



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIOS DE VOLTAMETRÍA CÍCLICA EN EL SISTEMA
SCHINOPSIS LORENTZII-T5, APLICADO A LA FLOTACIÓN
SELECTIVA DE MENAS SULFURADAS DE PLOMO.

T E S I S

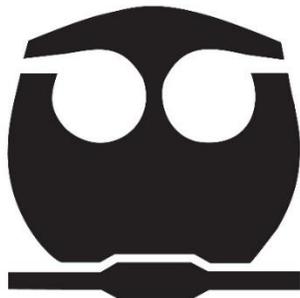
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A

ERIC FERNANDO HERNÁNDEZ MOLINA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.,

AÑO 2017





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 esta 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:

PRESIDENTE: Profesor: ANTONIO HUERTA CERDÁN.
VOCAL: Profesor: FAUSTINO JUÁREZ SÁNCHEZ.
SECRETARIO: Profesor: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES.
1er SUPLENTE: Profesora: VIANEY TORRES MENDOZA.
2do SUPLENTE: Profesor: MARCOS TURCIO CUEVAS.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO.

EDIFICIO "D", FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, LABORATORIO 201 D.

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. ANTONIO HUERTA CERDÁN

SUSTENTANTE:

ERIC FERNANDO HERNÁNDEZ MOLINA

FIRMA

FIRMA

Contenido

Nomenclatura	5
I. Resumen	6
II. Introducción.....	7
III. Hipótesis.....	8
IV. Objetivos.....	8
V. Metas.....	8
VI. Antecedentes	9
Capítulo I Fundamentación Teórica.....	11
1.1 Plomo.....	12
1.2 Flotación por espuma.....	12
1.3 Colectores Aniónicos - Xantato Etilico de Potasio.....	13
1.4 Schinopsis Lorentzii.....	16
1.5 Principios de la Voltametría Cíclica.....	21
1.6 Celda de trabajo.....	26
1.7 Electrodo.....	27
1.8 Potenciostato.....	30
1.9 Electrólito.....	30
1.10 Voltagramas.....	31
Capítulo II Desarrollo Experimental	33
2. Diagrama de Flujo del Desarrollo Experimental.....	34
2.1.1. Etapa I. Estudios de caracterización química del cristal de Galena.....	35
2.1.2. Preparación de Muestra para ICP- OES.....	35
2.1. 3. Análisis químico del mineral de Galena por ICP-OES.....	36
2.2.I Etapa II Estudios de Voltametría Cíclica.....	38
2.2.1.A Equipo usado para realizar las pruebas de VC.....	38
2.2.1.B Material y reactivos usados en VC.....	38
2.2.2 Selección de condiciones experimentales para pruebas de VC.....	39
2.2.2.A Selección del pH.....	40
2.2.2.B Selección de Solución Reguladora.....	40

2.2.2.C Pruebas de Tensión superficial para determinar la concentración KEX.	41
2.2.2.D Determinación de Barrido de Potencial.....	41
2.2.3 Sistemas de estudio para Voltametría Cíclica.	42
2.2.4 Pasos del proceso experimental para la VC.....	43
2.3.1 Etapa III. Estudio de Flotaciones.	44
2.3.2 Análisis Granulométrico de mineral PbS- ZnS.....	44
2.3.2 Flotación Bulk.	45
2.3.2.A Condiciones de Flotación.....	46
2.3.3 Análisis Químico de los Concentrados de Flotación.....	47
Capítulo III Resultados	48
3.1 Resultados Caracterización Química.....	49
3.2 Resultados Etapa II Voltametría Cíclica.	51
3.2.1 Voltagramas resultado de los sistemas a pH 9.	51
3.2.2 Voltagramas resultado de los sistemas a pH 10.	55
3.2.3 Voltagramas resultado de los sistemas a pH 11.	59
3.3. Resultados de análisis Granulométrico.	64
3.3.1 Resultado del estudio de Flotaciones.....	64
3.3.2.A Balance Metalúrgico del Plomo.....	67
3.3.2.B Balance Metalúrgico del Zn.....	68
Capítulo IV Análisis de Resultados.....	69
4.1 Discusión de Resultados de la Etapa I. Caracterización Química del cristal de Galena....	70
4.2.1 Discusión de Resultados Etapa II. VC y comparación de Voltagramas.....	71
4.2.1.1 Selección de los equilibrios de Oxidación de Galena en solución Acuosa.....	72
4.2.1.2 Selección de equilibrios para la adsorción de Xantato-Galena.	73
4.2.1.3 Equilibrios obtenidos de Diagramas EH vs pH.	75
4.2.1.4 Conjunto de propuestas de Equilibrios Químicos de Oxidación en la superficie del electrodo de Galena.	77
4.2.2.1 Análisis de Voltagramas a pH 9.....	81
4.2.2.2 Sistema KEX-PbS pH 9.	81
4.2.2.3 Sistemas T5-PbS pH 9.....	83
4.2.2.4 Sistemas con KEX- T5-PbS pH 9.....	89

4.2.3.1 Análisis de Voltagramas a pH 10.....	92
4.2.3.2 Sistemas KEX-PbS pH 10.....	93
4.2.3.3 Sistemas T5-PbS pH 10.....	94
4.2.3.4 Sistemas con KEX-T5-PbS pH 10.....	96
4.2.4.1 Análisis de Voltagramas a pH 11.....	98
4.2.4.2 Sistema KEX-Pb a pH 11.....	98
4.2.4.3 Sistemas T5-PbS a pH 11.....	100
4.2.4.4 Sistemas KEX-T5-PbS pH 11.	101
4.2.5 Efecto del pH en las Voltametrías.....	104
4.2.6 Comportamiento de la concentración Schinopsis Lorentzii sobre en las curvas.	109
4.3.1 Discusión de Resultados de Análisis Granulométrico.....	111
4.3.2 Análisis de Flotaciones del mineral PbS-ZnS.	112
4.3.3 Comportamiento de la Galena en las flotaciones.	113
4.3.5 Efecto de Schinopsis Lorentzii en las flotaciones.	119
Capítulo V Conclusiones	121
Capítulo VI Apéndice.....	123
A.1. Método de la placa o método Whilhelmy.	124
A.2. Determinación de la concentración de KEX.....	125
A.3. Prueba de reproducibilidad.	126
A.4 Granulometría	127
A.5 Calibración del potencióstato.....	128
A.6.A Ajuste de los cálculos de % Ley Mineral de los Concentrados.....	130
Capítulo Bibliografía VII.....	131

Nomenclatura

a Coeficiente estequiométrico de A

a Reactivos

b Coeficiente estequiométrico de B

B Productos

atm Atmosferas

°C Grado Centígrado

cm Centímetro

e Electrón

E (mV) Potencial

E° Potencial electroquímico de equilibrio estándar

F Constante de Faraday

g Gramo

ΔG° Energía libre estándar

H⁺ Iones Hidrógeno

I intensidad de Corriente

{i} Actividad termodinámica de i

K Grado Kelvin

kg Kilogramo

Kn Constante de equilibrio de especie n

M Molaridad

n Número de electrones

pH Potencial de Hidrógeno.

ppm Partes por millón

R Constante universal de los gases (8.314 J mol⁻¹)

rpm Revoluciones por minuto

VC Voltametría Cíclica

T Temperatura estándar

% Por ciento

I_p Intensidad de corriente de pico [A]

k Constante (2.69 x 10⁵) con unidades [C / (mol· V²)]

A Área superficial del electrodo [cm²]

D Coeficiente de difusión de la especie electro activa [mol/cm³]

C Concentración de la especie electro activa [mol/ cm³]

V_B Velocidad de barrido [V/s]

SID Muestra Identificada

RSD Desviación estándar relativa

μA Micro amperes

ESI Electrospray ionization

I_p Corriente pico

E_p Potencial pico

I. Resumen

El presente trabajo consistió en estudiar la interacción mineral-colector-depresor, con el fin de encontrar el efecto del Schinopsis Lorentzii (T5) sobre menas de sulfuro de plomo en los procesos de flotación, para posteriormente proponer una optimización en dicho proceso. El T5 es un extracto de origen natural no tóxico que resulta efectivo para deprimir sulfuros y responde satisfactoriamente a distintos valores de pH en un sistema de flotación selectiva.

La técnica electroquímica utilizada fue Voltametría Cíclica, con la cual se determinaron especies de oxidación, responsables de la flotación o depresión de la Galena. Por medio de dicha técnica se determinó los productos de oxidación en el sistema mineral-colector sobre la superficie del mineral de Galena, mediante el análisis de Voltagramas, se encontró el efecto del reactivo Schinopsis Lorentzii sobre la oxidación del mineral.

El sistema de análisis electroquímico consistió de un colector: KEX en solución acuosa, un depresor: conocido como T5, y un cristal del mineral de sulfuro de Plomo (PbS) embebido en una resina dieléctrica para formar el electrodo de trabajo sólido, las pruebas se realizaron mediante un electrolito soporte, en soluciones alcalinas de operación con variaciones de pH 9, 10 y 11 en un sistema sin agitación. Esto se llevó a cabo en una celda de tres electrodos con un potenciostato VERSASTAT-100.

Los resultados de la técnica permitieron encontrar una relación entre el pH, la concentración de T5 y la formación de especies oxidadas sobre la superficie del electrodo, proponiendo la presencia de PbO, PbSO₄ y PbX₂, como principales responsables de los cambios en las características hidrofóbicas del mineral.

Se realizó una flotación Bulk a un mineral de Pb-Zn con el fin de corroborar el efecto del depresor, corroborando las condiciones de operaciones en laboratorio para mejorar las leyes, de materiales valiosos, aumentar la selectividad y determinar condiciones de operación al momento de realizar una flotación del mismo sistema.

II. Introducción.

Actualmente México ocupa el 5to lugar en producción de Plomo. Los sulfuros de plomo son la principal fuente natural para la producción de este metal, y dentro de ellos la Galena es por mucho la mineral con Plomo de mayor importancia económica [1].

Debido a que en las últimas dos décadas existe un interés por parte de las empresas mineras para sustituir algunos reactivos de flotación por otros de origen orgánico con bajo impacto ambiental. Se han desarrollado reactivos amigables al medio ambiente derivados de los extractos del quebracho [2]; [3], es necesario explicar que los extractos de quebracho son mezclas complejas de polifenoles de origen natural que se obtienen de ciertos árboles los cuales crecen en el norte de Sudamérica. Estos extractos contienen altas concentraciones de taninos que son compuestos orgánicos derivados de la madera y tienen varias aplicaciones industriales entre las cuales están curtir cuero, procesos químicos de petróleo y flotación de minerales [4], el extracto obtenido de cada planta es típico de la especie, por esa razón no se puede reemplazar un extracto con otro y esperar conseguir los resultados idénticos en la aplicación.

