


Figura 40. Isoterma de adsorción para el colector iPXiBF a pH = 2.

Tabla 21. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de iPXiBF sobre esfalerita a diferentes valores de pH.

Modelo	**pH**			
Freundlich	**2**	**4**	**6**	**8**
$K_F(mg\ g^{-1})$	4.567	4.134	3.925	3.218
$1/n$	0.286	0.3808	0.316	0.353
R^2	0.592	0.623	0.635	0.718
RSS	23.703	23.105	21.861	16.04
Langmuir				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	17.907	18.091	17.825	17.574
K_L	0.075	0.067	0.065	0.055
R^2	0.722	0.745	0.755	0.812
RSS	16.12	15.651	14.704	10.735
Sips				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	13.856	13.69	13.403	12.764
K_a	1.4×10^{-6}	2.1×10^{-6}	3.1×10^{-6}	2.2×10^{-5}
$1/n$	0.194	0.201	0.208	0.248
R^2	0.996	0.992	0.993	0.956
RSS	0.211	0.444	0.433	2.455
Temkin				
$A_T(mg\ g^{-1})$	0.755	0.603	0.562	0.435

$b\ (mg\ g^{-1})$	42.658	40.467	40.543	39.492
R^2	0.658	0.692	0.705	0.784
RSS	19.888	18.884	17.654	12.277

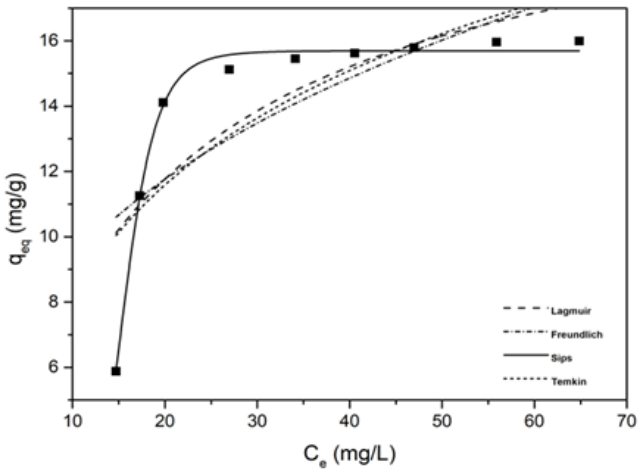


Figura 41. Isoterma de adsorción para el colector iPXPF a pH = 2.

Tabla 22. Parámetros obtenidos para los modelos de isotermas para la adsorción de iPXPF sobre esfalerita a diferentes valores de pH.

Modelo	**pH**			
Freundlich	**2**	**4**	**6**	**8**
$K_F(mg\ g^{-1})$	4.279	5.722	3.733	3.633
$1/n$	0.337	0.254	0.337	0.317
R^2	0.584	0.69	0.505	0.424
RSS	37.54	13.068	39.416	39.969
Langmuir				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	21.497	18.999	18.703	16.475
K_L	0.6	0.9	0.061	0.066
R^2	0.67	0.79	0.587	0.503
RSS	29.772	8.886	32.685	34.459
Sips				
$q_{max}(mg\ g^{-1})$	15.693	15.322	13.663	12.366
K_a	3.0×10^{-11}	1.19×10^{-6}	2.19×10^{-13}	9.17×10^{-14}
$1/n$	0.113	0.193	0.095	0.092
R^2	0.995	0.985	0.993	0.977
RSS	0.438	0.606	0.536	1.598
Temkin				
$A_T(mg\ g^{-1})$	0.494	1.348	0.484	0.568

$b\ (mg\ g^{-1})$	32.898	44.976	37.519	43.792
R^2	0.637	0.73	0.556	0.468
RSS	32.758	11.389	35.357	36.855

Las Figuras 36-41 muestran las isotermas obtenidas para todos los colectores a temperatura ambiente (≈ 25 °C), con un tiempo de contacto de 10 min y variando las concentraciones iniciales (C_i) entre 0 y 70 $mg\ L^{-1}$ a pH = 2. En todos los casos, la forma de las isotermas corresponde al Tipo-I(b) según la clasificación de la IUPAC, caracterizada por adsorción de monocapa sobre materiales microporosos con fuertes interacciones adsorbato-adsorbente, que se utiliza frecuentemente para sistemas de quimisorción (Rahman y col., 2019). La meseta observada en las isotermas de la Figura 42 indica la concentración a la que se completa la monocapa.

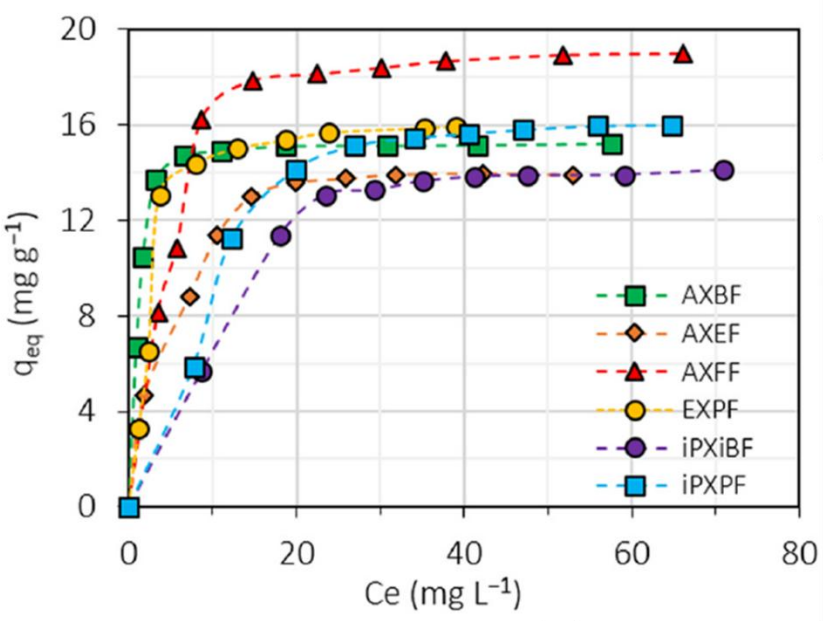


Figura 42. Experimentos de adsorción a diferentes valores de pH para los seis colectores sintetizados sobre la muestra de esfalerita; C_i = 0-70 mgL^{-1}, V=25 mL, pH =2, T = 25°C y rpm = 400 min^{-1}.

La evaluación no lineal de los distintos modelos de adsorción para los 6 colectores sobre la muestra de esfalerita se ilustra en las Tablas 17-22 a distintos valores de pH (2, 4, 6 y 8). En la Tablas 17-22 se presentan los parámetros característicos de cada isoterma, los coeficientes de regresión no lineal y la suma residual de cuadrados de cada modelo

evaluado obtenidos a partir de las regresiones no lineales de las isotermas evaluadas para cada colector. Como se muestra en las Tablas 17-22, los datos experimentales de las isotermas obtenidas para todos los colectores mostraron un mejor ajuste con el modelo Sips, como lo demuestran los valores R^2 más altos y los valores de RSS más bajos en comparación con los otros modelos evaluados.

La Figura 43 muestra la correlación entre la capacidad máxima de adsorción (q_{max}), calculada con el modelo Sips, y el pH, según los datos presentados en las Tablas 17–22. En general, se observa que q_{max} disminuye conforme aumenta el pH, lo que indica que la adsorción es más eficiente en condiciones ácidas. El colector AXFF presentó la mayor capacidad de adsorción a pH 2, lo que sugiere una mayor interacción con la superficie mineral en ese entorno. Por el contrario, EXPF mostró la menor capacidad a pH 8, lo que refleja una menor afinidad en condiciones alcalinas. Aunque todos los colectores muestran esta tendencia descendente, las diferencias entre ellos especialmente en los valores de q_{max} a valores de pH bajos evidencian que la estructura molecular del colector influye en el grado de adsorción y, por tanto, en su desempeño. Esta variación permite anticipar el comportamiento observado en las pruebas de flotación, ya que una mayor adsorción en condiciones ácidas implica una cobertura más densa donde los colectores con mayor adsorción en ácido también mostraron mejores recuperaciones.

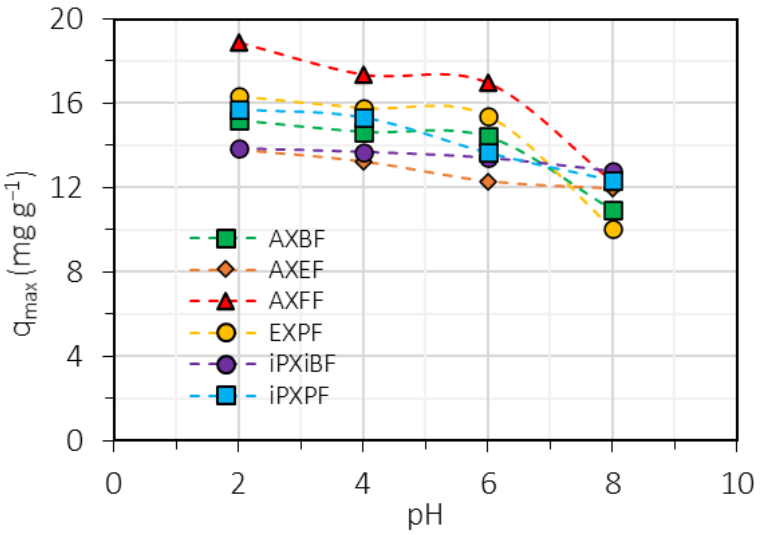


Figura 43. Resultados experimentales de las isotermas de adsorción: para los seis colectores sintetizados sobre la muestra de esfalerita; $\boldsymbol{C_i}$= 0 - 70 $\boldsymbol{mg\ L^{-1}}$, V = 25 mL, pH = 2,0, T = 25 °C y rpm = 400 min^{-1}. Capacidad máxima de adsorción ($\boldsymbol{q_{max}}$) con la variación del pH.

En un estudio realizado por Lai y col. (2019), se evaluó la adsorción de xantato butílico de potasio (PBX) en una superficie de esfalerita natural a pH = 6.5. Los resultados mostraron que q_{max} fue de 16.2 × 10^{-7} mol/g , lo que equivale a $0.58\ mg/g$. El valor q_{max} para la adsorción de AXBF a pH 6 fue de $14.578\ mg/\ g$ (Tabla 17) equivalente a $5.51\ x\ 10^{-5}\ mol/\ g$, lo que indica que los compuestos tipo XF tienen una mayor afinidad por la superficie de la esfalerita que los compuestos tipo xantato. Como postularon Tang y col., (2024), la baja afinidad de los colectores de xantato por las superficies de esfalerita no activada puede atribuirse a la presencia de multicapas de moléculas de agua fuertemente enlazadas que repelen las moléculas del colector lejos de la superficie mineral. Esto da lugar a una débil fisisorción de las moléculas de xantato, con energías de adsorción correspondientes de aproximadamente $33.3\ kJ\ mol^{-1}$para PBX, lo que hace que la flotación sea un proceso desfavorable en estas condiciones.

7. Análisis termodinámico de la adsorción de los colectores

7.1 Cálculo de los parámetros termodinámicos de la adsorción de XF sobre esfalerita

En los estudios de adsorción es fundamental determinar si el proceso ocurre mediante mecanismos físicos o químicos. La fisisorción se caracteriza por interacciones débiles,

principalmente fuerzas de Van der Waals. En contraste, la quimisorción implica interacciones químicas más fuertes, que pueden incluir la formación de enlaces covalentes o coordinados entre el adsorbato y sitios activos en la superficie del adsorbente. Esta distinción puede establecerse mediante la determinación de la energía de activación (E_A) o los parámetros termodinámicos: energía libre de Gibbs (ΔG°), la entalpía (ΔH°) y la entropía (ΔS°).

Se realizaron experimentos cinéticos a diferentes temperaturas (298.15, 308.15 y 318.15 K) para determinar la E_A. Este rango fue seleccionado por representar condiciones térmicas moderadas que permiten evaluar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de adsorción sin comprometer la estabilidad química del colector. Una vez identificado el modelo cinético de adsorción que mejor se ajustó a los datos (Tablas 17-22) y calculadas las constantes de velocidad (k), se aplicó la ecuación de Arrhenius en su forma linealizada, previamente descrita en el apartado 2.4.

De igual forma, los parámetros termodinámicos ΔG°, ΔH° y ΔS° se calcularon utilizando las ecuaciones correspondientes, también presentadas en el apartado 2.4, incluyendo la ecuación de Van´t Hoff.

Cabe destacar que la única ecuación adicional utilizada en este análisis, no incluida previamente, corresponde al cálculo de la constante de equilibrio k_c. En la bibliografía existente se describen varios métodos para el cálculo de k_c. Sin embargo, para los propósitos de este estudio, k_c se obtiene a partir de las constantes de isoterma de adsorción, ya que es uno de los métodos más utilizados en la literatura. Según Tran y col., (2016), el cálculo de k_c puede realizarse de la siguiente manera

$$k_c = M_w \times 55.5 \times 1000 \times k_a \qquad (68)$$

donde M_w es el peso molecular del adsorbato en ($g \cdot mol^{-1}$), 55.5 corresponde al número de moles de moléculas de agua pura por litro ($1000\ g \cdot L^{-1}/18\ g \cdot\ mol^{-1}$). Por otro lado, k_a es la constante de adsorción obtenida del modelo de isoterma ajustado (Tabla 24).

La Figura 44a muestra como ejemplo las curvas cinéticas para la adsorción del colector amil xantogeno butil formiato (AXBF) en la superficie de esfalerita a las tres temperaturas probadas. Como puede observarse, la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura, lo que indica que la velocidad de adsorción se acelera con temperaturas más elevadas. Se observó una tendencia similar para los otros 5 colectores. La energía de activación (E_A) se calculó utilizando el gráfico de Arrhenius (Ec. 15) con las constantes cinéticas obtenidas a partir de la evaluación del modelo PSO ($k = k_2$) para la adsorción de AXBF. Esto se muestra en la Figura 44b. Los valores de k_2 utilizados y E_A obtenidos para todos los colectores se presentan en la Tabla 24.

Las isotermas obtenidas a diferentes temperaturas para el proceso de adsorción del colector ABXF (mostradas en la Figura 44c) siguen la misma tendencia que las observadas con los demás colectores. Del mismo modo, se observa q_{max} incrementa conforme se eleva la temperatura. La Figura 44d muestra la evaluación de la ecuación de van't Hoff (Ecuación 13), a partir de la cual se obtuvieron los valores de ΔH° y ΔS°. El valor de ΔG° puede obtenerse utilizando la Ecuación 11. Los valores calculados de k_c a diferentes temperaturas obtenidos a partir de la evaluación del modelo de isoterma Sips y los parámetros termodinámicos para la adsorción de los seis colectores se presentan en la Tabla 23. La evaluación de la gráfica de Arrhenius (Figura 44b) y de la gráfica de van't Hoff (Figura 44d) se considera satisfactoria, como lo demuestra el elevado coeficiente de determinación (R^2 > 0,97) en todos los casos.

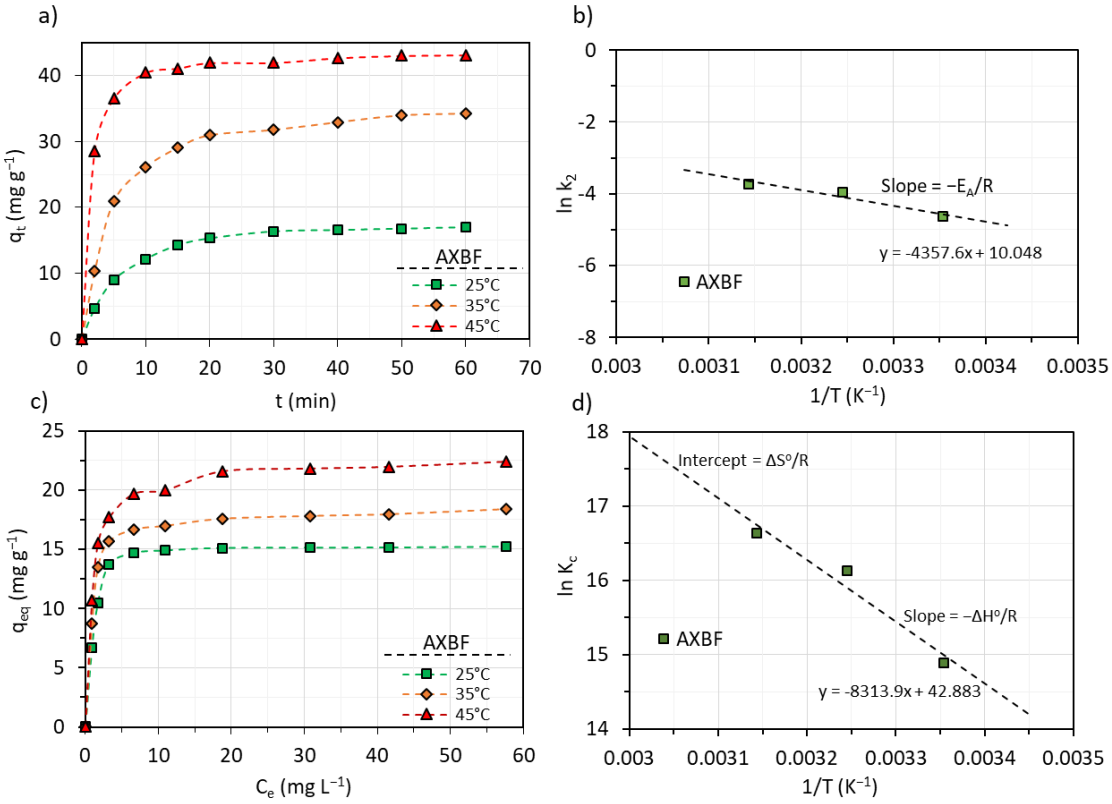


Figura 44. Cinética e isotermas de adsorción de AXBF en la superficie de esfalerita a diferentes temperaturas: 298.15, 308.15 y 318.15 $\boldsymbol{K}$. a) Curvas cinéticas de adsorción, b) cálculo de $\boldsymbol{E_A}$ mediante la ecuación de Arrhenius (Ec. 15), c) Isotermas de adsorción, y d) Cálculo de parámetros termodinámicos mediante la ecuación de Van't Hoff (Ec. 13).

