



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION ELECTROQUIMICA DEL
MECANISMO DE REACCION DE COLECTORES
EN MINERALES SULFURADOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
Justino Fernando Silva Zárate

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



MEXICO, D.F.

MAYO DE 1994



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.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA

Presidente: Prof. Silvia Lilia Tejada Castañeda.
Vocal: Prof. Joan Genescá Llongueras.
Secretario: Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía.
1er Suplente: Prof. Germán Orozco Gamboa.
2do Suplente: Prof. Tezozomoc Pérez López.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Laboratorio de Corrosión.
Departamento de Metalurgia. Edificio "D", Facultad de Química, Ciudad
Universitaria.

ASESOR



Dr. Joan Genescá Llongueras



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SUPERVISOR TÉCNICO



Q. Germán Orozco Gamboa

SUSTENTANTE



Justino Fernando Silva Zárate

A MIS PADRES:

Miguel Silva Flores

Petra Zárate de Silva

**Como un sincero y sencillo homenaje
a su ejemplo, abnegación y espíritu
de sacrificio.**

A MIS HERMANOS:

Alberto

Margarita

Benjamín

Bernardita

Miguel Angel

Por el apoyo incondicional que me han brindado siempre.

**Al Dr. Joan Genescá Llongueras
con respeto y agradecimiento, por
todas sus atenciones y ejemplos
como profesor.**

**A las Profesoras Silvia Lilia
Tejada Castañeda y Aurora de
los Angeles Ramos García, por
sus atenciones, consejos y
observaciones.**

**Al Q. Germán Orozco Gamboa,
por su sincera amistad y gran
ayuda en la supervisión de éste
trabajo, mi agradecimiento.**

ÍNDICE

Página

Capítulo 1	1
Introducción	2
Capítulo 2	4
Marco Teórico	5
Concepto de Impedancia	7
Diagramas de Impedancia	9
Técnica de Impedancia Electroquímica	10
Circuitos Eléctricos Equivalentes	12
Determinación del potencial de Carga Cero	14
Capítulo 3	18
El Estado de la Cuestión	19
Información General	19
Información generada en la UNAM	23
Capítulo 4	25
Desarrollo Experimental	26
Material	26
Preparación del Electrodo	26
Preparación de las Soluciones	26
Equipo usado en las mediciones de Potencial de Reposo	27
Metodología usada en las mediciones de Potencial de Reposo	27
Equipo usado en las mediciones de impedancia	29
Metodología usada en las mediciones de Impedancia	31
Capítulo 5	32
Presentación y discusión de resultados.	33
Presentación de las pruebas de variación del potencial de reposo con respecto al tiempo.	33
Resultados de las pruebas de impedancia.	40
Presentación de los parámetros del circuito equivalente.	51
Discusión de resultados.	60
Análisis de las pruebas Potencial de reposo-tiempo.	60
Análisis de las pruebas de Impedancia.	64
Análisis de los parámetros del circuito equivalente.	65
Conclusiones.	71

Capítulo 6

Referencias y bibliografía.

Referencias.

Bibliografía.

72

73

73

75

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la población y las nuevas condiciones de producción exigen un conocimiento amplio y profundo de los materiales usados en la vida diaria, además con dicho conocimiento se puede realizar un uso racional de los recursos disponibles. Los minerales son las fuentes iniciales de los metales socialmente útiles, para obtener dichos metales es necesario aplicar los conocimientos de minería y metalurgia, los cuales hacen posible la transformación de los minerales en metales.

En la industria metalúrgica, la mayoría de los procesos de beneficio de los minerales sulfurados comienzan con una etapa de flotación, en la cual se concentran los minerales, separándolos de otros compuestos presentes en el material. El procedimiento consiste en moler el material y preparar con él una suspensión acuosa, a la cual se añaden agentes tensoactivos llamados genéricamente "aceites colectores", que al contacto con las partículas sólidas modifican sus propiedades superficiales, incrementando el ángulo de contacto de éstas con el agua y, por lo tanto, elevando su flotabilidad por sus características hidrofóbicas. Posteriormente, se induce el arrastre de éstas partículas a la superficie de la suspensión, inyectando aire a la misma, para después, con procedimientos mecánicos, recoger la espuma formada, la cual tiene alta concentración de sulfuros metálicos. Los otros compuestos presentes en el mineral original no reciben al aceite colector en su superficie, y no tienen entonces la misma flotabilidad, quedando en el seno de la suspensión.

Este proceso ha sido empleado en gran medida, de manera empírica y casi totalmente cualitativa, desde hace muchos años, pero desde los años sesentas se han realizado investigaciones para esclarecer algunas de las muchas interrogantes planteadas al respecto, siendo que, a la fecha, no existen respuestas satisfactorias para todos los grupos que trabajan en ello.

En lo que concierne al sulfuro de plomo (galena), estas interrogantes son de gran importancia para México, pues el país está comprendido dentro de las cinco regiones mineras, de este mineral, más importantes del mundo; lo cual lo coloca dentro de los principales países exportadores de plomo. Anualmente, miles de toneladas de galena son tratadas mediante el proceso de flotación.

Para controlar el proceso de flotación de minerales sulfurados son muchas las interrogantes posibles a plantear, ¿Por qué el aceite colector sólo actúa sobre la galena y no sobre el resto de los componentes del mineral?. ¿Cómo encontrar la forma de optimizar el proceso, estableciendo la relación directa entre la concentración de aceite colector usada y la flotación provocada? ¿Cómo saber si el proceso mejorará cambiando las propiedades fisicoquímicas del aceite colector utilizado, o empleando otros aceites colectores?. Diferentes teorías tratan de contestar estas preguntas, entre otras, intentando explicar la interacción que existe entre las partículas de mineral, el aceite colector y la solución en la cual se encuentran, a nivel de la interfase mineral-solución.

De entre los modelos propuestos en estos estudios, el más aceptado es el electroquímico, que está apoyado por evidencia experimental muy valiosa, obtenida a través de técnicas electroanalíticas convencionales^{1, 2, 3, 4}.

De modo alternativo, se ha propuesto otra técnica para el análisis: la técnica de Impedancia Electroquímica, la cual ha demostrado ser de gran utilidad para la caracterización de interfases^{5, 6}.

Anteriormente en México, usando galena (PbS), y xantato etílico como aceite colector, se ha trabajado en la aplicación de ésta técnica al estudio de sistemas que reproducen a nivel laboratorio el proceso de flotación⁶, iniciando así en el país el uso de la Impedancia Electroquímica para el análisis de minerales. Los resultados entonces obtenidos probaron las ventajas de emplear esta técnica para respaldar el modelo electroquímico propuesto, dando pie para futuras investigaciones.

En el presente trabajo, se hacen estudios basados en la impedancia electroquímica del sistema galena-xantato, para contribuir a la comprensión del mecanismo de adsorción propuesto en el modelo electroquímico. La medición de la impedancia del sistema a diferentes frecuencias y potenciales indica la capacitancia que pueda deberse a la presencia de moléculas adsorbidas en la superficie del mineral, y pueden inferirse otros datos microscópicos a partir de la simulación efectuada con circuitos eléctricos equivalentes.

Principalmente, el tipo de adsorción que se presenta es debido a interacciones electrostáticas, y depende entonces del potencial electroquímico aplicado a los electrodos. Por lo tanto, puede modificarse el fenómeno de adsorción con éste último.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2. MARCO TEÓRICO

La flotación de un sólido en una superficie líquida puede ser modificada al variar las condiciones de un sistema. Esto es, que se puede provocar el hundimiento de un objeto inicialmente flotante o inducir el fenómeno inverso, al controlar los parámetros involucrados. Esto se logra, por ejemplo, con la adición de agentes tensoactivos. En el proceso de flotación de la galena, éstos agentes son los aceites colectores empleados, los cuales se adsorben sobre la superficie del mineral, haciendo que aumente el ángulo de contacto con el agua de la solución, hasta que es posible que el mineral flote. Se tiene la ventaja de que algunos otros compuestos presentes en la suspensión, como el cuarzo y los feldespatos, no son susceptibles de flotar, pues el aceite colector no se adsorbe en la misma magnitud sobre su superficie.

Controlando adecuadamente el proceso, se puede conseguir la separación de componentes en una muestra de mineral mixto, pues es posible la flotación selectiva; es decir, se inhibe la flotación de algunos componentes como el sulfuro ferroso y sulfuro de zinc por adición de depresores a la suspensión; y al mismo tiempo se facilita la flotación del sulfuro de plomo.

Las interacciones existentes entre el mineral, el aceite colector y la solución no han sido descritas en su totalidad, pues el proceso fue desarrollado en forma empírica y es empleado frecuentemente con criterio cualitativo. Por ejemplo, aún no se ha resuelto la controversia acerca de la flotabilidad de la galena en ausencia de aceites colectores. Algunos investigadores han encontrado que la galena limpia es hidrofóbica y posee flotabilidad natural, siempre y cuando la superficie del mineral no se haya oxidado. Por otro lado, otros aseguran que la superficie es hidrofílica, y que por lo tanto la no flotabilidad es una característica inherente al material ^{3, 6}. El ión etilxantato ($C_2H_5OS_2^-$) es estudiado en este trabajo de tesis como aceite colector de la galena, la cual es incrustada en un electrodo inmerso en una solución amortiguadora de boratos.

Se ha observado que la adsorción del colector sobre el mineral no es inmediata, pues hasta varios minutos después de la interacción aparece un ángulo de contacto estable, que será favorable para la flotación. La molécula de etilxantato interacciona con la galena gracias al grupo tiocarbonato, mientras que el otro extremo se orienta hacia la solución, formando una película hidrofóbica que cubre la superficie (figura 2.1). Este extremo de la molécula es el responsable del aumento en el ángulo de contacto, el cual no depende de la naturaleza del

grupo tiol o del sulfuro del mineral, sino exclusivamente de la longitud de la cadena hidrocarbonada³.

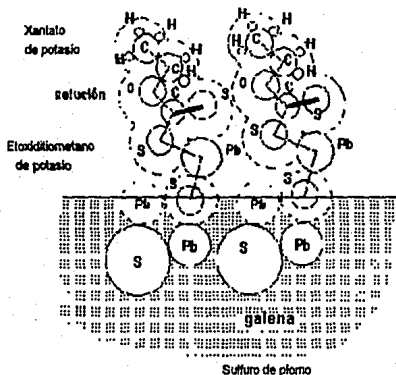


Figura 2.1 Posición del aceite colector sobre la superficie de galena.

Por medio de espectroscopia de difracción electrónica, se observó que el xantato se adsorbe en la superficie formando una monocapa, gracias a enlaces entre los iones plomo superficiales y el azufre del ion adsorbido, siendo esta relación de uno a uno. Sin embargo, otros trabajos análogos indicaron la presencia de multicapas de adsorción³.

Según el trabajo realizado por Finkelstein³, esta adsorción no es uniforme, y las propiedades eléctricas de la doble capa en la interfase sólido-solución son muy importantes en la determinación de la adsorción del xantato.

Concepto de Impedancia.

En un circuito eléctrico, la resistencia se concibe como la característica del circuito que se opone al paso de la corriente eléctrica. Se trata de una propiedad de todo conductor, y puede ser definida como la relación entre un

pequeño incremento de voltaje y el incremento en la corriente a través de un elemento. De forma matemática, podemos expresar ésta relación como:

$$R = dV / di,$$

que es conocida como la ley de Ohm. R representa la resistencia, dV el incremento de voltaje, y di la correspondiente variación de la intensidad de corriente.

Con frecuencia, encontramos que la resistencia de un elemento puede considerarse independiente del voltaje aplicado, manteniéndose constante para cualquier valor del mismo. Cuando esto se cumple, la ley de Ohm se escribe como:

$$V = R i.$$

Esta ley es válida para aquellos elementos que son o pueden ser considerados puramente resistivos, es decir, que no tienen la capacidad de almacenar energía, al contrario de los elementos inductivos y capacitivos.

Si un circuito o algún elemento de éste presenta características inductivas y/o capacitivas, la relación entre el voltaje y la corriente aplicados es diferente, y su expresión varía de acuerdo a las propiedades del elemento. Esta relación recibe el nombre de Impedancia, y tiene las características de la resistencia, en la medida en que representa qué tanto impide el circuito el paso de la corriente. La resistencia y la impedancia se miden con las mismas unidades, que en el sistema internacional son los ohms, o volts por ampere.

Cuando se aplica corriente alterna a circuitos que no son puramente resistivos, es decir, que tienen características inductivas y/o capacitivas, la corriente y el voltaje aplicados no son constantes, sino que el valor de los mismos varía con el tiempo. Debido a esto, se utilizan fasores en su representación. Los fasores son una útil manera de representar funciones del tiempo, manejándolas como números complejos, lo cual reduce el análisis trigonométrico en algebraico, tanto analítica como gráficamente.

De este modo, la impedancia se expresa con la siguiente relación de fasores, la cual viene a ser análoga a la ley de Ohm:

$$V_o \text{ (fasor de voltaje)} / I_o \text{ (fasor de corriente)} = Z f.$$

La impedancia Z es un vector, y tiene por lo tanto un módulo $|Z|$ y un ángulo de fase f . Es conveniente hacer notar que no se trata de un fasor (no varía con el tiempo), lo cual se advierte al ver que en la expresión anterior, se anulan los términos que causan la rotación de los fasores involucrados.

Entonces, cada par de valores $[Z]$ y f son las coordenadas polares de un vector de impedancia (Figura 2.2). Si se desea manejar este vector en el plano complejo, se pueden transformar estas coordenadas a:

$$Z = Z' + j Z''$$

$$Z' = [Z] \cos f, \text{ y } Z'' = [Z] \sin f.$$

Z' y Z'' son, entonces, la parte real y la parte imaginaria del vector de impedancia, respectivamente. Si se analiza un circuito eléctrico por el cual circula corriente alterna, éstas dos partes se llaman resistencia (R) y reactancia (X). El vector se

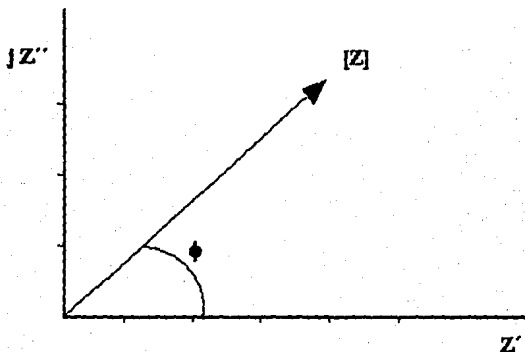


Figura 2.2 Representación del vector de impedancia.

escribe entonces como $Z = R + j X$. La resistencia en esta expresión representa el mismo concepto que la resistencia cuando se utiliza corriente alterna. La parte imaginaria (la reactancia) tiene el efecto de producir un ángulo de fase entre el voltaje y la corriente.

Si el elemento que provoca la reactancia es un capacitor, X tiene signo negativo. Si por el contrario el circuito presenta reactancia positiva, se tiene un inductor. De aquí se deduce fácilmente que en el caso de no existir ninguno de estos elementos en un circuito, o cuando la reactancia resultante es nula, el voltaje aplicado y la corriente resultante se encuentran en fase, y por lo tanto $Z = V/I = R$. Esto significa que el circuito se comporta como puramente resistivo.

