

1
250



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

RECUPERACION DE PLOMO CON SURFACTANTES
DE CADENA LARGA POR FLOTACION IONICA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
JOSE LUIS ALVARADO LOPEZ



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

CAPITULO I. INTRODUCCION.	1
CAPITULO II. BASES TEORICAS.	5
FLOTACION IONICA.	5
Potencialidad de la técnica.	6
SURFACTANTES.	8
Propiedades fisicoquímicas.	10
Efecto de fuerza iónica.	12
INTERACCIONES ION-SURFACTANTE.	12
Precipitación de sales surfactantes.	12
1. Equilibrio de precipitación.	12
2. Equilibrio de micelización.	14
INTERACCION SOLIDO-SURFACTANTE.	15
Interacciones normales en sistemas de flotación iónica.	15
Interacciones normales sustrato sólido-surfactante.	15
Adsorción de surfactante y floculación.	16
PLOMO.	17
Metalurgia del plomo.	18
CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL.	20
REACTIVOS.	20
MODO OPERATORIO.	20
Flotación iónica.	20
precipitación.	21
Propiedades fisicoquímicas.	22
CAPITULO IV. RESULTADOS.	24
RECUPERACION DE PLOMO POR FLOTACION IONICA.	24
SOLUBILIDAD DEL OCTILBENCENSULFONATO DE PLOMO.	24
Precipitación de iones plomo.	24
Determinación de la CMC.	26
Diagrama de solubilidad.	26
FLOCULACION DE Pb(OBS)₂.	29
Turbidimetría.	29
Potencial electrocinético de las partículas de Pb(OBS) ₂ .	29
EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE PLOMO.	29
EFFECTO DE LA FUERZA IONICA (pH 1.0).	31
EFFECTO DE LA NATURALEZA DEL SURFACTANTE.	31
CAPITULO V. DISCUSION.	34
PROCESO DE FLOTACION IONICA.	34
Precipitación de Pb(OBS) ₂ .	35
Adsorción de iones.	35
1. Adsorción de iones Pb ²⁺ .	35

2. Adsorción de iones OBS^- .	37
3. Isoterma de adsorción.	37
Floculación de octilbencensulfonato de plomo.	42
INTERPRETACION DEL FENOMENO	45
Aplicación del Modelo de condensación bidimensional.	45
EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE PLOMO.	46
EFFECTO DE LA FUERZA IONICA (pH 1.0).	47
EFFECTO DE LA NATURALEZA DEL SURFACTANTE.	47
CAPITULO VI. CONCLUSIONES. .	48
ANEXO I.	50
ANEXO II.	60
BIBLIOGRAFIA.	64

INTRODUCCION.

Casi todos los metales a excepción del oro, platino, plata y parcialmente el cobre, se encuentran en la corteza terrestre en forma de minerales, es decir, combinaciones químicas naturales del metal con otros elementos.

Las operaciones de metalurgia extractiva tienen en común las nociones de separación, es decir, obtener el concentrado mineral y el metal de interés. En la primera etapa de concentración, se prepara mecánicamente al mineral para liberar las entidades mineralógicas valorizables. En la segunda etapa, una vez que se han liberado suficientemente las especies minerales, éstas se separan de la ganga para obtener uno o mas concentrados, sin alterar la naturaleza de los minerales, basándose en las características de las diversas partículas (densidad, color, forma, propiedades magnéticas, propiedades superficiales, propiedades químicas, radioactividad, etc.). Finalmente se evacuan los estériles o ganga y se transportan las pulpas para su posterior tratamiento.

Existen dos categorías de procesos que pueden combinarse para obtener el metal. Los tratamientos por vía seca a alta temperatura (pirometalurgia) y los tratamientos por vía húmeda (hidrometalurgia).

La hidrometalurgia se refiere a la producción de metales a partir de los minerales por vía acuosa, se aplica a los metales no reactivos, es decir, a aquellos que presentan afinidad moderada por el oxígeno y por los metaloides [1].

La aplicación industrial de los procesos hidrometalúrgicos es relativamente reciente, dado que, el tratamiento químico de los minerales solo es viable sólo si se obtiene el producto a precio accesible. Estos procesos toman gran importancia como consecuencia del gigantismo de la explotación a

partir de los últimos 20 años, y consecuentemente, con el tratamiento de minerales cada vez más pobres y más complejos.

Actualmente es importante y existe gran interés en recuperar sustancias estratégicas a partir de subproductos presentes en la alimentación de los procesos de concentración. Estas sustancias las cuales, normalmente son eliminadas con los estériles cuando han sido procesados a partir de los concentrados minerales, en los que la ganga ha sido eliminada (ya que no consume reactivo lixivante), a partir directamente de minerales cuyos valores presentan leyes bajas, la ganga consume poco lixivante, las especies son fácilmente lixiviables y el material es poroso. Por otro lado, los procesos hidrometalúrgicos son muy flexibles y no contaminantes de la atmósfera. En el caso del agua las precauciones son relativamente simples. No es imposible que un día la hidrometalurgia reemplace en gran parte a la pirometalurgia. En efecto, una vez que las materias se han disuelto, éstas pueden separarse por precipitación selectiva, por extracción por solventes, por resinas de intercambio iónico, etc., para su posterior reducción y refinación.

Desde el punto de vista de impacto ambiental, es bien conocida la presencia de metales pesados y otros contaminantes, en una gran cantidad de residuos y efluentes industriales. Actualmente, en nuestro país, los procesos de tratamiento de efluentes toman gran auge. Sin embargo, es importante concientizarnos de que los desechos sólidos industriales son también una fuente importante de contaminación ambiental y que ameritan, al igual que los efluentes, el ser tratados.

Las razones expuestas anteriormente han motivado la búsqueda de técnicas alternativas de separación y concentración. Bajo este contexto, nace la técnica de flotación iónica.

La flotación iónica, de aplicación relativamente reciente [2], es un método de separación y concentración aplicable a las soluciones diluidas de la especie iónica a extraer (1×10^{-2} M a 1×10^{-6} M), utilizando reactivos que en general presentan propiedades surfactantes. El proceso consiste en la introducción en el medio de reacción, de dicho agente orgánico, el cuál, interacciona químicamente con la especie a extraer para formar un complejo, soluble o no. La especie recuperada se encuentra bajo forma sólida en la espuma resultante del paso ascendente de un flujo de burbujas de gas a través de la solución. El principio de la técnica se basa en el uso de un colector, el cual es un surfactante iónico de carga opuesta al ion que va a ser flotado.

Las curvas típicas de flotación iónica presentan un máximo de recuperación. La eficiencia del proceso depende de una interacción química entre el colector y el catión metálico (precipitación), y de una interacción fisicoquímica responsable de las propiedades superficiales del precipitado (adsorción de surfactante). El exceso de colector es responsable de la disminución de los rendimientos [3].

OBJETIVO

El presente trabajo forma parte de un proyecto global de recuperación de valores metálicos mediante flotación iónica, a partir de soluciones de lixiviación de minerales y de eliminación de especies tóxicas, con el fin de aminorar el impacto ambiental.

En el trabajo se analizan de manera sistemática los aspectos básicos del proceso de flotación iónica de plomo con el SOBS y con el SLS, y se plantea la técnica como una posible alternativa para la extracción de plomo.

Se estudian los factores que controlan dicha extracción comparándolos brevemente con sistemas de flotación iónica ya estudiados, $Ba(LS)_2$ y

Ba(OBS)₂, con el objeto de ampliar los conocimientos del área y de aplicar los resultados obtenidos.

Así mismo, se presenta la técnica de flotación iónica como una alternativa para la recuperación y/o eliminación de plomo a partir de minerales complejos y de bajo grado, de efluentes industriales, de residuos sólidos, de materias primas, etc.

BASES TEORICAS.

FLOTACION IONICA

La técnica de flotación iónica, es un método de separación por adsorción sobre burbujas [4], aplicable a la recuperación o extracción de una especie iónica en solución, mediante la adición de un surfactante al [5] medio de reacción (FIGURA 1).

El proceso es similar a la técnica tradicional de flotación de minerales y por analogía, el agente químico (surfactante), es llamado colector. La flotación de minerales se utiliza para separar fases sólidas, mientras que la técnica de flotación iónica generalmente separa un sólido de una fase líquida.

Existen otras variables de flotación iónica como son la flotación de precipitados de primera y segunda especie [6], y la flotación de coloides también llamada flotación por adsorción [7].

La flotación de precipitados se basa en la precipitación de la especie a extraer utilizando un reactivo quelante, que al interaccionar con el ion forma un sólido, hidrófobo o no. La selección del colector se hace por analogía con los criterios de extracción líquido-líquido, con los de gravimetría y con los de intercambio iónico.

Cuando el sólido que se obtiene es hidrófobo, éste flota de manera natural (flotación de precipitados de segunda especie); mientras que, si el sólido es hidrófilo la flotación se realiza, proporcionando hidrofobicidad al sólido mediante la adición de una pequeña cantidad de surfactante (flotación de precipitados de primera especie).

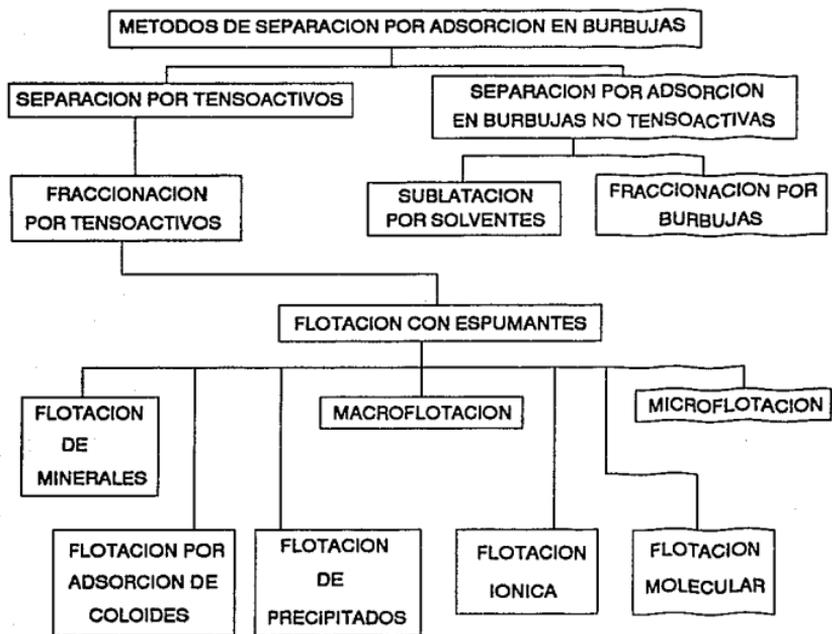


FIGURA 1. Clasificación de los métodos de separación por adsorción sobre burbujas [8]

Finalmente, la flotación por adsorción sobre coloides consiste en precipitar la especie a extraer con un acarreador inorgánico, formado "in situ". El ion de interés coprecipita o se adsorbe sobre éste, el sólido resultante al igual que en el caso anterior puede flotarse con la adición de pequeñas cantidades de surfactante.

Potencialidad de la técnica.

La técnica de flotación iónica tiene un campo de aplicación muy amplio, se aplica en la recuperación de valores metálicos y de elementos traza de las soluciones de lixiviación, en el tratamiento y purificación de efluentes y residuos industriales, en la purificación de productos farmacológicos, materias primas, etc. Por otro lado, cabe mencionar que la técnica de flotación iónica resulta ser un proceso bastante sencillo y de bajo costo.

Para analizar la potencialidad de la técnica de flotación iónica, se presenta el siguiente caso :

Existe un proceso industrial para la recuperación de plomo y plata (FIGURA 2), a partir de licores de lixiviación de galena con sulfato férrico [9]. El residuo contiene de 1.38-2.5 %Pb, 0.6-0.82 %Cu, 0.033-0.046 %Ag y 1.2-1.5 %Fe, aprox. 8 %S, 10% yeso, proveniente de la descomposición de dolomita y un 10% de carbón como materia orgánica. La lixiviación de éste con sulfato férrico, se lleva a cabo a presiones de oxígeno de aproximadamente 208 KPa, durante 30 minutos a una temperatura de 115 °C. En estas condiciones se recupera el 85% de la plata, el 70% de cobre y el 97.4% de plomo en la solución.

Del plomo remanente, residuo sólido, el 96% se presenta como $PbSO_4$, y es fácilmente recuperable a 80-90 °C después de 20-30 minutos de estar en

contacto con el lixivante que contiene 25% de NaCl. Bajo estas condiciones se substraen también el 50% de la plata.

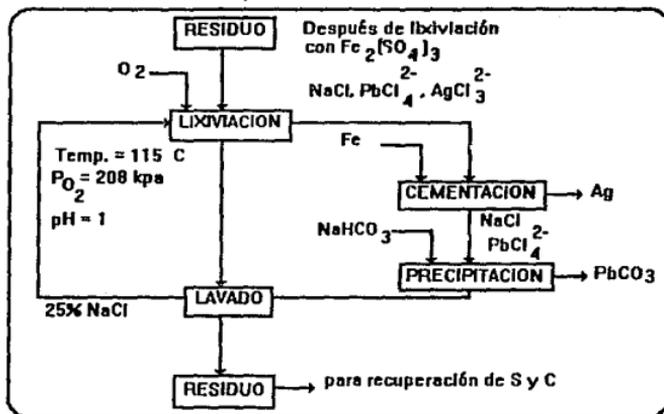


FIGURA 2. Proceso de recuperación de plomo y plata a partir de sólidos residuales provenientes de la lixiviación de galena con sulfato férrico [9].