Los valores de energía de activación obtenidos son relativamente altos (E_A > 4 $kJ\ mol^{-1}$), lo que indica que se ha producido una reacción química (Králik, 2014); (Ghosal & Gupta, 2015). La energía más alta se observó para la adsorción del colector isopropil xantógeno isobutil formiato (iPXiBF) (E_A = 79.57 $kJ\ mol^{-1}$), mientras que la más baja se observó para el colector amil xantogeno etil formiato (AXEF) (E_A = 31.06 $kJ\ mol^{-1}$). La magnitud del cambio en la energía libre de Gibbs resultó ser negativa y relativamente alta en todos los casos, lo que indica que el proceso de adsorción de los XF en la superficie de esfalerita es espontáneo y se ve favorecido por un aumento de la temperatura. Los valores típicos de ΔG° para la quimisorción oscilan entre -400 y -80 $kJ\ mol^{-1}$ (Jaerger y col., 2015). Los valores de ΔH° también resultaron negativos en todos los casos, lo que confirma la naturaleza exotérmica del proceso de adsorción. Los valores de ΔH° que caracterizan la quimisorción

están en el rango de 40-800 $kJ\ mol^{-1}$ (Králik, 2014); (Crini & Badot, 2008) y (Xiao y col., 2017).

Los valores positivos de ΔS° indican que la aleatoriedad de la interfase mineral-agua aumenta durante la adsorción de los colectores XF. Esto está probablemente relacionado con la desorción de moléculas de agua que previamente cubrían las partículas de esfalerita (capa de hidratación), provocando un aumento de la entropía. Las ligeras diferencias observadas en los valores de ΔS° también pueden atribuirse a las diferentes longitudes de los sustituyentes de los colectores XF (Tabla 7). Por ejemplo, el valor de ΔS° para la adsorción de AXFF (M_w = 284.39 $g\ mol^{-1}$) fue de 0.358 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$, mientras que el de AXEF (M_w = 236.35 $g\ mol^{-1}$) fue de 0.297 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$. Esto sugiere que la adsorción de AXFF desplaza un mayor número de moléculas de agua de la superficie mineral que la adsorción de AXEF, lo que resulta en un aumento de la entropía de la interfase agua-mineral. En consecuencia, los resultados de E_A, ΔG° y ΔH° indican que un proceso de quimisorción es responsable de la adsorción de los colectores XF en la superficie de la esfalerita.

Los parámetros termodinámicos obtenidos confirman que la adsorción de los colectores XF sobre la esfalerita ocurre mediante un proceso de quimisorción, espontáneo y exotérmico, favorecido por el aumento de temperatura y acompañado de un incremento en la entropía de la interfase.

Tabla 23. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de los 6 colectores de tipo xantógeno en la superficie de la esfalerita.

Colector	$T(K)$	Parámetros Termodinámicos						
		$k_a\,(L\,mg^{-1})$	$k_c\,(10^6)$	$\Delta G^{\circ}\,(kJ\,mol^{-1})$	$\Delta H^{\circ}\,(kJ\,mol^{-1})$	$\Delta S^{\circ}\,(kJ\,mol^{-1}K^{-1})$	$k_2\,(g\,mg^{-1}min^{-1})$	$E_A\,(kJ\,mol^{-1})$
AXBF	297.15	0.199	2.92	-173.69	-69.12	0.35	0.0097	36.27
	308.15	0.692	10.2	-177.2			0.0192	
	318.15	1.14	16.7	-180.71			0.0242	
AXEF	297.15	0.121	1.78	−138.52	-49.78	0.297	0.0883	31.06
	308.15	0.421	6.18	−141.39			0.1254	
	318.15	1.485	21.8	−144.37			0.1943	
AXFF	297.15	0.19	2.78	−177.04	-70.29	0.358	0.0304	55.73
	308.15	0.314	4.61	−180.62			0.0806	
	318.15	1.14	16.7	−184.20			0.1243	
EXPF	297.15	0.076	1.12	−193.70	-79.14	0.383	0.0443	32.14
	308.15	0.428	6.28	−197.20			0.0607	
	318.15	0.559	8.2	−201.03			0.1002	
iPXiBF	297.15	0.075	1.1	−123.57	-44.43	0.265	0.0133	79.57
	308.15	0.179	2.63	−126.31			0.0356	
	318.15	0.229	3.36	−128.86			0.1003	
iPXPF	297.15	0.131	1.92	−149.90	-57.29	0.31	0.0189	39.07
	308.15	0.178	2.62	−153.01			0.0292	
	318.15	0.564	8.27	−156.12			0.051	

7.2 Mecanismo de adsorción de XF sobre esfalerita

La Figura 45 muestra los espectros FT-IR de la esfalerita, el AXBF y la esfalerita + AXBF. Como era de esperar, el espectro del AXBF muestra todas las señales descritas anteriormente. En el caso de la esfalerita, no se observan señales vibracionales características, ya que la absorción de los sulfuros metálicos (M-S) se produce por debajo de 400 cm^{-1}. La comparación de los espectros de la esfalerita y de la esfalerita + AXBF permite identificar nuevas señales atribuidas a la reacción de complejación en la superficie del mineral tras la adsorción del colector (véase la Ec. 18).

En el caso de los enlaces metal-azufre (M–S), sus modos vibracionales no se encuentran dentro del rango espectral mostrado en la Figura 45, por lo que no pueden ser identificados mediante los espectros obtenidos. En cambio, los enlaces metal-oxígeno (M–O), especialmente aquellos presentes en complejos carboxilato, sí pueden ser detectados mediante espectroscopía infrarroja media. Los carbonilos coordinados a diferentes iones metálicos presentan bandas características que varían según el entorno químico del metal, lo que permite inferir la presencia de enlaces M–O (Smith, 2018).

En particular, la banda observada alrededor de 2000 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento del grupo carbonilo terminal unido covalentemente al metal (CO-M), mientras que la vibración de flexión en el plano se manifiesta 690 cm^{-1}. Por otro lado, la presencia del grupo tiocarbonilo terminal coordinado al centro metálico (CS-M) se confirma mediante una banda características en torno a 1070 cm^{-1} (Socrates, 2004).

Adicionalmente, se observan ligeros desplazamientos en las señales correspondientes al colector como resultado de la formación de los enlaces CS-M o CO-M. Por ejemplo, las señales correspondientes al estiramiento de los enlaces CH_2 y CH_3 se desplazaron de 2960 a 2980 cm^{-1} y de 2780 a 2810 cm^{-1}, respectivamente. Del mismo modo, el enlace C-O-C se desplazó de 1245 a 1260 cm^{-1}.

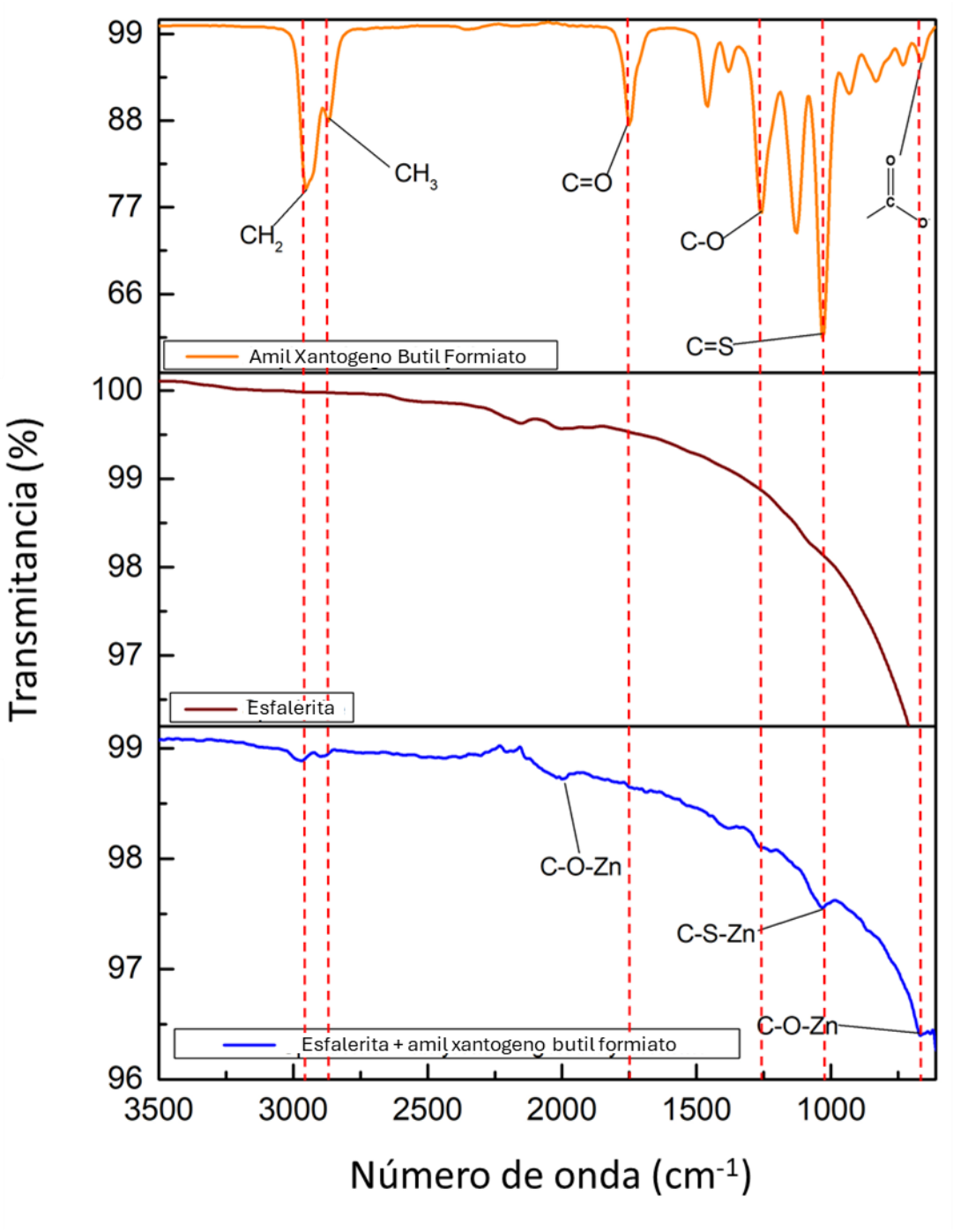


Figura 45. Espectros FT-IR del colector amil xantogeno butil formiato (AXBF), de la esfalerita sin acondicionar y de la interacción esfalerita + AXBF.

Según la Tabla 8, M = Zn, Fe o Cu; sin embargo, el Zn es el metal con mayor presencia en la muestra, por lo que puede considerarse que las principales señales identificadas en la Figura 45 pueden atribuirse a los modos vibracionales del Zn superficial unido a los grupos carbonilo o tiocarbonilo del colector XF adsorbido.

$$XF_{(liq)} + ZnS_{(surf)} \rightarrow XF_{(ads)}{-}ZnS_{(surf)} \qquad (18)$$

La Figura 46 se presenta el esquema representativo del mecanismo de quimisorción de los colectores de XF en la superficie de la esfalerita, el cual concuerda con la hipótesis propuesta por Ackerman y col., (1987), basada en la formación de enlaces coordinados entre grupos funcionales del colector y sitios activos del mineral, desplazando moléculas de agua y promoviendo la hidrofobicidad superficial.

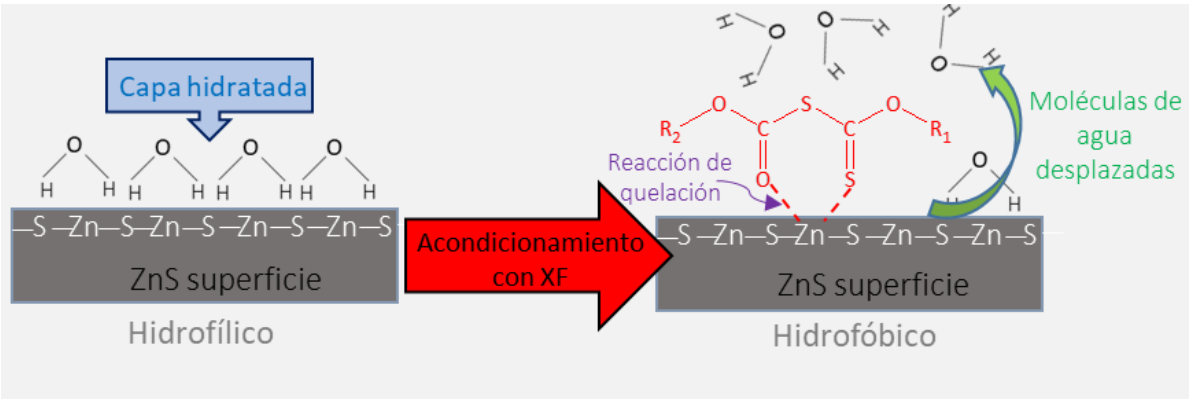


Figura 46. Esquema representativo de la adsorción química del XF en la superficie de la esfalerita en condiciones ácidas.

El análisis espectroscópico FT-IR indicó la formación de enlaces químicos entre los grupos funcionales del colector AXBF y los sitios activos de la esfalerita, principalmente con Zn en la superficie. Los desplazamientos observados en las bandas vibracionales, junto con la aparición de nuevas señales, respaldan un mecanismo de quimisorción, en concordancia con los resultados termodinámicos obtenidos. Para completar esta información, en el

Apéndice D se presentan los espectros FT-IR correspondientes a los cinco colectores restantes, los cuales muestran patrones similares de interacción con la superficie mineral.

8. Estudio del potencial zeta (ζ) con el mineral ZnS y los colectores sintetizados

La Figura 47a muestra la variación del potencial de la esfalerita (ζ_{ZnS}) y de la esfalerita en presencia con los 6 compuestos tipo xantógeno formiato ($\zeta_{esfalerita + XF}$) en función del pH, utilizando agua desionizada como medio dispersante. El perfil del potencial zeta para la esfalerita es muy similar al obtenido en estudios electroforéticos previos (Sun y col., 2024); (Kong y col., 2025), presentando valores negativos en todo el intervalo de pH evaluado. Específicamente, el potencial zeta se vuelve más negativo, pasando de aproximadamente -11 mV a -37 mV al aumentar el pH de 2 a 12, lo que refleja una mayor desestabilización superficial con la alcalinidad del medio.

Las ligeras diferencias observadas respecto a la literatura pueden atribuirse a diferencias en la composición elemental de la muestra utilizada, siendo el contenido de fases de hierro la principal impureza (Laskowski y col., 1997).

La presencia de los colectores afecta al potencial superficial de la esfalerita natural, induciendo incluso un punto isoeléctrico (IEP). Sin embargo, este no es el caso del colector AXBF, donde ζ_{AXBF} es de aproximadamente 1 mV a pH 2. El IEP se observó a pH ≈ 2 para AXEF y EXPF, mientras que para AXFF, iPXiBF e iPXPF, el IEP se observó a pH = 4. En general, todos los colectores XF tienen un efecto similar sobre la superficie de la esfalerita, neutralizando la carga negativa hasta pH 6 para la mayoría de los colectores, excepto para AXEF, que afecta a la carga negativa hasta pH 8, y AXBF, que afecta a la carga negativa hasta pH 10. Después de pH = 6, la presencia de XF en la solución no parece afectar al ζ_{ZnS}, ya que la carga negativa sigue siendo coherente con la muestra de esfalerita no acondicionada en todos los casos. Esto sugiere que los colectores no se adsorben a estos valores de pH.

Como se muestra en la Figura 47b, la quimisorción de XF en condiciones ácidas da lugar al desplazamiento de moléculas de agua débilmente unidas por puentes de hidrogeno o interacciones dipolo-dipolo. La adsorción del colector XF permite la cobertura de los centros de carga superficial, neutralizando la carga negativa natural de la esfalerita. También debe

tenerse en cuenta la polarización de las cargas eléctricas internas de las moléculas. El desplazamiento de las moléculas de agua y la subsiguiente adsorción de XF contribuyen a una reducción de la carga superficial negativa debido a $\delta_{XF} < \delta_{H2O}$. A medida que aumenta la cantidad de XF, la superficie adquiere una carga progresivamente menos negativa hasta el IEP. Posteriormente, las cargas positivas empiezan a predominar en la parte superior del plano de deslizamiento de la doble capa eléctrica, mostrando un potencial zeta positivo a valores bajos de pH, donde la concentración de cargas positivas (H^+) es alta.