Diagramas de Impedancia.

Si al energizar un circuito eléctrico con corriente alterna variamos la frecuencia de la misma, la impedancia del circuito irá variando al mismo tiempo, debido a que el vector Z depende, entre otras cosas, del valor de la reactancia (capacitiva o inductiva), y ésta a su vez es función de la frecuencia de la corriente, así como de la capacitancia o inductancia del elemento. El espectro formado por esta variación de impedancia es conocido como "respuesta de frecuencia".

La respuesta de frecuencia es usualmente representada en forma de diagramas, llamados genéricamente diagramas de impedancia o de respuesta de frecuencia, los cuales proporcionan información valiosa acerca del comportamiento del sistema con el que se experimenta. A continuación se explican los más empleados.

Diagrama de Nyquist.

Según lo expuesto anteriormente, para cada valor de la frecuencia aplicada, corresponderá un vector de impedancia, el cual está definido por un componente real y uno imaginario. El resultado de graficar este vector al ir incrementando el valor de ω desde cero hasta infinito para un circuito eléctrico, es conocido como diagrama de Nyquist. Este diagrama consiste en una curva que tiene generalmente forma semicircular, o de la fusión de dos o más semicírculos.

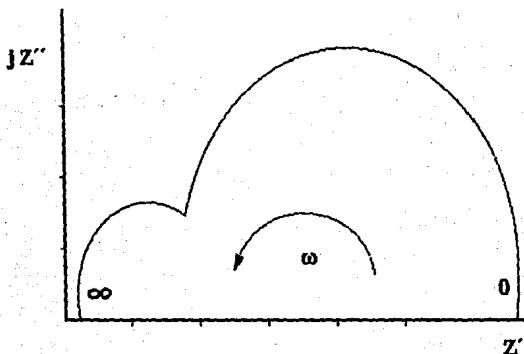


Figura 2.3 Diagrama de Nyquist.

Diagrama de Bode.

El diagrama de Bode es la representación de la variación de $[Z]$ con respecto de la frecuencia, en un plano logarítmico. La curva que se obtiene indica la presencia de elementos resistivos, capacitivos o inductivos en el circuito analizado, pues se sabe que una meseta horizontal es debida a los primeros, y los trazos de pendientes negativas a los segundos; mientras que los últimos provocan una curva de pendiente positiva.

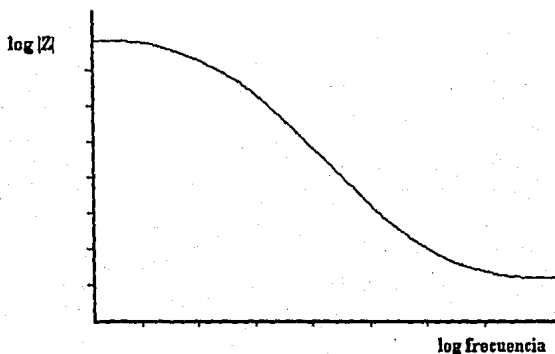


Figura 2.4 Diagrama de Bode.

Diagrama de Fase.

El diagrama de fase es empleado menos frecuentemente que los dos anteriores, pero igualmente puede ser útil para la interpretación de la respuesta de frecuencia de un sistema. El diagrama se construye graficando la variación del ángulo de fase con respecto a la frecuencia, en un plano semilogarítmico. (figura 2.5). Los mínimos que presenta la curva trazada son provocados por los capacitores, y los máximos son debidos a la presencia de elementos inductivos.

Técnica de Impedancia electroquímica.

La medición de la impedancia electroquímica es una de las pocas técnicas disponibles para la caracterización de interfases. Es necesario mencionar que se trata de una prueba no destructiva, que utiliza equipo pequeño,

ligero y sencillo; todo lo cual la convierte en una técnica práctica y muy útil en el trabajo de campo, ya que la caracterización se puede llevar a cabo *in situ*.

Está basada en el análisis de la respuesta de frecuencia de la interfase estudiada, a través de los diagramas de impedancia generados. La interpretación de estos datos puede ser muy compleja, lo cual se considera una limitación de la

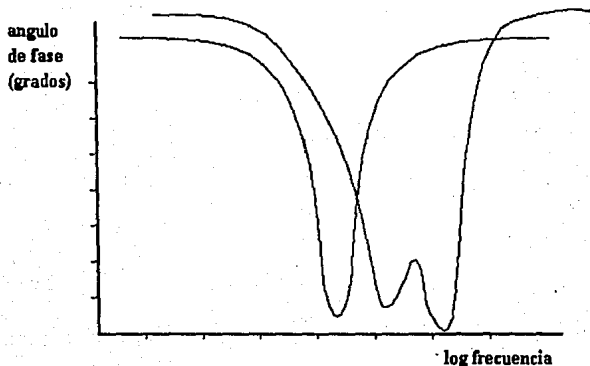


Figura 2.5 Diagrama de Fase.

técnica. Además de contar con software que facilita la interpretación, el experimentador también se apoya en la simulación de los sistemas electroquímicos empleando circuitos eléctricos equivalentes, es decir, aquellos cuya respuesta de frecuencia sea semejante a la del sistema estudiado.

Hasta la fecha, esta técnica ha sido empleada con éxito en el análisis de interfases en medios altamente resistivos, como el concreto armado o los metales cuya superficie está en contacto con aceites poco conductores. En ambos casos, la resistencia del electrolito que bien puede ser el concreto o el aceite puede ser separada haciendo el análisis a altas frecuencias, sin que esta encubra la presencia de otros procesos resistivos en el sistema⁸.

Asimismo, la técnica de impedancia electroquímica ha resultado de utilidad en el estudio del deterioro de pinturas, anodizado y otras películas protectoras de

superficies metálicas, comparando los circuitos equivalentes que representen al metal cubierto, antes y después del deterioro.

Circuitos eléctricos equivalentes.

El comportamiento de un sistema en el que un electrodo está sumergido en una solución conductora, y hay una transferencia de carga a través de la interfase metal-solución, puede ser representado y simulado a través de modelos físicos que consisten en la construcción de circuitos eléctricos equivalentes, en los que la contribución de cada uno de los elementos corresponde a la que tienen los fenómenos ocurridos en la interfase.

Uno de los modelos más simples es conocido como circuito eléctrico de Randles (Figura 2.6), el cual toma en cuenta la resistencia a la transferencia, la capacitancia de la doble capa electroquímica y la resistencia de la solución, representadas respectivamente por R_t , C y R_e .

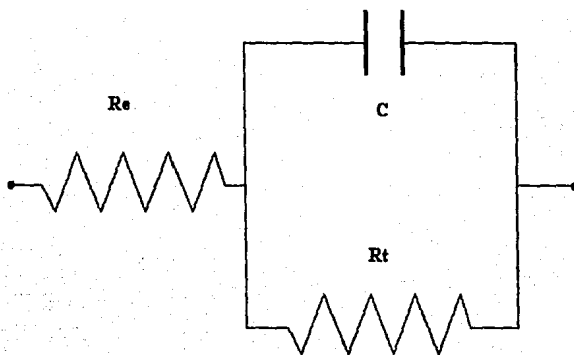


Figura 2.6 Circuito eléctrico de Randles.

Los diagramas experimentales de impedancia generados por el sistema indican directamente los parámetros del mismo. El diagrama de Nyquist que se obtenga será un semicírculo de diámetro igual a R_t , y la intersección del trazo con el eje real en el extremo de alta frecuencia indicará el valor de R_e , ambos en ohms. Estos valores también se observarán en el diagrama de Bode: a altas

frecuencias, la meseta horizontal indica R_e , y en bajas frecuencias se lee el valor de $R_e + R_t$ en la meseta formada. La capacitancia se obtiene leyendo su valor recíproco cuando $\omega=1$ (alrededor de 160 mHz), en la parte de pendiente negativa. En la práctica se han hecho modificaciones al circuito de Randles⁹, con el objeto de comprender otros fenómenos involucrados en la respuesta del sistema; añadiendo elementos que toman en cuenta la transferencia de masa en la solución, la rugosidad de la superficie del metal, y la porosidad de la película formada en ella, entre otras.

Los modelos que toman en cuenta la rugosidad de la superficie, involucran un término B/ω en paralelo con la capacitancia de la doble capa. La posible influencia de la rugosidad en la respuesta del sistema, está representado en el parámetro B , que tiene unidades de W/s . El modelo más sencillo se conoce como modelo de una capa con factor de rugosidad (figura 2.7), o SLMR por sus siglas en inglés.

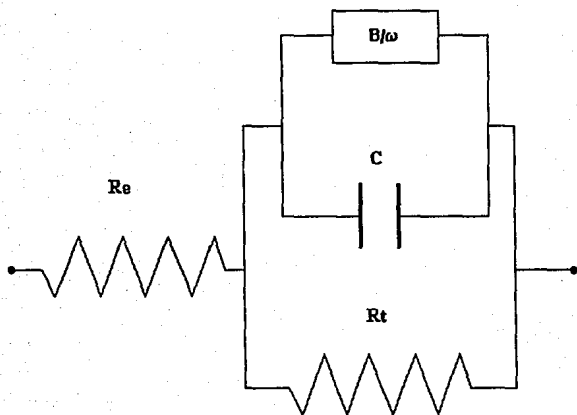


Figura 2.7 Circuito eléctrico Modelo SLMR.

Otro modelo, que ha sido empleado ampliamente con éxito para el análisis de interfaces con dos capas, como el caso de material pintado, es llamado modelo de dos capas o TLM (two-layer model en inglés); y considera que

la superficie del material analizado se encuentra cubierta por una película de un sólido. En el circuito TLM (Figura 2.8), R_t corresponde a la resistencia a la transferencia de carga, R_p la resistencia debida a la porosidad de la película, C_p la capacitancia de la misma y C la capacitancia de la doble capa electroquímica. Al igual que en el circuito de Randles, R_e es el valor de resistencia de la solución.

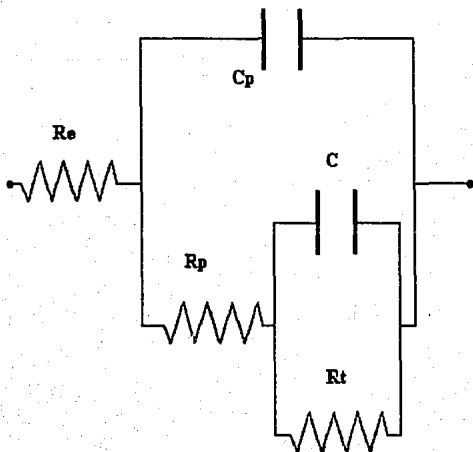


Figura 2.8 Circuito eléctrico Modelo TLM.

Finalmente, se ha propuesto un circuito que representa un modelo de dos capas, y que toma en cuenta la porosidad de la película formada en la superficie del material. El término B/w comprende esta influencia, y está en paralelo con la capacitancia de la película. El modelo resultante se conoce como modelo de dos capas, con factor de rugosidad (TLMR, Figura 2.9).

Determinación del Potencial de Carga Cero.

En interfases metal-solución, de acuerdo a estudios realizados independientemente por Lorenz y Antropov⁷, la posibilidad de adsorción de iones

por medio de fuerzas electrostáticas, está determinada por la carga eléctrica del electrodo con respecto a la solución.

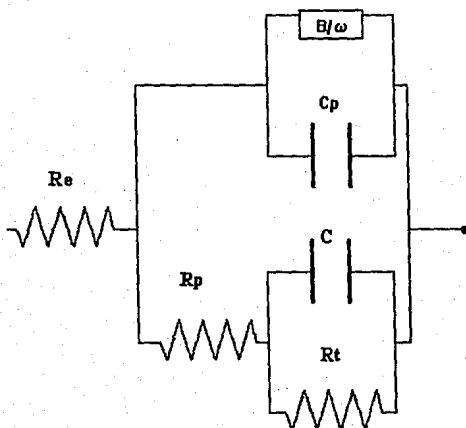


Figura 2.9 Modelo TLMR.

El potencial de carga cero (en adelante PZC, por su nombre en inglés) de un material, es el potencial que, aplicado al mismo no provoca la atracción electrostática entre su superficie y los iones de la solución. Los aniones se adsorberán en dicha superficie cuando ésta esté cargada con un potencial mayor (carga más positiva) que su PZC, y los cationes cuando se tenga carga negativa con respecto al PZC. De este modo, si se conoce el PZC de algún material, y se sabe que éste se encuentra normalmente cargado a un potencial determinado, se puede predecir si hay iones adsorbidos en su superficie, y de qué tipo son éstos.

Banerjee y Malhotra¹⁰ han estudiado distintas formas de evaluar el potencial de carga cero, para el caso de adsorción de aminas aromáticas en superficies de acero. Los métodos empleados fueron espectroscopia ultravioleta, Raman y de impedancia, obteniendo resultados satisfactorios con las tres técnicas. Para este trabajo, nos interesa resaltar la utilidad de la medición de respuesta de frecuencia, que corroboró la teoría propuesta.

De acuerdo a Stern¹⁰, un metal en una solución electrolítica no representa por sí mismo un capacitor de placas paralelas; sino que siempre existe una capa difusa asociada con la capa paralela de iones. Por lo tanto, la capacitancia observada debe tender a cero al alcanzarse el PZC, por la ausencia de iones que constituyan esta capa difusa.

En un capacitor de placas paralelas, la capacitancia debe tener, idealmente, valor de cero al no haber carga sobre el electrodo; pero debido a la contribución de la capa difusa en la capacitancia, la curva resultante de graficar capacitancia contra potencial, no alcanza un valor de cero en el PZC (Figura 2.10). Sin embargo, se observa un mínimo en esa curva, ubicado en donde el potencial tiene el valor del potencial de carga cero. De esta manera, es posible determinar el valor del PZC de un metal en una solución, si se conoce la variación de la capacitancia con el potencial aplicado al electrodo.

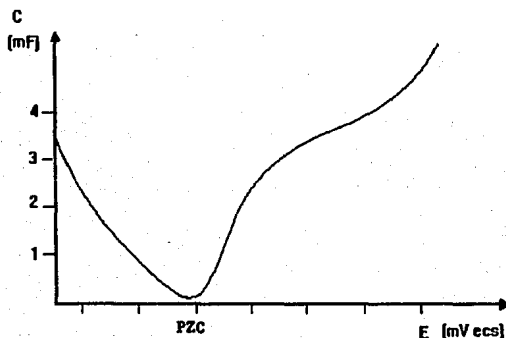


Figura 2.10 Gráfica de capacitancia contra potencial aplicado.

Según Banerjee y Malhotra¹⁰, esta afirmación puede corroborarse al observar los resultados de la espectroscopia ultravioleta efectuada a las mismas soluciones, en las cuales se había sumergido el electrodo, y mantenido bajo un potencial aplicado distinto cada vez. Estas mediciones mostraron que la concentración de iones adsorbidos es prácticamente cero, en un potencial que corresponde con el señalado por la gráfica de capacitancia como el PZC del sistema.

