



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



**Evaluación de nanopartículas de sulfuros metálicos
como activadores superficiales para la flotación de
esfalerita**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería de Minerales

Presenta:

I.M. Abel Montes de Oca Aguirre

Asesor:

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

Número de beca CONAHCyT: 828598

San Luis Potosí S.L.P., septiembre del 2025



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



**“Evaluación de nanopartículas de sulfuros
metálicos como activadores superficiales para la
flotación de esfalerita”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería de Minerales

Presenta:

I.M. Abel Montes de Oca Aguirre

Comité titular:

Asesor de Tesis: Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez. _____

Sinodal: Dr. Mizraim Uriel Flores Guerrero. _____

Sinodal: Dra. María Guadalupe Sánchez Loreda. _____

Sinodal: Dr. Cristóbal Alberto Pérez Alonso. _____

San Luis Potosí, S. L. P., septiembre de 2025



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA

17 de julio de 2025

ING. ABEL MONTES DE OCA AGUIRRE
P R E S E N T E.

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez**, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestro en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 17 de julio del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"Evaluación de nanopartículas de sulfuros metálicos como activadores superficiales para la flotación de esfalerita"

Resumen.

Introducción.

1. Antecedentes sobre la flotación de esfalerita y activación superficial.
2. Metodología experimental para estudios de adsorción, caracterización superficial y flotación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo y plata.
3. Resultados y discusión de la flotación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuros metálicos.

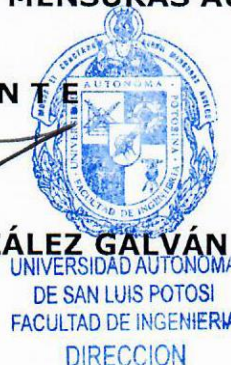
Conclusiones.

Bibliografía.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR



www.uaslp.mx

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

Ccp. Archivo
-bvlg

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



UASLP
Universidad Autónoma
de San Luis Potosí



FACULTAD DE
INGENIERÍA



CENTRO DE
**INVESTIGACIÓN
Y ESTUDIOS
DE POSGRADO**

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

DECLARACIÓN

El presente trabajo que lleva por título:

**“Evaluación de nanopartículas de sulfuros metálicos como activadores
superficiales para la flotación de esfalerita”**

se realizó en el periodo septiembre de 2022 a septiembre de 2025 bajo la dirección del Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez.

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, Abel Montes de Oca Aguirre.

El que suscribe **Abel Montes de Oca Aguirre**, con domicilio en **Ballesteros 60ª** Colonia/fraccionamiento **San Miguel Almaya** C.P. **52710** Tel. **722-469-2444** Ciudad **Estado de México** y en mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: **Evaluación de nanopartículas de sulfuros metálicos como activadores superficiales para la flotación de esfalerita**, 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 10 de septiembre de 2025.

Atentamente,



Firma
Autor

Dedicatoria

Dedico esta tesis a Dios, por ser mi guía y fortaleza en cada paso de este camino académico y personal, por darme la paciencia, la constancia y la fe necesarias para culminar este proyecto.

A mi mamá, **Laura Aguirre González**, por su amor incondicional, su apoyo constante y su ejemplo de perseverancia y trabajo. Gracias por enseñarme a enfrentar los desafíos con valentía y a creer siempre en mis capacidades, aun en los momentos más difíciles. A mi papá **Abel Montes de Oca González** por su apoyo incondicional y su aliento constante, por estar a mi lado en los momentos buenos y también en los difíciles; su presencia y respaldo han sido esenciales para alcanzar este logro y finalmente a mi hermano **Yahir**, gracias por estar a mi lado durante tantos años de trabajo, por compartir conmigo cada reto y cada logro. En los momentos en que parecía que solo contábamos el uno con el otro, tu compañía y apoyo hicieron toda la diferencia y me dieron fuerza para seguir adelante.

Dedico también este trabajo a la memoria de mi abuelita **Margarita** y de mi tía **Esmeralda**, quienes fallecieron durante el transcurso de mi maestría. Su amor, sus enseñanzas y su ejemplo permanecen vivos en mi corazón y fueron una fuente constante de inspiración y motivación para llevar este proyecto hasta su culminación. Aunque físicamente ya no estén, su recuerdo me acompañó en cada esfuerzo, en cada desvelo y en cada logro alcanzado a lo largo de estos años.

Esta tesis refleja no solo mi trabajo y dedicación, sino también el amor, el apoyo y la guía de todas estas personas que han formado parte de mi vida. Gracias por creer en mí, por impulsarme a seguir adelante y por llenar mi camino de fuerza, esperanza y motivación.

Agradecimientos.

Al **Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, gracias por abrirme las puertas y darme la oportunidad de vivir una experiencia que no solo fortaleció mi preparación académica, sino que también marcó mi crecimiento personal.

Agradezco al **Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT)** el apoyo otorgado para la realización de este proyecto, a través de la beca número 828598.

A mi asesor, el **Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez**, le expreso mi más sincero agradecimiento por la confianza depositada en mí y por brindarme la oportunidad de llevar a cabo este proyecto. Su guía y acompañamiento fueron pilares fundamentales a lo largo de este camino. Valoro profundamente su paciencia en los momentos de dificultad, en los cuales siempre supo orientar con inteligencia, esfuerzo y dedicación. Gracias por ser un mentor comprometido y por priorizar el crecimiento de sus estudiantes, incluso frente a las adversidades.

Mi especial agradecimiento al **Ing. Juan Fernando George Muñoz**, de la empresa minera Grupo México, unidad Charcas, por brindarme el material de estudio que hizo posible el desarrollo de este proyecto.

Agradezco a mi tutor académico, el **Dr. Antonio Aragón Piña**, por la valiosa orientación que me brindó, su conocimiento, experiencia y consejos fueron determinantes para enriquecer este trabajo y alcanzar con éxito los objetivos planteados. Más allá de su apoyo académico, valoro enormemente su disposición para escuchar, guiar y motivarme en los momentos de desafío, haciendo de este proceso una experiencia de aprendizaje enriquecedora y significativa. Su compromiso, paciencia y generosidad dejaron una huella imborrable en mi formación profesional y personal.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a **Beatriz Paola Rueda Linares y Catalina Vara Gracida**, por su apoyo y motivación para ingresar a la maestría. Su aliento constante, confianza en mis capacidades y palabras de ánimo fueron fundamentales para dar este importante paso en mi formación académica. Gracias por acompañarme en el inicio de este camino de crecimiento profesional y por brindarme la motivación necesaria para enfrentar los desafíos con determinación y seguridad.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a **Nancy Elizabeth Ramos Cruz**, por brindarme su compañía, cariño y aprecio durante mi estancia en San Luis Potosí. Su presencia fue un pilar fundamental en este proceso, y su ánimo constante me ayudó a superar los momentos difíciles y a mantener la motivación para culminar este proyecto. Gracias a su apoyo y comprensión, este trabajo fue posible. Me siento afortunado de contar con una persona tan atenta, generosa y maravillosa, en mi vida.

Agradezco a la **Dra. María Guadalupe Sánchez Loredó** y a los **Dres. Cristóbal Alberto Pérez Alonso y Mizraim Uriel Flores Guerrero**, quienes participaron como mis sinodales, por dedicar su tiempo y paciencia, y por contribuir significativamente al enriquecimiento de este trabajo de tesis.

Agradezco al **Dr. Germán Eduardo Dévora Isiordia**, del **Instituto Tecnológico de Sonora**, por su apoyo y disposición para orientarme en el uso de la técnica de FTIR. Su ayuda fue clave para avanzar en este trabajo y facilitó de manera significativa la realización de este proyecto.

Agradezco a la **M.M.I.M. Rosa Lina Tovar** por su valioso apoyo en la identificación de fases mineralógicas mediante la técnica de Difracción de Rayos X, así como la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Mi agradecimiento a la **L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez** por su constante apoyo y orientación durante todo el trabajo en el laboratorio de hidrometalurgia.

Asimismo, agradezco a **Jenny Zertuche** por su amabilidad y por brindarme orientación y apoyo en todos los trámites relacionados con la titulación.

A todas las personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron a este proceso, expreso mi más sincero agradecimiento por el apoyo brindado durante la realización de este proyecto. Cada interacción, consejo o gesto de colaboración ha dejado una enseñanza invaluable, y su participación fue fundamental para el desarrollo de este trabajo. Me siento afortunada de haber contado con su acompañamiento y profesionalismo a lo largo de este camino.

Índice

Resumen	I
Abstract.....	II
Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	VII
Símbolos y abreviaciones	VIII
Introducción.....	1
Justificación, hipótesis y objetivos	2
Justificación.....	2
Hipótesis.....	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos.....	3
1. Antecedentes sobre la flotación de esfalerita y activación superficial.....	4
1.1 Sulfuros metálicos y menas principales.....	4
1.1.1 Propiedades y características de los sulfuros	5
1.2 Flotación de sulfuros metálicos	6
1.2.1 Variables en el proceso de flotación por espuma	7
1.3 Reactivos en la flotación	8
1.3.1 Colectores.....	8
1.3.2 Depresores.....	10
1.3.3 Modificadores de pH	10
1.3.4 Espumantes	11
1.3.5 Activadores.....	11

1.4	Flotación de sulfuro de zinc.....	15
1.5	Nanopartículas como reactivos de flotación.....	18
1.5.1	Criterios de selección de nanopartículas para procesos de flotación.....	19
1.6	Adsorción	21
1.6.1	Teoría de la adsorción	21
1.6.2	Cinética de adsorción.....	22
1.6.3	Isoterma de adsorción	24
1.7	Diseño de experimentos	26
1.8	Fundamentos de técnicas de caracterización	28
2.	Metodología experimental para estudios de adsorción, caracterización superficial y flotación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo y plata.	31
2.1	Muestra.....	32
2.1.1	Preparación de muestras mineralógicas	32
2.2	Síntesis de nanopartículas.....	33
2.2.1	Nanopartículas de Ag_2S	33
2.2.2	Nanopartículas de PbS	33
2.3	Deposición de nanopartículas en esfalerita.....	34
2.3.1	Nanopartículas de Ag_2S y PbS en esfalerita.....	34
2.4	Caracterización.....	35
2.4.1	Caracterización de las muestras	35
2.4.2	Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con EDS.....	35
2.4.3	Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de alta resolución.....	36
2.4.4	Fluorescencia de Rayos X.....	37
2.4.5	Difracción de Rayos X.....	37

2.4.6	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	38
2.4.7	Dispersión Dinámica de Luz.....	39
2.4.8	Potencial Zeta.....	39
2.4.9	Ángulo de contacto	40
2.5	Estudios de adsorción	40
2.5.1	Determinación de la longitud de onda del máximo de absorción	40
2.5.2	Curva de calibración	41
2.5.3	Cinética de adsorción del xantato isopropílico de sodio	41
2.5.4	Isoterma de adsorción del xantato isopropílico de sodio	42
2.5.5	Ajuste de modelos matemáticos referentes a las cinéticas e isotermas de adsorción	42
2.6	Microflotación	43
2.6.1	Pruebas de microflotación	43
2.6.2	Pruebas experimentales de microflotación optimizadas con diseño de experimentos	43
3.	Resultados y discusión de la flotación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuros metálicos.....	46
3.1	Caracterización de muestras mineralógicas.....	46
3.1.1	Análisis por Difracción de Rayos X de muestras mineralógicas	46
3.1.2	Análisis por Fluorescencia de Rayos X de muestras mineralógicas	48
3.2	Caracterización de las nanopartículas sintetizadas	49
3.2.1	Análisis por Difracción de Rayos X de nanopartículas de Ag_2S , método I y II	49
3.2.2	Análisis por Difracción de Rayos X a nanopartículas de PbS , método I y II	50
3.2.3	Análisis por Dispersión Dinámica de Luz de nanopartículas de Ag_2S , método I y II	53
3.2.4	Análisis por Dispersión Dinámica de Luz de nanopartículas de PbS , método I y II	54
3.2.5	Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de Alta	

Resolución de las nanopartículas de Ag ₂ S y PbS.....	56
3.3 Deposición superficial de nanopartículas de sulfuro de plomo y plata en esfalerita	57
3.3.1 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido acoplado con EDS y Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de Alta Resolución	57
3.3.2 Análisis por potencial zeta de nanopartículas de Ag ₂ S como activadores superficiales de esfalerita, método I y II	62
3.3.3 Análisis por potencial zeta de nanopartículas de PbS como activadores superficiales de esfalerita, método I.....	66
3.3.4 Análisis de hidrofobicidad mediante pruebas de ángulo de contacto	69
3.3.5 Estudios de interacción superficial por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier de esfalerita con y sin nanopartículas de Ag ₂ S, PbS y SIPX.....	73
3.4 Estudios de adsorción de colector sobre la superficie de esfalerita activada con nanopartículas.....	77
3.4.1 Cinéticas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos	78
3.4.2 Isotermas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos.....	82
3.5 Estudios de microflotación	85
3.5.1 Pruebas preliminares de microflotación	85
3.5.2 Diseño de experimentos para optimización de las condiciones de microflotación de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata	87
3.5.3 Diseño de experimentos para optimización de las condiciones de microflotación de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo	90
3.5.4 Pruebas de microflotación para la evaluación de condiciones óptimas	94
3.5.5 Evaluación del efecto de flotación en muestra Charcas II con condiciones óptimas ...	95
Conclusiones.....	97
Bibliografía.....	99

Resumen

Se realizaron estudios para concentrar esfalerita mediante microflotación, empleando nanopartículas de sulfuros metálicos de plomo y plata como activadores superficiales, los cuales se sintetizaron por el método de precipitación química controlada a partir de precursores metálicos que contenían el catión de interés. Después de la síntesis se caracterizaron los materiales por Difracción de Rayos X (DRX) y Dispersión Dinámica de Luz (DLS), en donde se determinó la formación de Ag_2S y PbS y el tamaño de partícula correspondiente para cada caso.

Una vez obtenidas las nanopartículas se depositaron en la superficie de la esfalerita, dicha deposición se confirmó por medio de Potencial Zeta (ζ), Ángulo de contacto (θ), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de Alta Resolución (MEB-EC) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), en donde se corroboró la modificación superficial, hidrofobicidad, morfología tanto del mineral como de las nanopartículas, además de su dispersión en la superficie y finalmente grupos funcionales presentes.

En los estudios de adsorción de colector se realizaron cinéticas e isothermas de adsorción con la finalidad de conocer el tiempo de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción (q_m), además de la interacción entre el mineral ya sea activado o no y el colector, y así obtener información fundamental que gobierna cada estudio. Al aplicar los modelos matemáticos con los datos experimentales de las cinéticas de adsorción se observó que, utilizando nanopartículas como activadores superficiales, el modelo de Elovich fue el que presentó un mejor ajuste en relación con los datos experimentales, ya que este modelo describe una quimisorción sobre una superficie heterogénea, con un tiempo de equilibrio de 1 minuto para todos los casos. Mientras que, para las isothermas de adsorción, el modelo que mejor describió el proceso en todos los casos fue SIPS, donde la capacidad máxima de adsorción (q_m) aumentó 0.344 mg/g y 0.478 mg/g al contar con nanopartículas (NPS) de sulfuro de plata y plomo respectivamente, en comparación al no activar la superficie con las antes mencionadas nanopartículas.

La recuperación obtenida mediante microflotación fue mejorada al optimizar las condiciones experimentales empleando un diseño de experimentos tipo Box-Behnken, haciendo el proceso de concentración más eficiente ya que mejora significativamente la recuperación en todos los casos, inclusive en comparación a una activación empleando CuSO_4 . Contando con eficiencias superiores del 4.25% al activar con NPS de sulfuro de plata y 19.93% al activar con NPS de sulfuro de plomo.

Abstract

Studies were conducted to concentrate sphalerite by microflotation, using lead and silver metal sulfide nanoparticles as surface activators. These nanoparticles were synthesized by controlled chemical precipitation from metal precursors containing the cation of interest. After synthesis, the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and dynamic light scattering (DLS), where the formation of Ag₂S and PbS and the corresponding particle size for each case were determined.

Once the nanoparticles were obtained, they were deposited on the sphalerite surface. This deposition was confirmed by Zeta Potential (ζ), Contact Angle (θ), Scanning Electron Microscopy (SEM), High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy (SEM-CE), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), where the surface modification, hydrophobicity, morphology of both the mineral and the nanoparticles, as well as their dispersion on the surface and finally the functional groups present, were corroborated.

In the collector adsorption studies, kinetic curves and adsorption isotherms were performed to determine the equilibrium time and maximum adsorption capacity (q_m), in addition to the interaction between the mineral, whether activated or not, and the collector, thus obtaining fundamental information that governs each study. When applying mathematical models to experimental data on adsorption kinetics, it was observed that, using nanoparticles as surface activators, the Elovich model provided the best fit to the experimental data, as this model describes chemisorption on a heterogeneous surface, with an equilibrium time of 1 minute in all cases. Meanwhile, for the adsorption isotherms, the SIPS model best described the process in all cases, where the maximum adsorption capacity (q_m) increased by 0.344 mg/g and 0.478 mg/g when using silver sulfide and lead nanoparticles (NPS), respectively, compared to not activating the surface with the aforementioned nanoparticles.

The recovery obtained through microflotation was improved by optimizing the experimental conditions using a Box-Behnken design of experiments, making the concentration process more efficient, as it significantly improved recovery in all cases, even compared to activation using CuSO₄. With higher efficiencies of 4.25% when activated with silver sulfide NPS and 19.93% when activated with lead sulfide NPS.

Índice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática del proceso de flotación, modificado de Codelco Educa (2019).	7
Figura 2. Variables que afectan en el proceso de flotación por espuma, modificado de Klimpel (1986).	8
Figura 3. Esquema simplificado de un colector y su adhesión al mineral, modificado de Machuca (2015).	9
Figura 4. Diagrama de especiación de Pb(II) en función del pH a una concentración de $[Pb] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Duan <i>et al.</i> , 2015).	13
Figura 5. Circuito típico de flotación selectiva de Pb-Cu-Zn, modificado de Rocha (2018).	15
Figura 6. Recuperación de esfalerita, flotación vs pH a diferentes concentraciones de CuSO_4 , modificado de Steininger <i>et al.</i> (1968).	16
Figura 7. Tubo Hallimond para experimentos de microflotación, modificado de Steininger <i>et al.</i> (1968).	17
Figura 8. Rango de tamaño de las nanopartículas, modificado de Mendoza <i>et al.</i> (2022).	18
Figura 9. Métodos físicos y químicos para la síntesis de nanopartículas, modificado de Beltrán (2019).	20
Figura 10. Clasificación de los diseños experimentales, modificado de Humberto y De La Vara (2008).	26
Figura 11. Esquema experimental de la investigación.	31
Figura 12. Mapa de ubicación geográfica del municipio de Charcas, SLP.	32
Figura 20. Difractograma de muestra Charcas I.	46
Figura 21. Difractograma de muestra Charcas II.	47
Figura 22. Difractograma con resultado semicuantitativo para nanopartículas de sulfuro de plata. a) método I, b) método II.	49
Figura 23. a) Difractograma de nanopartículas de PbS por el método I sin tratar, b) difractograma de nanopartículas de PbS por el método I, después del tratamiento térmico, c) difractograma de para nanopartículas de PbS por el método I, después del tratamiento térmico y lavadas con acetato de amonio.	50

Figura 24. a) Difractograma de nanopartículas de PbS por el método II sin tratar, b) difractograma de nanopartículas de PbS por el método II, después del tratamiento térmico, c) difractograma de nanopartículas de PbS por el método II, después del tratamiento térmico y lavados con acetato de amonio.....	52
Figura 25. Radio de partícula del método I de nanopartículas de sulfuro de plata.	53
Figura 26. Radio de partícula del método II de nanopartículas de sulfuro de plata.	54
Figura 27. Radio de partícula del método I de nanopartículas de sulfuro de plomo.	55
Figura 28. Radio de nanopartículas de sulfuro de plomo obtenidas por el método II.....	55
Figura 29. Micrografías obtenidas con MEB-EC. a) NPS de Ag ₂ S, método I, b) NPS de Ag ₂ S, método II, c) NPS de PbS, método I.	56
Figura 30. a) NPS de Ag ₂ S sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB (BSE), b-c) NPS de Ag ₂ S sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB-EC (InLens).	58
Figura 31. Micrografías por MEB, a y b) y espectro EDS, c) en una zona de esfalerita con nanopartículas de Ag ₂ S por el método I.....	59
Figura 32. a) NPS de Ag ₂ S sobre esfalerita, método II, imagen obtenida con MEB (BSE), b-c) NPS de Ag ₂ S sobre esfalerita, método II, imagen obtenida con MEB-EC (InLens)....	60
Figura 33. Micrografías por MEB, a y b) y espectro EDS, c) en una partícula de esfalerita con nanopartículas de Ag ₂ S por el método II.	60
Figura 34. a-b) NPS de PbS sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB (BSE), c) NPS de PbS sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB-EC (InLens).	61
Figura 35. Micrografías por MEB, a y b) y espectro EDS, c) en una partícula de esfalerita con nanopartículas de PbS por el método I.....	62
Figura 36. Potencial zeta de la esfalerita activada a diferentes concentraciones de nanopartículas de sulfuro de plata. Método= I y II, a concentraciones de Ag= 5×10^{-5} mol L ⁻¹ , 1×10^{-4} mol L ⁻¹ , 5×10^{-4} mol L ⁻¹ , 1×10^{-3} mol L ⁻¹ , T= 25 °C, pH= 7-8.	62
Figura 37. Potencial zeta en función del pH para esfalerita y esfalerita activada con NPS de Ag ₂ S, a una concentración de Ag= 5×10^{-5} mol L ⁻¹ , T= 25 °C. a) método I, b) método II.....	64
Figura 38. Potencial zeta en función del pH para esfalerita y esfalerita activada con NPS de Ag ₂ S, a una concentración de Ag= 1×10^{-4} mol L ⁻¹ , T= 25 °C. a) método I, b) método II.....	64
Figura 39. Potencial zeta en función del pH para esfalerita con SIPX, esfalerita activada con NPS	

de Ag_2S y SIPX. A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. a) método I, b) método II.	65
Figura 40. Potencial zeta de la esfalerita activada a diferentes concentraciones de nanopartículas de sulfuro de plomo por el método I. A una concentración de $\text{Pb} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7-8$	66
Figura 41. Potencial zeta en función del pH para esfalerita y esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo por el método I. a) A una concentración de $\text{Pb} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. b) A una concentración de $[\text{Pb}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	67
Figura 42. Potencial zeta en función del pH para esfalerita con SIPX y esfalerita activada con NPS de PbS y SIPX, por el método I. A una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	68
Figura 43. a) Ángulos de contacto de la esfalerita en función del pH, b) perfil de la gota a $\text{pH} 4$, c) perfil de la gota a $\text{pH} 10$	69
Figura 44. Comparativa de ángulos de contacto de esfalerita+ CuSO_4 y esfalerita+ CuSO_4 +SIPX en función del pH. $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{CuSO}_4 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$ y 10	70
Figura 45. a) Ángulos de contacto de la esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata más SIPX en función del pH, método= I y II. b) perfil de la gota, método= I, $\text{pH}=10$ c) perfil de la gota, método= II, $\text{pH} 10$. A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	71
Figura 46. a) Ángulos de contacto de la esfalerita activada con nanopartículas de PbS más SIPX en función del $\text{pH} = 4$ y 10 . b) perfil de la gota, $\text{pH} = 4$, c) perfil de la gota, $\text{pH} 10$. Método= I, A una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	72
Figura 47. Espectro FTIR de esfalerita, muestra Charcas I.	74
Figura 48. Espectros FTIR. a) esfalerita activada con nanopartículas de Ag_2S , b) esfalerita activada con nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{S} + \text{SIPX}$	75
Figura 49. Espectros FTIR. a) esfalerita activada con nanopartículas de PbS , b) esfalerita activada con nanopartículas de $\text{PbS} + \text{SIPX}$	76
Figura 50. Espectro de adsorción del xantato isopropílico de sodio.	77
Figura 51. Curva de calibración de SIPX.	78
Figura 52. Curvas cinéticas de adsorción, ajustadas a tres modelos cinéticos. a) esfalerita b) esfalerita más método II de NPS de Ag_2S , c) esfalerita más método I de NPS de PbS . A una	

concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y a una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{C}_0 \text{ SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7-8$, $V = 10 \text{ mL}$	79
Figura 53. Isotermas de adsorción, ajustadas a tres modelos de isotermas. a) esfalerita b) esfalerita más método II de NPS Ag_2S , c) esfalerita más método I de NPS de PbS . A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7-8$, $V = 10 \text{ mL}$	82
Figura 54. Pruebas preliminares de microflotación en función del tiempo. a) $\text{pH} 4$, b) $\text{pH} 10$. A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7-8$	86
Figura 55. Gráfico de efectos principales para la variable de respuesta, recuperación de mineral activado con nanopartículas de sulfuro de plata.....	89
Figura 56. Superficie de respuesta para la optimización de la recuperación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata.	90
Figura 57. Gráfico de efectos principales para la variable de respuesta, recuperación de mineral activado con nanopartículas de sulfuro de plomo.	93
Figura 58. Superficie de respuesta para la optimización de la recuperación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo.....	93
Figura 59. Pruebas de microflotación bajo condiciones óptimas. Método= II (Ag_2S), a una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$. Método= I (PbS), a una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$	94
Figura 60. Pruebas de microflotación con variables optimas en muestra Charcas II. Método= II (Ag_2S), a una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$. Método = I (PbS), A una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$	95

Índice de Tablas

Tabla 1. Sulfuros metálicos (Klein y Hurlbut, 1997).....	4
Tabla 2. Principales tipos de activadores y sus aplicaciones (CYTEC, 2010).	13
Tabla 3. Isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips para adsorción en disolución.	25
Tabla 4. Principales técnicas de caracterización.	28
Tabla 5. Factores y niveles del DOE planteado.....	43
Tabla 6. Matriz experimental codificada para las microflotaciones realizadas con nanopartículas de Ag ₂ S (STATGRAPHICS Centurion).	44
Tabla 7. Matriz experimental codificada para las microflotaciones realizadas con nanopartículas de PbS (STATGRAPHICS Centurion).	45
Tabla 8. Análisis cuantitativo mediante Fluorescencia de Rayos X de los elementos presentes, muestra Charcas I y II	48
Tabla 9. Resultados de los modelos cinéticos.....	80
Tabla 10. Resultados de los modelos de isotermas.....	83
Tabla 11. Diseño de experimentos Box-Behnken decodificado para la optimización de microflotaciones de esfalerita activada con NPS de Ag ₂ S.....	87
Tabla 12. Análisis de varianza para la recuperación de ZnS dosificada con nanopartículas de sulfuro de plata.	88
Tabla 13. Diseño de experimentos Box-Behnken decodificado para la optimización de microflotaciones de esfalerita activada con NPS de PbS.	90
Tabla 14. Análisis de varianza para la recuperación de ZnS dosificada con nanopartículas de sulfuro de plomo.....	91
Tabla 15. Análisis elemental por FRX del concentrado obtenido a diferentes tiempos, muestra Charcas II activada con nanopartículas de Ag ₂ S.....	96
Tabla 16. Análisis elemental por FRX del concentrado obtenido a diferentes tiempos, muestra Charcas II activada con nanopartículas de PbS.....	96

Símbolos y abreviaciones

No se incluyen en la siguiente lista nombres de compuestos, símbolos de elementos químicos ni iones, con excepción de aquellos que resultan más relevantes y que se emplean de manera recurrente a lo largo de este trabajo.

PIB	Producto interno bruto
SIPX	Xantato isopropílico de sodio
pH	Potencial de hidrógeno
PbS	Sulfuro de plomo
ZnS	Sulfuro de zinc
Ag ₂ S	Sulfuro de plata
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersa
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
DLS	Dispersión Dinámica de Luz
FRX	Fluorescencia de Rayos X
MEB-EC	Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de Alta Resolución
Θ	Ángulo de contacto
Z	Potencial Zeta (mV)
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
q_m	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)
NPS	Nanopartículas
Fe	Hierro
Pb ²⁺ , Pb(II)	Ion plomo, plomo (II)
Cu ²⁺ , Cu(II)	Ion cobre, cobre (II)
Ag ⁺	Ion plata
Zn ²⁺	Ion zinc
q_t	Cantidad de soluto adsorbido en el tiempo (mg/g)
q_{eq}	Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g)
k_L	Constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min ⁻¹)
t	Tiempo (min)

K_2	Constante de velocidad para el proceso de adsorción (g/mg (min))
a	Constante de adsorción del adsorbato (mg/g (min))
b	Constante de desorción (mg/g)
C_e	Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L)
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
K_L	Constante de Langmuir, asociada a la energía de adsorción (L/mg)
K_F	Constante de Freundlich (mg/g)
$1/n$	Intensidad de adsorción
S	Constante relacionada con la energía de adsorción (L/mg)
DOE	Diseño de experimentos
BBD	Diseños Box–Behnken
N	Número de experimentos
k	Numero de factores
C_0	Número de puntos centrales
C_o	Concentraciones del adsorbato al inicio (mg/L)
C_t	Concentraciones del adsorbato al tiempo (mg/L)
M	Masa (g)
V	Volumen de la solución del adsorbato (L)
R^2	Coefficiente de determinación
χ^2	Chi cuadrada
RSS	Suma de cuadrados residuales
DC	Dosificación de colector (mol/L)
DN	Dosificación de nanopartículas (mol/L)
IR	Espectros infrarrojos
$\lambda_{\max}$	Longitud de onda del máximo de absorción
$q_{\max}$	Máxima capacidad absorbida (mg/g)
n	Heterogeneidad de la superficie
T	Temperatura (°C)
BSE	Electrones retrodispersados

Introducción.

La flotación es un proceso físico-químico que separa los minerales de valor, de la ganga, basándose en las diferencias hidrofóbicas, sin embargo, la mineralogía de los yacimientos es compleja, encontrando generalmente varias especies mineralógicas asociadas, las cuales deben separarse mediante flotación secuencial (Monyake y Alagha, 2022).

En las plantas de beneficio la flotación de esfalerita se efectúa al final del proceso, empleando de manera habitual colectores tipo xantato y sulfato de cobre como activador a un pH alcalino. No obstante, este último es la sustancia química auxiliar más cara empleada en el circuito de flotación, presentando además una alta corrosividad, lo que decrece la vida útil de la celda de flotación empleada (Ávila *et al.*, 2021).

Autores como Granados *et al.* (2020); reportan que la flotación de la esfalerita se puede beneficiar al activar la superficie con iones de ciertos metales pesados. Por lo que la adición de compuestos que contengan dichos metales en las pulpas logra incrementar la recuperación, ya que se aumenta la hidrofobicidad significativamente, sobre todo si se utiliza un activador a escala nanométrica, ya que el efecto superficie/volumen se incrementa y con ello diferentes propiedades en el mineral activado.

El principal objetivo de esta investigación es concentrar esfalerita como especie valiosa, utilizando nanopartículas de sulfuro de plomo y de plata como activadores superficiales, y empleando xantato isopropílico de sodio como colector, ya que este ha sido estudiado y se emplea a nivel industrial. En este trabajo se realizaron estudios de microflotación para analizar el efecto de la flotación de la esfalerita y su concentración, evaluando principalmente el impacto de diferentes condiciones experimentales, como la dosificación del colector, la adición de nanopartículas activadoras y el pH.

Justificación, hipótesis y objetivos

Justificación

El sector minero-metalúrgico en México aporta el cuatro por ciento del PIB nacional y genera más de 352 mil empleos directos y 1.6 millones indirectos. Dentro de este sector, el zinc destaca por su importancia, ya que México se ubica entre los 10 principales productores a nivel mundial y es uno de los seis metales más producidos del país, debido a su alta demanda en industrias como la construcción, el transporte, la aeroespacial y la electrónica, gracias a sus propiedades anticorrosivas al galvanizar la superficie de metales (Mining México, 2022).

En la actualidad la mena principal de zinc es la esfalerita, la cual se somete a flotación con espuma para concentrar el sulfuro de zinc, y separarlo de la ganga. La esfalerita cuenta con poca flotabilidad natural, por lo que es necesario adicionar determinados reactivos químicos para que la interacción entre el colector y la superficie de la esfalerita transmita la hidrofobicidad superficial requerida a las partículas que se desean flotar (Beltrán, 2019).

Esto es logrado con la ayuda de compuestos químicos denominados “activadores”, los cuales se encargan de mejorar la interacción entre el colector y la superficie mineral. Estos activadores pueden ser iones metálicos como el Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ . Aunque el proceso de activación puede presentar una serie de desventajas como un alto costo, producción de desechos tóxicos y alta corrosividad, estas pueden ser atenuadas con la ayuda de nanopartículas metálicas ya que estas tienen como principales ventajas, un pequeño tamaño y una gran superficie específica, lo cual ayuda a mejorar la recuperación de sulfuro de zinc y disminuir las desventajas enlistadas (Ahmet *et al.*, 2014).

Por lo que las nanopartículas de PbS y Ag_2S se vuelven compuestos prometedores para estudiar la activación de la esfalerita y por ende mejorar la recuperación en un proceso de concentración por flotación con espuma (Bongiwe, 2022).

Hipótesis

La activación superficial de la esfalerita mejora cuando se emplean nanopartículas de sulfuro de plata y de sulfuro de plomo, en combinación con xantato isopropílico de sodio como colector en el proceso de flotación, en comparación con una activación realizada con sulfato de cobre (CuSO_4).

Objetivo general

Concentrar esfalerita como especie de interés mediante microflotación, utilizando nanopartículas de sulfuro de plomo y de plata como activadores superficiales.

Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de sulfuro de plomo y sulfuro de plata por los métodos selectos de precipitación química.
2. Caracterizar las nanopartículas de sulfuro de plomo y de plata para determinar las fases cristalográficas que lo constituyen, tamaño y morfología.
3. Depositar las nanopartículas de sulfuro de plomo y sulfuro de plata sobre esfalerita a través del método de impregnación.
4. Caracterizar esfalerita con y sin nanopartículas de sulfuro de plomo y de plata, para la identificación de sus propiedades morfológicas, cristalográficas, hidrofóbicas y superficiales.
5. Determinar el tiempo de equilibrio de la adsorción del xantato isopropílico de sodio mediante la construcción de curvas cinéticas, considerando superficies no activadas y superficies activadas con nanopartículas de sulfuro de plomo y de plata.
6. Determinar la capacidad máxima de adsorción del xantato isopropílico de sodio, a través de la obtención de isothermas de adsorción en superficies no activadas y activadas con nanopartículas de sulfuro de plomo y plata.
7. Realizar microflotaciones utilizando esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo y de plata, con el fin de evaluar la recuperación de zinc en el concentrado.
8. Optimizar las condiciones de microflotación a través de un diseño de experimentos tipo Box-Behnken.