A pH alcalino, el zinc se hidroliza en solución acuosa y forma un recubrimiento superficial de óxido-hidróxido de zinc insoluble (Ec. 19), que es altamente hidrófilo. Este recubrimiento forma puentes de hidrógeno con las moléculas de agua y el oxígeno de la superficie oxidada de la esfalerita (Delgado, 2001). La capa hidratada inhibe la adsorción de XF a pH alcalino, manteniendo la carga negativa y aumentando el potencial negativo de la superficie de la esfalerita debido al aumento de las cargas negativas (OH^-) a valores altos de pH. Este comportamiento se muestra en la Figura 47b. Basándose en las medidas de potencial zeta presentadas en la Figura 47, puede concluirse que AXFF y AXBF presentan una mayor cobertura de la superficie de esfalerita en comparación con los otros compuestos de XF evaluados.

$$2Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} + ½O_{2(aq)} \rightarrow Zn(OH)_{2(surf)} + ZnO_{(surf)} \quad (19)$$

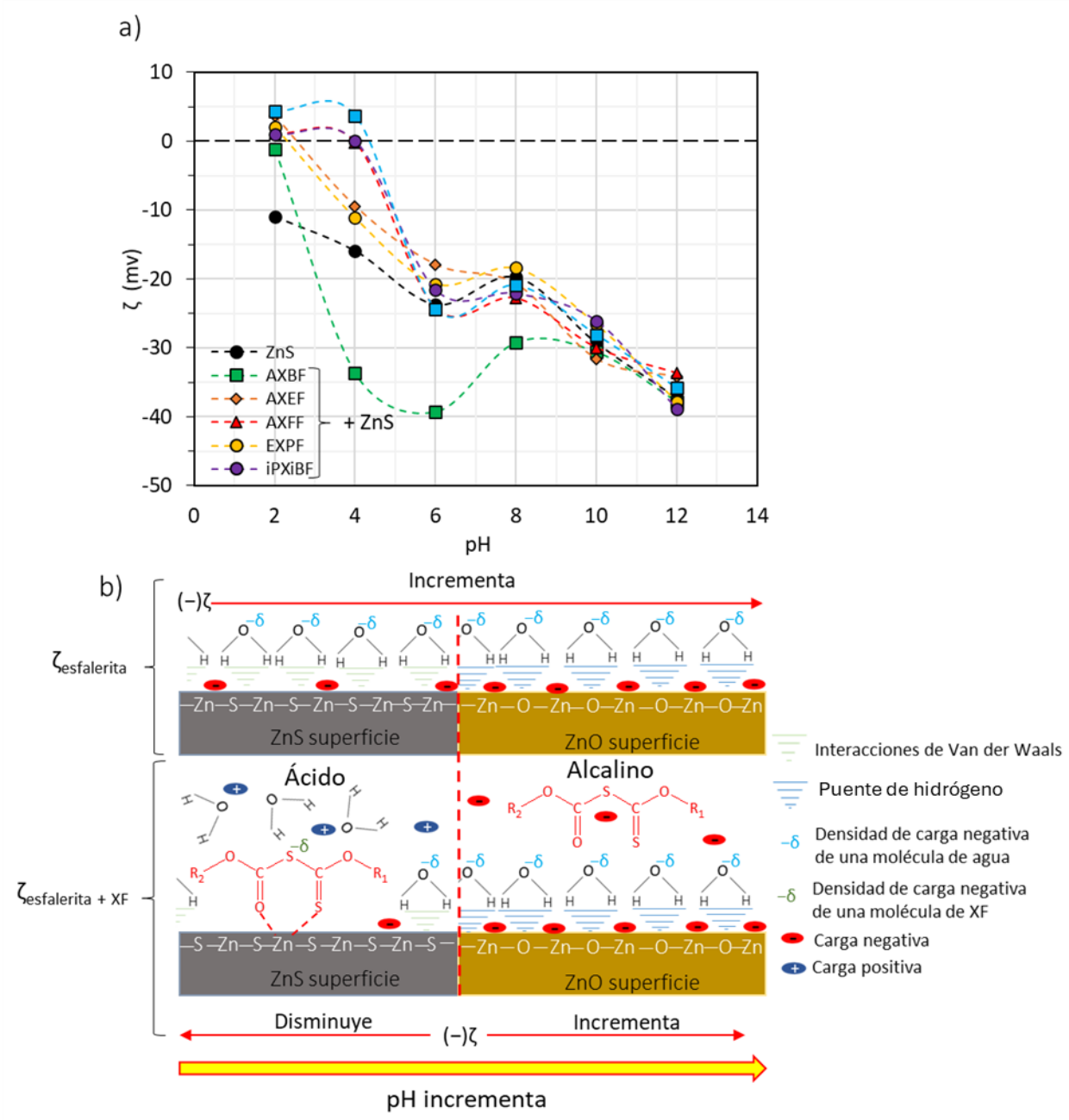


Figura 47. a) Resultados de las medidas del potencial zeta de la esfalerita y de la esfalerita en contacto con los seis XF sintetizados en función del pH. b) esquema del efecto de la presencia de XF en la superficie de la esfalerita sobre el potencial zeta.

9. Pruebas de ángulo de contacto

La Figura 48 presenta los resultados de las mediciones del ángulo de contacto (θ) obtenidas para la esfalerita sin tratamiento previo y para la esfalerita tratada con los seis colectores tipo xantógeno formiato (XF). En la Figura 48a se muestra la medición del ángulo de contacto para la esfalerita en ausencia de activación, a pH 2, mientras que la Figura 48b muestra la evolución de los valores de θ en el intervalo de pH 2-10, tanto para la esfalerita sin activar como para las muestras con los colectores.

Los valores de θ correspondiente a la esfalerita en agua (marcadores oscuros) muestran una tendencia creciente con el aumento del pH, pasando de 52.5° a pH 2 hasta alcanzar 65.3° a pH 10. El incremento del ángulo de contacto refleja una mayor hidrofobicidad de la superficie de la esfalerita, como lo predice la ecuación de Young (Ec. 16) y ha sido confirmado experimentalmente en estudios recientes (Cheng y col., 2024). En este contexto, el aumento progresivo de θ indica que la superficie mineral presenta menor afinidad con el agua, lo que puede estar relacionado con cambios en la carga superficial, la desorción de especies hidratadas o la reestructuración de la capa superficial del mineral (Hernández, 2023). Estos factores contribuyen a una mayor repulsión entre el agua y la superficie mineral, favoreciendo la flotabilidad.

Diversos estudios han propuesto mecanismos de activación superficial para explicar el comportamiento de la esfalerita en proceso de flotación, los cuales varían según el pH del medio (Kwok & Neumann, 1999). En particular, a valores bajos de pH predominan especies protonadas que favorecen la hidratación de la superficie mineral, reduciendo su hidrofobicidad. En cambio, a pH más altos, estas especies tienden a desorberse, lo que permite una mayor exposición de sitos activos en la superficie y, por consiguiente, un incremento en la hidrofobicidad. Esta transición se refleja en el aumento progresivo del ángulo de contacto (θ), que indica una menor afinidad con el agua. Las diferencias observadas en los valores de θ entre la esfalerita sin tratar y las muestras acondicionadas con colectores XF permiten inferir la eficacia relativa de cada colector en modificar la mojabilidad del mineral, aspecto clave para mejorar su flotación.

En condiciones ácidas, se ha propuesto que el oxígeno disuelto en la solución puede oxidar la superficie de la esfalerita (ZnS), generando iones Zn^{2+} en solución y azufre elemental (S^0) en la superficie del mineral. Este último es altamente hidrofóbico y contribuye al aumento del ángulo de contacto, favoreciendo la flotabilidad del mineral (Delgado, 2001).

$$ZnS_{(surf)} + 2H^+_{(aq)} + O_{2(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + S^0_{(surf)} + H_2O_{(liq)} \quad (20)$$

Adicionalmente, como se muestra en la Tabla 8, pueden lixiviarse trazas de cobre presentes en la muestra mineral, posiblemente provenientes de fases asociadas como calcopirita o de impurezas superficiales. Este cobre en solución puede interactuar con la superficie de la esfalerita, promoviendo un proceso de activación mediante intercambio iónico superficial con el zinc, lo que favorece la adsorción de colectores. Este fenómeno ha sido ampliamente documentado en la literatura [(Yang y col., 2018), (Laskowski y col., 1997), (Zhang y col., 2024) y (Liu y col., 2018)], y se representa mediante la siguiente ecuación 21.

$$ZnS_{(surf)} + nCu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn_{(1-n)}Cu_nS_{(surf)} + nZn^{2+}_{(aq)} \quad (21)$$

Este proceso de activación superficial modifica la composición química de la capa externa del mineral, facilitando la adsorción de los colectores y mejorando la respuesta del sistema en la flotación.

El mayor incremento en el ángulo de contacto se observó en el intervalo de pH 6 a 10, con valores que aumentaron de 56.9° a 65.3°, respectivamente. Este comportamiento se atribuye a la formación de una superficie deficiente en Zn y enriquecida en azufre elemental (S), lo cual incrementa la hidrofobicidad del mineral. Dicho fenómeno está respaldado por las reacciones de oxidación superficial y activación metálica descritas en las ecuaciones 20 y 21, y se complementa con los mecanismos propuestos en las ecuaciones 22 y 23 (Subrahmanyam y col., 1996).

$$ZnS_{(surf)} + (n/2)O_{2(aq)} + nH_2O_{(liq)} \rightarrow Zn_{(1-n)}S_{(surf)} + nZn(OH)_{2(surf)} \quad (22)$$

$$ZnS_{(surf)} + (n/2)O_{2(aq)} \rightarrow Zn_{(1-n)}S_{(surf)} + nZnO_{(surf)} \quad (23)$$

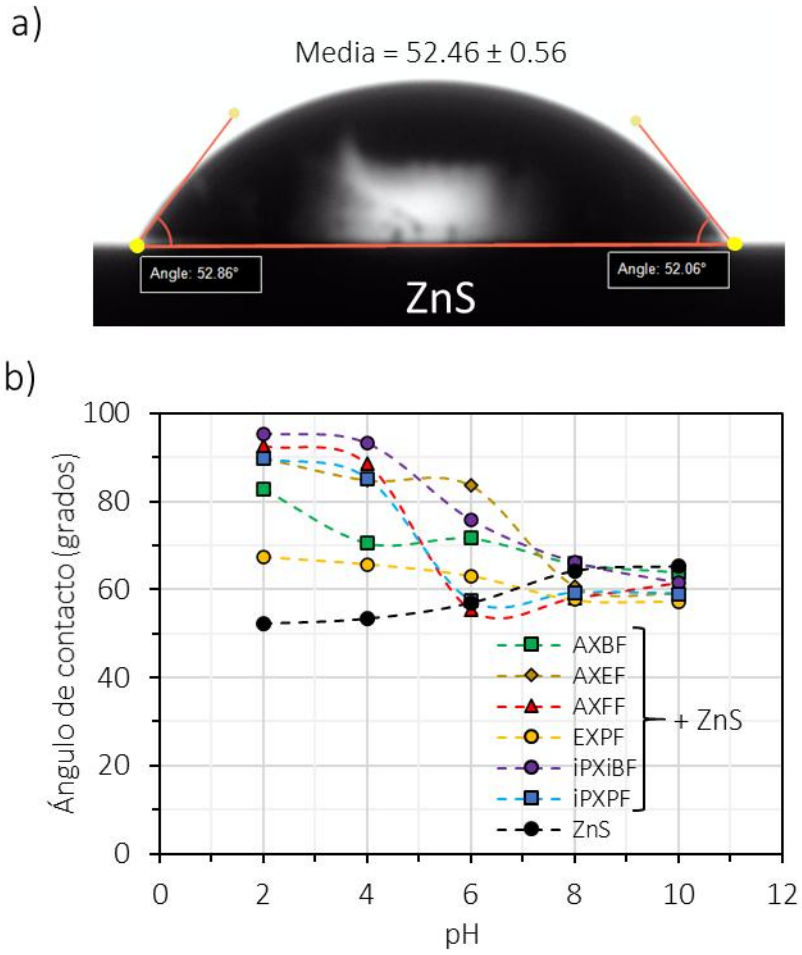


Figura 48. a) Medida del ángulo de contacto (θ) de esfalerita con agua desionizada a pH = 2. b) Ángulo de contacto (θ) frente a pH para esfalerita no acondicionada (marcadores negros) y acondicionada con 1×10^{-4} mol L^{-1} de XF (marcadores coloreados).

El acondicionamiento de la esfalerita con los compuestos tipo xantógeno formiato (XF) produjo un incremento significativo en el ángulo de contacto (θ) en casi todos los casos

evaluados, lo que indica un aumento en la hidrofobicidad superficial del mineral. Este efecto fue particularmente pronunciado a pH 2, como se muestra en la Figura 48b. El valor más alto de θ se obtuvo con el colector iPXiBF (θ = 95.44°), seguido por AXFF (θ = 92.57°), lo que sugiere una fuerte interacción entre estos colectores y la superficie mineral.

En todas las condiciones experimentales, el tratamiento con colectores resultó en un aumento del ángulo de contacto respecto a la esfalerita no acondicionada. Sin embargo, esta tendencia decreció con el aumento del pH, observándose una disminución progresiva de θ. A pH 10, el ángulo de contacto incluso fue inferior al de la muestra sin acondicionar (θ= 65.3°), lo que sugiere una pérdida de hidrofobicidad en condiciones alcalinas, posiblemente debido a la desestabilización de los complejos formados o a la rehidratación de la superficie.

En términos comparativos, el efecto de los colectores sobre la hidrofobicidad de la esfalerita puede clasificarse en el siguiente orden: isopropil xantógeno isobutil formiato (iPXiBF)> amil xantógeno fenil formiato (AXFF)> amil xantógeno etil formiato (AXEF)> isopropil xantógeno propil formiato (iPXPF)> amil xantógeno butil formiato (AXBF)> etil xantógeno propil formiato (EXPF). Esta tendencia indica que los colectores con sustituyentes como los grupos ramificados tipo iso (iPXiBF) o los aromáticos (AXFF), en la estructura del xantógeno formiato (R1 o R2), inducen una mayor hidrofobicidad en la superficie de la esfalerita que los sustituyentes lineales de cadena corta como los grupos etilo o propilo (EXPF). Esta diferencia puede atribuirse a efectos estéricos, que favorecen una orientación más eficiente de los grupos funcionales hacia la superficie mineral, incrementando la densidad de la capa colectora.

10. Evaluación de la recuperación de ZnS mediante pruebas de microflotación

10.1 Resultados de microflotación

En la Figura 49 se muestran los resultados de flotación de la esfalerita y la esfalerita + XF en una celda Hallimond bajo diferentes condiciones de pH. En el caso de la esfalerita en estado natural, las recuperaciones permanecen casi constantes de pH 2 a 6, con una recuperación de zinc R_{Zn} ≈ 15%, lo que indica una flotación natural, aunque limitada, del mineral. Este comportamiento puede atribuirse a una ligera activación de la superficie de la esfalerita, principalmente por la presencia de azufre (S^0), como se describe en la Ecuación 20, lo cual proporciona cierta hidrofobicidad. Además, diversos estudios han demostrado que la presencia de iones cúpricos (Cu^{2+}) también puede activar la superficie de la esfalerita, formando especies como CuS o $Cu(OH)_2$ que favorecen la adsorción de colectores y mejoran la flotabilidad. Este mecanismo de activación ha sido ampliamente estudiado y verificándo mediante técnicas como espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y microscopía Auger de barrido (Subrahmanyam y col., 1996). Sin embargo, experimentos de flotación con esfalerita sin tratamiento previo, realizados en ausencia de oxígeno disuelto, han mostrado recuperaciones de hasta el 56%, lo que sugiere la participación de un mecanismo alternativo de hidrofobización.

Las interacciones hidrofóbicas surgen cuando especies no polares tienden a agruparse debido a la reorganización del agua que las rodea. Esta aparente atracción no se debe a una afinidad directa entre las moléculas no polares, sino a la tendencia del sistema a minimizar el orden estructural del agua circundante, lo que favorece un aumento en la entropía. En este contexto, una superficie hidrofóbica presenta baja afinidad con el agua, lo que se refleja en ángulos de contacto elevados. De acuerdo con estudios previos, minerales sulfurados como la calcopirita, galena, esfalerita y pirita presentan ángulos de contacto superiores a 75° cuando se analizan en superficies pulidas, lo que indica un comportamiento hidrofóbico significativo. Estos valores coinciden con los reportados por Hong y col., (2017), lo que confirma la hidrofobicidad de las burbujas de aire, favorece la flotabilidad observada

en muestras pruebas bajo condiciones específicas de pH, lo que respalda la eficiencia del proceso de flotación en sistemas donde predominan estos minerales.

Para pH 6 a 10, la recuperación de la esfalerita no acondicionada aumenta ligeramente del 15% al 21.7%, lo que concuerda con los aumentos de los valores del ángulo de contacto en estas condiciones de pH (ver la Figura 48). Este aumento de la flotación natural de la esfalerita está relacionado con el aumento de la hidrofobicidad debido a los cambios en el contenido de azufre de la superficie de la esfalerita no acondicionada según las ecuaciones 22 y 23.

Los resultados de flotación de la esfalerita tras el acondicionamiento con los XF muestran que la recuperación aumenta considerablemente, especialmente a pH 2, donde R_{Zn} supera el 95% para todos los colectores, confirmando su alta eficiencia en condiciones acidas. Esta tendencia se mantiene a pH 4, excepto para el AXEF y el EXPF, cuyos valores de recuperación fueron inferiores al 90%. A pH ≥ 6, las recuperaciones disminuyen progresivamente, con excepción del AXBF, que presentó la menor pérdida de capacidad de flotación, alcanzando un R_{Zn} de 82.1 % a pH 10. En el mismo sentido, el EXPF fue el colector menos eficiente en condiciones alcalinas, con una recuperación de solo 29.3% a pH 10. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura, donde se ha demostrado que la estructura química del colector influye significativamente en su desempeño. En particular, los sustituyentes lineales de cadena corta, como el etilo o propilo, tienden a inducir menores recuperaciones de esfalerita al aumentar el pH, mientras que los grupos de mayor longitud, como amilo y butilo, favorecen una mayor hidrofobicidad y flotabilidad incluso en medios alcalinos (Cabrera Tejeda, 2007).

Además, los resultados de flotación obtenidos concuerdan ampliamente con los resultados de potencial zeta y ángulo de contacto. Las recuperaciones más altas se obtuvieron a pH ≤ 6. Según la Figura 47a, en estas condiciones de pH, la esfalerita mostró una fuerte interacción con el XF, reduciendo significativamente la carga negativa de la superficie e incluso induciendo un punto isoeléctrico en la mayoría de los casos. Estos resultados indican que los colectores tipo XF se adsorben fuertemente, dando lugar a altas recuperaciones a pH ≤ 6. Por el contrario, a pH > 6, la carga negativa de la esfalerita se mantiene tras el

acondicionamiento con los seis XF, lo que indica que los colectores no se adsorbieron y, por lo tanto, las recuperaciones deberían ser bajas.