De acuerdo al comportamiento del sistema, se infiere que si la superficie metálica se carga positivamente (con respecto al PZC), los aniones se adsorberán en primer lugar, atrayendo a su vez a moléculas de agua protonadas. El incremento en la carga positiva del metal, se refleja entonces en una mayor adsorción de estos iones. Similarmente, al cargar negativamente a la superficie metálica, con respecto al PZC, los cationes y el agua protonada son los que se adsorben directamente, y también es observada una disminución de la concentración de iones en la solución. Al encontrarse el metal en el potencial de carga cero, cabe aún la posibilidad de que los iones se adsorban físicamente sobre la superficie. Sin embargo, la demostración de que esta adsorción es casi nula en el PZC, indica que la interacción electrostática es la principal responsable de la adsorción en este sistema.

CAPITULO 3

EL ESTADO DE LA CUESTIÓN

3. EL ESTADO DE LA CUESTIÓN

El trabajo de investigación presentado en este documento es parte de un proyecto desarrollado en el Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química de la UNAM, Los estudios anteriores se pueden clasificar en dos grandes grupos, los que pertenecen al grupo de trabajo de la UNAM, y el otro a aquellos que no pertenecen a dicho grupo (información general).

Información General.

La información se presenta cronológicamente, existen contradicciones entre los autores, pero esto es natural en la construcción del conocimiento.

Existen muchos estudios sobre la interacción del sistema sulfuro de plomo-xantato-oxígeno-agua, pero no resultó evidente antes de 1957 considerar que el proceso era de carácter electroquímico.

En 1969 Toperi y Tolun¹¹ presentaron un estudio electroquímico con un enfoque termodinámico. Utilizando soluciones de etilxantato de potasio oxigenadas, aireadas y nitrogenadas, estudiaron los cambios ocurridos en la superficie de un electrodo de galena durante la transición de un estado hidrofóbico a un estado hidrofílico a través de mediciones de la variación del potencial con el tiempo, en un intervalo de pH de 7.2 a 11.5. Los resultados fueron comparados con los obtenidos en un electrodo de platino y con diagramas termodinámicos de estabilidad. Encontraron que el área del diagrama pH-Potencial donde coexisten xantato de plomo, ión xantato y dixantógeno es la mejor zona en la que se llevó a cabo la flotación estable de la galena. y encontraron también que se requiere más tiempo para alcanzar éstos potenciales cuando el pH aumenta.

En 1971 Woods¹ publicó un artículo importante sobre la oxidación anódica de etilxantato a dietil dixantógeno en electrodos de Pt, Au, Cu, y galena, y demostró que la oxidación procede a través de la adsorción del radical xantato. Encontró que el dixantógeno no está quimiadsorbido, pero se construyen multicapas en la superficie del electrodo, y que en la galena los pasos de adsorción pueden ser estudiados separadamente de la reacción global. Se vio que la oxidación era acompañada por el cambio en la superficie, de hidrofílica a hidrofóbica. La flotación del mineral con los colectores xantato procedió a través de la electrooxidación de xantato, donde el oxígeno fué requerido para que el proceso catódico se realizara.

Granville, Finkelstein y Allison¹² publicaron en 1972 una extensa revisión de las reacciones de flotación del sistema galena-xantato-oxígeno. Esta revisión hace énfasis en estudios después de 1957.

En 1978 Amhed¹³ encontró que los potenciales de electrodo y la adsorción del xantato demuestran que la adhesión de burbujas está dentro de ciertos límites de pH. En ausencia de oxígeno el xantato es probablemente unido al agua mediante enlaces de hidrógeno, manteniendo así la superficie hidrofílica. Dichas adsorciones disminuyen el potencial del electrodo e inhiben la reducción del oxígeno. En mediciones de las corrientes galvánicas de un sistema de dos medias celdas diseñadas para reproducir los fenómenos de flotación, obtuvieron resultados que indican dos mecanismos locales heterogéneos para la reducción del oxígeno y la adsorción oxidativa de xantato por la galena.

En 1984 Pillai y Bockris² aplicaron la teoría del potencial mixto para explicar las reacciones ocurridas sobre las superficies de los minerales pirita y galena con el colector xantato. La teoría del potencial mixto es consistente con las mediciones de cinética del electrodo con respecto a la comparación de los valores encontrados de potencial mixto y corriente. Cuando la concentración de xantato es baja, la teoría y los experimentos no concuerdan, esto es quizá debido a la oxidación parcial del sustrato.

Ogorodniko e Izmailov¹⁴ en 1985 estudiaron la oxidación del PbS sintético y establecieron el potencial redox de 27 reacciones del sistema $\text{PbS-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. a potenciales de electrodo entre 0.4 y 2 volts. En presencia de Fe^{3+} el potencial de electrodo se eleva a valores más positivos y la oxidación de PbS ocurre sin la formación de productos intermedios. En presencia de cobre se forman sulfuros de cobre no estequiométricos.

En 1986 Boukamp Bernard¹⁵ elaboró un paquete de computación para el análisis de datos de impedancia-admitancia.

Schuhman⁵ en 1987 estudió el comportamiento interfacial de la galena en condiciones similares a las de flotación, por la técnica de impedancia con superposición de AC. A valores de potencial y concentración estables de xantato, se determina el espectro en un amplio intervalo de frecuencias por el agotamiento de la capa. El efecto de la adición de xantato a potenciales anódicos moderados muestran que es fisisorbida antes de la transferencia del electrón. En presencia de xantatos, y a potenciales correspondientes a las condiciones de flotación, la oxidación superficial es más marcada que en ausencia de xantato y la carga superficial a un potencial anódico dado es reducida.

En 1987 Lekki y Chemielewski¹⁶ hicieron una investigación electroquímica de la adsorción de xantato etílico de potasio en la galena, por medición del potencial de electrodo y voltametría, y calcularon la relación entre la superficie y la formación de $Pb(ETX)_2$, además discutieron la influencia de los productos superficiales formados en el proceso de flotación.

Popov y Vucinic¹⁷ estudiaron en 1988 la adsorción del xantato etílico de potasio en galena previamente tratada con varias concentraciones de Pb^{2+} . Se demostró la adsorción de especies cargadas conteniendo plomo en la galena. El máximo de adsorción se observó en la mitad de la región de pH, donde, de acuerdo al diagrama de distribución para Pb, Pb^{2+} , y $Pb(OH)^+$ son las especies de plomo dominantes en la solución. También la adsorción de los iones xantato ocurre prescindiendo de las especies iónicas de plomo previamente adsorbidas sobre la superficie. Los sitios superficiales disponibles para la adsorción del ión xantato se incrementan en presencia del ión Pb^{2+} .

Ahlberg y Broo¹⁸ estudiaron en 1988 la oxidación del etilxantato en electrodos de oro, platino y galena, en solución alcalina. La oxidación de la galena se inhibe a sí misma con pequeñas cantidades de xantato. Para concentraciones más altas de xantatos, es posible formar multicapas de xantato de plomo sobre la superficie.

Chander y Dang¹⁹ en 1988 presentaron algunos modelos de circuitos equivalentes para el análisis de impedancias de pirita-interfase de la solución.

Schuhuman y Talib²⁰ en 1988, estudiaron la impedancia de un electrodo de galena como una función de la frecuencia y potencial estable, y con adición de xantatos. La capacidad observada en el intervalo de baja frecuencia es debida al agotamiento de la capa de un semiconductor tipo n y también a una capa de óxido. Otra capacidad y una impedancia de difusión aparece a frecuencias altas. Los resultados se analizaron en términos de adsorción física de OH^- y X^- anterior a su oxidación.

Huerta³ en 1991 realizó una revisión bibliográfica completa. Las conclusiones de dicha investigación documental se presentan a continuación:

- El xantato de plomo (simbolizado con PbX_2) se forma en la reacción galena-xantato. Es soluble en éter y en otros disolventes orgánicos. También se forma un xantato de plomo, insoluble en éter.
- Se detecta una mínima formación de dixantógeno, y es probable su aparición como intermediario.
- El xantato se adsorbe sobre la galena de una manera no uniforme, en

la cual las moléculas de adsorbato más cercanas al sólido están ligadas por sus terminales polares. La cantidad no está limitada por una monocapa.

- El estado de equilibrio no se alcanza en el sistema galena-xantato-oxígeno.

- La reacción es irreversible y continúa mientras los tres reactivos estén presentes y en contacto.

- La reacción también puede realizarse por un mecanismo que involucre acciones simultáneas de oxígeno y xantato sobre la superficie de la galena. Cuando la reacción ocurre de esta manera, la reducción de oxígeno es la etapa determinante de rapidez de reacción.

- La función del oxígeno es la de aceptar electrones que son transferidos por conducción desde el sitio donde el xantato es adsorbido. La reacción entre galena limpia, el oxígeno y el xantato ocurre en etapas.

- El mecanismo de reacción no depende del hecho de que el sulfuro de plomo sea un semiconductor, ni hay una evidencia de que el defecto estructural del sólido afecte la reacción.

- Las propiedades eléctricas de la doble capa en la interfase sólido-solución son muy importantes en la determinación de la adsorción del xantato sobre la galena.

- El oxígeno disuelto y la oxidación de la superficie de la galena afectan su flotabilidad con el xantato, pero no necesariamente en la misma dirección.

- Esta implícito que el potencial es mixto.

- El potencial requerido al cual el ión xantato es oxidado a dixantógeno, puede ser alcanzado por admisión de aire en el sistema galena-xantato.

- No hay una certeza de cuales son las especies responsables que hacen a la galena hidrófoba. Es posible que las especies relacionados no sean ni el xantato de plomo ni el dixantógeno, sino otros productos de reacción.

- El oxígeno juega un rol dual en ciertos mecanismos de adsorción. El primero de ellos es el de oxidar a la superficie de la galena, formando películas de tiosulfato de plomo el cual interactúa con la película de xantato de plomo. El segundo, es que el oxígeno eleva el potencial electroquímico de la galena hasta que el xantato se oxida a dixantógeno.

Información generada en la UNAM.

Huerta y Genescá³ en 1991 realizaron estudios de la cinética de reducción de oxígeno sobre la galena. Del estudio se presentan las siguientes conclusiones :

-La reacción es la reducción catódica del oxígeno.

-La velocidad de barrido ejerce influencia en la determinación del proceso.

-La variación del potencial de reposo es debido probablemente a la generación de características superficiales distintas en la galena cada vez que es debastada.

Encontraron que el aumento de la velocidad de oxidación está en función del incremento de la concentración de xantato, teniendo un orden de reacción y una pendiente de Tafel experimental muy cercanas a los valores teóricos, mostrando concordancia con el mecanismo de reacción propuesto. La etapa determinante de velocidad propuesta para el proceso de reducción catódica del oxígeno, está gobernada por la formación del intermediario (O_2H^+) adsorbido, teniendo un orden de reacción y pendiente de Tafel tanto teórico como experimental parecidos. En el proceso global del sistema galena-xantato-oxígeno-agua estudiado, la velocidad de reacción está afectada básicamente por la concentración del xantato y no por la de oxígeno.

Cota²¹ en 1992, en el sistema galena-xantato, observó como productos de la reacción al xantato de plomo, y cuando se trabaja a una concentración 10^{-2} M de xantato, al ión xantato adsorbido. Al utilizar como colector al xantato, la depresión se lleva a cabo a través del ión xantato adsorbido, el cual forma una capa hidrofóbica en la superficie del mineral. La depresión por medio del dicromato de potasio se lleva a cabo a través de la formación de una película de cromato de plomo hidrofóbica. A mayor concentración de dicromato la depresión es más rápida.

Juárez²² en 1992 encontró que el potencial zeta disminuye con la adición del xantato y aumenta con la adición de dicromatos. En el sistema galena-xantato, la velocidad del proceso está controlada por la formación de un compuesto intermedio adsorbido, que en éste caso es el (PbS_x^{2-}) adsorbido. En el sistema dicromato-galena, la velocidad de oxidación está controlada por la formación del intermediario $(PbCrO_4)$ adsorbido.

Valverde⁶ en 1992 hizo la simulación del sistema galena-xantato-oxígeno mediante un circuito eléctrico equivalente, conocido como modelo de dos capas con un factor de rugosidad (T.L.M.R), dicho circuito es capaz de representar desde sus etapas iniciales, el proceso de oxidación de la galena en las condiciones convencionales de flotación.

Beltrán⁴ en 1993 realizó mediciones potenciodinámicas de sistemas galena-boratos y galena-xantatos en las condiciones de flotación, encontró evidencia experimental, avalada termodinámicamente, de que la superficie de la galena al valor del potencial de reposo se encuentra oxidada, probablemente con la formación de $Pb(OH)_2$ ó PbO . También encontró que las reacciones del sistema galena-buffer corresponden a reacciones de oxidación de la película de óxido de plomo y que la solución buffer de boratos no parece intervenir en éste proceso de oxidación. Al aumentar la concentración de xantato el potencial a circuito abierto se hace más catódico y la concentración mínima para que ocurra la oxidación del xantato a dixantógeno es 10^{-3} M, también, al aumentar la concentración de xantatos, se necesita un menor número de barridos sucesivos para que disminuya la corriente en la superficie del electrodo.

Pérez²³ en 1993 encontró que la adsorción se debe principalmente a interacciones electrostáticas entre los iones de la solución y la superficie del mineral, por lo que la determinación del potencial de carga cero de un sistema-xantato es de gran importancia para definir la naturaleza de la capa de adsorción. En las condiciones de flotación, el potencial de reposo de la galena se encuentra por arriba del potencial de carga cero, por lo que puede esperarse la adsorción de aniones (iones etil-xantato) en la superficie, de manera espontánea, gracias a las interacciones electrostáticas. Esta capa de adsorción se forma en dos pasos, conduciendo la oxidación del etilxantato a dixantógeno. La película formada influye en las propiedades de la superficie, que son detectadas por el análisis de respuesta de frecuencia, la constante dieléctrica atribuida a la película desciende, provocando una disminución en la capacitancia, mientras que la resistencia se comporta de la manera esperada al incrementarse el espesor de la película. Al hacer la simulación, se obtienen mejores resultados utilizando el circuito eléctrico T.L.M, ya que resulta ser mas congruente con el modelo electroquímico propuesto.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Material.

La galena usada para estos experimentos proviene de la Compañía Minera Chilpancingo (Guerrero), y, aunque se ha empleado galena proveniente de la misma mina para trabajos anteriores, es importante hacer notar que las características de una muestra a otra pueden ser notablemente diferentes, por lo anterior se efectuaron mediciones de difracción de rayos X sobre el material y se informa de la composición química de esta misma muestra de mineral²⁴.

Preparación del electrodo.

De la roca original, que contenía el mineral, se cortaron pedazos de mineral con una sierra de disco de diamante, de aproximadamente 5 mm de espesor y de área 1 cm². Uno de éstos fragmentos fué montado en un electrodo. El pedazo de galena, se eligió teniendo en cuenta que la parte que va a quedar expuesta debe presentar una cara uniforme, de área definida, de superficie plana, lisa y libre de porosidades. La galena se unió al alambre con un pegamento conductor de plata, y se completó el electrodo fijándolos con resina epoxy (araldite) no conductora colada en frío (figura 4.1). Con lo anterior se presentó una cara a la solución que se renovó con cada pulido antes de la experimentación. La superficie de la cara elegida se preparó mediante una serie de desbastados que eliminaron el exceso de resina y pulieron el mineral, eliminando impurezas e imperfecciones a nivel microscópico. Estos desbastados se realizaron con papel de carburo de silicio de tamaño de grano 600. Antes de iniciar cada prueba electroquímicas, el electrodo se pulió con papel de carburo de silicio en presencia de nujol, después la superficie se enjuagó con tricloro etileno y a continuación se enjuagó con acetona.