1. Antecedentes sobre la flotación de esfalerita y activación superficial

1.1 Sulfuros metálicos y menas principales

Los sulfuros son compuestos formados por elementos metálicos y un elemento no metálico, que es el azufre. Dichos compuestos son de gran relevancia ya que comprenden la mayoría de las menas minerales (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

Los sulfuros se presentan en masas lenticulares o tabulares que se conocen con el nombre de veta, filón o vena, y se han formado por el relleno de minerales que han colmado la fisura o grieta preexistente en la corteza terrestre. Algunos de los sulfuros más importantes son la esfalerita, galena, calcopirita y covelita, aunque existe una gran diversidad de estos como se muestra en la Tabla 1, por mencionar algunos (Klein y Hurlbut, 1997).

Tabla 1. Sulfuros metálicos (Klein y Hurlbut, 1997).

Nombre	Fórmula Química	Nombre	Fórmula química	Nombre	Fórmula Química
Acantita	Ag ₂ S	Niquelina	NiAs	Estibina	Sb ₂ S ₃
Calcosina	Cu ₂ S	Millerita	NiS	Pirita	FeS ₂
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	Pentlandita	(Fe, Ni) ₉ S ₈	Cobaltina	(Co,Fe)AsS
Galena	PbS	Covelita	CuS	Marcasita	FeS ₂
Esfalerita	ZnS	Cinabrio	HgS	Arsenopirita	FeAsS
Calcopirita	CuFeS ₂	Rejalgar	AsS	Molibdenita	MoS ₂
Pirrotina	Fe _{1-x} S	Oropimente	As ₂ S ₃	Skutterudita	(Co, Ni) As ₃

La composición química de la esfalerita pura (ZnS) presenta un 67% Zn y 33 % S en peso, pero de manera habitual contiene cantidades variables de hierro y otros elementos, lo cual se refleja en su fórmula química general (Zn,Fe)S y es asociada comúnmente con la galena (PbS). En depósitos poco profundos estos minerales están asociados a marcasita (FeS₂), calcopirita (CuFeS₂), calcita (CaCO₃) y pirita (FeS₂) (Klein y Hurlbut, 1997).

La galena (PbS) es un sulfuro muy común de encontrar en vetas. Se encuentra asociado con esfalerita (ZnS), pirita (FeS₂), calcopirita (CuFeS₂), cerusita (PbCO₃), anglesita (PbSO₄), calcita (CaCO₃), cuarzo (SiO₂), fluorita (CaF₂) (Klein y Hurlbut, 1997).

En cambio, la calcopirita (CuFeS_2) en la literatura se reporta que es el mineral de cobre más común y una de las fuentes más importantes de este metal, asociándose con pirita (FeS_2), pirrotita (FeS), esfalerita (ZnS), galena (PbS), cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Klein y Hurlbut, 1997).

En cambio, la covelita (CuS) no es abundante, pero se encuentra en muchos depósitos de cobre normalmente como recubrimiento en la zona de enriquecimiento de sulfuros y se asocia con otros minerales de cobre (Klein y Hurlbut, 1997).

1.1.1 Propiedades y características de los sulfuros

Algunas de las propiedades de estos compuestos mineralógicos son su elevada densidad, una dureza variable del 1 al 7 de acuerdo con la escala de Mohs, una alta conductividad calorífica y eléctrica, denotando que varios cuentan con propiedades semiconductoras. Mientras que algunas de las características de estos minerales son su baja solubilidad, y que la mayoría son reconocibles por su brillo metálico, además de que son opacos y cuentan con colores distintivos, desde una apariencia oscura o negra como es el caso de la esfalerita (ZnS), hasta un amarillento, dorado o plateado, como lo es la pirita (FeS_2) y la galena (PbS) respectivamente (Servicio Geológico Mexicano, 2017).

Los enlaces que se presentan en los sulfuros pueden ser de tipo iónico o covalente, dependiendo del tipo de sulfuro. El enlace iónico se puede presentar en sulfuros metálicos en donde el metal se une al azufre mediante la transferencia de electrones, mientras que el enlace covalente se forma cuando los átomos comparten electrones en lugar de transferirlos (Klein y Hurlbut, 1997).

De acuerdo con Klein y Hurlbut (1997) los sulfuros pueden ser divididos en reducidos grupos estructurales, por lo que en muchos sulfuros simples es común encontrar coordinaciones tetraédricas u octaédricas regulares alrededor del azufre; es lo que ocurre con la galena (PbS) y esfalerita (ZnS), mientras que, en sulfuros más complejos, así como en sulfosales, pueden encontrarse poliedros.

1.2 Flotación de sulfuros metálicos

De acuerdo con Hu *et al.* (2009), el proceso de flotación por espuma surgió a finales del siglo XIX y principios del siglo XX, impulsado por la creciente demanda de materias primas durante la Segunda Revolución Industrial. En sus inicios, la recuperación de minerales de sulfuros hidrofóbicos se realizaba mediante la adición de aceite, técnica que permitía su recolección. Destacando que la flotación por espuma entró en práctica en 1909 con el uso de aceite de pino, una máquina de flotación mecánica en 1912 y el uso de xantatos como colectores en 1924-1925.

En la actualidad el proceso de flotación por espuma se ha aplicado con éxito en la recuperación y separación de minerales durante más de un siglo, incluyendo minerales de fosfatos, minerales de tierras raras y minerales de sulfuros, siendo estos últimos los más recuperados gracias a su significativa abundancia en comparación a los antes mencionados (Monyake y Alagha, 2022).

Además, este proceso se ha aplicado últimamente para el tratamiento de aguas residuales (Kyzas y Matis, 2018) y reciclaje de plásticos (Wang *et al.*, 2015) de acuerdo con lo reportado por los autores mencionados respectivamente.

El proceso de flotación por espuma es un proceso físico-químico que utiliza las diferencias en la hidrofobicidad de los minerales, teniendo como finalidad la separación y concentración de los minerales de interés. Se separa el mineral valioso de aquel material no valioso, también conocido como ganga, adicionando reactivos, los cuales mejoran la hidrofobicidad del mineral, la estabilidad y el tamaño de las burbujas.

El mineral adherido a la burbuja asciende a través de la pulpa e ingresa a la espuma, para que posteriormente se extraiga el concentrado mediante canaletas, para lo cual se utilizan equipos mecánicos, y/o neumáticos, denominados celdas de flotación (Figura 1) (Monyake y Alagha, 2022).

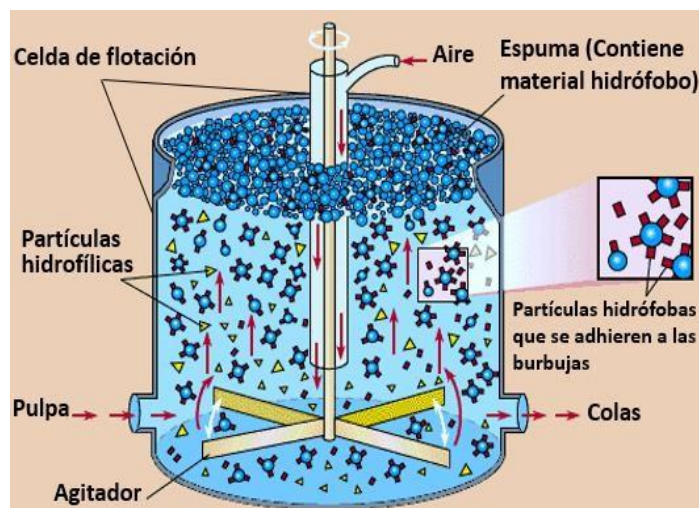


Figura 1. Representación esquemática del proceso de flotación, modificado de Codelco Educa (2019).

En una celda de flotación deben coexistir partículas de mineral, agua, espuma, burbujas, además de un adecuado sistema de agitación y homogenización de estos, empleando los componentes mecánicos y/o eléctricos presentes en una celda (CYTEC, 2010).

En la etapa previa (molienda) se obtiene el mineral finamente dividido y se le incorporan los reactivos necesarios para la flotación. La finalidad de esto es brindar el tiempo necesario de acondicionamiento a cada uno de los reactivos para conseguir una pulpa homogénea antes de que sea flotada. Al ingresar la pulpa a la celda de flotación, se adiciona aire desde el interior de la celda y se agita con un aspa rotativa para mantener la suspensión y en constante movimiento el mineral, además de evitar su sedimentación, lo cual facilita y mejora el contacto que se genera con las partículas de mineral dispersas en la pulpa con los reactivos, el agua y el aire (Codelco Educa, 2019).

1.2.1 Variables en el proceso de flotación por espuma

En el proceso de flotación, cada variable considerada carece de independencia frente a las demás; esto es, debido a las interacciones existentes entre las variables físicas y químicas. Por lo tanto, el problema principal radica en identificar las interacciones entre las mismas, por lo que estas pueden ser divididas dentro de tres grupos principales de acuerdo con lo reportado por Klimpel *et al.* (1986) y Machuca (2015). En la Figura 2, se incluyen factores químicos, operacionales y referentes al equipo a utilizar, de acuerdo con lo antes mencionado.



Figura 2. Variables que afectan en el proceso de flotación por espuma, modificado de Klimpel (1986).

1.3 Reactivos en la flotación

En la naturaleza pocos minerales presentan una hidrofobicidad natural, como lo son el talco, carbón y molibdenita; por lo que pueden flotar directamente. Sin embargo, la mayoría de los minerales son hidrofílicos o escasamente hidrofóbicos, de manera que es necesario añadir químicos para garantizar la selectividad y eficiencia del proceso de flotación, dichos reactivos se subdividen principalmente en cinco grandes clasificaciones las cuales se describen a continuación (Vilasó, 2022):

1.3.1 Colectores

Son reactivos orgánicos con una composición y estructura variable cuya principal función es adsorberse sobre la superficie de un mineral y generar un aumento de la hidrofobicidad de las partículas que serán flotadas. Dichos reactivos son moléculas heteropares o anfílicas, ya que poseen una cadena apolar y una parte polar que se adhiere química o electrostáticamente a la superficie del mineral hidrofóbico (Figura 3) (Codelco Educa, 2019).

Los colectores se pueden dividir en dos grupos principalmente, los iónicos y los no iónicos. Siendo los colectores no iónicos poco solubles en agua por lo que se utilizan para minerales hidrofóbicos naturalmente. Mientras que los iónicos se usan para minerales de poca flotabilidad natural como es el caso de los sulfuros y los óxidos (Bulatovic, 2007).

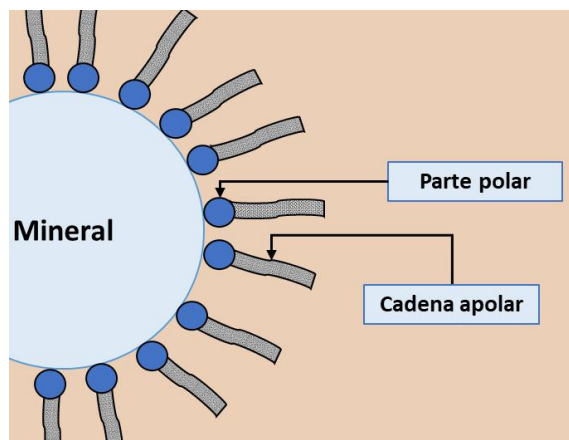


Figura 3. Esquema simplificado de un colector y su adhesión al mineral, modificado de Machuca (2015).

En el grupo de los colectores iónicos se pueden encontrar los catiónicos y los aniónicos. Los catiónicos son compuestos que tienen carga positiva cuando se encuentran en un ambiente acuoso y por ende se emplean en minerales con carga superficial negativa (Machuca, 2015).

Mientras que en los aniónicos la cabeza polar tiene carga negativa, siendo los más empleados los xantatos ya que estos brindan una elevada capacidad de flotación además de ser económicamente atractivos. De acuerdo con Bulatovic (2007), los xantatos fueron aplicados en flotación en 1924, y cuentan con un color amarillo el cual es característico de estos reactivos. Cuando se encuentran en solución la descomposición se incrementa a medida que disminuye el pH, siendo una de sus principales desventajas (Bulatovic, 2007).

Los xantatos son los colectores más importantes para la flotación de minerales sulfurados, así como para los óxidos, destacando principalmente el xantato amílico de potasio, el cual se emplea en la flotación de minerales sulfurosos de cobre, plomo, zinc, níquel y cobalto, sin embargo, presenta una baja selectividad y es empleado en circuitos de acción rápida. El xantato isopropílico de sodio, es el más empleado en la flotación de minerales complejos de plomo-zinc y cobre-hierro, en los cuales los principales minerales sulfurados son la calcopirita, galena, esfalerita y pirita; destacando su alta selectividad. Adicionalmente el xantato etílico de potasio es el colector con mayor selectividad debido a su corta cadena carbonada y usado en menas de plata-plomo o zinc (Reactivos Nacionales S. A., s. f.).

1.3.2 Depresores

Los depresores son sustancias cuya función principal es la de disminuir la flotabilidad de un mineral haciendo su superficie más hidrofílica o impidiendo la adsorción de colectores que puedan promover una superficie hidrofóbica, esto es, para evitar la flotación de otras especies minerales no deseadas en el producto que se quiere concentrar (Zhang *et al.*, 2023; Codelco Educa, 2019).

De acuerdo con lo reportado por Zhang *et al.* (2023), los depresores de minerales de sulfuro se dividen principalmente en depresores inorgánicos y depresores orgánicos.

Los depresores inorgánicos tales como sales de sulfuro y cianuro son de bajo costo, pero generan contaminación ambiental, causando daños a la salud humana y aumentando la dificultad para el tratamiento de aguas resultantes del proceso de flotación, por otra parte, los depresores orgánicos cuentan con una selectividad más alta, pero de igual manera sus costos son elevados, los cuales conducen a limitaciones en la aplicación industrial (Zhang *et al.*, 2023).

1.3.3 Modificadores de pH

La mayoría de los minerales flotan de manera más eficiente dentro de un rango de pH, por lo que debe ajustarse para obtener la máxima recuperación y selectividad. Los reactivos modificadores de pH sirven para estabilizar la acidez de la pulpa en un valor de pH determinado, proporcionando un ambiente adecuado para el proceso de flotación (Bulatovic, 2007).

Los reactivos más utilizados para el ajuste de pH en circuitos de flotación alcalinos son la cal (CaO , o en forma de “lechada” Ca(OH)_2) y el carbonato de sodio (Na_2CO_3), mientras que el reactivo más utilizado para el ajuste de pH en circuitos de flotación ácidos es el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Existen una gran variedad de modificadores de pH, pero los tres mencionados anteriormente son los más empleados debido a su fácil obtención y su bajo costo en el mercado (CYTEC, 2010).

1.3.4 Espumantes

El objetivo de los espumantes es permitir producir burbujas resistentes y estables, de manera que se facilite la adhesión del mineral de interés y mejore la recuperación, esto disminuyendo la tensión superficial del líquido con el que se tendrá interacción (Codelco Educa, 2019).

De acuerdo con Bulatovic (2007) la presencia de un agente espumante, además de facilitar la formación de espuma, contribuye a la reducción de la coalescencia de las burbujas individuales en la pulpa, acortando la velocidad en la que las burbujas suben a la superficie.

Considerando lo reportado por CYTEC (2010) y Bulatovic (2007), desde un punto de vista práctico, los requisitos para la selección de un espumante y las características que debe tener la espuma se pueden resumir en el siguiente listado:

1. La burbuja debe ser lo suficientemente estable para soportar un peso considerable de mineral y lo suficientemente móvil para transportar ese mineral hasta el borde de la celda para su recuperación.
2. La espuma debe ser lo suficientemente transitoria para que las burbujas se rompan y vuelvan a formarse continuamente.
3. Los espumantes se seleccionan de acuerdo con el pH de la pulpa. Por lo que se encuentran en el mercado espumantes aniónicos para medio básico, espumantes para medio neutro y espumantes catiónicos para medio ácido. Ya que la estructura de la espuma y las características de formación de espuma cambian drásticamente con los cambios del pH.

1.3.5 Activadores

Los activadores son compuestos que se encargan de modificar la superficie del mineral permitiendo mejorar la adsorción del colector y aumentando por ende la hidrofobicidad de este. Un claro ejemplo de esto se presenta en la flotación de la esfalerita (ZnS), para la cual es necesario activarla con iones de metales como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} para lograr una mejor interacción entre el colector y la superficie de la esfalerita, para que, al momento de flotar tienda a aumentar la concentración de sulfuro de zinc, ya que de manera natural la flotación de la esfalerita es pobre, esto de acuerdo con lo reportado por Dong *et al.* (2022).

El ion cobre (Cu^{2+}) es el más usado como activador superficial de la esfalerita, generalmente adicionándose en forma de sulfato de cobre (CuSO_4). Siguiendo un mecanismo de intercambio iónico donde se libera el ion Zn^{2+} por uno adsorbido de Cu^{2+} siendo la relación 1:1, representado de manera general por la ecuación 1.



En donde las moléculas colectoras, como los xantatos, reaccionan con las especies superficiales de sulfuro de cobre formadas, permitiendo mejorar así la interacción entre las dos, para que al momento de flotar tienda a aumentar la concentración de las especies de interés (Rocha, 2018).

Se considera que la adsorción de iones metálicos y la subsecuente flotación de la esfalerita dependen de variables como impurezas en la mena (fases de Fe), concentración del activador, tiempo de activación y el pH. Steininger *et al.* (1968), que emplearon sulfato de cobre para activar la superficie de la esfalerita, reportan algunas desventajas en el uso de este reactivo químico. Tales desventajas son: su elevado costo, alta corrosividad, generación de desechos tóxicos y que en un intervalo de 6 – 9 de pH la esfalerita activada con sulfato de cobre tiende a deprimirse, requiriendo un mayor tiempo de activación dependiendo en gran medida de la cantidad de CuSO_4 agregado, siendo estos últimos parámetros (pH, tiempo de activación y concentración del activador) de especial atención, debido a que afectan directamente en el proceso de activación e interacción entre el adsorbente y el adsorbato a analizar.

Considerando lo anterior, autores como Boulton *et al.* (2005), estudiaron el efecto del contenido de hierro en la esfalerita y cómo este influye en el proceso de flotación, destacando que entre mayor es el contenido de hierro la recuperación de esfalerita disminuye ya que se reduce su activación, lo que a su vez da como resultado una reducción en la adsorción del colector.

Sin embargo, autores como Briceño y Morán (2021), estudiaron la activación de la esfalerita al adicionar iones de plomo (Pb^{2+}) en forma de nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), destacando que el efecto de la activación es mejor en condiciones ácidas ya que a pH más básicos tiende a formar diversas especies en la superficie de la esfalerita, las cuales aparecieron gradualmente a niveles de pH superiores de 8 (Figura 4). Cuando el Pb^{2+} y $\text{Pb}(\text{OH})^+$ fueron las principales

especies de Pb en la solución, la recuperación fue alta. Cuando el pH de la solución era mayor a 8, aparecieron especies como $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ y la recuperación en la flotación comenzó a disminuir rápidamente, lo que indica que las especies de plomo en condiciones alcalinas no beneficiaron la flotación de esfalerita, ya que los hidróxidos formados $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, adsorbidos en la superficie del mineral, son altamente hidrofílicos disminuyendo por ende la recuperación en la flotación.

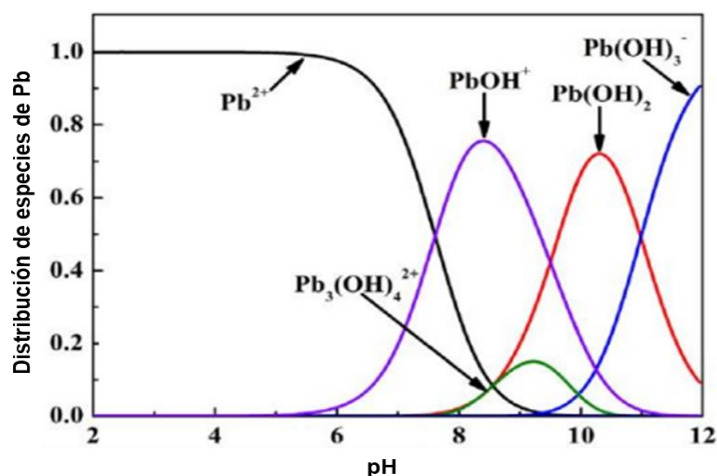


Figura 4. Diagrama de especiación de Pb(II) en función del pH a una concentración de $[\text{Pb}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y $T = 25^\circ \text{C}$ (Duan *et al.*, 2015).

De acuerdo con lo reportado por CYTEC (2010), los activadores más utilizados en la flotación de sulfuros se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 2. Principales tipos de activadores y sus aplicaciones (CYTEC, 2010).

Tipo	Aplicaciones
CuSO_4	Activador de minerales de sulfuro de zinc y sulfuro de hierro, como la pirita y pirrotina.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	Se emplea en la activación de minerales de sulfuro de antimonio como la estibina.
NaHS	Comúnmente utilizado antes de la adición de colector para la activación de minerales Cu, Pb, Zn.

Autores como Ávila *et al.* (2024), estudiaron el efecto del método de deposición de nanopartículas de sulfuro de cobre en la esfalerita para la concentración de zinc, realizando la activación de la esfalerita mediante la deposición de nanopartículas de sulfuro de cobre por los métodos de impregnación e *in situ* y trabajó con nanopartículas de sulfuro de cobre obtenidas mediante un método de coprecipitación química, en donde el tamaño promedio de nanopartículas fue de 11.8 nm.

Considerando lo anterior, las nanopartículas de iones metálicos como Pb^{2+} y Ag^+ pudieran representar una alternativa factible como activadores de superficie de minerales, ya que, en comparación con los iones Cu^{2+} , poseen un producto de solubilidad muy bajo. Esto implica que al ser adsorbidos en la superficie de la esfalerita serán poco solubles, evitando su disociación en medio acuoso y favoreciendo una buena interacción entre el colector y la superficie (Monhemius, 1977).

Sin embargo, la activación de la esfalerita mediante un intercambio iónico depende de la dinámica de la pulpa y puede verse limitada por una distribución heterogénea de los iones activadores, por lo que activar la esfalerita mediante el método de impregnación permite un mayor control en la deposición y fijación del activador directamente sobre la superficie mineral, lo que se traduce en una activación más estable y selectiva, proporcionando mayor porcentaje de recuperación.

1.4 Flotación de sulfuro de zinc.

Típicamente se adicionan reactivos en el circuito de flotación para lograr una flotación selectiva de Pb-Cu-Zn, como se esquematiza y enumera en la Figura 5, la cual se describe a continuación de acuerdo con lo reportado por Rocha (2018).

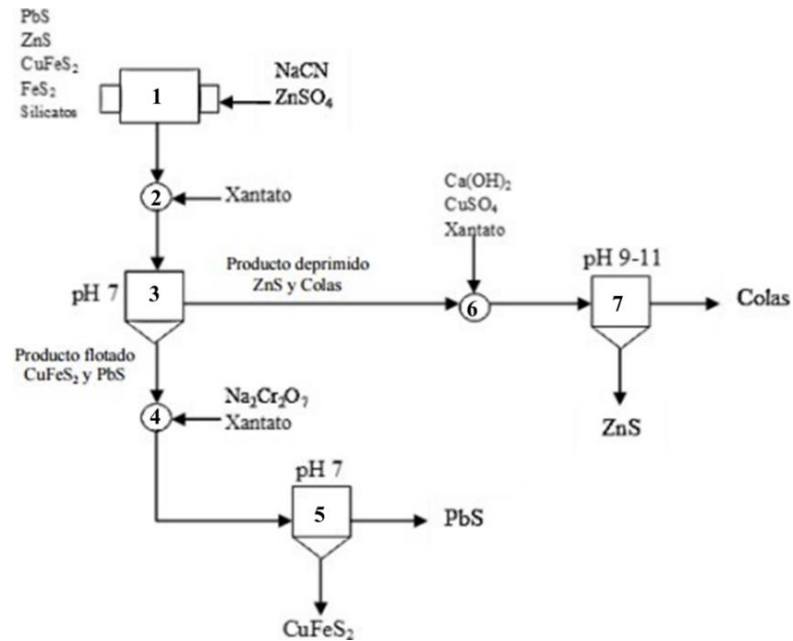


Figura 5. Circuito típico de flotación selectiva de Pb-Cu-Zn, modificado de Rocha (2018).

Durante la etapa de molienda del mineral, representada con el número uno (Figura 5), se adiciona NaCN para deprimir la pirita (FeS_2) y ZnSO_4 para deprimir la esfalerita (ZnS). El mineral molido se envía posteriormente al tanque número dos (Figura 5), destinado al acondicionamiento, donde se agrega el colector encargado de flotar la galena (PbS), la calcopirita (CuFeS_2) y otros sulfuros de cobre a un pH cercano a 7. Entre los colectores más empleados en esta etapa se encuentran los xantatos.

Asimismo, en el tanque número tres (Figura 5) se incorpora un espumante con el fin de proporcionar estabilidad a la burbuja, obteniéndose una espuma que concentra la mezcla de galena (PbS) y calcopirita (CuFeS_2), mientras que la esfalerita (ZnS) permanece en el material deprimido (Rocha, 2018).

El producto con la mezcla de galena (PbS) y calcopirita (CuFeS_2) es enviado al tanque número cuatro (Figura 5), encargado del acondicionamiento, donde se dosifica $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para

deprimir el mineral presente en mayor proporción, mientras que se adiciona xantato para favorecer la flotación del mineral en menor proporción en el tanque número cinco.

La esfalerita previamente deprimida es enviada al tanque número seis (Figura 5), encargado del acondicionamiento, donde el pH se ajusta entre 9 y 11 mediante la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo que permite deprimir la pirita. Posteriormente, se añade sulfato de cobre (CuSO_4) para activar la superficie de la esfalerita y favorecer la adsorción del colector. Como resultado, en el tanque número siete se obtienen dos productos: el concentrado de ZnS contenido en la espuma y las colas finales que permanecen deprimidas (Rocha, 2018).

De acuerdo con lo reportado por Steininger *et al.* (1968), quienes realizaron pruebas de flotación de esfalerita y emplearon xantato de etilo como colector, demostraron que al activar la esfalerita con sulfato de cobre la concentración y el pH son parámetros indispensables que considerar ya que dependiendo de la cantidad de CuSO_4 agregado se puede observar que a mayor concentración el rango de pH al cual se deprime la esfalerita aumenta (Figura 6).

Por lo que para optimizar la recuperación de ZnS por flotación, es importante encontrar el equilibrio adecuado entre el pH y la concentración de CuSO_4 . Siendo para este caso en particular una concentración de $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 , la que presenta el menor rango de pH en el que se deprime la esfalerita.

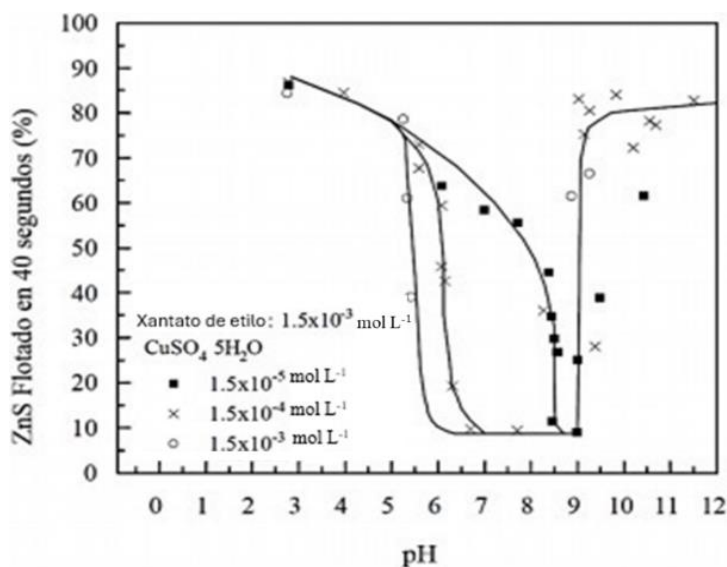


Figura 6. Recuperación de esfalerita, flotación vs pH a diferentes concentraciones de CuSO_4 , modificado de Steininger *et al.* (1968).

Pruebas de microflotación

Las pruebas de microflotación en tubo Hallimond (Figura 7) permiten encontrar una tendencia en cada una de las variables a analizar, las cuales pueden ser el pH, tiempo de acondicionamiento, concentración de colector, concentración de activador, entre otras; para que con esta tendencia de las variables se puedan escalar a pruebas de flotación de mayor tamaño y con mayor requerimiento de materia prima si es lo deseado. Este tipo de experimentos presentan como ventaja principal que el volumen necesario de pulpa es pequeño, por lo que se puede despreciar el uso de espumantes (Rocha, 2018).

Dicho tubo consiste en un vidrio de 30 cm de largo, en el cual se adicionará un flujo de nitrógeno desde el fondo y agitación magnética. El concentrado resultante de la flotación se colectará a través de un tubo vertical paralelo a la celda (Vilasó, 2022).

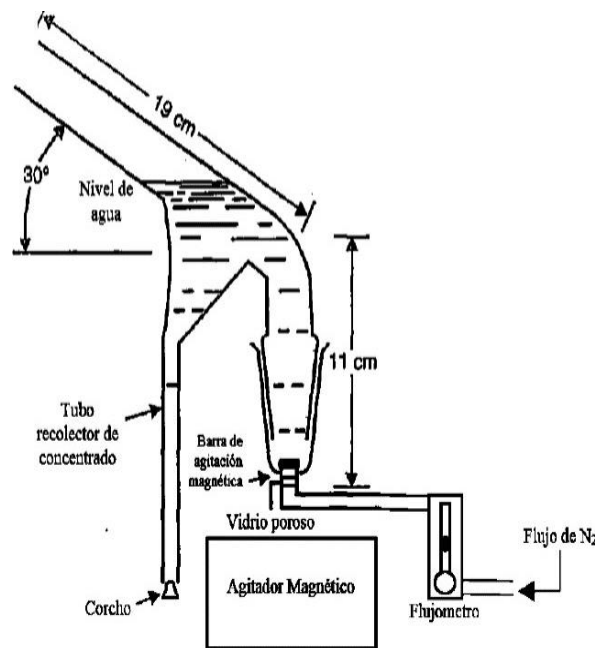


Figura 7. Tubo Hallimond para experimentos de microflotación, modificado de Steininger *et al.* (1968).

1.5 Nanopartículas como reactivos de flotación

De acuerdo con Feldheim y Foss (2002), una nanopartícula tiene que contar con al menos una de sus dimensiones menor a 100 nm para ser considerada como tal, como se ilustra en la Figura 8 (Beltrán, 2019). En la actualidad las nanopartículas son un área de rigurosa investigación científica, debido a su amplio potencial en diversas aplicaciones y campos.

La síntesis y el empleo de nanopartículas tienen muchos campos de aplicación, uno de ellos son los reactivos de flotación nanoestructurados, los cuales constituyen una línea de investigación de gran interés. En este contexto, la deposición de nanopartículas metálicas como el sulfuro de plomo y el sulfuro de plata como activadores superficiales en soportes de interés, como la esfalerita, representa una gran área de investigación, ya que no cuentan con aplicaciones previamente reportadas. Sin embargo, la síntesis de nanopartículas resulta compleja debido a la necesidad de controlar con precisión parámetros como el tamaño, la morfología, la distribución y la estabilidad, factores que influyen directamente en sus propiedades y en su desempeño dentro de los procesos de activación superficial.

Si bien los coloides son representativos de las nanopartículas, ya que estas necesitan ser estables en solución con el fin de evitar aglomerados, estas deben encontrarse dispersas en solución y de forma homogénea (Beltrán, 2019).

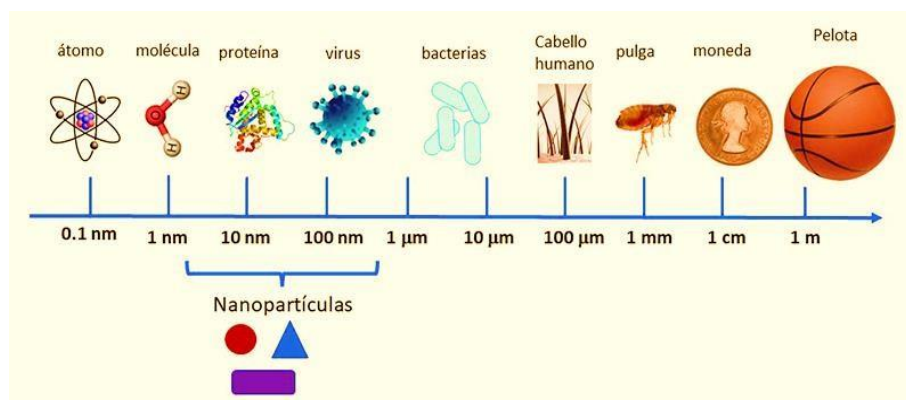


Figura 8. Rango de tamaño de las nanopartículas, modificado de Mendoza *et al.* (2022).

1.5.1 Criterios de selección de nanopartículas para procesos de flotación

Las nanopartículas presentan propiedades físicas y químicas únicas que difieren significativamente de las del mismo material a mayor escala. Existen diferentes factores que influyen a la selección de nanopartículas para procesos de activación superficial, dentro de los cuales podemos destacar principalmente las siguientes:

Tamaño de las nanopartículas

Yang *et al.* (2012) estudiaron la influencia del diámetro promedio de las nanopartículas como colectores en estudios de flotación, reportando que entre menor sea el tamaño, la recuperación en el concentrado será mayor. La mejora de las propiedades está relacionada con el aumento de la relación superficie-volumen, lo que refleja una mayor área de contacto con el mineral, ayudando de manera colateral a una menor dosificación del nanocolelector para lograr una mayor recuperación por flotación (Vilasó, 2022).

Mientras que autores como Ávila *et al.* (2024) emplearon nanopartículas de CuS como activadores superficiales de esfalerita, contando con dos métodos de síntesis y con un tamaño de partícula promedio de 11.18 nm y 10.29 nm para el método de síntesis uno y dos respectivamente, sin embargo, presentando estructuras que se formaban por la aglomeración de las partículas pequeñas en ambos casos. No obstante, al depositar las nanopartículas, no solo se logró adsorber una mayor cantidad de colector, sino que también se incrementó la hidrofobicidad del mineral hasta casi duplicar el valor al de la esfalerita natural y por ende el porcentaje de recuperación de Zn en las pruebas de microflotación fue mayor al activar la esfalerita con nanopartículas.

Estabilidad coloidal de las nanopartículas

Siendo este un criterio muy importante ya que se refiere a la capacidad de las partículas coloidales en suspensión de mantenerse dispersas de manera homogénea y no sedimentarse, dependiendo principalmente de interacciones físicas y químicas entre las propias partículas coloidales y el medio de suspensión (Kosmulski y Macczka, 2022).