En minería se utilizan modificaciones de estos compuestos como reactivos de flotación, existen varias empresas en América del Sur (Argentina y Chile entre otras) que utilizan diversas especies de quebrachos, como Unitan SAICA® que fábrica extractos de quebracho adaptados a partir de la especie *Schinopsis Lorentzii* para aplicaciones específicas. Uno de sus productos se ha denominado Floatan T5® que se fórmula para deprimir minerales sulfurados principalmente, piritita y esfalerita, no obstante es de uso ordinario en sistemas con Galena [19]. Actualmente se carece de soporte bibliográfico explicando las especies responsables de la depresión o de la flotación sobre estos minerales, lo cual genera una necesidad para el control de los procesos flotación.

Por lo anteriormente mencionado es deseable determinar los equilibrios y especies responsables de la depresión y flotación a través de la técnica Voltametría Cíclica (VC) la cual es ampliamente usada en el análisis electroquímico de especies electroactivas.

III. Hipótesis.

A partir de estudios de Voltametría cíclica, se podrán proponer los equilibrios fundamentales, responsables de la flotación y depresión de un mineral de galena en presencia del reactivo Schinopsis Lorentzii, así como del colector Xantato Etilico de Potasio.

IV. Objetivos.

a) Determinar los potenciales de oxidación experimentales en un sistema de flotación con reactivo Schinopsis Lorentzii sobre la superficie del mineral de Galena a través de pruebas de Voltametría cíclica.

b) Determinar las posibles reacciones responsables de la flotación en el sistema Schinopsis Lorentzii – KEX - PbS a través de estudios de Voltametría Cíclica.

c) Determinar las posibles reacciones responsables de la depresión en el sistema Schinopsis Lorentzii – KEX - PbS a través de estudios de Voltametría Cíclica.

V. Metas.

- Proponer los productos de oxidación del sistema Schinopsis Lorentzii - KEX - PbS
- Observar el efecto del T5 en los voltagramas obtenidos, en un sistema Schinopsis Lorentzii - KEX- Pb.
- Obtener condiciones de flotación para obtener concentrados con altos porcentajes de Ley y porcentajes de Recuperación en menas sulfuradas de Pb-Zn.

VI. Antecedentes.

A pesar de numerosas investigaciones aún es discutido cuáles son los mecanismos fundamentales en los equilibrios de adsorción de reactivos de flotación, existen variados estudios en pruebas de laboratorio y análisis del sistema Xantato - Galena. Desde los años 20's se patentó el uso de los Xantatos como surfactante en los primeros procesos de flotación selectiva de ciertos minerales, y desde entonces ha habido numerosos investigadores que detallan los métodos de flotación para enriquecimiento de sulfuro de plomo y las condiciones que favorecen la tendencia de los surfactantes a formar partículas hidrófobas favorables a la flotación.

Algunas de las investigaciones más importantes realizadas con electrodos de PbS mediante la técnica de Voltametría Cíclica datan de finales de los 70's y principios de los 80's, de los trabajos más citados en numerosos artículos cuyos autores J.R. Gardner y R. Woods fueron pioneros en el estudio de estos sistemas, destaca el artículo "A study of the surface oxidation of Galena using cyclic voltammetry [6] de 1979, cuyo tema medular es la investigación de las reacciones anódicas en la superficie de la Galena a través de voltagramas en distintos valores de pH alcalinos desde 6 hasta 11. Otro estudio muy citado en la literatura es "The Oxidation of Ethyl Xanthate on Platinum, Gold, Copper, and Galena Electrodes: Relation to the Mechanism of Mineral Flotation" [7] donde Woods publicó los resultados de estudios electroquímicos sobre sistemas minerales con un colector catiónico del tipo Xantato, proponiendo la formación del Dixantogeno como el proceso inicial para la hidrofobicidad en electrodos de platino, oro, cobre, y por supuesto de Galena.

Cabe señalar que la revista Journal of Materials Processing Technology incluye entre sus artículos un trabajo llamado "Cyclic voltammetry and dielectric studies on PbS-potassium ethyl xanthate-dextrine system under flotation and depression conditions" [8] de los autores A. Huerta Cerdán y J.M. de la Rosa, donde se trabajó en un sistema de flotación con similares características al presente estudio, sentando bases para determinar condiciones de pH, velocidad de barrido y concentración de reactivos, en la técnica de VC para el estudio de similares mecanismos de interés.

Por otra parte, el reactivo que presento mayor interés para esta tesis y en el cual se pone énfasis es el Schinopsis Lorentzii. Este es un compuesto que se ha incorporado paulatinamente a la industria minera a finales del siglo pasado, a pesar de ello existen pocos estudios del efecto de este reactivo en sistemas minero-metalúrgicos los cuales se han dirigido a mostrar la efectividad del quebracho en sistemas de flotación para la depresión de ciertos sulfuros.

Previamente hay investigaciones que se aventuran a proponer nuevos reactivos de flotación como el estudio llamado “Efecto Depresor de Reactivos Orgánicos naturales en la flotación de sulfuros” [9] de los autores Pedro E. Sarquís y Víctor Ciribeni . Donde se examina la flotación de sulfuros de cobre y la necesidad de reactivos depresores específicos para aumentar la selectividad con respecto a otros minerales. Los resultados mostraron el efecto depresor sobre pirita y su interacción sobre la flotabilidad de calcopirita.

Con base en esos trabajos se desarrolló un estudio electroquímico utilizando un sistema Colector-Mineral-Depresor (Xantato Etilico de Potasio-Galena- Schinopsis Lorentzii), los cuales fueron estudiados en una celda electrolítica de tres electrodos y conectado a un potenciostato VERSASTAT-100, el cual se programó desde un ordenador con condiciones determinadas que condujeron a la caracterización del sistema.

Las investigaciones previas fueron un soporte bibliográfico para determinar el voltaje inducido que se aplicó en el barrido de potencial y las velocidades de barrido. Así también para el análisis de los datos fue necesario investigar previamente numerosos equilibrios electroquímicos en sistemas con Galena con el fin de comparar con la información obtenida de los Voltagramas y las flotaciones, y así realizar un comparativo con equilibrios de trabajos previos.

Capítulo I

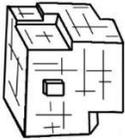
Fundamentación Teórica.

1.1 Plomo.

La Galena es el principal mineral de donde se obtiene plomo, se trata de un sulfuro de plomo del cual existen depósitos masivos por todo el mundo, la mayoría de estas menas según composición pueden ser Cu-Pb-Zn y Pb-Zn, siendo estas últimas las que presentan mineral de plomo en proporciones de alrededor de 87% como Galena, otras especies suelen estar en zonas de oxidación como la Cerusita (PbCO_3) y Anglesita (PbSO_4) en ocasiones el mineral también puede ir acompañado de que otros elementos como Sb, Fe y Cu, en especies como Jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), Boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) y Burnonita (CuPbSbS_3).

La tabla 1.1 destaca las características físicas de la Galena.

Tabla 1.1. Características Físicas de la Galena, este mineral suele contener entre 65 - 68 % de plomo.

Fórmula química: PbS	Propiedades Físicas
Clase: Sulfuros.	Color: Gris plomo.
Sistema cristalográfico: Cúbico.	Color de la raya: Gris oscura
Hábito: Cúbico, cubo-octaédrico, octaédrico o masivo.	Brillo: Metálico.
	Dureza: 2'5 (Blando, se raya con punzón de cobre).
	Densidad: 7'5 g/cm ³ (Muy pesado).
	Otras Exfoliación cúbica perfecta, muy patente.

Particularmente en el mundo al año 2015 los principales depósitos y reservas de plomo se encontraban en las siguientes proporciones, China 36%, Australia 34%, Rusia 11%, USA 9 %, Perú 8%, México 7%. Actualmente México ocupa el 5to lugar en producción de plomo con una producción anual de aproximadamente 158 000 toneladas métricas solo en el año 2015 [1].

1.2 Flotación por espuma.

La flotación por espuma es un proceso físico-químico para la concentración de minerales finamente molidos. El proceso comprende el tratamiento de una pulpa de mineral a fin de crear

condiciones favorables para la adhesión de ciertas partículas de minerales a las burbujas de aire. Tiene por objeto la separación de especies minerales, a partir de una pulpa acuosa aprovechando sus propiedades de afinidad (hidrofílico) o repulsión (hidrofóbico) por el agua, en la figura 1.2 se muestra ambos fenómenos en la superficie de un sólido. Las especies valiosas o útiles constituyen una fracción menor del mineral, mientras que las especies no valiosas o estériles constituyen la mayor parte.

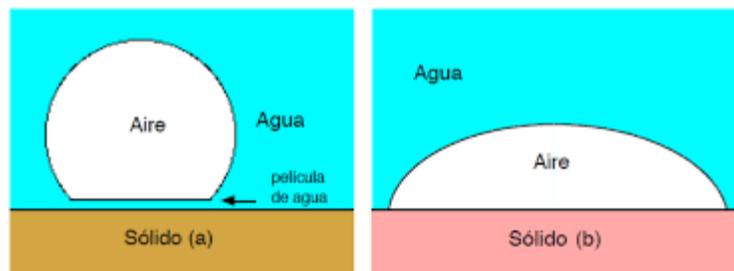


Figura 1.2 Fenómenos hidrofílico (izquierda) e hidrofóbico (derecha). [28]

El carácter hidrofílico o de afinidad al agua hace que estas partículas se mojen y permanezcan en suspensión en la pulpa o para finalmente hundirse. El carácter hidrofóbico o de repulsión por el contrario evita el mojado de las partículas minerales permitiendo que pueden adherirse a las burbujas de aire y ascender. Estas propiedades de algunos minerales se tienen en forma natural, pero pueden aumentar o asentarse mediante los reactivos de flotación. Este proceso se puede utilizar en minerales de baja ley, además es empleado en minerales complejos que contienen cobre, plomo, zinc y hierro [28].

1.3 Colectores Aniónicos - Xantato Etilico de Potasio.

Los colectores aniónicos tienen una sobresaliente selectividad en la flotación de minerales y una fuerza adherencia a los sulfuros, por ser efectivos para la flotación de minerales pesados, los colectores aniónicos son nombrados así por su grupo polar dentro de la estructura.

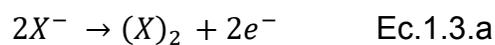
Los Xantatos son colectores aniónicos, sustancias cristalinas duras con un olor característico que le es propio debido a la existencia de una pequeñísima cantidad de mercaptanos. Los Xantatos de metales alcalinos, tienen generalmente tonos claros desde blanco hasta amarillo

al agua. La parte polar o iónica es la que puede adsorberse selectivamente en la superficie del mineral ya sea por reacción química con iones de la superficie del mineral (quimisorción) o por atracción electrostática a la superficie mineral (adsorción física).