Preparación de soluciones.

Todas las soluciones de trabajo se prepararon con agua bidestilada.

Se prepararon soluciones empleando xantato etílico de potasio a concentración 10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-2} M, con un regulador de pH preparado con iguales concentraciones (10^{-1} M) de ácido bórico y borato de sodio, lo que permite que el pH de la solución se mantenga en 9.2. Se prepararon soluciones que contenían solamente el regulador de pH, éstas soluciones tenían una concentración de 10^{-1} M de ácido bórico y 10^{-1} M de borato de sodio.

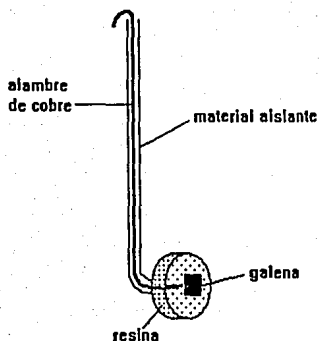


Figura 4.1 Electrodo de trabajo.

Se prepararon también soluciones de xantato etílico de potasio a concentración 10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-2} M, sin amortiguador de pH.

Equipo usado en las mediciones del Potencial de Reposo.

El trabajo experimental se dividió en dos partes, en la primera se estudió la variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para el sistema galena-boratos, galena-xantatos y galena-boratos-xantatos, y en la segunda parte se hicieron pruebas de impedancia con los sistemas anteriormente citados.

Para realizar la primera parte se necesitó de una celda de vidrio con capacidad de 1 litro, con entrada para 5 elementos, multímetro marca Fluke, cronómetro, microscopio, agitador magnético y un electrodo de calomel saturado. En las dos partes se utilizó la celda con el arreglo que se muestra en la figura 4.2.

Metodología usada en las mediciones del Potencial de Reposo.

Los pasos seguidos al efectuar las pruebas fueron los siguientes:

- 1.- Preparar el electrodo de galena como se indica en la parte de preparación del electrodo.
- 2.- Verificar la calidad del desbastado en el microscopio.

3.- Depositar en la celda aproximadamente 500 ml. de la solución a emplear.

4.- Hacer las conexiones necesarias usando caimanes y colocar el electrodo de calomel dentro de la celda.

5.- En el caso de las soluciones que deben ser agitadas, se acciona el interruptor correspondiente en el agitador magnético.

6.- Poner el multímetro en funcionamiento en posición para tomar las lecturas en milivolts.

7.- Iniciar la corrida accionando el cronómetro y registrando los valores de potencial en el momento en el que se sumerge el electrodo de trabajo (galena).

8.- Hacer lecturas a ciertos intervalos de tiempo. Al inicio cada 30 segundos. El tiempo de prueba es de 3 horas para todas las corridas.

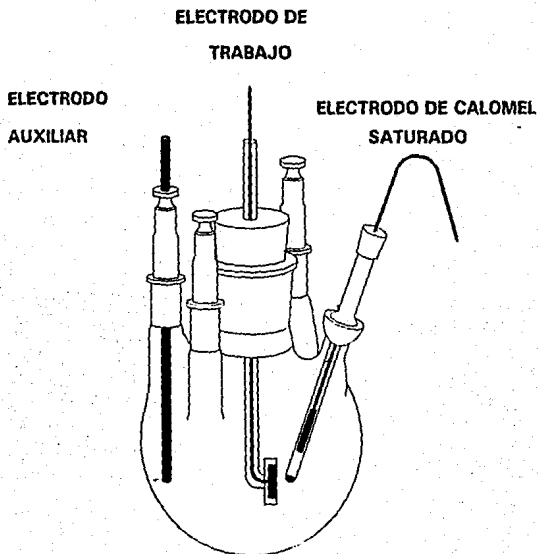


Figura 4.2 Celda de trabajo

Equipo usado en las mediciones de Impedancia.

Las mediciones experimentales de impedancia pueden llevarse a cabo de distintas formas, entre las que se cuentan las figuras de Lissajous, los puentes de corriente alterna, la detección sensitiva de fase, y otros métodos. La generación de diagramas experimentales de impedancia en este trabajo se desarrolló mediante un análisis digital de respuesta de frecuencia, efectuado por un analizador VOLTECH TF2000, acoplado a una interfase potencioestática CAPCIS MARCH (figura 4.3), y ésta a su vez a una computadora personal GAMA XT que recibe los datos generados, gracias a software escrito en la Universidad de Manchester especialmente para este propósito, (SHEILA, sus siglas en inglés).

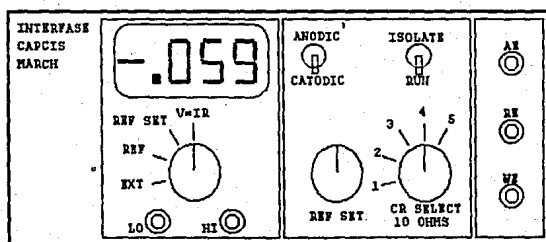
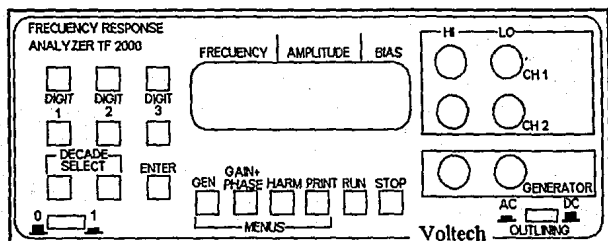


Figura 4.3 Equipo utilizado

La experiencia previa determinó los criterios para la elección de las condiciones de trabajo impuestas^{6,3} cuyos valores se fijaron en el equipo.

La amplitud de la señal excitadora debe ser pequeña, para minimizar la perturbación al sistema. Si la amplitud es grande, los diagramas que se obtienen tendrán grandes distorsiones. El único inconveniente encontrado para amplitudes demasiado pequeñas es que se lleva mayor tiempo efectuar cada medición. La amplitud fijada fué de 0.02 VRMS (raíz cuadrática media del voltaje).

La frecuencia de barrido fue desde 1 Hz hasta 10 kHz. Se sabe que si se barre la galena aplicando frecuencias mayores, debido a limitaciones del equipo se presentan distorsiones inductivas³, mientras que a frecuencias menores, aparecen distorsiones cuya interpretación es muy compleja²⁵.

La resistencia a través de la cual el equipo mide la respuesta de corriente obtenida, o resistencia externa de referencia, debe ser del orden de las resistencias involucradas en el proceso en estudio, para obtener diagramas que presenten el mínimo de distorsión. El valor que se fijó en el equipo fue de 10 k Ω .

Con el objeto de comprobar la veracidad de los resultados, los experimentos se efectuaron varias veces, verificando su reproducibilidad. Se fijó el valor de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (galena) y el de referencia de calomel, lo anterior se realizaba utilizando la interfase potencioestática CAPCIS MARCH. La diferencia de potencial fue mantenida constante gracias a la interfase potencioestática, garantizando así que el sistema se mantuviera en estado estacionario. Los valores de diferencia de potencial aplicado fueron 0, -100, -200, -300 y -400 mV SCE (electrodo estándar de calomel). Se decidió realizar las mediciones de impedancia en el intervalo de 0 mV a -400 mV (SCE) porque en experimentaciones anteriores^{4,3} de voltametría se observaron máximos de corriente en dicho intervalos.

Posteriormente se llevaron a cabo corridas en los diferentes valores de potencial indicados en el párrafo anterior, para observar el comportamiento de la capacitancia presente. Antes de efectuar cada corrida se preparó el electrodo de la manera que se indicó en secciones anteriores, se utilizó una solución recientemente preparada para cada prueba, de esta manera se garantizaron condiciones controladas.

Con los datos de respuesta de frecuencia, se construyeron los tres tipos de diagramas correspondientes. En el trabajo presente sólo se presentaron los diagramas de Nyquist, debido a que éstos son los más sensibles de los tres.

Como paso siguiente los resultados experimentales fueron analizados en el paquete de simulación de Boukamp. Se usaron los datos de frecuencia, impedancia real, impedancia imaginaria, para simular el sistema en modelos de circuitos eléctricos equivalentes, con lo cual se obtuvieron los valores posibles de los elementos presentes en el circuito, y con su interpretación se describen los fenómenos ocurridos en la interfase mineral solución.

Metodología usada en de las mediciones de impedancia.

Los pasos seguidos al efectuar las pruebas de impedancia fueron los siguientes:

a) Se preparó el electrodo de galena. Se verificó al microscopio la calidad del pulido.

b) Se depositaron en la celda aproximadamente 500 ml de solución.

c) Se colocaron los electrodos auxiliar, de referencia y de trabajo, conectando cada uno de ellos a la interfase.

d) Se midió el potencial de reposo de la solución, y fijó el potencial de la prueba en la interfase potencioestática. Se especificó la resistencia externa en el mismo aparato.

e) Se especificaron la amplitud, intervalo de frecuencias, número de mediciones y tipo de barrido a efectuar, en el analizador.

f) Se cargó el programa SHEILA, en la computadora, y se le preparó para recibir el análisis con los parámetros especificados.

g) Se colocaron los interruptores de la interfase en las posiciones Anódic, y Run. Se inició en el analizador VOLTECH TF2000 la corrida.

El informe obtenido del SHEILA consistió en la respuesta del sistema para cada frecuencia aplicada, además de los diagramas de impedancia correspondientes. El vector de impedancia se representó en sus componentes, que fueron la parte real y la imaginaria. Los archivos de estos datos fueron renombrados como código ASCII para ser importados al paquete ORIGIN donde se trazó el gráfico y se prepararon para ser leídos por medio del paquete de simulación de Boukamp.

En el paquete de simulación de Boukamp se resolvieron las funciones de transferencia correspondientes a los circuitos eléctricos equivalentes más factibles para modelar el sistema.

CAPITULO 5

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En éste capítulo se muestran los resultados de las pruebas de la siguiente manera:

Primeramente se exponen las pruebas de Potencial de Reposo - Tiempo, las cuales se realizaron para 3 sistemas, que son: Galena - Boratos, Galena - Xantatos, y Galena - Boratos - Xantatos; trabajando estos dos últimos sistemas a las concentraciones de 10^{-4} , 10^{-3} , y 10^{-2} M de Xantatos.

Después se muestran los resultados de las pruebas de Impedancia, en los cuales, los potenciales de trabajo se fijaron de acuerdo a la experiencia obtenida de trabajos anteriores⁴, ²³ de 0, -100, -200, -300 y -400 mV (SCE) respectivamente.

Finalmente se presentan los parámetros del circuito equivalente encontrado experimentalmente mediante el paquete simulador y la variación del logaritmo de IZI con el potencial y la concentración a determinadas frecuencias.

Presentación de las pruebas de variación del potencial de reposo con respecto al tiempo.

Se presentan en la tabla 5.1 las condiciones en las que se llevaron a cabo las pruebas de Potencial de reposo-tiempo y sus gráficas correspondientes son de la figura 5.1 a la 5.11

SISTEMA	CONCENTRACION	pH	OBSERVACIONES	FIGURA
Galena-Boratos	10^{-1} M	9.2	3 Hrs. en reposo.	5.1
Galena-Boratos.	10^{-1} M	9.2	2.0 Hrs. agitando y 0.5 Hrs. en reposo.	5.2
Galena-Xantatos.	10^{-2} M	9.05	3 Hrs. en reposo.	5.3
Galena-Xantatos.	10^{-2} M	9.05	2.5 Hrs. agitando y 0.5 Hrs. en reposo.	5.4
Galena-Xantatos.	10^{-3} M	7.54	3 Hrs. en reposo.	5.5
Galena-Xantatos.	10^{-3} M	7.54	2.5 Hrs. agitando y 0.5 Hrs. en reposo.	5.6

Galena-Xantatos.	10^{-4} M	6.94	3 Hrs. en reposo.	5.7
Galena-Xantatos.	10^{-4} M	6.94	2.5 Hrs. agitando y 0.5 Hrs. en reposo.	5.8
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-2} M	9.2	Adición de Xantatos 10 minutos después y agitando todo el tiempo.	5.9
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-3} M	9.2	Adición de Xantatos 10 minutos después y agitando todo el tiempo.	5.10
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-4} M	9.2	Adición de Xantatos 10 minutos después y agitando todo el tiempo.	5.11