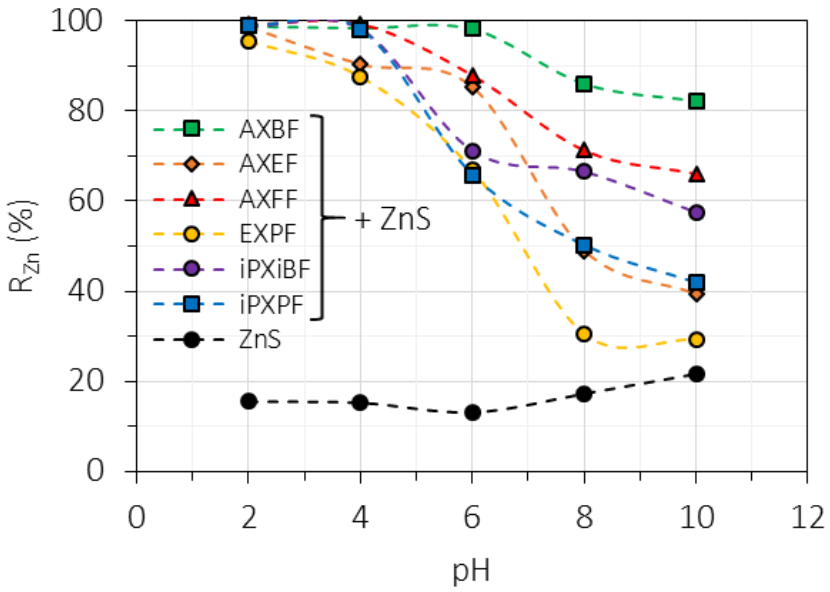


Figura 49. Resultados de microflotación a diferentes valores de pH. Esfalerita no acondicionada (marcador negro); esfalerita + XF (marcadores coloreados), [XF] = 1 × 10^{-4} mol L^{-1}, m = 1 g, tiempo de acondicionamiento = 10 min, tiempo de flotación = 1 min.

En condiciones ácidas (pH = 2), la esfalerita acondicionada con XF mostró los mayores valores de ángulo de contacto, indicando una elevada hidrofobicidad, por lo que se esperan altas recuperaciones de la muestra mineral en la flotación. En la Figura 48b se puede observar que a pH 2, para todos los colectores ensayados, R_{Zn} > 95%, lo que confirma el comportamiento esperado. A medida que el ángulo de contacto disminuye (y el pH aumenta), las recuperaciones se reducen progresivamente, alcanzando sus valores mínimos a pH 10. Los valores del ángulo de contacto a pH 10 para la esfalerita acondicionada resultaron entre 57.3° y 63.9° siendo incluso inferiores a los de la esfalerita no acondicionada con θ = 65.3°. Estos resultados indican que a pH 10, las recuperaciones por flotación deberían ser inferiores a la recuperación de la esfalerita no acondicionada. Sin embargo, todas las recuperaciones fueron superiores a la esfalerita no acondicionada (R_{Zn} = 21.7%), la más alta para AXBF con R_{Zn} = 82.1% y la más baja para el colector EXPF con R_{Zn} = 29.3%. En general, las recuperaciones de esfalerita acondicionada con los colectores XF

disminuyen al aumentar el pH en el siguiente orden, desde el colector con la mayor capacidad de flotación en todo el rango de pH hasta el colector con la menor recuperación a pH = 10: AXBF > AXFF > iPXiBF > iPXPF > AXEF > EXP.

La forma en que se determina el ángulo de contacto debe considerarse para explicar las recuperaciones inesperadamente altas para la esfalerita acondicionada a pH alcalino (8-10), donde los valores del ángulo de contacto indican una disminución de su hidrofobicidad aparente ($\theta_{esfalerita} > \theta_{esfalerita + XF}$), y por tanto de la flotabilidad. Para el método de la gota sésil, es necesario considerar que el área total de esfalerita expuesta a la gota de agua es demasiado pequeña (véase la Fig. 48a), y las reacciones de activación (véanse las Ecu. 22 y 23) se limitan a la pequeña área expuesta de la muestra. Sin embargo, para la gran superficie generada tras el proceso de reducción de tamaño de partícula, las reacciones de activación se ven favorecidas, aumentando la probabilidad de interacciones entre la partícula activada y el colector, lo que conduce a un aumento de las recuperaciones de flotación para la esfalerita acondicionada con XF, a pesar de los bajos ángulos de contacto obtenidos por el método de la gota sésil.

La Figura 50 muestra las recuperaciones de esfalerita obtenidas en este trabajo y se comparan con las recuperaciones obtenidas anteriormente utilizando sólo xantatos y xantatos + superficie mineral activada con Cu^{2+} en las mismas condiciones de pH (Tang y col., 2024). Este último representa el esquema industrial convencional utilizado para la separación de esfalerita por el método de flotación. Como puede observarse, la flotación es pobre para la esfalerita pura y apenas aumenta con el uso del colector PEX (xantato etílico de potasio) y en mayor medida con el uso del colector PBX (xantato butílico de potasio). Tras la activación de la superficie del mineral con iones Cu^{2+}, la capacidad de flotación de los compuestos de tipo xantato se ve significativamente favorecida, alcanzando recuperaciones de aproximadamente el 90%, siendo el rango de pH óptimo para la separación por esta vía de 6 a 9. Fuera de este rango de pH, las recuperaciones descienden a niveles de R_{Zn} < 20%. Sin embargo, la capacidad de flotación del XF es similar al xantato activado con Cu^{2+} como la de los colectores amil xantogeno fenil formiato (AXFF) y amil xantogeno etil formiato (AXEF) o incluso mejor como en el caso del AXBF, alcanzando casi

el 100% de recuperación de esfalerita. Por tanto, los colectores XF pueden ser utilizados para la flotación de esfalerita en un amplio rango de pH, con una respuesta favorable en el rango de pH de 2 a 6, con recuperaciones entre el 65 y el 100% dependiendo del tipo de XF y del pH de la flotación, sin necesidad de un paso previo de activación superficial con Cu^{2+}.

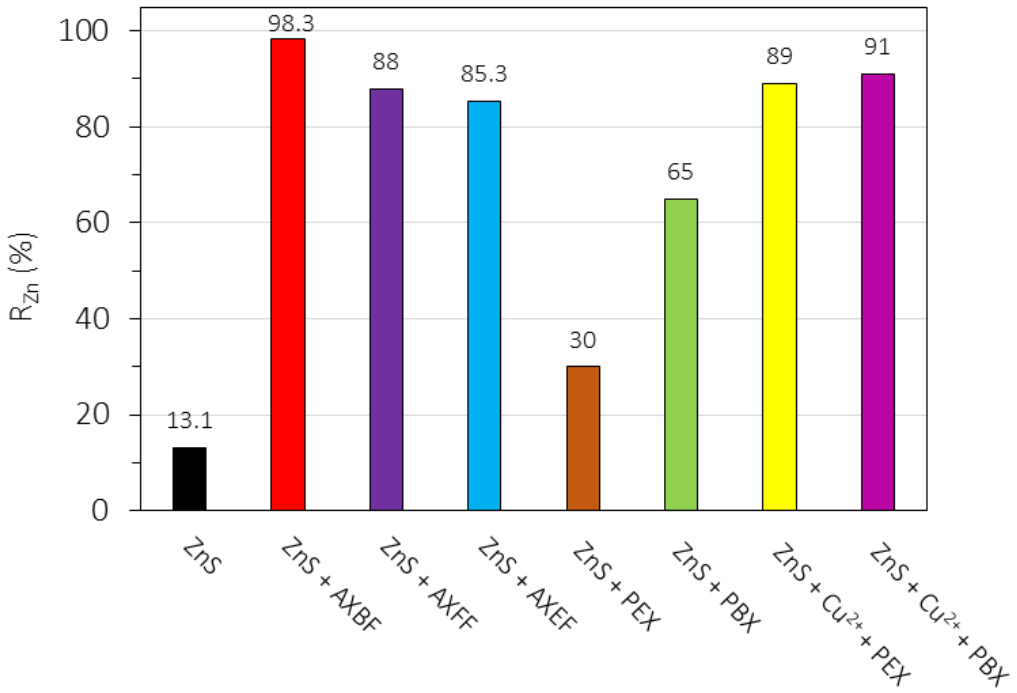


Figura 50. Resultados de flotación de esfalerita con XF, xantato, y xantato activado con Cu^{2+} a pH = 6. Los datos de recuperación de esfalerita + xantato (PEX, PBX), y esfalerita + Cu^{2+} + xantato fueron tomados de Tang et al., 2024.

10.2 Optimización de la flotación de esfalerita con el colector AXBF

Para llevar a cabo la optimización del proceso de flotación de la esfalerita utilizando el colector XF, se empleó una muestra mineral representativa con menor contenido de esfalerita en comparación con las utilizadas en los experimentos previos. Esta elección tuvo como objetivo simular condiciones más cercanas a las que se presentan en operaciones industriales, donde el contenido del mineral de interés suele ser bajo, permitiendo así evaluar la eficiencia del colector en escenarios más realistas. Para los experimentos el colector seleccionado fue el colector amil xantogeno butil formiato (AXBF) ya que fue el que mejor respuesta dio en la recuperación de Zn en un amplio intervalo de pH.

Los resultados de DRX (Figura 51) indican que la muestra utilizada para estos experimentos está compuesta principalmente por silicatos (datolita, diópsido y danburita) como ganga; esfalerita y galena como minerales sulfurados. El análisis FRX (Tabla 24) mostró un contenido de Zn del 8% en peso, correspondiente a 11.9% en peso de esfalerita.

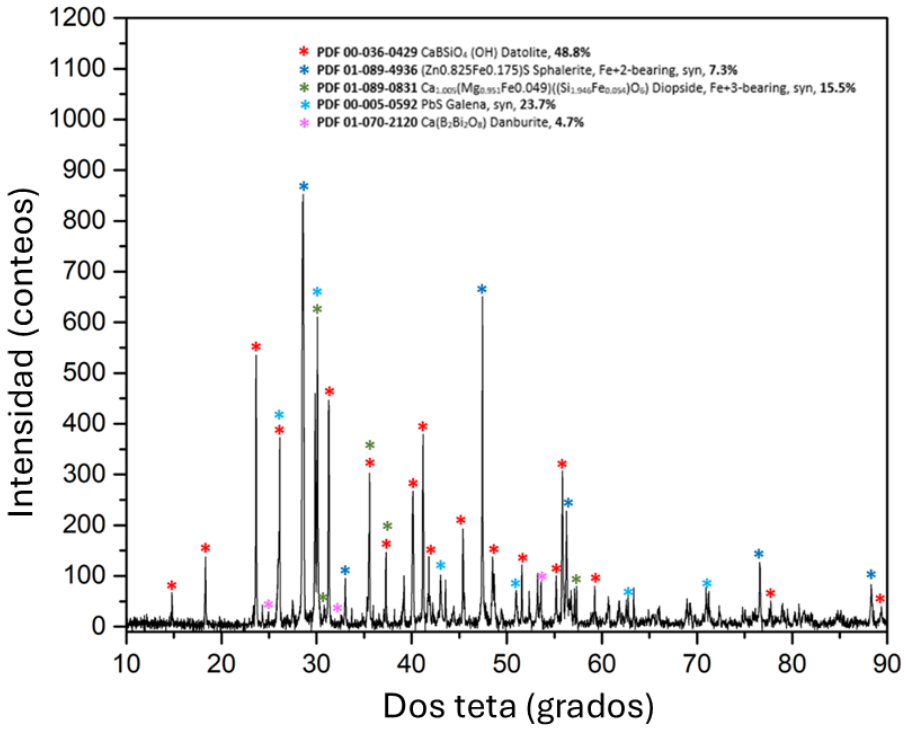


Figura 51. Patrón de DRX de la muestra de mineral con bajo contenido en esfalerita.

Tabla 24. Análisis elemental por FRX de la muestra de mineral con bajo contenido de esfalerita.

Elemento	Zn	Fe	Cu	Pb	Si	Ca	Mn	As	Cd	S	[b]LE
Contenido (% peso)	8	2.1	0.12	2.9	3.4	17.3	0.16	[a]ND	0.1	1.3	64

[a] ND = por debajo del límite de detección; [b] LE = Elementos de luz (número atómico < Mg).

En la Tabla 25 se muestra la matriz de diseño Box-Behnken para la optimización de la flotación de la esfalerita no activada utilizando el colector amil xantogeno butil formiato (AXBF) como reactivo colector. La Tabla 26 muestra el ANOVA del diseño experimental, cualquier valor p inferior a 0.05 (95% de confianza) indica un efecto significativo sobre la variable de respuesta. En este caso, el tiempo de flotación tiene un efecto significativo de

primer orden, mientras que el pH tiene un efecto de segundo orden sobre la recuperación de zinc. El modelo matemático que predice la recuperación de zinc tiene un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9117, lo que indica que el modelo explica el 91.17% de la variabilidad de la serie de datos.

Tabla 25. Diseño experimental Box-Behnken para la optimización de la flotación.

Experimento	pH	[AXBF] (ppm)	$t_{flotación}$(min)	R_{Zn} (%)
1	10	100	3	47.01
2	6	20	5	81.16
3	2	60	1	61.19
4	10	60	1	43.83
5	6	60	3	77.74
6	2	100	3	57.78
7	10	20	3	65.05
8	6	100	5	75.11
9	6	60	3	70.19
10	6	60	3	78.61
11	2	20	3	71.25
12	10	60	5	70.61
13	2	60	5	73.22
14	6	20	1	48.09
15	6	100	1	52.39

Tabla 26. Análisis de varianza para el diseño experimental para la optimización de la flotación.

Interacción	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	Coeficiente F	Valor p
A:pH	170.57	1	170.57	4.47	0.0881
B:[AXBF]	138.278	1	138.278	3.62	0.1153
C:$t_{flotation}$	1118.64	1	1118.64	29.32	0.0029
AA	273.586	1	273.586	7.17	0.0439

AB	5.22122	1	5.22122	0.14	0.7266
AC	54.3906	1	54.3906	1.43	0.286
BB	162.445	1	162.445	4.26	0.094
BC	26.7806	1	26.7806	0.7	0.4403
CC	81.3174	1	81.3174	2.13	0.2041
Error	190.758	5	38.1515		
Total	2159.14	14			

La Figura 52 muestra el grafico de efectos principales para la recuperación de zinc a partir del diseño de experimentos utilizado para la optimización. Se puede observar que el pH tiene un efecto de segundo orden mostrando un comportamiento parabólico, mientras que la concentración de colector muestra un efecto similar pero no es estadísticamente significativo. El tiempo de flotación tiene un comportamiento casi lineal en todo el intervalo evaluado, con una pequeña tendencia no lineal alrededor de 5.0 min. Esto concuerda con lo observado en el ANOVA, donde este factor mostró un efecto de primer orden.

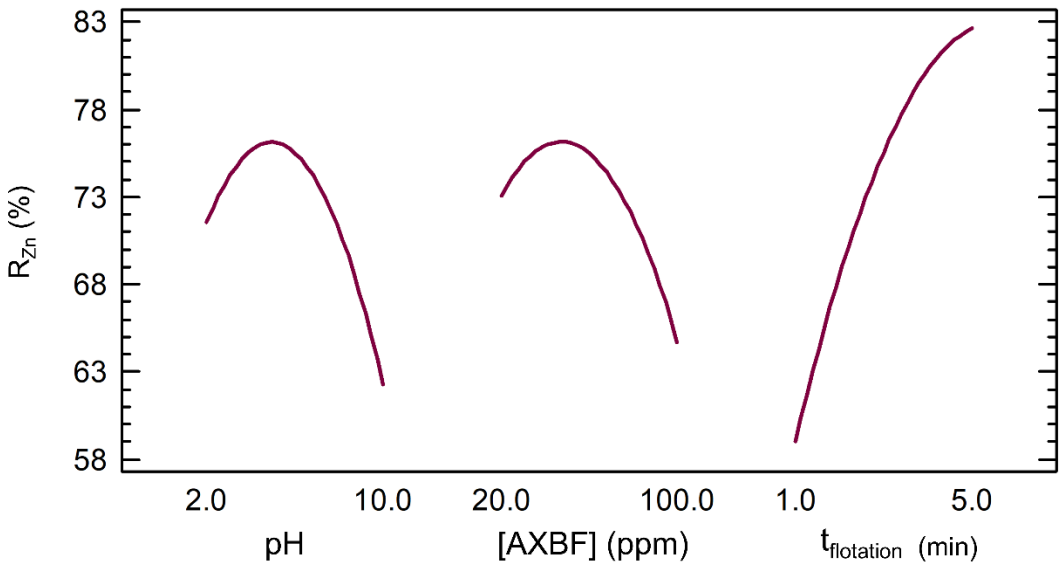


Figura 52. Gráfico de efectos principales para la optimización de la flotación.