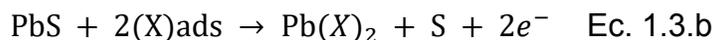
Sin embargo se ha demostrado que el mineral sulfuro no se une a los aniones del colector sin la acción previa del oxígeno, donde el mecanismo de adsorción es de intercambio iónico entre el colector y el producto de oxidación, aunque un exceso de oxígeno es también resulta perjudicial. Al respecto, Plaksin [10] ha determinado lo siguiente: En ausencia de oxígeno las superficies frescas de los sulfuros se mojan, es decir adsorben agua. El oxígeno ayuda a la deshidratación de la superficie del mineral facilitando así la penetración de moléculas de colector, estableciendo el siguiente orden: Primero se adsorbe el oxígeno y luego el colector. La cantidad requerida para la flotación completa con Xantatos se incrementa en el siguiente orden: Galena, Piritita, Esfalerita, Calcopiritita, Pirrotita, Arsenopiritita, etc. La larga exposición con oxígeno (envejecimiento) impide la adsorción de los Xantatos [10].

Antes del establecimiento del "modelo de potencial mixto", hubo una gran controversia sobre las interacciones entre tio-colector y minerales de sulfuro. La reacción química no se había sugerido a la adsorción de iones o ácido no disociado, antes de la década de los 60's se creía que una reacción de oxidación anódica implicaba que el colector transfería electrones al mineral y éstos a su vez fueran devueltos a la fase de solución por la reducción catódica del oxígeno. Con el apoyo de otras investigaciones [11][12][13][14] se establece que hay una reacción química entre el Xantato y el metal. De acuerdo con este modelo, se incluye la reducción catódica del oxígeno y las reacciones electroquímicas entre tio-colector y mineral de sulfuro.

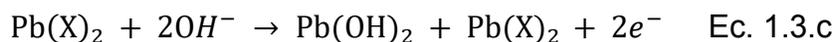
En primer lugar, en equilibrio con la Galena debe existir una reacción anódica que corresponda a la oxidación y adsorción de X^- y la posterior formación de la molécula de dixantogeno X_2 a un potencial de -0.31 V, de acuerdo con la siguiente reacción Ec.1.3.a



Por otra parte, a partir del equilibrio anterior se explica que la siguiente especie en formación es una especie de Plomo-Xantato con carácter hidrófobo, la reacción en literatura reportada es la Ec. 1.3.b.



La tercera reacción anódica cuyo potencial estándar a pH = 8 se estima en -0,2 V. En esta última reacción de Xantato-Plomo en medio alcalino destaca la formación del hidróxido de plomo y se muestra en la Ec. 1.3.c



1.4 Schinopsis Lorentzii.

Los tensos activos forman parte importante de la industria química moderna de alta tecnología, actualmente se cree que al menos 12 millones de toneladas de estos se utilizan anualmente lo que los vuelve elementos de primera importancia en la actividad humana. La industria minera es un ramo de alto crecimiento y depende de estos compuestos en gran medida, no obstante algunos de estos reactivos representa daños al medio ambiente ya que son muy nocivos. El carácter tóxico de los tensos activos es un gran problema, sobretodo la interacción con el ambiente en muchas ocasiones es muy peligrosa, ya que los residuos de esta actividad terminan como desechos industriales y provocan un fenómeno conocido como bio-persistencia, provocando modificaciones del equilibrio natural y efectos persistentes en los ecosistemas, se destaca la contaminación de aguas subterráneas, así como de lagos, ríos y mares. Este efecto se extiende a la actividad humana diaria, así como animal y vegetal, desafortunadamente los tensos activos a la vez que son útiles y necesarios, son peligrosos y no deseados; por estas razones se debe eliminar en gran medida los agentes químicos nocivos que los componen y disminuir su uso en los procesos mineros, disminuyendo o cambiando el uso de reactivos

tradicionales y aumentando elementos menos tóxicos, biodegradables y amigables con los ecosistemas siempre sin perder eficacia y eficiencia de los procesos.

Encaminado a las investigaciones orientadas al “desarrollo verde”, los taninos han tomado relevancia como reactivo de flotación en procesos mineros, el *Schinopsis Lorentzii* es uno de ellos, se trata del extracto de una especie arbolea nativa de Sudamérica conocida como quebracho colorado. El quebracho colorado chaqueño es un árbol representativo de América del Sur figura 1.4.A, que se concentra en el Gran Chaco Sudamericano, región que se extiende por parte de los actuales territorios de la Región del Norte Grande Argentino, Bolivia, el centro-sur de Brasil, y entre los ríos Paraguay y Paraná. De corteza cenicienta y leño duro de color rojo en los últimos años ha aumentado su uso como materia prima para la extracción de taninos.

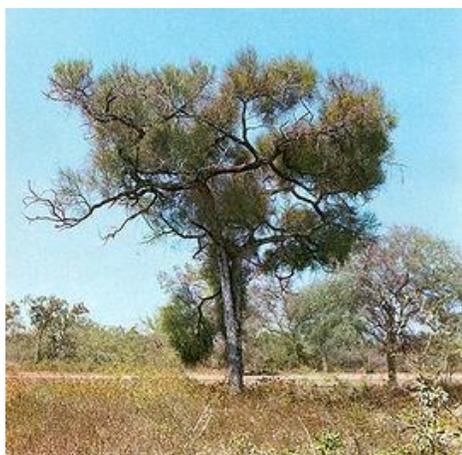


Figura 1.4.A izquierda árbol de *Schinopsis Lorentzii* Engler Quebracho Colorado. Figura 1.4.B derecha extracto Tanino de nombre comercial Floatan T5®.

Esencialmente el *Schinopsis Lorentzii* se trata una mezcla de taninos que ha tomado una gran importancia por su uso como reactivo sustentable y ecológico, de bajo riesgo al medio ambiente, biodegradable y además de fácil extracción ya que puede ser obtenido por procedimientos industriales simples y de bajo costo. Los taninos se extraen al pulverizar la pulpa del árbol agregando agua y alcohol para después cercarlo y pulverizarlo, obteniendo un polvo rojo-castaño oscuro con un ligero olor característico floral, y sabor amargo.

Industrialmente estos extractos han sido modificados y renombrados dependiendo del fabricante con nombres comerciales, es el caso del Floatan T5 ® figura 1.4.B. El T5 que es fabricado por Unitan SAICA empresa líder en la comercialización de reactivos de flotación en américa central y Sudamérica, el T5 fabricado principalmente por extractos taninos se ha aplicado eficazmente en procesos de flotación demostrando características como reactivo de depresión, activación, y modificador de superficie de minerales sulfurados, aunque el uso más ordinario es como depresor.

Debido a la habilidad de formar complejos por el aumento de aglutinación de partículas, en los últimos años se ha utilizado como un depresor en flotación; hoy en día se ha empezado a considerar este extracto como una alternativa real a reactivos depresores minerales convencionales en flotaciones de sulfuros. Por la complejidad de los extractos y el aislamiento de los dímeros, la definición exacta de los taninos y los contenidos del quebracho ha sido lenta.

Hay pocos estudios acerca de los mecanismos del T5 sobre las partículas minerales, ya que no se conoce la estructura molecular exacta por ser una mezcla de compuestos orgánicos complejos, aunque se ha logrado identificar las principales estructuras del Schinopsis Lorentzii mediante técnicas para la elucidación de estructuras moleculares como la espectrometría de masas, cuyos resultados se refieren a la Figura 1.4.C.

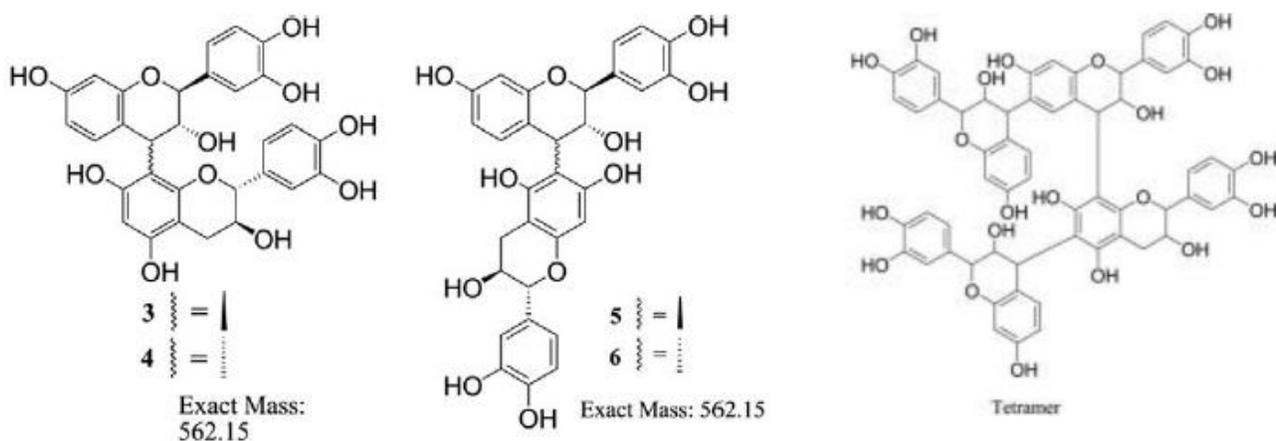


Figura 1.4.C Principales Dímeros del Quebracho Schinopsis Lorentzii [16].