Tabla 5.1

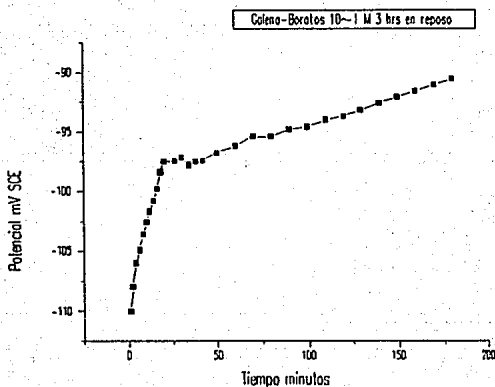


Figura 5.1

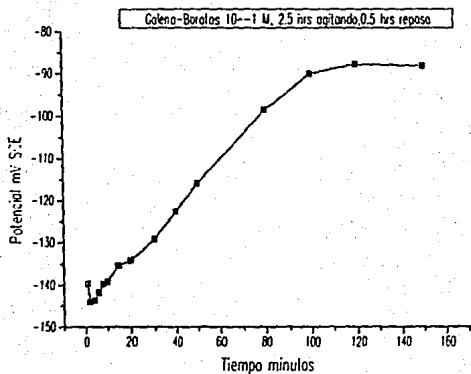


Figura 5.2

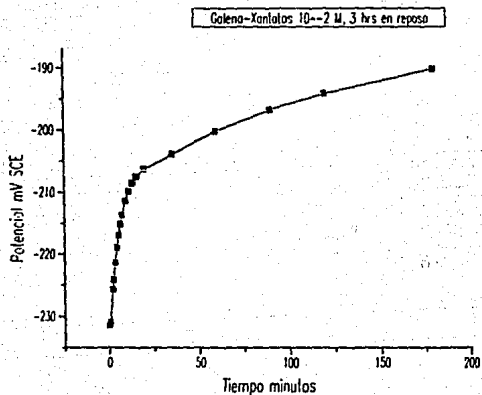


Figura 5.3

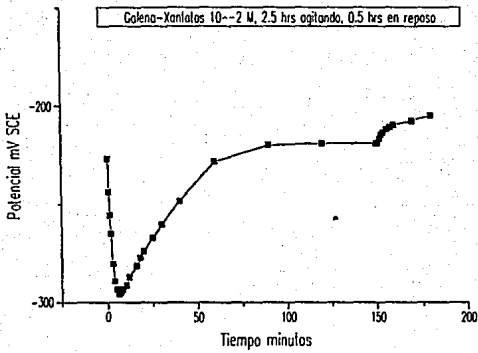


Figura 5.4

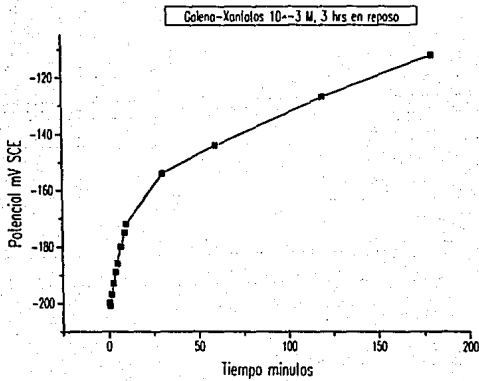


Figura 5.5

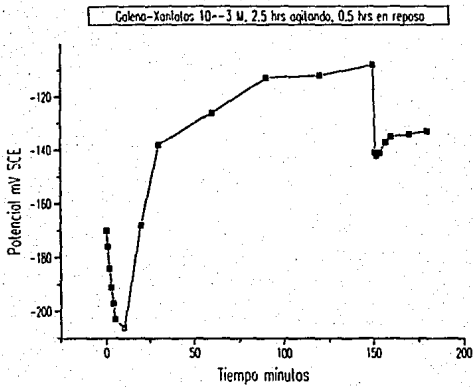


Figura 5.6

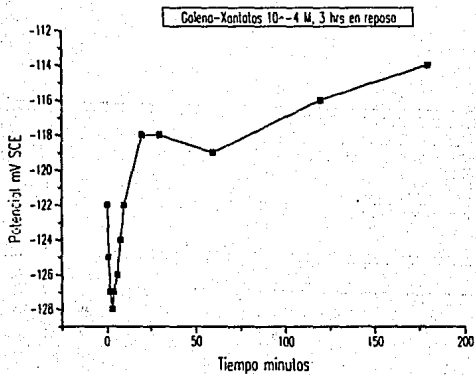


Figura 5.7

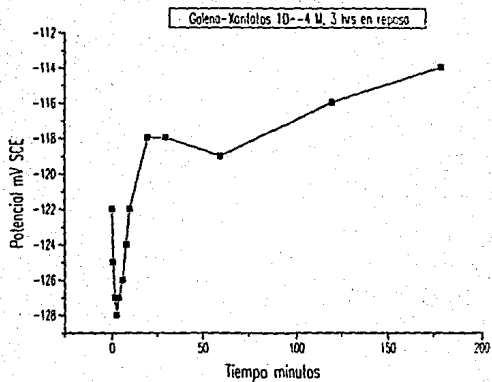


Figura 5.8

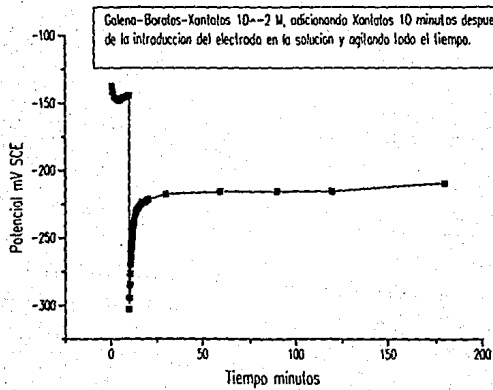


Figura 5.9

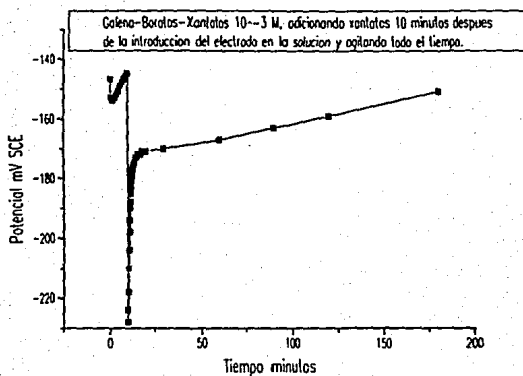


Figura 5.10

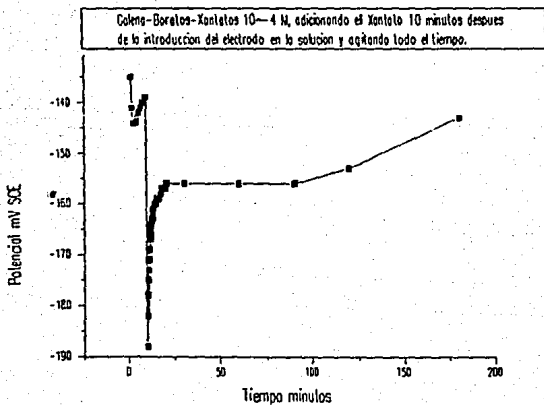


Figura 5.11

Resultados de las pruebas de Impedancia

De las tres representaciones de la respuesta de frecuencia que se mencionaron en el capítulo 2 es importante decir que estas tienen diferente sensibilidad para simular los fenómenos que ocurren en una interfase electroquímica. Los resultados experimentales se presentan en forma de diagramas de Nyquist debido a que estos son los más sensibles de los tres; en cuanto a sensibilidad le siguen los diagramas de Bode, en el cual las variaciones del vector de impedancia se suavizan al ser graficadas en un plano log-log. Por último, los diagramas de fase que presenta una sensibilidad limitada, porque no es susceptible a los posibles cambios resistivos del sistema, y casi siempre se emplea para corroborar las interpretaciones hechas con los dos anteriores⁶.

Tomando en cuenta los antecedentes del sistema galena-xantato-oxígeno y los resultados obtenidos en este trabajo, se puede afirmar que se trata de un sistema muy dinámico, y es por eso que los diagramas de Nyquist presentados observan en ocasiones grandes distorsiones; se observa en pocos la tendencia semicircular que caracteriza a estos diagramas, pero se sabe que en sistemas reales estas curvas pueden verse deprimidas o distorsionadas por la existencia de procesos de adsorción, y por la rugosidad del electrodo²⁸. Los resultados de las pruebas de impedancia se indican en la tabla 5.2 y sus gráficas correspondientes son de la figura 5.12 a la figura 5.31. Los parámetros utilizados en las pruebas fueron los mencionados en el capítulo 4 y se resumen a continuación:

pH de la solución	9.2
Amplitud de la señal	0.02 VRMS
Frecuencia mínima	1 Hz
Frecuencia máxima	10 kHz
Resistencia externa de referencia	10 kW

SISTEMA	CONCENTRACION MOLAR XANTATO	POTENCIAL mV (SCE)	TIEMPO DE LA PRUEBA (min)	NÚMERO DE FIGURA
Galena-Boratos.	0	0	21	5.12
		-100	25	5.13
		-200	24	5.14
		-300	29	5.15
		-400	27	5.16

Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-2}	0	44	5.17
		-100	37	5.18
		-200	39	5.19
		-300	48	5.20
		-400	55	5.21
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-3}	0	21	5.22
		-100	29	5.23
		-200	37	5.24
		-300	42	5.25
		-400	31	5.26
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-4}	0	50	5.27
		-100	42	5.28
		-200	49	5.29
		-300	38	5.30
		-400	34	5.31