El licor de lixiviación que ahora contiene 0.19 g/l de Ag, 0.2 g/l de Cu, 3.67 g/l de Pb y 0.7 g/l de Fe(III), se somete a cementación adicionando fierro. Después de esta operación de concentración de plata y de cobre, el licor contiene 0.019 g/l de Ag 0.03 g/l de Cu. El plomo se precipita como PbCO_3 , agregando NaHCO_3 . Después de la precipitación el licor contiene 0.12 g/l de Pb. Aquí, el efluente sale del proceso de recuperación de S y C, conteniendo 0.12 g/l Pb, 0.019 g/l Ag y 0.03 g/l de Cu. Es en esta etapa del proceso donde puede aplicarse la técnica de flotación iónica para recuperar y/o eliminar el Pb, el As y el Cu residuales ya que esta técnica permite trabajar a concentraciones bajas de la especie a extraer (10^{-2} a 10^{-6} M).

SURFACTANTES

Un tensoactivo o surfactante es una sustancia que en solución acuosa provoca una disminución de la tensión superficial del agua, debido a la orientación de sus cadenas anfifílicas hacia la interfase líquido-gas.

Una molécula de tensoactivo está formada por dos partes, de carácter contradictorio (FIGURA 3):

- Una parte hidrófoba constituida por una cadena hidrocarbonada.
- Una parte hidrófila constituida por uno o varios grupos polares.

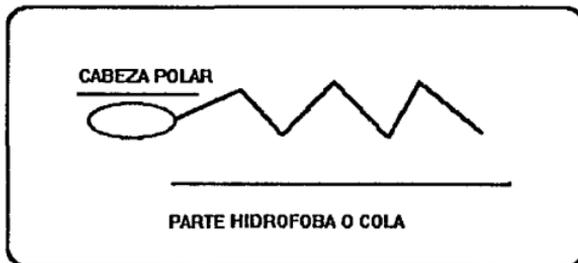


FIGURA 3. Representación esquemática de un ion surfactante o monómero.

Los surfactantes pueden tener carácter aniónico como los sulfatos, sulfonatos, etc. catiónico como las aminas, sales amonio cuaternarias, etc. y pueden presentar carácter no iónico o neutro.

En solución acuosa las moléculas de surfactante tienden a sustraer su parte hidrófoba del contacto del agua, mientras que la parte hidrófila se hidrata (FIGURA 4).

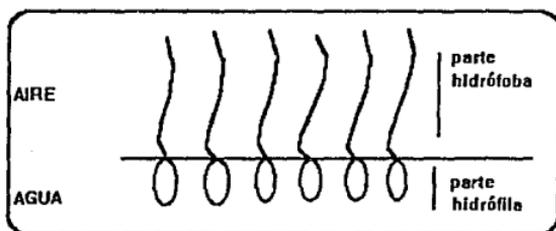


FIGURA 4. Esquema de la orientación de un surfactante en solución acuosa.

Esto ocasiona una fuerte adsorción de moléculas en la interfase líquido-gas, y que a partir de cierto valor de concentración y de temperatura, los monómeros se autoasocian para formar las llamadas fases micelares o liotróficas (FIGURA 5).

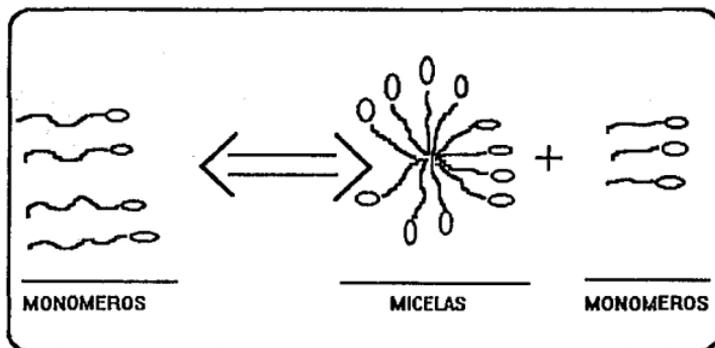


FIGURA 5. Formación de agregados micelares.

Propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades fisicoquímicas de los surfactantes iónicos son :

- La temperatura de Krafft (T_k)
- La concentración de saturación ($T < T_k$)
- La concentración micelar crítica CMC ($T > T_k$)

El análisis de la curva típica de la solubilidad del tensoactivo en función de la temperatura (FIGURA 6) hace notar un parámetro particularmente importante, la temperatura de Krafft.

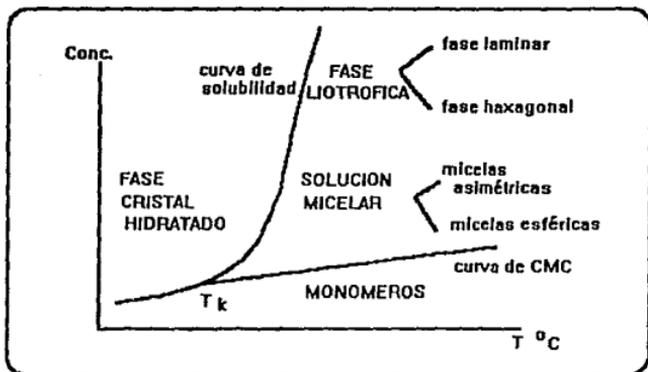


FIGURA 6. Variación de la solubilidad de un tensoactivo con la temperatura.

Para temperaturas inferiores al punto de Krafft existen en solución únicamente monómeros. Cuando la concentración de éstos alcanza o se aproxima a la saturación, el tensoactivo precipita bajo la forma de cristal hidratado, fase sólida en la cual las moléculas se unen y presentan una sola conformación.

Cuando la temperatura sobrepasa el punto de Krafft, la solubilidad del tensoactivo aumenta bruscamente debido a la formación de agregados esféricos micelares. La concentración a la cual se forman estas micelas es llamada concentración micelar crítica (CMC).

La CMC es una característica de todo tensoactivo y corresponde a la concentración de saturación del monómero. Más allá de la CMC, a medida que la concentración total aumenta, se obtiene una serie de equilibrios entre

monómeros y fases condensadas (desde micelas esféricas hasta la fase micelar liotrófica).

Efecto de fuerza iónica.

El aumento en la fuerza iónica abate la CMC del medio y por tanto, la solubilidad del catión metálico aumenta [10]. La expresión del producto de solubilidad, (K_s), en este caso debe ser corregida con los coeficientes de actividad [11]. Más allá de la CMC, el efecto detergente de las micelas es más débil que en medio acuoso diluido y la inversión de la curva de solubilidad es meramente menos brusca. El aumento de la fuerza iónica, μ , afecta el grado de asociación micelar (y/n). Mysels observó que el número de agregación de las micelas aumenta con la salinidad del medio. La CMC es menos sensible a la variación de concentración de los iones M^{2+} , si el medio está concentrado en electrolito [12].

INTERACCIONES ION-SURFACTANTE.

Precipitación de sales surfactantes.

El producto de solubilidad se puede mostrar en un gráfico de coordenadas logarítmicas, mostrando la concentración del catión metálico como una función de la concentración del anión surfactante, ambas al equilibrio.

La curva obtenida presenta dos dominios:

1. Equilibrio de precipitación

Para valores bajos de concentración de equilibrio de surfactante, la solubilidad del catión metálico decrece linealmente con el incremento de la concentración de equilibrio de surfactante.

La pendiente de la curva se incrementa alrededor de la CMC, es decir, la solubilidad del catión metálico aumenta con la concentración adicional de surfactante (FIGURA 7).

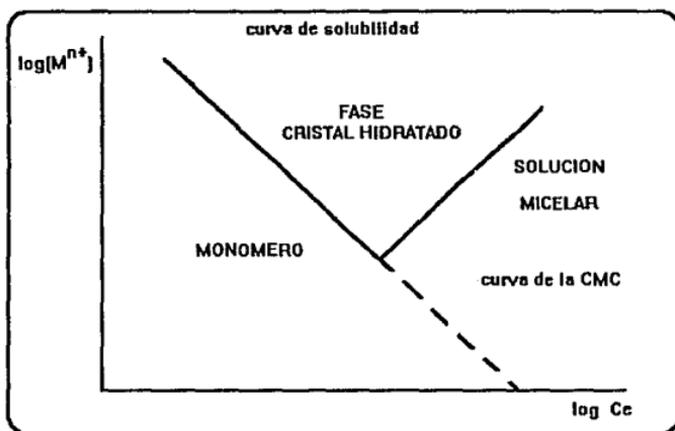
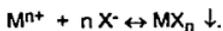


FIGURA 7. Solubilidad de un catión metálico en presencia de un surfactante.

La curva presenta un mínimo de solubilidad que generalmente coincide con la CMC. Zundel [13] ha observado que la solubilidad puede todavía decrecer más allá de ésta.

El surfactante se comporta como un electrolito fuerte, es decir, los iones están en forma de monómeros (C_0).

La solubilidad del catión metálico, M^{n+} , está gobernada por la constante del producto de solubilidad para el equilibrio de precipitación :



La constante del producto de solubilidad se define de la siguiente manera :

$$K_{ps} = [M^{n+}][X^-]^n, \text{ es decir}$$

$$K_{ps} = [M^{n+}]_e C_e^n$$

La ecuación anterior puede escribirse como sigue:

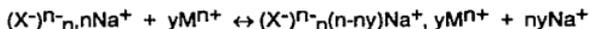
$$\log [M^{n+}]_e = n \log C_e - pK_s$$

Esta traduce la variación lineal de la solubilidad del catión con la concentración de equilibrio del colector.

El valor absoluto de la pendiente de la curva corresponde a la estequiometría de la reacción y la ordenada al origen corresponde al valor de la constante del producto de solubilidad del equilibrio de precipitación.

2. Equilibrio de micelización

Por otra parte, al alcanzar la CMC, el número de micelas aumenta y se produce un intercambio iónico entre la doble capa eléctrica de las micelas y el precipitado formado; siendo éste el responsable de la redisolución micelar (efecto detergente), la cual, en el caso de metales bivalentes alcanza aproximadamente el 1% [10]. El equilibrio de micelización se puede representar:



$(X^-)_{n-1}$ representa la micela compuesta de n monómeros, y el número de iones metálicos asociados a cada micela y n el número de agregación.

En el medio reaccionante los iones surfactantes no entran en la fase cristal hidratado sino que están presentes en la fase monómeros (C_e), y tanto en el equilibrio de precipitación, como en la fase de micelar.

Siendo la expresión del producto de solubilidad

$$K_{ps} = [M^{n+}]_{\text{no asociado micelar}} CMC^n$$

Combinando las ecuaciones anteriores, se obtiene una expresión que nos permite valorar la solubilidad del catión metálico en función de la concentración total al equilibrio de surfactante en presencia de micelas:

$$\log [M^{n+}] = \log (y/n C_e + Kps/(CMC)^2 - y/n (CMC))$$

Se ha encontrado que la CMC del surfactante es muy sensible a la presencia de cationes multivalentes, M^{n+} . El aumento de la solubilidad del catión provoca la disminución de la CMC, y por tanto, incrementa el efecto detergente [10].

INTERACCION SOLIDO-SURFACTANTE

Interacciones normales en sistemas de flotación iónica.

Los sistemas en flotación iónica son sistemas de interacción débil. No hay a priori ninguna interacción química entre el ión adsorbido y los sitios superficiales del adsorbente (precipitado). De acuerdo con las reglas de Fayans [14], la carga superficial de las partículas en estudio, es del mismo signo que la carga del ion adsorbido.

Interacciones normales sustrato sólido-surfactante.

Después de la formación del precipitado (sistema de interacciones fuertes), ocurre una segunda interacción entre el precipitado y el tensoactivo (sistema de interacciones débiles), la retención de surfactante en el sólido precipitado [15].

El valor de la C_e de surfactante a la cual se produce su adsorción sobre el sustrato sólido (precipitado) depende de la interacción normal sustrato-surfactante, es decir, el trabajo de extracción de la molécula adsorbida de su sitio, y de las interacciones laterales, atractivas o repulsivas, de tipo Van der Waals entre las moléculas de tensoactivo.

Los sitios más energéticos (interacción fuerte sólido-surfactante), se llenan a valores bajos de concentración de monómero surfactante, C_e , dicha interacción se aprecia con la sobresaturación, $\Delta\mu$, con respecto a una fase de referencia, la fase cristal líquido correspondiente en este caso a la fase micelar:

$$\Delta\mu = KT \ln(C_e/C)$$

$$C_e = aC$$

$$C_e = aCMC$$

Adsorción de surfactante y floculación.