La agregación de las partículas provoca una disminución de la energía por la reducción del área superficial específica. Sin embargo, una elevada repulsión electrostática contribuye a

una mayor estabilización coloidal, debido a la carga superficial presente en cada partícula. De acuerdo con lo reportado por Vilasó (2022), el potencial zeta constituye un parámetro útil para predecir la estabilidad coloidal, estableciendo que partículas con un valor superior a ± 20 mV pueden considerarse estables dentro de dichos sistemas.

Síntesis de nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas se puede lograr por dos clases de métodos, dividiéndose estos en Top-Down (de arriba-abajo) y Bottom-Up (de abajo hacia-arriba) (Figura 9). El primero método parte del material volumétrico reduciendo su tamaño a escala nanométrica por métodos físicos o mecánicos, este suele presentar limitaciones, como la generación de distribuciones de tamaño poco uniformes y altos costos energéticos.

En contraste el segundo método se basa en el ensamblaje de átomos o partículas por métodos químicos o biológicos, ofreciendo un mayor control sobre parámetros como el tamaño, la morfología y la composición química, lo que favorece la obtención de nanopartículas más homogéneas y con propiedades específicas. Por esta razón, el método Bottom-Up se considera generalmente más eficiente y adecuado para la síntesis de nanopartículas, especialmente cuando se busca un alto grado de precisión en sus características físico-químicas, como lo es en este caso. (Beltrán, 2019).

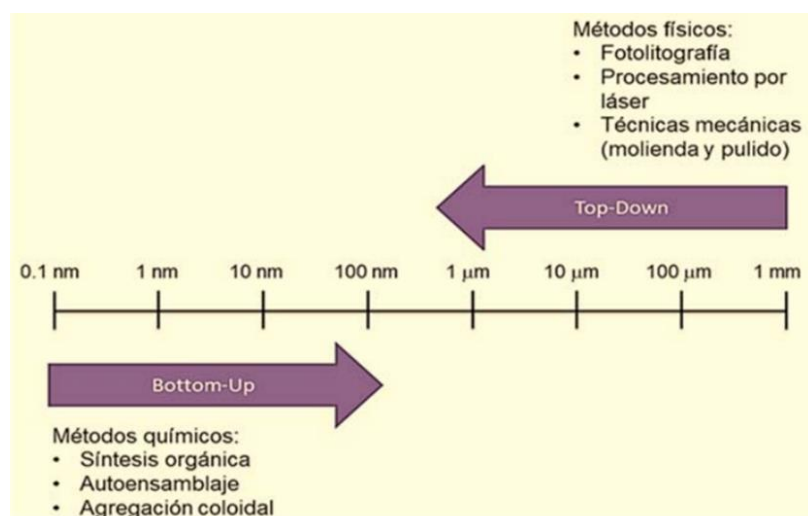


Figura 9. Métodos físicos y químicos para la síntesis de nanopartículas, modificado de Beltrán (2019).

Autores como Sadovnikov *et al.* (2015) y Jiang *et al.* (2015) sintetizaron nanopartículas de sulfuro de plata mediante deposición química e intercambio iónico respectivamente, obteniendo tamaños de partícula de 30-500 nm y 30-80 nm para cada caso.

Mientras que autores como Reza (2021) y Zhang *et al.* (2023) sintetizaron nanopartículas de sulfuro de plomo mediante un método simple de intercambio iónico y el método sol-gel respectivamente, presentando tamaños de partícula entre 2.5-10 nm y 15-60 nm.

Las nanopartículas de sulfuros metálicos tienen muchas aplicaciones potenciales, como por ejemplo activadores superficiales de minerales sulfurados como es el caso de la esfalerita, ya que al contar con NPS, las desventajas de un alto costo, producción de desechos tóxicos y alta corrosividad, que se presentan en una activación convencional con sulfato de cobre, se ven disminuidas debido al aumento de la relación superficie/volumen (Ávila *et al.*, 2024).

Al considerar el estudio de Aikawa *et al.* (2022), se observa que la activación de la superficie de la esfalerita con sulfato de plomo (PbSO_4), permitió mejorar la flotabilidad del mineral. Este efecto se debe a que las especies de PbS formadas en la superficie presentan una alta afinidad por los colectores de xantato, lo que abre la posibilidad de desarrollar investigaciones enfocadas en la activación mediante nanopartículas de sulfuro de plomo, como en el presente caso.

1.6 Adsorción

1.6.1 Teoría de la adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el cual los átomos, iones o moléculas de una sustancia ya sea gaseosa o líquida se adhieren en la superficie de un sólido, a diferencia de la absorción que ocurre en el interior de los sólidos. Denominando a la sustancia que se adsorbe como adsorbato, mientras que el sólido en el que se produce la adsorción se le llama adsorbente (Karimi *et al.*, 2019).

La adsorción se puede generar debido a que el material adsorbente presenta sitios activos de interacción ya sea química, física o de ambos tipos con el adsorbato. Planteando de esta forma que existe la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. La fisisorción es un fenómeno de baja energía, menor a 50 kJ/mol y ocurre a través de fuerzas

intermoleculares de Van der Waals, este tipo de adsorción es un proceso reversible, en el que el adsorbato puede ser desorbido en consecuencia a un cambio de la concentración de la solución (Huerta, 2019).

En cambio, la quimisorción se produce por reacciones químicas en los sitios activos, es decir, hay rompimiento y formación de enlaces químicos; esto hace que sea un proceso de alta energía, generalmente superior a 50 kJ/mol, e irreversible generalmente. La quimisorción es por lo general un proceso más lento que la fisisorción debido a las mayores implicaciones energéticas cuando hay rompimiento y formación de enlaces químicos (Huerta, 2019).

A nivel industrial los fenómenos de adsorción son fundamentales, un claro ejemplo de estos se presenta en la minería, para el caso específico de la flotación que consiste en la adsorción de partículas hidrofóbicas de mineral sobre burbujas de aire o nitrógeno. Además, los minerales suelen tratarse con reactivos previamente para lograr incrementar o disminuir sus propiedades hidrofóbicas en la flotación, en este caso debe ocurrir la adsorción de las especies químicas sobre la superficie mineral (Li *et al.*, 2021).

1.6.2 Cinética de adsorción

De acuerdo con Blanco *et al.* (2016), las cinéticas de adsorción representan la relación entre la capacidad de adsorción y el tiempo. A partir de estos estudios se determina el tiempo necesario para que la adsorción sobre el adsorbente alcance el tiempo de equilibrio, siendo esta última una de las características más importantes que definen la eficiencia de un adsorbente.

Los análisis de las cinéticas de adsorción son posibles de obtener al aplicar diferentes modelos matemáticos, como modelo de pseudo primer orden (Modelo de Lagergren), pseudo segundo orden (Modelo de Ho) y segundo orden (Modelo de Elovich), los cuales se presentan de manera detallada a continuación (Ávila, 2019).

- **Pseudo primer orden (Modelo de Lagergren):** Este modelo matemático se usa para la adsorción de sistemas sólido/líquido, en donde la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del soluto en solución, el proceso de adsorción es llevado a cabo por fisisorción. La ecuación que describe este modelo está dada por la

siguiente expresión:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_L(t)}) \quad (\text{Ec.2})$$

Donde k_L representa la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1}), mientras que q_{eq} y q_t corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en el tiempo respectivamente (mg/g).

- **Pseudo segundo orden (Modelo de Ho):** El proceso de adsorción en este modelo se da por una adsorción química que involucra fuerzas de valencia a través del intercambio o compartimiento de electrones entre el adsorbato y el adsorbente, asumiendo que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente.

La ecuación que representa este modelo se muestra a continuación

$$q_t = \frac{(q_{eq}^2)(K_2)(t)}{1 + ((q_{eq})(K_2)(t))} \quad (\text{Ec.3})$$

Donde K_2 es la constante de velocidad para el proceso de adsorción ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$), q_{eq} y q_t son la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en el tiempo respectivamente (mg/g).

- **Segundo orden (Modelo de Elovich):** Modelo empleado con frecuencia en quimisorción, sobre superficies heterogéneas de materiales. Donde la ecuación que lo describe está dada de la siguiente forma.

$$q_t = \frac{1}{b} \ln (1 + (a)(b)(t)) \quad (\text{Ec.4})$$

Siendo q_t la capacidad adsorbida de colector en el tiempo (mg/g), a es la constante de adsorción del adsorbato ($\text{mg/g} \cdot \text{min}$) y b es la constante de desorción (mg/g).

1.6.3 Isoterma de adsorción

El estudio cinético es una etapa necesaria antes de la obtención experimental de una isoterma de adsorción ya que permite identificar el tiempo de equilibrio que regirá la isoterma. En el proceso de adsorción de una especie química por un compuesto depende no solo de la composición del adsorbente sino de igual manera de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución. La cantidad adsorbida con la presión (si el medio es gaseoso) o concentración (si el medio es líquido) a temperatura constante se representa a través de las isothermas de adsorción (Ávila, 2019).

La forma de las isothermas de adsorción ofrece información cualitativa sobre la naturaleza e interacción entre el adsorbente y adsorbato. Obteniendo información cuantitativa a partir del ajuste de las isothermas a modelos matemáticos, lo que permite calcular parámetros que conducen a la determinación de propiedades fisicoquímicas, las cuales muestran el tipo de fenómeno que ocurre y sus características (Ayawei *et al.*, 2017).

Existen muchos modelos matemáticos de isoterma, pero los más comunes son el de Langmuir, Freundlich y Sips, entre otros (Vilasó, 2022). No obstante, el utilizar uno u otro dependerá de la forma de la isoterma entre otros factores.

El modelo de Langmuir corresponde a una isoterma en la cual el adsorbato cubre la superficie hasta que se forma una monocapa, considerando que todos los sitios de adsorción son equivalentes energéticamente y donde la adsorción puede sólo ocurrir en un número finito de sitios activos, donde una vez ocupados no puede ocurrir más adsorción (Ávila, 2019).

La isoterma de Freundlich se utiliza en sistemas donde la adsorción ocurre con la formación de multicapas, asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea y no toma en cuenta las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Ávila, 2019).

La isoterma de Sips es un modelo mixto de las isoterma de Langmuir y Freundlich. Por lo que cuando el adsorbato tiene baja concentración, esta se convierte en la isoterma de Freundlich, mientras que a alta concentración se convierte en la isoterma de Langmuir (Ayawei *et al.*, 2017). La Tabla 3 muestra la ecuación correspondiente a cada una de las isothermas descritas, considerando que la adsorción ocurre en disolución.

Tabla 3. Isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips para adsorción en disolución.

Isotermas	Ecuación	Parámetros
Langmuir	$q_e = \frac{(q_m)(C_e)}{1 + ((k_L)(C_e))}$ (Ec. 5)	q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) C_e : Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L)
		q_m : Capacidad máxima de adsorción (mg/g) K_L : Constante de Langmuir, asociada a la energía de adsorción (L/mg)
Freundlich	$q_e = (K_F)(C_e^{1/n})$ (Ec. 6)	q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) C_e : Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L)
		K_F : Constante de Freundlich (mg/g) $1/n$: Indica la intensidad de adsorción
Sips	$q_e = \frac{(q_m)(C_e^{1/n})}{1 + ((s))(C_e^{1/n})}$ (Ec.7)	q_e : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) C_e : Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L)
		q_m : Capacidad máxima de adsorción (mg/g) s : Constante relacionada con la energía de adsorción (L/mg)
		$1/n$: Indica la intensidad de adsorción.

1.7 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos se puede resumir como el proceso de planear un experimento para obtener datos veraces que se pueden analizar mediante métodos estadísticos. Teniendo la ventaja que con un mínimo de experimentos proporcionará cuáles variables o interacciones entre estas tienen un efecto significativo en el proceso a estudiar. Ofreciendo un modelo de regresión que combina las diferentes variables independientes y sus interacciones con la finalidad de predecir valores deseados en la respuesta (Montgomery, 1997).

Para usar un enfoque estadístico al diseñar y analizar un experimento de manera adecuada debe tenerse cuidado en la elección de factores y sus niveles, la variable de respuesta, el tipo de diseño experimental y el análisis de los datos (Montgomery, 1997).

Existe una gran variedad de diseños experimentales para estudiar la gran diversidad de problemas o situaciones que ocurren día con día en la práctica. Es necesario saber elegir el más adecuado para cada situación dada, por ende, es indispensable conocer cómo se clasifican los diseños en relación con su objetivo y su alcance, como se esquematiza en la Figura 10 (Humberto y De La Vara, 2008).

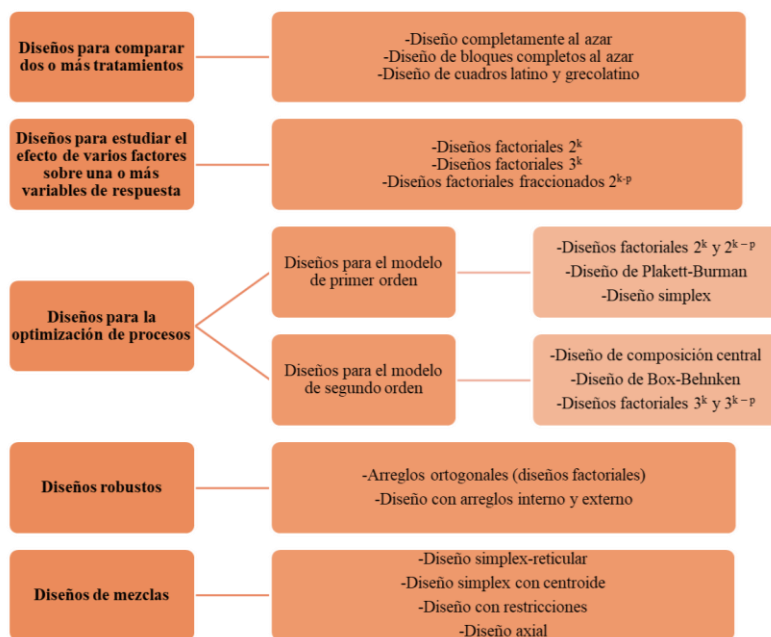


Figura 10. Clasificación de los diseños experimentales, modificado de Humberto y De La Vara (2008).

Destacando principalmente los diseños Box–Behnken ya que estudian la metodología de superficie de respuesta (Box *et al.*, 1960). Los BBD se utilizan para refinar los modelos después de haber determinado los factores importantes.

Los BBD son una clase de diseño de segundo orden rotativos basados en diseños factoriales incompletos de tres niveles (Bennetto, 1984). En un BBD para cada factor, o variable independiente, se colocan tres valores espaciados, generalmente codificados como “–1”, “0” y “+1”.

Y la estimación de la varianza debería depender principalmente de la distancia hacia el centro del cubo. El número de experimentos necesarios para el desarrollo de BBD se define como:

$$N = 2k(k - 1) + C0 \quad (\text{Ec.8})$$

Donde k es el número de factores y $C0$ es el número de puntos centrales.

Los BBD permiten: (a) la estimación de los parámetros del modelo cuadrático; (b) construcción de diseños secuenciales, (c) detección de falta de ajuste del modelo; y (d) uso de bloques demostrando que son más eficientes que otro tipo de diseños (Ferreira, 2007).

Autores como López Álvarez (2024), evaluaron compuestos tipo xantógeno-formiato para la concentración de Ag a partir de residuos metalúrgicos en estudios de flotación, aplicaron un diseños tipo Box–Behnken de tres factores, siendo estos, el pH, la concentración de colector y el tiempo de flotación, con tres niveles respectivamente y considerando la recuperación de la plata como la variable de respuesta. Por lo que a partir de la superficie de respuesta se identificaron las condiciones óptimas.

Mientras que autores como Vilasó (2022), evaluaron reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbón mineral, encontrando las condiciones óptimas de flotación mediante un diseño de experimentos tipo Box- Behnken ya que permite optimizar procesos y métodos con la evaluación de factores experimentales a 3 niveles, que para este caso se consideraron el pH, tiempo de flotación y volumen de reactivo dosificado como factores a emplear.

1.8 Fundamentos de técnicas de caracterización

La importancia de las técnicas de caracterización en la Ciencia e Ingeniería de Materiales describe el hecho de que es posible validar o confirmar la obtención y/o modificación de un material previamente diseñado o existente. Utilizando diferentes técnicas de caracterización es posible obtener información sobre sus propiedades estructurales, funcionales, texturales y morfológicas. Además, el análisis correspondiente y complementando los resultados que cada una ofrece, es posible validar la aplicación que se desea dar al material obtenido. Lo antes mencionado no solo es útil para conocer el material sintetizado, sino también para todas aquellas áreas de la Ingeniería que utilizan y/o aplican los materiales previamente sintetizados (Ávila, 2019). Aunque la versatilidad de técnicas de caracterización que existen y utilizan son muchas, las principalmente utilizadas son las descritas en la Tabla 4:

Tabla 4. Principales técnicas de caracterización.

Difracción de Rayos X	Técnica regida por la Ley de Bragg, es utilizada para la caracterización de materiales cristalinos proporcionando información sobre la estructura del material, fases que lo constituyen y pureza de la muestra (Aragón, 2021).
Fluorescencia de Rayos X	Técnica utilizada para conocer la composición química elemental de un material, permitiendo realizar un análisis químico cuantitativo, dando a conocer los elementos presentes en una muestra con un peso atómico mayor al del magnesio (Mg) (Douglas <i>et al.</i> , 2008).
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	Técnica utilizada para identificar los grupos superficiales en los materiales a partir de los modos vibracionales de los enlaces químicos de estos últimos, presentando como principales ventajas que no es una técnica destructiva, es rápida, accesible y precisa (Zhang <i>et al.</i> , 2013).

Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con EDS	Por medio de técnicas de caracterización como MEB y EDS, es posible conocer la estructura morfológica y la composición elemental de una muestra sólida a nivel superficial. Las imágenes obtenidas por MEB se caracterizan por su alta resolución y profundidad de campo, proporcionando claridad y perspectiva mientras que EDS permite identificar los elementos presentes en la muestra (Boehlke, 2022).
Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de Alta Resolución	El MEB-EC permite conocer la morfológica y composición elemental de una muestra a nivel superficial, contando una resolución y profundidad de campo superior a la microscopía electrónica de barrido convencional, que da por lo tanto apariencia más tridimensional a las imágenes (CIQTEK, 2022).
Potencial zeta	El potencial zeta es un parámetro que mide el equilibrio electroquímico en la interfase partícula-líquido. Mide la magnitud de la repulsión/atracción electrostática entre partículas. Un parámetro importante para determinar con esta técnica es el punto isoeléctrico y este comparándolo con valores de pH es posible conocer la carga superficial de los materiales (Vilasó, 2022).
Ángulo de contacto	El ángulo de contacto es la capacidad de un líquido de mojar una superficie sólida, cuando un líquido es capaz de esparcirse de manera uniforme sobre una superficie sólida, se genera entonces una completa humectación y el ángulo de contacto corresponderá a 0° . Cuando este ángulo de contacto está entre los rangos de 0° y 90° , entonces la superficie se considera mojable o hidrófila. Sin embargo cuando el ángulo está más cercano a 180° , entonces la superficie será ultra-hidrofóbica, repeliendo completamente los líquidos (Cromtek, 2022).

Dispersión Dinámica de
Luz

La dispersión dinámica de luz es una técnica empleada para medir las características físicas de partículas en solución, con intervalos de tamaño normalmente de 10 a 100 nm. Esto implica enviar un haz de luz laser a través de la solución de muestra y monitorizar los fotones dispersos en ángulos específicos durante intervalos de tiempo cortos (microsegundos) (Cadogan *et al.*, 2017).

Las técnicas de caracterización anteriormente mencionadas se emplean en diversos estudios para el análisis de nanopartículas, como lo reporta Reza (2021), que sintetizó nanopartículas de sulfuro de estaño (SnS), las cuales caracterizó mediante las técnicas FTIR, DRX y TEM. Determinando que las nanopartículas de SnS, presentaron forma esférica y un tamaño promedio que osciló en un rango de 2.5 nm a 10 nm. Además, encontró que no tenía impurezas remanentes producto del método de síntesis e identificó una banda nítida que aparecía en el espectro en la región de 615 cm^{-1} la cual asoció a los picos característicos de SnS.

Li *et al.* (2022) sintetizaron nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS) y nanopartículas de PbS dopadas con Cu, caracterizándolas mediante TEM, en donde se demostró que las partículas contaban con una morfología casi esférica con un tamaño promedio de alrededor de 5 a 18 nm. Los resultados del XPS indicaron que las nanopartículas estaban compuestas principalmente de PbS, con un componente menor de PbO originado durante la exposición de las nanopartículas al aire.

Rocha (2018), estudió el efecto del hierro en esfalerita a diferentes concentraciones, activando la superficie con CuSO_4 y empleando un colector tipo tionocarbamato. Mediante FTIR se identificaron picos pertenecientes al colector y a la esfalerita activada. Por otra parte, el análisis mediante potencial zeta mostro que a menor cantidad de hierro el potencial en solución fue más negativo y por lo tanto se esperaba que ocurriese una mayor adsorción de colector.

2. Metodología experimental para estudios de adsorción, caracterización superficial y flotación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo y plata.

La metodología que se desarrolló en la investigación se resume en el diagrama de flujo de la Figura 11.



Figura 11. Esquema experimental de la investigación.

2.1 Muestra

2.1.1 Preparación de muestras mineralógicas

Se contó con dos muestras de esfalerita (ZnS) provenientes del municipio de Charcas en San Luis Potosí (Figura 12), las muestras fueron trituradas y molidas, para la primera muestra denominada como Charcas I se contó con mayor pureza la cual se cuantifico con ayuda de FRX y se utilizó en la caracterización y pruebas de adsorción y microflotación, mientras que para la segunda muestra denominada como Charcas II se contó con menor pureza la cual se cuantifico con FRX y se empleó en pruebas de microflotación, con la finalidad de corroborar la selectividad de las nanopartículas activadoras.

Para la caracterización, pruebas de adsorción y microflotación, se utilizó la fracción de - 200+325 mallas (-75/+45 μ m), el cual es el tamaño comúnmente utilizado, de acuerdo con lo reportado por Rocha (2018). Una vez obtenidos los tamaños de partículas se almacenó en frascos cerrados herméticamente para reducir la oxidación superficial del mineral.



Figura 12. Mapa de ubicación geográfica del municipio de Charcas, SLP.

2.2 Síntesis de nanopartículas

2.2.1 Nanopartículas de Ag₂S

La síntesis de nanopartículas mediante múltiples métodos, permite obtener partículas con diferentes características, como tamaño, forma y composición, por lo que para las nanopartículas de Ag₂S se llevó a cabo la síntesis por dos métodos y posteriormente se seleccionó el método que presento las mejores características, considerando cual método inducía una mayor hidrofobicidad al depositar las NPS en la esfalerita, los métodos empleados se presentan a continuación y se hará referencia a ellos como método I-NPS-Ag₂S y método II-NPS-Ag₂S.

Método I-NPS-Ag₂S: Se mezclaron 50 mL de una solución de citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇) (0.005 mol) y 50 mL de una solución de nitrato de plata (AgNO₃) (0.05 mol). La solución resultante se mezcló con 50 mL de solución de sulfuro de sodio (Na₂S) (0.5 mol) mediante goteo. Cuando los reactivos se mezclaron, se mantuvo el sistema en agitación constante durante una hora. Para lo cual la mezcla se tornó de color negro, al término de la hora de agitación el producto resultante de color negro precipitó, posteriormente se realizaron de lavados de este último con agua destilada y etanol en repetidas ocasiones, la mezcla se filtró y secó a 50 °C (Sadovnikov *et al.*,2015).

Método II-NPS-Ag₂S: Se mezclaron 50 mL de sulfuro de sodio (Na₂S) (0.1 mol) con 50 mL de solución de nitrato de plata (AgNO₃) (0.2 mol) mediante goteo. Posteriormente la solución se mantuvo agitando durante 30 min. El sólido negro resultante se lavó con agua desionizada y etanol más de cinco veces para eliminar los componentes que no reaccionaron y se filtró la mezcla a gravedad, el sólido resultante se secó a 60 °C (Jiang *et al.*,2015).

2.2.2 Nanopartículas de PbS

Para el caso de la síntesis de las nanopartículas de PbS, al igual que las NPS de sulfuro de plata se emplearon dos métodos de síntesis y se seleccionó el método que presento las mejores características, e inducía una mayor hidrofobicidad al depositar las NPS en la esfalerita, los métodos empleados se presentan a continuación y se hará referencia a ellos como método I-NPS- PbS y método II-NPS-PbS.

Método I -NPS-PbS: Se mezclaron 10 mL de ácido tioglicólico ($C_2H_4O_2S$) en 200 mL de nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) (0.002 mol) y se agitaron durante 15 min a temperatura ambiente. La mezcla se calentó lentamente hasta los 70 °C durante 30 min más. Al aumentar la temperatura, el color de la solución cambió de marrón claro a marrón oscuro. Después se agitó durante 20 min y se observaron dos fases, las cuales se separaron para obtener el sólido, este se lavó varias veces con agua desionizada (Reza, 2021) y posteriormente se filtró y secó. El producto obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 350 °C durante 3 h, al concluir el tiempo, se enfrió a temperatura ambiente y se le realizaron tres lavados con 10 mL de acetato de amonio ($NH_4CH_3CO_2$) (1.3 mol) durante 30 min cada uno, el producto de color negro se filtró y secó a temperatura ambiente.

Método II -NPS-PbS: Se agregaron lentamente 7 mL de ácido tioglicólico ($C_2H_4O_2S$) en 100 mL de acetato de plomo ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) (0.03 mol), la mezcla se agitó durante 10 min y después se colocó en una autoclave revestida de teflón. La autoclave se mantuvo a 140 °C durante 6 h, culminado el tiempo se enfrió a temperatura ambiente de forma natural. El sólido resultante y el líquido se separaron mediante centrifugación y se lavó con etanol y agua destilada en diversas ocasiones para posteriormente secar a 50 °C (Davara *et al.*, 2014). Al igual que en el método anterior, el producto obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 350 °C durante 3 h y se lavó tres veces con 10 mL de acetato de amonio ($NH_4CH_3CO_2$) (1.3 mol) durante 30 min cada uno, finalmente se filtró y secó a temperatura ambiente.

2.3 Deposición de nanopartículas en esfalerita

2.3.1 Nanopartículas de Ag_2S y PbS en esfalerita

El producto resultante de las síntesis empleadas, (método I-NPS- Ag_2S , método II-NPS- Ag_2S , método I-NPS- PbS y método II-NPS- PbS) se puso en contacto con la muestra Charcas I y también con la muestra Charcas II. Se tomaron diferentes dosificaciones de nanopartículas con relación a un peso de mineral, con la finalidad de hacer una comparación y una selección de la mejor cantidad que debe ser agregada en la superficie de cada muestra, se realizó la comparación de potencial zeta, en el que se identificó el pH que induce una mayor diferencia de potencial de superficie.

En primera instancia se agregan 0.5 g de mineral en 100 mL de agua destilada. Adicionalmente, 0.1 g de nanopartículas de Ag₂S y/o PbS, se dispersaron en 50 mL de agua destilada y se sometieron a sonicación durante 15 min a 40 Hz con la finalidad de fomentar la separación de aglomerados. Después se tomó una alícuota para obtener una concentración determinada del metal presente en las nanopartículas de Ag₂S y/o PbS (considerando plata o plomo total y que la dispersión es totalmente homogénea) para cada caso de síntesis y se adiciono a la muestra mineral con agitación por 35 min.

Concluyendo la agitación se filtró y seco del compuesto resultante. Mismo procedimiento de deposición de nanopartículas se empleó para todos los casos, únicamente variando la concentración de nanopartículas adicionadas al mineral, de acuerdo con lo requerido para cada prueba.

2.4 Caracterización

2.4.1 Caracterización de las muestras

Las nanopartículas sintetizadas, así como las muestras minerales, fueron caracterizadas antes y después de su interacción. Las técnicas que se emplearon para la caracterización se describen a continuación:

2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con EDS

La morfología de la superficie se observó con un MEB modelo JEOL JSM-6610LUV (Figura 13), equipado con un filamento de tungsteno que se operó de 20 kV. Se empleó una fracción de -200+325 mallas (-75/+45µm), de cada muestra mineral con y sin nanopartículas, las cuales se montaron en pin, con cinta de grafito y además se aplicó un recubrimiento de grafito sobre la muestra montada en el pin para mejorar su conductividad eléctrica. El equipo tiene acoplado un detector de Rayos X, para hacer análisis químico por medio de EDS, obteniendo información sobre la composición elemental de la muestra analizada.



Figura 13. Microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6610LUV, acoplado con EDS.

2.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de alta resolución

La morfología de las nanopartículas y su deposición en la superficie se observó con un Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo de ultra resolución modelo MEB5000X (Figura 14), que operará de 0.6 nm a 15 kV y 1.0 nm a 1 kV. Se empleó una fracción de -200+325 mallas (-75/+45 μ m), de cada muestra mineral con y sin nanopartículas.



Figura 14. MEB-EC modelo MEB5000X.

2.4.4 Fluorescencia de Rayos X

En la determinación elemental por fluorescencia de rayos X, las muestras que se emplearon contaron con una fracción de tamaño de -200+325 mallas (-75/+45 μ m), realizando un análisis químico cuantitativo y dando a conocer los elementos que se encuentran presentes en las muestras y el porcentaje de estos, se utilizó un analizador portátil Olympus modelo *Delta Professional* (Figura 15).



Figura 15. Analizador portátil Olympus modelo *Delta Professional*.

2.4.5 Difracción de Rayos X

Para el análisis por difracción de rayos X las muestras que se emplearon contaron con una fracción de tamaño de -200+325 mallas (-75/+45 μ m) y se montaron en porta muestras evitando compactarlas con orientaciones preferenciales y se usó un difractómetro de Rayos X marca Bruker, modelo D8-Advance (Figura 16). Difractando de 4° a 90° con un tiempo total de barrido de 21 min utilizando una línea de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406$ Å).

Con esta técnica se determinaron las fases minerales presentes en cada muestra, así como la especie de las nanopartículas sintetizadas y su composición semicuantitativa. Aunque este tipo de análisis no proporciona valores absolutos tan precisos, resulta de gran importancia debido a que permite identificar las fases predominantes, establecer comparaciones relativas entre muestras y observar tendencias en la composición.



Figura 16. Difractómetro de Rayos X marca Bruker, modelo D8-Advance.

2.4.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Para la obtención de los espectros infrarrojos de la esfalerita sin y con nanopartículas y SIPX, en la región de $600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ se empleó un espectrofotómetro FTIR-ATR Thermo Scientific Nicolet iS10 (Figura 17), con cristal de diamante y resolución de 4 cm^{-1} . La interpretación de las bandas resultantes se realizó con ayuda de las tablas reportadas en la literatura (Socrates, 2004).



Figura 17. Espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS10.

2.4.7 Dispersión Dinámica de Luz

Se determinó el diámetro promedio de las nanopartículas de sulfuro de plomo y sulfuro de plata para cada método de síntesis empleando un instrumento de DLS Anton Paar modelo Litesizer DLS 700 (Figura 18), el cual tiene un rango de medición de 0.3 nm a 10 μm de diámetro de partícula, con la ventaja de poder analizar un volumen mínimo de muestra de 12 μL . Para el análisis se dispersó 0.1 g de nanopartículas en 50 mL de agua destilada, y se tomó una alícuota, la cual fue analizada, para cada caso respectivamente.

2.4.8 Potencial Zeta

Se determinó el potencial superficial de las partículas en suspensión con un equipo Anton Paar Litesizer DLS 700 (Figura 18), en donde se midió la movilidad electroforética de las muestras analizadas para corroborar la modificación superficial del mineral activado con las nanopartículas e identificar el punto isoeléctrico.

Para esto, las partículas se mantuvieron en suspensión mediante agitación magnética constante, posteriormente se detuvo la agitación y se decantó la solución, permitiendo que las partículas que se encontraban aglomeradas sean separadas y se tomó una alícuota de las partículas más finas de la muestra en suspensión, logrando realizar la medición del potencial zeta, ajustando el pH a valores de 2 hasta 12 y esperando un tiempo de estabilización entre cada modificación del pH de 5 min.



Figura 18. Instrumento Anton Paar modelo Litesizer DLS 700.

2.4.9 Ángulo de contacto

Para la determinación de la hidrofobicidad de cada muestra analizada se empleó el método de la gota sésil utilizando un goniómetro marca Ramme-Hart Instrument modelo 90U3CA (Figura 19). Para las mediciones se seleccionaron tres fragmentos masivos de esfalerita de aproximadamente 1 cm^2 que fueron montados en resina epóxica y desbastados hasta exponer la superficie del mineral para las pruebas de ángulo de contacto de cada uno de los activadores y activadores más colector. Las mediciones del ángulo de contacto fueron realizadas en el software ImageJ.



Figura 19. Goniómetro Ramme-Hart Instrument modelo 90U3CA.

2.5 Estudios de adsorción

2.5.1 Determinación de la longitud de onda del máximo de absorción

El equipo que se utilizó fue un espectrofotómetro de UV-visible modelo VE-5100UV marca VELAB, con celdas de cuarzo. Se preparó una solución a una concentración de $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ de xantato isopropílico de sodio la cual se llevó al espectrofotómetro aplicando un barrido de 200 a 400 nm. Se seleccionó la longitud de onda donde el colector mostró una máxima absorbancia para realizar las posteriores determinaciones cuantitativas en los experimentos de adsorción.

2.5.2 Curva de calibración

Para la cuantificación del xantato isopropílico de sodio durante los estudios de adsorción, se prepararon curvas de calibración para las siguientes concentraciones (1×10^{-5} , 4×10^{-5} , 6×10^{-5} , 8×10^{-5} , 1×10^{-4} mol/L). Para la curva de calibración se utilizaron las 5 concentraciones anteriores, en las cuales se registró la absorbancia de cada uno con la finalidad de construir la curva de calibración y realizar un ajuste lineal mediante regresión por mínimos cuadrados.

2.5.3 Cinética de adsorción del xantato isopropílico de sodio

Para obtener las cinéticas de adsorción del xantato isopropílico de sodio en la muestra Charcas I, con y sin nanopartículas, se desarrolló la siguiente metodología experimental: Se pesó 0.1 g de esfalerita molida con y sin nanopartículas en diez vasos de precipitado, a cada uno se le añadieron 10 mL de solución de SIPX a una concentración de 1×10^{-4} mol/L y se sometió a agitación magnética a temperatura constante. Cada cierto intervalo de tiempo se tomó un vaso de precipitado con muestra, del cual se separó la fase líquida de la sólida, mediante filtración.