Tabla 5.2

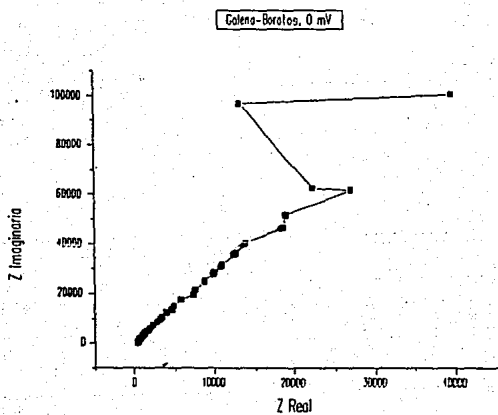


Figura 5.12

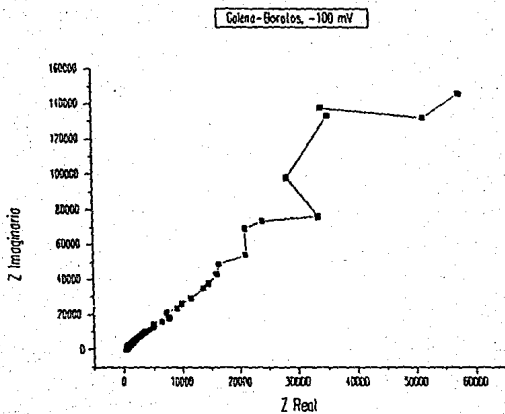


Figura 5.13

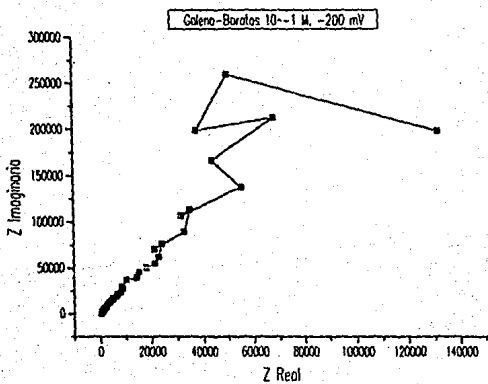


Figura 5.14

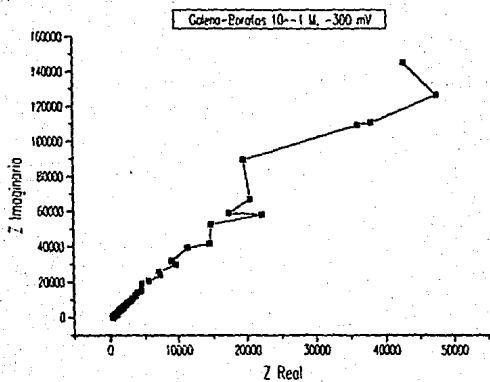


Figura 5.15

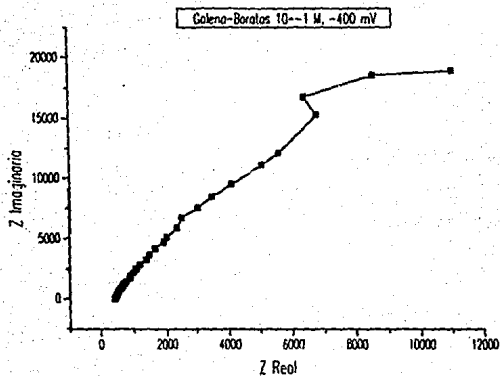


Figura 5.16

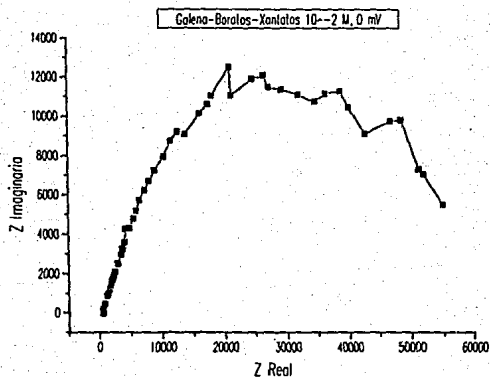


Figura 5.17

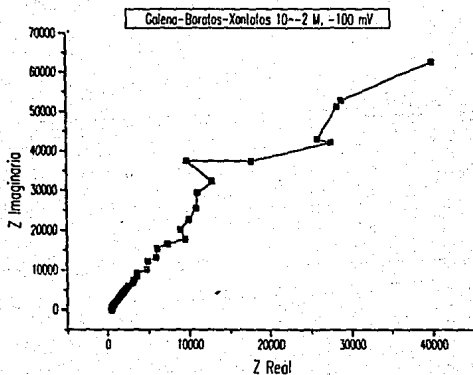


Figura 5.18

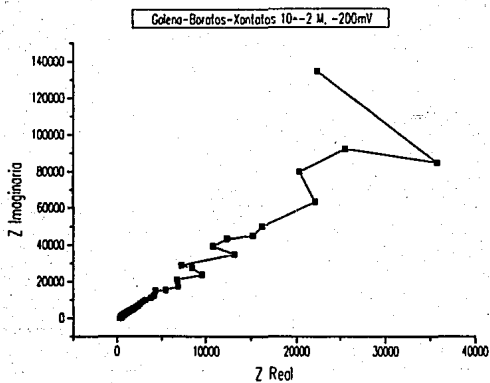


Figura 5.19

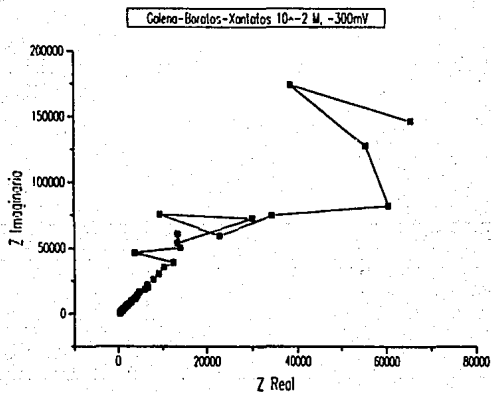


Figura 5.20

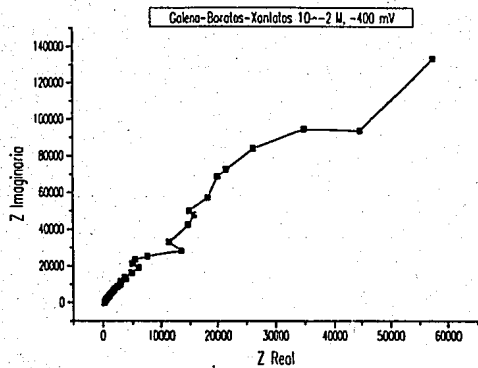


Figura 5.21

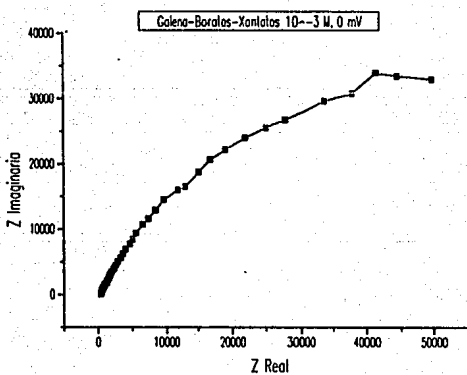


Figura 5.22

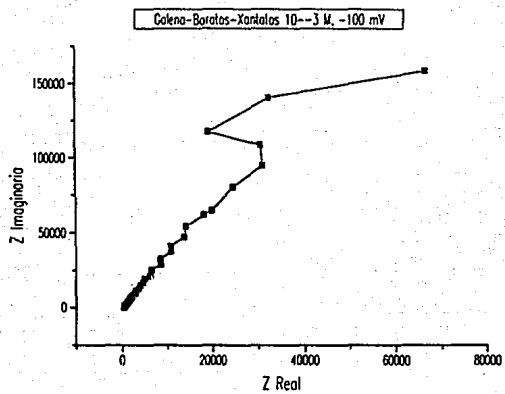


Figura 5.23

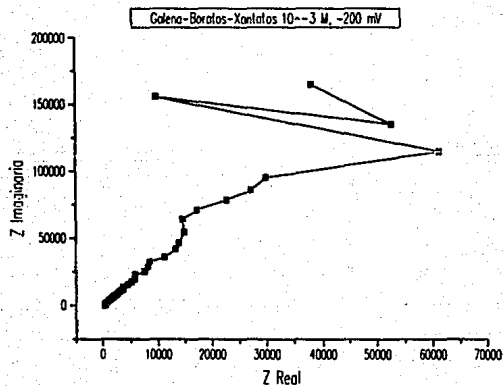


Figura 5.24

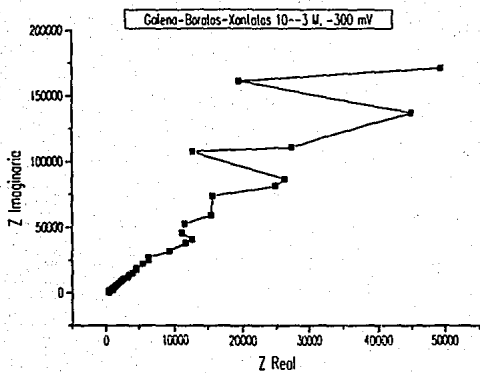


Figura 5.25

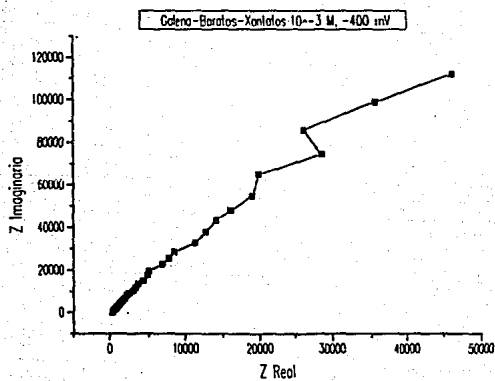


Figura 5.26

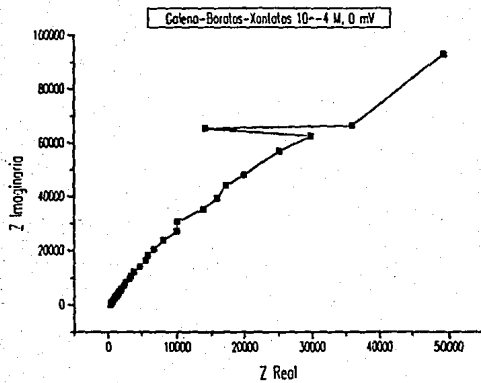


Figura 5.27

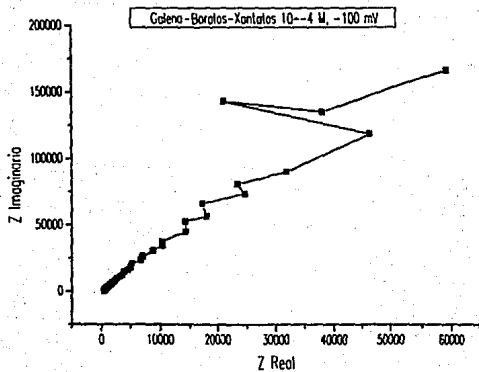


Figura 5.28

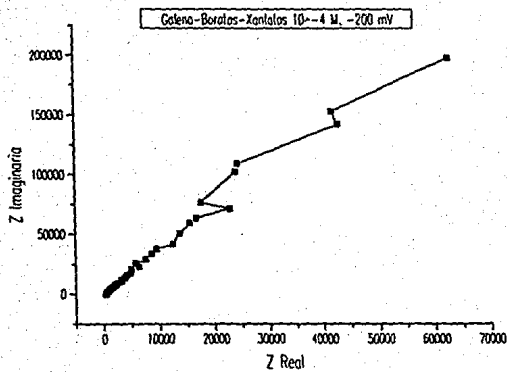


Figura 5.29

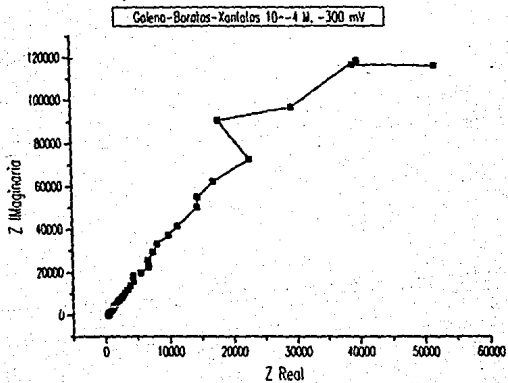


Figura 5.30

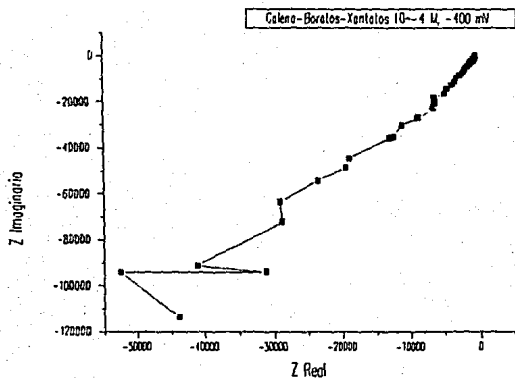


Figura 5.31

Presentación de los parámetros del circuito equivalente.

Para la simulación del sistema galena-xantato-oxígeno, es necesario encontrar un circuito eléctrico equivalente satisfactorio. En el estudio efectuado por Pang, et al.⁷ con pirita (sulfuro de hierro), después el efectuado por Valverde⁶, y el efectuado por Pérez Huerta²³ (con galena estos dos últimos), se encontró que los circuitos de Rendles, T.L.M., T.L.M.R., Y S.L.M.R. son adecuados para la simulación. Valverde y Pérez Huerta llevaron a cabo la resolución de las funciones de transferencia senoidal correspondientes a estos modelos, posteriormente utilizaron estas ecuaciones matemáticas en la elaboración de programas en Lotus 123 y Microsoft Excel 3.0 para simular la respuesta del sistema.

En este trabajo se utiliza para la simulación un paquete de computadora realizado por Bernard Boukamp²⁷ que resuelve las funciones de transferencia senoidal de los circuitos, y consiste en encontrar una curva, recta o combinaciones de éstas, ajustándolas a los datos obtenidos de las pruebas de impedancia con el mínimo error posible, para encontrar directamente los valores de los elementos resistivos, inductivos y capacitivos que forman el circuito que simula el fenómeno de la interacción mineral-solución, además de la posición de cada uno de éstos elementos en el circuito.

Los resultados obtenidos tienen un margen de error total (efectuando el ajuste por mínimos cuadrados, NLLS Fit) bastante bajo para el valor de los parámetros, ya que fluctúa entre el 0.4 y 6 %. El valor de Chi Square se encuentra alrededor de 1×10^{-3} . Se presenta a continuación en la tabla 5.3 un resumen de las pruebas efectuadas y sus condiciones. La resistencia de la solución es R1, la resistencia a la transferencia de carga es el parámetro R2, y la capacitancia de la doble capa esta representada por C.

SISTEMA	CONCENTRACION MOLAR DE XANTATO	PARAMETRO	NUMERO DE FIGURA
Boratos.	0	R1 R2 C	5.32 5.33 5.34
Xantatos - Boratos.	10^{-2}	R1 R2 C	5.35 5.36 5.37
Xantatos - Boratos.	10^{-3}	R1 R2 C	5.38 5.39 5.40
Xantatos - Boratos.	10^{-4}	R1 R2 C	5.41 5.42 5.43

Tabla 5.3

De acuerdo a los parámetros del circuito equivalente encontrados, mediante el paquete de simulación de Boukamp, el modelo que se ajustó mejor a los resultados de las pruebas de impedancia fue el de Randles, que considera la resistencia a la transferencia de carga, la capacitancia de la doble capa electroquímica y la resistencia de la solución. Los valores de los parámetros obtenidos se indican en la tabla 5.4.

VALORES DE LOS PARÁMETROS DEL CIRCUITO ENCONTRADOS

SISTEMA	POTENCIAL mV SCE	R1 ohms	R2 ohms	C farads
Gal-Bor.	0.00	3.9768E2	5.6768E5	2.0307E-6
10 ⁻¹ M	-100	4.0398E2	1.0902E5	8.3997E-7
	-200	3.8765E2	1.2258E6	6.7082E-7
	-300	3.4605E2	7.9778E5	1.2248E-6
	-400	4.3024E2	7.7350E4	8.1398E-6
Galena-	0.00	7.4481E2	3.8371E4	7.5157E-7
Boratos-	-100	4.2497E2	2.8389E5	2.6281E-6
Xantatos.	-200	3.7932E2	4.1796E5	1.6596E-6
10 ⁻² M	-300	3.9274E2	6.9903E5	1.1158E-6
	-400	3.4298E2	4.5755E5	1.3056E-6
	0.00	4.1293E2	7.5441E4	2.1989E-6
Boratos-	-100	4.1340E2	1.0012E6	1.1222E-6
Xantatos.	-200	4.0120E2	1.5831E6	1.0716E-6
10 ⁻³ M	-300	3.5896E2	1.3594E6	1.0485E-6
	-400	4.2149E2	4.8009E5	1.5964E-6
	0.00	4.1815E2	3.0853E5	1.8334E-6
Boratos-	-100	4.0684E2	9.1563E5	1.0854E-6
Xantatos.	-200	3.6160E2	1.1687E6	1.0400E-6
10 ⁻⁴ M	-300	4.1169E2	7.9802E5	1.2747E-6
	-400	4.1860E2	4.4960E5	1.4200E-6

Tabla 5.4

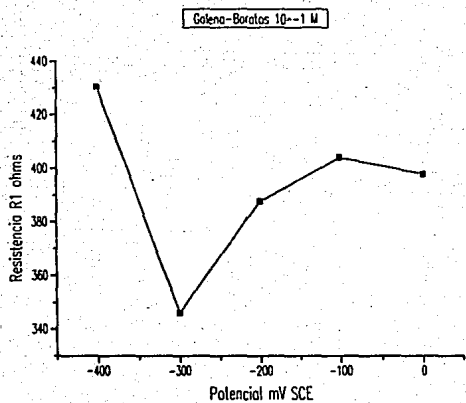


Figura 5.32

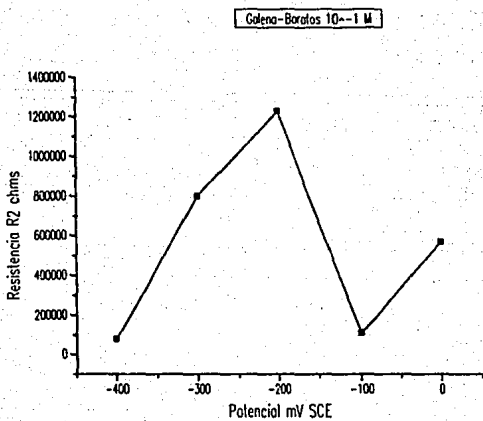


Figura 5.33

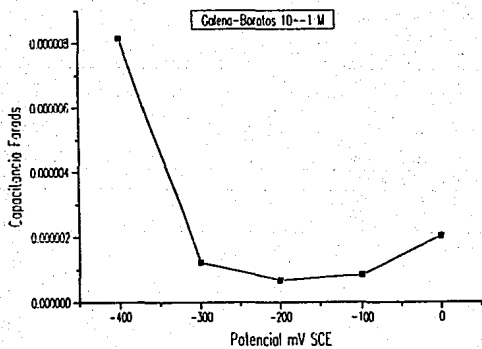


Figura 5.34

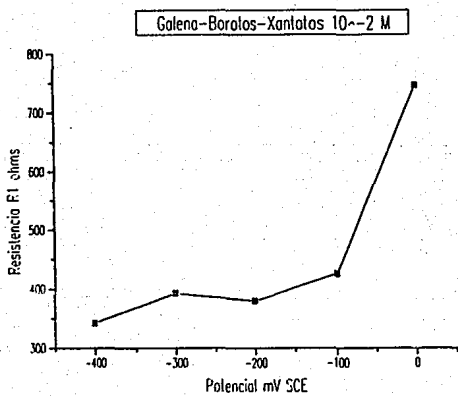


Figura 5.35

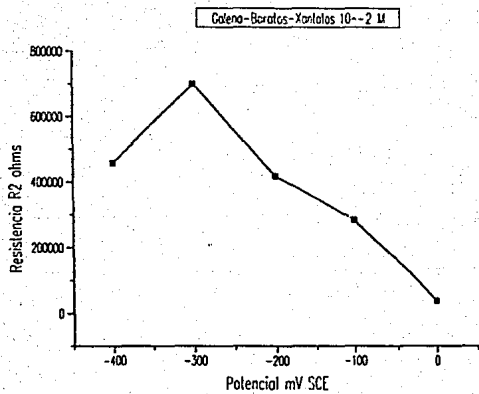


Figura 5.36

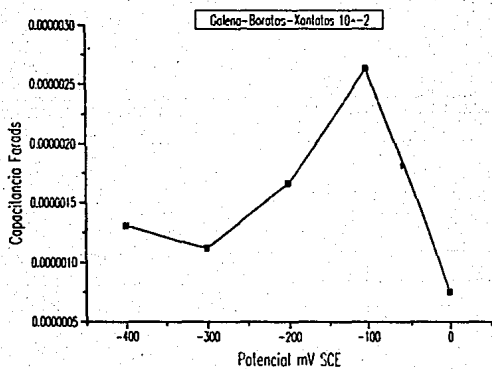


Figura 5.37

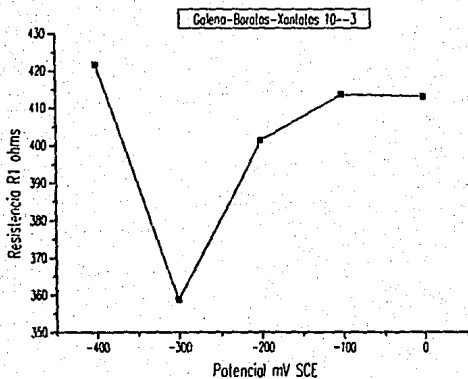


Figura 5.38

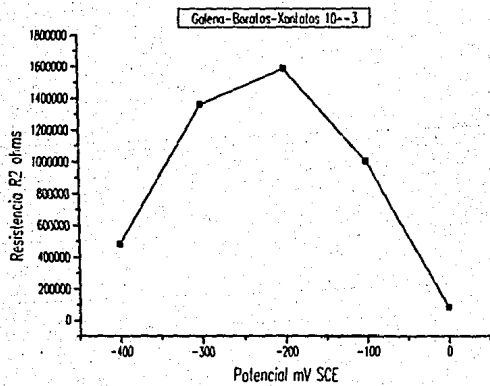


Figura 5.39

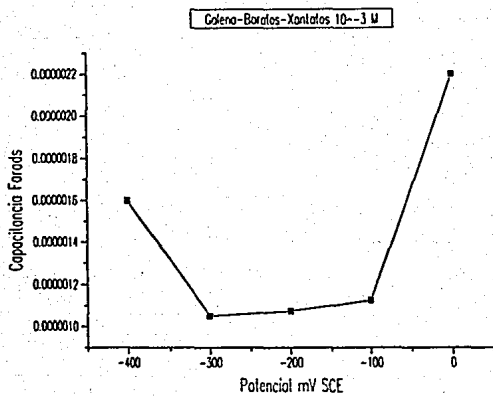


Figura 5.40

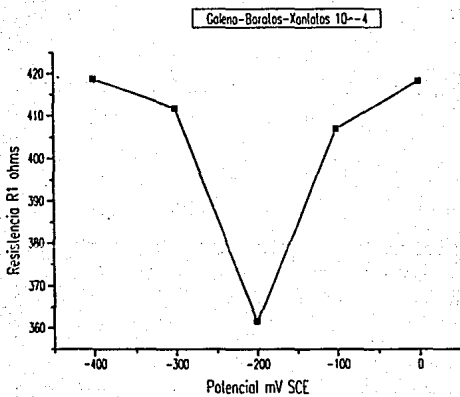


Figura 5.41

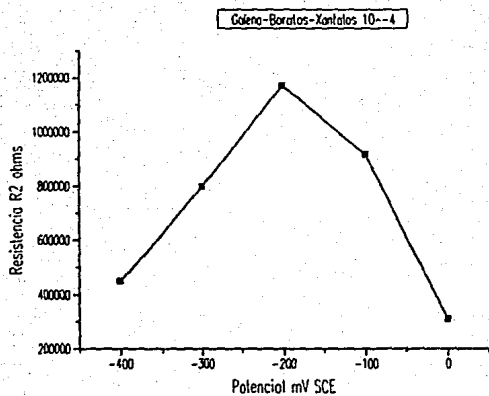


Figura 5.42

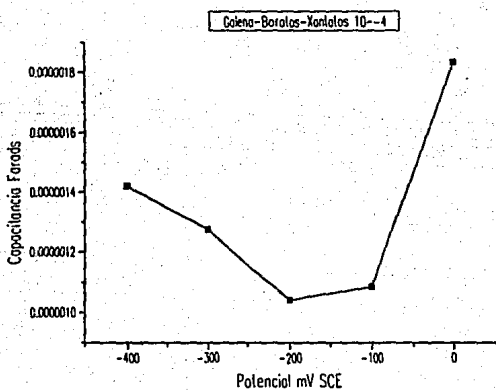


Figura 5.43

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Análisis de las pruebas Potencial de Reposo-Tiempo.