La Figura 53 muestra las superficies de respuesta para la combinación de factores investigada. La Figura 53a muestra un punto óptimo para los efectos del pH y de la concentración del colector, que está próximo al punto medio del intervalo de cada factor. Por otro lado, la Figura 53b muestra que cuanto mayor es el tiempo de flotación y más se aproxima el pH a 6, mayor es la recuperación de zinc. A partir de la superficie de respuesta tiempo de flotación-concentración (Figura 53c), se puede concluir que la mejor recuperación de zinc se encuentra entre 40 y 60 ppm al tiempo máximo de flotación de 5.0 min. Tanto en la Figura 53b como en la Figura 53c puede observarse que el tiempo de flotación es el factor con mayor significación sobre la variable de respuesta. A partir del análisis del diseño experimental, las condiciones óptimas para la flotación resultaron ser pH = 5.9, [AXBF] = 39.74 ppm y t = 5.0 min. Nótese que el pH óptimo está dentro del rango moderadamente ácido observado en experimentos previos de flotación en un mineral con mayor contenido de esfalerita. Esto indica que el pH de mayor flotabilidad es intrínseco a los procesos que ocurren en la superficie de la esfalerita, tales como la reacción de activación en medio ácido descrita en la Ecuación 21. La R_{Zn} predicha por el diseño experimental en las condiciones óptimas anteriores es del 84.36%, mientras que el experimento de validación en estas condiciones dio como resultado una R_{Zn} del 81.66%. Esto representa una diferencia del 2.7% con respecto al valor predicho, lo que demuestra la validez del modelo estadístico del diseño experimental Box-Behnken utilizado para la optimización de la flotación.

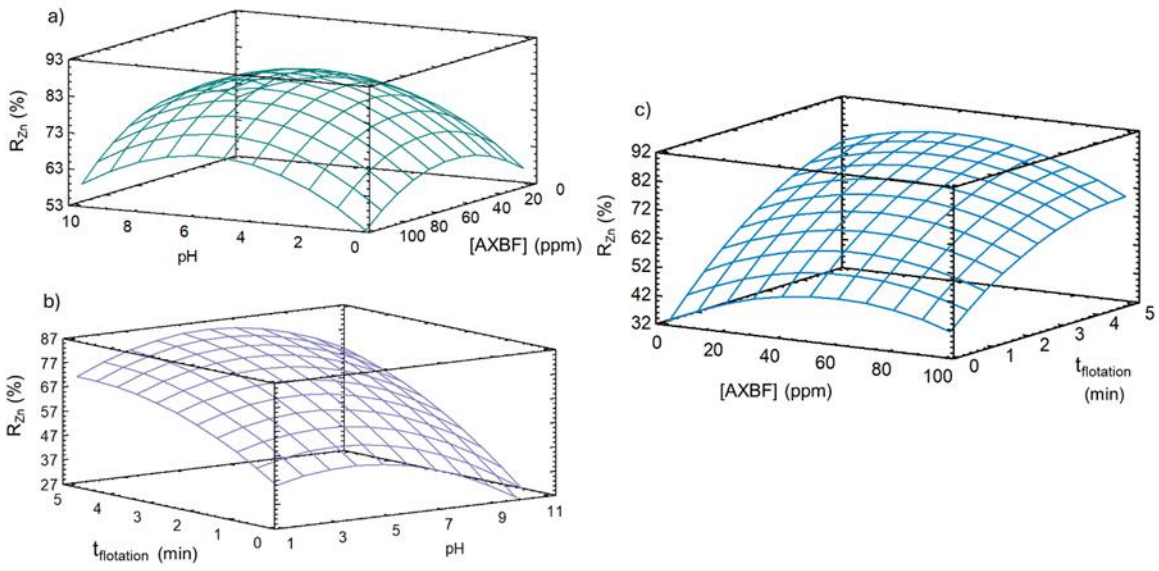


Figura 53. Superficie de respuesta para la optimización de la flotación: a) superficie pH-[AXBF], b) superficie t-pH, c) superficie t-[AXBF]. Condiciones constantes: a) t = 5,0 min, b) [AXBF] = 39,74 ppm, c) pH = 5,9.

Las condiciones optimizadas también se evaluaron en una celda de flotación tipo Denver con el objetivo de analizar el comportamiento del colector AXBF en un entorno semi-industrial. Los resultados se presentan en la Figura 54. Como era de esperarse, la recuperación de Zn disminuyó al aplicar las condiciones optimizadas en la celda Denver. Aunque parámetros como el pH y el tiempo de flotación se mantuvieron constantes, la diferencia en la relación sólido/líquido entre ambas celdas fue significativa: 1:100 en la celda Hallimond y 1:3 (p/p %) en la celda Denver.

Al incrementar la concentración de XF hasta 400 $g \cdot ton^{-1}$ en la celda Denver, la recuperación de Zn aumentó hasta un 75%, lo que evidencia el efecto positivo del colector en el proceso de flotación de esfalerita. Estos resultados indican que, a mayor relación sólido/líquido, se requiere una mayor dosis de XF para alcanzar eficiencias comparables.

Es importante señalar que, para una evaluación completa del desempeño del XF como colector potencial, sería necesario realizar un estudio de optimización bajo condiciones industriales reales. Esto implica considerar variables adicionales como el tipo y escala de los equipos de flotación, la dinámica de mezcla, la presencia de impurezas en la pulpa, la variabilidad del mineral alimentado, así como los costos operativos y de reactivos a gran

escala. Además, en un entorno industrial, factores como la recirculación de agua, el control automatizado de procesos y la interacción con otros reactivos presentes en el circuito pueden influir significativamente en la eficiencia del colector.

Dado lo anterior, un seguimiento de este trabajo que contemple dichas condiciones industriales sería altamente valioso para validar y complementar los resultados obtenidos en laboratorio y en entorno semi-industrial. No obstante, este análisis queda fuera del alcance del presente estudio.

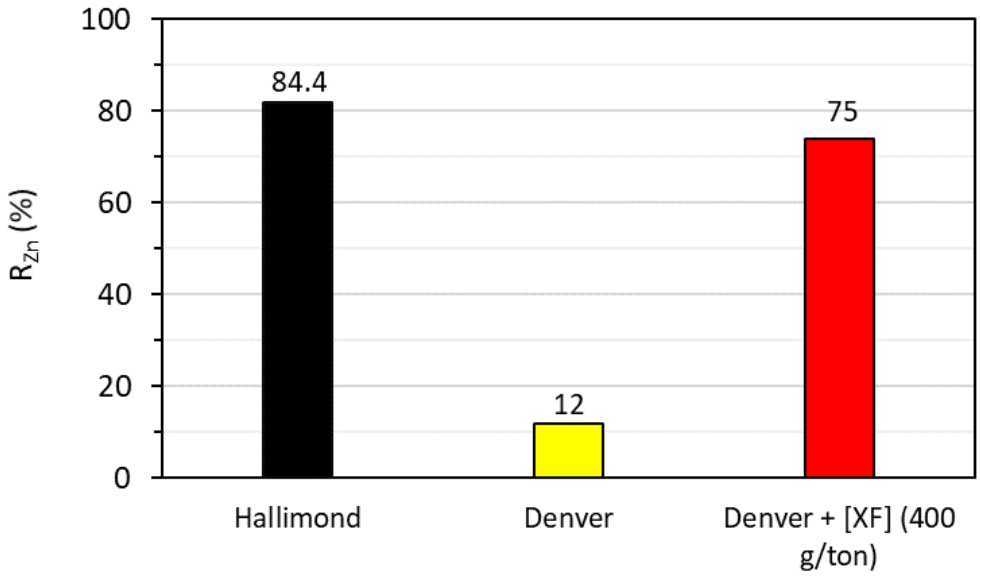


Figura 54. Resultados de flotación obtenidos en la celda Denver en condiciones optimizadas (barras negra y amarilla). Condiciones optimizadas t = 5.0 min, [AXBF] = 39.74 ppm y pH = 5.9. La barra roja muestra la recuperación de Zn cuando se aumenta la [AXBF] a 400 g ton^{-1}.

Conclusiones

Las conclusiones presentadas a continuación se estructuran de acuerdo con los objetivos específicos planteados en este trabajo. Cada párrafo aborda de manera puntual los hallazgos obtenidos en relación con dichos objetivos, permitiendo una evaluación clara y ordena del cumplimiento de las metas propuestas en la investigación.

Fueron sintetizados y caracterizados seis tipos de compuestos tipo xantógeno formiato con diferentes sustituyentes tanto en el lado del formiato como en el del xantato. Estos compuestos se utilizaron como reactivos colectores para la flotación de esfalerita no activada.

Los estudios de adsorción revelaron que la interacción del XF con la superficie de la esfalerita se produce a través de un proceso de quimisorción, en el que el azufre del tiocarbonilo y el oxígeno del carbonilo, ambos derivados del grupo formiato xantógeno solidofílico (afinidad por superficies sólidas), se unieron a los centros metálicos de zinc de la superficie de la esfalerita.

Los valores termodinámicos obtenidos de E_A, ΔH° y ΔG° confirman la quimisorción para todos los colectores ensayados. Además, se observó que la quimisorción de XF implica el desplazamiento de moléculas de agua adsorbidas previamente, lo que corresponde al aumento de los valores de ΔS° para todos los colectores, indicando el aumento de la aleatoriedad de la interfase.

Del mismo modo, la adsorción de XF en condiciones ácidas conduce a un aumento del ángulo de contacto, aumentando así el carácter hidrófobo de la superficie de esfalerita. Los mayores aumentos en los valores del ángulo de contacto se observaron a pH 2. Sin embargo, el ángulo de contacto tiende a disminuir con el aumento del pH y el carácter hidrófobo de la superficie de la esfalerita disminuye.

Para el análisis del potencial zeta, se observó que la adsorción de XF tiende a neutralizar la carga negativa natural de la superficie de la esfalerita, dando lugar incluso a un IEP en condiciones ácidas de fuertes a moderadas (pH 2 - 4). Por el contrario, de condiciones neutras a alcalinas, la superficie de la esfalerita retiene su carga negativa debido a la mayor

presencia de iones OH^-, por lo que en estas condiciones de pH los colectores de XF no se adsorben.

Los estudios de adsorción revelaron que la interacción del XF con la superficie de la esfalerita se produce a través de un proceso de quimisorción, en el que el azufre del tiocarbonilo y el oxígeno del carbonilo se unieron a los centros metálicos de zinc. Los valores termodinámicos obtenidos confirman este mecanismo para todos los colectores ensayados.

Los resultados de los estudios de flotación indican que es posible alcanzar recuperaciones en el rango del 60 al 100% de esfalerita no activada utilizando AXBF, AXFF y AXEF en el rango de pH de 2-10, con la mejor respuesta a partir de pH 2-6 (R_{Zn} ≈ 100%). Aunque los colectores EXPF, iPXiBF e iPXPF mostraron una buena respuesta desde pH 2-6 con recuperaciones de hasta el 99%, decaen a valores del 40% a pH > 6, indicando así que el rango de uso de estos colectores es más limitado.

El tiempo de flotación y el pH son factores muy significativos para la flotación óptima de la esfalerita con colectores XF. La mayor recuperación de flotación para una muestra industrial real se muestra a un pH de 5.9, que corresponde a las condiciones de los minerales con mayor contenido en esfalerita utilizados en los estudios de adsorción y flotación. Dosis bajas de colector son suficientes para conseguir separaciones óptimas debido a la mayor eficacia del XF. Sin embargo, cuanto mayor es la relación sólido/líquido, mayor es el consumo de colector XF, lo que debería tenerse en cuenta para futuras optimizaciones en celdas de flotación industriales. La optimización de la flotación confirmó que los procesos de activación superficial debidos al efecto del pH son esenciales para la mayor eficiencia de los colectores propuestos.

Los resultados de flotación concuerdan con los resultados del estudio de adsorción, el potencial zeta y las mediciones del ángulo de contacto, que indican el efecto negativo sobre la adsorción de XF con el aumento del pH. La optimización de la flotación confirmó que los procesos de activación superficial debidos al efecto del pH son esenciales para la mayor eficiencia de los colectores propuestos. La reducción de la necesidad de reactivos, como el uso de sulfato de cobre como activador superficial o de modificadores del pH como la cal,

podría suponer un importante ahorro de costos si se considera el uso de los XF como reactivos colectores a nivel industrial.

Referencias

A Maqsood, K. I. (2010). Materials characterization by non-destructive methods. *J Pakistan Mater. Soc., 4*, 31-38.

Abril, N., Barcena, A., Fernandez, E., & Galvan, A. (2010). Espetrofotimetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica. *Departamento de Bioquímica y Biología molecular* , 1-8.

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, F. F., & Aplan, F. F. (2000). Use of xanthogen as collectors in the flotation of copper sulfides and pytire. *International Journal of Mineral Processing, 158*, 1-13. https://10.1016/S0301-7516(99)00068-X

Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., & Aplan, F. F. (1987). Evaluationof flotation collectors for copper sulfides and pyrite: I. Common sulfhydryl collectors. *International Journal of Mineral Processing, 21*, 105-127.

Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). "Adsorption of Gases and Vapors on Solids", in Physical Chemistry of Surfaces. *Jonh Wiley & Sons*, 559-684. https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90009-3

Agmo Hernández, V. (2023). An overview of surface forces and the DLVO theory. ChemTexts, 9(4), Article 10. https://doi.org/10.1007/s40828-023-00182-9

Aplan, F. F., & Chander, S. (1988). Collectors for sulphide mineral flotation. In P. Somasundaran & B. M. Moudgil (Eds.), Reagents in mineral technology (pp. 335–369). Marcel Dekker Inc. https://doi.org/10.1201/9780203741214-10

Argun, M. E. (2008). Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. Journal of Hazardous Materials, 150(3), 587–595. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.008

Assefi, M., Torabi, M., & Sajadi, A. (2017). Catalytic conversion of SO_2 released from the roasting process of copper sulfides to SO_3 by new nanocatalysts of vanadium (V) oxide. Journal of the Chinese Chemical Society, 64(2), 164–175. https://doi.org/10.1002/jccs.201600211

Ávila., M. D. (2019). *Estudio de adsorción de los colectores Isobutilo xantógeno etil formiato y O-pentilo S-propenilo éster; en la superficie de sulfuros de cobre y su correlación en el proceso de flotación (Tesis de maestria).* San Luis Potosí : Universidad Autónoma de San Luis Potosí .

Ávila-Márquez, D. M., Reyes-Domínguez, I. A., Blanco-Flores, A., Toledo-Jaldin, H. P., López-Téllez, G., Aguilar-Carrillo, J., & Gutiérrez-Castañeda, E. J. (2019). Study of the influence of xanthate derivative structures on copper sulfide mineral adsorption under acidic conditions. Metallurgical and Materials Transactions B, 50(1), 86–97. https://doi.org/10.1007/s11663-018-1452-z

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), Article 16. https://doi.org/10.3390/min8010016

Bahri, Z., Rezai, B., & Kowsari, E. (2016). Selective separation of gallium from zinc using flotation: Effect of solution pH value and the separation mechanism. Minerals Engineering, 86, 104–113. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.005

Beas-Bustos, R., & Crozier, R. D. (1992). Industrial use of a formate-xanthate collector in the Cu–Mo separation circuit at the RT plant, El Teniente Division, Chile. Minerals Engineering, 5(3–5), 351–358. https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90217-W

Bering, B. P., & Serpinskii, V. V. (1974). Theory of adsorption equilibrium, based on thermodynamics of vacancy solutions. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, 23(11), 2342–2353. https://doi.org/10.1007/BF00922108

Birkholz, M. (2006). *Principles of X-ray diffraction*. In *Thin film analysis by X-ray scattering* (pp. 1–56). Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/3527607595.ch1

Blanco-Flores, A., Colín-Cruz, A., Gutiérrez-Segura, E., Sánchez-Mendieta, V., Solís-Casados, D., Garrudo-Guirado, M. A., & Batista-González, R. (2014). Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions by vitreous tuff mineral. Environmental Technology, 35(12), 1508–1519. https://doi.org/10.1080/09593330.2013.867614

Blanco-Flores, A., Sánchez-Mendieta, V., Gutiérrez-Segura, E., Vilchis-Néstor, A., & Morales-Luckie, R. (2016). Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(4), 4472–4484. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.033

Boulton, A., Fornasiero, D., & Ralston, J. (2005). Effect of iron content in sphalerite on flotation. Minerals Engineering, 18(11), 1120–1122. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.03.008

Burkin, A. R. (2001). Chemical hydrometallurgy: Theory and principles. Imperial College Press.

Buckley, A. N., Hamilton, I. C., & Woods, R. (1985). Investigation of the surface oxidation of sulfide minerals. In P. Somasundaran & B. M. Moudgil (Eds.), Flotation of sulphide minerals (pp. 41–60). American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers.

Buzatu, A., Buzgar, N., Damian, G., Vasilache, V., & Apopei, A. (2013). The determination of the Fe content in natural sphalerites by means of Raman spectroscopy. Vibrational Spectroscopy, 68, 220–224. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.08.007

Cabrera Tejeda, J. M. (2007). Adsorción de colectores xantato y tionocarbamato y del depresor orgánico dextrina en la interfase calcopirita/solución acuosa: Su efecto en la mojabilidad y flotabilidad de la calcopirita [Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí]. Repositorio UASLP

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. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.001

Chau, T. T. (2009). A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. Minerals Engineering, 22(3), 213–219. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.009

Chen, Y., Feng, B., Peng, J., & Wang, Z. (2022). Selective flotation of galena from sphalerite using a combination of $KMnO_4$ and carboxylated chitosan. Applied Surface Science, 602, Article 154412. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154412

Chen, Y., Luo, B., Tang, X., Wu, Z., Feng, Y., & Chen, J. (2025). Mechanism insights into novel collectors for direct flotation of Fe-bearing sphalerite ($Fe_{1-x}Zn_xS$): An experimental and DFT investigation. Chemical Physics Letters, 862, Article 141870. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2025.141870

Chen, Y., Sun, Y., & Han, Y. (2024). Efficient flotation separation of lead–zinc oxide ores using mineral sulfidation reconstruction technology: A review. Green and Smart Mining Engineering, 1(2), 175–189. https://doi.org/10.1016/j.gsme.2024.05.004

Chen, Y., Liu, X., & Chen, J. (2021). Steric hindrance effect on adsorption of xanthate on sphalerite surface: A DFT study. Minerals Engineering, 165, Article 106834. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106834

Cheng, G., Xiong, L., Lu, Y., Zhang, Z., Lv, C., & Lau, E. V. (2024). Advancements in the application of surface roughness in mineral flotation process. Separation Science and Technology, 59(4), 592–611. https://doi.org/10.1080/01496395.2024.2329789

Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. Soil Science Society of America Journal, 44(2), 265–268. https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x

Cooney, D. O. (1998). Adsorption design for wastewater treatment. Lewis Publishers.