El líquido resultante se llevó al espectrofotómetro UV-visible para determinar la concentración remanente de colector y se calculó la cantidad absorbida de xantato isopropílico por el sólido en el tiempo, usando un balance de material de un sistema de adsorción, empleando la ecuación siguiente:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} (V) \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde C_0 y C_t son las concentraciones del adsorbato al inicio y al tiempo respectivamente; m es la masa (g) de mineral y V es el volumen de la solución del adsorbato (L). Se construyeron las curvas cinéticas de adsorción, realizando el ajuste con diferentes modelos cinéticos, siendo los más utilizados el modelo de Lagergren, modelo de Ho y modelo de Elovich (Toledo, 2019), esto con la finalidad de determinar cuál describe mejor el proceso de adsorción del colector en la superficie de la muestra.

2.5.4 Isoterma de adsorción del xantato isopropílico de sodio

Se pesó 0.1 g de la muestra Charcas I, con y sin nanopartículas, en cinco vasos de precipitado. En cada vaso se añadieron 10 mL de solución de SIPX dentro del rango de concentraciones de 1×10^{-5} a 1×10^{-4} mol/L, de manera que cada recipiente contuvo el mismo volumen de solución, pero a distinta concentración. El tiempo de equilibrio se determinó a partir de las curvas cinéticas previamente obtenidas y, posteriormente, el contenido de cada vaso de precipitado fue sometido a filtración por gravedad.

El líquido resultante se llevó al espectrofotómetro UV-visible en donde se obtuvo la absorbancia de la solución filtrada para cada caso y se calculó finalmente la cantidad absorbida de xantato isopropílico de sodio en el equilibrio, usando un balance de material de un sistema de adsorción, empleando la ecuación siguiente.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} (V) \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones del adsorbato al inicio y en equilibrio respectivamente; m es la masa (g) y V es el volumen de la solución del adsorbato (L). Dicho lo anterior se concluyó con la construcción de las isothermas, realizando el ajuste con los modelos de Langmuir, Freundlich y SIPS.

2.5.5 Ajuste de modelos matemáticos referentes a las cinéticas e isothermas de adsorción

El ajuste de los modelos matemáticos referentes a las cinéticas e isothermas de adsorción se realizó utilizando el software Origin Pro 8.0 en donde previamente se programaron las ecuaciones y luego se ejecutó el ajuste no lineal. Para valorar cuál de los modelos fue el que presentó un mejor ajuste en relación con los datos experimentales, se consideró principalmente el coeficiente de determinación, que se emplea para identificar el grado de relación de dos variables, además de Chi cuadrada, consiste en determinar si existe una diferencia significativa entre los resultados esperados y los obtenidos, y la suma de cuadrados residuales que representa una medida de variación o desviación con respecto a los datos experimentales obtenidos.

2.6 Microflotación

2.6.1 Pruebas de microflotación

Para llevar a cabo las pruebas de microflotación se empleó una celda denominada tubo de Hallimond. Las pruebas se llevaron a cabo en un tiempo de flotación de entre 1, 3, 5 min, con una concentración de colector de 1×10^{-4} mol/L y ajustando además el pH de 4 a 10. Dependiendo cada experimento se varió la dosificación de nanopartículas y se empleó un flujo de N_2 de 8-12 mL/min a una fracción de tamaño de -200+325 mallas (-75/+45 μ m) de muestra con y sin nanopartículas. El tiempo de acondicionamiento fue igual al tiempo de equilibrio determinado en los experimentos de cinéticas de adsorción.

2.6.2 Pruebas experimentales de microflotación optimizadas con diseño de experimentos

Las pruebas de microflotación con DOE se realizaron con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas del proceso, considerando variables como dosificación de colector, dosificación de nanopartículas y pH, para incrementar el porcentaje recuperado de la especie de interés.

El diseño de experimentos se empleó para las partículas que produjeron una mayor hidrofobicidad al depositar las nanopartículas en la esfalerita para cada caso de síntesis. Se realizó un diseño de experimentos de superficie respuesta tipo Box-Behnken utilizando el programa STATGRAPHICS Centurion, en el cual se planteó en un bloque para cada síntesis de nanopartículas, ya que debido al tiempo que tardan los experimentos, no es necesario hacerlo en varios bloques. El diseño contó con tres factores y tres niveles (Tabla 5) para ambos casos.

Tabla 5. Factores y niveles del DOE planteado.

Factor	Nombre del factor	Niveles		
		-1	0	1
X1	Dosificación de colector (mol/L)	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
X2	Dosificación de nanopartículas (mol/L)	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-3}
X3	Ph	4	7	10

A partir de la ecuación 8 se determinó el número de experimentos a realizar, estableciéndose un total de 15, que incluyeron tres puntos centrales tanto para las nanopartículas de sulfuro de plata (Tabla 6) como para las nanopartículas de sulfuro de plomo (Tabla 7). La variable de respuesta considerada fue el porcentaje recuperado de ZnS.

Tabla 6. Matriz experimental codificada para las microflotaciones realizadas con nanopartículas de Ag₂S (STATGRAPHICS Centurion).

Bloque	Dosificación de colector (mol/L)	Dosificación de nanopartículas (mol/L)	pH
1	1	0	-1
1	0	0	0
1	1	1	0
1	-1	0	-1
1	0	-1	1
1	0	1	-1
1	1	-1	0
1	-1	-1	0
1	0	0	0
1	0	-1	-1
1	0	1	1
1	1	0	1
1	-1	0	1
1	-1	1	0
1	0	0	0

Tabla 7. Matriz experimental codificada para las microflotaciones realizadas con nanopartículas de PbS (STATGRAPHICS Centurion).

Bloque	Dosificación de colector (mol/L)	Dosificación de nanopartículas (mol/L)	pH
1	0	0	0
1	1	1	0
1	0	1	-1
1	-1	0	1
1	0	1	1
1	0	-1	1
1	-1	1	0
1	1	0	1
1	1	-1	0
1	0	0	0
1	1	0	-1
1	-1	-1	0
1	-1	0	-1
1	0	0	0
1	0	-1	-1

3. Resultados y discusión de la flotación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuros metálicos

3.1 Caracterización de muestras mineralógicas

3.1.1 Análisis por Difracción de Rayos X de muestras mineralógicas

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, se trabajó con dos muestras mineralógicas. La Figura 20 presenta el difractograma correspondiente a la primera muestra, denominada Charcas I, en la cual se identifican las fases minerales a partir de los resultados semicuantitativos. Dichos resultados permiten, por un lado, reconocer las fases predominantes y establecer qué minerales se encuentran en mayor o menor proporción. No obstante, es importante señalar que los resultados semicuantitativos de DRX no son exactos y deben interpretarse principalmente en términos comparativos y de tendencia.

Dicho lo anterior se destaca como fase mayoritaria la esfalerita y fases presentes en menor proporción como la calcita, el cuarzo y la galena, siendo estas últimas tres comúnmente encontradas en muestras mineralógicas de esfalerita. Aunque la presencia de estas últimas fases es mínima, se puede considerar la muestra como esfalerita con un grado adecuado de pureza de acuerdo con los análisis cuantitativos reportados en la Tabla 8.

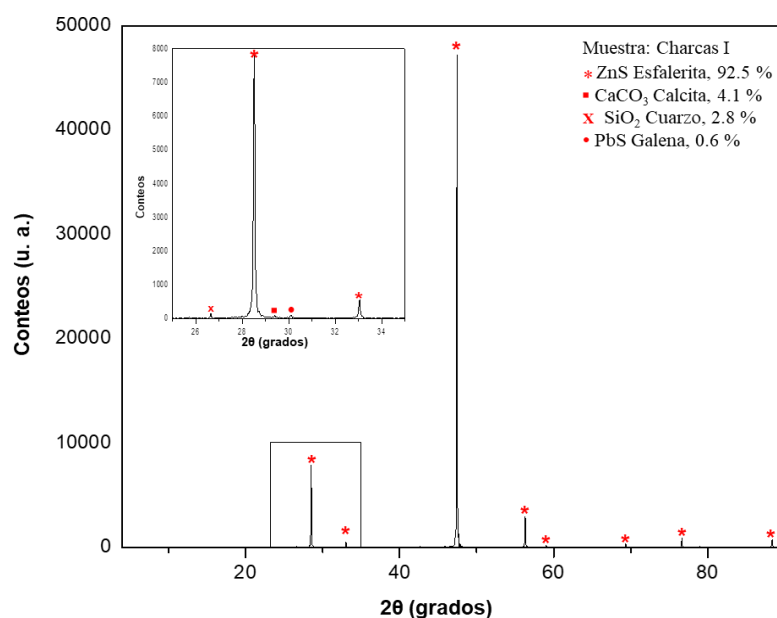


Figura 20. Difractograma de muestra Charcas I.

La Figura 21 muestra el patrón de Difracción de Rayos X para la segunda muestra mineral nombrada como Charcas II, se identifica como fase mayoritaria la galena, seguida del diópsido y la esfalerita y fases minoritarias como la oakermanita y calcita. Si bien encontrar la presencia de galena, esfalerita y calcita en la muestra es esperable ya que se encuentran asociadas entre ellas, la presencia de diópsido y oakermanita, se debe a que estas suelen encontrarse asociadas y pertenecen al grupo de los silicatos, compuestos que pueden tener presencia en muestras mineralógicas similares, como en el difractograma de Charcas I (Figura 20) en donde se identificó el cuarzo.

En la muestra Charcas II (Figura 21) se identifican más fases mineralógicas, en comparación a la muestra Charcas I (Figura 20). Considerando los resultados cuantitativos de la Tabla 8, se muestra la esfalerita en menor proporción, por lo que al emplear la muestra Charcas II en pruebas de microflotación, se puede identificar la selectividad de las nanopartículas de sulfuro de plata y plomo como activadores superficiales del compuesto de interés.

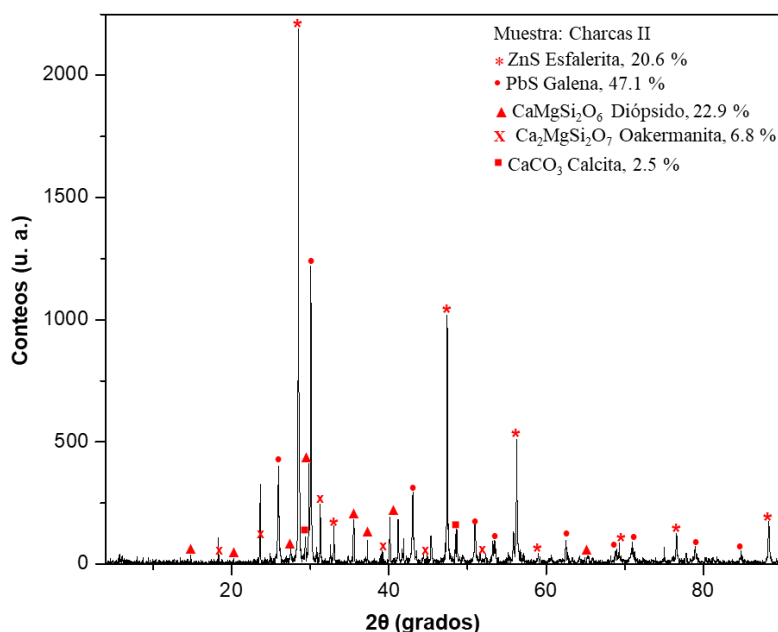


Figura 21. Difractograma de muestra Charcas II.

3.1.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X de muestras mineralógicas

El análisis de FRX de las muestras Charcas I y II permitió identificar la composición química elemental, mediante un análisis cuantitativo y destacar los elementos mayoritarios presentes, los cuales se muestran en la Tabla 8.

Se asume que los elementos con bajo porcentaje se encuentran por debajo del 2%-wt del contenido detectable por DRX, siendo esta la razón por la cual no fue posible identificar fases mineralógicas asociadas a dichos elementos.

Tabla 8. Análisis cuantitativo mediante Fluorescencia de Rayos X de los elementos presentes, muestra Charcas I y II

Elemento	Si	S	Ca	Fe	Zn	Pb	LE	Total
Contenido (%)								
de muestra	1.57	7.31	0.64	3.77	37.78	0.44	48.48	100
Charcas I								
Contenido (%)								
de muestra	2.33	1.86	12.83	3.01	11.98	5.74	62.22	100
Charcas II								

3.2 Caracterización de las nanopartículas sintetizadas

3.2.1 Análisis por Difracción de Rayos X de nanopartículas de Ag_2S , método I y II

La Figura 22 muestra los patrones de Difracción de Rayos X para las nanopartículas de sulfuro de plata, Figura 22a por el método I y Figura 22b por el método II. En ambos difractogramas se observa la acantita como fase única, esto en concordancia con Sadovnikov *et al.* (2015) y Jiang *et al.* (2015), en donde se identificó la presencia de acantita monoclinica.

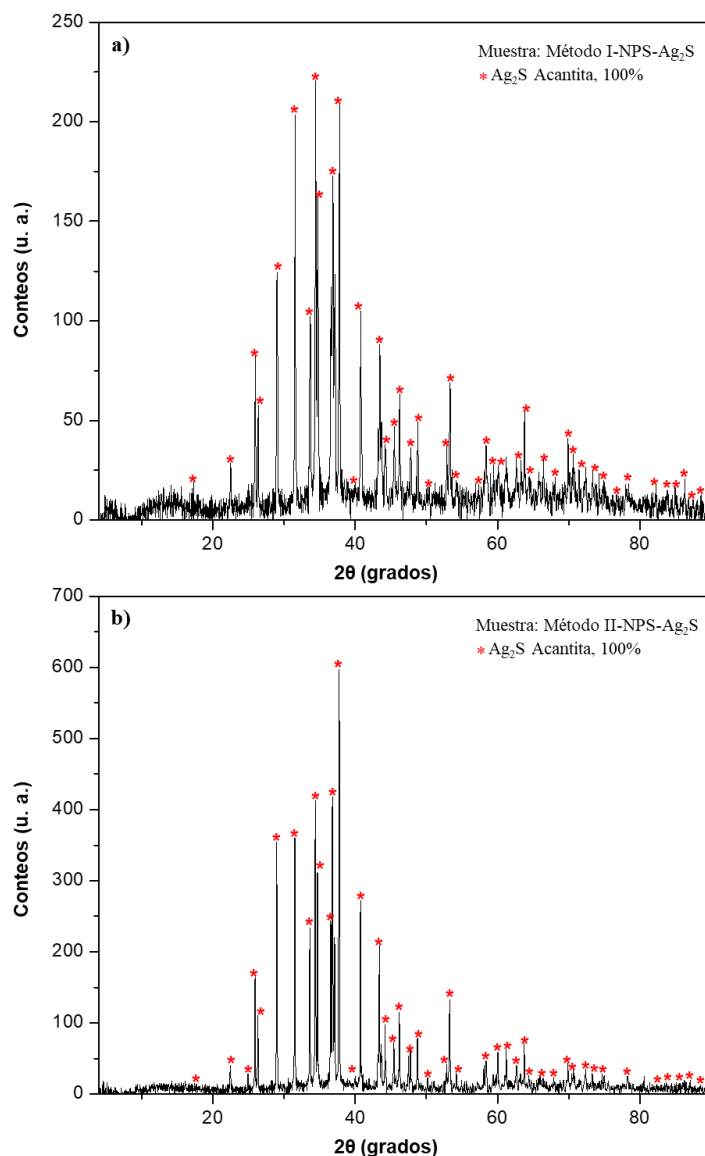


Figura 22. Difractograma con resultado semicuantitativo para nanopartículas de sulfuro de plata.

a) método I, b) método II.

3.2.2 Análisis por Difracción de Rayos X a nanopartículas de PbS, método I y II

Las Figuras 23 y 24 muestran los patrones de difracción de las nanopartículas sintetizadas de sulfuro de plomo por el método uno y el método dos respectivamente.

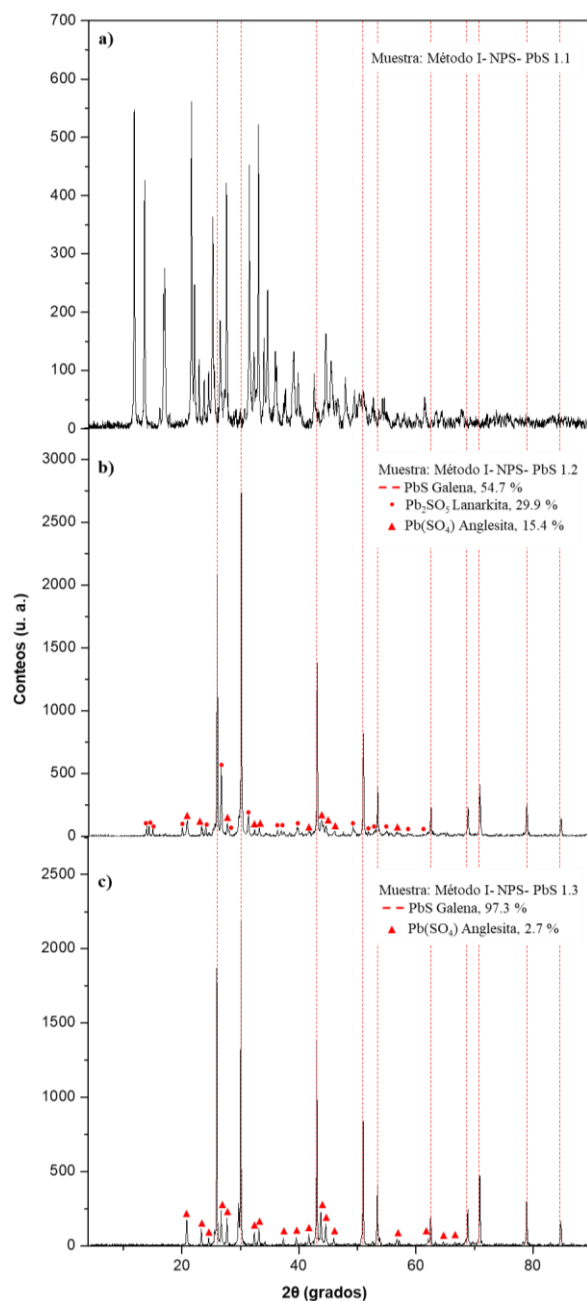


Figura 23. a) Difractograma de nanopartículas de PbS por el método I sin tratar,
b) difractograma de nanopartículas de PbS por el método I, después del tratamiento térmico,
c) difractograma de para nanopartículas de PbS por el método I, después del tratamiento
térmico y lavadas con acetato de amonio.

Para la síntesis por el método I-NPS-PbS, se tomó como referencia la metodología reportada por Reza (2021), a la cual se le realizaron algunas modificaciones como se describe en el proceso de síntesis anteriormente mencionado, ya que al seguir la metodología del autor el patrón de difracción obtenido no mostraba la presencia de señales pertenecientes a sulfuro de plomo, Figura 23a.

El compuesto obtenido se sometió a tratamiento térmico con la finalidad de fomentar la formación de nanopartículas de PbS, para lo cual en el patrón de difracción resultante (Figura 23b) se identifican tres fases cristalográficas, siendo la galena (PbS) la fase mayoritaria, seguido de la lanarkita (Pb_2SO_5) y la anglesita (PbSO_4). Si bien en este punto la presencia de sulfuro de plomo como fase predominante es considerable, al comparar el contenido de sulfatos como impurezas en conjunto representa un alto porcentaje.

La presencia de lanarkita y anglesita se eliminó y disminuyó (Figura 23c), al realizar diversos lavados con una solución de acetato de amonio, ya que el ion acetato forma iones complejos solubles con Pb^{2+} tal como lo reporta Cheng *et al.* (2016). La Figura 23c, muestra el patrón de difracción después de los lavados con acetato de amonio, identificando dos fases mineralógicas, la galena como fase predominante y la anglesita como fase minoritaria.

Mientras que para la síntesis por el método II-NPS-PbS, se tomó como referencia la metodología reportada por Davara *et al.* (2014), a la cual se le realizaron algunas modificaciones, tal como se describió en el proceso de síntesis previamente señalado. Al seguir la metodología del autor, el patrón de difracción obtenido mostró la presencia de señales correspondientes al sulfuro de plomo (Figura 24a); sin embargo, el espectro también presentó señales no identificadas. Por esta razón, la muestra fue sometida a un tratamiento térmico con el objetivo de mejorar la cristalinidad del producto de síntesis, lo que se traduce en un patrón de difracción más definido y con mayor proporción de la fase de interés.

La Figura 24b, identifica la galena como la fase mayoritaria, seguido de la lanarkita y la anglesita. Al igual que en el método I-NPS-PbS antes mencionado, se realizaron diversos lavados con una solución de acetato de amonio para la disolución de la anglesita. La Figura 24c, muestra el patrón de difracción en donde la galena se demarca de nueva cuenta como fase predominante y la anglesita como fase minoritaria.

En ambos métodos de síntesis se obtuvieron patrones de difracción similares, con el sulfuro de plomo como fase predominante.

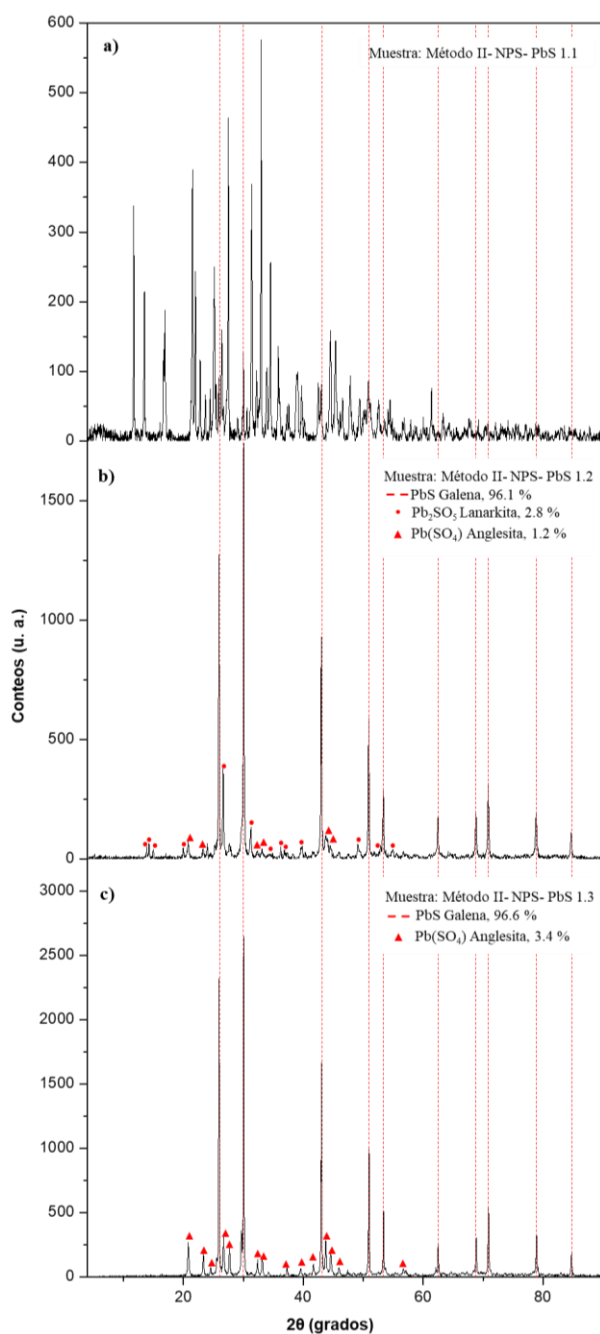


Figura 24. a) Difractograma de nanopartículas de PbS por el método II sin tratar, b) difractograma de nanopartículas de PbS por el método II, después del tratamiento térmico, c) difractograma de nanopartículas de PbS por el método II, después del tratamiento térmico y lavados con acetato de amonio.

3.2.3 Análisis por Dispersión Dinámica de Luz de nanopartículas de Ag₂S, método I y II

Los análisis por DLS permitieron determinar la distribución y el radio promedio de las nanopartículas de Ag₂S por el método I y II (Figura 25 y 26). Dichas nanopartículas para el primer caso presentaron diversos radios, los cuales se encuentran dentro del intervalo aproximado de 40 nm para las partículas más pequeñas y hasta 380 nm para las partículas más grandes registradas, mostrando un radio de partícula promedio de 145 nm para la distribución de tamaños porcentual.

De acuerdo con lo reportado por Sadovnikov *et al.* (2015), las partículas de sulfuro de plata que sintetizaron contaron con un radio promedio de 125 nm, mientras que para las nanopartículas más pequeñas fue de hasta 15 nm de radio y para las partículas más grandes de hasta 500 nm de radio.

En comparación con Sadovnikov *et al.* (2015), los radios obtenidos por el método I-NPS-Ag₂S son de igual manera partículas grandes, sin embargo, estas cuentan con una disminución significativa de 120 nm, mientras que los radios promedios y los radios de las nanopartículas pequeñas presentan una similitud para ambos casos, contando con una variación de tamaño de 15 nm y 25 nm respectivamente.

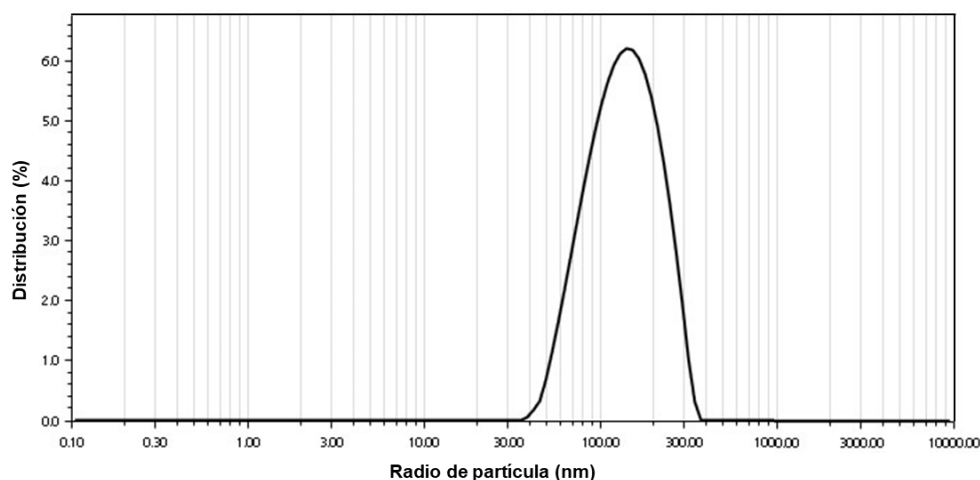


Figura 25. Radio de partícula del método I de nanopartículas de sulfuro de plata.

Mientras que para la Figura 26 perteneciente al método II-NPS-Ag₂S se identificó una distribución bimodal en donde en primera instancia los radios de partículas pequeñas en un rango aproximado de 35 nm demarcaron una baja distribución de tamaño porcentual a diferencia de radios de partícula de 187 nm que destacaron una alta distribución de tamaño porcentual.

Jiang *et al.* (2015), sintetizaron nanopartículas de sulfuro de plata donde el radio de las partículas más pequeñas se identificó en 15 nm y el de las partículas grandes fue 40 nm, por lo que se cree que la detección de partículas grandes con tamaños aproximados de 100 nm a 300 nm se debe a la formación de aglomerados, sin embargo, esta hipótesis será corroborada en MEB-EC (sección 3.2.5).

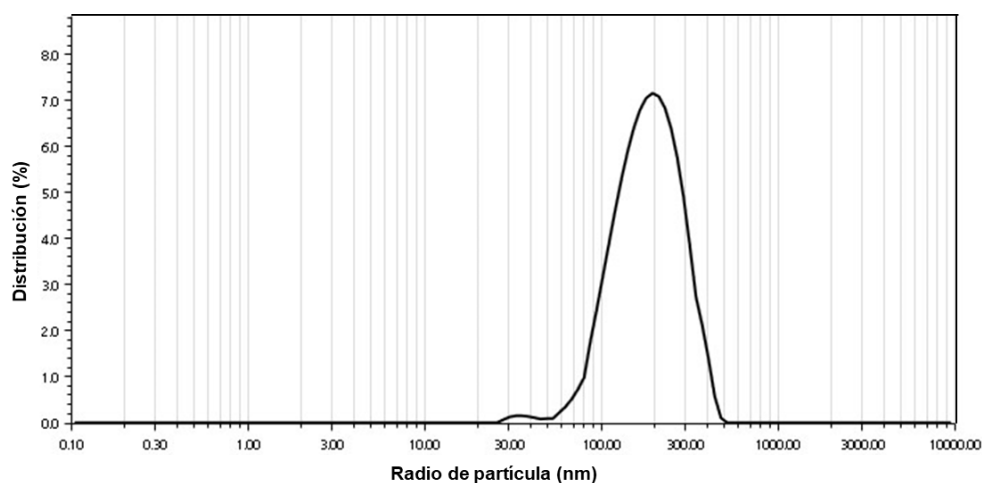


Figura 26. Radio de partícula del método II de nanopartículas de sulfuro de plata.

3.2.4 Análisis por Dispersión Dinámica de Luz de nanopartículas de PbS, método I y II

La Figura 27 muestra los radios promedios de las nanopartículas de sulfuro de plomo pertenecientes al método I-NPS-PbS, en donde se determinó un radio aproximado de 35 nm para las partículas más pequeñas, pero con una baja distribución de tamaño porcentual, aumentando hasta un radio promedio de 157.5 nm y decrece la distribución de tamaño porcentual hasta 800 nm para las partículas más grandes registradas.

Siendo común la distribución de tamaños al momento de sintetizar nanopartículas, tal como lo reporta Reza (2021), en donde los tamaños de partículas reportados están entre los 15 nm y presentan algunas aglomeraciones, lo cual representa una disminución significativa del área superficial de las nanopartículas de sulfuro de plomo reportadas.

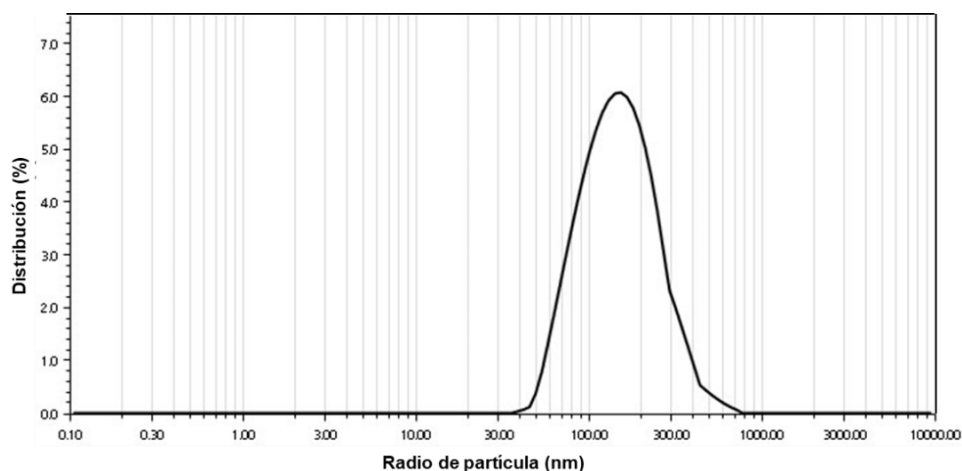


Figura 27. Radio de partícula del método I de nanopartículas de sulfuro de plomo.

La Figura 28 muestra los radios promedios obtenidos de la síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo por el método II-NPS-PbS, en donde el radio de partícula más bajo se identificó en 100 nm con una distribución de tamaño porcentual mayoritaria en 180 nm, la cual decrece hasta alcanzar un radio de partícula de 800 nm.

Considerando la ausencia de nanopartículas <100 nm en esta síntesis y la alta distribución de tamaños con radios de partícula que oscilaban entre 180 nm y 394.5 nm, además de la presencia de partículas grandes en un rango de 800 nm, se descarta este método, ya que se considera que no se logró formación de nanopartículas.

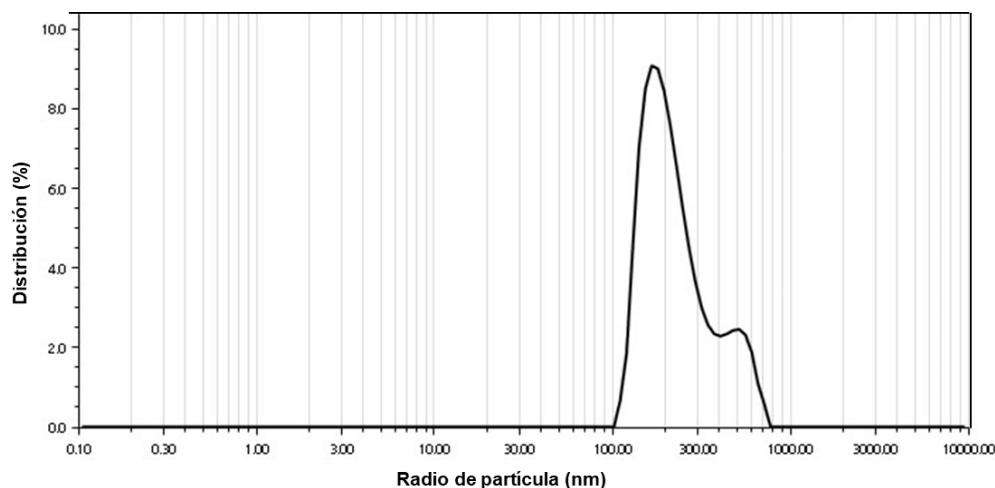


Figura 28. Radio de nanopartículas de sulfuro de plomo obtenidas por el método II.

3.2.5 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de Alta Resolución de las nanopartículas de Ag₂S y PbS.

Al emplear MEB-EC para caracterizar las nanopartículas de sulfuro de plata sintetizadas por el método I, se percibe que predominan los agregados en forma de ramificaciones con NPS esféricas y tamaños de que rondaban los 80 nm (Figura 29a). En contraste con el método anterior, para el método II-NPS-Ag₂S la micrografía de la Figura 29b muestra una menor aglomeración, contando con morfologías esféricas y ovaladas, con tamaños de partícula que rondaban los 30 nm, tal y como lo reporta Jiang *et al.* (2015), que sintetizaron nanopartículas de sulfuro de plata empleando la misma metodología e identificaron morfologías similares a las reportadas.

Para las nanopartículas de sulfuro de plomo por el método I, empleando MEB-EC (Figura 29c) la micrografía muestra una baja predominación de NPS dispersas, mostrando una menor formación de agregados en comparación a las síntesis de sulfuro de plata, identificando nanopartículas con morfologías esféricas con tamaños de partícula que rondaban los 28 nm. Tomando como referencia lo reportado por Reza (2021) el cual sintetizó nanopartículas de PbS, sin realizar las modificaciones propuestas, obtuvo nanopartículas con morfologías redondeadas y tamaños de partícula que rondaban los 15 nm.