Las interacciones que ocurren entre el ion y el colector, producen la formación de un sólido hidrófobo (no polar) el cual es muy sensible a la adición de tensoactivo. A determinadas concentraciones de éste, el precipitado puede flocular o no.

La floculación se produce a concentraciones bajas de tensoactivo. Mientras no se rebase la concentración correspondiente a la estequiometría de la interacción ion metálico y surfactante, obteniéndose un sólido bien floculado (hidrófobo). En solución se observa una gran cantidad de partículas de consistencia esponjosa, suspendidas en un sobrenadante completamente transparente.

Al aumentar la concentración, más allá de la estequiometría del equilibrio de precipitación, hay una retención o adsorción importante de tensoactivo (FIGURA 8). Esta se manifiesta por un cambio brusco del potencial electrocinético, el cuál se detecta directamente en la solución con la presencia de un sobrenadante turbio y la disminución de la cantidad de precipitado. Esto se explica, con base en la repulsión entre las partículas debido a la carga adquirida con la adsorción de surfactante. Este proceso constituye el depósito de la segunda monocapa.

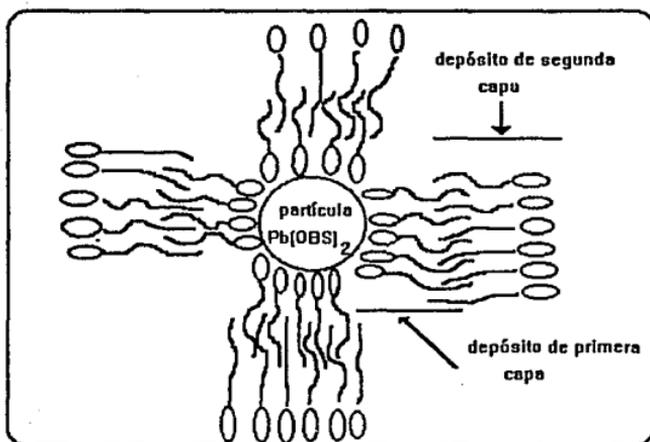


FIGURA 8. Adsorción de surfactante. Depósito de primera y segunda monocapas.

Se ha observado que a concentraciones aún mayores en tensoactivo, se repite el fenómeno de floculación, es decir, a concentraciones muy elevadas de surfactante, se obtienen de nuevo partículas bien floculadas e hidrófobas [16].

PLOMO

El plomo como la mayoría de los metales se presenta muy rara vez en el estado nativo [9]. En estado casi puro contiene plata y antimonio. El sulfuro de plomo, llamado galena, es uno de los sulfuros metálicos más comunes y más

ampliamente distribuidos en la naturaleza, contiene con frecuencia sulfuro de plata y ocasionalmente sulfuros de zinc, cadmio, antimonio, bismuto y cobre. Algunas veces llega a contener plata y oro nativos. Los minerales asociados frecuentemente con la galena son la esferalerita, la calcopirita, la piritita, la tetrahedrita, la buornita y otros sulfuros; menas de plata, cuarzo, calcita, dolomita, otros carbonatos, barita, fluorita, etc.

La galena ordinaria contiene generalmente una pequeña cantidad de telurio y la galena argentífera lleva con frecuencia una cantidad apreciable de plata, siendo fuente importante, además del plomo, de éste metal.

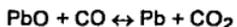
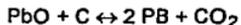
Metalurgia del plomo.

El plomo y el zinc son dos metales que se presentan la mayor parte de las veces asociados [17]. Así, se obtienen concentrados de plomo que contienen zinc y blendas con plomo.

El plomo se obtiene en hornos de cuba por fusión ligeramente reductora de la carga, constituida por el aglomerado, fundentes y coque. En el horno, la carga desciende mientras la corriente gaseosa asciende, diferenciándose de abajo hacia arriba, las siguientes zonas:

- una zona oxidante cerca de las toberas, donde se consume el coque
- una zona de reducción directa donde se produce CO, las reacciones

son:



- una zona de reducción indirecta donde el CO_2 reduce a los óxidos (SO_2).

El plomo sale del horno a 600-800 °C y de ahí pasa a refinación.

La refinación del plomo se hace por vía seca y por electrólisis. Durante la refinación por vía seca, la oxidación puede efectuarse en hornos de reverbero a 700-900 °C o en presencia de escoria sódica. Los métodos de refinación electrolítica de plomo más utilizados son el de Keith (electrolito PbSO_4 disuelto en $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) y el de Betts (electrolito $\text{PbSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disuelto en H_2SiF_6).

PARTE EXPERIMENTAL.

REACTIVOS.

Los reactivos utilizados fueron nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$, marca Mallinkrodt, grado RA; octilbencensulfonato de sodio $C_{14}H_{17}SO_3Na$ (representado como SOBS), marca Aldrich, al 98 % de pureza; laurilsulfato de sodio $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (representado como SLS), marca Aldrich, al 98 % de pureza y HNO_3 ácido nítrico al 65 %, marca Mallinkrodt, grado RA.

MODO OPERATORIO.

Las operaciones de precipitación y flotación iónica se llevaron a cabo con soluciones acuosas conteniendo 1×10^{-3} M y 5×10^{-4} M de nitrato de plomo y con concentraciones crecientes de octilbencensulfonato de sodio, a pH natural y a pH 1.0 (fijado con HNO_3), con el objeto de estudiar el efecto de la concentración inicial de plomo y el efecto de la fuerza iónica del medio sobre los rendimientos de flotación.

La precipitación del octilbencensulfonato de plomo se caracterizó a pH natural (6.0).

Flotación iónica.

La celda de flotación utilizada (FIGURA 9), consiste en un tubo de vidrio recto con una membrana pososa (abertura de poro de 4.5 a 10 μm) y cuyas dimensiones son 17 cm de altura, 3 cm de diámetro interno y 150 ml de capacidad.

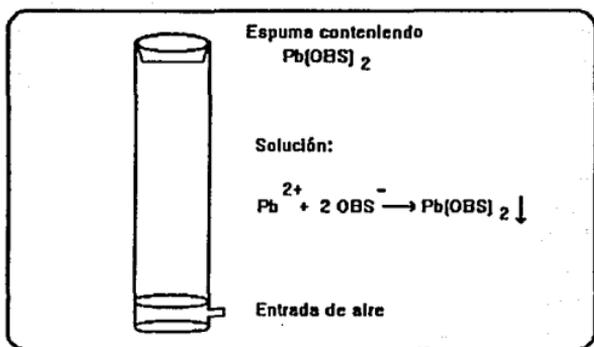


FIGURA 9. Celda de flotación iónica.

La recuperación se realizó con un flujo constante de aire durante dos minutos, recuperando el sólido contenido en la espuma con una espátula. El rendimiento se determinó a partir del análisis de plomo residual total en la solución flotada (previa destrucción del surfactante residual por repetidas adiciones de ácido nítrico y por calentamiento hasta sequedad), por espectrometría de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 403.

Precipitación.

Una vez realizada la precipitación, las soluciones fueron condicionadas (agitación y temperatura controladas) durante un tiempo de 24 horas, después del cual, se realizó la separación de fases por filtración y en los casos requeridos por ultrafiltración con membranas. El rendimiento de precipitación se determinó con el análisis del plomo libre en el filtrado, como en el caso de la flotación.

El análisis del surfactante libre se realizó midiendo en el filtrado su absorbancia a 260.7 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 2.

El diagrama de solubilidad para la caracterización del equilibrio de precipitación se trazó a partir de las concentraciones al equilibrio de plomo y de surfactante, $[Pb^{2+}]_e$ y $[OBS^-]_e$ respectivamente.

Propiedades fisicoquímicas.

Las mediciones de las propiedades fisico-químicas fueron realizadas a concentración de Pb constante, con incrementos en las concentraciones de surfactante C_T .

El potencial electrocinético se determinó para las partículas precipitadas de las soluciones de $PbOBS_2$, con el objeto de observar la carga superficial de éstas, adquirida por la adsorción de tensoactivo. Las mediciones se realizaron en un Zeta-meter mod. 3.0+.

Las determinaciones turbidimétricas fueron realizadas después de la decantación (40 a 60 min.), por un método indirecto descrito en el anexo I.

Las medidas de conductividad de las soluciones fueron determinadas a pH natural, para la serie de precipitación con un conductímetro - resistímetro CDRV Taccussel. Dichas medidas se realizaron para la determinación de la CMC, ésta se registra en el cambio de pendiente, de la curva determinada.

En medios de fuerza iónica elevada, pH 1.0, las determinaciones conductimétricas tienen poca efectividad debido a las altas concentraciones de iones H^+ presentes en la solución; por lo que a pH's ácidos se recomienda la determinación por el método de tensión superficial. Las medidas de tensión superficial constituyen un método más adecuado, para determinar la CMC cuando la fuerza iónica es elevada. La variación es en sentido inverso al

método conductimétrico; aquí de igual forma el valor de CMC se registra en el cambio de pendiente.

Por otra parte, el valor de la CMC se puede determinar con el cambio de coloración del complejo formado entre el ion surfactante (monómero) y la rodamina B y entre las micelas y la rodamina B. El método consiste en adicionar 50 μ l de solución de rodamina B al 1% a una alícuota de 5 ml de sobrenadante de las soluciones de precipitación. Antes de la CMC la coloración del complejo formado con el ion surfactante es violeta, y en presencia de micelas, ésta cambia a rosa fosforescente.

RESULTADOS.

Todos los resultados se presentan en función de la concentración molar de surfactante total adicionado, C_T , y del parámetro de flotación iónica ϕ , definido como:

$$\phi = C_T/[Pb^{2+}]_0$$

donde $[Pb^{2+}]_0$ representa la concentración inicial de plomo en la solución.

El porcentaje de recuperación por flotación se calcula con la siguiente relación:

$$\% R = (1 - [Pb^{2+}]_r/[Pb^{2+}]_0) \times 100$$

donde $[Pb^{2+}]_r$ es la concentración residual de plomo, es decir, el plomo total no flotado.

RECUPERACION DE PLOMO POR FLOTACION IONICA.

La curva de recuperación obtenida se muestra en la FIGURA 10. La recuperación se incrementa con ϕ , es decir, con la concentración de surfactante adicionado, C_T .

Con $\phi=1$ la recuperación fué cercana al 50%, con $\phi=2$ ésta alcanza el 90% y con $\phi=3$ es mayor al 99%. Para $\phi=18$ la recuperación disminuye ligeramente hasta 91.5%, sin embargo, en este caso, a partir de $\phi=20$ ésta aumenta de nuevo.

SOLUBILIDAD DEL OCTILBENCENSULFONATO DE PLOMO.

Precipitación de iones plomo.

La precipitación se incrementa también al aumentar la concentración de surfactante, es decir, con C_T . Esta excede al 99% a partir de $\phi=3$.

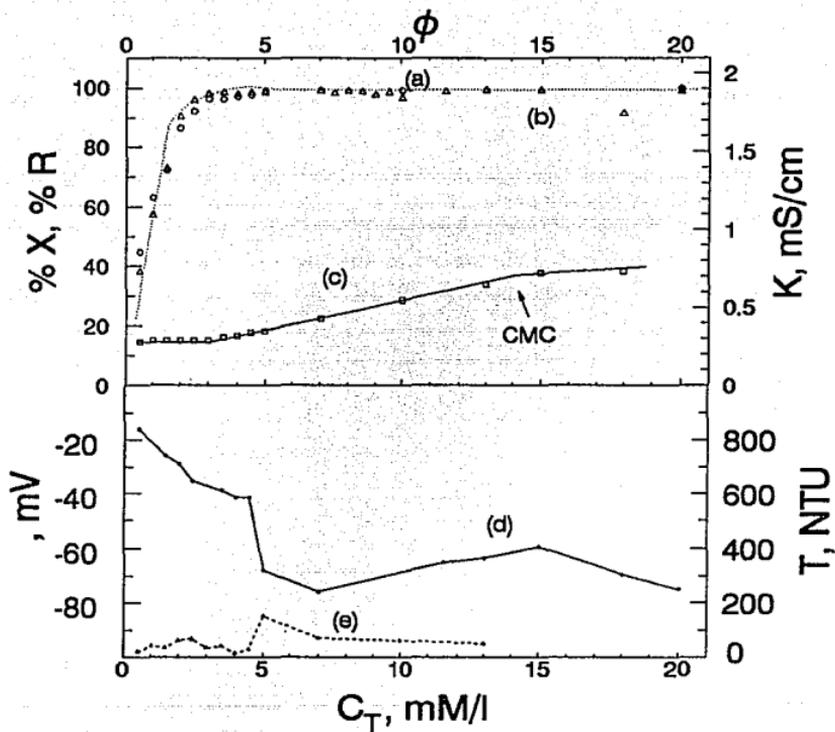


FIGURA 10. Resultados del sistema $Pb(OBS)_2$. (a) Rendimiento de precipitación, %X, (b) Rendimiento de flotación iónica, %R, (c) Conductividad específica, K, (d) Potencial electrocinético, (e) Turbidimetría, T. $C_o = 1 \times 10^{-3}$ M/l, Temp = 25 °C y pH (natural).