Del mismo estudio la figura 1.4.D muestra el espectro obtenido por un ESI al *Schinopsis Lorentzii* y determinando los porcentajes y las longitudes de onda de cada molécula, con estos resultados se puede tener aproximadamente la composición del extracto [16]. Químicamente los taninos son metabolitos secundarios de las plantas, fenólicos, no nitrogenados, solubles en agua y no en solventes orgánicos, es común encontrarlos en las cortezas de los robles, en los castaños, entre otros árboles. A partir de ambos estudios, el denominado Floatan T5® se determina como una mezcla de taninos, su principal componente es una pentagaloligucosa. $[(C_6H_2(OH)_3-COOC_6H_2(OH)_2-OO)]_5C_6H_7O$ el cual se trata de un compuesto aromático con grupos fenólicos polihídricos, adecuado para la flotación de sulfuros en depresión de pirritas y pirrotitas,

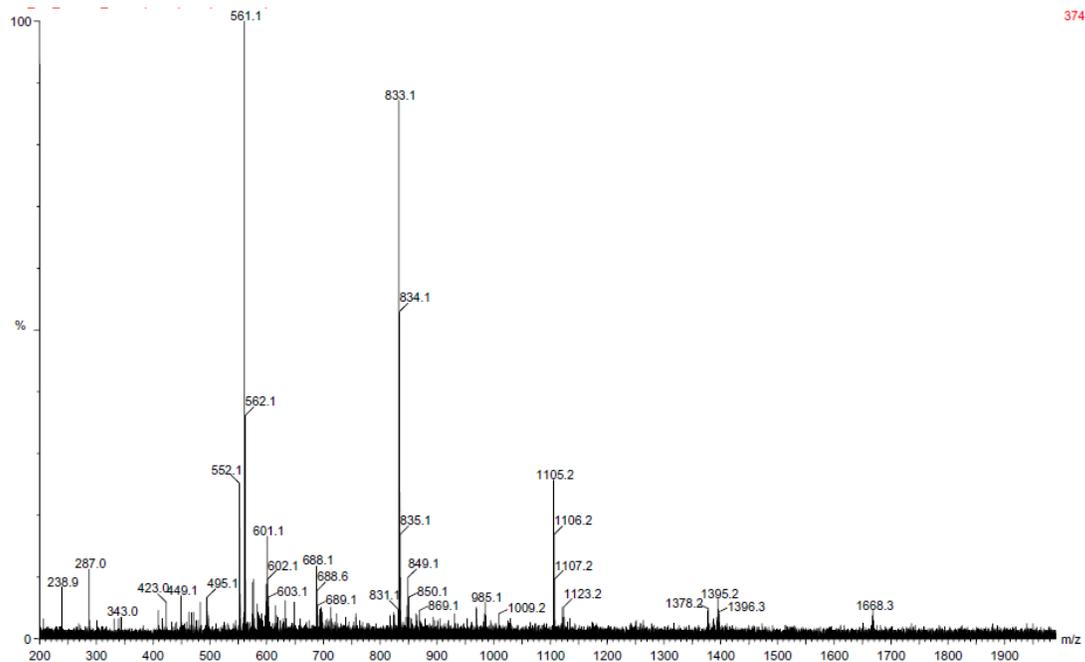


Figura 1.4.D ESI espectro de extractos de quebracho solubles en agua caliente (m / z 200 a 2.000 gama m / z) [16].

Hoy en día se trabaja ampliamente con taninos en procesos de concentración de pulpas, con efectos depresores en sulfuros como la pirita y calcopirita a pH alcalino, estos efectos aumentan hasta en un 40% entre distintos tipos de taninos, cada uno tiene propiedades características

únicas, posiblemente a una distinta distribución estereoquímica de las moléculas dependiendo de cada especie.

La figura 1.4.E muestra un comportamiento típico de la concentración usada para la recuperación de pirita, el efecto de los taninos en este caso es como depresor de pirita, mostrando que aumentando la concentración de tanino disminuye el % de recuperación, sin embargo para otros compuestos no es evidente o tiene un efecto contrario, hay una variedad bastante grande de taninos comerciales y cada uno presenta diversas características, los taninos comerciales más conocidos son el T5, T1 y M3.

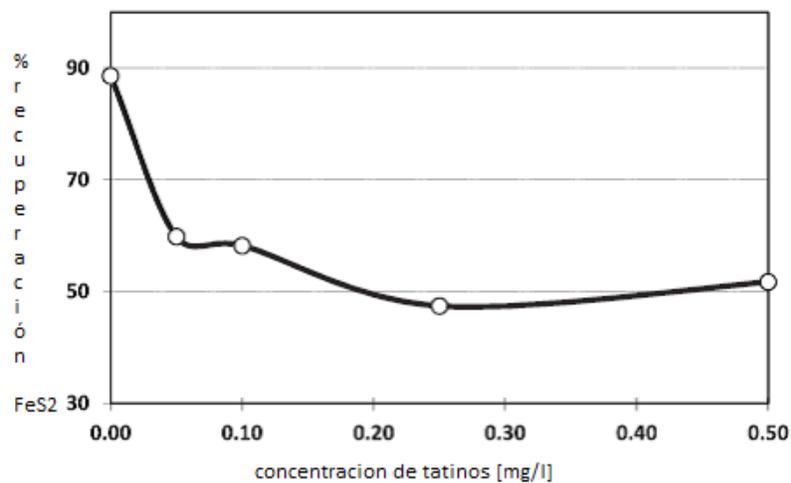


Figura 1.4.E Efecto de la concentración de Taninos en la recuperación de pirita. Journal of Cleaner Production Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides. [15]

El interés de este trabajo es el estudio del efecto del T5 en las reacciones que promueven la hidrofobicidad de las partículas del sulfuro de azufre PbS. La Galena se obtiene por flotación selectiva en una extracción primaria de una pulpa que comúnmente contiene otros materiales valiosos por ejemplo Esfalerita, Calcopirita entre otros. Este reactivo se encuentra como depresor comúnmente en la separación de los minerales mencionados por ende es importante conocer las condiciones específicas del proceso donde se afectan las propiedades de cada elemento para mejorar la flotación selectiva y lograr separar con mayor eficiencia la ganga y cada una de las leyes valiosas.

El mecanismo de depresión de los taninos a diferencia de los reactivos tradicionales, no desplaza a los colectores, probablemente se combine mediante enlaces de puente de hidrógeno y deprime a los sulfuros transformando la superficie en forma total o parcial desarrollando el carácter hidrofílico, en un proceso de flotación selectiva tiene como propiedades alta selectividad como depresor, estabilidad a pH ácidos débiles y básicos, y se cree que tiene una alta adsorción en la superficie mineral [15].

Aún se desconoce la interacción exacta del T5 y el mineral, pues la falta de sustento bibliográfico es uno de los propósitos de estudio de esta tesis. Como se ha mencionado debido a la complejidad de las moléculas del tanino, es difícil asegurar la certeza de la formación de una película superficial distinta a los óxidos sobre la superficie de los sulfuros y proponer que esta sea la responsable de modificar el grado de hidrofobicidad de las partículas, sin embargo la Voltametría Cíclica puede ayudar en estimar una teoría del efecto de los taninos durante una flotación.

Cabe aclarar que se ha probado anteriormente el tanino Lorentzii como variable que influye en la absorción de compuestos para la remediación de aguas ya que es un elemento que conserva contaminantes catiónicos como metales pesados [36], se usan como inhibidor de la corrosión en aminoácidos y vitaminas, también ha sido relacionado en trabajos de diversos tenso activos o colorantes [34]. Sin duda la mayoría de los procesos y diseños para los diversos usos de este material han sido optimizados en gran medida por los experimentos de laboratorio más que por la investigación de reactividad con las superficies catiónicas, por ello se deben desarrollar más estudios con diversas técnicas de análisis.

1.5 Principios de la Voltametría Cíclica.

Entre los sistemas electroquímicos la técnica de Voltametría Cíclica (VC) tiene la ventaja de ser de simple interpretación a pesar de los numerosos criterios de análisis que existen, una rápida inspección a un voltograma ofrece información sobre el proceso difusivo y de naturaleza de adsorción de las especies electroactivas en el electrodo, también muestra información sobre su cinética y su termodinámica, así como sobre la reversibilidad del sistema [24].

La técnica es usada también para la evaluación de la magnitud de efectos indeseables tales como los derivados de la caída óhmica o capacitancia de doble capa. A grandes rasgos la VC se utiliza comúnmente para el análisis de especies electroactivas, para los procesos electroquímicos de superficie, así como para la determinación de los mecanismos de reacción [46]. Podemos representar un proceso de reducción general en el electrodo como:



En un experimento común de VC el barrido de potencial se realiza linealmente con el tiempo, a partir de algún potencial inicial E_i , donde la especie A es estable (es decir no está reducida), a algún otro potencial de retorno E_v , en la que la transferencia de electrones entre la especie A y el electrodo es rápida formando una especie B. El potencial es entonces arrastrado de nuevo a E_i , provocando un flujo de electrones en la dirección opuesta y la reformación de A. Este potencial de onda se muestra en la figura 1.5.A Durante todo este proceso la corriente I es proporcional a la velocidad de transferencia de electrones, y es grabada contra el potencial en un gráfico conocido como Voltograma. La velocidad de un electrón transferido entre el electrodo y la solución depende del potencial.

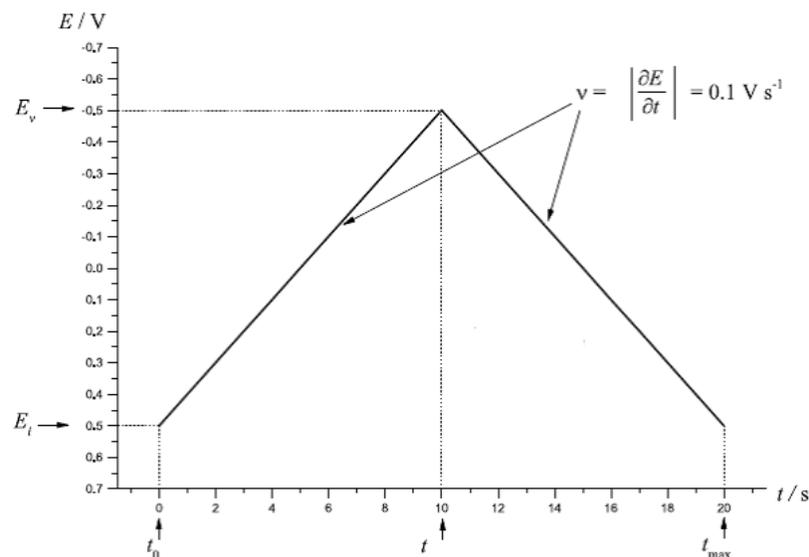


Figura 1.5.A Forma de onda del potencial aplicado durante una VC típica. En este caso el potencial inicial, $E_i = 0,5$ V, el potencial de vértice, $E_v = -0,5$ V, y la velocidad de barrido, v , es de $0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. [24]

En un Voltagrama de acuerdo por recomendación de la IUPAC los picos anódicos serán los que apuntan hacia arriba, y los picos con crestas hacia abajo serán los catódicos. El potencial estándar E_0 redox puede ser calculado como la ecuación 1.5.B para un sistema reversible.

$$E_0 = \frac{1}{2} [E_p (\text{catodico}) + E_p (\text{anodico})] \quad \text{Ecuación 1.5.B}$$

Donde E_p son los potenciales pico.

Se debe utilizar un electrolito altamente conductor para que los potenciales resultantes de los picos coincidan con los valores teóricos reportados para las reacciones anódicas que se dan en la superficie del mineral o electrodo de trabajo y que son medidos por el electrodo de referencia, una caída de potencial se puede deber a la alta resistencia del electrolito; para el caso de los electrolitos orgánicos existe una gran caída potencial respecto a los valores teóricos. En los experimentos de VC no solo se requiere que el electrolito sea altamente conductor, sino que también este sea inerte con las especies electroactivas de estudio, por lo menos el rango de potencial de estudio.