OriginLab Corporation. (2012). OriginPro (Version 9) [Computer software]. OriginLab Corporation. http://www.originlab.com/

Costa, C., Calleja, G., & Marijuán, L. (1988). Comparative adsorption of phenol, p-nitrophenol and hydroxybenzoic acid on activated carbon. Adsorption Science and Technology, 5(3), 213–220.

Chowdhury, S., & Saha, P. (2011). Adsorption thermodynamics and kinetics of malachite green onto $Ca(OH)_2$-treated fly ash. Journal of Environmental Engineering, 137(5), 388–397. https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000340

Crickmore, B. W., & Wojciechowski, B. W. (1977). Kinetics of adsorption on energetically heterogeneous surfaces. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I, 73(8), 1216–1223. https://doi.org/10.1039/f19777301216

Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science, 33(4), 399–447. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001

Crozier, R. D. (1982). Flotation process for copper sulfide minerals (U.S. Patent No. 4,354,980). U.S. Patent and Trademark Office.

Crozier, R. D. (1978). Processing of copper sulfide ores: Froth flotation reagents—A review. Mining Magazine, 138(6), 332–339.

Crozier, R. D. (1984). Flotation of copper sulfide ores using improved reagent schemes (U.S. Patent No. 4,454,051). U.S. Patent and Trademark Office.

Cytec Industries Inc. (2010). Mining chemicals handbook. Cytec Industries Inc.

Dada, A. O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. IOSR Journal of Applied Chemistry, 3(1), 38–45. https://doi.org/10.9790/5736-0313845

Delgado, Á. V. (Ed.). (2001). Interfacial electrokinetics and electrophoresis. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781482294668

Do, D. D. (1998). Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial College Press.

Dong, J., Liu, Q., Subhonqulov, S., Shen, J., Gao, Y., & Liu, M. (2022). Research on the flotation of sphalerite and germanium-bearing sphalerite activated by copper ion and its mechanism difference. Minerals Engineering, 186, Article 107756. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107756

Douglass, W. A. (1927). Flotation apparatus (U.S. Patent No. 1,652,099). U.S. Patent and Trademark Office.

Drelich, J., & Jan, M. (2015). Induction time measurements for air bubbles on chalcopyrite, bornite, and gold in seawater. In Proceedings of the International Mineral Processing Congress (IMPC), 13.

Drzymala, J. (1994). Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: Maximum size of entrained particles. International Journal of Mineral Processing, 42(3), 139–152. https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)00036-0

Evangelou, V. P. (1995). Pyrite oxidation and its control. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780203741641

Faraldos, M., & Goberna, C. (Eds.). (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales (2ª ed. rev. y aum.). Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Feng, Y., Chen, Y., & Chen, J. (2024). The mechanism of surface activation in sphalerite by metal ions with d^{10} electronic configurations: Experimental and DFT study. Applied Surface Science, 649, Article 159181. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159181

Finkelstein, N. P. (1997). Addendum to: The activation of sulphide minerals for flotation: A review. International Journal of Mineral Processing, 55(4), 283–286. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(98)00009-0

Finkelstein, S., & Allison, S. (1976). The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide: A review. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 2, 414–457.

Fischer, A. H. (1928). Flotation apparatus (U.S. Patent No. 1,684,536). U.S. Patent and Trademark Office.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Freundlich, H. F. M. (1906). Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, 57, 385–470.

Fuerstenau, D. W. (1982). Mineral-water interfaces and the electrical double layer: Principles of flotation. In R. P. King (Ed.), Principles of flotation. South African Institute of Mining and Metallurgy.

Fuerstenau, D. W. (1988). Principles of flotation. South African Institute of Mining and Metallurgy.

Fuerstenau, D. W., & Pradip. (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. Advances in Colloid and Interface Science, 114–115, 9–26. https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006

Fuerstenau, M. C., Clifford, K. L., & Kuhn, M. C. (1974). The role of zinc xanthate precipitation on sphalerite flotation. International Journal of Mineral Processing, 1(4), 307–318. https://doi.org/10.1016/0301-7516(74)90026-4

Fuerstenau, M. C., Kuhn, M. C., & Elgillani, D. A. (1968). The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite. AIME Transactions, 241, 148–156.

Garcia, P. F., Cristina, S. V., & Angelo, D. N. (2001). Adsorção de xantatos sobre pirita. Química Nova, 24(1), 612–615. https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400017

Gaudin, A., Fuerstenau, D., & Turkanis, M. (1957). Activation and deactivation of sphalerite with Ag and CN ions. Transactions of AIME, 208, 65–69.

Ghosal, P., & Gupta, A. K. (2015). An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca–Al–(NO_3) layered double hydroxide. RSC Advances, 5(128), 105889–105900. https://doi.org/10.1039/C5RA21349A

Hai, N. T., Sheng-jie, Y., & Huan-Ping, C. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(2), 2671–2682. https://doi.org/ 10.1016/j.jece.2016.05.009

Han, Y., Liu, W., & Chen, J. (2016). DFT simulation of the adsorption of sodium silicate species on kaolinite surfaces. Applied Surface Science, 370, 403–409. https://doi.org/ 10.1016/j.apsusc.2016.02.179

Havlik, T. (2008). Thermodynamic studies of heterogeneous systems in an aqueous medium. Woodhead Publishing.

Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials, 136(3), 681–689. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.060

Ho, Y. S., Chiu, W. T., & Wang, C. C. (2005). Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource technology, 96*(11), 1285-91. https://10.1016/j.biortech.2004.10.021.

Hong, G., Choi, J., Han, Y., Yoo, K., Kim, K., Kim, S., & Kim, H. (2017). Relationship between surface characteristics and floatability in representative sulfide minerals: Role of surface oxidation. Materials Transactions, 58(7), 1069–1075. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2017014

Huang, X., Jia, Y., Cao, Z., Wang, S., Ma, X., & Zhong, H. (2019). Investigation of the interfacial adsorption mechanisms of 2-hydroxyethyl dibutyldithiocarbamate surfactant on galena and sphalerite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 583, Article 123908. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123908

Hunter, R. J. (2013). Zeta potential in colloid science: Principles and applications (Vol. 2). Academic Press.

Jaerger, S., Dos Santos, A., Fernandes, A. N., & Almeida, C. A. P. (2015). Removal of p-nitrophenol from aqueous solution using Brazilian peat: Kinetic and thermodynamic studies. Water, Air, & Soil Pollution, 226, Article 236. https://doi.org/10.1007/s11270-015-2500-9

Jenkins, R. (1999). X-ray fluorescence spectrometry (2nd ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118521014

Jia, Y., Huang, X., Huang, K., Wang, S., Cao, Z., & Zhong, H. (2019). Synthesis, flotation performance and adsorption mechanism of 3-(ethylamino)-N-phenyl-3-thioxopropanamide onto galena/sphalerite surfaces. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 77, 416–425.

Jia, Y., Zhang, Y., Huang, Y., Chen, L., Wang, M., & Zhang, Y. (2021). Synthesis of trimethylacetyl thiobenzamide and its flotation separation performance of galena from sphalerite. Applied Surface Science, 569, Article 151055. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151055

Liu, J., Ejtemaei, M., Nguyen, A. V., Wen, S., & Zeng, Y. (2020). Surface chemistry of Pb-activated sphalerite. Minerals Engineering, 145, Article 106058. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106058

Jiao, F., Wu, J., Qin, W., Wang, X., & Liu, R. (2016). Interactions of tert dodecyl mercaptan with sphalerite and effects on its flotation behavior. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 506, 104–113. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.095

Juncal, L. C., Cozzarín, M. V., & Romano, R. M. (2015). Conformational and spectroscopic study of xanthogen ethyl formates, $ROC(S)SC(O)OCH_2CH_3$. Isolation of $CH_3CH_2OC(O)SH$. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 139, 346–355. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.086

Kakovsky, A. (1957). Physicochemical properties of some flotation reagents and their salts with ions of heavy non-ferrous metals. In Proceedings of the 2nd International Congress of Surface Activity (pp. 39–70). Butterworths.

Kanagalakshmi, M., Devi, S. G., Ananthi, P., & Pius, A. (2024). Adsorption isotherms and kinetic models. In J. Tharini & S. Thomas (Eds.), Carbon nanomaterials and their composites as adsorbents (pp. 135–154). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-031-48719-4_8

Kaya, A., & Fang, H. Y. (1996). Characterization of dielectric constant on fine-grained soil behavior. In J. H. Morgan (Ed.), Sampling environmental media (pp. 303–314). ASTM International. https://doi.org/10.1520/STP16580S

Khmeleva, T. N., Chapelet, J. K., Skinner, W. M., & Beattie, D. A. (2006). Depression mechanisms of sodium bisulphide in the xanthate-induced flotation of copper activated sphalerite. International Journal of Mineral Processing, 79(1), 61–75. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.12.001

Klassen, V. I., & Makrousov, V. A. (1963). An introduction to the theory of flotation. Butterworths.

Klassen, V. I., & Mocrousor, V. A. (1959). An introduction to the theory of flotation. Nedra.

Kong, L., Lv, J., Li, J., Ni, L., & Qin, L. (2025). The effects of pH regulators on the flotation separation of sphalerite and dolomite and their interaction mechanism. Applied Surface Science, 680, Article 161450. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161450

Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. Chemical Papers, 68(12), 1625–1638. https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9

Lagergren, S. (1898). On the theory of the so-called adsorption of dissolved substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24, 1–39.

Lai, H., Deng, J., Fan, G., Xu, H., Chen, W., Huang, L., & Li, S. (2019). Mechanism study of xanthate adsorption on sphalerite/marmatite surfaces by ToF-SIMS analysis and flotation. Minerals, 9(4), Article 205. https://doi.org/10.3390/min9040205

Langmuir, I. (1916). The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361–1403. https://doi.org/10.1021/ja02254a006

Langmuir, I. (1920). The mechanism of the surface phenomena of flotation. Transactions of the Faraday Society, 20, 138–144. https://doi.org/10.1039/TF9202000138

Larkin, P. J. (2011). Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation. Elsevier.

Laskowski, J., Liu, Q., & Zhan, Y. (1997). Sphalerite activation: Flotation and electrokinetic studies. Minerals Engineering, 10(8), 787–802. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00057-5

Leja, J. (1982). Surface chemistry of froth flotation (Vol. 1). University of British Columbia.

Liu, J., Wang, Y., Luo, D., Chen, L., & Deng, J. (2018). Comparative study on the copper activation and xanthate adsorption on sphalerite and marmatite surfaces. Applied Surface Science, 439, 263–271. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.032

Long, X., Chen, J., & Chen, Y. (2016). Adsorption of ethyl xanthate on ZnS (110) surface in the presence of water molecules: A DFT study. Applied Surface Science, 370, 11–18. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.094

López, I. A. (2006). Adsorción de colectores xantato etílico, propílico y butílico en la interfase pirita/solución acuosa y su efecto en la flotación [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].

López, I. A. (2024). Evaluación de compuestos tipo xantógeno-formiato para la concentración de Ag a partir de residuos metalúrgicos: estudios de flotación y adsorción [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].

Low, M. D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. Chemical Reviews, 60(3), 267–312. https://doi.org/10.1021/cr60206a003

Lundelius, E. (1920). Adsorption and solubility. Kolloid Zeitschrift, 26, 145–151.

Ma, Y.-W., Han, Y.-X., Zhu, Y.-M., Li, Y.-J., & Liu, H. (2016). Flotation behaviors and mechanisms of chalcopyrite and galena after cyanide treatment. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26(12), 3245–3252. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64457-6

Maqsood, A., & Khan, I. (2010). Materials characterization by non-destructive methods. Journal of Pakistan Materials Society, 4(1), 31–38.

Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62(1), 1–23. https://doi.org/10.18268/BSGM2010v62n1a1

Menetrey, M., Markovits, A., & Minot, C. (2003). Reactivity of a reduced metal oxide surface: Hydrogen, water and carbon monoxide adsorption on oxygen defective rutile TiO_2 (110). Surface Science, 524(1–3), 49–62. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02464-0

Mohammed, A. M. (2018). UV-visible spectrophotometric method and validation of organic compounds. European Journal of Engineering and Technology Research, 3(3). https://doi.org/10.24018/ejeng.2018.3.3.622

Moreno, P. A., Aral, H., Cuevas, J., Monardes, A., Adaro, M., Norgate, T., & Bruckard, W. (2011). The use of seawater as process water at Las Luces copper–molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). Minerals Engineering, 24(8), 852–858. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.03.009

Mu, Y., Peng, Y., & Lauten, R. A. (2016). The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems: A literature review. Minerals Engineering, 96–97, 143–156. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.018

Natarajan, R., & Nirdosh, I. (2006). New collectors for sphalerite flotation. International Journal of Mineral Processing, 79(3), 141–148. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.11.011

Ney, P. (1973). Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen. Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8324-3

Nicol, J. M. (1993). The role of electrochemistry in hydrometallurgy. In J. B. Hiskey & G. W. Warren (Eds.), Hydrometallurgy: Fundamentals, technology and innovation (pp. 43–62). The Minerals, Metals and Materials Society of AIME.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., & Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash. Chemosphere, 53(6), 655–665. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00517-4

Nut, C. W., Kemp, M., & Weston, J. (1963). Rate of flotation in a Hallimond tube. Nature, 197(4862), 40–42. https://doi.org/10.1038/197040a0

Patnaik, P. (2004). Dean's analytical chemistry handbook (2nd ed.). McGraw-Hill.

Pattrick, R. A. D., England, K. E. R., Charnock, J. M., Mosselmans, J. F. W., & Wright, K. (1998). Lead adsorption on the surface of ZnS with relevance to flotation: A fluorescence REFLEXAFS study. Minerals Engineering, 11(11), 1025–1033. https://doi.org/ 10.1016/S0892-6875(98)00090-9

Persson, P., Malmensten, B., & Persson, I. (1991). Interactions between sulphide minerals and alkylxanthate ions: Part 1. A vibrational spectroscopic study of the interactions between sphalerite and synthetic zinc(II) and cadmium(II) sulphides, and ethyl xanthate ions in aqueous and acetone solutions. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 87(17), 2769–2777. https://doi.org/10.1039/FT9918702769

Poling, G. W. (1976). Reactions between thiol reagents and sulphide minerals. In M. C. Fuerstenau (Ed.), Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume (Vol. 1, pp. 334–363). American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers.

Poling, G. W., & Leja, J. (1963). Infrared study of xanthate adsorption on vacuum-deposited films of lead sulphide and metallic copper under conditions of controlled oxidation. The Journal of Physical Chemistry, 67(10), 2121–2126. https://doi.org/10.1021/j100804a036

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. https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90017-S

Pulido, G. I., & Uribe Salas, A. (2011). Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu(II) y Pb(II). Revista de Metalurgia, 47(4), 329–340. https://doi.org/10.3989/revmetalm.1048

Qin, Q., & Hu, Y. (1999). Dissolution of sparingly soluble minerals and its effect on flotability of minerals. Mining and Metallurgical Engineering, 19(2), 30–33.

Rahman, M., Muttakin, M., Pal, A., Shafiullah, A., & Saha, B. (2019). A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. Energies, 12(23), Article 4565. https://doi.org/10.3390/en12234565

Rahmani-Sani, A., Shan, R., Yan, L., & Hosseini-Bandegharaei, A. (2017). Response to “Letter to Editor: Minor correction to the thermodynamic calculation using the distribution constant”. Journal of Hazardous Materials, 325, 367–368. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.061

Ralston, J., & Healy, T. W. (1980). Activation of zinc sulphide with Cu(II), Cd(II) and Pb(II): II. Activation in neutral and weakly alkaline media. International Journal of Mineral Processing, 7(3), 203–217. https://doi.org/10.1016/0301-7516(80)90017-4

Ralston, J., & Newcombe, G. (1992). Static and dynamic contact angles. In J. S. Laskowski & J. Ralston (Eds.), Colloids in Mineral Processing (pp. 173–202). Elsevier.

Ramachandra Rao, S. (2004). Surface chemistry of froth flotation: Volume 1 – Fundamentals (2nd ed.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4302-9

Roque-Malherbe, R. (2009). The physical chemistry of materials: Energy and environmental applications. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420082739

Roy, K. M. (2004). Xanthates. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Vol. 38, pp. 27867–27877). Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_001.pub2

Sasaki, K. (1994). Effect of grinding on the rate of oxidation of pyrite by oxygen in acid solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(21), 4649–4655. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90197-X

Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). Spectrometric identification of organic compounds (7th ed.). John Wiley & Sons.

Sips, J. R. (1948). On the structure of a catalyst surface. Journal of Chemical Physics, 16(5), 490–495. https://doi.org/10.1063/1.1746922

Sips, J. R. (1950). On the structure of a catalyst surface II. Journal of Chemical Physics, 18(8), 1024–1026. https://doi.org/10.1063/1.1747848

Skinner, B. J. (1961). Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. American Mineralogist, 46(11–12), 1399–1411.

Smith, B. (2018). The carbonyl group, part V: Carboxylates—coming clean. Spectroscopy, 33(5), 20–23.

Smith, B. C. (1999). Infrared spectral interpretation: A systematic approach. CRC Press.

Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts (3rd ed.). John Wiley & Sons.

Sparks, D. L. (1998). Soil physical chemistry (2nd ed.). CRC Press.

Bulatovic, S. M. (2007). Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice. Volume 1: Flotation of sulfide ores. Elsevier Science & Technology Books.