La tasa de precipitación se obtiene con la ecuación:

$$X = 1 - [\text{Pb}^{2+}]_r / [\text{Pb}^{2+}]_o$$

Determinación de la CMC.

La determinación conductimétrica de la CMC (denotado por el cambio de pendiente) de la sal sódica del surfactante en medio acuoso proporciona un valor 1.37×10^{-2} M para el SOBS (FIGURA 11). En el caso del octilbencensulfonato de plomo se observa que la CMC se presenta para un valor de ϕ cercano a 15 (FIGURA 10).

La CMC del SLS en medio acuoso es de 8×10^{-3} M [3].

A pH 1.0 el valor de la CMC para el SOBS, determinado con rodamina B [18], oscila entre 1.057×10^{-2} M y 1.280×10^{-2} M.

Diagrama de solubilidad.

El diagrama de solubilidad de los iones Pb^{2+} (FIGURA 12), muestra dos dominios, tal como se explicó en la figura 7, el punto de inflexión de éstos corresponde a la CMC ($\text{CMC} = 7.2 \times 10^{-3}$ M).

La solubilidad del octilbencensulfonato de plomo está gobernada por el producto de solubilidad, cuyo valor se determina experimentalmente a partir de la curva $\log [\text{Pb}^{2+}]_e$ contra $\log [\text{OBS}^-]_e$:



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{OBS}^-]^{2.03} \quad (\text{II})$$

$$1.55 \times 10^{-10} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OBS}^-]^{2.03} \quad (\text{III})$$

Cuando $[\text{OBS}^-] > \text{CMC}$, la tendencia de la curva se invierte. La solubilidad de los iones Pb^{2+} se incrementa con la actividad del OBS^- , debido a la afinidad de las micelas por el ion Pb^{2+} .

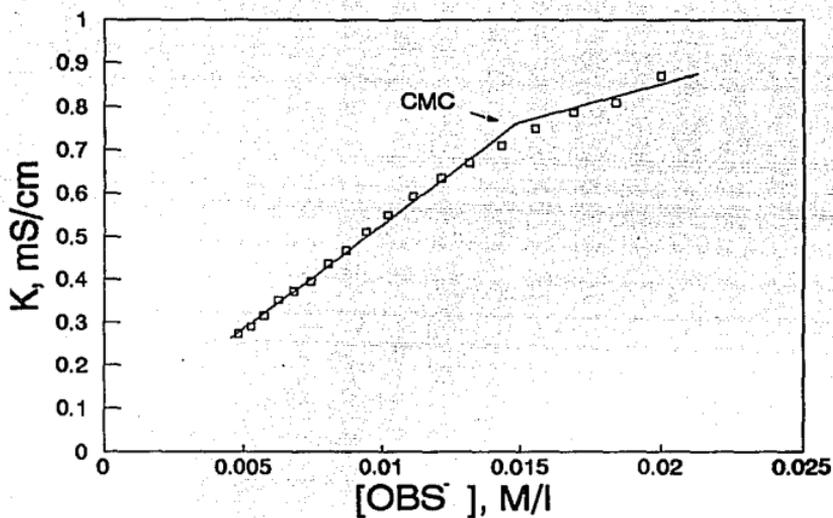


FIGURA 11. Determinación conductimétrica de la CMC del OBS en agua.
Temperatura = 25 °C y pH = natural

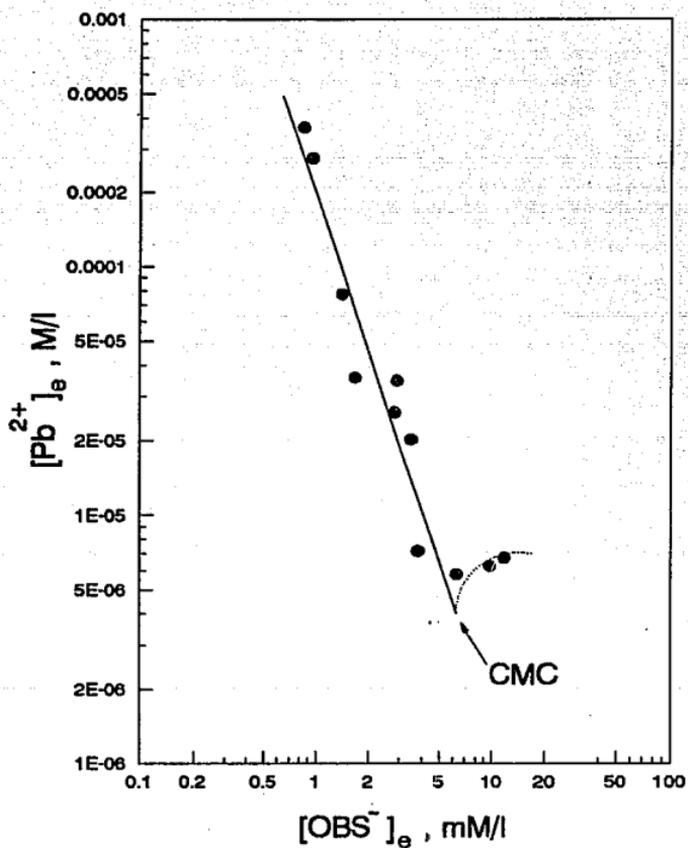


FIGURA 12. Diagrama de solubilidad del Pb(OBS)_2 Temp.= 25 °C y pH (natural)

FLOCULACION DE $Pb(OBS)_2$.

La apariencia de los cristales de octilbencensulfonato varía con ϕ [3]. Para valores de $C_T < 5$ los cristalitas se presentan floculados, formando agregados estables. El fenómeno se caracteriza mediante la medición de la turbidez del sobrenadante después de la decantación del sólido y es corroborado por las mediciones del potencial electrocinético de las partículas.

Turbidimetría.

En la zona de turbidez débil, el precipitado decanta completamente, es decir, está bien floculado. En la zona donde se observa cierta turbidez, los cristalitas se dispersan y permanecen suspendidos en la solución.

Potencial electrocinético de las partículas de $Pb(OBS)_2$.

El potencial ζ de la fase precipitada disminuye de -16 a -64 mV al aumentar C_T .

Para valores de C_T menores a 5×10^{-3} M, éste disminuye ligeramente, de -16 a -42 mV. A partir de dicho valor de C_T , éste varía bruscamente hasta estabilizarse a -64 mV.

EFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE PLOMO.

Al disminuir la concentración de catión a 5×10^{-4} M se observan desde el inicio, rendimientos de flotación y de precipitación satisfactorios. Ambas curvas de recuperación (FIGURA 13) presentan comportamiento similar. La recuperación de plomo para un valor de $\phi=1$ es cercana al 95%, para $\phi=2$ alcanza el 96% y a partir de $\phi=3$ es total.

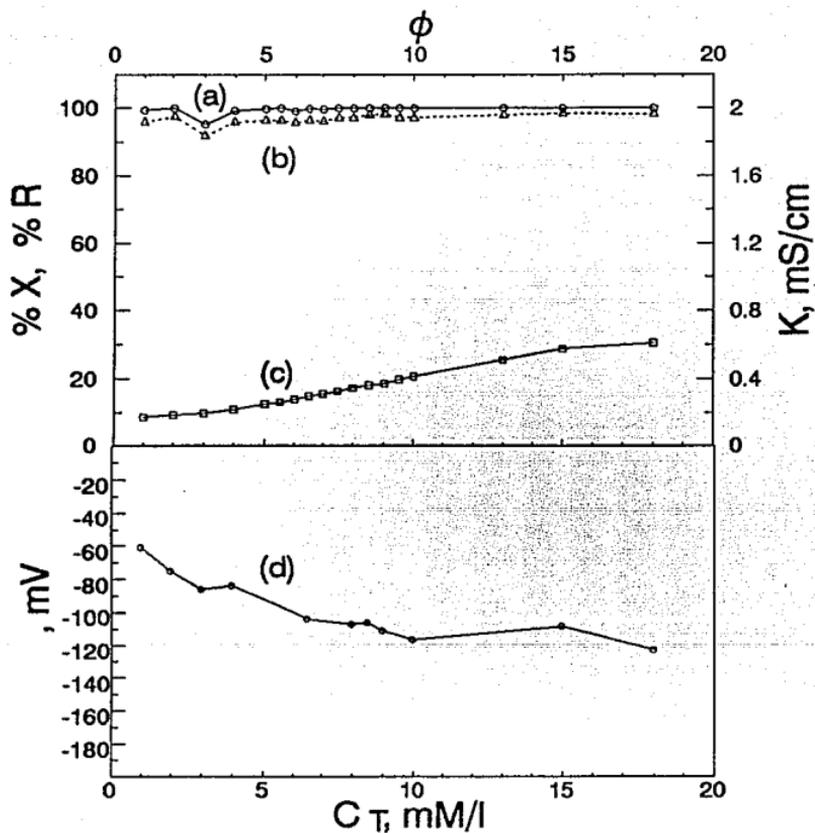


FIGURA 13. Resultados del sistema $Pb(OBS)_2$. (a) Rendimiento de precipitación %X, (b) Rendimiento de flotación iónica %R, (c) Conductividad específica K, (d) Potencial electrocinético, (e) Turbidimetría T. $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M/l, Temp = 25 °C y pH (natural).

EFECTO DE LA FUERZA IONICA (pH 1.0).

En medio pH 1.0, las curvas de precipitación y flotación presentan el mismo comportamiento (FIGURA 14). Para $\phi=1$, tanto la flotación como la precipitación alcanzan el 35%, para $\phi=2$ el 65% y para $\phi=3$ la recuperación es cercana al 90%.

La determinación de las propiedades fisicoquímicas no fué posible dadas las limitaciones de sensibilidad de la técnica y del equipo, debidas a la elevada conductividad del medio.

EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SURFACTANTE.

Las curvas de recuperación de plomo por flotación y por precipitación con un surfactante, conteniendo diferente grupo polar (en este caso el SLS), muestran la misma tendencia que las obtenidas con octilbencensulfonato, sin embargo, éstas se encuentran desplazadas hacia las concentraciones menores de colector, lo cuál indica que la cantidad de la reacción de precipitación es mayor con SLS (utilizando como surfactante al laurilsulfato de sodio), (FIGURA 15).

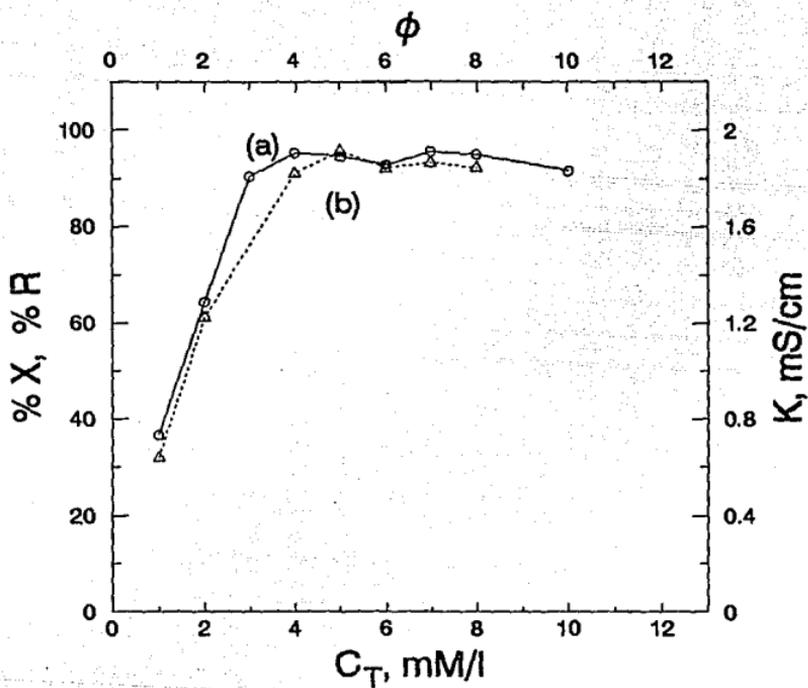


FIGURA 14. Resultados del sistema $Pb(OBS)_2$. (a) Rendimiento de precipitación %X, (b) Rendimiento de flotación iónica %R. $C_o = 1 \times 10^{-3}$ M/l, Temperatura = 25 °C y pH = 1.0 ($HNO_3 = 0.1$ N).