Esta técnica electroquímica es muy sensible, por lo que es de uso rutinario para el estudio redox de especies electroactivas sobretodo a pequeñas concentraciones alrededor de partes por millón ppm o mg/l, uno de estos casos podría ser en la determinación de composiciones de especies metálicas en una solución, como podría ser en el tratamiento de aguas residuales. La velocidad de la técnica dependerá de la velocidad de barrido, la VC tienen entre sus principales ventajas ser capaz de distinguir diversos estados de oxidación que afectan el comportamiento en la solución [46].

Un principio en la VC es mantener al sistema electroquímico con todas sus variables constantes y observar únicamente la corriente como resultante, a través de las variaciones que son controladas por el ordenador. La información recolectada de las reacciones en el electrodo se expresa como picos en curvas conocidas como voltagramas, en muchos casos existe un alejamiento del valor teórico de estos picos con respecto a valores experimentales, a esa diferencia del potencial de equilibrio (reversible) se le denomina polarización. A esa diferencia

se añade la sobretensión electródica debida a la f.e.m. de polarización de los elementos galvánicos en las interfases anódica y catódica (doble capa y gas); que tienen relación directa con la cinética electroquímica (reacción en la superficie y aporte de reactivos por difusión, convección y migración), y depende de condiciones operativas y factores de diseño (como la agitación, composición, geometría, etc.).

Siempre que el potencial de pico anódico E_{pa} es medido contra un electrodo de referencia durante el pasaje de corriente existe una caída de potencial $i \cdot R_s$ la cual se incluye en la medida de potencial R_s es la resistencia dada por la solución entre los dos electrodos. Como lo muestra la Ec 1.5.C:

$$E_{pa} = E_{Teo} + i \cdot R_s = E_{rev} + h + i \cdot R_s \quad \text{Ec 1.5.C [24]}$$

Donde E_{Teo} será el potencial teórico, E_{rev} es el potencial de la reacción reversible y h será la polarización del electrodo. En cuanto a la caída óhmica, esta se encuentra asociada a la resistencia eléctrica del sistema, con las contribuciones del electrolito. La caída de potencial óhmico en la solución es entonces representada como R_s , y en todo caso debe ser minimizado y físicamente representa el transporte de carga a través de la misma. Debido al efecto negativo esta característica debe ser minimizada con un diseño adecuado de celda combinado con un buen electrolito soporte, esto se logra teniendo una celda donde el electrodo de trabajo E_T se encuentre de frente con electrodo de referencia E_R , a la misma altura y lo más cerca posible, por otro lado, el contra electrodo se debe tener de frente y con la superficie paralela al electrodo de trabajo. El potencióstato se encarga de que las pruebas sean de alta impedancia entre E_T y E_R para que no circule corriente entre ellos. La figura 1.4.B ilustra cómo se instaló el equipo durante las pruebas.



Figura 1.5.B Equipo para VC: Ordenador, Versastat I y celda de tres electrodos.

Por lo tanto, realizar el experimento electroquímico adecuadamente, involucra conocer en principio las propiedades y características de los electrodos a usar, tanto del electrodo de trabajo o indicador, del electrodo de referencia y eventualmente del tercer electrodo, conocido como contra electrodo. También se debe determinar el diseño de la celda electroquímica donde se colocarán los electrodos en una determinada geometría y dependiendo del tipo de solución que se utilizará.

Los parámetros importantes en un VC son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico I_{pa} , de la corriente catódica en el pico catódico I_{pc} , el potencial del pico catódico E_{pc} , el potencial del pico anódico E_{pa} , y el potencial de semipico $E_{p/2}$, que es potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente del pico correspondiente.

Teóricamente la corriente de pico (en amperes) para una reacción está gobernada por:

$$i_p = k \cdot n^{3/2} AD^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ecuación 1.5.D Ecuación de Randles-Sevcik [24]}$$

Donde:

- I_p = Intensidad de corriente de pico [A].
- k = es una constante (2.69×10^5) con unidades [C / (mol· V²)].
- n = número de electrones transferidos.
- A = área superficial del electrodo [cm²].
- D = coeficiente de difusión de la especie electro activa [mol/cm³].
- C = concentración de la especie electro activa [mol/ cm³].
- v = velocidad de barrido [V/s].

Es claro que la I_p se incrementa al aumentar $v^{1/2}$ y por eso los valores de corriente pico serán más grandes al aumentar las velocidades de barrido, igualmente es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, esta relación se convierte particularmente importante en este estudio para determinar qué mecanismos ocurren en el electrodo y para proponer un efecto de los equilibrios.

Cabe señalar que la relación de I_{pa} contra I_{pc} debe estar cerca de uno para un sistema reversible es decir que en después de un ciclo las especies vuelven a ser las mismas que en el punto de potencial de inicio de barrido E_i , sin embargo las reacciones químicas junto con el proceso de polarización del electrodo pueden alterar de manera significativa la proporción de corrientes de pico [43].

1.6 Celda de trabajo

El potenciostato trabaja con tres electrodos por celda, el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y un contra-electrodo de un material inerte, a este último también se le conoce como electrodo auxiliar. Este sistema de tres electrodos permite trabajar sin caídas óhmicas que puedan tener lugar en la solución.

En este caso se utilizó una celda cilíndrica mostrada en la figura 1.6, la cual es un prototipo de un material dieléctrico (acrílico) cuya capacidad son 320 ml en volumen, esta celda tiene una tapa plástica que presenta tres orificios por donde se insertan los electrodos e inclusive un cuarto orificio por donde se podría introducir un tubo con gas inerte y así arrastrar el oxígeno disuelto en la solución.



Figura 1.6. Celda de trabajo experimental de tres electrodos.

1.7 Electrodo.

Como se mencionó la VC usa tres electrodos para este estudio el Electrodo de Trabajo (E_T) fue fabricado en con mineral de Galena cortado con disco de diamante para tener un cristal de aproximadamente 1 cm^3 , una vez cortado el cristal es desbastado y lijado con el fin de alcanzar la dimensión requerida, en por lo menos una cara del cubo la cual estará expuesta a la solución. La pieza posteriormente es embebida en una resina epóxica no conductora, esta es conectada a un cable de cobre. Para asegurar la conductividad de estas dos piezas se agrega una pasta fabricada de grafito, alcohol y agua figura 1.7.A



Figura 1.7.A Electrodo de Galena dentro de resina dieléctrica, conectado a Cable de Cobre, área aproximada 1.23 cm^2

Antes de montar en la resina se prueba conductividad entre la superficie que quedará expuesta y la conexión mediante un multímetro, en el E_T será donde tendrán lugar las reacciones de interés. El potencial del electrodo de trabajo es medido versus el electrodo de referencia, por lo general los electrodos de referencia más usados son el de Calomel saturado (SCE) ó de Ag/AgCl. Para este caso de utilizo uno de Ag/AgCl 0.1M KCl este electrodo tiene un potencial conocido 0.244 V respecto al ENH y es ajustado por el software para que los valores sean reportados en ENH.

El electrodo de referencia utilizado es un electrodo combinado, que consiste en un electrodo de referencia Ag/AgCl y el otro de vidrio. Está formado por dos tubos de vidrio (vidrio interno además de un vidrio epóxico externo). Es un electrodo muy versátil, de amplio uso hoy en día, y también sirve para mediciones pH ya que es un electrodo combinado que, como su nombre lo indica, combina dos electrodos en uno. Consiste de un electrodo de referencia concéntricos, de tal forma que el tubo interior contiene el electrodo de vidrio y el tubo que rodea a éste último, el electrodo de Ag/AgCl en solución de KCl saturada (comúnmente). En este caso, el contacto poroso (vidrio sinterizado) se encuentra situado lateralmente en el tubo exterior como en la Figura 1.7.B.

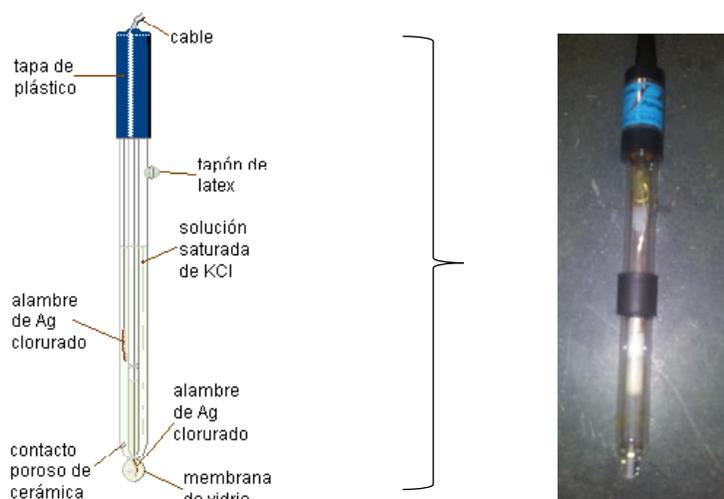


Figura 1.7.B Electrodo de vidrio combinado Ag/ AgCl / KCl 0.1 M. EV vs ENH = 0.244 V

Por último tenemos un electrodo auxiliar o contra-electrodo, en VC se trata de algún electrodo que permanezca inerte y no pueda afectar mediciones normalmente se usa un electrodo de platino, pero en el caso de esta investigación se trabajó con un electrodo de Grafito como el de la figura 1.7.C, por sus propiedades conductoras y además de permanecer inerte en este sistema. En toda VC la corriente fluirá entre los electrodos E_T y $E_{ref} Ag/AgCl$.



Figura 1.7.C Electrodo de grafito 5mm de diámetro.

1.8 Potenciostato.

Los terminales de los tres electrodos utilizados son conectados a un potenciostato que es un instrumento que controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante. La figura 1.8 página muestra el equipo usado, marca EG & G Princeton Applied Research.



Figura 1.8 Potenciostato VersaStat I. EG & G Princeton Applied Research.

1.9 Electrólito

Es una solución que se añade para evitar corrientes de migración debido al movimiento de las partículas cargadas en el campo eléctrico, y asegurar la conductividad. Los electrólitos más usados en electroquímica son las sales de tetra-alquil-amonios debido a su conveniente solubilidad en solventes orgánicos, para soluciones acuosas hay mayor variedad de soluciones usadas, por ejemplo, soluciones tampón obtenidas a partir de un ácido débil y su base conjugada (fosfato, borato, acetato) que permiten tener un pH fijo. Para este caso se utiliza una solución tampón 0.025 M de ácido Bórico – Borato de Sodio. En las figuras 1.9.A y 1.9.B se muestran las estructuras moleculares de ambos compuestos [28].