En los procesos industriales la molienda del mineral y la permanencia en las cubas de flotación es un proceso menor a 20 minutos, sin embargo se midieron alrededor de 3 horas en inmersión, para obtener un intervalo de potenciales donde se realizaran las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica y estuvieran incluidas todas las reacciones importantes sucedidas en la superficie del mineral.

Si se observa en los resultados obtenidos, los potenciales donde ocurren las reacciones, están incluidos en el intervalo de -60 mV SCE a -320 mV SCE. Por lo anterior se decidió realizar las mediciones de impedancia en un intervalo mayor al anterior, con límites de 0 mV SCE a -400 mV SCE.

Las pruebas realizadas se pueden clasificar en cuatro grupos. A un primer grupo se añadieron xantatos y se agitó, un segundo grupo contiene también xantatos pero no se agitó, un tercer grupo es con el tampón de boratos agitando y un último grupo son con este tampón sin agitar. En los casos donde se agitó se observó un cambio en la forma del gráfico en comparación de los casos donde no se agitó.

Al medir el potencial de reposo se puede observar que este varía en general hacia valores más anódicos en el tiempo y en la presencia de iones xantato hacia potenciales más reductores. La variación del potencial en presencia de xantatos se podría explicar por fenómenos de adsorción en superficie y configuración de doble capa según esta adsorción.

Las variaciones anódicas se explican con la teoría del potencial mixto, la que postula que las reacciones de reducción ocurren con la misma velocidad que las reacciones de oxidación sobre la superficie del mineral, es decir, el sistema está en estado estacionario pero las reacciones no son del mismo par redox. En este caso la reacción catódica propuesta es la reducción de oxígeno y la reacción anódica son oxidaciones del mineral, las cuales pueden producir las siguientes especies $PbSO_4$, PbO , PbX_2 (xantato de plomo).

En los cambios anódicos de potencial, los diferentes valores de éste a circuito abierto son potenciales mixtos, esto se explica porque al reaccionar la superficie del mineral, la cual es heterogénea, cambia a otro estado heterogéneo

porque los productos de reacción se adhieren a la superficie. En la superficie las reacciones anódicas y catódicas ocurren a diferente velocidad neta pero a igual velocidad entre sí. Suponemos que los diferentes potenciales medidos a circuito abierto son potenciales mixtos y representan estados estacionarios para cada nueva superficie del mineral. Las imperfecciones de la red cristalina, los defectos dentro del sólido así como en su superficie y las variaciones de la estequiometría, dan como resultado una superficie con áreas de potencial electroquímico diferente²⁷, lo cual implica que las zonas anódicas y catódicas se presentan en la misma superficie.

Se observa que los potenciales son más anódicos de lo que se deberían esperar normalmente en un mineral de galena. Estos valores son parecidos a los de un mineral de cobre, es decir a una mezcla de calcopirita, calcosita y galena. Son dos las posibles explicaciones, la primera es que el contacto de cobre formara parte del sistema medido, debido a la presencia de fisuras en la resina epóxi²⁴. Este hecho tiene una probabilidad menor de ocurrir puesto que los electrodos de resina Araldite poseen buenas características de colada y la temperatura a la que se trabajó es la ambiente donde no es común que esta resina falle. El hecho de mayor probabilidad es que la superficie presentará inclusiones de cobre. En este punto es necesario comentar que se desecharon electrodos puesto que las inclusiones se podían observar a simple vista. Se decidió continuar con las muestras porque las impurezas resultaron menores al 1% en peso de toda muestra, según el análisis químico realizado²⁴. Los resultados de análisis³ puntual por medio de la técnica de microscopio electrónico de barrido muestran que en la superficie se detectó hasta un 7 % en peso de Cobre.

Consideramos que el tampon de boratos es inerte^{21, 32}, ya que el único producto entre el plomo y ésta solución es $Pb(BO_2)_2$, el cual necesita para su formación del ión BO_2^- , éste es termodinámicamente estable en solución a valores de pH mayores a los que se midió. Por lo anterior si el tampon de boratos es inerte las posibles reacciones que ocurrirán para formar el equilibrio mixto se darán entre el mineral y el oxígeno, los hidróxidos, y los xantatos cuando estos estén presentes.

Se han efectuado estudios para identificar las reacciones ocurridas en los minerales sulfurados cuando se encuentran en condiciones de flotación mediante el uso de la termodinámica. Los diagramas de estabilidad termodinámica de especies en solución (Pourbaix) indican³³, que el sulfuro de

plomo es inestable en solución acuosa, siendo oxidado éste a PbSO_4 , PbO , o HPbO_2^- .

En el caso donde sólo se encuentra el tampón de boratos el cual corresponde a los gráficos de figuras 5.1, 5.2 se observa que al comienzo de la prueba, el potencial se desplaza rápidamente en dirección anódica, hasta aproximadamente -97 mV SCE, en donde se comienza a desplazar más lentamente, esto se puede apreciar fácilmente por el cambio en la pendiente.

Cuando sólo se presenta el buffer tenemos dos pares de reacciones en general que establecen el potencial mixto, según se observa por el cambio de pendiente, es decir un primer par de reacciones son aquellas que ocurren en la superficie recién sumergida y otro par corresponde a los potenciales observados a tiempos mayores de 20 minutos que son las reacciones de los productos formados en la superficie²¹. Lo anterior también ocurre en otras pruebas donde hay xantatos, a tiempos mayores a 20 minutos, figuras 5.3, 5.5, 5.7. La agitación modifica bastante la forma del gráfico, por lo cual el potencial mixto es de un proceso controlado por difusión. Es difícil con estas pruebas determinar cuales son las reacciones ocurridas, pero todas ocurren en la zona de dominio de estabilidad del hidróxido de plomo en el valores de pH estudiados¹¹.

En los casos donde están presentes los xantatos sin agitar, figuras 5.3, 5.5, 5.7, se observan también dos pendientes, el cambio de una pendiente a otra se efectúa a potenciales cada vez más catódicos (-118 , -170 , -208 mV SCE), según aumenta la concentración de xantatos, es decir, cuando aumenta la concentración los potenciales son más negativos. Si consideramos que los xantatos son reductores más fuertes que el hidrógeno el medio se comporta de una manera más reductora según aumenten su concentración^{30, 11}. El aumento de la concentración de xantatos es un proceso que transforma la solución en un medio más reductor, como se mencionó, esto también puede interpretarse como la disminución de alguna especie oxidante en solución, como por ejemplo el oxígeno, con lo que se concluye que la disolución de oxígeno disminuye según aumenta la concentración de xantatos.

Para la concentración de xantatos de 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} M se observa que hay un descenso del potencial en dirección catódica, figuras 5.4, 5.6, 5.8, éste es el tiempo en el cual se difunden los iones xantato hacia la superficie del mineral, o sea, que está transcurriendo el tiempo suficiente para que los xantatos se acerquen y adsorban en la superficie. Lo anterior concuerda con las pruebas donde se varió la concentración de xantato, es decir entre mayor sea la

concentración de xantatos en la superficie el potencial deberá ser más reductor. Después de que la superficie se satura de xantatos ocurren las reacciones entre las especies oxígeno, xantato y PbS, es hasta entonces cuando se establece un potencial mixto el cual cambia en dirección anódica.

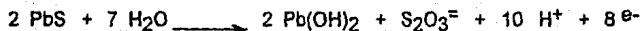
En las figuras 5.4, 5.6, 5.8, se observa un cambio en la variación del potencial con el tiempo a los 150 minutos de inmersión, en este momento se dejó de agitar, lo anterior indica que las reacciones ocurridas en la superficie están controladas por el transporte de masa.

Las pruebas donde se añadió xantato 10 minutos después de sumergir (figuras 5.9, 5.10, 5.11), confirman la anterior. En los casos donde había la presencia de xantatos, desde el principio o desde su agregación a los 10 minutos, ocurrían los siguientes fenómenos, primero se formaba una monocapa instantáneamente, por ejemplo en la figura 5.11 se observa que el potencial se establece una vez agregado el xantato a un valor de -210 mV SCE, después de la saturación de la superficie por los iones xantato el potencial aumenta de manera anódica, por ejemplo en la figura 5.11 se cambia rápidamente de -210 mV SCE hasta -170 mV SCE y luego permanece relativamente constante.

Los comportamientos de las curvas potencial tiempo fueron también observados por Tolun²⁸, y más tarde por A. Huerta³.

Una de las razones principales que puede justificar este comportamiento es la generación de sales insolubles sobre la superficie del mineral, en este caso se puede formar el hidróxido de plomo, y en presencia de iones xantato, se puede producir etilxantato de plomo y dixantógeno, lográndose así la oxidación anódica del sistema galena-xantato²². Este tipo de compuestos (etilxantato de plomo y dixantógeno) fueron obtenidos también por Woods²⁹. La reacción de reducción en todos los casos se considera que es la de reducción de oxígeno. Las reacciones que se propone que ocurren en la superficie son¹¹:

1.- En boratos solamente:

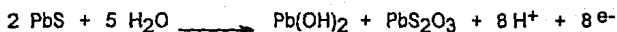
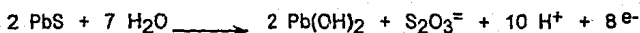


$$E_{\text{ENH}} = 0.632 - 0.737 \text{ pH} + .0071 \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$



$$E_{ENH} = 0.505 - 0.059 \text{ pH}$$

2.- En Xantatos 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M



$$E_{ENH} = 0.194 - 0.044 \text{ pH} + 0.0071 \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 0.0295 \log[\text{X}^-]$$



$$E_{ENH} = 0.081 - 0.059 \log[\text{X}^-]$$

Análisis de las pruebas de Impedancia.

De acuerdo a la teoría propuesta por Banerjee y Malhotra¹⁰, el comportamiento de la capacitancia de la doble capa electroquímica con la variación del potencial nos da información acerca del potencial de carga cero (PZC), y de la concentración de iones en la superficie del mineral.

Las gráficas de la capacitancia C en función del potencial que se presentan en las figuras 5.37, 5.40, y 5.43. Para la concentración de xantatos de 10^{-2} , 10^{-3} , y 10^{-4} M respectivamente, se muestran mínimos en las curvas aproximadamente a -300 mV para 10^{-2} M y 10^{-3} M. Para la concentración de 10^{-4} M el mínimo se presenta a -100 mV y para el sistema sin xantatos se tiene el mínimo a -200 mV.

La presencia de éstos mínimos en las curvas son importantes, ya que es una indicación de la existencia de potenciales a los cuales la adsorción de iones es mínima, por lo que podemos decir que en estos puntos los potenciales obtenidos son los potenciales de carga cero para el sistema.

El aumento del valor de la capacitancia de la doble capa para valores de potencial diferentes al PZC se debe al incremento de la concentración de iones sobre la superficie de la galena. Si nos desplazamos en dirección anódica, haciendo que la superficie del electrodo se haga mas positiva con respecto al potencial de carga cero, favoreceremos la adsorción de iones con carga negativa, es decir, los iones etilxantato de la solución. Por el contrario, si nos desplazamos en dirección catódica, cargando la superficie negativamente con respecto al PZC, favoreceremos la adsorción de los cationes potasio principalmente.

Haciendo ahora la comparación de los potenciales de reposo obtenidos con los potenciales de carga cero, podemos ver que estos últimos tienen valores menores (mas negativos) que los potenciales de reposo. Por estas comparaciones podemos deducir que la superficie del electrodo de galena presenta iones etilxantato adsorbidos en las condiciones de flotación sin aplicar ningún potencial, ya que estos iones tienen carga negativa. o sea que el ión etilxantato se adsorbe espontáneamente en la galena en las condiciones de flotación.

Análisis de los parámetros del circuito equivalente

Antes de entrar en el análisis de los parámetros del circuito, es importante hacer referencia a trabajos anteriores para poder interpretar los fenómenos que ocurren en la superficie del mineral.

La importancia del oxígeno en la fijación del etilxantato sobre la superficie de la galena ha sido estudiada por varios investigadores³. Algunos aseguran que la oxidación del etilxantato a dixantógeno ocurre en la solución³, sin embargo la teoría electroquímica considera que la oxidación se lleva a cabo en la superficie del mineral y no en la solución, dando al oxígeno el papel de intercambiador de cargas, creando sitios anódicos en la galena, en los cuales el etilxantato se adsorbe con mayor facilidad.

Se considera de acuerdo al modelo electroquímico la reacción de oxidación



que se lleva a cabo en dos pasos:



En el paso 1 los iones etilxantato que se encuentran en la solución se adsorben en los sitios anódicos del mineral y se lleva a cabo la oxidación, y en el paso 2 el etilxantato adsorbido pasa a dixantógeno.

Análisis de R1 (Resistencia de la solución):

Las figuras 5.32, 5.35, 5.38, y 5.41 que corresponden al comportamiento de la resistencia de la solución según varía el potencial. Se observa que los valores de resistencia están en el intervalo de 300 Ω a 400 Ω . Se considera que la resistencia es constante y no se interpretan los máximos y mínimos como fenómenos que ocurren, sino como el intervalo donde se encuentra el valor de dicha resistencia.

Análisis de R2 y C (Resistencia y capacitancia):

Las figuras 5.33, 5.36, 5.39 y 5.42 muestran como varía lá resistencia a la transferencia contra el potencial. Los valores de esta resistencia estan en el intervalo de $2 \times 10^5 \Omega$ a $1.6 \times 10^6 \Omega$. En este caso se puede observar máximos de resistencia. Esto se puede explicar si consideramos que se forma una película de óxido. Los voltamperogramas de Cota²¹ muestran que en los valores de potencial en los cuales se efectuaron las mediciones de impedancia existen reacciones de oxidación. La variación de la resistencia se puede intepretar con la siguiente fórmula :

$$R = \rho (l / s)$$

donde R es la resistencia, ρ la resistividad específica, l es el espesor y s el área transversal. Los máximos de la resistencia ocurrirán donde el espesor de la película sea mayor.