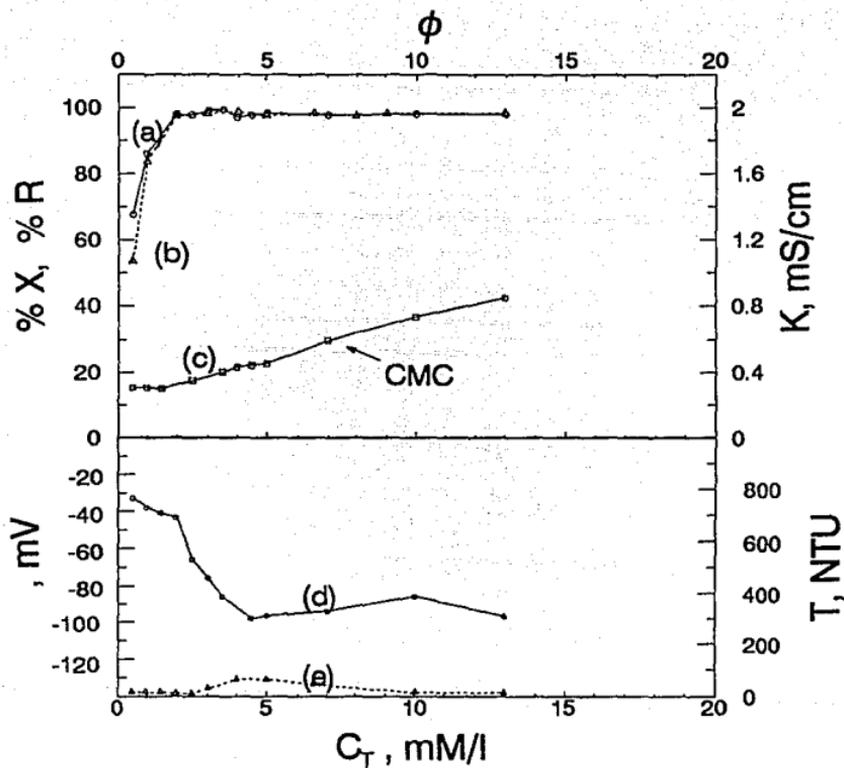


FIGURA 15. Resultados del sistema $Pb(LS)_2$. (a) Rendimiento de precipitación %X (b) Rendimiento de flotación iónica %R, (c) Conductividad específica K, (d) Potencial electrocinético, (e) Turbidimetría T. $C_o = 1 \times 10^{-3}$ M/l, temperatura = 25 °C y pH (natural).

DISCUSION.

PROCESO DE FLOTACION IONICA.

Las curvas de recuperación de octilbencensulfonato de plomo obtenidas por flotación iónica y por filtración (precipitación), se superponen prácticamente en todo el dominio de concentración de surfactante estudiado, es decir todo lo que precipita flota, (FIGURA 10). El depósito de la bicapa de OBS^- , se presenta de manera poco apreciable en las condiciones de concentración utilizadas. No es suficiente para dispersar el precipitado y disminuir así los rendimientos de flotación. Para $\phi = 1$ ésta es aproximadamente del 50%, para $\phi = 2$ alcanza el 90% y para $\phi = 3$ es mayor al 98%.

Comparando estos resultados con los sistemas de laurilsulfato de bario [3] y octilbencensulfonato de bario [16], se encuentran diferencias en el comportamiento.

El sistema laurilsulfato de bario presenta un comportamiento típico de flotación iónica, su recuperación proporciona una curva con un máximo [3]. El sistema del octilbencensulfonato de bario difiere del anterior, muestra una curva de recuperación con dos máximos, es decir, presenta un fenómeno de doble flotación [16]. En ambos casos, en exceso de surfactante, la recuperación disminuye debido a la adsorción de una doble capa de tensoactivo, que hace que las partículas precipitadas se dispersen en el seno de la solución, provocando así, una disminución en los rendimientos por flotación. Esto explica la divergencia entre las curvas de precipitación y de flotación, entre los sistemas $BaOBS_2$, $BaLS_2$ y $PbOBS_2$.

El proceso de flotación iónica comprende dos aspectos fundamentales: un aspecto químico de precipitación y un aspecto fisicoquímico de adsorción de monocapas de iones surfactantes.

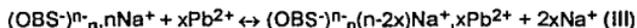
Precipitación de $Pb(OBS)_2$.

Este aspecto corresponde a la interacción química entre los iones Pb^{2+} y OBS^- . En presencia de bajas concentraciones de surfactante la reacción de precipitación efectuada está gobernada por el producto de solubilidad:



$$K_s = 1.554 \times 10^{-10} = [Pb^{2+}][OBS^-]^{2.03} \quad (II)$$

A concentraciones elevadas de colector, la presencia de micelas aumenta la solubilidad del precipitado en la solución [11]:



Los iones Pb^{2+} involucrados en el equilibrio de precipitación (I), sustituyen a los iones sodio en las micelas (III).

Adsorción de iones.

La adsorción de iones sobre la superficie del sólido, controla las propiedades superficiales de las partículas, determinando su aptitud para flocular y flotar. Este fenómeno ocurre antes de la CMC.

La adsorción de iones Pb^{2+} y OBS^- se determina a partir del análisis de la sección lineal del diagrama de solubilidad (FIGURA 12), correspondiente a la precipitación del cristal hidratado de $Pb(OBS)_{2.03}$.

1. Adsorción de iones Pb^{2+} .

Las concentraciones teóricas de plomo y de octilbencensulfonato libres se calculan de la siguiente manera:

$$[Pb^{2+}]_f = C_0(1 - X_f) \quad (IV)$$

$$[\text{OBS}^-]_t = C_T - nC_0X_t \quad (\text{V})$$

siendo C_0 la concentración molar inicial de plomo, $[\text{Pb}^{2+}]_0$, C_T la concentración molar adicionada de surfactante, X la tasa de precipitación y n el coeficiente estequiométrico de la reacción de precipitación. El subíndice t indica que los valores son teóricos.

Considerando el equilibrio de precipitación (I), y sustituyendo las expresiones IV y V en la ecuación del producto de solubilidad (II), éste, puede expresarse como:

$$K_s = C_0(1-X_t)(C_T - 2.03C_0X_t)^{2.03} \quad (\text{VI})$$

De acuerdo con el diagrama de solubilidad de octilbencensulfonato de plomo a pH 6.0 (FIGURA 12) y con la expresión anterior podemos calcular el valor teórico de la precipitación, X_t , así como los valores de las concentraciones libre al equilibrio de los iones Pb^{2+} y OBS^- . Siendo $R^{\circ}_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}]_t / [\text{Pb}^{2+}]_{\text{exp}}$ y $R^{\circ}_{\text{OBS}} = [\text{OBS}^-]_t / [\text{OBS}^-]_{\text{exp}}$.

C_T	X_t	$[\text{Pb}^{2+}]_t$	$[\text{OBS}^-]_t$	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{exp}}$	$[\text{OBS}^-]_{\text{exp}}$	R°_{Pb}	R°_{OBS}
		$\cdot 10^{-4}$	$\cdot 10^{-4}$	$\cdot 10^{-4}$	$\cdot 10^{-4}$		
0.0010	0.243	9.75	5.06	3.66	8.45	2.65	0.53
0.0015	0.447	7.57	5.92	2.75	9.47	2.75	0.535
0.0070	0.993	0.07	50.0	0.05	62.5	1.20	0.799
0.013	0.999	0.01	110	0.06	118	0.14	0.93

Al inicio la cantidad de plomo libre calculado es 9.75×10^{-4} mayor al encontrado experimentalmente 3.66×10^{-4} y la de octilbencensulfonato menor (de 5.06×10^{-4} a 8.45×10^{-4}), lo cual indica una adsorción inicial de iones plomo sobre el precipitado, determinándose de la siguiente forma:

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{exp}} = C_0(1 - X_t) - [\text{Pb}^{2+}]_{\text{ads}} \quad (\text{VII})$$

2. Adsorción de iones OBS⁻.

La adsorción de iones OBS⁻, se dá también de manera simultánea a la de los iones Pb²⁺; $[\text{OBS}^-]_t / [\text{OBS}^-]_{\text{exp}} < 1$, de donde el faltante se atribuye al OBS⁻ adsorbido, $[\text{OBS}^-]_{\text{ads}}$.

Del balance de materia para el OBS⁻ entre el Pb(OBS)₂ precipitado y el OBS⁻ libre, al equilibrio, se obtiene que:

$$[\text{OBS}^-]_{\text{exp}} = [\text{OBS}^-]_t - [\text{OBS}^-]_{\text{ads}} \quad (\text{VIII})$$

cuyo valor se calcula a partir de la ecuación V:

$$[\text{OBS}^-]_{\text{exp}} = C_T - 2.03C_0X_t - Q'_a \quad (\text{IX})$$

Q'_a corresponde a la cantidad de moles de surfactante adsorbido, por gramo de precipitado

3. Isoterma de adsorción.

De acuerdo a la ecuación IX, la cantidad de surfactante adsorbido por gramo de cristal hidratado de octilbencensulfonato de plomo, Q_a, en medio acuoso está determinada por la ecuación:

$$Q_a = Q'_a / (C_0 X_{\text{exp}} M) \quad (\text{IX})$$

Donde Q_a corresponde a la cantidad de moles de surfactante adsorbido por mol de precipitado y M representa la masa molecular del Pb(OBS)_{2.03}.

El trazo de isotermas de adsorción ayuda a detectar la formación o depósito de la primera y segunda monocapas de surfactante, conforme aumenta la concentración de éste. La isoterma de adsorción de los iones OBS⁻ sobre el precipitado formado en función de su concentración al equilibrio (FIGURA 16), presenta, en el sentido del incremento de ésta, dos escalones. El primero, definido entre $8 \times 10^{-4} < [\text{OBS}^-]_e < 2 \times 10^{-3}$, corresponde a la formación de la primera

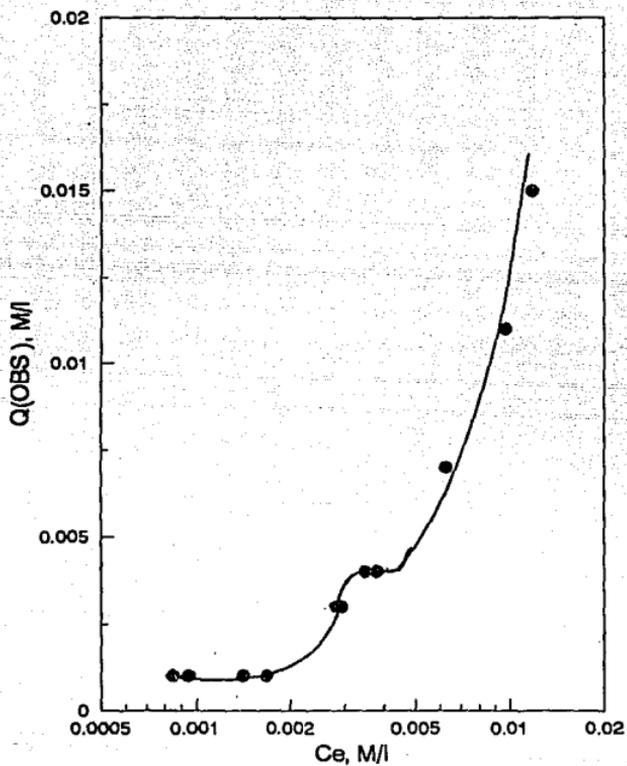


FIGURA 16. Isotherma de adsorción de iones OBS^- sobre el $\text{Pb}(\text{OBS})_2$
 $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M/l y pH natural.

monocapa. Después de ésta, la cantidad de OBS^- adsorbido crece rápidamente hasta alcanzar el depósito de la segunda monocapa, $3 \times 10^{-3} < [\text{OBS}^-]_e < 4 \times 10^{-3}$.

Después de este segundo escalón, el valor de OBS^- adsorbido se vuelve asintótico a $[\text{OBS}^-]_e$ debido a la posible formación simultánea de la tercera y cuarta monocapas, o al error experimental propio de la determinación de concentraciones tan elevadas de surfactante.

Para el caso del laurilsulfato de bario reportado en la literatura [3], al graficar la relación de concentraciones al equilibrio teórica-experimental de LS^- y de Ba^{2+} se observan claramente el depósito de la primera y de la segunda capa de surfactante (FIGURA 17). El trazo de este tipo de gráfica para el caso de la relación de concentraciones al equilibrio teórica-experimental para el OBS^- y el Pb^{2+} (FIGURA 18), es importante puesto que, se detecta el depósito de la segunda monocapa de OBS^- , a partir de un valor de ϕ aproximado a 5.0, el cual coincide con el encontrado en la isoterma de adsorción.

Otro criterio para definir la adsorción de iones se basa en el hecho de que las concentraciones teóricas y experimentales de plomo y surfactante son diferentes:

$$[\text{Pb}^{2+}]_l \neq [\text{Pb}^{2+}]_e \text{ y } [\text{OBS}^-]_l \neq [\text{OBS}^-]_e.$$

De donde, una gráfica de $[\text{OBS}^-]_l / [\text{OBS}^-]_e$ contra $[\text{Pb}^{2+}]_l / [\text{Pb}^{2+}]_e$ nos permite detectar la adsorción de iones, ya que al existir ésta, una de las dos relaciones variará considerablemente, mientras que la otra permanecerá relativamente constante.