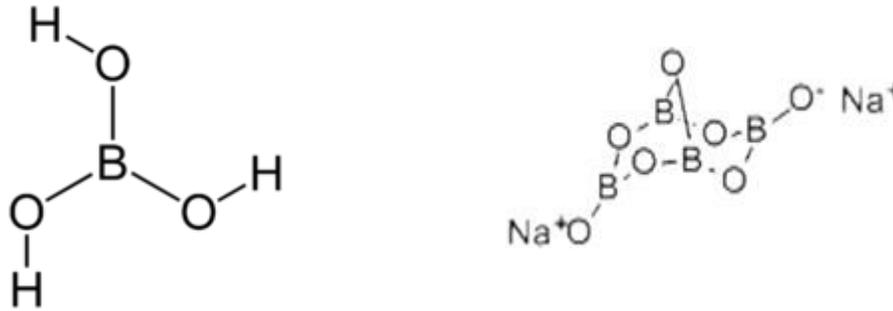


Figura 1.9.A Izquierda ácido Bórico H_3BO_3 . Figura 1.9.B Derecha Tetra borato de Sodio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot (10\text{H}_2\text{O})$.

1.10 Voltagramas.

Los voltagramas son representación graficas de la VC, se utilizan para investigar la reactividad química de las especies, su cinética y en otros casos para búsquedas cuantitativas. El voltagrama puede ser significativamente diferente del observado en la figura 1.10 cuando no se produce ninguna reacción química o el sistema es irreversible, los valores de potencial son relacionados directamente con potenciales $E[\text{ox}]$ y $E[\text{Red}]$.

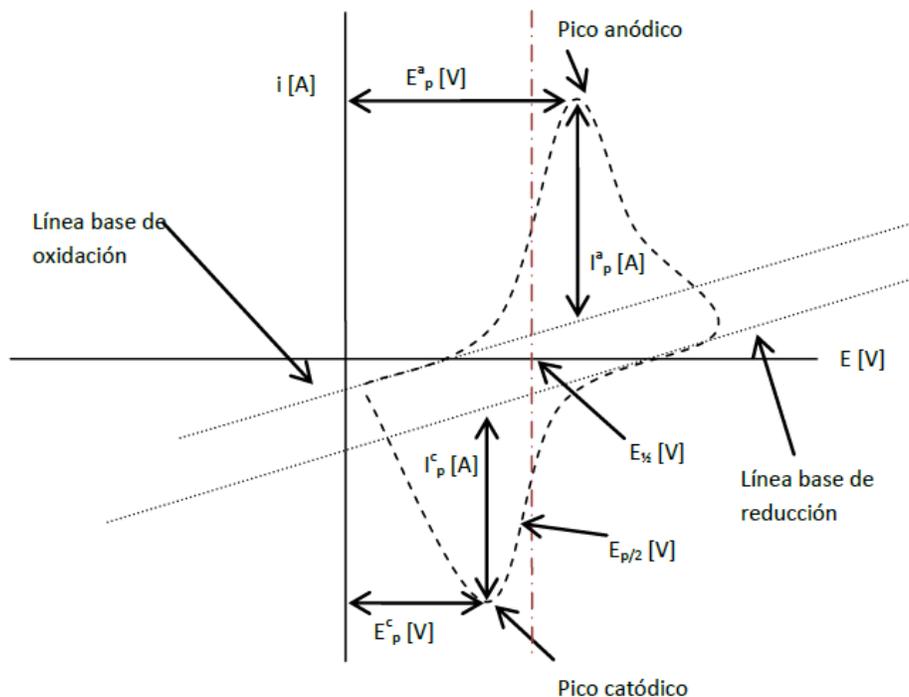


Figura 1.10 Curva corriente/ potencial resultante en un experimento de Voltametría cíclica este es un voltagrama clásico de un sistema reversible [43].

Por otro lado, la reducción en el tamaño de los picos I_p [A] ocurre cuando se disminuye la velocidad de barrido, lo contrario sucede cuando esta velocidad aumenta, en un experimento típico de VC para el mismo sistema y distintas velocidades de barrido se observará que la curva con menor tasa de variación por segundo tiene curvas menos pronunciadas que aquellos sistemas de iguales concentraciones de analitos donde la velocidad de barrido es más alta. Esto se puede explicar bajo el supuesto de que el reactivo en formación aumenta a mayor velocidad y entonces a mayor concentración de este nuevo reactivo mayor intensidad de corriente.

La figura 1.10 también muestra las principales partes de un Voltagrama destacando los potenciales de pico anódico E_{pa} y las corrientes pico anódicas I_{pa} , que son los resultados de interés en esta investigación, ya que serán estos puntos los que se compararán con los equilibrios de oxidación propuestos.

Capítulo II

Desarrollo Experimental.

2. Diagrama de Flujo del Desarrollo Experimental.

En la figura 2 se muestra el desarrollo experimental realizado en el presente trabajo, el cual fue dividido en tres etapas: 2.1) Caracterización química del cristal de Galena, 2.2) Pruebas de Voltametría Cíclica y 2.3) Pruebas de Flotación

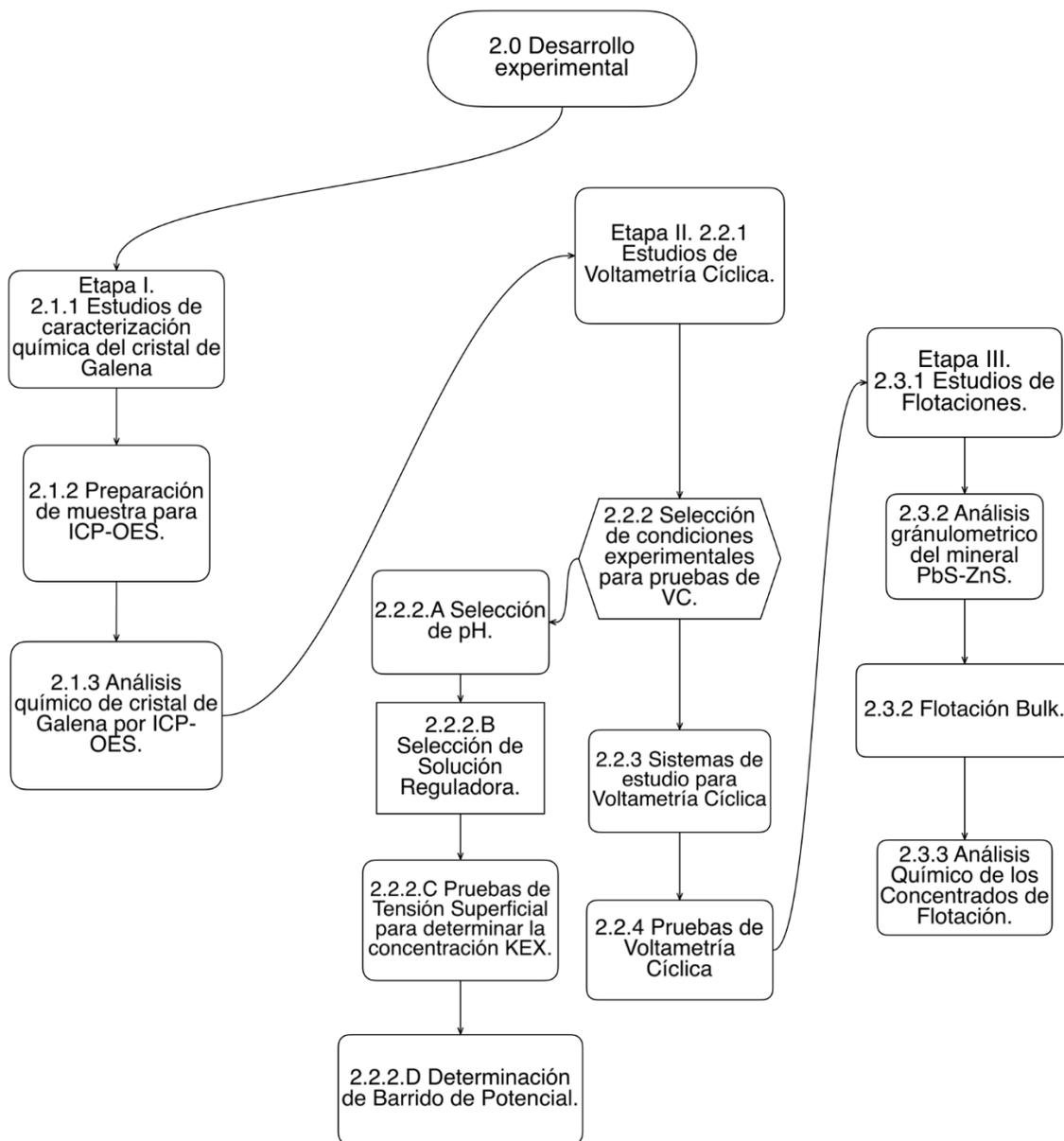


Figura 2.0 Diagrama de flujo del proceso experimental, dividido en 3 etapas de estudio.

2.1.1. Etapa I. Estudios de caracterización química del cristal de Galena.

Para el estudio por VC se necesitó obtener la composición del cristal de Galena, por tan razón se realizó un análisis químico al material proporcionado para determinar su pureza y conocer que otros elementos lo acompañaban, y así determinar si era apto para la fabricación del electrodo. Los cristales de Galena fueron fáciles de identificar ópticamente debido a su hábito cubico, su color gris y su brillo metálico. Una característica importante es que la Galena cristaliza formando octaedros-cúbicos, esto le concede una exfoliación cubica perfecta por lo que fue fácil desprender estas masas compactas granulares y brillantes de la matriz, el proceso se hizo manualmente con ayuda de una espátula. En la figura 2.1.1 se muestra parte de uno de los cristales de donde se obtuvo la muestra para análisis químico.



Figura 2.1.1 Cristal de Galena, Microscopio óptico a 20 X.

La materia prima fue tomada de las muestras enviadas por donación a la F.Q. UNAM por Industrial Minera México SA de CV, estación Charcas Cp. 78593 San Luis Potosí México. Planta de beneficio y transformación de minerales de Oro, Plata, Plomo y Zinc

2.1.2. Preparación de Muestra para ICP- OES.

Para realizar el análisis químico del mineral de Galena se necesitaba una muestra de 0.1g tomada de los cristales de Galena mediante una espátula, no obstante tratando que la muestra fuera repetitiva se tomaron .25g de cristal en cuatro partes distintas partes de la roca, al sumar 1g de muestra, se llevó al mortero y de este material molido se tomó 0.1g de material.