Subrahmanyam, T. V., Prestidge, C. A., & Ralston, J. (1996). Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles. Minerals Engineering, 9(7), 727–741. https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00066-5

Sun, X., Yu, J., Zhang, W., Li, P., Li, Y., & Han, Y. (2024). Flotation separation of chalcopyrite from pyrite and sphalerite using a novel collector: An experimental and mechanism investigation. Applied Surface Science, 661, 160059. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160059

Sureda, R., Martínez-Lladó, X., Rovira, M., de Pablo, J., Casas, I., & Giménez, J. (2010). Sorption of strontium on uranyl peroxide: Implications for a high-level nuclear waste repository. Journal of Hazardous Materials, 181(1–3), 881–885. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.106

Susi, H., & Byler, D. M. (1986). Resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy of enzymes. In Methods in Enzymology (Vol. 130, pp. 290–311). Academic Press. https://doi.org/10.1016/0076-6879(86)30015-6

Tang, X., Long, Q., Chen, J., & Chen, Y. (2024). An in-situ study of the interaction mechanism between xanthate and unactivated/Cu-activated sphalerite surfaces at solid–liquid interfaces. Applied Surface Science, 665, 160300. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160300

Termes, S. C., & Richardson, P. E. (1986). In situ FT-IR studies of reactions of activated sphalerite with aqueous solutions of potassium ethylxanthate and with diethyldixanthogen (Report No. 9019). U.S. Bureau of Mines.

Tobón-Zapata, J. M., Rincón, D., Restrepo, A., & Mondragón, F. (2009). A comprehensive study of $(CH_3)_2CHOC(S)SC(O)OCH_3$ using matrix isolation technique, X-ray analysis, spectroscopic studies and theoretical calculations. Journal of Physical Organic Chemistry, 22(12), 1210-1219. https://doi.org/10.1002/poc.1585

Toka, B., & Atalay, Ü. (1996). Flotation behavior of galena and pyrite. In M. Kemal, V. Arslan, & M. Canbazoğlu (Eds.), Changing scopes in mineral processing: Proceedings of the 6th International Symposium (pp. 229–234). CRC Press.

Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharaei, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Water Research, 120, 88–116. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014

Tran, H. N., You, S. J., & Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3), 2671–2682. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009

Tun, H., & Chen, C. C. (2021). Isosteric heat of adsorption from thermodynamic Langmuir isotherm. Adsorption, 27, 979–989. https://doi.org/10.1007/s10450-020-00296-3

Tzabar, N., & ter Brake, H. J. M. (2016). Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride. Adsorption, 22(6), 901–914. https://doi.org/10.1007/s10450-016-9794-9

Valencia, H. D. (2019). Estudio de los mecanismos de adsorción colector tipo xantógeno-formiato/superficie mineral para la flotación de plomo en condiciones ácidas [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].

Van der Bruggen, B. (2014). Freundlich isotherm. In E. Drioli & L. Giorno (Eds.), Encyclopedia of membranes (pp. 1–2). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_254-3

Verrelli, D. I., Bruckard, W. J., Koh, P. T. L., Schwarz, M. P., & Follink, B. (2014). Particle shape effects in flotation. Part 1: Microscale experimental observations. Minerals Engineering, 58, 80–89. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.004

Vinod, V. P., & Anirudhan, T. S. (2003). Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. Water, Air, and Soil Pollution, 150(1–4), 193–217. https://doi.org/10.1023/A:1026145631713

Wang, D., & H., W. (1986). Advances in mineral processing. In Proceedings of the Symposium Honoring N. (p. 260).

Wang, D., & Liu, G. (2012). Synthesis and evaluation of xanthogen formates as flotation collectors. *Minerals Engineering*, **39**, 216–222. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.010

Wang, D., & Liu, G. (2012). Method for synthesizing xanthogen formates. Patent CN102690218A.

Wang, J., Liu, Q., & Zeng, H. (2013). Understanding copper activation and xanthate adsorption on sphalerite by time-of-flight secondary ion mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and in situ scanning electrochemical microscopy. The Journal of Physical Chemistry C, 117(39), 20089–20097. https://doi.org/10.1021/jp407795k

Wang, L., Fu, P., Ma, Y., Zhang, X., Zhang, Y., & Yang, X. (2022). Steel slag as a cost-effective adsorbent for synergic removal of collectors, Cu(II) and Pb(II) ions from flotation wastewaters. Minerals Engineering, 183, 107593. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107593

Wang, X. H., & Forssberg, E. S. (1990). Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. In Flotation of Sulfide Minerals (pp. 275–290). Elsevier.

Wills, B. A., & Finch, J. A. (2015). Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery (8th ed.). Butterworth-Heinemann.

Wolde, P. R. (2002). Hydrophobic interactions: An overview. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(40), 9445–9460. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/40/328

Xiao, J., Liu, G., Zhong, H., Huang, Y., & Cao, Z. (2017). The flotation behavior and adsorption mechanism of O-isopropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbonate ester to chalcopyrite. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 71, 38–46. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.022

Xu, D., Tan, X. L., Chen, C. L., & Wang, X. K. (2008). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. Applied Clay Science, 41(1–2), 37–46. https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.004

Xu, S., Kou, J., Sun, T., & Jong, K. (2015). A study of adsorption mechanism of dodecylamine on sphalerite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 486, 145–152. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.040

Yakout, S., & Elsherif, E. (2010). Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-atraw based carbons. Carbon-Sci. Technol., 144-153.

Yamamoto, T. (1980). The mechanism of pyrite depression by sulphite in the presence of sphalerite. In Complex sulphide ores (pp. 71–78). Institute of Mining and Metallurgy.

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), Article 16. https://doi.org/10.3390/min8010016

Yang, X., Sun, W., & Hu, Y. (2015). Relationship between electronic structure and flotation performance of O-alkyl xanthogen formates: A density functional theory study. International Journal of Mineral Processing, 145, 87-94. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.07.006

Zapata, V., & Alonso, H. (2014). Preparación, caracterización y actividad antibacteriana de compositos hidrogel-nanoplata basados en copolímeros de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio [Tesis doctoral, Universidad de Concepción, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química].

Zeldovich, J. (1934). Adsorption site energy distribution. Acta Physicochimica URSS, 1, 961–974.

Zhang, W., Cao, J., Wu, S., Sun, W., Feng, Z., & Gao, Z. (2022). Synthesis of selective heteroatomic collectors for the improved separation of sulfide minerals. Separation and Purification Technology, 287, 120563. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120563

Zhang, X., Wang, Q., Wu, Z., & Tao, D. (2020). An experimental study on size distribution and zeta potential of bulk cavitation nanobubbles. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 27(2), 152–161. https://doi.org/10.1007/s12613-019-1936-0

Zhang, X., Xu, X., Zhang, Y., Liu, X., Yu, J., Chen, X., ... Liu, D. (2024). Uncovering mechanism of excessive copper ion-activated depressed-sphalerite under moderate alkaline conditions: A combined experimental and DFT investigation. Journal of Molecular Liquids, 392, 126217. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126217

Song, Z., Wen, S., Han, G., & Feng, Q. (2023). Recent progress on chelating reagents in flotation of zinc oxide ores: A review. Minerals, 13(10), Article 1278. https://doi.org/10.3390/min13101278

Apéndice

Espectro IR comparativo del xantato isopropílico industrial y purificado

La Figura A muestra el espectro infrarrojo del xantato isopropílico de potasio, comparando dos muestras: una en su forma industrial (línea negra) y otra purificada en laboratorio (línea roja). El espectro se presenta en función del número de onda (cm^{-1}), abarcando desde 4000 hasta 500 cm^{-1}, con el porcentaje de transmitancia en el eje vertical.

Se observan diferencias notables entre ambas curvas, que permiten evaluar la efectividad del proceso de purificación:

- En la muestra industrial, se identifican bandas adicionales o más anchas, lo que sugiere la presencia de impurezas o subproductos residuales provenientes del proceso de fabricación a gran escala.
- La muestra purificada presenta un espectro más limpio, con bandas más definidas y específicas, correspondientes a los grupos funcionales característicos del xantato isopropílico, como:
- Estiramiento del grupo C=S en la región de 1000–1050 cm^{-1}.
- Estiramiento C-O y C-S en la región de 1100–1300 cm^{-1}.
- Vibraciones de los grupos CH_3 y CH_2 en la región de 2800–3000 cm^{-1}.

La comparación espectral confirma que el proceso de purificación fue exitoso, eliminando compuestos no deseados y conservando la estructura funcional del xantato. Esta validación espectroscópico es fundamental para asegurar la calidad del reactivo antes de su aplicación en procesos de flotación.

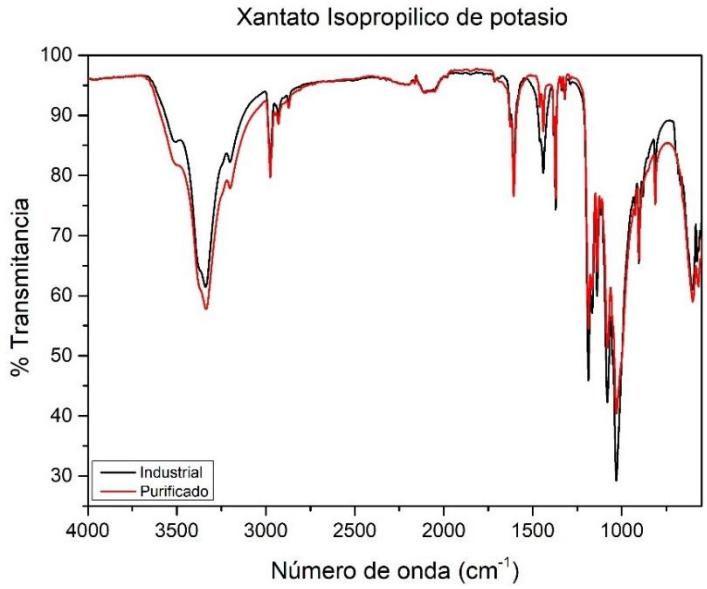


Figura A: Espectro IR comparativo del xantato isopropilico industrial (línea negra) y purificado (línea roja). La purificación elimina señales asociadas a impurezas, mejorando la definición espectral del compuesto.

Espectro Uv-Vis de un colector con síntesis no satisfactoria

La Figura B muestra el espectro Uv-Vis correspondiente al compuesto etil xantógeno isobutil formiato, en el cual se evidencia un comportamiento espectral atípico que sugiere una síntesis incompleta o fallida. A diferencia de los espectros bien definidos observados en los colectores correctamente sintetizados, este espectro presenta un pico principal amplio alrededor de los 301 nm, con una absorbancia máxima cercana a 1.8 unidades arbitrarias.

Este patrón espectral no es característico de los colectores tipo xantógeno formiato, cuya absorción máxima suele encontrarse en un rango estrecho entre 273 y 274 nm. La desviación en la longitud de onda máxima y la aparición de señales que sugiere que el compuesto no fue sintetizado de manera pura o que sufrió degradación.

Además, se destaca que el tiempo de síntesis fue considerablemente mayor al habitual, y aun así no se logró obtener el producto deseado, lo que refuerza la hipótesis de una reacción incompleta o desviada.

Entre los posibles factores que podrían haber afectado la síntesis se incluyen:

- Condiciones de reacción inadecuadas, como temperatura o agitación insuficientes.

- Pureza deficiente de los reactivos, especialmente del xantato isopropílico.
- Contaminación por humedad o presencia de oxígeno, que puede degradar a los reactivos.
- Tiempo de reacción excesivo, que podría haber promovido la descomposición térmica del producto o la formación de compuestos secundarios.

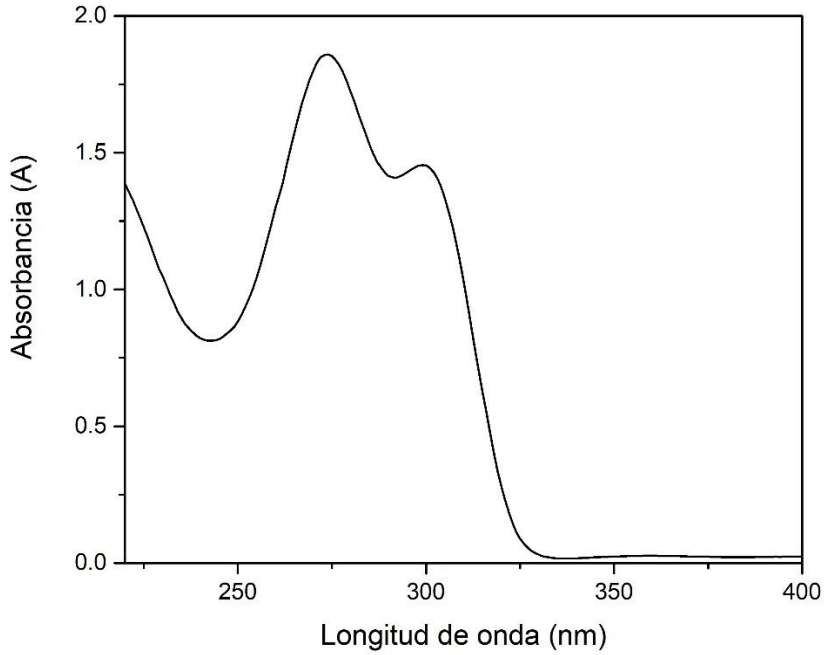


Figura B: Espectro Uv-Vis del compuesto EXIsoBF. El perfil espectral indica una síntesis no satisfactoria, con señales atribuibles a impurezas o productos secundarios, a pesar de un tiempo de reacción prolongado.

Intervalos de frecuencia de los colectores tipo xantógeno formiato

En la Tabla C se presentan los intervalos de frecuencia de cada enlace identificado. Es importante destacar que en la región 3200 y 2700 cm^{-1}, aparecen las bandas correspondientes a los grupos C–H, característicos de vibraciones de estiramiento CH_2 y CH_3, las cuales se presentan con alta intensidad y bien definidas debido a la naturaleza química de los compuestos analizados. Estas asignaciones son consistentes con los valores reportados en la literatura, donde se ha identificado que las vibraciones C–H aparecen en este rango espectral (Smith, 1999). La presencia de estas señales en los espectros obtenidos en el presente estudio confirma la integridad estructural de los colectores sintetizados, respaldando la caracterización mediante espectroscopia IR.

Tabla C. Intervalos de frecuencia de cada colector sintetizado

Colector	Intervalo de frecuencia (cm^{-1})	Enlace	Tipo de vibración
Isopropil xantógeno propil formiato	2954	CH_3	Estiramiento asimétrico
	2931	CH_2	Estiramiento asimétrico
	2869	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1751	C=O	Estiramiento de carbonilo
	1457	CH_3	Deformación o flexión
	1380	CH_3	Flexión simétrica
	1272	C-O	Estiramiento asimétrico
	1126	C-O-C	Estiramiento de puente éster
	1095	C-C-C	Estiramiento esquelético
	1018	C=S	Estiramiento de tiocarbonilo
	809	C-S	Estiramiento de enlace tioéter
	663	O-C=O	Flexión fuera del plano
Amil xantógeno fenil formiato	2954	CH_3	Estiramiento asimétrico
	2923	CH_2	Estiramiento asimétrico
	2869	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1758	C=O	Estiramiento de carbonilo
	1596	C=C	Estiramiento en el anillo
	1465	CH_3	Deformación o flexión
	1380	CH_3	Flexión simétrica
	1265	C-O	Estiramiento asimétrico
	1180	C-O-C	Estiramiento de puente éster

	1087	C-O-C	Estiramiento de puente éster
	1025	C=S	Estiramiento de tiocarbonilo
	848	C-S	Estiramiento de enlace tioéter
	740	C-H	Flexión fuera del plano
	686	O-C=O	Flexión fuera del plano
Isopropil xantógeno isobutil formiato	2954	CH_3	Estiramiento asimétrico
	2931	CH_2	Estiramiento asimétrico
	2869	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1751	C=O	Estiramiento de carbonilo
	1465	CH_3	Deformación o flexión
	1373	CH_3	Flexión simétrica
	1272	C-O	Estiramiento asimétrico
	1133	C-O-C	Estiramiento de puente éster
	1087	C-C-C	Estiramiento esquelético
	1018	C=S	Estiramiento de tiocarbonilo
	802	C-S	Estiramiento de enlace tioéter
	671	O-C=O	Flexión fuera del plano
Amil xantógeno etil formiato	2954	CH_3	Estiramiento asimétrico
	2923	CH_2	Estiramiento asimétrico
	2869	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1751	C=O	Estiramiento de carbonilo
	1457	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1380	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1265	C-O	Estiramiento asimétrico

	1133	C-O-C	Estiramiento de puente éster
	1033	C=S	Estiramiento de tiocarbonilo
	840	C-S	Estiramiento de enlace tioéter
	663	O-C=O	Flexión fuera del plano
Amil xantógeno butil formiato	2954	CH_3	Estiramiento asimétrico
	2923	CH_2	Estiramiento asimétrico
	2869	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1751	C=O	Estiramiento de carbonilo
	1458	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1380	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1257	C-O	Estiramiento asimétrico
	1126	C-O-C	Estiramiento de puente éster
	1033	C=S	Estiramiento de tiocarbonilo
	833	C-S	Estiramiento de enlace tioéter
	663	O-C=O	Flexión fuera del plano
Etil xantógeno propil formiato	2954	CH_3	Estiramiento asimétrico
	2923	CH_2	Estiramiento asimétrico
	2869	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1756	C=O	Estiramiento de carbonilo
	1468	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1378	CH_3	Estiramiento asimétrico
	1257	C-O	Estiramiento asimétrico
	1126	C-O-C	Estiramiento de puente éster

	1033	C=S	Estiramiento de tiocarbonilo
	833	C-S	Estiramiento de enlace tioéter
	687	O-C=O	Flexión fuera del plano

Justificación del uso de mg/g en la evaluación de la adsorción de colectores XF y análisis comparativo en mol/g

En este estudio, la capacidad de adsorción de los colectores tipo xantógeno formiato (XF) sobre la superficie de la esfalerita fue expresada en unidades de mg/g, siguiendo la metodología experimental basada en espectroscopía UV-Vis. Esta unidad fue seleccionada por su coherencia con las condiciones de preparación de las soluciones (mg/L) y por ser ampliamente utilizada en estudios aplicados de flotación, donde la eficiencia práctica del colector se evalúa en función de la masa adsorbida por unidad de mineral.