1. Para valores de $\phi < 2$, la cantidad de plomo en solución disminuye conforme aumenta la cantidad de surfactante adicionado, hasta alcanzar un valor constante. Sin embargo, puesto que el plomo se encuentra en exceso,

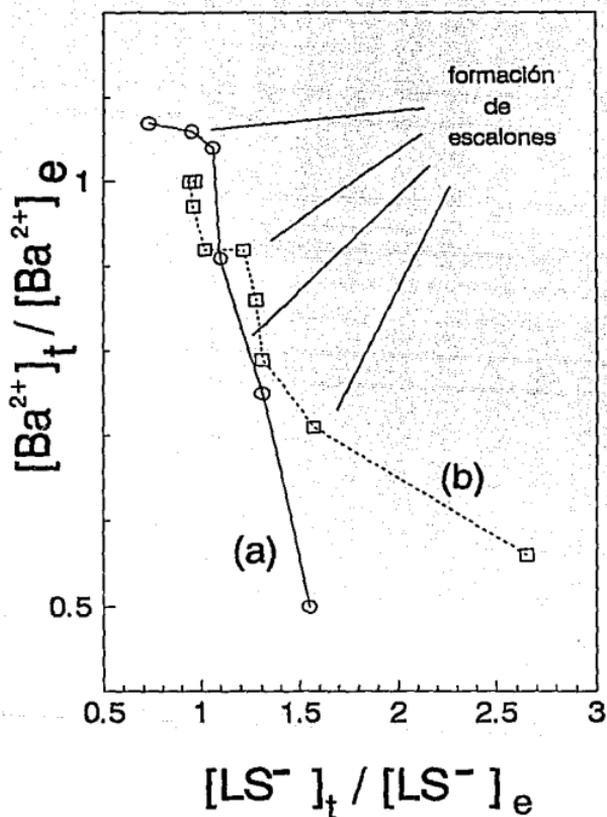


FIGURA 17. Relación de concentraciones al equilibrio teórico experimental de Ba^{2+} contra LS^- . (a) pH natural, (b) pH 1, (HNO_3 0.1N). $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M/l y $T = 25$ °C. (los valores para el trazo de ésta figura fueron obtenidos de la ref. [3]).

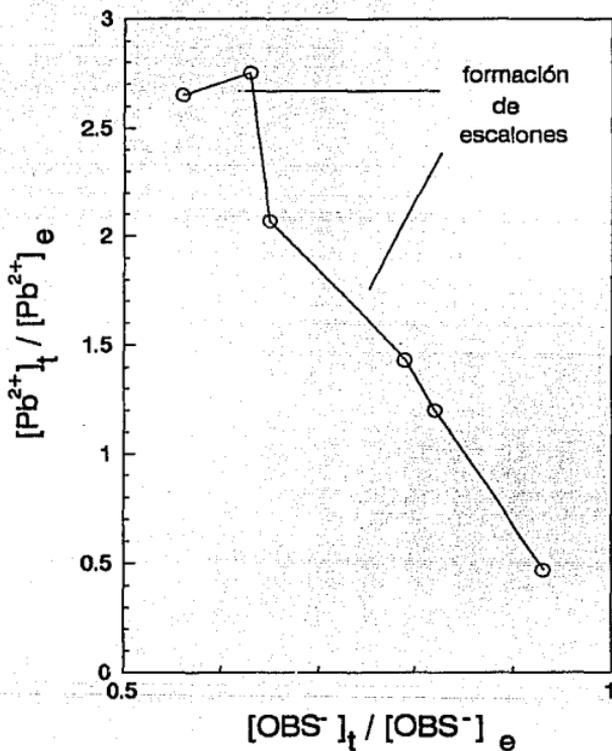


FIGURA 18. Relación de concentraciones teórico-experimental de Pb^{2+} contra OBS^- ; $C_0 = 5 \times 10^{-4}$ M/l, Temp. = 25 °C y pH (natural).

puede presentarse adsorción de éste, dado que la concentración de surfactante es pequeña:



2. Para valores de $\phi > 2$, la cantidad de plomo en la solución prácticamente ya no varía, mientras que el surfactante, que se encuentra en exceso, se adsorbe, e incluso se presenta la desorción de plomo:



3. Conforme la concentración de tensoactivo aumenta, el plomo en la solución disminuye hasta el equilibrio, el sólido formado está bien floculado y no hay adsorción considerable de iones:



Floculación de octilbencensulfonato de plomo.

A pH natural, el potencial al inicio es aproximadamente -16 mV. Las fuerzas repulsivas debido a la existencia de la doble capa eléctrica son débiles. Durante el depósito de la primera monocapa, ζ disminuye a -42 mV, la floculación ocurre debido a la aparición de fuerzas de atracción del tipo Van der Waals resultado de las interacciones entre las cadenas alquílicas de los iones surfactantes adsorbidos.

Durante el depósito de la segunda capa, el potencial electrocinético (ζ) disminuye de -42 mV a un valor de -64 mV, luego aumenta ligeramente y vuelve a disminuir para estabilizarse a -75 mV, las interacciones eléctricas son altamente repulsivas, las partículas están cargadas, se reepelen y se dispersan.

La floculación guarda también estrecha relación con la turbidez de la solución. Durante la precipitación y depósito de la primera monocapa, ésta es despreciable (FIGURA 10). El sólido formado se encuentra bien floculado, la solución es transparente. Durante el depósito de la segunda capa, las partículas

cargadas se repelen y se dispersan en la solución en forma de cristalitas muy pequeños. La turbidez de la solución aumenta.

Al inicio de la curva conductimétrica se aprecia, hasta $\phi=3.0$, que la conductividad es constante. Esto se explica analizando las especies en solución, al adicionar surfactante, el ion plomo precipita siendo sustituido en la solución por dos iones sodio provenientes del surfactante. De acuerdo a los valores de λ_0 para estos iones, la conductividad debería disminuir ligeramente, sin embargo la adsorción de iones plomo sobre el precipitado compensa la conductividad manteniéndola constante. El surfactante se comporta como un electrolito fuerte, por lo que, una vez terminada la precipitación, en exceso de éste, la conductividad aumenta linealmente con la concentración hasta la formación de agregados micelares a $\phi \approx 15$, donde la pendiente de la curva es menor. La cantidad total de especies iónicas individuales en la solución, responsable de la conducción eléctrica de ésta, disminuye con la aparición de las micelas.

Del análisis conjunto de la evolución del potencial electrocinético, de la turbidez, de la isoterma de adsorción y de la conductimetría, se detecta la existencia de la segunda capa a $\phi=5$.

Para valores de ϕ cercanos a 5, se observa una ligera disminución de los rendimientos de flotación, la cual, bien puede caer dentro del margen de error experimental. Sin embargo el análisis de las curvas de potencial electrocinético y turbidimetría, a este valor de ϕ , muestran claramente un cambio brusco, el cual debe corresponder al depósito de la segunda capa. El potencial disminuye rápidamente para luego estabilizarse, las soluciones son ligeramente turbias y por tanto, la turbidez aumenta. Estos cambios se deben a la aparición de partículas cargadas (superficie hidrófila), provenientes de la dispersión de

flóculos, y a la aparición de fuertes interacciones electrostáticas de repulsión entre ellas.

La dispersión de las partículas, segunda capa, coincide con el valor de $\phi=5$, lo que indica que las moléculas adsorbidas en la primera capa se organizan de tal forma, que las cadenas hidrofóbicas se orientan hacia la solución y los grupos polares hacia el sólido. En la segunda capa, los grupos polares se orientan hacia la solución, siendo el enlace a través de las cadenas. Sin embargo, la magnitud de esta doble monocapa no es suficiente para producir un efecto considerable sobre la recuperación por flotación.

La curva de potencial electrocinético y la curva de recuperación por flotación ponen de manifiesto la presencia de otra capa hidrofílica de surfactante para $\phi=18$, la cual, tampoco tiene un efecto importante en la recuperación

En el caso del octilbencensulfonato de plomo, puede asumirse que el depósito de la bicapa de OBS⁻ se presenta, aunque de manera poco apreciable. Las curvas de precipitación y flotación prácticamente se confunden en todo el dominio de concentración de surfactante.

Es muy probable que el depósito de ésta comience a efectuarse a $\phi=5$, y que debido a una perturbación del equilibrio se presente una desorción del surfactante, seguida nuevamente de su readsorción. Este fenómeno ya se ha observado antes con el octilbencensulfonato [16].

INTERPRETACION DEL FENOMENO.

El proceso de doble flotación es poco apreciable, sin embargo los resultados mostrados pueden interpretarse de la siguiente manera :

1) Formación de un sólido hidrófobo. Adsorción de 1ª capa.

Los iones surfactantes adsorbidos se organizan de tal manera que las cadenas hidrófobas se orientan hacia la solución y el grupo polar hacia el sólido. El sólido flota.

2) Formación de un sólido hidrófilo. Adsorción de 2ª capa.

Durante el depósito de la bicapa, los grupos polares del surfactante se orientan hacia la solución, dando a la superficie del sólido un carácter hidrófilo, es decir, no flotable. El enlace entre las monocapas adsorbidas se efectúa mediante las cadenas alquílicas.

3) Sólido nuevamente hidrófobo. Desorción de 2ª capa.

Debido a una perturbación del equilibrio termodinámico (no determinada) comienza la desorción de la 2ª monocapa dejando al sólido nuevamente hidrófobo, flotable.

Estas interpretaciones se plantean con base en resultados de estudios precedentes [3, 16], partiendo del hecho de que los precipitados flotan después de ser recubiertos por una monocapa de surfactante.

Aplicación del modelo de Condensación Bidimensional.

De acuerdo con el modelo de condensación bidimensional, la concentración al equilibrio de surfactante a la cual se produce la adsorción de éste sobre el sustrato sólido depende, por un lado de la interacción normal entre el sólido adsorbente y la especie iónica a adsorber, y por otro lado de las interacciones laterales entre las moléculas de tensoactivo [15].

Los sitios más energéticos correspondientes a las interacciones más fuertes (normales), se ocupan a bajas concentraciones de monómero

surfactante. La apreciación de este tipo de interacciones es la sobresaturación con respecto a una fase de referencia, la fase cristal líquido:

$$\Delta\mu = RT \ln C_e / C \quad (X)$$

C es la saturación de la fase de referencia, es decir la CMC

$$\Delta\mu = RT \ln C_e / CMC \quad (XI)$$

de donde se ve que la sobresaturación ocurre a un valor constante de $[OBS^-]_e$:

$$C_e = a CMC \quad (XII)$$

En el caso del laurilsulfato y del octilbencensulfonato de bario el depósito de la bicapa de surfactante es responsable de la disminución de la recuperación por flotación iónica. El proceso de flotación puede optimizarse conociendo los valores de sobresaturación, $\Delta\mu$, a los cuales ocurre ésta, el K_s y la estequiometría de la reacción de precipitación, la CMC del medio y la concentración inicial de catión metálico.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE PLOMO.

A pH natural y concentración de plomo inicial de 1×10^{-3} M, para estequiometrías menores a 2.5, las recuperaciones están en función de la precipitación, es decir, no son totales. En el caso de concentraciones iniciales de Pb^{2+} menores a 1×10^{-3} M, el sistema tiene un comportamiento similar de flotación y de precipitación. Para $[Pb^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M (FIGURA 13), para $\phi = 1.0$ la recuperación es cercana al 95%, debido a la adsorción de iones Pb^{2+} en exceso. Trabajos recientes han mostrado que tanto los cationes como los iones surfactantes son susceptibles de adsorberse sobre el precipitado formado [3].

La disminución de los rendimientos de flotación no se observa, como en el caso 1×10^{-3} M. El fenómeno de doble flotación con OBS^- , puesto en evidencia en el caso del bario [16], desaparece al disminuir C_0 , de donde, se puede considerar que para concentraciones iniciales mayores a 1×10^{-3} M, el fenómeno de doble flotación deberá manifestarse en mayor magnitud. Esto no fué

comprobado debido a que en flotación iónica, trabajar a concentraciones mayores a ésta acarrea problemas de tipo mecánico, los cuales afectan la recuperación.

EFEECTO DE LA FUERZA IONICA (pH 1.0).

Las curvas de precipitación y flotación (FIGURA 14) se encuentran desplazadas hacia concentraciones más elevadas de surfactante, es decir, hacia valores mayores de C_T , lo cual está en acuerdo con los aspectos fundamentales de la química en solución.

El aumento de la fuerza iónica disminuye el efecto de la cantidad de la reacción de precipitación, desplazando las curvas a valores más elevados de C_T , como se menciona con anterioridad.

EFEECTO DE LA NATURALEZA DEL SURFACTANTE.

Las curvas de recuperación con laurilsulfato se encuentran desplazadas hacia valores más pequeños de C_T (FIGURA 15), lo cual indica que la reacción de precipitación es más cuantitativa que la obtenida con el octilbencensulfonato, es decir, el valor de la constante del producto de solubilidad del $Pb(LS)_2$ debe ser menor al valor del $Pb(OBS)_2$ por lo que la precipitación se alcanza, en el caso del SLS, con concentraciones menores de surfactante.

El análisis de los resultados de conductimetría, turbidimetría y potencial electrocinético del laurilsulfato de plomo muestra nuevamente aunque de manera poco apreciable, la formación de la segunda monocapa de surfactante y el fenómeno de doble flotación.

Las concentraciones al equilibrio de surfactante no fueron determinadas, y por tanto, la reacción de precipitación, estequiometría y producto de solubilidad, no fueron determinadas para el laurilsulfato de plomo.

CONCLUSIONES.