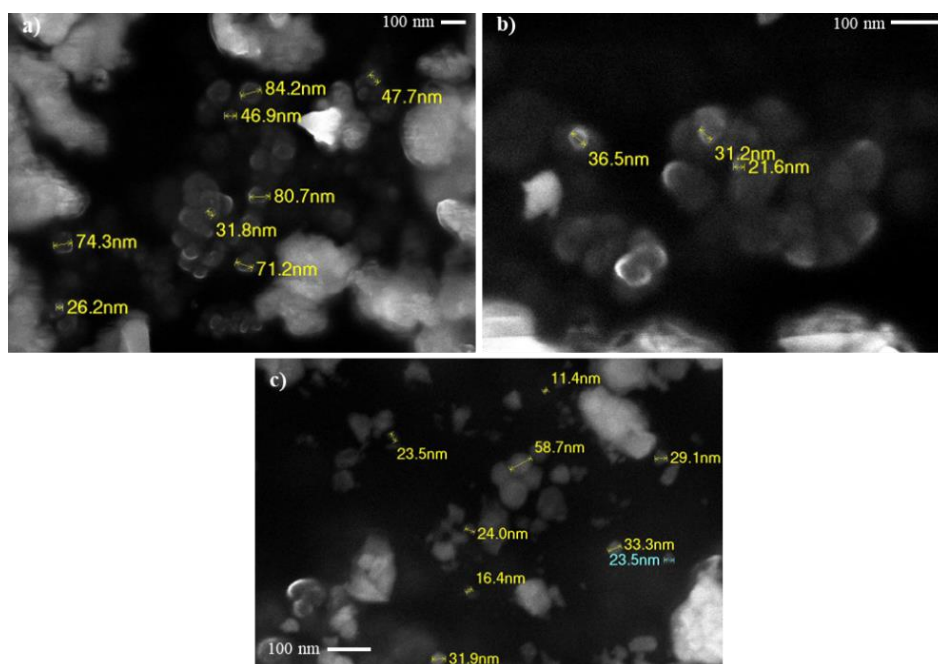


Figura 29. Micrografías obtenidas con MEB-EC. a) NPS de Ag₂S, método I, b) NPS de Ag₂S, método II, c) NPS de PbS, método I.

3.3 Deposición superficial de nanopartículas de sulfuro de plomo y plata en esfalerita

3.3.1 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido acoplado con EDS y Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo de Alta Resolución

Después de la deposición de nanopartículas de Ag_2S sobre la muestra Charcas I, empleando el método I-NPS- Ag_2S , las micrografías obtenidas mostraron una amplia distribución de tamaños en concordancia con lo reportado anteriormente en Dispersión Dinámica de Luz.

En la Figura 30a se muestra una partícula seleccionada al azar, en la cual se observan, sobre una partícula de mayor tamaño, numerosas partículas pequeñas de esfalerita y algunas correspondientes al sulfuro de plata, confirmando así la formación de aglomerados. Análisis realizados mediante el uso del detector de electrones retrodispersados, permitieron resaltar el contraste composicional gracias a la diferencia en el número atómico de los elementos presentes. De este modo, fue posible distinguir con mayor claridad las partículas de sulfuro de plata, que aparecen más brillantes, en comparación con las de esfalerita, que presentan un contraste más tenue.

Sin embargo, al emplear MEB-EC (Figura 30b) se percibe la deposición de las nanopartículas en la superficie de la esfalerita, las cuales son fácilmente detectables debido a la formación de aglomerados con morfologías irregulares y con tamaños ≤ 200 nm. De la ampliación surge la figura 30c, en donde se percibe la deposición de las nanopartículas en la superficie de la esfalerita las cuales cuentan con formas esféricas y/o alargadas, encontrando nanopartículas sin aglomerar con tamaños ≤ 15 nm, lo que confirma su distribución superficial.

Para este análisis se utilizó un Detector InLens, que permitió obtener imágenes de alta resolución y apreciar con mayor nitidez las partículas depositadas. Asimismo, la diferencia morfológica entre las nanopartículas y la esfalerita contribuyó de manera significativa a su identificación, ya que las primeras mostraron formas redondeadas o alargadas, en contraste con las facetas bien definidas propias de la esfalerita.

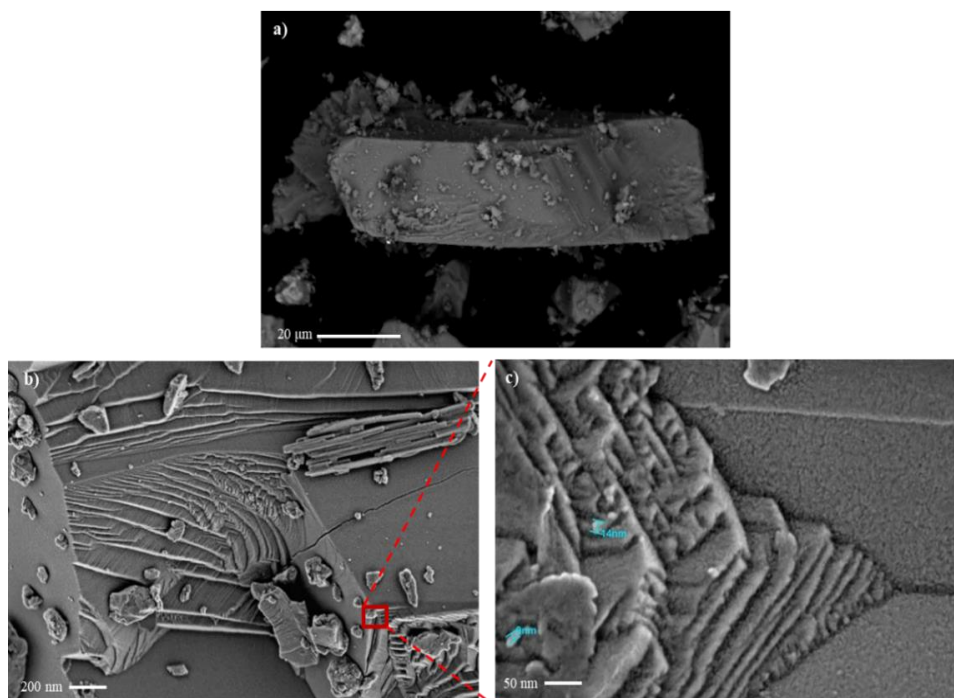


Figura 30. a) NPS de Ag_2S sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB (BSE),
b-c) NPS de Ag_2S sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB-EC (InLens).

Por otra parte, la Figura 31a, muestra la micrografía general de una zona de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata depositadas en la superficie. La Figura 31b, muestra el mapeo químico de la superficie de la esfalerita con Ag_2S depositadas, corroborando la presencia de elementos de interés, como a la Ag en color verde y Zn con el tono rojo, destacando este último como elemento predominante, mientras el sulfuro de plata muestra una alta concentración.

La Figura 31c exhibe los resultados del espectro EDS, mostrando los picos pertenecientes a elementos químicos de interés como la Ag, S y Zn, correspondientes a Ag_2S y ZnS respectivamente, esto en similitud a los picos obtenidos por Aragón (2021) en donde reporta espectros EDS del sulfuro de plata (acantita) y sulfuro de zinc (esfalerita).

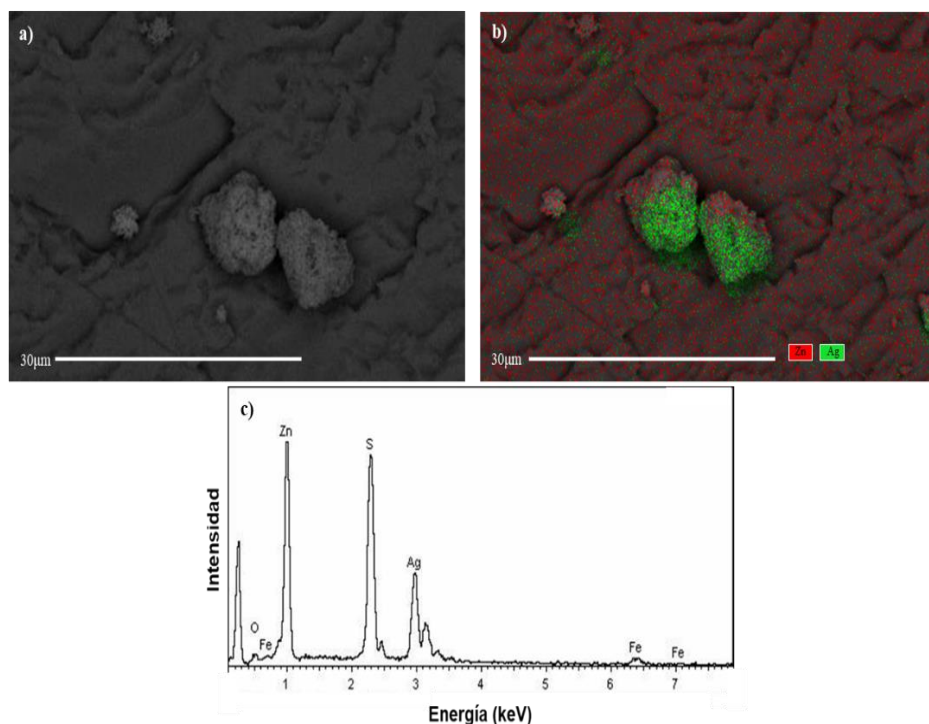


Figura 31. Micrografías por MEB, a y b) y espectro EDS, c) en una zona de esfalerita con nanopartículas de Ag_2S por el método I.

Después de la deposición de nanopartículas de Ag_2S sobre la muestra Charcas I, empleando el método II, la Figura 32a muestra una partícula seleccionada al azar, en donde se visualizan sobre esta partícula de mayor tamaño, muchas partículas pequeñas de esfalerita y algunas partículas pertenecientes al sulfuro de plata mostraron una amplia distribución de tamaños, pero confirmando la formación de aglomerados al igual que en la Figura 30a.

Empleando MEB-EC (Figura 32b) se percibe la deposición de las nanopartículas sobre la superficie de la esfalerita, las cuales forman aglomerados con morfologías irregulares y tamaños ≤ 200 nm. Al ampliar la imagen, se observa con mayor detalle la deposición de nanopartículas que presentan formas ovaladas y/o alargadas, además de partículas individuales sin aglomerar con tamaños ≤ 13 nm (Figura 32c), lo que confirma la presencia de fracciones más finas depositadas superficialmente. Asimismo, la identificación de las nanopartículas se facilitó gracias a su morfología diferenciada respecto a la esfalerita, ya que mientras estas presentaron formas redondeadas o alargadas, la esfalerita exhibió planos de clivaje bien definidos, lo que permitió distinguir con claridad ambas fases en la superficie analizada.

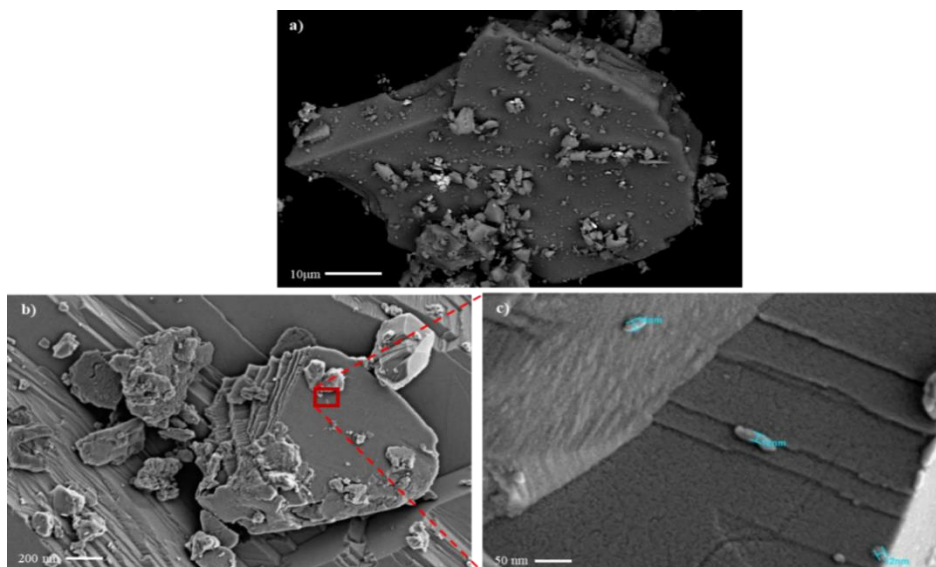


Figura 32. a) NPS de Ag_2S sobre esfalerita, método II, imagen obtenida con MEB (BSE), b-c) NPS de Ag_2S sobre esfalerita, método II, imagen obtenida con MEB-EC (InLens).

La Figura 33a muestra la micrografía de una zona de esfalerita con NPS de sulfuro de plata depositadas en la superficie. La figura 33b-c muestra el mapeo químico de la superficie de la esfalerita con nanopartículas, corroborando la presencia de elementos de importancia tal como lo es el zinc y la plata representados en color amarillo y verde respectivamente. El espectro EDS de la Figura 33d muestran los picos pertenecientes a elementos químicos de interés como la Ag, S y Zn, los cuales se asume que pertenecen a Ag_2S y ZnS .

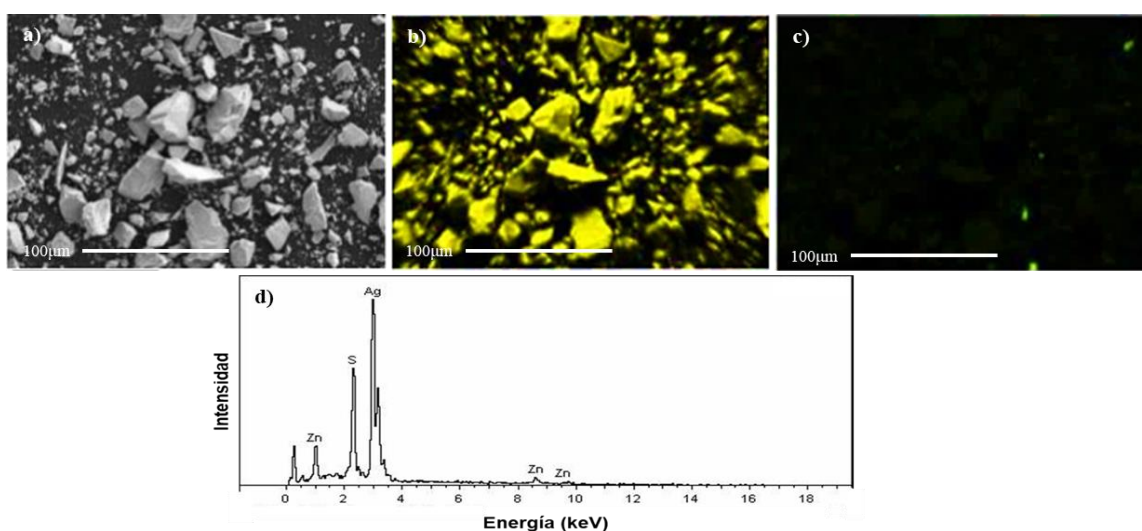


Figura 33. Micrografías por MEB, a y b) y espectro EDS, c) en una partícula de esfalerita con nanopartículas de Ag_2S por el método II.

Después de la deposición de nanopartículas de PbS sobre la muestra Charcas I, empleando el método I-NPS-PbS, en la micrografía perteneciente a la Figura 34a se seleccionó una partícula de esfalerita al azar en donde al ampliar la imagen (Figura 34b) se visualizan sobre esta partícula de mayor tamaño, muchas partículas pequeñas de esfalerita y algunas partículas pertenecientes al sulfuro de plomo mostraron una amplia distribución de tamaños, pero confirmando la formación de aglomerados en la superficie, con tamaños menores a 1 μm , sin embargo, al emplear MEB-EC (Figura 34c) se percibe la deposición de las nanopartículas en la superficie de la esfalerita las cuales cuentan con formas esféricas y ovaladas, encontrando nanopartículas sin aglomerar con tamaños menores a 100 nm.

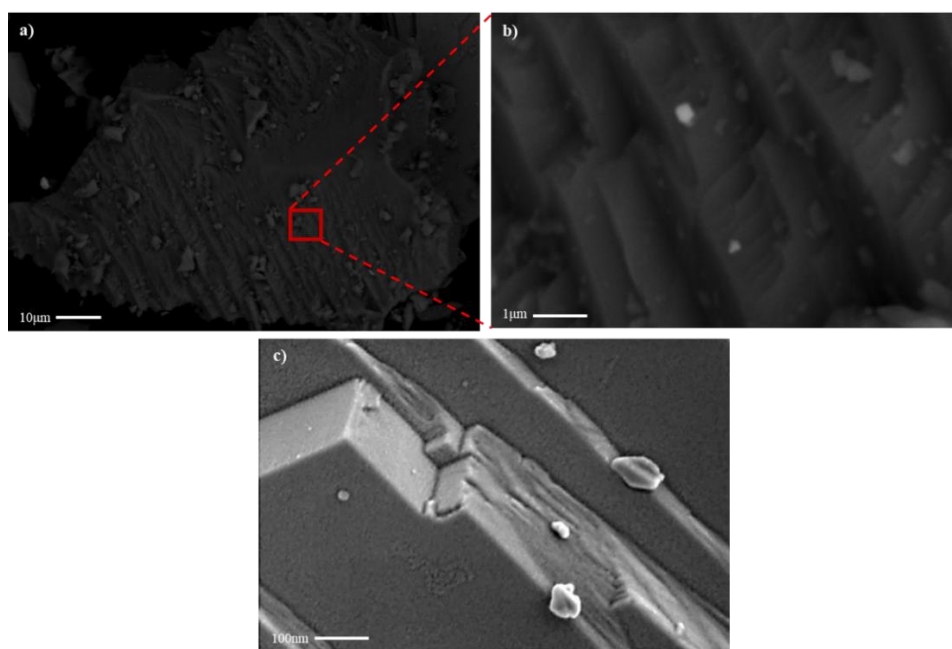


Figura 34. a-b) NPS de PbS sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB (BSE),
c) NPS de PbS sobre esfalerita, método I, imagen obtenida con MEB-EC (InLens).

Como se comprueba en la Figura 35b, al realizar un mapeo químico en una partícula seleccionada al azar, el espectro EDS perteneciente a la micrografía de la Figura 35a, confirma la presencia de plomo y zinc, contando con una tonalidad rojiza y verdosa respectivamente, para cada elemento, los cuales se pueden atribuir a las fases de sulfuro de plomo y esfalerita para cada caso, esto con base a los picos característicos reportados por Aragón (2021), los cuales coinciden con el espectro EDS de la Figura 35c. Siendo en este caso particular el sulfuro de plomo las nanopartículas sintetizadas y depositadas en la superficie de la esfalerita.

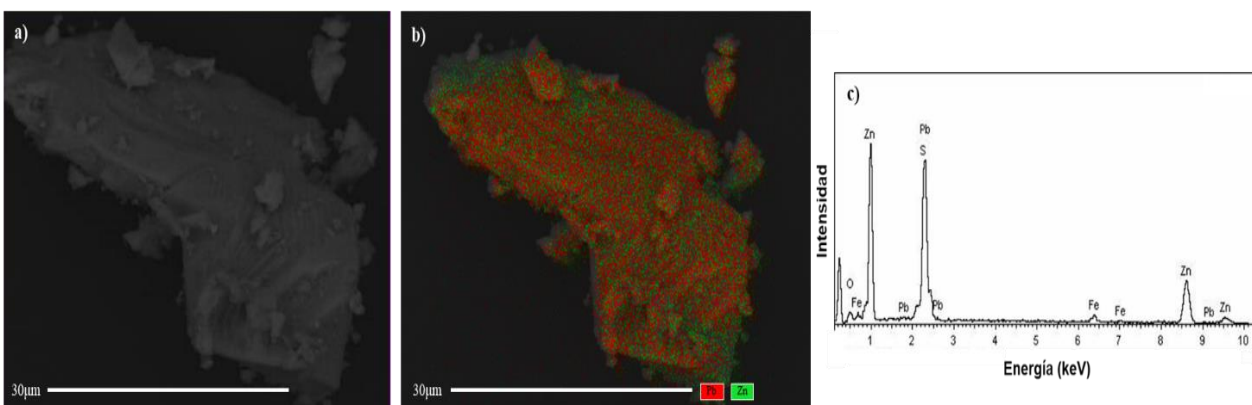


Figura 35. Micrografías por MEB, a y b) y espectro EDS, c) en una partícula de esfalerita con nanopartículas de PbS por el método I.

3.3.2 Análisis por potencial zeta de nanopartículas de Ag_2S como activadores superficiales de esfalerita, método I y II

Para corroborar y comparar la modificación superficial de la esfalerita al depositar nanopartículas de sulfuro de plata por el método I y II, se determinó la variación del potencial zeta a diferentes dosificaciones de NPS como se muestra en la Figura 36 a un mismo pH. Ambas síntesis de NPS de sulfuro de plata depositadas en la esfalerita muestran una tendencia similar, ya que se disminuye la carga negativa a medida que aumenta la concentración de NPS para todos los casos.

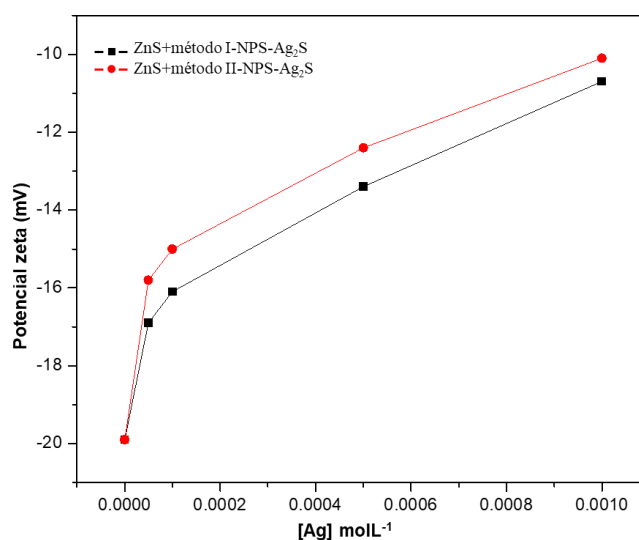


Figura 36. Potencial zeta de la esfalerita activada a diferentes concentraciones de nanopartículas de sulfuro de plata. Método= I y II, a concentraciones de $\text{Ag} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 7-8$.

Por lo que se asume que la disminución de las cargas negativas a medida que aumentar la dosificación de nanopartículas, se debe a que la estabilidad coloidal decrece en igual medida ya que las partículas cuentan con menos magnitud electrostática para repelerse unas a otras al aumentar la dosificación de NPS, por lo que $\zeta = 0$ mV puede dar lugar a la aglomeración de las partículas (Pochapski *et al.*, 2021).

Tomando como referencia lo anterior, las dosificaciones que provocan el mayor cambio del potencial de superficie son 5×10^{-5} mol L⁻¹ y 1×10^{-4} mol L⁻¹, para ambos métodos de síntesis. De acuerdo con lo reportado por Kosmulski y Maczka (2022), la variación de pH en pruebas de potencial zeta permiten observar cambios significativos en función de la muestra analizada, cambiando por ejemplo de valores positivos a negativos conforme aumenta el pH y pudiendo encontrar de esta manera el punto isoeléctrico en donde el potencial zeta es cero, tal como se muestra en la Figura 37.

Para la esfalerita (muestra Charcas I), el punto isoeléctrico se identifica a un pH de 3.3 en semejanza al del estudio realizado por Salatic *et al.* (1975), que obtuvo el punto isoeléctrico de la esfalerita a un pH de 3, si bien este parámetro tiende a variar ya que influyen factores como el contenido de hierro presente en la muestra y/o impurezas asociadas a esta.

Para la muestra activada con nanopartículas de sulfuro de plata a una dosificación de 5×10^{-5} mol L⁻¹, el punto isoeléctrico obtenido fue a un pH de 3.2 para el método dos (Figura 37b), mientras que para el método uno (figura 37a) no se observa, identificando una modificación superficial mayor a un pH ácido de 2 y 4 y a un pH básico de 10, para ambos métodos, siendo más marcado en el segundo.

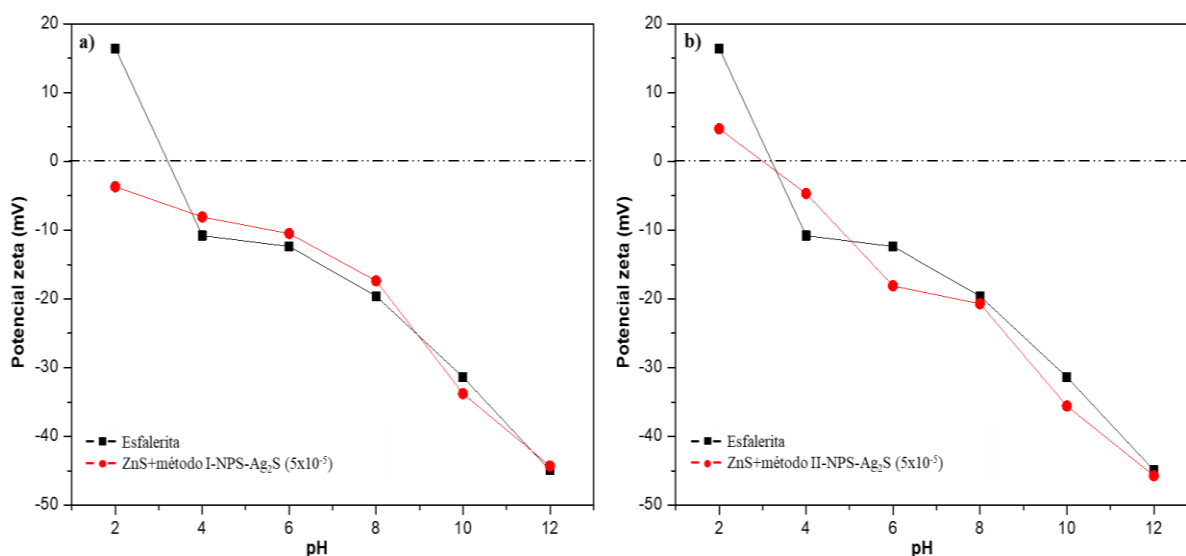


Figura 37. Potencial zeta en función del pH para esfalerita y esfalerita activada con NPS de Ag_2S , a una concentración de $Ag = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$. a) método I, b) método II.

Con la finalidad de promover una diferencia más marcada se utilizó una dosificación mayor de nanopartículas ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), y los resultados se muestran en la Figura 38, en donde es posible observar que el punto isoeléctrico se encuentra a un pH de 5.2 y 2.5 para el método I y II respectivamente, destacando un mayor diferencial de potencial a pH ácido, mientras que para valores de pH básicos se considera que la modificación superficial es baja ya que sigue casi la misma tendencia para $pH > 8$, que la muestra de esfalerita sin activar.

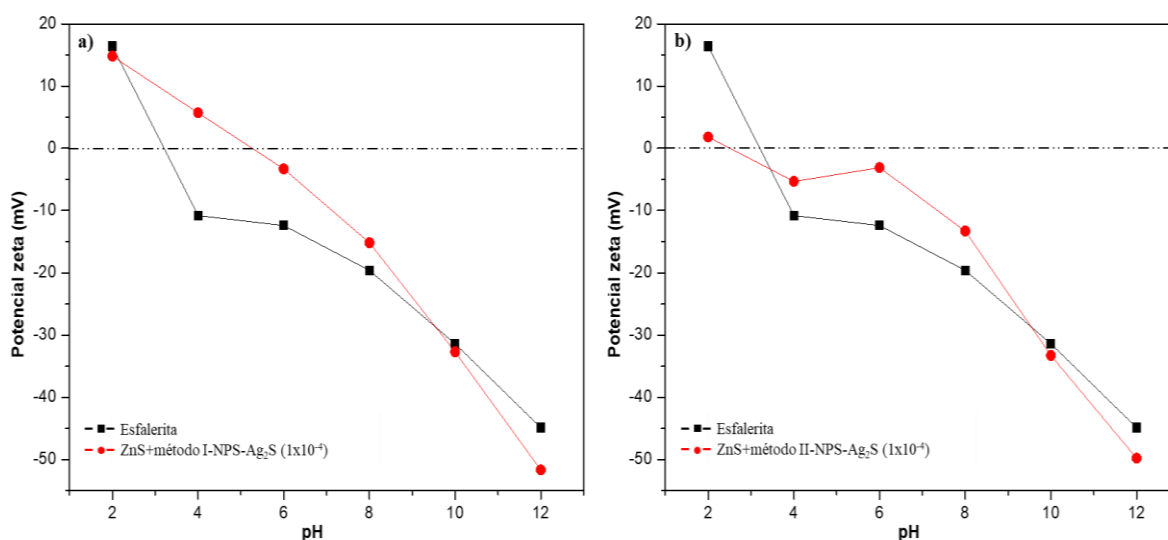


Figura 38. Potencial zeta en función del pH para esfalerita y esfalerita activada con NPS de Ag_2S , a una concentración de $Ag = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$. a) método I, b) método II.

Como se logra apreciar en las Figura 37 y 38, el potencial zeta negativo tiende a disminuir al activar la superficie con nanopartículas de sulfuro de plata, a excepción de pH 10, en donde aumenta para todos los casos el potencial de superficie en comparación a la de la esfalerita, no obstante, cabe recordar que la finalidad de activar una superficie mineralógica como es el caso de la esfalerita es para mejorar a interacción entre el colector y la superficie de la esfalerita.

Por lo que en la Figura 39, realiza dicha comparación donde se visualiza de manera clara una modificación superficial mayor al activar la superficie con nanopartículas de Ag_2S y adicionar xantato isopropílico de sodio como colector, presentando el punto isoelectrico a un pH de 2.2 y 2.1 para el método I y II correspondientemente, a diferencia del punto isoelectrico de la esfalerita más colector el cual se identificó a un pH de 4.2.

Siendo a pH de 4 (Figura 39a-b) y a pH de 10 (Figura 39a), en donde se presenta un mayor diferencial de magnitud electrostática, en concordancia a los datos anteriormente analizados para la muestra de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata a una dosificación de NPS de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 38a-b).

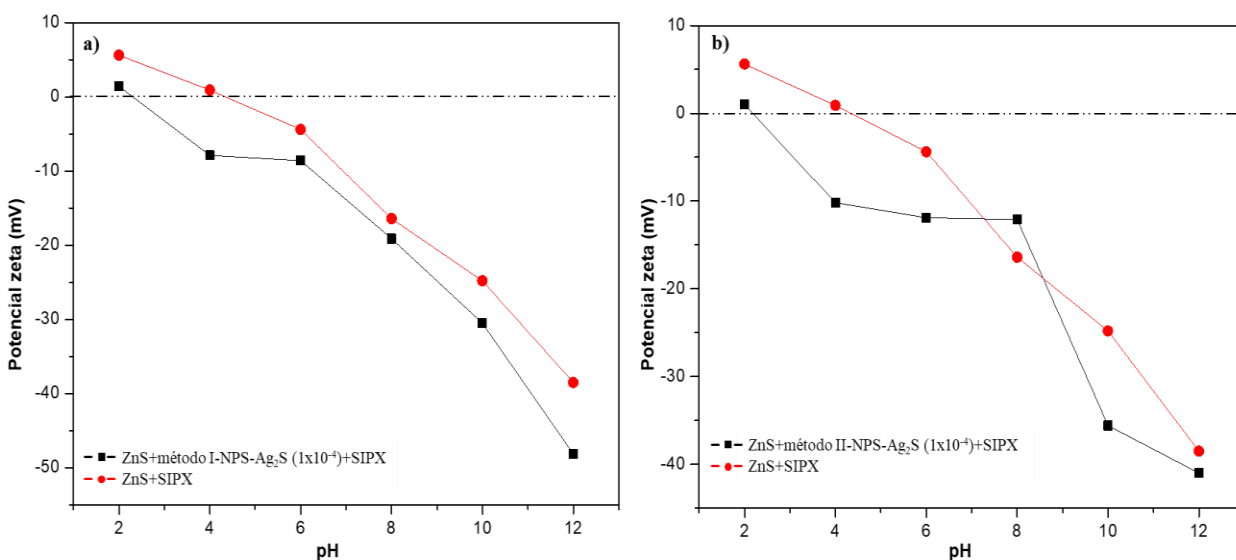


Figura 39. Potencial zeta en función del pH para esfalerita con SIPX, esfalerita activada con NPS de Ag_2S y SIPX. A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$. a) método I, b) método II.

3.3.3 Análisis por potencial zeta de nanopartículas de PbS como activadores superficiales de esfalerita, método I

Al igual que el análisis por potencial zeta realizado a la esfalerita activada con las nanopartículas de sulfuro de plata, la esfalerita activada con las nanopartículas de sulfuro de plomo (Figura 40) se encontró cargada negativamente y disminuyendo progresivamente al aumentar la dosificación de NPS, esto bajo condiciones de pH natural en la solución (pH = 7-8). El primer punto corresponde a una dosificación nula de NPS-PbS, lo que representa el potencial de la esfalerita ($\zeta = -19.6$ mV). El valor de potencial entra en el rango reportado por Wang *et al.* (2024) de -18 mV y -22 mV. En la Figura 41 se muestra el potencial zeta de la esfalerita en función del pH, teniendo un comportamiento similar al de Vergouw *et al.* (1998), esto debido a que el porcentaje de hierro y la muestra mineralógica analizada era similar a la reportada por este autor.

Por lo que las dosificaciones de Pb^{2+} que introdujeron un mayor cambio en el potencial de la Figura 40 son $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, presentado una tendencia similar a las reportadas en la Figura 36, con la diferencia que se encontraron potenciales menos negativos.

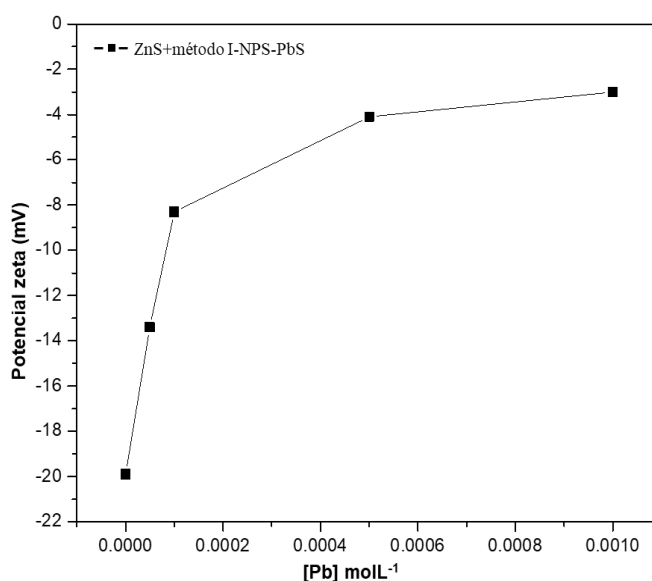


Figura 40. Potencial zeta de la esfalerita activada a diferentes concentraciones de nanopartículas de sulfuro de plomo por el método I. A una concentración de $\text{Pb} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 7-8$.