Posteriormente se realizó una digestión con ácido nítrico concentrado en un vaso de precipitados. La digestión se lleva a cabo pesando 0.1 gramo de muestra en balanza analítica modelo Radwag XA-60/220/X, posteriormente el mineral se colocó en vaso de precipitados y se agregó 25ml de una solución 1:1 de ácido nítrico al 65% v/v en agua destilada, este fue cubierto con un vidrio de reloj para evitar en la medida de lo posible la evaporación de líquido, posteriormente se colocó en una plancha eléctrica a una temperatura 60°C durante 8 horas, sin agitación. Una vez digerida la muestra se llevó a cabo un aforo de la digestión en un matraz de 100 ml con agua destilada. Se dividió la muestra en 10 partes iguales colocadas en recipientes de polietileno para su posterior análisis químico.

La muestra se introdujo por un tubo capilar mediante una bomba peristáltica que mantiene un flujo constante. Las condiciones y configuración se hacen mediante un ordenador a través del software WinLab 32 . Se realizan las pruebas con un método diseñado y nombrado S21 plus, el cual permite el análisis de 21 elementos e incluye la detección de Pb y S, además los elementos Zn, Ag, Fe, Au se incluyen para conocer la pureza del cristal.

A las muestras del mineral se cuantifico la presencia de otros elementos Zn, Fe, Au y Ag, que normalmente son los que acompañan a las menas de Galena y que tienen valor económico, esto con el fin de determinar la pureza del cristal, ya que estos elementos no son objeto directo de estudio en esta tesis, pero afectarían la fabricación del electrodo y los resultados en VC.

2.1. 3. Análisis químico del mineral de Galena por ICP-OES.

Para el análisis del cristal se usó una técnica espectroscópica, la muestra de estudio emitirá radiación electromagnética una vez introducida en un equipo de plasma acoplado inductivamente (ICP- OES), el equipo es capaz de traducir en información cuantitativa las emisiones UV- Visibles producidas por la muestra digerida al ser atomizada dentro de un plasma formado por una corriente de Argón, después cuantificó y procesó las señales para insertarlas en una hoja de cálculo, el software del equipo puede ajustar matemáticamente los resultados tomando en cuenta desviaciones estándar y otras variables de precisión. La reducción de ruido,

las señales estériles o de interferencia fueron disminuidos basados en experiencia del operador y en conocimientos de química analítica. Para el análisis las muestras se usa un equipo ICP-OES marca Perkin Elmer Modelo Optima 4300 DV el cual se muestra en la figura 2.1.3.



Figura 2.1.3. Equipo de análisis vía húmeda un equipo ICP-OES

Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes:

- Flujos Argón: Plasma 15 L/min, Auxiliar 0.2 L/min, Nebulizador 0.68 L/min.
- Flujo Bomba: 2.0 ml/min.
- Temperatura de 30°C.
- Plasma: Radial.
- Se utiliza una cámara de nebulización Ciclónica

Previo a la lectura en el ICP-OES se prepararon los estándares y curvas de calibración. Es importante mencionar que al inicio de las lecturas se lee primero una muestra del blanco con solución de ácido nítrico y agua destilada.

2.2.1 Etapa II Estudios de Voltametría Cíclica.

Las pruebas de Voltametría Cíclica (VC) fueron realizadas sobre un electrodo de Galena, el cual fue construido con el fin de poderlo manipular fácilmente en la celda experimental de acrílico de tres electrodos, se partió en dicha fabricación con la selección de un cristal del mineral puro que tuviese al menos 1 cm^2 de área, el cual se recortó utilizando una cortadora de diamante, posteriormente se desbastó con lija 200, 400 600 y 900 hasta obtener un cubo de 1 cm^3 aproximadamente. El área final de contacto se determinó como 1.2 cm^2 .

2.2.1.A Equipo usado para realizar las pruebas de VC.

El equipo utilizado durante las pruebas de VC fue calibrado previamente, en el caso de pH-metro mediante estándares de calibración con valores de pH 7, 10 y 14. Por otro lado la calibración del potencióstato marca: OAKTON modelo: pH1100 se muestra en apéndice A.5.

- pH-metro
- Potencióstato VersaStat I EG&G Princeton Applied Research
- CPU 200MHZ 64 Mb RAM, con Research Electrochemistry Software 4.4 Model 270/250
- Celda experimental
- Electrodo Ag/AgCl
- Balanza analítica marca Radwag modelo XA-60/220/X

2.2.1.B Material y reactivos usados en VC.

Se trabajó con los mismos instrumentos durante toda la experimentación de VC con el fin de reducir el error asociado al uso de distintos instrumentos, ya que las pruebas tenían alto grado de sensibilidad. Todo instrumento fue adecuadamente lavado para reducir al mínimo residuos y los reactivos para la solución reguladora fueron grado analítico marca Técnica Química y J.T Baker, se muestran en la figura 2.2.1.B.

- Matraz aforado de 500 mL
- Vasos de precipitado de 500 mL
- Moscas de agitación
- Espátula
- Pissetas
- Vasos de muestras No. 0
- Schinopsis Lorentzii
- Agua Destilada
- Electrodo de Galena, PbS.
- Electrodo Ag/AgCl 1.0
- Celda de trabajo
- Electrodo de grafito
- Soporte Universal
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ PM = 381.42 g/mol
- H_3BO_3 PM = 61.84 g/mol

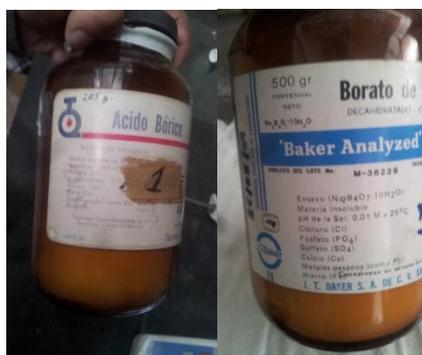


Figura 2.2.1.B Ácido Bórico y Borato de Sodio grado analítico.

2.2.2 Selección de condiciones experimentales para pruebas de VC.

Se desarrolló un sistema electroquímico basado en técnicas de voltametría previas [6][8], la aplicación Research Electrochemistry Software 4.4 permitió ajustar los rangos de potencial de trabajo para que el potencióstato realizara el barrido, en la investigación se utilizó un Vesastat modelo "1" que es capaz de llevar a cabo ensayos de voltametría cíclica con electrodo sólido, este potencióstato posibilita la implementación de ensayos en configuración de tres electrodos. El software se encargó del ajuste de potencial a ENH y del almacenamiento de los resultados obtenidos, para su posterior procesado en una hoja de Excel 2013 y su posterior análisis, las condiciones fueron programadas en el Software mediante la interfase mostrada en la figura 2.2.2.



Figura 2.2.2 Interfase del Programa para determinar las condiciones de barrido de potencial.

Previo a los análisis el sistema fue caracterizado eléctricamente obteniéndose niveles de precisión y exactitud para la técnica de Voltametría, se llevaron ensayos de reproducibilidad que se muestran en el apéndice A.5, para demostrar que el equipo puede reproducir los mismos valores en las mismas condiciones de laboratorio.

2.2.2.A Selección del pH.

El pH se determinó a partir de estudios previos realizados por la técnica de potencial zeta trabajado en prácticas de flotación, para un sistema similar Quebracho-KEX-Electrodo PbS-T5 [50]. Las condiciones óptimas de flotación de la galena fueron a pH 9, a temperatura ambiente por lo que tomó como condición de trabajo el intervalo los valores pH 9, 10 y 11, para realizar las pruebas de este trabajo además de ser los valores donde que se realizan separaciones a nivel industrial comúnmente y en donde se realizan el mayor número de flotaciones, particularmente entre pH 9 y 10 [28].

2.2.2.B Selección de Solución Reguladora.

Se seleccionó el par Borato de Sodio – Ácido Bórico como electrolito soporte debido a ser inerte en la superficie de Galena además de ser un buffer que mantendrá el pH constante. En un sistema real existen un gran número de cationes presentes en el sistema de flotación, en este

estudio se minimiza la mayoría de los efectos manteniendo la conductividad en la solución, otros electrolitos pueden afectar las reacciones de oxidación, en base a experiencia así como distintos trabajos se determinó la concentración del electrolito como 0.025 M ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 / \text{H}_3\text{BO}_3$) [8][53].

2.2.2.C Pruebas de Tensión superficial para determinar la concentración KEX.

Se realizó previamente a los estudios de VC experimentos para encontrar la cantidad adecuada de KEX, mediante una prueba conocida como método de la placa a partir del cual se determina el efecto del colector sobre la tensión superficial en distintas concentraciones y a pH 9, 10 y 11. El método se muestra en el apéndice A.1 y los resultados se muestran en el apéndice A.2. La concentración de KEX, fue elegida en el valor de 1.5×10^{-4} M a partir de los resultados de la placa y este valor se tomó como el más eficiente para la flotación y para los estudios de VC.

2.2.2.D Determinación de Barrido de Potencial.

En cuanto al potencial de barrido este fue seleccionado realizando barridos de prueba para ajustar el intervalo y también por investigaciones previas [6], por lo que se determinó que la condición inicial o potencial inicial de barrido sería $E_i = -1,300$ mV para asegurar una superficie libre de óxido y se realizaría un barrido vértice o potencial de retorno hasta $E_v = 400$ mV para terminar en $E_f = -1,300$ mV, completando así un ciclo siendo el rango el indicado para observar picos sobre la curva anódica en los voltogramas, las velocidades de barrido para realizar todos los experimentos fueron de 5 mV/s y 10mV/s, siendo el primer valor el que se usó para el análisis de resultados,

Se utiliza un potencial inicial muy reductor para asegurar que la superficie del mineral está libre de óxidos, por otra parte, en experimentos previos como generalidad se puede aseverar que las curvas tanto catódica como anódica se cruzan en un punto de entre 200 y 300 mV [6] por lo menos para condiciones de 5 y 10 mV/s de velocidad de barrido, de ahí la selección del punto vértice con el fin de lograr asegurar que en el voltagrama se observase el cruce de ambas curvas.

2.2.3 Sistemas de estudio para Voltametría Cíclica.

En la tabla 2.2.3 se muestran las condiciones de trabajo utilizadas en los estudios de Voltametría Cíclica del sistema XEK-PbS-T5.

Tabla No 2.2.3. Matriz de condiciones de trabajo para cada prueba en total se estudian 7 sistemas variando pH a 9, 10, y 11, a dos velocidades de barrido 5 mV/s y 10 mV/s.