La caracterización de la reacción de precipitación fué posible. El valor de la constante del producto de solubilidad del octilbencensulfonato de plomo es 1.55×10^{-10} y la estequiometría de la reacción es 2 moles de OBS^- por mol de Pb^{2+} .

+ La eficiencia del proceso de flotación iónica depende de la interacción química de precipitación y de la interacción fisicoquímica de adsorción de surfactante.

+ El exceso de surfactante no perjudica la flotabilidad del sólido, para este sistema; ya que la adsorción de la doble capa, no tiene efectos considerables sobre los rendimientos de flotación.

+ La concentración inicial de plomo no tiene efecto apreciable, sin embargo, representa un ahorro en reactivo, ya que, la recuperación es prácticamente total en todo el rango de concentración de surfactante estudiado.

+ La naturaleza del surfactante, además de la diferencia en la cuantitatividad de la reacción de precipitación, no presenta efecto considerable, ya que, las curvas de precipitación y flotación de laurilsulfato de plomo son prácticamente iguales a las de octilbencensulfonato de plomo.

+ El aumento de la fuerza iónica del medio disminuye la cuantitatividad de la precipitación y se observa, que el proceso tiene el mismo comportamiento tanto para flotación, así como para precipitación.

+ Este estudio fundamental ayuda a ampliar los conocimientos en el campo de la flotación iónica.

+ Se corroboró de que elementos bivalentes, presentan un comportamiento similar en el proceso de flotación iónica. Ya que para el sistema de PbOBS_2 , no se presenta una sinuosidad tan marcada en los máximos de flotación, comparado con los sistemas de BaLS_2 y BaOBS_2 .

+ Se recomienda, la utilización de un método para la caracterización de la superficie del precipitado de octilbencensulfonato de plomo "in situ"; esto sería muy útil para corroborar la formación de los diferentes tipos de superficies de monocapas de surfactante adsorbido, formadas durante el proceso de flotación, mencionados en la hipótesis.

+ También se observa que la flotación iónica puede ser aplicable a la recuperación de plomo a partir de soluciones de lixiviación de minerales complejos y de bajo grado, para la purificación de efluentes industriales, de materias primas, etc.

ANEXO I

DETERMINACION DE LA TURBIDEZ DE SUSPENSIONES POR MEDIAS ESPECTROFOTOMETRICAS UV-VIS.

JOSE LUIS ALVARADO, ROSA ELVA RIVERA (1), JOSE LUZ GONZALEZ (2).

(1) DEPTO. DE ING. QUIMICA METALURGICA, (2) DEPTO. DE QUIMICA ANALITICA.

FACULTAD DE QUIMICA. CD. UNIVERSITARIA. UNAM. 04510, MEXICO, D. F.

JUSTIFICACION

En flotación iónica con surfactantes, el análisis turbidimétrico es de gran importancia debido a la relación entre la floculación y la flotación de sales surfactantes poco solubles.

La aparición de turbidez en el sobrenadante durante la precipitación de éstas, indica defloculación (dispersión de partículas), disminución de su carácter hidrofóbico y por tanto, mala flotabilidad.

OBJETIVO

Optimización de un método de análisis turbidimétrico, aplicable al seguimiento de suspensiones de sales poco solubles de surfactantes de cadena larga, utilizando un espectrofotómetro uv-vis.

INTRODUCCION

Existe relación entre la turbidez (reducción de la transparencia de una solución debida a la presencia de partículas en suspensión), el tamaño de partícula y la longitud de onda, por lo que las medidas de turbidez relativa, pueden realizarse satisfactoriamente midiendo la densidad óptica o la intensidad de la luz transmitida por la suspensión.

El análisis turbidimétrico se basa en la comparación entre la intensidad de la luz transmitida por una solución turbia conteniendo partículas muy pequeñas en concentración desconocida y la intensidad de la luz transmitida por un medio turbio de concentración conocida, a longitudes de onda en las cuales las partículas no absorben y la absorción del medio se reduce al mínimo (luz blanca).

Si el tamaño de la partícula no se conoce, las medidas de turbidez se hacen determinando una longitud de onda adecuada, en la cual la turbidez sea proporcional al recíproco de la longitud de onda.

PARTE EXPERIMENTAL.

Las suspensiones estándares se prepararon a partir de sulfato de hidrazina y de hexametileno tetramina en concentraciones equivalentes a 10, 20, 40, 60, 80, 100, 200, 300 y 400 NTU.

Se analizaron la absorbancia y la transmitancia correspondiente a cada suspensión en un amplio rango del espectro uv-vis (300 a 850 nm), en un espectrofotómetro lambda 2 perkin elmer.

Se trazaron y optimizaron las curvas de calibración para aplicar posteriormente el método a la determinación de la turbidez en los sobrenadantes de precipitación de octilbencensulfonato de plomo y de laurilsulfato de plomo.

RESULTADOS Y DISCUSION

El análisis de las curvas de evolución de la transmitancia en función de la cantidad de partícula en suspensión muestra que la transmitancia aumenta con la longitud de onda y disminuye con la turbidez. En las curvas de transmitancia

contra turbidez (FIGURAS 1 y 2), a partir de 450 nm, se obtienen dos segmentos lineales donde:

$$\text{Transmitancia} \propto 1/\text{Turbidez.}$$

La absorbancia, y por tanto la turbidez, disminuye con la longitud de onda, presentando un comportamiento lineal a partir de 300 nm (FIGURAS 3 y 4):

$$\text{Abs} \propto \text{Turbidez}$$

La tendencia se conserva y la variación es lineal en dos segmentos, de 0 a 100 NTU y de 100 a 400 NTU (se observa un cambio notorio de pendiente a partir de la suspensión de 100 NTU). Ambos segmentos se ajustan a la ley de Beer.

De acuerdo con estos resultados se decidió tomar medidas de densidad óptica para determinar la turbidez.

Las curvas de absorbancia contra turbidez a diferentes longitudes de onda, muestran que las curvas de calibración son satisfactorias a partir de 300 nm (FIGURAS 3 y 4).

Las curvas de variación de absorbancia contra longitud de onda (FIGURA 5) y contra el recíproco de la longitud de onda (FIGURA 6), presentan cierta proporcionalidad a bajas concentraciones (Turbidez < 40 NTU). Conforme la concentración aumenta, la absorbancia aumenta. La linealidad disminuye a partir de 100 NTU y de 300 a 500 nm.

El comportamiento lineal de la turbidez en función del recíproco de la longitud de onda es típico para partículas de tamaño mayor a la longitud de onda.

FIGURA 1

TRANSMITANCIA

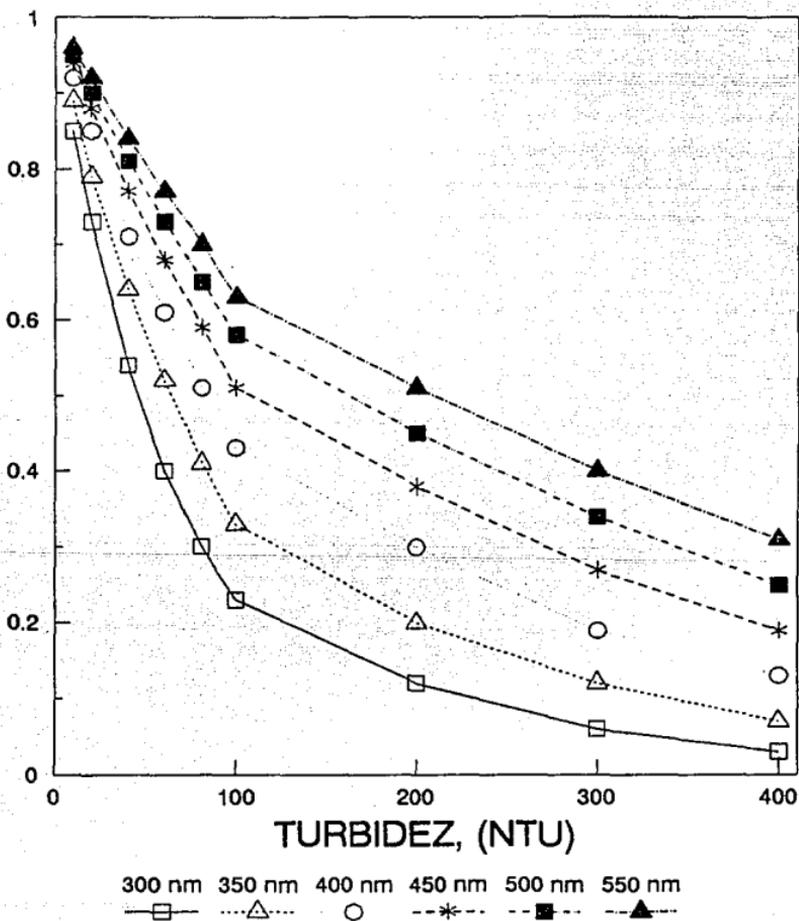


FIGURA 2

TRANSMITANCIA

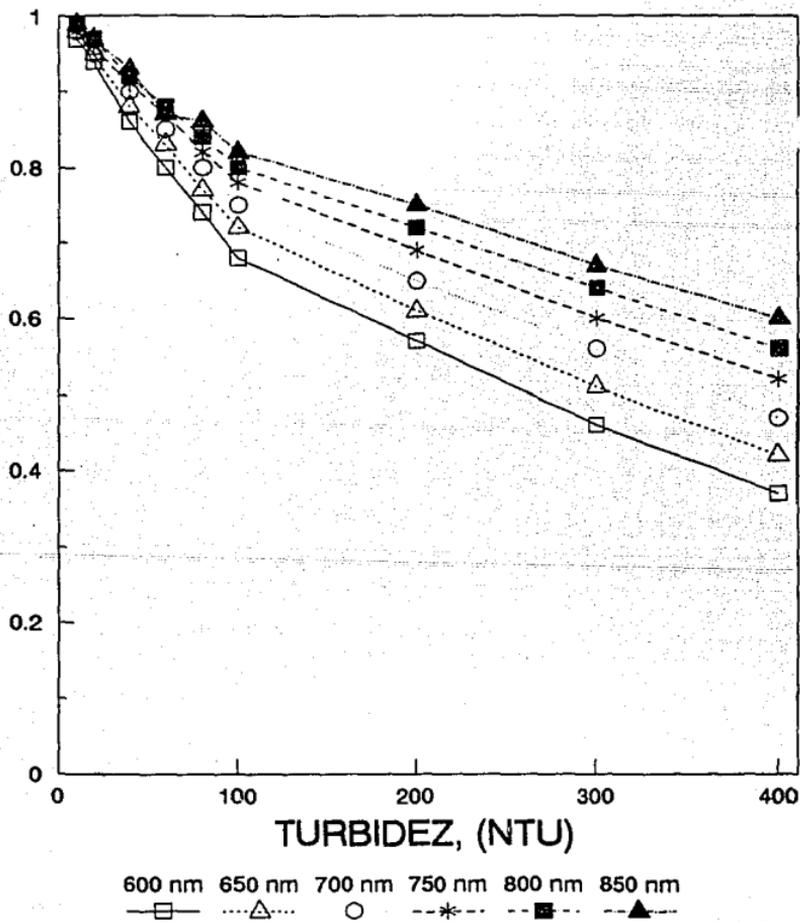
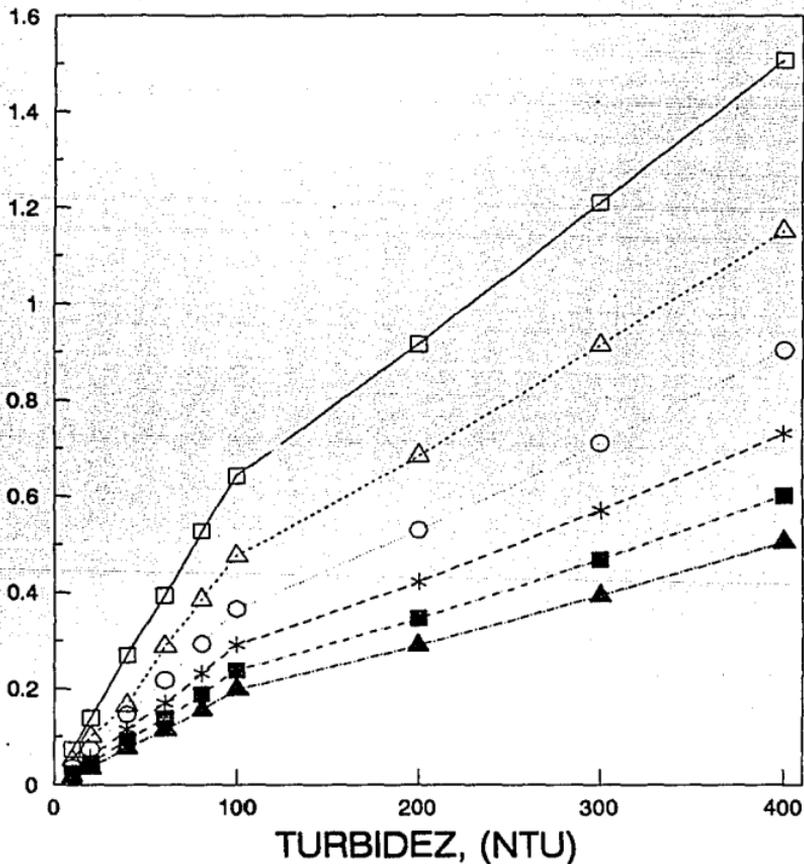