Para la muestra activada con nanopartículas de sulfuro de plomo a una dosificación de 5×10^{-5} mol L⁻¹ (Figura 41a) el punto isoeléctrico obtenido fue a un pH de 2.8 y para una dosificación de 1×10^{-4} mol L⁻¹ (Figura 41b), el punto isoeléctrico fue a un pH de 3.5, lo que coincide con los hallazgos de Wang *et al.* (2024), en donde identificó el punto isoeléctrico del sulfuro de plomo a un pH de 3.

La variación del potencial zeta para la superficie activada con nanopartículas de sulfuro de plomo disminuye gradualmente al aumentar el pH, al igual que en la Figura 37, debido al aumento de la concentración de iones OH⁻ en la capa superficial para cada muestra (Vergouw *et al.*, 1998), dando lugar a diferentes especies de plomo. En un rango de pH de 7 a 12, las especies predominantes son Pb(OH)₂, Pb(OH)⁺ y Pb(OH)₃⁻, esto en consideración a lo reportado por Huerta (2019), en su diagrama de especiación de Pb(II) en función del pH. Para ambos sistemas de NPS de PbS la mayor diferencia del potencial ocurre en el intervalo de pH= 4-10 (Figura 41a-b), siendo más evidente esta diferencia a una concentración de Pb= 1×10^{-4} mol L⁻¹ (Figura 41b).

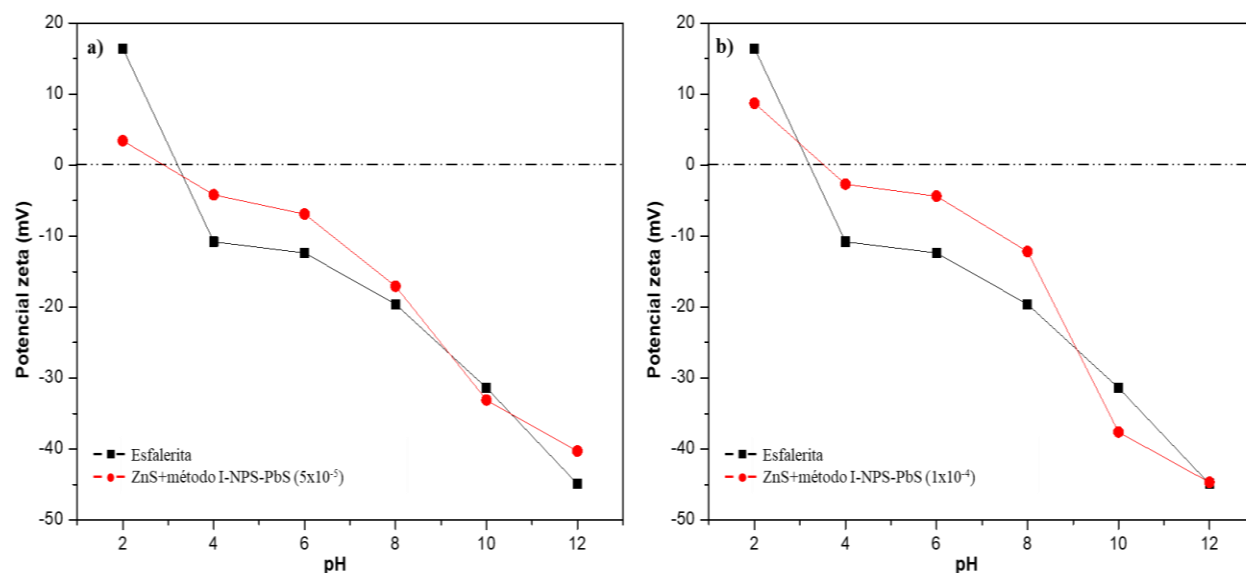


Figura 41. Potencial zeta en función del pH para esfalerita y esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo por el método I. a) A una concentración de Pb= 5×10^{-5} mol L⁻¹, T= 25 °C. b) A una concentración de [Pb]= 1×10^{-4} mol L⁻¹, T= 25 °C.

En la Figura 42, se realiza la comparación de la esfalerita adicionada con SIPX y esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo (1×10^{-4} mol L⁻¹) agregando SIPX en donde para el primer caso el punto isoeléctrico se identifica en un pH de 4.2, y para el segundo caso el punto isoeléctrico

se muestra a un pH de 2.9. Siendo a un pH de 4 y a pH de 10 el mayor cambio de potencial observado por la presencia de las NPS de PbS.

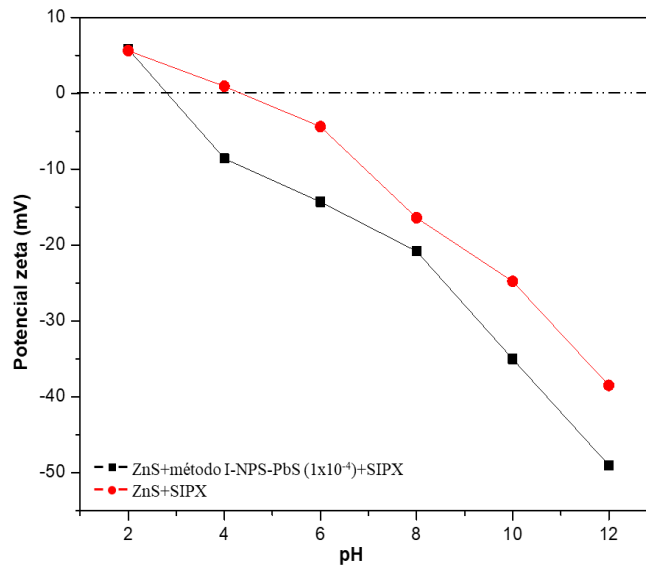


Figura 42. Potencial zeta en función del pH para esfalerita con SIPX y esfalerita activada con NPS de PbS y SIPX, por el método I. A una concentración de $Pb = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $SIPX = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los cambios en el potencial superficial de la muestra mineralógica antes y después de la activación con sulfuro de plata y plomo fueron similares, y ayudaron a identificar que la dosificación de nanopartículas de $[Pb] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y valores de pH entre 4 y 10 fue donde se observó el mayor cambio de ζ . Por lo tanto, se considera que bajo estas condiciones es donde la presencia de NPS de sulfuro de plata y plomo inducen una mayor modificación de la esfalerita.

Entonces se considera que el pH es un factor importante por considerar al momento de realizar pruebas de ángulo de contacto ya que este puede afectar significativamente la interacción entre la superficie mineralógica y la gota depositada, como se muestra a continuación.

3.3.4 Análisis de hidrofobicidad mediante pruebas de ángulo de contacto

El comportamiento de la hidrofobicidad de la esfalerita y esfalerita activada con sulfuros metálicos promovido por el colector SIPX en medio ácido (pH 4) y en medio básico (pH 10) se cuantifica a través de mediciones del ángulo de contacto. De acuerdo con lo reportado por Kruszelnicki *et al.* (2024). El ángulo de contacto de una especie mineralógica tiende a variar en función del pH por lo que la Figura 43a exhibe el Θ de la esfalerita a diferentes valores de pH. Mostrando un Θ de 56.5° para un pH= 4 (Figura 43b) y un Θ de 63.5° para un pH de 10 (Figura 43c), indicando que conforme aumenta el pH, también aumenta Θ . Pulido y Salas (2011) describen una tendencia similar para la esfalerita activada con Cu(II) y con Pb(II) con la variación del pH.

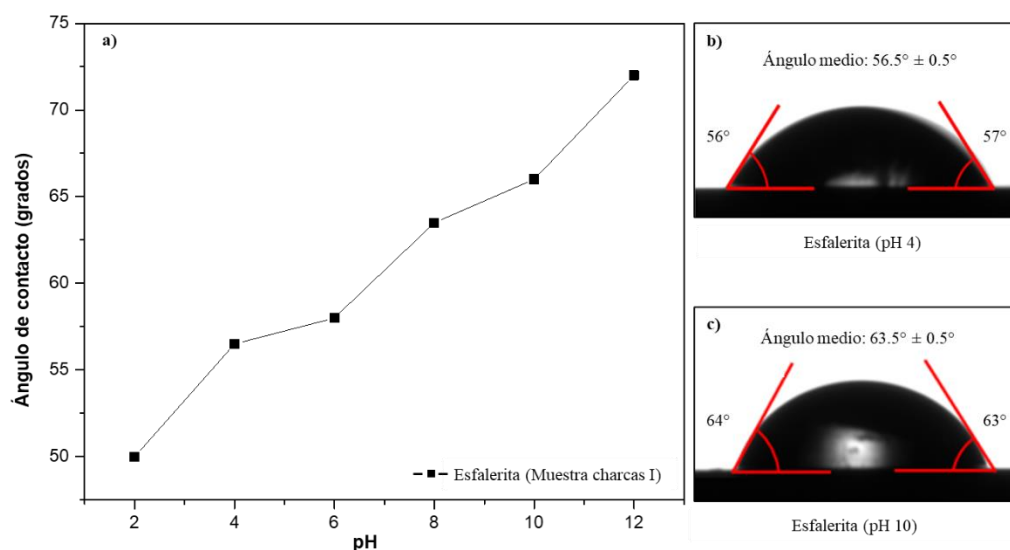


Figura 43. a) Ángulos de contacto de la esfalerita en función del pH, b) perfil de la gota a pH 4, c) perfil de la gota a pH 10.

Si bien la activación de esfalerita con sulfato de cobre es una de las más empleadas a nivel industrial, su hidrofobicidad queda ampliamente sujeta a factores como pH y concentración de activador (Steininger *et al.*, 1968). Por lo que en la Figura 44, muestra los Θ de la esfalerita activada empleando sulfato de cobre, permitiendo realizar una comparación con la posterior adsorción de SIPX.

Para el primer caso se presenta un Θ de 69.5° a un pH ácido de 4, y un Θ de 70.5° a un pH de 10, encontrando una escasa variación en el Θ , esto debido a que a un pH ligeramente ácido la especie predominante es el Cu^{2+} , permitiendo la formación de especies hidrofóbicas en la superficie del

mineral como es el caso de covelita (CuS) y calcosina (Cu_2S), dependiendo la proporción de estas especies del tiempo de reacción que de acuerdo con Pulido y Salas (2011) destacan un tiempo de activación de 15 minutos para la obtención de covelita como especie predominante en la activación.

Mientras que, a un pH de 10, la especie predominante es el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, cuya baja solubilidad limita la disponibilidad de iones cobre libres en la solución. Esta condición se traduce en menores velocidades de activación de la superficie mineral y, en consecuencia, en una hidrofobicidad ligeramente superior, aunque menos eficiente en términos de interacción con el colector. Esto en consideración a lo reportado por Pulido y Salas (2011), en donde muestra que a condiciones ácidas se promueven una activación más efectiva en comparación con los medios básicos.

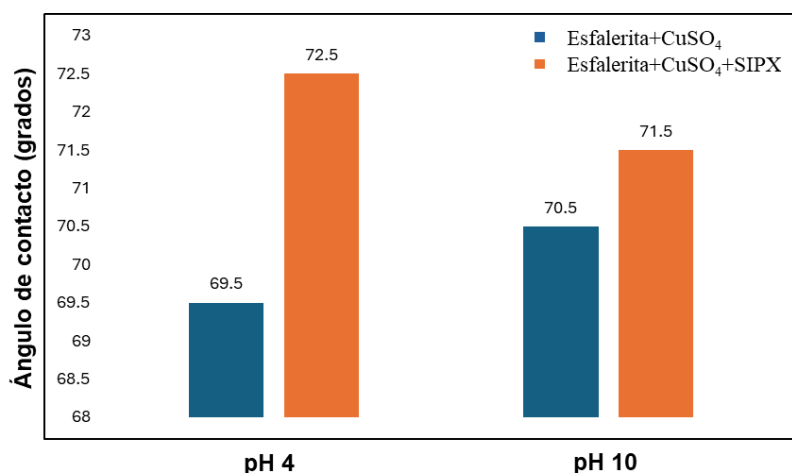


Figura 44. Comparativa de ángulos de contacto de esfalerita+ CuSO_4 y esfalerita+ CuSO_4 +SIPX en función del pH. SIPX= 1×10^{-4} mol L^{-1} , CuSO_4 = 1×10^{-4} mol L^{-1} , T= 25 °C, pH= 4 y 10.

Para la esfalerita activada empleando sulfato de cobre más SIPX, se identificaron Θ de 72.5° y 71.5° para pH de 4 y 10 respectivamente, lo cual demuestra la veracidad de los resultados reportados ya que el intercambio iónico a un pH 4 presenta una mayor eficiencia en comparación a un pH de 10 debido a que, según en un estudio previo se ha observado que, este último presenta mayor tiempo para que el $\text{Cu}(\text{II})$ sea adsorbido en la superficie de la esfalerita lo que disminuye los sitios activos para la interacción entre la superficie activada y el colector (Pulido y Salas., 2011).

Para cumplir con el objetivo específico de este trabajo, la flotación de la esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata, es indispensable examinar el efecto sobre la hidrofobicidad

utilizando NPS de Ag_2S y su posterior adición de SIPX para poder compararlo con los datos antes descritos y así seleccionar el mejor método de nanopartículas de Ag_2S que induzca una mayor hidrofobicidad. La Figura 45a muestra la variación de la hidrofobicidad obtenida en función del pH, por lo que para el primer método el Θ obtenido a pH de 4 y 10 fue de 61.5° y 68.5° respectivamente, mientras que para el segundo método el Θ a pH 4 fue de 65.5° y a pH 10 fue de 70.5° , mostrando una mayor hidrofobicidad en ambos casos a pH básico y un mayor Θ para el segundo método, esto debido a que contaba con tamaños de partícula inferiores y por ende se logró una mayor área de interacción superficial a diferencia del primer método.

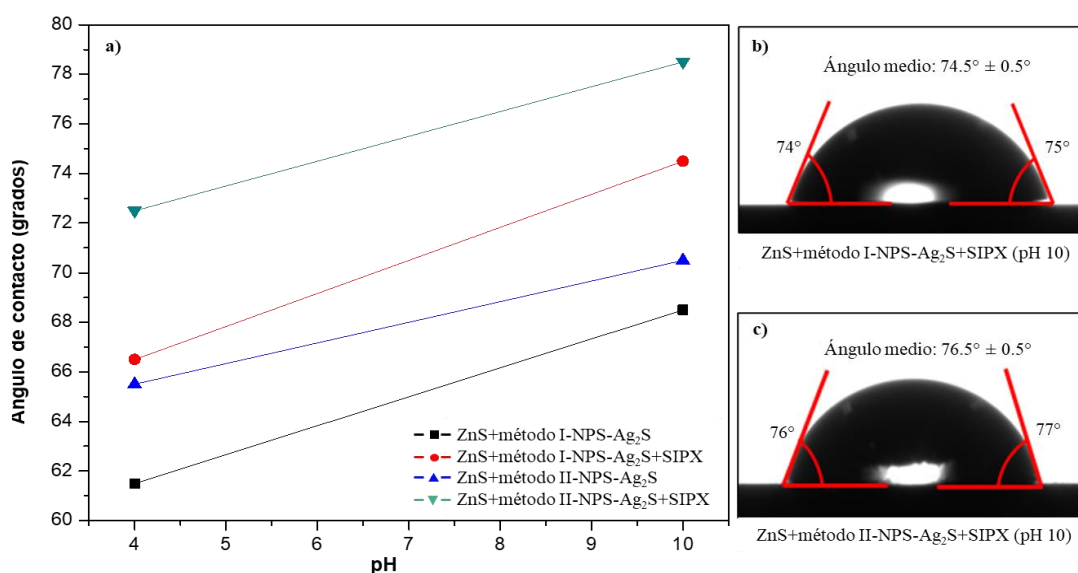


Figura 45. a) Ángulos de contacto de la esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata más SIPX en función del pH, método= I y II. b) perfil de la gota, método= I, pH=10 c) perfil de la gota, método= II, pH 10. A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, SIPX = $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Al momento de adicionar SIPX para ambos métodos el Θ se promovió de manera positiva tanto para pH ácido como para básico. Obteniendo Θ de 66.5° y 72.5° a pH de 4 para el método I y II respectivamente, presentando mayor hidrofobicidad de nueva cuenta en pH de 10, obteniendo valores 74.5° para el método I (Figura 45b) y 76.5° para el método II (Figura 45c). Destacando de nueva cuenta el segundo método de síntesis ya que, debido a su mayor área de interacción superficial, al momento de adicionar SIPX los sitios activos para la interacción entre la superficie activada y el colector aumentan, por lo que se fomenta la hidrofobicidad.

Al comparar los Θ de la esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata por el método II más SIPX y la hidrofobicidad de la esfalerita (Figura 43a), se obtiene una diferencia de 16° a pH 4 y 13° a pH de 10. Destacando el método II ya que fomenta a una mayor hidrofobicidad y una modificación superficial más marcada (Figura 39) a diferencia del método I, por lo que se descarta este último debido a su menor eficiencia.

Por otro lado, la hidrofobicidad obtenida al activar la superficie de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo con y sin colector se muestra en la Figura 46a, en la cual en función de pH se esquematizan los Θ obtenidos.

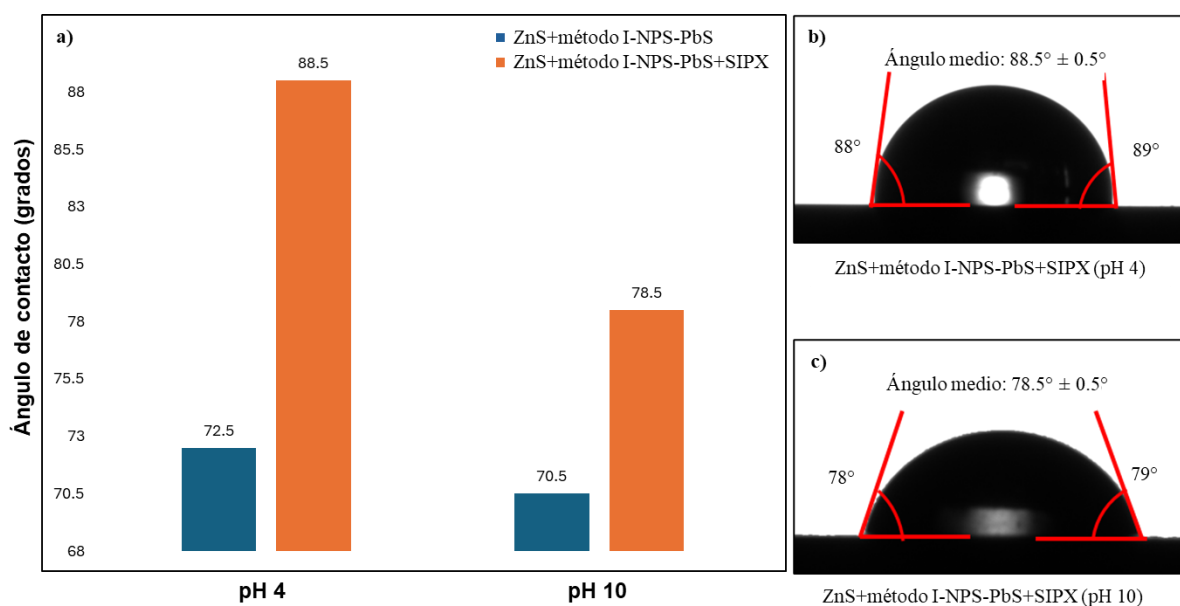


Figura 46. a) Ángulos de contacto de la esfalerita activada con nanopartículas de PbS más SIPX en función del pH= 4 y 10. b) perfil de la gota, pH= 4, c) perfil de la gota, pH 10. Método= I, A una concentración de Pb= 1×10^{-4} mol L⁻¹, SIPX = 1×10^{-4} mol L⁻¹, T= 25 °C.

Por lo que en primera instancia a un pH de 4 y 10 se obtiene Θ de 72.5° y 70.5° respectivamente (Figura 46a), por lo que se asume que esta ligera variación se debe a que a pH alcalino se da la formación de complejos como $\text{Pb}(\text{OH})_2$ a diferencia de un pH ácido en donde estos complejos no tienen lugar siendo la especie predominante el Pb^{2+} , lo que indica que a pH ácido se presentara un mayor Θ debido a la nula existencia de complejos en esta región tal como lo describe Pulido y Salas (2011) en su diagrama de distribución de especies Pb^{2+} - H_2O a 25°C .

Sin embargo, al momento de adicionar SIPX, los Θ se modifican significativamente dando a denotar una mejor interacción entre el adsorbente y el adsorbato, que para este caso en particular el Θ a pH ácido es de 88.5° (Figura 46b) y el Θ a pH básico es de 78.5° (Figura 46c), obtenido una diferencia más significativa que al ocupar nanopartículas de sulfuro de plata como activador superficial, que en comparación a la hidrofobicidad de la esfalerita (Figura 43a), se obtiene una diferencia de 32° a pH 4 y 15° a pH 10, superando significativamente a la activación tradicional en la que se emplea sulfato de cobre.

3.3.5 Estudios de interacción superficial por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier de esfalerita con y sin nanopartículas de Ag₂S, PbS y SIPX

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier permite comprender las propiedades de las superficies minerales a partir del análisis de los modos vibracionales de los enlaces químicos antes y después de cualquier interacción con reactivos de flotación, por lo tanto, esta herramienta comprueba la modificación superficial por la interacción con moléculas y/o partículas, por lo que la Figura 47 muestra el espectro correspondiente a la esfalerita antes de agregar nanopartículas y posteriormente SIPX.

Identificando en primera instancia la señal perteneciente al enlace Zn-S la cual se encontró a 1064.43 cm^{-1} y se atribuye a la esfalerita, esto en similitud a lo reportado por Sun *et al.* (2024) y Yu *et al.* (2024).

Por otra parte, en consideración a lo descrito por Granados *et al.* (2020) las bandas de vibración en 1339 cm^{-1} y 617 cm^{-1} corresponden a los enlaces Zn-O y Pb-O respectivamente, por lo que la presencia de grupos superficiales oxigenados en la superficie está relacionada con cierto grado de oxidación de la muestra ya que al ser expuesta a la atmosfera da lugar a la aparición de óxidos.

Sin embargo, las bandas identificadas a 2968.72 cm^{-1} , 2939.05 cm^{-1} , 2875.38 cm^{-1} y 695.86 cm^{-1} , se atribuyen a las vibraciones de la calcita, esto tomando como base lo reportado por Hajji *et al.* (2017) en donde identificaron los picos de vibración en torno a $2924\text{--}2872\text{ cm}^{-1}$ y 718 cm^{-1} , entre otros; siendo esta ultima una impureza presente en la muestra tal y como se identificó en la Figura 20, al igual que el cuarzo y la galena, para los cuales los enlaces Si-O y Pb-S se identificó en 660.46 cm^{-1} y 633.99 cm^{-1} , respectivamente, en semejanza con los IR obtenidos por Liu *et al.* (2015) y

Pérez *et al.* (2022) para cada caso.

Por otra parte, las señales identificadas en 2375.68 cm^{-1} y 2308.74 cm^{-1} corresponden al enlace Ag-S (Enazi, 2023), y se atribuyen a la acantita, si bien dicho mineral no se identificó en el espectro de la Figura 20, la esfalerita puede contener acantita (Ag_2S) ya que a menudo se encuentran asociados en la naturaleza.

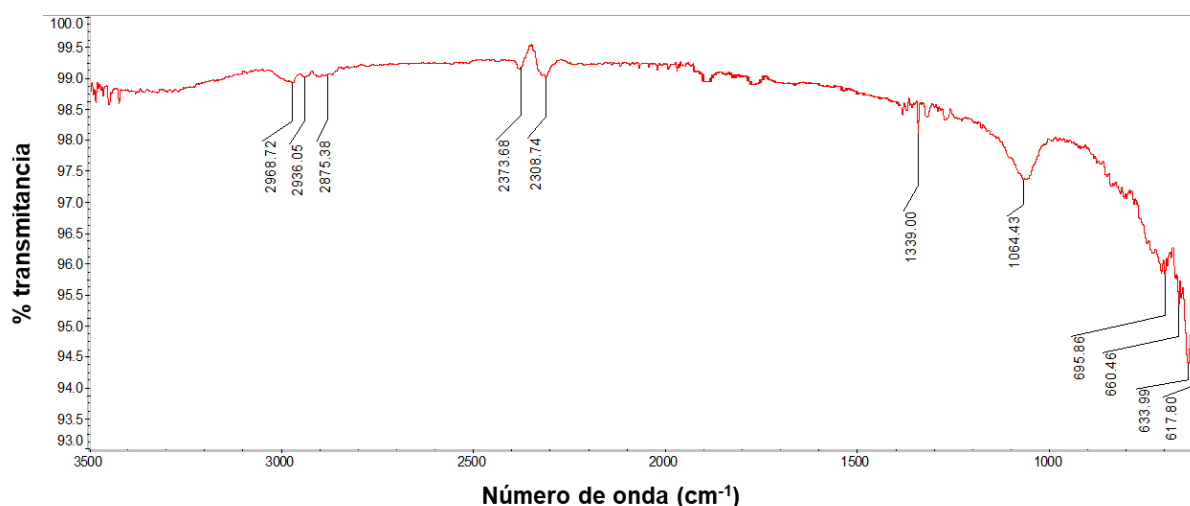


Figura 47. Espectro FTIR de esfalerita, muestra Charcas I.

La Figura 48 muestra los IR de la esfalerita después de la deposición de nanopartículas de sulfuro de plata (Figura 48a) y su posterior adición de xantato isopropílico de sodio (Figura 48b).

Para el primer caso el espectro resultante tiende a tener mucha similitud al descrito anteriormente, con la diferencia observable de un ligero desplazamiento en los picos y menor atenuación en el enlace Ag-S, por lo que se puede atribuir dicho comportamiento a una adsorción física entre las nanopartículas y la esfalerita ya que en este caso no se producen nuevos enlaces, a diferencia de una adsorción química la cual implicaría la formación de nuevas bandas en el espectro.

En la Figura 48b, en donde el espectro infrarrojo muestra picos característicos a aproximadamente 2736.47 cm^{-1} , 1576.74 cm^{-1} , 1152.43 cm^{-1} , 1062.39 cm^{-1} , dichos picos se originan principalmente de la adsorción del ion xantato en la superficie del mineral activado. El pico a 1152.43 cm^{-1} representa el grupo funcional C-O-C, mientras que el pico a 1062.39 cm^{-1} representa el enlace C=S, además se observa un pico de flexión simétrico de $-\text{CH}_3$ cerca de 1576.74 cm^{-1} y un pico de flexión simétrico $-\text{CH}_2$ cerca de 2736.47 cm^{-1} , esto en semejanza a lo reportado por Feng *et al.* (2024).

Cabe destacar que en la Figura 48b, la superficie de esfalerita se activó identificando el enlace Ag-S a 2383.16 cm^{-1} y 2308.84 cm^{-1} , mostrando un ligero desplazamiento en comparación a los picos pertenecientes a la acantita de la Figura 47, además considerando que en la Figura 48b no contaba con la presencia del pico característico de la esfalerita a diferencia de la Figura 48a, en donde se muestra el pico perteneciente a el enlace Zn-S a 1065.77 cm^{-1} .

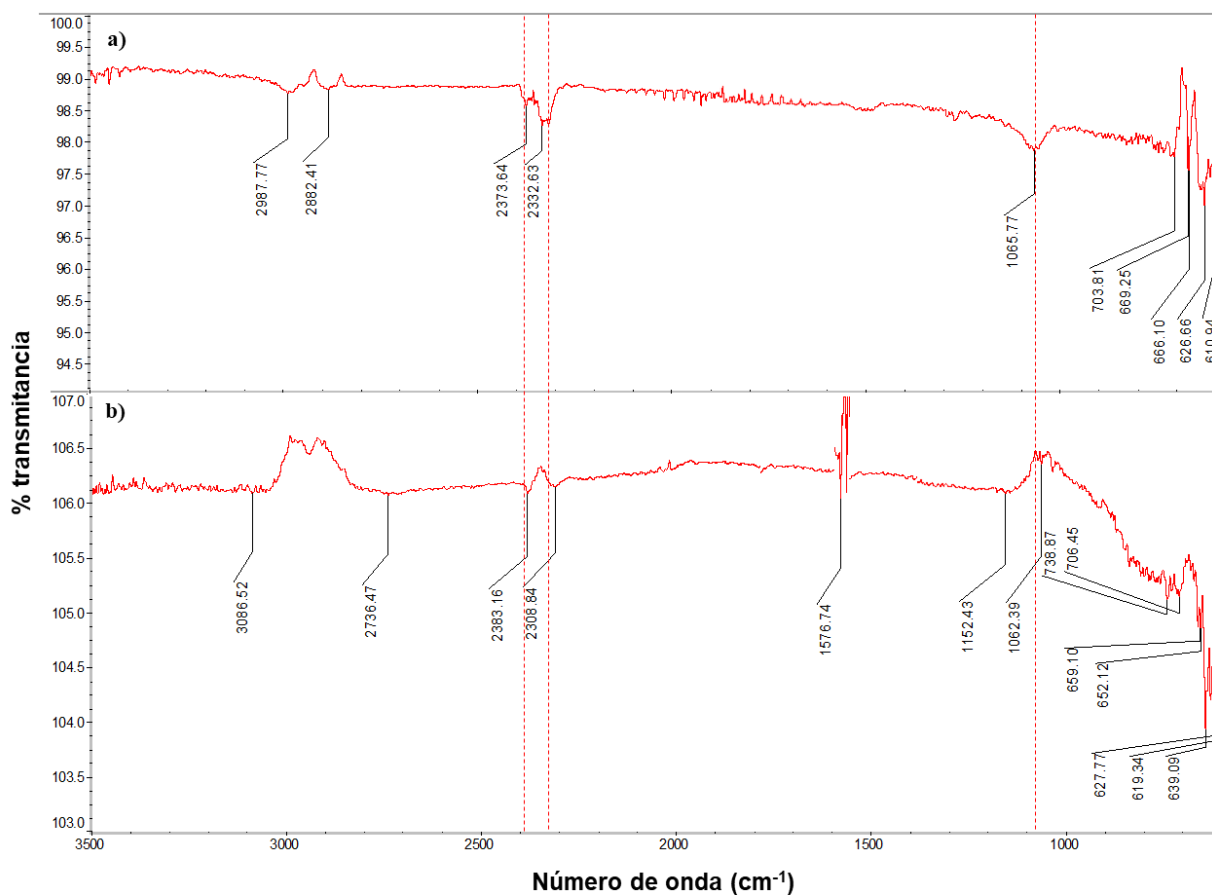


Figura 48. Espectros FTIR. a) esfalerita activada con nanopartículas de Ag_2S , b) esfalerita activada con nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{S} + \text{SIPX}$.

En la Figura 49a se exhibe el espectro de la esfalerita después de la activación con nanopartículas de sulfuro de plomo, donde las frecuencias debidas al enlace Pb-S se presentan a 620.36 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} y 1344.01 cm^{-1} (Priyanka *et al.*, 2017), sin embargo, contando de nueva cuenta con mucha similitud al espectro perteneciente a la esfalerita (Figura 47), por lo que se puede deducir el comportamiento entre las nanopartículas y la esfalerita mediante fuerzas electrostáticas, lo cual probablemente corresponda a una fisisorción.

En la Figura 49b se presentan picos, formados a 1495.42 cm^{-1} y 1056.74 cm^{-1} , que se proponen en la literatura como característicos de los complejos de xantato de plomo, produciendo una interacción química entre las nanopartículas de sulfuro de plomo y el colector (Wenqing *et al.*, 2013). Por otra parte, los picos formados a 2968.72 cm^{-1} , 2940.72 cm^{-1} y 2884.72 cm^{-1} , presentan los picos característicos del metileno, un pico de flexión simétrico de $-\text{CH}_3$ cerca de 1576.62 cm^{-1} , los picos característicos a los enlaces C-O-C y C=S no se encontraron en este análisis, lo que difiere de lo mencionado en la literatura (Feng *et al.*, 2024).

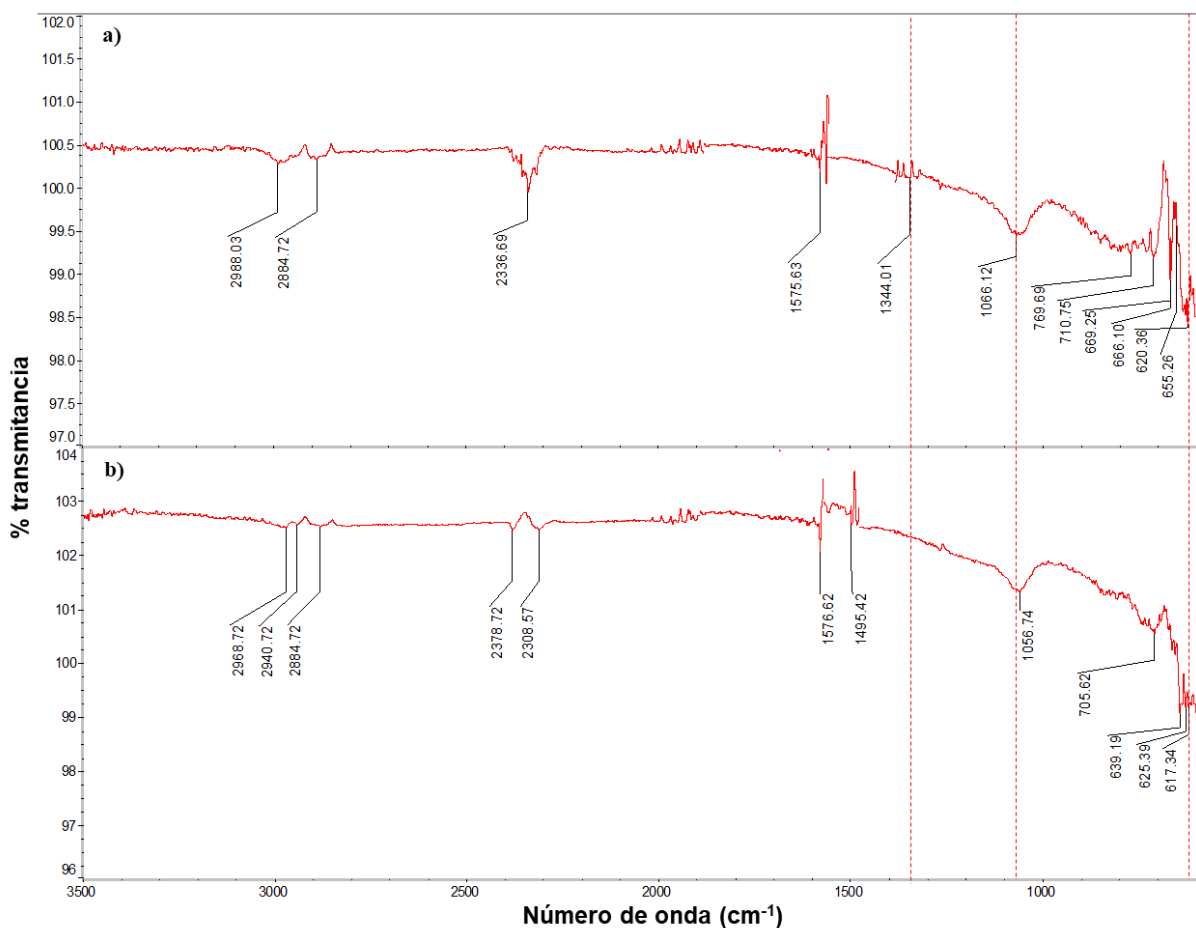


Figura 49. Espectros FTIR. a) esfalerita activada con nanopartículas de PbS, b) esfalerita activada con nanopartículas de PbS + SIPX.