La variación de la capacitancia con el potencial se muestra en las figuras 5.34, 5.37, 5.43. Pará explicar los mínimos de capacitancia observados se utiliza la siguiente fórmula :

$$C = \epsilon (A / d)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica, A es el área superficial, y d el espesor del dieléctrico. Utilizando la fórmula anterior el valor de la capacitancia es mínimo cuando la película tiene el espesor mayor.

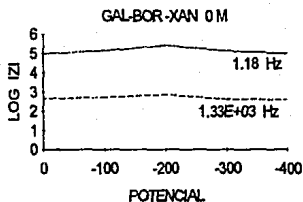
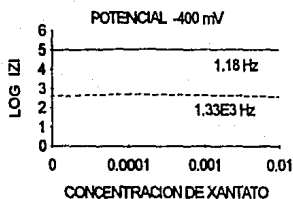
En las figuras se observan dos zonas, en una de ellas aumenta la resistencia y la capacitancia disminuye hasta un valor mínimo (-400 a -200 mV SCE), en la otra zona se observa lo contrario (-200 a 0 mV SCE).

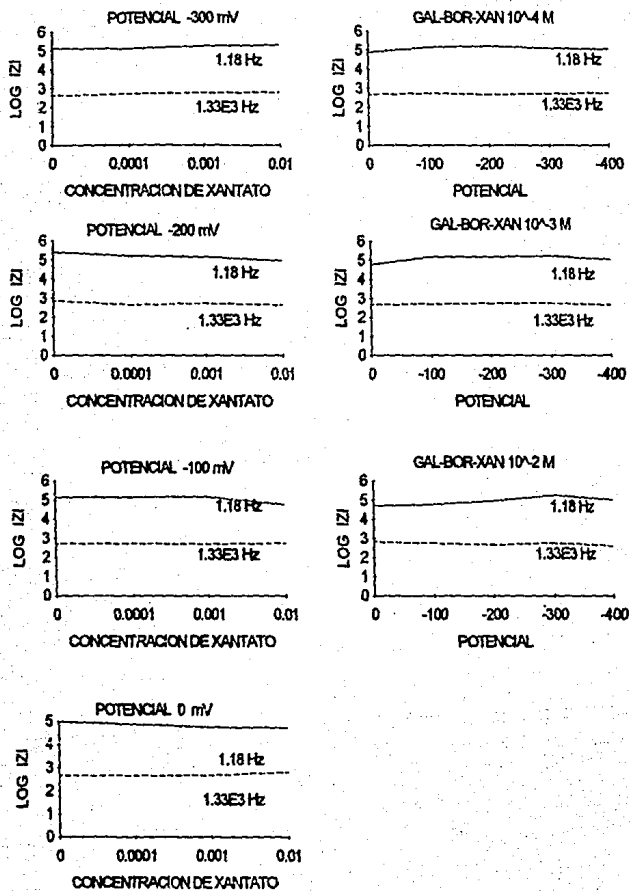
La primera zona se puede explicar si el espesor de la película aumenta. La segunda si el espesor disminuye. La interpretación de los gráficos resulta difícil si se considera que la película observada es de hidróxido de plomo, porque a potenciales más anódicos se espera que dicha película sea más estable. La argumentación anterior nos conduce a una contradicción.

Si se considera que la película era formada por iones xantato, se observa el mismo comportamiento en ausencia de ellos, véase figuras 5.33 y 5.34, por lo que resulta obvio no atribuir estos comportamientos a dicha iones. Además después de aproximadamente -200 mV SCE en dirección anódica se observa una disminución en la resistencia y un aumento en la capacitancia, en ésta zona se supone que se está adsorbiendo el etilxantato⁵, es decir aumenta el espesor de la película, por lo que en esta zona la capacitancia debería disminuir en vez de aumentar, y la resistencia R2 debería aumentar en lugar de disminuir. Al mismo tiempo se debería formar otra capa de etilxantato de plomo.

Por todo lo anterior los resultados son contradictorios con el modelo electroquímico y los trabajos realizados previamente^{3, 4, 6, 23}. En este momento debemos considerar que la interpretación con el paquete de Boukamp no resultó satisfactoria.

Así que se relizaron otras gráficas (figuras 5.44) para ver la relación que hay entre el potencial y la concentración con el logaritmo del valor absoluto de la Impedancia. Estas gráficas informan a bajas frecuencias acerca de lo que sucede en la superficie del mineral, y a altas frecuencias lo que pasa en el electrolito. Para la realización de éstas gráficas se tomaron valores a dos mismas frecuencias, uno a relativamente alta frecuencia 1.33×10^3 Hz, y otro a una relativamente baja frecuencia 1.18 Hz.





Figuras 5.44 Variación de la Impedancia con la Concentración y el Potencial.

En el valor de frecuencia 1.33×10^3 Hz. se observa una tendencia constante a todos los potenciales. El logaritmo de $|Z|$ no aumenta ni disminuye considerablemente con el cambio de la concentración. En cuanto al Potencial, al igual que en las pruebas de concentración-log $|Z|$, se observa una tendencia constante. El logaritmo de $|Z|$ no aumenta ni disminuye mucho. Esto es lógico si consideramos que el fenómeno ocurre en la superficie del electrodo.

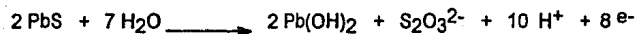
En el valor a frecuencia 1.18 Hz se observa al igual que en las gráficas de alta frecuencia que no hay un aumento o disminución considerable de la impedancia tanto al variar la concentración o el potencial.

De lo anterior podemos concluir que: No cambia la impedancia, por lo que siempre existe la misma superficie.

No se hicieron lecturas a mas bajas frecuencias por limitacion del equipo, donde se observarían probablemente las absorciones de los productos de reacción detectadas por Cota²¹.

Según Toperi y Tolun¹¹, a esos potenciales, la especie termodinámicamente estable en los valores del potencial medido es Pb(OH)_2 , por lo tanto, se concluye que la película estable que se detectó es Pb(OH)_2 .

La reacción electroquímica del equilibrio del sulfuro de plomo y el hidróxido es la siguiente:



$$E = 0.632 - 7.0737 \text{ pH} + 0.007 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

si consideramos la concentración de $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10^{-7} \text{ M}$, a un valor de $\text{pH} = 9.23$, el valor del potencial para esta reacción en la escala de hidrógeno es de -0.095 V , lo que son -0.3395 V SCE , lo anterior indica que las mediciones se realizaron a potenciales donde es termodinámicamente estable el hidróxido de plomo.

A continuación se presenta una zona del diagrama de Potencial-pH para la galena donde se muestran las especies termodinámicamente estables para la concentración de $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10^{-7} \text{ M}$.

Equilibrio $PbS/Pb(OH)_2$

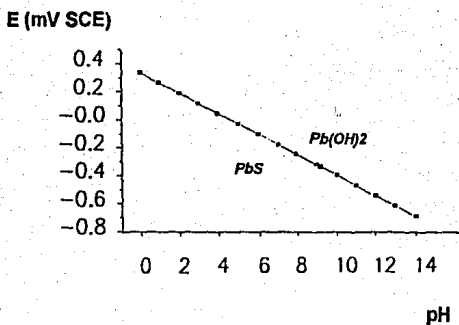


Figura 5.45 Variación del potencial con el pH para Galena

CONCLUSIONES

Con los resultados experimentales obtenidos se puede concluir:

a) Pruebas potencial contra tiempo:

- Con estas mediciones se determinó la influencia de los iones xantato en la superficie del mineral.

- Se determinaron dos grupos de variaciones del potencial de reposo con el tiempo. Un grupo pertenece a los fenómenos de adsorción de xantatos y el otro son las reacciones anódicas ocurridas entre el oxígeno, el mineral y los iones xantato.

b) Pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica:

- Las soluciones utilizadas y el electrodo usado son sistemas complejos y sus espectros de impedancia resultan difíciles para su interpretación.

- La determinación del potencial de carga cero permitió ver que en las condiciones de flotación la adsorción de iones etilxantato en la superficie de galena ocurre de manera espontánea.

- Un buen recurso para el análisis de resultados es estudiar la variación de la impedancia a una frecuencia determinada. El resultado de estas mediciones indican que la superficie no cambia. Podemos suponer que estas impedancias corresponden a la formación de una película de hidróxido de plomo.

CAPITULO 6

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS

- (1) R. Woods; *The Journal of Physical Chemistry*. 75, 3, (1971).
- (2) K. C. Pillai; J O'M Bockris. *J. Electrochemical Society*. 131, 3, (1984).
- (3) A. Huerta C.; *Estudios de cinética de flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos*. Tesis de Maestría. Méx., 1991. Fac. de Química. UNAM.
- (4) L. Beltrán M. *Oxidación de la galena en las condiciones de flotación*. Tesis Licenciatura. Méx. 1993. Fac de Química. UNAM.
- (5) Schuhmann, D. et al. *J Electrochem. Soc.*; 134, 5, 1128-1132, (1987).
- (6) J. Valverde M. *Impedancia Electroquímica de la galena en las condiciones de flotación*. Tesis Licenciatura. Mex., 1992. Fac de Química. UNAM.
- (7) Pang. J. et al. *A study of pyrite/solution interphase by impedance spectroscopy*. *J. Electrochem. Soc.* 137, 11, 3447, (1990)
- (8) MacDonald, D. G., et al. *Theoretical assessment of AC impedance spectroscopy for detecting corrosion of rebar in reinforced concrete*. *Corrosion-NACE*, 44, 1, 2-7 (1988).
- (9) John, D. G. et al., *Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions*. *Br. Corr. J.*, 16, 2, 102-106, (1981).
- (10) Banerjee, G. Malhotra, S. N. *Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, UV and Raman spectroscopy*. *Corrosion-NACE*, 44, 1, 10, (1992).
- (11) C.A. Toperi, D. Tolun, R. *Bull. Inst. Mining Met., Trans. Sect. C*, 78, C191-C197, (1969)
- (12) C.A. Granville, A. Finkelstein, N. Allison, S. *Bull. Inst. Mining Met. Trans. Sect. C*, 81, 1-30, (1972)
- (13) Ahmed, S. M. *Int. J. Miner Process* 5, 2, 163-174, (1978).
- (14) C.A. Ogorodnikov, Yu. I.; Izmailov, Kh.; *Komplekz Ispol'z. Miner. Syr'ya*; 8, 59-62, (1985).
- (15) C.A. Boukamp, Bernard A.; *Solid State Ionics*; 20, 1, 31-44, (1986).
- (16) C.A. Lekki, Janusz; Chmielewski, Tomasz. *Fizykockem. Probl. Mineralurgii*; 19, 99-110, (1987).
- (17) C.A. Popov, S. R.; Vucinic, D. R.; *Colloids. Surf.* 30, (3-4), 387- 400, (1988).
- (18) C.A. Ahlberg, Elisabet; Broo, *Ann Elfstrom. Proc. Int. Symp. Electrochem. Miner. Met. Process*; 2, 36-48, (1988).
- (19) C.A. Chander, S; Pang, J.; Briceno, A. *Proc. Int. Symp. Electrochem. Miner. Met. Process*; 2, 247-263, (1988).

- (20) C.A. Schuhmann, D. Vanel, P.; Talib, Abdullah. *J Chim. Phys, Phys-Chim Biol.*; 85, 4, 551-554, (1988).
- (21) Cota Romero, F.; Estudios de voltametría cíclica de xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Fac. de Química. UNAM. Tesis Licenciatura. México, 1992.
- (22) Juárez Hernández A.; Estudio electroquímico del xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Tesis Licenciatura. Méx. 1992. Fac de Química. UNAM.
- (23) Pérez Huerta, S. A. Cinética de la oxidación de etil-xantato sobre galena. Tesis Licenciatura. Méx. 1993. Fac de Química. UNAM.
- (24) Orozco Gamboa G. Tesis Maestría. Caracterización de la Interfase entre el mineral galena y soluciones de etilxantato de potasio por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. México 1994. Fac. de Química. UNAM.
- (25) Feliu, S. The Charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel. *Corr. Soc.* 30, 10, 986-988, (1990)
- (26) Uruchurtu Ch., Jorge et al. *Técnicas Electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión.* Mexico, 1990. p. 42. Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosion.
- (27) Boukamp, Bernard. Equivalent Circuit. Department of Chemical Technology. 1988
- (28) Tolun R. and Kitcher J. A. Electrochemical Study of the Galena-Xantate-Oxygen Flotation System. *Trans Institute of Mining and Metallurgy.* 73, 1963-64, 313-22.
- (29) Woods R. The anodic oxidation of ethylxanthate on metal and galena electrodes. *Aust. J. Chem.* 25, 2329-2335, 1972.
- (30) Woods R., J. O M. Bockris. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 2,* 571-595, 1980 New York N.Y. USA.
- (31) Szeglowksi Z. Electric potencial of local galvanic elements on the galena and their influence upon the adsoption of potassium xanthete. In *physics of interfaces (Proc. 3rd. Int. Congr. Surface Activity, vol 2)* 110-1, (1960).
- (32) Milazzo Guilo, Caroli Sergio. *Tables of Standard Electrode Potentials 1a.* Ed. Ed. Jhon Wilwy y Sons, USA; 1978. Pag. 115,116,167,229,233a 235.
- (33) Burkin A. R., Rogers M. J and Hazel G. J. E: Adsorption and Reaction of xanthates at Galena-liquid interfaces. 7th Int. Miner. Process Congress. N:Y: 1964 Arbitr N, ed. (New York, Gordon and Breach, 1965) 337-45.

BIBLIOGRAFIA

Genescá, J.; Avila, J.

Mas allá de la Herrumbe. Fondo de Cultura Económica. La Ciencia desde México 9. México, 1986.

Genescá, J.; Avila, J.

Mas allá de la Herrumbe II, La lucha contra la Corrosión. Fondo de Cultura Económica. La Ciencia desde México 79. México, 1989.

Ramos M. Aurora.

Investigación de propiedades de electrodos semiconductores sinterizados. Tesis Licenciatura. Facultad de Química. U.N.A.M.; México, 1989.

L. Beltrán M.

Oxidación de la galena en las condiciones de flotación. Tesis Licenciatura. Méx. 1993. Fac de Química. UNAM.

J. Valverde M.

Impedancia Electroquímica de la galena en las condiciones de flotación. Tesis Licenciatura. Mex., 1992. Fac de Química. UNAM.

Boukamp, Bernard.

Equivalent Circuit. Department of Chemical Tecnology. 1988

Cota Romero, F.

Estudios de voltametría cíclica de xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Fac. de Química. UNAM. Tesis Licenciatura. México, 1992.

Juárez Hernández A.

Estudio electroquímico del xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Tesis Licenciatura. Méx. 1992. Fac de Química. UNAM.

Pérez Huerta, S. A.

Cinética de la oxidación de etil-xantato sobre galena. Tesis Licenciatura. Méx. 1993. Fac de Química. UNAM.

Woods R., J. O M. Bockris.

Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 2, 571-595, New York N.Y. USA. 1980