FIGURA 3

ABSORBANCIA



300 nm 350 nm 400 nm 450 nm 500 nm 550 nm
—□— ···△··· -○- -*- -■- -▲-

FIGURA 4

ABSORBANCIA

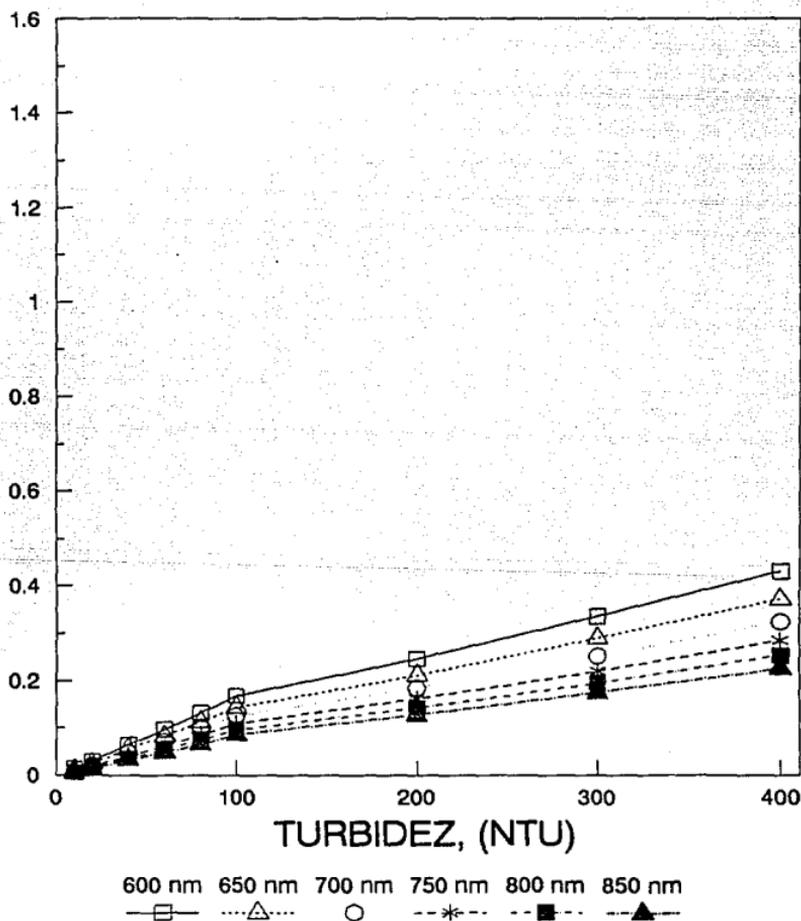
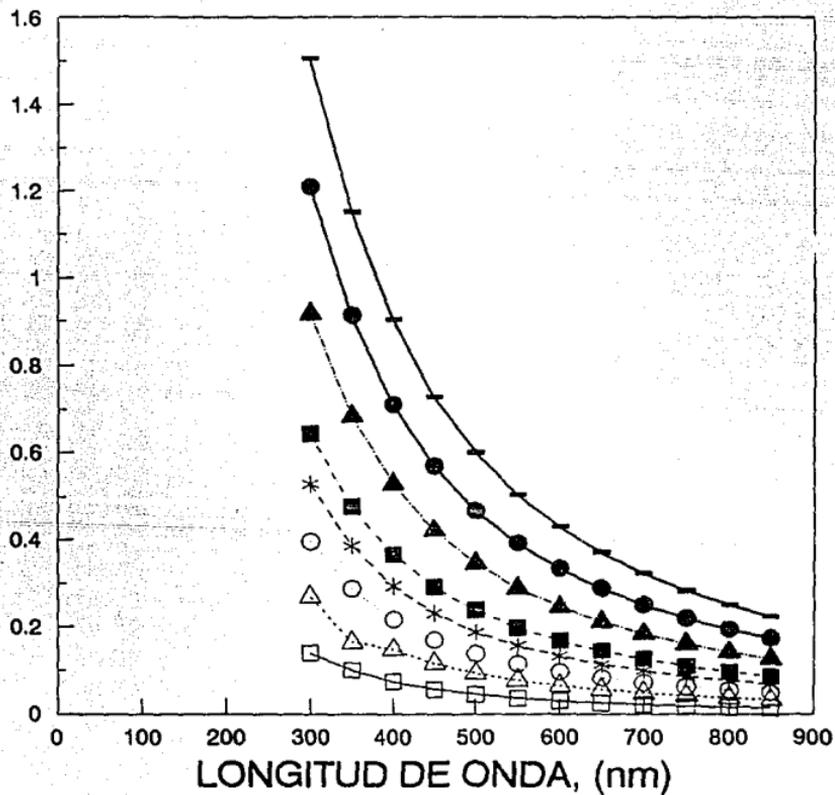


FIGURA 5

ABSORBANCIA



20 NTU	40 NTU	60 NTU	80 NTU
—□—	---△---	○	---*---
100 NTU	200 NTU	300 NTU	400 NTU
---■---	---▲---	●	—

La mejor linealidad se obtiene al graficar absorbancia contra $1/\text{longitud de onda}$, lo cual hace suponer un tamaño de partícula mayor que la longitud de onda. La medición del tamaño de partícula corresponde a esta suposición, siendo el valor experimental de 7000 nm aproximadamente.

Los estudios anteriores muestran que se obtienen mejores resultados al tomar medidas de densidad óptica.

CONCLUSION

Las medidas de absorbancia con un espectrofotómetro uv-vis sobre suspensiones permiten utilizar este equipo para determinar la turbidez preparando las suspensiones patrón con sulfato de hidrazina y con hexametileno tetramina.

Los estudios realizados permitieron optimizar las condiciones de medida de acuerdo al tamaño de las partículas analizadas.

La longitud de onda recomendada para las medidas de turbidez es de 500 mn.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Meehan, E. J. and Grace, Ch. Principles of turbidimetric and nephelometric titrations. *Anal. Chem.* 36[3], 536-540 (1964).
- [2] APHA, AWWA, WPCF. Standar methods for tehe examination of water and wasteeswater. 1st ed. pag 131-138 (1980).
- [3] Lambert, J. M. Volumetric analysis of colloidal electrolytes by turbidity titration.
- [4] Standar test methods for turbidity of water. ASTM designation D 1889-81 (1977). Annual book of ASTM standars, 11.01, 277-283.

- [5] Perkins, G. Jr., Wimberly, J. W., Lamb, J. F. and Maurer, L. E. The turbidimetric determination of lead. *Journal of Chem. education.* **38** [7], 358-360 (1961).
- [6] Meehan, E. J. and Beattie, W. H. An absolute method of turbidimetric analysis. *Anal Chem.* **33** [4], 632-635 (1964).

Nota: El presente trabajo fué presentado en el VII Congreso Nacional de Química Analítica, realizado en la Cd. de Guadalajara, Jal., en julio de 1992.

ANEXO II

POTENCIAL ELECTROKINETICO

Importancia

Los coloides se encuentran por todas partes y la medición del potencial zeta o potencial electrocinético puede ser utilizada para su conocimiento y control.

Estos sistemas coloidales pueden ser tan espesos como una pasta, tipo cemento, o tan diluidos como las aguas turbias de los lagos. El agua, la leche, la tinta, el vino, el papel y algunos productos farmacéuticos son algunos ejemplos de sistemas coloidales.

Floculación y potencial electrocinético

En cada caso las propiedades físicas y cualidades de las suspensiones están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides. Comprendiendo las interacciones de un coloide individual con otro, podemos cambiar las características de una suspensión. En ocasiones se busca maximizar las fuerzas repulsivas entre ellos, para así producir suspensiones estables. Las repulsiones mutuas entre partículas adyacentes impiden la formación de aglomerados grandes y las sedimentaciones rápidas. Por el contrario, en algunos sistemas es necesario minimizar las fuerzas de repulsión entre las partículas que los enturbian, para que así se formen grandes aglomerados que sedimenten y que se filtren fácilmente.

Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los

efectos de la superficie de mayor importancia es el fenómeno electrocinético. Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también suele ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostáticas entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen, discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

El modelo de la doble capa eléctrica es útil para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. El coloide tiene un efecto sobre el contraion. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos, formen una rígida capa adyacente alrededor de su superficie, esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero éstos son ahora rechazados por la capa de Stern y por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones. Estos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual, disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se alcanza el equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay deficiencia de iones negativos, llamados co-iones con la misma carga del coloide. Su concentración se incrementa al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones se asemejan. Los contraiones de la capa de Stern y los de la capa difusa constituyen la "DOBLE CAPA". El espesor de esta doble capa depende del tipo y de la concentración de los iones de la solución.

El coloide negativo su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída de potencial y la distancia desde el coloide, es un indicador de las fuerzas repulsivas entre los coloides en función de la distancia a la cual estas fuerzas entran en juego.

Control y aplicaciones

Una de las enumerables aplicaciones de este parámetro de medición es en la separación de minerales, ya que la eficiencia de estos procesos depende del grado de adsorción entre el colector y el mineral, el cual puede ser medido por el potencial electrocinético de las partículas. Otra aplicación es en la coagulación del agua y deasagüe, ya que los sólidos suspendidos más difíciles de remover son los coloides, los cuales pueden flocularse cambiando la fuerza iónica. El método para remover coloides consiste en disminuir el potencial zeta con coagulantes tales como el alumbre, cloruro férrico y/o polímeros catiónicos. El proceso se explica con la formación de sistemas microfloculados los cuales

crecen hasta llegar a ser sistemas floculados visibles que se acomodan rápidamente y se filtran también fácilmente.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Blazy, P. La métallurgie extractive des métaux non ferreous. Société de l'industrie minière. France (1979).
- [2] Sebba, F. Concentration by ion flotation. *Nature* 184, 1062 (1959).
- [3] Bernasconi, P., Poirier, J. E., Bouzat, G., Blazy, P., Bessière, J. y Durand, R. Barium ion flotation with sodium lauryl sulfate. I. Mechanismes controlling the extraction process. *Int. J. Miner. Process.* 21, 25-44 (1987).
- [4] Lemlich, R. Adsorptive bubble separation methods. Foam fractionation and allied techniques. *Ind & Eng. Chem.* 60 [10], 16-29 (1968).
- [5] Pinfold, T. A. Ion flotation. Adsorptive bubble separation techniques. Chapitre 4. Lemlich, R. ed. Academic Press. New York (1972).
- [6] Pinfold, T. A. Precipitate flotation. Adsorptive bubble separation techniques. Chapitre 5. Lemlich, R. ed. Academic Press. New York (1972).
- [7] Clarke, A. N. and Wilson, D. J. Foam flotation theory and applications. Chemical industries. 11, chaps 1 et 2. Marcel Dekker, Inc. New York (1983).
- [8] Karger B. L., Grieves R. B., Lenlich R., Rubin A. J., and Sebba F. *Separ. Sci.*, 2, 401, (1967).
- [9] Dana, E. y Ford, W. E. Tratado de mineralogía. Ed. Continental. pág. 436-502. México (1979).
- [10] Baviere, M., Bazin, B. and Aude, R. Calcium effect on the solubility of sodium dodecylsulphate in sodium chloride solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 92[2], 5803 (1983).

- [11] Bernasconi, P., Poirier, J. E., Blazy, P., Bessière, J. y Durand, R. Barium ion flotation with sodium lauryl sulfate. II. A model for the calculation of the recovery curves. *Int. J. Miner. Process.* **21**, 45-56 (1987).
- [12] Myssels, K. J. and Princen, L. H. *J. Phys. Chem.* **63**, 1696 (1959).
- [13] Zundel, J. P. Adsorption et précipitation du N-paraocetylbençensulfonate de sodium par une kaolinite, une chlorite et une illite. Tesis de la Universidad de La Haute-Alsace. Francia (1982).
- [14] Espí, N. L. Métodos de separación y concentración. Tomo I. Universidad de La Habana. La Habana (1988).
- [15] Cases, J. M. Poirier, J. E. Canet, D. Adsorption à l'interfase solide solution aqueuse des tensio-actifs ioniques: les systèmes aforte liaison normale adsorbat-adsorbant et surface hétérogène. Solid liquid interaction in porous media. Colloque Bilan Nancy Thechnp. Ed. 335-371 (1985).
- [16] Rivera, R. E. Flottation ionique des cations métalliques par les collecteurs à longue chaîne. Application aux ions Ba^{2+} et Ga^{3+} . Tesis de doctorado de la Universidad de Nancy I. Francia (1987).
- [17] Blazy, P. La valorisation des minerais. Manuel de minéralurgie. Presses Universitaires de France. Paris (1970).
- [18] Corrin, M. L., Harkins, W. D. Determination of critical concentration for micelle formation in solutions of cationic soaps by changes in the color and fluorescence of dyes. *J. Chem. Phys.* **14**, 641 (1946).