3.4 Estudios de adsorción de colector sobre la superficie de esfalerita activada con nanopartículas.

De acuerdo con el resultado obtenido por UV-Vis, se pudo determinar la longitud del máximo de adsorción del xantato isopropílico de sodio (Figura 50), observando que se presentan dos bandas de adsorción, a 224 nm y 302 nm, el menos intenso se ubicó en 224 nm y se cuantifica como una especie llamada dixantogeno, mientras que el más intenso se ubicó en los 302 nm y se identifica como el SIPX.

De acuerdo con lo reportado por Guzmán *et al.* (2021) la presencia de la especie dixantogeno fue producto de la descomposición u oxidación del xantato en la superficie. La longitud de onda del máximo de absorción que se empleó en los estudios de adsorción fue de 302 nm.

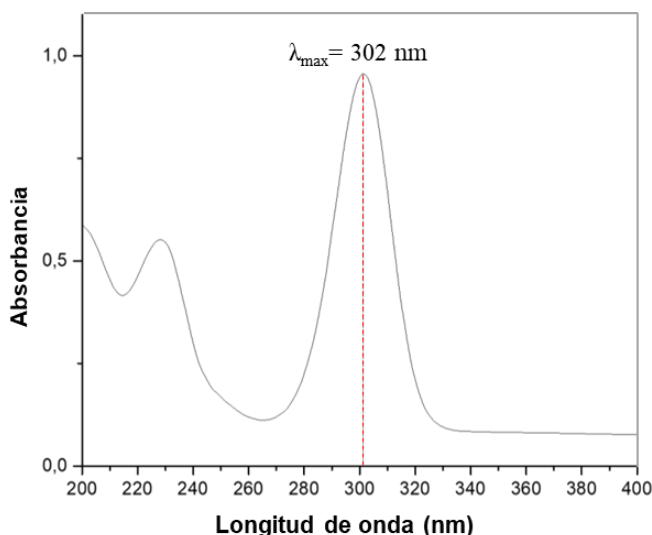


Figura 50. Espectro de adsorción del xantato isopropílico de sodio.

Para la curva de calibración obtenida (Figura 51) con las concentraciones antes descritas se utilizó el colector SIPX. En donde se presenta la curva de calibración uno, la cual demarca el modelo matemático generado que se emplea posteriormente con la cinética e isoterma de adsorción del mineral y mineral con nanopartículas de sulfuro de plata y plomo, en donde el coeficiente de determinación es 0.9998 y se consideran que explican el 99.98 % de la variabilidad de los datos de la curva de calibración.

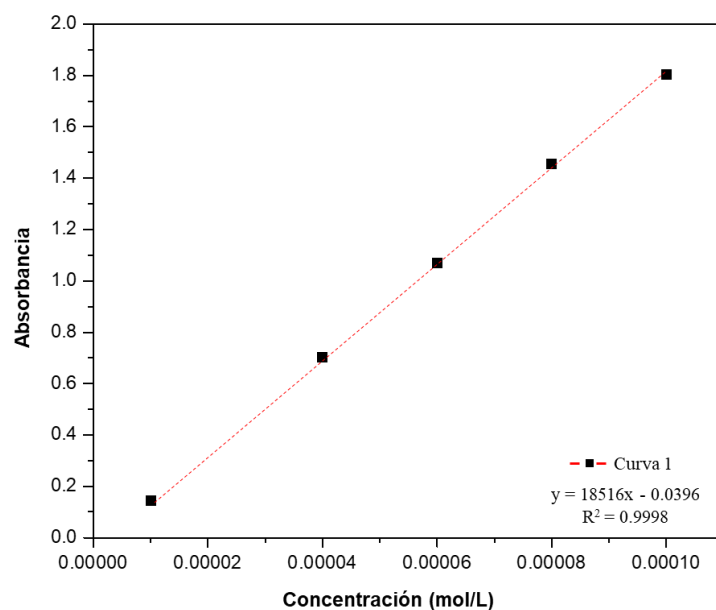


Figura 51. Curva de calibración de SIPX.

Si bien antes de realizar los experimentos de cinéticas e isothermas de adsorción, es indispensable conocer la cantidad adecuada de mineral con la que se debe trabajar, esto mediante una relación masa/volumen, sin embargo, de acuerdo con lo reportado por López Álvarez (2024) y Ávila (2019), en donde se observó que para minerales sulfurosos empleando colectores tipo xantato, 0.1 g de mineral es adecuado para la realización de cinéticas e isothermas. A partir de dicha cantidad se entra en equilibrio, por lo que independientemente de la masa de mineral que se emplee la adsorción no presentara una variación significativa, tomando como base este dato se procedió a obtener las curvas cinéticas correspondientes.

3.4.1 Cinéticas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos

El tiempo de equilibrio para la adsorción de xantato isopropílico de sodio en esfalerita con y sin nanopartículas fue de 1 minuto y no varió significativamente (Figura 52), obteniendo valores de adsorción altos a bajos tiempos.

Para todos los casos en el primer minuto de adición de colector se alcanzó la $q_{\max}$, la cual se mantuvo casi constante. Teniendo en cuenta lo antes descrito y considerando que los tiempos de equilibrio son relativamente bajos se optó por emplear un tiempo de equilibrio de 1 minuto para todos los casos, siendo este último dato el empleado en las isothermas de adsorción realizadas.

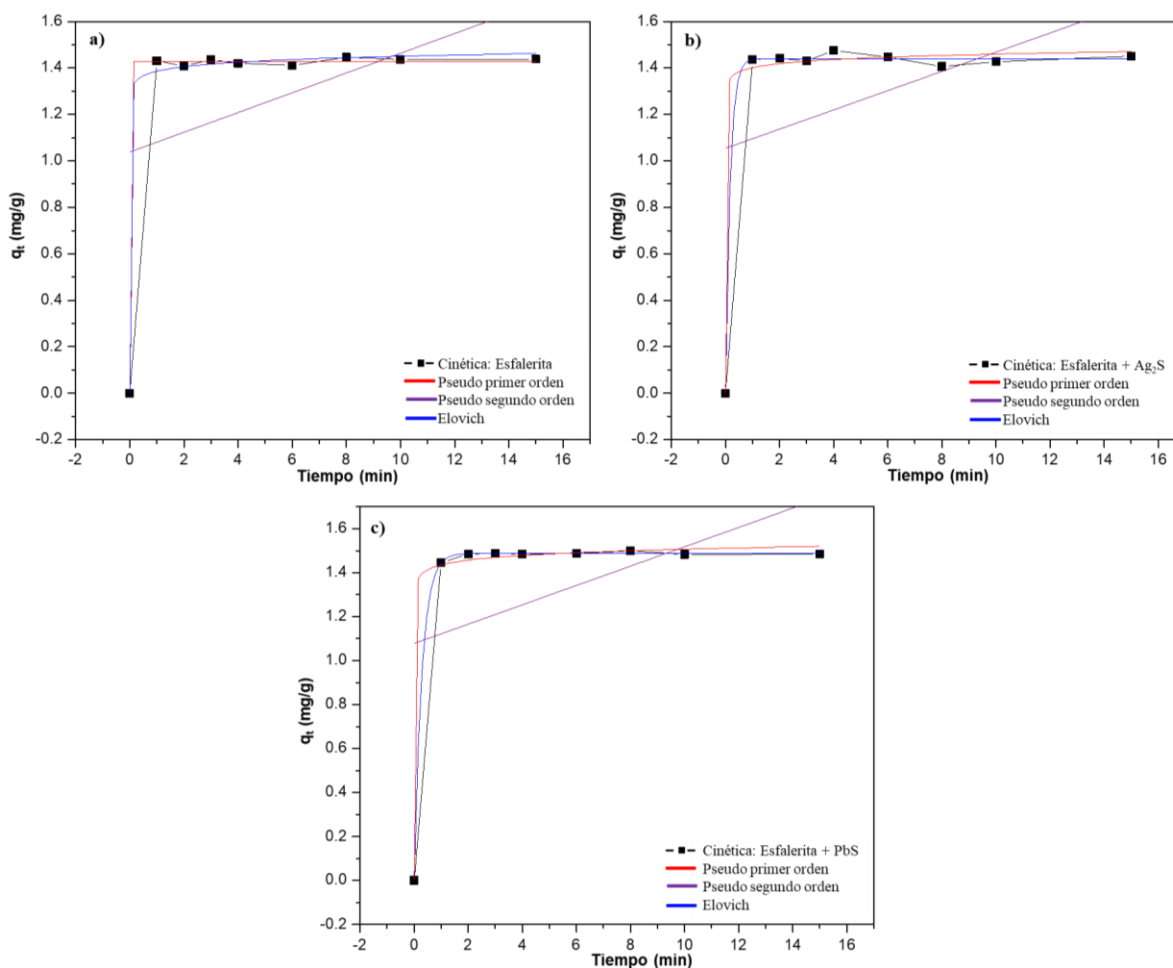


Figura 52. Curvas cinéticas de adsorción, ajustadas a tres modelos cinéticos. a) esfalerita b) esfalerita más método II de NPS de Ag_2S , c) esfalerita más método I de NPS de PbS . A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y a una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{O SIPX}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7-8$, $V = 10 \text{ mL}$

Por otra parte, los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos de adsorción antes descritos, como lo son el de pseudo primer orden (ecuación 2), pseudo segundo orden (ecuación 3) y Elovich (ecuación 4). Para valorar cuál de los modelos fue el que presentó un mejor ajuste en relación con los datos experimentales, se consideró principalmente el R^2 , parámetro el cual se desea que su valor sea lo más cercano a uno, además de X^2 en donde se desea un valor pequeño para este parámetro y por último la RSS que busca que su valor sea lo más pequeño posible. Por lo que las constantes cinéticas y parámetros estadísticos obtenidos del ajuste de los modelos matemáticos de las muestras de esfalerita, esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata y esfalerita con nanopartículas de plomo, se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de los modelos cinéticos.

Resultados de los modelos cinéticos de la muestra de esfalerita			
		Valor	Error estándar
Pseudo primer orden	R^2	0.9991	
	χ^2	0.0001	
	RSS	0.0012	
	q_{eq} (mg/g)	1.4282	0.0047
	k_L (min ⁻¹)	289391	3.1632
Pseudo segundo orden		Valor	Error estándar
	R^2	0.0711	
	χ^2	0.2106	
	RSS	1.4747	
	q_{eq} (mg/g)	1.0382	0.2378
	K_2 (mg/g(min))	0.0394	0.0463
Elovich		Valor	Error estándar
	R^2	0.9976	
	χ^2	0.0005	
	RSS	0.0037	
	a (mg/g(min))	35.775	12.494
	b (mg/g)	1×10^{-20}	1.8×10^{-19}
Resultados de los modelos cinéticos de la muestra de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata.			
		Valor	Error estándar
Pseudo primer orden	R^2	0.9957	
	χ^2	0.0009	
	RSS	0.0068	
	q_{eq} (mg/g)	1.4397	0.0075
	k_L (min ⁻¹)	5.9214	5.6997
Pseudo segundo orden		Valor	Error estándar
	R^2	0.0567	
	χ^2	0.2174	
	RSS	1.5222	
	q_{eq} (mg/g)	1.0541	0.2416
	K_2 (mg/g(min))	0.0372	0.0450
Elovich		Valor	Error estándar
	R^2	0.9982	
	χ^2	0.0003	
	RSS	0.0027	
	a (mg/g(min))	39.484	20.770
	b (mg/g)	3.73×10^{-23}	1.09×10^{-21}

Resultados de los modelos cinéticos de la muestra de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo.			
Pseudo primer orden		Valor	Error estándar
	R^2	0.9982	
	χ^2	0.0004	
	RSS	0.0030	
	q_{eq} (mg/g)	1.4878	0.0019
	k_L (min ⁻¹)	3.5373	0.1282
Pseudo segundo orden		Valor	Error estándar
	R^2	0.0700	
	χ^2	0.2272	
	RSS	1.5907	
	q_{eq} (mg/g)	1.0781	0.2470
	K_2 (mg/g·min)	0.0378	0.0446
Elovich		Valor	Error estándar
	R^2	0.9998	
	χ^2	0.00002	
	RSS	0.00018	
	a (mg/g(min))	32.1715	9.2042
	b (mg/g)	2.8×10^{-19}	3.77×10^{-18}

El modelo cinético que mejor describió el proceso de adsorción del colector con la superficie de la esfalerita sin nanopartículas fue el de pseudo primer orden o también conocido como modelo de Lagergren, por lo que la interacción entre el adsorbente y el adsorbato se llevó a cabo mediante una fisisorción, a diferencia de la esfalerita dosificada con nanopartículas de sulfuro de plata, en donde el modelo que mejor se ajustó fue el de Elovich, teniendo por ende una quimisorción, caso similar al de la esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo en el cual el modelo de Elovich fue el que presentó un mejor ajuste demarcando una interacción química entre las nanopartículas de sulfuro de plomo y el colector, destacando que el mecanismo cambia de fisisorción a quimisorción, por la presencia de las nanopartículas en la superficie del mineral para este caso en particular.

3.4.2 Isotermas de adsorción y aplicación de modelos matemáticos

Utilizando el valor del tiempo de equilibrio antes mencionado (1 min), se generaron las isotermas de adsorción para cada muestra. En donde los datos experimentales obtenidos se ajustaron a modelos de las isotermas de adsorción, los cuales fueron el modelo de Langmuir (ecuación 5), Freundlich (ecuación 6) y SIPS (ecuación 7) (Figura 53). Al igual que en el análisis de resultados de las cinéticas de adsorción se empleo R^2 , X^2 y RSS, para seleccionar cual de los modelos se ajusta mejor a los datos experimentales en cada caso.

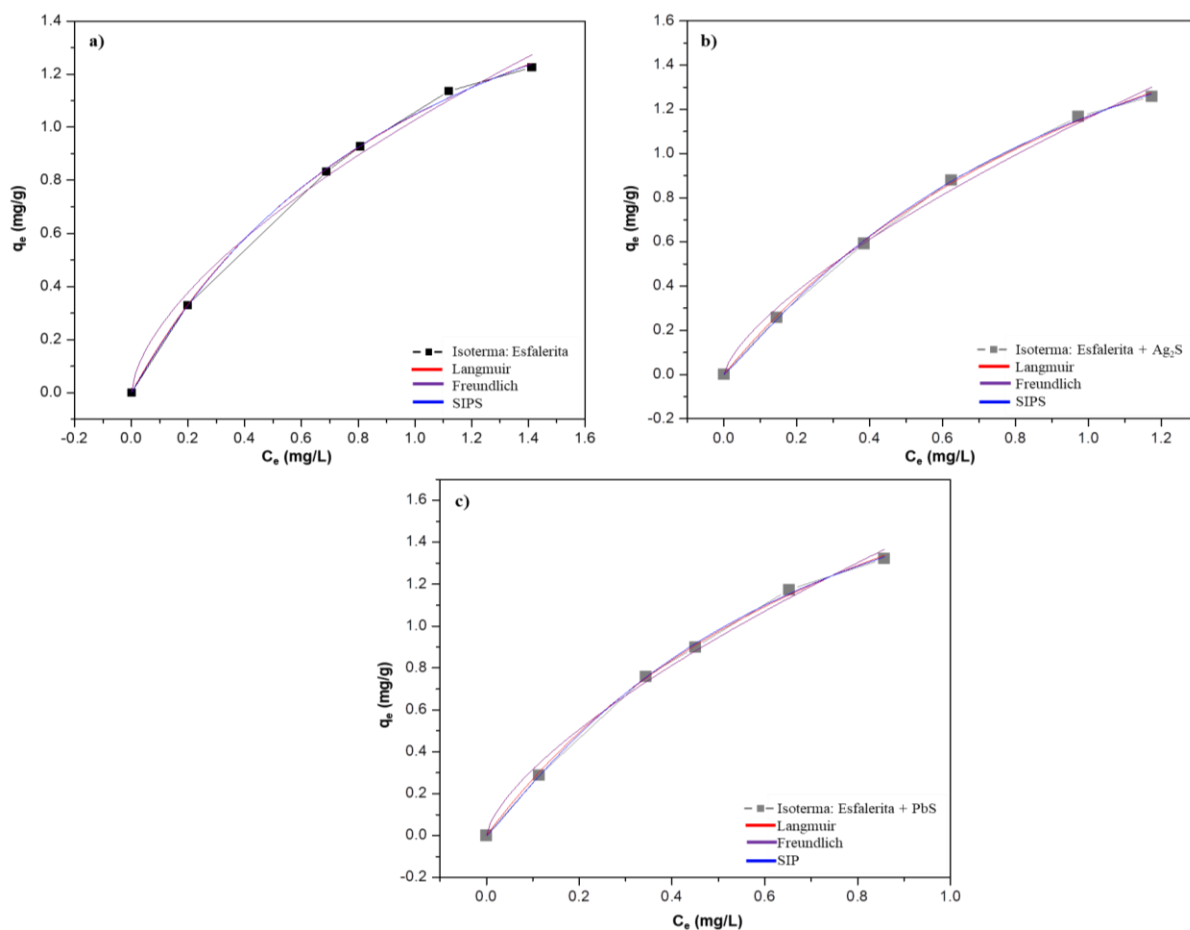


Figura 53. Isotermas de adsorción, ajustadas a tres modelos de isotermas. a) esfalerita b) esfalerita más método II de NPS Ag_2S , c) esfalerita más método I de NPS de PbS . A una concentración de $Ag = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y una concentración de $Pb = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $pH = 7-8$, $V = 10 \text{ mL}$.

Las constantes de las isothermas y parámetros estadísticos obtenidos del ajuste no lineal de los modelos matemáticos de las muestras de esfalerita, esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata y esfalerita con nanopartículas de plomo, se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados de los modelos de isothermas

Resultados de los modelos de isothermas de la muestra de esfalerita.			
Langmuir		Valor	Error estándar
	R^2	0.9995	
	χ^2	0.0001	
	RSS	0.0004	
	q_m (mg/g)	2.4460	0.0792
	K_L (L/mg)	0.7941	0.0463
Freundlich		Valor	Error estándar
	R^2	0.9932	
	χ^2	0.0016	
	RSS	0.0067	
	K_F (mg/g)	1.0626	0.0200
	n	1.5593	0.1173
SIPS		Valor	Error estándar
	R^2	0.9996	
	χ^2	0.00009	
	RSS	0.0002	
	q_m (mg/g)	2.2240	0.1654
	s (L/mg)	0.9536	0.1427
Resultados de los modelos de isothermas de la muestra de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata.			
Langmuir		Valor	Error estándar
	R^2	0.99962	
	χ^2	0.00009	
	RSS	0.0003	
	q_m (mg/g)	2.9240	0.1074
	K_L (L/mg)	0.6756	0.0395
Freundlich		Valor	Error estándar
	R^2	0.9958	
	χ^2	0.0010	
	RSS	0.0043	
	K_F (mg/g)	1.1733	0.0198
	n	1.4027	0.0742
SIPS		Valor	Error estándar
	R^2	0.99966	

	χ^2	0.00008	
	RSS	0.0002	
	q_m (mg/g)	2.5680	0.2503
	s (L/mg)	0.8505	0.1541
	n	0.9383	0.0476
Resultados de los modelos de isotermas de la muestra de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo.			
Langmuir		Valor	Error estándar
	R^2	0.9996	
	χ^2	0.0001	
	RSS	0.0004	
	q_m (mg/g)	3.3266	0.1346
	K_L (L/mg)	0.8431	0.0520
Freundlich		Valor	Error estándar
	R^2	0.9949	
	χ^2	0.0014	
	RSS	0.0057	
	K_F (mg/g)	1.5893	0.0426
	n	1.3784	0.0808
SIPS		Valor	Error estándar
	R^2	0.9999	
	χ^2	0.00005	
	RSS	0.00001	
	q_m (mg/g)	2.7021	0.0562
	s (L/mg)	1.2550	0.0540
	n	0.9020	0.0104

Para los tres tipos de muestras se determinó que el modelo de isoterma que más se ajustó a los datos experimentales recabados fue la isoterma de SIPS, sin embargo, al considerar el parámetro (n), que representa la heterogeneidad de la superficie, la muestra de esfalerita presenta a (n) cercano a la unidad, por lo que, en este caso, el sistema se comporta como una isoterma de Langmuir y se asume la adsorción en una monocapa, con el coeficiente de determinación ajustado de 0.9996, indicando que el modelo explica el 99.96 % de la variabilidad de la serie de datos de la isoterma. Para este modelo la capacidad máxima de adsorción es 2.2240 ± 0.1654 mg/g.

Mientras que, para la muestra de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata el parámetro N fue menor a la unidad, por lo que, el sistema se comporta como una isoterma de Freundlich, indicando una superficie heterogénea, el R^2 indicó que el modelo explica el 99.966 % de la variabilidad de la serie de datos de la isoterma, con una q_m de 2.5680 ± 0.2503 mg/g.

Finalmente, para la muestra de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo el parámetro N fue menor a la unidad, por lo que, el sistema se comporta como una isoterma de Freundlich, indicando una superficie heterogénea, el coeficiente de determinación ajustado explica el 99.99 % de la variabilidad de la serie de datos de la isoterma, destacando la capacidad máxima de adsorción de 2.7021 ± 0.0562 mg/g, siendo la muestra que más adsorbió colector esta última, seguida de la muestra de esfalerita con nanopartículas de Ag_2S y finalizando con esfalerita respectivamente.

3.5 Estudios de microflotación.

3.5.1 Pruebas preliminares de microflotación

Tal como lo reporta López Álvarez (2024), la flotación selectiva se efectúa en lapsos de tiempo cortos, por lo que para las pruebas preliminares de microflotación se utilizaron tres tiempos diferentes bajo las mismas condiciones (5 minutos de tiempo de acondicionamiento, 1 gramo de mineral ya sea con o sin nanopartículas y colector a una concentración de 1×10^{-4} mol/L) y únicamente se varió el pH de 4 a 10 para cada caso, esto último teniendo en consideración los resultados previamente obtenidos en potencial zeta, en donde para dichos valores de pH se presentó una mayor diferencia en el potencial de superficie.

Como se observa en la Figura 54, a medida que el tiempo de flotación aumenta, la recuperación mejora significativamente, especialmente en el minuto cinco, en donde se presenta la mayor recuperación. No obstante, al analizar la eficiencia en función del tiempo, se identificó que en el minuto tres ya se obtiene una recuperación elevada, lo que indica que gran parte del proceso de recuperación ocurre en el minuto tres de la microflotación, por lo que se seleccionó dicho tiempo para los experimentos con DOE.

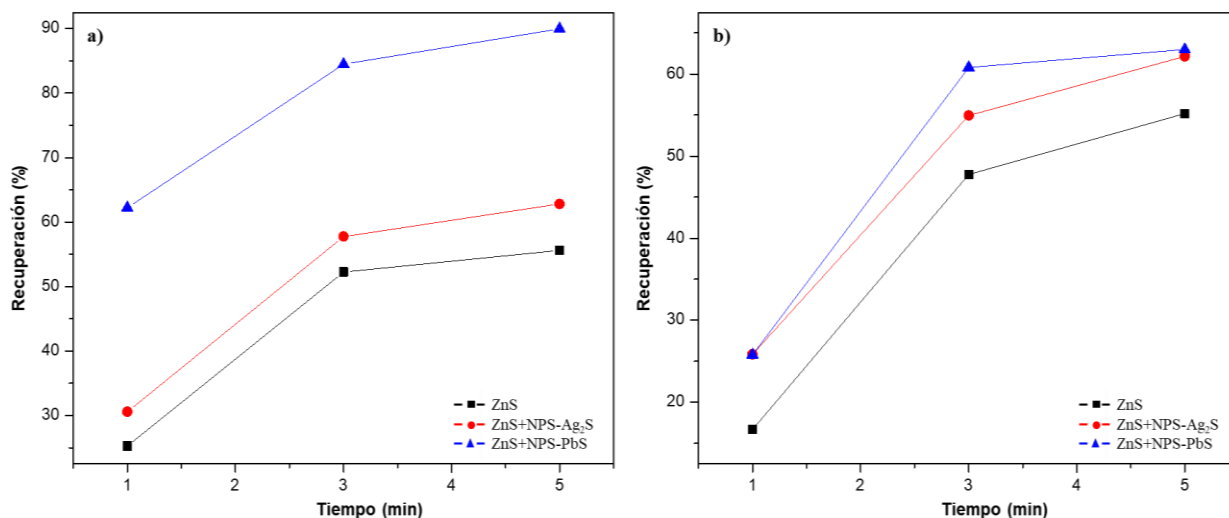


Figura 54. Pruebas preliminares de microflotación en función del tiempo. a) pH 4, b) pH 10.

A una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$,
 $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7-8$.

En la Figura 54a, a un pH de 4 la muestra de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo presentó una recuperación máxima del 89.98%, mientras que al contar con sulfuro de plata la recuperación máxima obtenida se redujo a 62.78%, contando con una recuperación superior del 34.36 % y 12.16% en comparación a la recuperación de la esfalerita con ninguna dosificación de nanopartículas respectivamente.

Sin embargo, estos resultados se aprecian más delimitados a un pH de 10, el cual se esquematiza en la Figura 54b, en donde las muestras de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo y plata presentan una recuperación máxima del 62.99% y 62.15% para cada caso, contando con una eficiencia de recuperación del 7.37% y 6.53%, en comparación a la muestra de esfalerita.

Si bien dichos porcentajes presentan una recuperación y una eficiencia aceptable, estos se pueden mejorar significativamente mediante la optimización de variables de flotación empleando diseño de experimentos.

3.5.2 Diseño de experimentos para optimización de las condiciones de microflotación de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plata

La Tabla 11 muestra el diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de variables de flotación utilizando SIPX como colector y nanopartículas de sulfuro de plata como activador.

Tabla 11. Diseño de experimentos Box-Behnken decodificado para la optimización de microflotaciones de esfalerita activada con NPS de Ag_2S .

Experimento	Dosificación de colector (mol/L)	Dosificación de nanopartículas (mol/L)	pH	Recuperación (%)
1	1×10^{-3}	1×10^{-4}	4	60.62
2	1×10^{-4}	1×10^{-4}	7	45.05
3	1×10^{-3}	1×10^{-3}	7	61.76
4	1×10^{-5}	1×10^{-4}	4	51.8
5	1×10^{-4}	1×10^{-5}	10	62.23
6	1×10^{-4}	1×10^{-3}	4	54.29
7	1×10^{-3}	1×10^{-5}	7	71.28
8	1×10^{-5}	1×10^{-5}	7	55.35
9	1×10^{-4}	1×10^{-4}	7	43.67
10	1×10^{-4}	1×10^{-5}	4	59.56
11	1×10^{-4}	1×10^{-3}	10	48.91
12	1×10^{-3}	1×10^{-4}	10	56.82
13	1×10^{-5}	1×10^{-4}	10	41.58
14	1×10^{-5}	1×10^{-3}	7	46.11
15	1×10^{-4}	1×10^{-4}	7	43.42

La tabla 12 muestra el análisis de varianza (ANOVA) para la recuperación de esfalerita. Todos los factores con valor p inferior a 0.05 (nivel de significancia, α) tienen influencia estadística significativa.

Tabla 12. Análisis de varianza para la recuperación de ZnS dosificada con nanopartículas de sulfuro de plata.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Valor p
A: Dosificación de colector	0.0386976	1	0.0386976	78.64	0.0003
B: Dosificación de nanopartículas	0.0174378	1	0.0174378	35.44	0.0019
C: pH	0.00349866	1	0.00349866	7.11	0.0445
AA	0.0112421	1	0.0112421	22.85	0.005
AB	0.00000196	1	0.00000196	0	0.9521
AC	0.00103041	1	0.00103041	2.09	0.2075
BB	0.0303106	1	0.0303106	61.6	0.0005
BC	0.00162006	1	0.00162006	3.29	0.1293
CC	0.00364143	1	0.00364143	7.4	0.0418
Error	0.00246032	5	0.000492064		
Total	0.105335	14			

El efecto de la DC, DN y el pH indican que son significativos sobre la variable de respuesta, sin embargo, la recuperación exhibe tres dependencias cuadráticas siendo estas pertenecientes a la dosificación de colector ($AA < 0.05$), dosificación de nanopartículas ($BB < 0.05$) y el pH ($CC < 0.05$).

Si bien es de esperar que dichos factores principales mostraran importancia ya que, durante el proceso de flotación, el pH puede modificar la superficie del mineral tal como se destacó en los resultados de potencial zeta y la dosificación de nanopartículas y colector queda ligada a los sitios activos disponibles en donde se tendrá la interacción entre estos.

El modelo matemático generado por el diseño se muestra en la ecuación 11:

$$\begin{aligned} \text{Recuperación (\%)} = & 0.440467 + 0.06955 \times DC - 0.0466875 \times DN - 0.0209125 \times pH + 0.0551792 \\ & \times DC^2 - 0.0007 \times DC \times DN + 0.01605 \times DC \times pH + 0.0906042 \times DN^2 - 0.020125 \times DN \times pH + \\ & 0.0314042 \times pH^2 \end{aligned} \quad (\text{Ec.11})$$

Contando el modelo estadístico con un R^2 de 0.976643, el cual explica el 97.6643% de la variabilidad de la recuperación y un valor promedio de residuos de 0.0221825, lo que destaca la poca diferencia entre los valores estimados y los experimentales obtenidos, mientras que la desviación estándar de los residuos es 0.0113844, marcando nula dispersión.

La Figura 55 muestra el gráfico de efectos principales para las variables de respuesta, donde en el caso de la DC la recuperación disminuye al aumentar la concentración para posteriormente comenzar a aumentar gradualmente incrementándose de igual manera la variable de respuesta. Comportamiento similar con la DN y pH en donde para el primer caso la recuperación máxima disminuye al aumentar la concentración de nanopartículas hasta llegar a un mínimo y aumentar ligeramente, sin embargo, no alcanzando la recuperación máxima inicial, por otra parte, en un medio ácido de 4 se presenta la máxima recuperación teniendo un punto mínimo en 7 y mejorando ligeramente la recuperación a un pH de 10.

Este comportamiento se puede asociar a que al tener una baja DN se logra una mejor activación superficial con la esfalerita ya que se permite una mejor deposición lo cual al aumentar la DN decrece ya que tienden a formar aglomerados (Figura 29b), por ende, al aumentar la DC la recuperación aumenta gradualmente, mientras que al aumentar el pH se fomenta la interacción entre el colector y la superficie activada con NPS, tal como se apreció en los estudios de ángulo de contacto, sin embargo se comienza a generar la degradación inminente del colector lo que repercute significativamente a la recuperación tal y como se apreció en las pruebas preliminares de microflotación (Figura 54) en donde a un pH de 4 la recuperación fue superior que a un pH de 10.

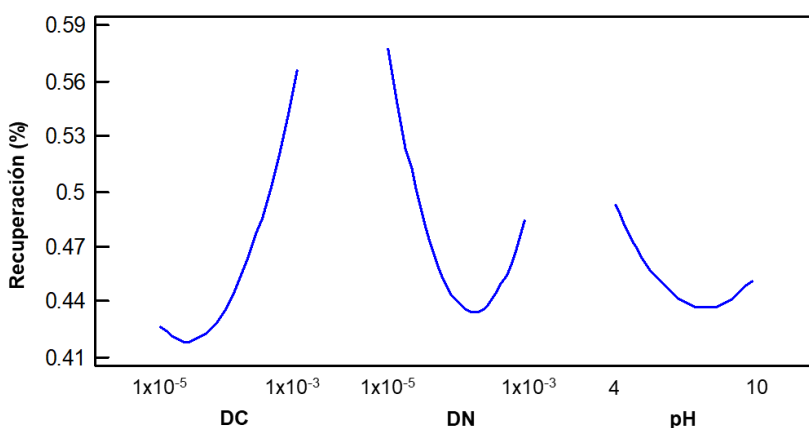


Figura 55. Gráfico de efectos principales para la variable de respuesta, recuperación de mineral activado con nanopartículas de sulfuro de plata.

La Figura 56 muestra la superficie de respuesta para la optimización de la recuperación del mineral activado con nanopartículas de Ag_2S . Por lo que a partir de dicha superficie la recuperación muestra un valor de 74.9535%, con valores óptimos de pH de 10, una DC de 1×10^{-3} (mol/L) y una DN de 1×10^{-5} (mol/L).

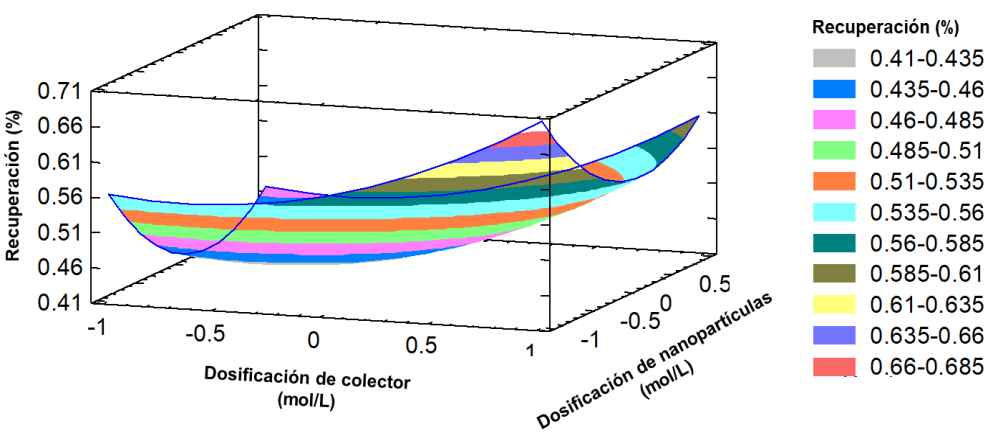


Figura 56. Superficie de respuesta para la optimización de la recuperación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata.