No obstante, se reconoce que, para una comparación más precisa desde el punto de vista molecular, el uso de mol/g o mmol/g es más adecuado, ya que considera el número de moléculas adsorbidas. Al realizar esta conversión, se observa un cambio en el orden de adsorción entre colectores, destacando el caso del colector EXPF, que pasa a ocupar el segundo lugar en capacidad de adsorción a pH 2 cuando se expresa en mol/g. Esta diferencia se atribuye al menor peso molecular del EXPF, lo que implica una mayor cantidad de moléculas por unidad de masa.

Tabla D. Comparación de la capacidad de adsorción de los colectores tipo xantógeno formiato sobre ZnS en mg/g y mol/g a distintos valores de pH.

Colector	pH 2		pH 4		pH 6		pH 8	
	mg/g	mol/g	mg/g	mol/g	mg/g	mol/g	mg/g	mol/g
AXEF	12.974	5.49E-05	12.836	5.43E-05	12.151	5.14E-05	6.104	2.58E-05
AXBF	17.041	6.45E-05	15.122	5.72E-05	14.578	5.51E-05	9.469	3.58E-05
iPXiBF	11.456	4.85E-05	10.911	4.62E-05	9.089	3.85E-05	7.944	3.36E-05
iPXPF	12.334	5.55E-05	10.839	4.88E-05	7.267	3.27E-05	6.263	2.83E-05
AXFF	16.427	5.78E-05	15.313	5.38E-05	14.864	5.23E-05	13.796	4.85E-05
EXPF	12.412	5.96E-05	13.003	6.24E-05	11.812	5.67E-05	8.106	3.89E-05

Sin embargo, incluso bajo esta conversión, el colector AXBF mantiene el primer lugar en capacidad de adsorción, tanto en mg/g como en mol/g, lo que confirma su superior desempeño. Este resultado, junto con su alta velocidad de adsorción, excelente ajuste a modelos cinéticos ($R^2 > 0.99$), comportamiento estable en un amplio rango de pH, y recuperación superior en pruebas de flotación, posiciona al AXBF como el colector más eficiente del estudio. De este modo, se asegura coherencia en la presentación de resultados sin comprometer la validez comparativa entre colectores, al ofrecer ambas perspectivas (mg/g y mol/g) en el análisis.

Análisis espectroscópico FTIR de la interacción entre los colectores y el mineral

Análisis espectroscópico FTIR de la interacción entre el colector AXEF y el minera ZnS

La Figura E presenta los espectros de FTIR correspondiente a tres muestras: el colector sintetizado amil xantógeno etil formiato (AXEF), la esfalerita y la interacción de la esfalerita con el colector AXEF tras proceso de adsorción.

El espectro correspondiente al colector AXEF, muestra una serie de bandas de absorción características que reflejan las vibraciones moleculares de los grupos funcionales presentes en su estructura. Entre las señales más relevantes se encuentran:

- Estiramientos C=O en la región de 1700–1750 cm^{-1}.
- Vibraciones C-O y C=S en la región de 1000–1300 cm^{-1}.
- Bandas asociadas a enlaces C-H en la región de 2800–3000 cm^{-1}.

El espectro medio, correspondiente a la esfalerita sin colector, presenta una curva de transmitancia relativamente suave, con pocas bandas definidas, lo cual es característico de minerales con estructura cristalina simple y baja actividad infrarroja. El espectro, correspondiente a la esfalerita tratada con el colector AXEF, muestra una forma general similar al espectro de la esfalerita, pero con modificaciones sutiles en regiones clave, especialmente en torno a las bandas del colector. Estas diferencias indican la adsorción del colector sobre la superficie del mineral, lo cual puede deberse a la formación de enlaces

coordinados o interacciones específicas entre los grupos funcionales del colector AXEF y los sitios activos del ZnS.

La presencia de bandas del colector en el espectro de la mezcla, aunque atenuadas, sugiere que el AXEF se encuentra anclado a la superficie del mineral, lo que respalda un mecanismo de adsorción química (quimisorción). Este resultado es consistente con los datos de potencial zeta y las isotermas de adsorción, que también indican una fuerte interacción entre el colector y la esfalerita en condiciones ácidas.

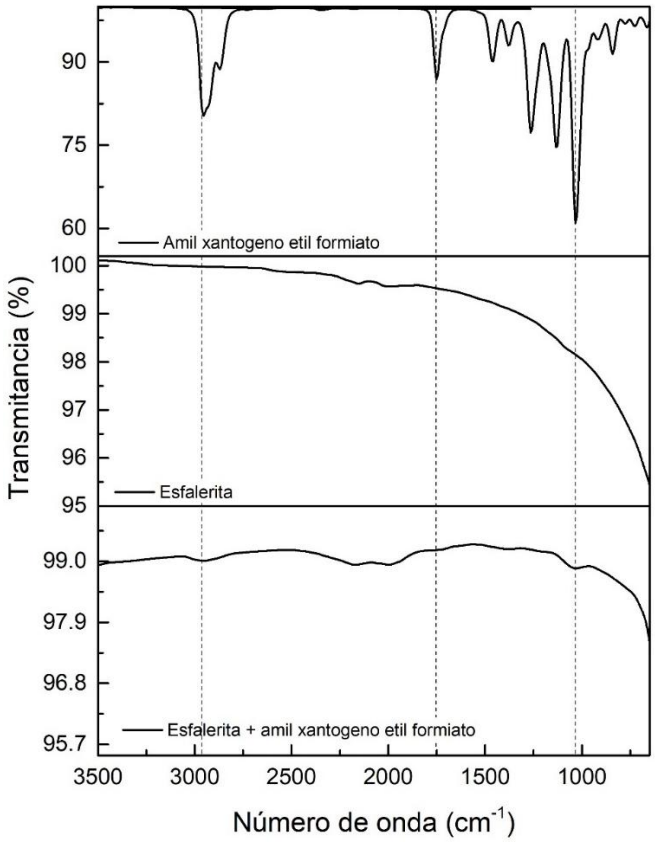


Figura E. Espectro FT-IR de la interacción entre el colector AXEF, esfalerita y esfalerita + AXEF.

Análisis espectroscópico FTIR de la interacción entre el colector AXFF y el minera ZnS

La Figura F muestra el análisis FTIR aplicado a tres muestras representativas: el colector amil xantógeno fenil formiato (AXFF), la esfalerita sin tratamiento, y la esfalerita tras exposición al colector AXFF. El objetivo de este análisis es identificar posibles cambios estructurales o

señales espectrales que evidencien la interacción entre el colector y la superficie del mineral.

El espectro correspondiente al colector AXFF revela múltiples bandas de absorción que refleja la presencia de grupos funcionales clave, como carbonilos, enlaces C=S y estructuras aromáticas, lo cual confirma la identidad química del compuesto sintetizado. Por otro lado, el espectro de la esfalerita presenta una respuesta infrarroja muy limitada, como es característico de materiales inorgánicos cristalinos, cuya simetría estructural restringe la actividad vibracional en el rango del infrarrojo.

En la muestra combinada (esfalerita + AXFF), se observan alteraciones sutiles en regiones específicas del espectro, particularmente en aquellas asociadas a los grupos funcionales del colector. Estas modificaciones, aunque discretas, son indicativas de una adsorción efectiva de colector AXFF sobre la superficie del mineral ZnS, lo que sugiere la formación de interacciones químicas estables. La persistencia de estas señales respalda el mecanismo de quimisorción, en línea con los resultados obtenidos en los análisis de potencial zeta y los estudios de isotermas.

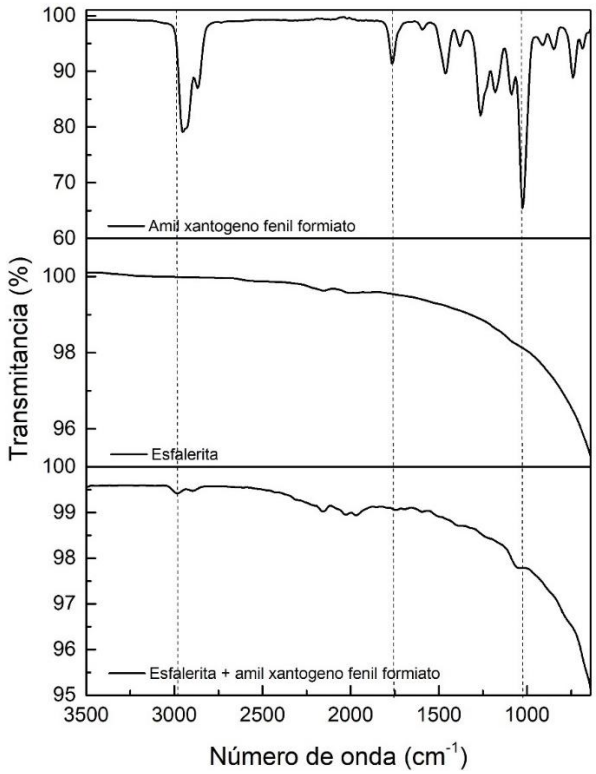


Figura F. Espectro FT-IR de la interacción entre el colector AXFF, esfalerita y esfalerita + AXFF.

Análisis espectroscópico FTIR de la interacción entre el colector EXPF y el minera ZnS

La Figura G presenta los espectros obtenidos mediante FTIR para tres muestras. El colector sintetizado etil xantógeno propil formiato (EXPF), la esfalerita (ZnS) y la interacción del mineral con el colector EXPF tras el proceso de adsorción.

El espectro del colector EXPF muestra una serie de bandas de adsorción características que confirman la presencia de los grupos funcionales esperados en su estructura molecular. El espectro correspondiente al mineral presenta una curva de transmitancia suave, con escasas bandas definidas, lo cual es característico de minerales con baja actividad infrarroja debido a su estructura cristalina y simetría.

El espectro correspondiente a la esfalerita tratada con EXPF, muestra una forma general similar al espectro del mineral, pero con modificaciones sutiles en regiones clave, especialmente en torno a las bandas del colector. Estas diferencias indican la adsorción del colector sobre la superficie del ZnS, lo que sugiere la formación de enlaces químicos o

interacciones específicas entre los grupos funcionales del colector EXPF y los sitios activos del mineral.

La presencia de bandas del colector en la mineral ZnS confirma que el colector EXPF permanece anclado a la superficie del mineral, lo cual es indicativo del mecanismo de adsorción química. Este resultado es coherente con los datos obtenidos en los análisis de potencial zeta y los estudios de adsorción, que también evidencian una fuerte interacción entre el colector y la esfalerita en condiciones ácidas.

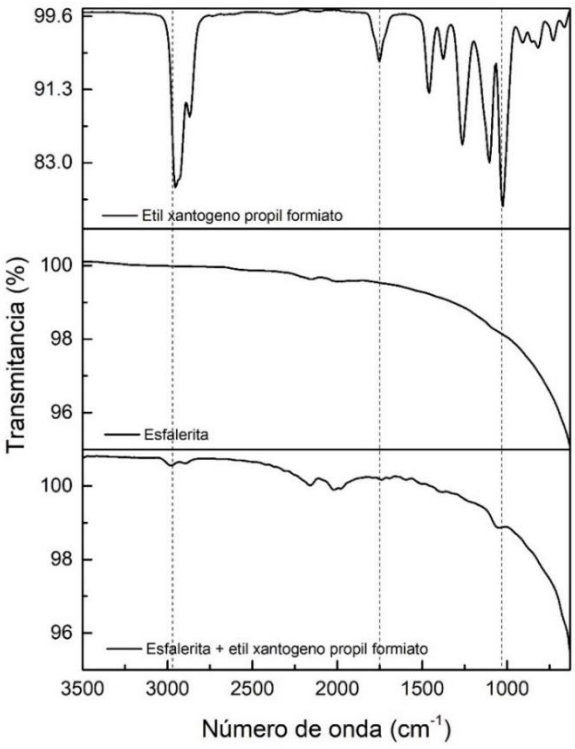


Figura G. Espectro FT-IR de la interacción entre el colector EXPF, esfalerita y esfalerita + EXPF.

Análisis espectroscópico FTIR de la interacción entre el colector IsoPXIsoBF y el minera ZnS

El espectro de la Figura H se observan las bandas características que confirman la presencia de los grupos funcionales del colector Isopropil xantógeno isobutil formiato estas bandas validan la correcta síntesis del compuesto y su integridad estructural. El espectro de la esfalerita muestra una curva de transmitancia suave y sin picos definidos, debido a la baja actividad vibracional.

El espectro de la esfalerita con el colector se puede observar modificaciones sutiles en regiones clave, especialmente en torno a las bandas del colector como desplazamiento o atenuaciones en las bandas del C=O, C-S y C=S. Estas diferencias espectrales indican que el colector se ha adsorbido sobre la superficie del mineral, modificando su entorno vibracional.

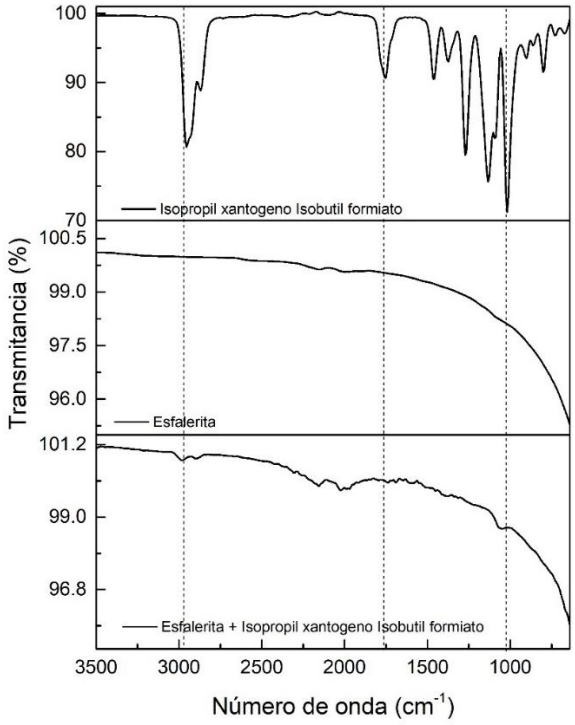


Figura H. Espectro FT-IR de la interacción entre el colector IsoPXIsoBF, esfalerita y esfalerita + IsoPXIsoBF

Análisis espectroscópico FTIR de la interacción entre el colector IsoPXPF y el minera ZnS

La Figura I presenta tres espectros obtenidos mediante FTIR para las tres muestras: el colector sintetizado Isopropil xantógeno propil formiato (IsoPXPF), la esfalerita (ZnS) y esfalerita con el colector tras el proceso de adsorción.

El espectro del colector IsoPXPF confirma la presencia de los grupos funcionales esperados en su estructura molecular. Se observan las señales correspondientes a estiramientos del grupo carbonilo (C=O) en la región de 1700–1750 cm^{-1}, vibraciones de los enlaces C-O y C=S entre 1000–1300 cm^{-1}, y bandas asociadas a enlaces C-H en la región de 2800–3000 cm^{-1}.

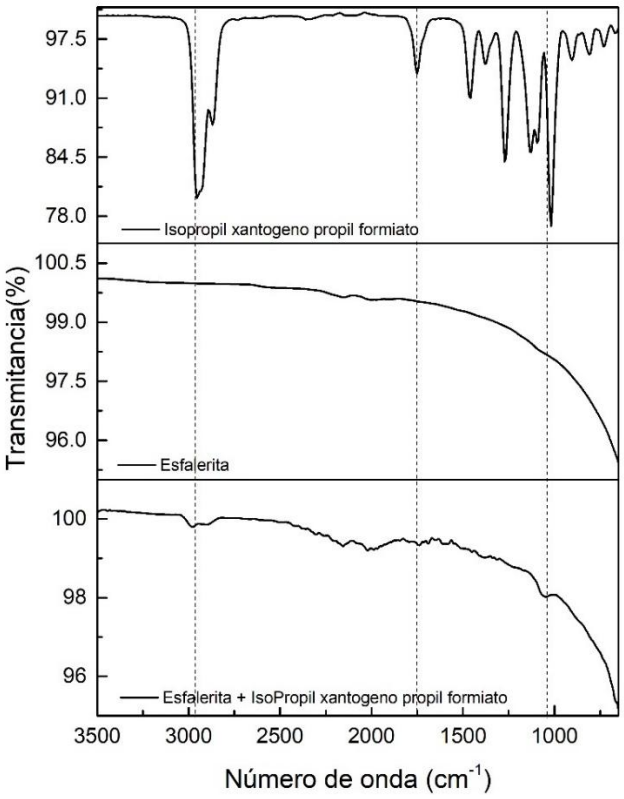


Figura I. Espectro FT-IR de la interacción entre el colector IsoPXPF, esfalerita y esfalerita + IsoPXPF

El espectro de la esfalerita muestra una curva de transmitancia suave lo cual es típico de minerales con baja actividad infrarroja. Esta característica se debe a su estructura cristalina, que limita la interacción con la radiación infrarroja y, por tanto, la aparición de señales en el espectro. El espectro inferior correspondiente a la esfalerita tratada con el colector. Aunque la forma general del espectro es similar a la del mineral se observan modificaciones sutiles en regiones clave, especialmente en torno a las bandas del colector. Estas alteraciones incluyen el desplazamiento o atenuación en las bandas del C=O y C=S.

Estas diferencias espectrales indican que el colector se ha adsorbido sobre la superficie del mineral modificando su entorno vibracional. La presencia de estas señales sugiere una adsorción estable, compatible con el mecanismo de quimisorción, en el cual se forman enlaces coordinados o covalentes entre los grupos funcionales del colector y los sitios activos del mineral.