3.5.3 Diseño de experimentos para optimización de las condiciones de microflotación de esfalerita con nanopartículas de sulfuro de plomo

La tabla 13 muestra el diseño de experimentos Box-Behnken para la optimización de variables de flotación utilizando SIPX como colector y nanopartículas de sulfuro de plomo como activador.

Tabla 13. Diseño de experimentos Box-Behnken decodificado para la optimización de microflotaciones de esfalerita activada con NPS de PbS.

Experimento	Dosificación de colector (mol/L)	Dosificación de nanopartículas (mol/L)	pH	Recuperación (%)
1	1×10^{-4}	1×10^{-4}	7	72.71
2	1×10^{-3}	1×10^{-3}	7	85.98
3	1×10^{-4}	1×10^{-3}	4	79.65
4	1×10^{-5}	1×10^{-4}	10	47.06
5	1×10^{-4}	1×10^{-3}	10	69.17
6	1×10^{-4}	1×10^{-5}	10	36.1

7	1×10^{-5}	1×10^{-3}	7	61.82
8	1×10^{-3}	1×10^{-4}	10	77.02
9	1×10^{-3}	1×10^{-5}	7	81.2
10	1×10^{-4}	1×10^{-4}	7	73.36
11	1×10^{-3}	1×10^{-4}	4	85.15
12	1×10^{-5}	1×10^{-5}	7	67.01
13	1×10^{-5}	1×10^{-4}	4	68.21
14	1×10^{-4}	1×10^{-4}	7	73.3
15	1×10^{-4}	1×10^{-5}	4	76.68

La tabla 14 muestra el análisis de varianza (ANOVA) para la recuperación de esfalerita. Todos los factores con valor p inferior a 0.05 (nivel de significancia, α) tienen influencia estadística significativa.

Tabla 14. Análisis de varianza para la recuperación de ZnS dosificada con nanopartículas de sulfuro de plomo.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Valor p
A: Dosificación					
de colector	0.0908445	1	0.0908445	19.35	0.007
B: Dosificación					
de nanopartículas	0.0158687	1	0.0158687	3.38	0.1254
C: pH	0.0806814	1	0.0806814	17.18	0.009
AA	0.00216162	1	0.00216162	0.46	0.5276
AB	0.00248502	1	0.00248502	0.53	0.4995
AC	0.00423801	1	0.00423801	0.9	0.3857
BB	0.00087614	1	0.00087614	0.19	0.6838
BC	0.0226503	1	0.0226503	4.82	0.0795
CC	0.0141151	1	0.0141151	3.01	0.1435
Error	0.0234767	5	0.00469534		
Total	0.258077	14			

El efecto de la DN no es significativo sobre la variable de respuesta, sin embargo, la DC y el pH tienen un efecto significativo, por lo que el modelo matemático generado por el diseño se muestra en la ecuación 12.

$$\text{Recuperación (\%)} = 0.731233 + 0.106562 \times \text{DC} + 0.0445375 \times \text{DN} - 0.100425 \times \text{pH} + 0.0241958 \times \text{DC}^2 + 0.024925 \times \text{DC} \times \text{DN} + 0.03255 \times \text{DC} \times \text{pH} - 0.0154042 \times \text{DN}^2 + 0.07525 \times \text{DN} \times \text{pH} - 0.0618292 \times \text{pH}^2 \quad (\text{Ec.12})$$

Contando el modelo estadístico con un coeficiente de determinación de 0.909032, el cual explica el 90.0932% de la variabilidad de la recuperación y un valor promedio de residuos de 0.0685226, lo que destaca la poca diferencia entre los valores estimados y los experimentales obtenidos, mientras que la desviación estándar de los residuos es 0.0321111, marcando nula dispersión.

La Figura 57 muestra el gráfico de efectos principales para las variables de respuesta, donde en el caso de la DC la recuperación aumenta gradualmente al aumentar la concentración, comportamiento similar pero no tan marcado en la DN, mientras que a un pH en medio ácido de 4 se identifica la máxima recuperación la cual disminuye gradualmente hasta llegar a una mínima recuperación perteneciente a un pH básico de 10.

Este comportamiento se puede asociar a que al tener una baja DN se logra una activación superficial con una eficiencia similar a una dosificación alta debido a una mejor dispersión y activación por parte de las nanopartículas de sulfuro de plomo, caso contrario a las nanopartículas de sulfuro de plata, por otra parte en la DC la recuperación aumenta gradualmente ya que al contar con una mejor activación superficial se tiene a presentar mayor interacción entre la superficie activada y el colector lo que favorece la flotación, sin embargo a medida que se aumenta el pH la degradación inminente del colector repercute significativamente a la recuperación.

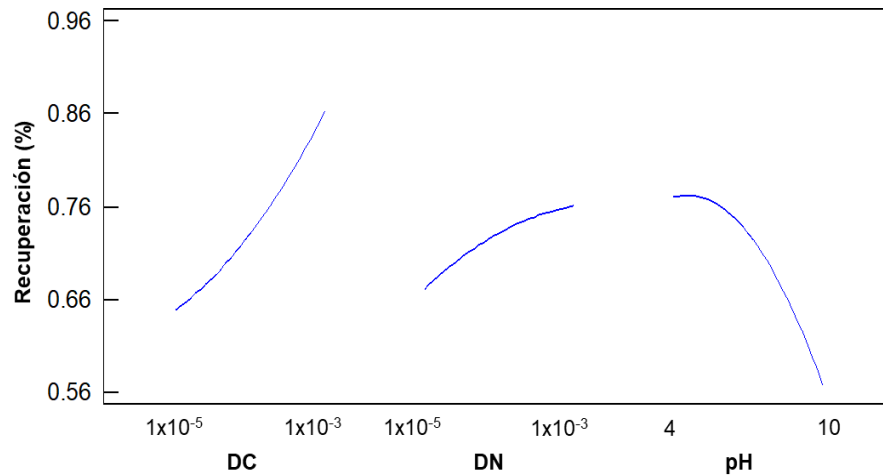


Figura 57. Gráfico de efectos principales para la variable de respuesta, recuperación de mineral activado con nanopartículas de sulfuro de plomo.

La Figura 58 muestra la superficie de respuesta para la optimización de la recuperación del mineral activado con nanopartículas de PbS. Por lo que a partir de dicha superficie la recuperación muestra un valor de 91.627%, con valores óptimos de pH de 7, una DC de 1×10^{-3} (mol/L) y una DN de 1×10^{-3} (mol/L).

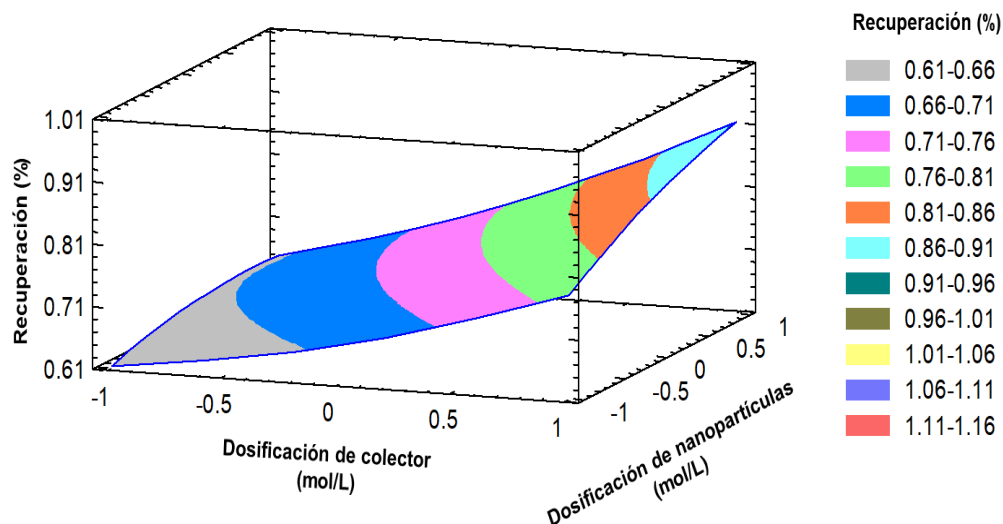


Figura 58. Superficie de respuesta para la optimización de la recuperación de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plomo.

3.5.4 Pruebas de microflotación para la evaluación de condiciones óptimas

Para corroborar los datos obtenidos de las superficies de respuesta, se efectuaron de nueva cuenta flotaciones en lapsos de tiempo cortos, con 5 minutos de tiempo de acondicionamiento y un gramo de mineral activado con nanopartículas de sulfuro de plata o plomo. La Figura 59 esquematiza las recuperaciones obtenidas con las variables óptimas antes descritas para cada caso. Comparándolas con la microflotación de esfalerita que presentó mejores resultados en las pruebas preliminares y la microflotación de esfalerita activada de manera convencional con CuSO_4 .

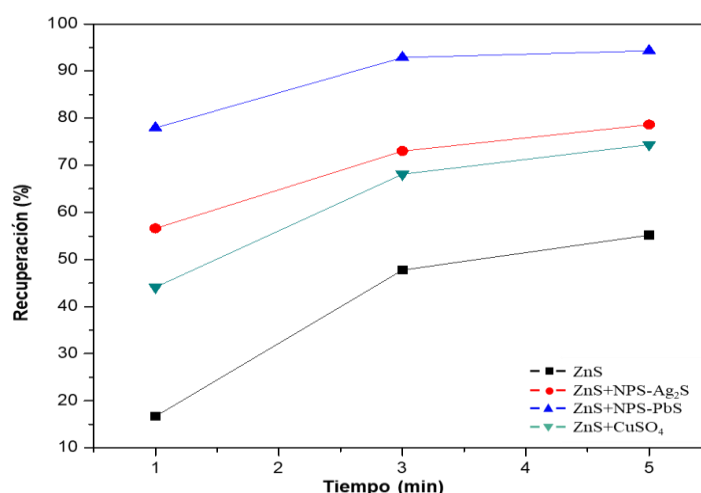


Figura 59. Pruebas de microflotación bajo condiciones óptimas. Método= II (Ag_2S), a una concentración de $\text{Ag} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 10$.

Método= I (PbS), a una concentración de $\text{Pb} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{SIPX} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$.

La muestra de esfalerita activada con nanopartículas de sulfuro de plata presentó una recuperación máxima de 78.62%, mientras que al contar con sulfuro de plomo como activador la recuperación máxima aumentó significativamente hasta un 94.3%.

Comparando dichos datos con la microflotación de esfalerita se obtuvo una eficiencia de recuperación de 23.44% y 39.12% respectivamente, mejorando ampliamente las recuperaciones descritas en las pruebas preliminares antes analizadas, sin embargo, de manera tradicional la esfalerita tiende a activarse con cobre, por lo que es indispensable comparar dicha recuperación con las antes analizadas. Encontrando una recuperación máxima de 74.37% al contar con una activación tradicional con CuSO_4 , con una eficiencia en relación con esta del 4.25% al activar con nanopartículas de sulfuro de plata y 19.93% al activar con nanopartículas de sulfuro de plomo.

3.5.5 Evaluación del efecto de flotación en muestra Charcas II con condiciones óptimas

Considerando la Figura 21 y los datos de la Tabla 8 para la muestra Charcas II es común encontrar el compuesto de interés asociado con una gran cantidad de impurezas, por lo que para corroborar de manera más acertada a la realidad es factible para este estudio realizar pruebas de microflotación en una muestra con estas características.

Por lo que en la Figura 60, se esquematiza la recuperación obtenida en dicha muestra, siendo activada con NPS de sulfuro de plata y plomo, bajo las condiciones óptimas antes identificadas (Figura 56-58) en donde se aprecia claramente que al aumentar el tiempo de flotación la recuperación se favorece para ambos casos.

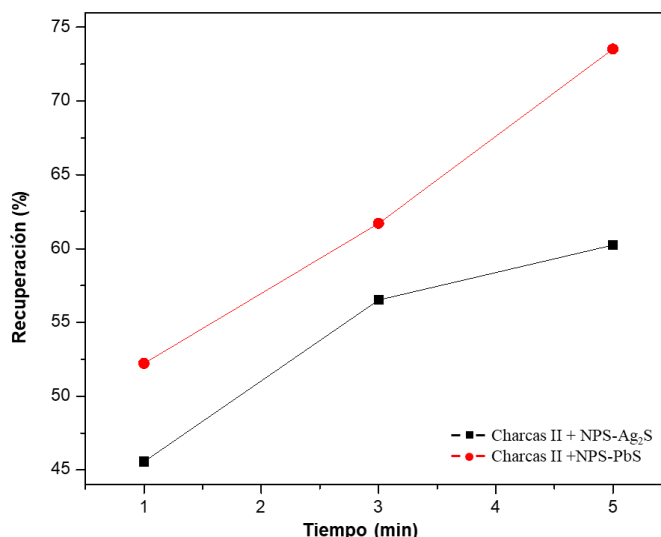


Figura 60. Pruebas de microflotación con variables óptimas en muestra Charcas II. Método= II (Ag₂S), a una concentración de Ag= 1×10^{-5} mol L⁻¹, SIPX = 1×10^{-3} mol L⁻¹, pH= 10. Método = I (PbS), A una concentración de Pb= 1×10^{-3} mol L⁻¹, SIPX = 1×10^{-3} mol L⁻¹, pH= 7.

Sin embargo, queda la incógnita de si al activar la muestra con las nanopartículas trabajadas se presentara una flotación selectiva, lo cual es algo indispensable para la obtención de la esfalerita, por lo que al concluir las flotaciones anteriores los concentrados se sometieron a un análisis cuantitativo de elementos presentes (Tablas 15 y 16).

De acuerdo con la tabla 8 para la muestra Charcas II el contenido de Zn tuvo un valor inicial de 11.98%, y después del proceso de microflotación con nanopartículas de sulfuro de plata como activador superficial, a un tiempo de 1 minuto, el contenido de Zn aumentó a un 16.315 %, sin embargo, a medida que el tiempo de flotación aumenta dicho contenido se ve perjudicado ya que a mayor tiempo de flotación menor la recuperación del compuesto de interés.

Caso similar al contar con nanopartículas de sulfuro de plomo como activador superficial, en donde a un tiempo de 1 minuto el contenido de Zn fue de 19.1933%, el cual decrece conforme transcurre el tiempo. Encontrando un mayor contenido de Zn en el primer minuto de flotación pese a su baja recuperación (Figura 60).

Tabla 15. Análisis elemental por FRX del concentrado obtenido a diferentes tiempos, muestra Charcas II activada con nanopartículas de Ag₂S.

Elemento	Si	S	Ca	Fe	Zn	Pb	LE	Total
Contenido (%) 1 minuto	1.97	1.87	12.92	2.95	16.31	5.22	58.73	100
Contenido (%) 3 minutos	3.32	2.47	16.63	2.90	14.76	4.11	55.78	100
Contenido (%) 5 minutos	3.21	2.02	15.87	2.81	15.65	4.21	56.20	100

Tabla 16. Análisis elemental por FRX del concentrado obtenido a diferentes tiempos, muestra Charcas II activada con nanopartículas de PbS.

Elemento	Si	S	Ca	Fe	Zn	Pb	LE	Total
Contenido (%) 1 minuto	1.88	2.99	9.26	2.79	19.19	7.20	56.72	100
Contenido (%) 3 minutos	2.35	2.90	11.20	2.47	13.45	7.26	60.34	100
Contenido (%) 5 minutos	2.58	3.09	13.04	2.53	12.32	7.10	59.30	100

Conclusiones

-Los resultados obtenidos demuestran que el uso de nanopartículas de sulfuro de plata y sulfuro de plomo es factible y efectivo como estrategia de activación superficial de la esfalerita. Ambas nanopartículas lograron mejorar la recuperación del mineral en comparación con la activación convencional con CuSO_4 , incluso a pesar de su tendencia a aglomerarse, lo que evidencia la capacidad de los agregados de favorecer la flotabilidad de la esfalerita y su potencial aplicación en procesos de beneficio mineral.

-La espectroscopia infrarroja y potencial zeta ayudaron a demostrar en todos los estudios la modificación superficial del mineral por los activadores evaluados; mientras que MEB-EC y MEB facilitó la visualización de las nanopartículas y su distribución.

-Al contar con NPS de PbS (método I) como activadores superficiales de la esfalerita, se favoreció la hidrofobicidad superficial mediante la modificación del ángulo de contacto, encontrando una diferencia de 32° a pH 4 y 15° a pH 10, superando significativamente a la activación tradicional en la que se emplea sulfato de cobre.

- La obtención de las curvas cinéticas de adsorción demuestra que, en el caso de la esfalerita sin nanopartículas, el modelo matemático que mejor describe el proceso es el de pseudo primer orden, indicando un mecanismo de fisisorción. En contraste, cuando se emplearon nanopartículas de sulfuro de plata o de plomo, el modelo que mejor se ajustó fue Elovich, lo que refleja un proceso de quimisorción con una interacción rápida entre adsorbente y adsorbato, principalmente en los primeros minutos. En todos los casos, el tiempo de equilibrio se alcanzó en tan solo 1 minuto.

-Por otra parte, el modelo matemático que mejor describe todas las isotermas realizadas fue el de SIPS. Este modelo evidenció un incremento en la capacidad máxima de adsorción al emplear nanopartículas: 0.344 mg/g con Ag_2S y 0.478 mg/g con PbS , en comparación con la esfalerita sin nanopartículas.

-El método I de síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo fue el que presentó mejores resultados en todos los casos; no obstante, presenta algunas desventajas, entre ellas la tendencia a la aglomeración, lo que reduce la superficie disponible durante la activación del mineral. El

tamaño promedio de partícula obtenido fue de 28 nm, lo que favoreció a obtener una recuperación máxima cercana al 95% en las pruebas de microflotación, con las variables óptimas recabadas de DOE, las cuales son un pH de 7, una DC de 1×10^{-3} (mol/L) y una DN de 1×10^{-3} (mol/L).

-El método II de síntesis de nanopartículas de sulfuro de plata es el segundo con mejores resultados, sin embargo, cuenta con una serie de desventajas como una mayor tendencia a la aglomeración, lo cual disminuye la distribución superficial al momento de activar el mineral, repercutiendo de manera negativa en las recuperaciones con una máxima cercana al 79% en las pruebas de microflotación con las variables óptimas descritas por DOE, las cuales son un pH de 10, una DC de 1×10^{-3} (mol/L) y una DN de 1×10^{-5} (mol/L).

-Si bien para su aplicación a nivel industrial aún es necesario optimizar aspectos relacionados con la reducción de costos de síntesis y la escalabilidad de los métodos, los resultados obtenidos demuestran que su implementación es factible. En este sentido, los nanomateriales de sulfuros metálicos como el plomo y la plata representan una alternativa prometedora para mejorar la eficiencia de los procesos de flotación de esfalerita, debido a su alta selectividad de hacia la superficie de la esfalerita, lo que favorece su activación específica frente a otros minerales presentes y que incrementa no solo la recuperación, sino también la pureza del concentrado obtenido.

Bibliografía

- Ahmet, S., Cemil, A., Derya, K. D. y Alper, B. (2014). Micro/nano-encapsulated n- heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126 (0927-0248), pp. 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.023>.
- Aikawa, K., Ito, M., Kusano, A., Jeon, S., Park, I., Hiroyoshi, N. Development of a sustainable process for complex sulfide ores containing Anglesite: Effect of Anglesite on Sphalerite floatability, enhanced depression of Sphalerite by extracting Anglesite, and recovery of extracted Pb^{2+} as zero-valent Pb by cementation using zero-valent Fe. *Minerales* 2022, 12, 723.
- Aragón, A. (2021). Técnicas de caracterización y procedimientos empleados en la mineralogía aplicada al beneficio de minerales. México: Ibukku.
- Ávila Márquez, D. M. (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 maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Ávila Márquez, D. M., Blanco Flores, A., Toledo Jaldin, H. P., González Torres, M., Vilchis Nestor, A. R., Reyes Domínguez, I. A., y Aquino García, R. (2024). Metal Sulfide Nanoparticles as Sphalerite Surface Activators to Improve Zinc Recovery Through Flotation Process. *Separations*, 11(12), 358. <https://doi.org/10.3390/separations11120358>.
- Ávila Márquez, D. M., Gutiérrez Calderón, Z., Reyes Domínguez, I. A., Toledo Jaldin, H. P., y Blanco Flores, A. (2024). Efecto del método de deposición de nanopartículas de sulfuro de cobre en la esfalerita para la concentración de zinc. XXI Encuentro Sobre Procesamiento de Minerales. San Luis Potosí, S.L.P., México.
- Ávila Márquez, D. M., Vilaso Cadre, J. E., Reyes Domínguez, I. A., Blanco Flores, A. y Toledo Jaldin, H. P. (2021). Activación de la superficie de esfalerita para la recuperación de Zn utilizando nanopartículas de sulfuro de cobre. *Investigación aplicada, un enfoque en la tecnología*, 12 (665-670).

- Ayawei, N., Ebelegi, A., Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1 (039817), pp. 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- Beltrán Palacios, C. (2019). Evaluación de sensores electroquímicos con nanopartículas de sulfuros metálicos para la determinación de xantato etílico de potasio. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Blanco Flores, A., Sánchez Mendieta, V., Gutiérrez Segura, E., Vilchis Néstor, A, R. y Morales Luckie, R, A. (2016). Novel tuffite/Fe-Cu oxides nanocomposite with functionality for dye removal in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2213-3437). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.007>.
- Boehlke, P. R. (2022). Scanning Electron Microscopy. *Salem Press Encyclopedia of Science*.
- Bongiwe Mbuyazi, T. (2022). Synthesis, morphological, optical, and photocatalytic studies of lead sulfide and tin sulfide nanoparticles. Tesis de Maestría. University of Kwazulu-Natal, Durban, Sudáfrica.
- Boulton, A., Fornasiero, D. y Ralston, J. (2005). Effect of iron content in sphalerite on flotation. *Minerals Engineering*, 18 (1120-1122). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.03.008>.
- Briceño Oyola, Y, Y., y Moran Quispe, K, J., (2021). Activación de la esfalerita por ion plomo en presencia del xantato de etilo en el proceso de flotación en la planta concentradora de Huari de la UNCP. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Del Centro del Perú, Perú.
- Bulatovic, S. (2007). Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volumen 1: flotation of sulfide ores, Ontario, Canada, Elsevier, pp. 19-21.
- Cadogan, S, P., Hahn, C, J., Rausch, M, H. y Froba, A, P. (2017). Study on the applicability of dynamic light scattering (DLS) to microemulsions including supercritical carbon dioxide-swollen micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 499 (202-208). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.111>.

CIQTEK. (2022). Field Emission Scanning Electron Microscope. Recuperado 15 de noviembre de 2024, de <https://iesmat.com/wp-content/uploads/2024/01/Brochure-SEM5000-CIQTEK.pdf>.

Codelco Educa. Flotación burbujas de cobre. (2019).
<https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/flotacion.html>.

Cromtek. (2022). Ángulo de contacto: ¿Qué es y cómo se calcula? .Recuperado 02 de noviembre de 2023, de <https://www.cromtek.cl/2021/03/31/angulo-de-contacto-que-es-y-como-se-calcula/> .

CYTEC Industries (2010), Mining Chemicals Handbook, USA.

D8 ADVANCE. (s. f.). Bruker. Recuperado 16 de octubre de 2023, de <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>.

Davar, F., Mohammadikish, M., Loghman-Estarki, M. y Masteri-Farahan, M. (2014). Synthesis of micro-and nanosized PbS with different morphologies by the hydrothermal process. *Ceramics International*, 40 (0272-8842). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.009>.

Dong, J., Liu, Q., Subhonqulov, S, H., Sheng, 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 (0892-6875). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107756>.

Douglas, S., James, H. y Timothy, N. (2008). Principios de análisis instrumental. *Cengage learning/Thompson Internacional*.

Duan, S., Tang, R., Xue, Z., Zhang, X., Zhao, Y., Zhang, W., Zhang, J., Wang, B., Zeng, S. y Sun, D. (2015). Effective removal of Pb(II) using magnetic Co_{0.6}Fe_{2.4}O₄ micro-particles as the adsorbent: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for its adsorption, *Physicochem. Eng. Aspects* 469, 211–223.

Enazi, N, M. (2023). Structural, optical, morphological, sun-light driven photocatalytic and antimicrobial investigations of Ag₂S and Cu/Ag₂S nanoparticles. *Saudi Journal of*

Biological Sciences, 30 (1319-562X). <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2023.103840>.

Feldheim, D. y Foss, C. (2002). Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. CRC, pp. 2-8.

Feng, Y., Chen, Y. y Chen, J. (2024). The mechanism of surface activation in sphalerite by metal ions with d10 electronic configurations: Experimental and DFT study. *Applied Surface Science*, 649 (0169-4332). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159181>.

Granados, J. A., Pérez, M., Ruiz, A. M., Beas, E. G., Labra, M., Hernández, F. R., Tapia, J. C. y Cobos, J. A. (2020). Characterization by FTIR of sphalerite obtained in the flotation without collector in the presence of ferric iron. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2020*, 1 (451–457). https://doi.org/10.1007/978-3-030-36628-5_44.

Guzmán, R. C., Ramírez, M. L., Villareal, G. S., De la rosa, C. S., Vera, T. G., Carrillo, M. Diego. y Arzola, F. I. (2021). Adsorption of sodium isopropyl xanthate (z-11) on sub-bituminous carbono. *South Florida Journal of Development*, 2 (8268-8277). <https://doi.org/10.46932/sfjdv2n5-140>.

Hajji, S., Turki, T., Boubakri, A., Amor, M. y Mzoughi, N. (2017). Study of cadmium adsorption onto calcite using full factorial experiment design. *Desalination and Water Treatment*, 83 (1944-3986). <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21079>.

Hu, Y., Sun, W., Wang, D. (2009). Electrochemical Flotation Separation of Sulphide Minerals. In: *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi-org.bibliotecaipn.idm.oclc.org/10.1007/978-3-540-92179-0_10.

Huerta Valencia, 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, México.

Jiang, W., Wu, Z., Yue, X., Yuan, S., Lu, H. y Liang, B. (2015). The photocatalytic performance of Ag₂S under visible and near-infrared light irradiation and its degradation mechanism. *RSC Advances*, 5 (24064-24071). [10.1039/C4RA15774E](https://doi.org/10.1039/C4RA15774E).

Karimi, S., Tavakkoli Y, M., Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of the adsorption

- mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107 (1364-0321). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025>.
- Klein, C. y Hurlbut, C. S. (1997). *Manual de Mineralogía* (4ta ed, Vol. 2). México, Reverté S.A.
- Klimpel, R. R., Dhansen, R. y Fee, B. S. (1986). Selection of Flotation Reagents for Mineral Flotation. Design and Installation of Concentration and Dewatering Circuit, A.L. Mular and M.A. Anderson, Capítulo 26: 384-404.
- Kosmulski, M. y Maczka, E. (2022). Zeta potential in dispersions of titania nanoparticles in moderately polar solvents stabilized with anionic surfactants. *Journal of Molecular Liquids*, 355 (0167-7322). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118972>.
- Kruszelnicki, M., Polowczyk, I. y Przemyslaw, B. K. (2024). Insight into the influence of surface wettability on flotation properties of solid particles – Critical contact angle in flotation. *Powder Technology*, 431 (0032-5910). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.119056>.
- Kyzas, G. Z., y Matis, K. A. (2018). Flotation in water and wastewater treatment. *Processes*, 6 (8), 116. <https://doi.org/10.3390/pr6080116>.
- Li, F., Huang, Y., Zhang, Y., Wang, M., Chen, L. y Jia, Y. (2021). Flotation and adsorption mechanism studies of antimony sulfide with 5-heptyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione as a collector. *Minerals Engineering*, 172 (0892-6875). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107164>.
- Li, M., Liu, Y., Zhang, Y., Chang, T., Yang, D., Xiao, K., Arbiol, J., Ibáñez, M. y Cabot, A. (2022). Room temperature aqueous-based synthesis of copper-doped lead sulfide nanoparticles for thermoelectric application. *Chemical Engineering Journal*, 433 (1385-8947). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133837>.
- Liu, W., Wang, X., Liu, W., Wei, D., Wang, B. y Shen, Y. (2015). Synergistic Adsorption of N-dodecyl Ethylenediamine Along with Polyethylene Glycol (PEG) on Quartz. *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (1452-3981). [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11179-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11179-5).

- López Álvarez, 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, México.
- Machuca, L, E, L. (2015). Evaluación del uso de NaSH en el circuito de flotación selectiva de molibdeno de los pelambres. Memoria de licenciatura publicada. Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- Mendoza, N, P., Vela, E, D. y Delgado, F, P. (2022). Nanopartículas de origen natural. *La Crónica de Hoy*. Recuperado 18 de septiembre de 2025, de <https://www.cronica.com.mx/academia/nanoparticulas-origen-natural.html>.
- Mining México. (2022). *El zinc en la mira de la minería mexicana*. Recuperado 06 de marzo de 2023, de <https://miningmexico.com/zinc-mineria-mexico-metales-mineros-minas/>.
- Monhemius, A. J. (1977). Precipitation diagrams for metal-hydroxides, sulfides, arsenates and phosphates. Transactions of the institution of mining and metallurgy section c-mineral processing and extractive metallurgy, 86(DEC), C202-C206.
- Monyake, K, C. y Alagha, L. (2022). Enhanced separation of base metal sulfides in flotation systems using Chitosan-grafted-Polyacrylamides. *Separation and Purification Technology*, 281 (1383-5866). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119818>.
- Pérez Reyes, M., Martínez Trejo, J, D., Beas Palacios, E., Reyes Domínguez, I, A., Guerrero Flores, M, U., Ruiz Teja, A, M., Labra Pérez, M., Tapia Juárez, J, C. y Hernández Barrientos, F, R. (2022). Study of the Collectorless Flotation Behavior of Galena in the Presence of Ferric Ion. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2022*, 1 (978-3-030-92373-0). https://doi.org/10.1007/978-3-030-92373-0_40.
- Pochapski, D, J., Carvalho dos Santos, C., Leite, G, W., Pulcinelli, S, H. y Santilli, C, V. (2021). Zeta Potential and Colloidal Stability Predictions for Inorganic Nanoparticle Dispersions: Effects of Experimental Conditions and Electrokinetic Models on the Interpretation of Results. *Langmuir*, 37 (13379–13389). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02056>.
- Priyanka, U., Gowda Akshay, K, M., Elisha, M, G., Teja Surya, B., Nitish, N. y Mohan Raj, B.

- (2017). Biologically synthesized PbS nanoparticles for the detection of arsenic in water. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119 (0964-8305). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.009>.
- Pulido, G, I., Salas, A. (2011). Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu(II) Y Pb(II). *Metalurgia*, 47 (0034-8570). [10.3989/revmetalm.1048](https://doi.org/10.3989/revmetalm.1048).
- Reactivos Nacionales S. A. (s.f). Tipos de xantatos. Recuperado de: <http://www.renasa.com.pe/xantatos.htm>
- Reza, A. (2021). An easy-to-work precursor and low-temperature method for synthesis of ultrafine and high purity SnS and PbS semiconductor nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, 131 (1387-7003). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108767>.
- Rocha Castro, J, L. (2018). Efecto del hierro en solución sólida en la esfalerita, en la adsorción de colector tionocarbamato y su relevancia en flotación. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Sadovnikov, S, I., Gusev, A, I. y Rempel, A, A. (2015). Artificial silver sulfide Ag₂S: Crystal structure and particle size in deposited powders. *Superlattices and Microstructures*, 83 (0749-6036). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.024>.
- Salatic, D., Pustiric, S. y Dakovic, D. (1975). Influence of copper and zinc salts on the surface phenomena of galena, chalcopyrite and sphalerite and the correlation between their zeta-potentials and floatability. Proc. 11 th Int. Miner. Congr., Cagliari.
- Servicio Geológico Mexicano. (2017). Clasificación de los minerales. Recuperado 17 de marzo de 2023, de <https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Clasificacion-de-los-minerales.html>.
- Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons.
- Steininger, J. (1968). The depression of sphalerite and pyrite by basic complexes of copper and sulphydryl flotation collectors. *Min. Metall. Eng.* March. 34–41.

- Sun, X., Yu, J., Zhang, W., Li, P., Li, Y. 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 (0169-4332). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160059>.
- Toledo Jaldin, H, P. (2019). Síntesis y caracterización de materiales compuestos [MAGNETITA/HKUST-1] y [residuo orgánico/MAGNETITA/HKUST-1] para la remoción de plaguicidas. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Vergouw, J, M., Difeo, A., Xu, Z. y Finch, J, A. (1998). An agglomeration study of sulphide minerals using zeta potential and settling rate. Part II: sphalerite/pyrite and sphalerite/galena. *Minerals Engineering*, 11 (605-614). [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(98\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(98)00045-4).
- Vilasó Cadre, J, E. (2022). Evaluación de reactivos convencionales y no convencionales para la flotación de carbón mineral de bajo rango. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Wang, C, Q., Wang, H., Fu, J, G., y Liu, Y, N. (2015). Flotation separation of waste plastics for recycling—A review. *Waste Management*, 41 (28-38). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.027>.
- Wang, Z., Han, G. y Feng, Q. (2024). Selective flotation of galena and sphalerite using N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid as an eco-friendly depressant. *Green and Smart Mining Engineering*, 1 (2950-5550). <https://doi.org/10.1016/j.gsme.2024.03.001>.
- Wenqing, Q., Wei, Q., Jiao, F., Yang, C., Liu, R., Wang, P. y Ke, L. (2013). Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate. *International Journal of Mining Science and Technology*, 23 (2095-2686). <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2013.04.022>.
- Yang, S., Pelton, R., Montgomery, M. y Cui, Y. (2012). Nanoparticle Flotation Collectors III: The Role of Nanoparticle Diameter. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (4882–4890).

- Yu, J., Sun, X., Li, Y., Han, Y. y Gao, P. (2024). A novel selective collector MIBATC and its performance on flotation separation of chalcopyrite from sphalerite and pyrite. *Minerals Engineering*, 216 (0892-6875). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108875>.
- Zhang, W., Jin, X., Feng, Z., Zheng, R., Cao, J., Chen, J., Sun, W., Xu, S. y Gao, Z. (2023). Collectorless flotation separation of molybdenite from complex sulfide minerals employing a bi-carbonyl depressant. *Separation and Purification Technology*, 322 (1383-5866). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124207>.
- Zhang, Y., Cao, Z., Cao, Y. y Sun, C. (2013). FTIR studies of xanthate adsorption on chalcopyrite, pentlandite and pyrite surfaces. *Journal of Molecular Structure*, 1048 (0022-2860). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.06.015>.