Barrido de Potencial -1300 a 400 mV			
pH	KEX	T5	Vel. mV/s
9	1.5X10 ⁻⁴ M		5,10
10	1.5X10 ⁻⁴ M		5,10
11	1.5X10 ⁻⁴ M		5,10
9		10 ppm	5,10
10		10 ppm	5,10
11		10 ppm	5,10
9		15 ppm	5,10
10		15 ppm	5,10
11		15 ppm	5,10
9		20 ppm	5,10
10		20 ppm	5,10
11		20 ppm	5,10
9	1.5X10 ⁻⁴ M	10 ppm	5,10
10	1.5X10 ⁻⁴ M	10 ppm	5,10
11	1.5X10 ⁻⁴ M	10 ppm	5,10
9	1.5X10 ⁻⁴ M	15 ppm	5,10
10	1.5X10 ⁻⁴ M	15 ppm	5,10
11	1.5X10 ⁻⁴ M	15 ppm	5,10
9	1.5X10 ⁻⁴ M	20 ppm	5,10
10	1.5X10 ⁻⁴ M	20 ppm	5,10
11	1.5X10 ⁻⁴ M	20 ppm	5,10

2.2.4 Pasos del proceso experimental para la VC.

- Se pesó Quebracho (T5) equivalente a 10, 15, 20 ppm, también KEX equivalente a 1.5×10^{-4} M, los reactivos fueron calculados para un volumen de 270 ml, se colocaron los reactivos en vasos de muestra.
- Se preparó solución electrolito Borato de Sodio-Ácido Bórico a 0.025 M.
- Se colocó la celda con los tres electrodos (E. Trabajo – E. Referencia – E. Grafito) para después conectar al equipo VersaStat I, verificando que el equipo estuviera conectado a tierra para evitar ruido.
- Se programó el potencióstato con el tipo de técnica, las condiciones de barrido y el electrodo de referencia.
- Se tomaron 400 ml de electrolito y se acondiciono al pH correspondiente mediante soluciones de NaOH 1M o HCl 1M.
- Una vez acondicionado el pH del electrolito, se tomaron en otro vaso de precipitados 270 ml de la solución ya acondicionada y se colocó en una parrilla de agitación posteriormente se agregaron los reactivos pertinentes al tipo de sistema de estudio y se mantiene en agitación durante 5 min.
- Inmediatamente después los 270 ml de la solución se agregaron a la celda y se encendió el potencióstato para comenzar la prueba de VC.
- Terminada la prueba se retiraron los electrodos de trabajo y contra electrodo para lijar las superficies con una lija de 1000 granos, con el fin de limpiar la superficie para la siguiente prueba.
- Se guarda la captura de los datos para su posterior procesamiento en hojas de EXCEL 2013.

2.3.1 Etapa III. Estudio de Flotaciones.

Esta parte se llevó a cabo después de haber analizado los Voltagramas y determinando la concentración de 20 ppm del reactivo T5 como la adecuada para mostrar el efecto depresor sobre el mineral, por otro lado se utilizó la concentración de KEX de 1.5×10^{-4} M. Se propusieron 4 sistemas para estudiarlos en las flotaciones, de los cuales el de mayor interés es el sistema KEX-PbS-T5, ya que combina el efecto del colector y del depresor sobre el mineral.

Los sistemas en estudio se trabajaron a pH 9, 10 y 11 y las condiciones fueron:

- Sistema 1 Mineral de PbS - solo Reactivos espumante y activador.
- Sistema 2 Mineral de PbS- KEX 1.5×10^{-4} M - T5 (20 ppm)
- Sistema 3 Mineral de PbS - T5 (20 ppm)
- Sistema 4 Mineral de PbS - KEX 1.5×10^{-4} M

Para el respectivo estudio se usó una celda de flotación de laboratorio cuya capacidad es de 1.3 Lt. Se usó un mineral PbS-ZnS molido y que fue proporcionado por el laboratorio con Ley de Pb de 7.21 y de Zn de 0.453.

2.3.2 Análisis Granulométrico de mineral PbS- ZnS.

Se llevó a cabo un proceso de cribado al mineral destinado a flotación con el fin de garantizar que las partículas tuvieran un tamaño y un grado de liberación similar. El proceso de tamizado se realizó con cribas de mallas estandarizadas 170, 200, 230, 270, 325, (U.S. STD Sieve), dando como resultado un análisis granulométrico para muestras de 100 gr. En el tamizado se utilizó un equipo "Ro-Tap" modelo RX-29 de la marca W. S. TYLER. Figura 2.3.2.A. Los tamices para clasificación por cribado se muestran en la figura 2.3.2.B. El tiempo de cribado fue de 20 minutos, posteriormente se pesó el material de cada criba con una balanza granataria.



Figura 2.3.2.A Tamizadora de laboratorio Ro-Tap® W.S. Tyler



Figura 2.3.2.B Tamices tradicionales de tela tejida. Las aberturas disponibles están entre 170 y 325 U.S. STD.

2.3.2 Flotación Bulk.

El tiempo de acondicionamiento de la celda es establecido en 5 minutos, en este tiempo corresponde ajustar el pH y adicionar otros reactivos como el Metil Iso-Butil Carbinol. Los 5 min, se cuentan en cuenta regresiva con el fin de tener presente que no podemos iniciar flotaciones antes del tiempo de acondicionamiento. Al iniciar el minuto 5 ya debe estar ajustada la velocidad de agitación y agregado el mineral. Para el caso de los sistemas con T5 este se agrega desde un inicio (minuto 5). En los próximos 2 minutos se ajusta el pH para posteriormente adiciona el colector KEX, un minuto antes de iniciar las flotaciones se agrega el espumante (metil iso-butyl Carbinol).



Figura 2.3.2 Muestra del mineral de PbS-ZnS que se usó durante las flotaciones 60 X.

2.3.2.A Condiciones de Flotación

Las condiciones de flotación fueron las siguientes:

- Volumen de operación 1.1 1L.
- 20% de sólidos en peso.
- Posición de la Válvula de flujo 45°.
- Tamaño de partícula de alimentación $\approx 74\mu\text{m}$.
- Concentración de colector, Xantato Etilico de Potasio [XEK]= 1.5×10^{-4} M.
- Concentración de activador, Sulfato de Cobre [CuSO₄]= 1.5×10^{-4} M.
- Espumante Metil Iso-Butil Carbinol (MIBC); 0.16mL para la flotación selectiva de plomo.



Figura 2.3.2.A Celdas de Flotación.

Una vez llegado al minuto 0 se comenzó la toma de muestras arrastrando la espuma con una espátula hacia unos contenedores plásticos, cada minuto se realizaba una extracción de espuma, hasta completar 5 extracciones en ese punto se apagó el equipo para posteriormente agregar 100 ml de agua corriente y sulfato de cobre como activador, durante los posteriores 2 minutos se acondiciona el pH de operación nuevamente. Una vez acondicionada la pulpa se enciende el equipo de nuevo y en los siguientes 3 minutos se tomaron 3 concentrados de espuma más.

2.3.3 Análisis Químico de los Concentrados de Flotación.

Una vez tomado el concentrado de las espumas para cada sistema, estas fueron colocadas en un filtro, con el propósito de extraer la humedad y dejar seco el mineral. Una vez seco el material flotado de cada sistema se pesó para después realizar cálculos de % de recuperación y % Ley. Posteriormente se toma una muestra de 0.1g para llevar a digestión con 25 ml de ácido clorhídrico a temperatura de 70°C, posteriormente se agregaron 5 gotas de HNO₃ de alta pureza y se mantiene así durante 6 horas, después se afora a 100 ml. Una vez preparada la muestra esta se introdujo en un equipo de análisis de adsorción atómica de espectro marca Perkin Elmer Modelo 3100 figura 2.3.3. Previamente se calibró el equipo con soluciones estándar de concentraciones de Pb y Zn a 4, 12, y 16 ppm. Los resultados de la flotación Bulk son representados en un balance metalúrgico. El análisis químico de los concentrados de flotación no se realizó en ICP por la disponibilidad del equipo en el laboratorio, por tal razón se hizo el cambio a AAS.



Figura 2.3.3 Atomic Absorption Spectrometer (AAS) Modelo Perkin Elmer 3100.

Las longitudes de onda usadas en el equipo fueron para Pb: $\lambda_{\text{Pb}}=283.3$ y para Zn $\lambda_{\text{Zn}}=213.9\text{nm}$.

Capítulo III

Resultados

3.1 Resultados Caracterización Química.

A continuación, se muestran en la tabla 3.1.A los resultados obtenidos de la etapa 1 de caracterización del mineral de Galena.

Tabla 3.1.A Resultados de la composición química del cristal de Galena ICP-EOS.

Elemento	L. Onda nm	No. Prueba	C.R. ppm	%
Plomo	224.688	1	812	81.20
		2		
		3		
Azufre	233.158	1	124	12.40
		2		
		3		
Zinc	233.527	1	17	1.70
		2		
		3		
Hierro	206.836	1	4	0.4
		2		
		3		
Oro	267.595	1	0	0
		2		
		3		
Plata	328.068	1	1	0.10
		2		
		3		

En la primera columna nombrada C.R. de la tabla 3.1.A se reporta la concentración del cristal de PbS con unidades de partes por millón (ppm). Mientras que en la columna 2 se muestra la longitud de onda característica de cada elemento en la que el equipo cuantifico la concentración, finalmente en la última se muestra el porcentaje del elemento presente en la muestra.

La siguiente tabla 3.1.B reporta los valores obtenidos a muestras blanco de agua destilada / ácido nítrico para determinar que el equipo ICP no estuviera descalibrado o que el agua de aforo y el HNO_3 no estuviera contaminado con algún elemento que afectara los resultados finales de composición de las muestras.

Tabla 3.1.B Concentraciones reportadas en las pruebas blanco (BCO), las longitudes de espectro utilizadas de cada elemento en el ICP, y sus desviaciones estándar.

Muestra	Elemento/ Longitud de Onda	Concentración Reportada ppm
BCO	Pb 224.688	1.55
BCO	Zn 233.527	0.24
BCO	Fe 206.836	-0.02*
BCO	Au 267.595	0.07
BCO	Ag 328.068	-2.02*
BCO	S 233.158	3.02

*Los valores negativos indican que la concentración es menor que los patrones para las curvas de calibración.

3.2 Resultados Etapa II Voltametría Cíclica.

Los resultados de la VC se reportan por medio de Voltagramas, cada voltagrama representa 1315 pares de registros de potencial vs corriente que fueron capturados por el ordenador, para cada caso de 5 mV/s y 10 mV/s. El software registro datos cada 2 mV. En los Voltagramas mostrados en este capítulo por motivos de comparación se sobreponen los resultados de un mismo sistema a las dos diferentes velocidades de trabajo.

Ya se ha mencionado que en el software de control se especificó la equivalencia entre el electrodo Ag/AgCl respecto al potencial estándar de reducción del hidrógeno ENH, por lo cual ya no fue necesario ajustar los 244 mV. El eje de las ordenadas ya está representado en potencial con respecto al electrodo de hidrógeno ENH en todos los voltagramas.

3.2.1 Voltagramas resultado de los sistemas a pH 9.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las siguientes condiciones: Resolución de ejes a pH 9: [eje x. min -1; máx. 0.3 E (V)] [eje y. min -120; máx.: 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

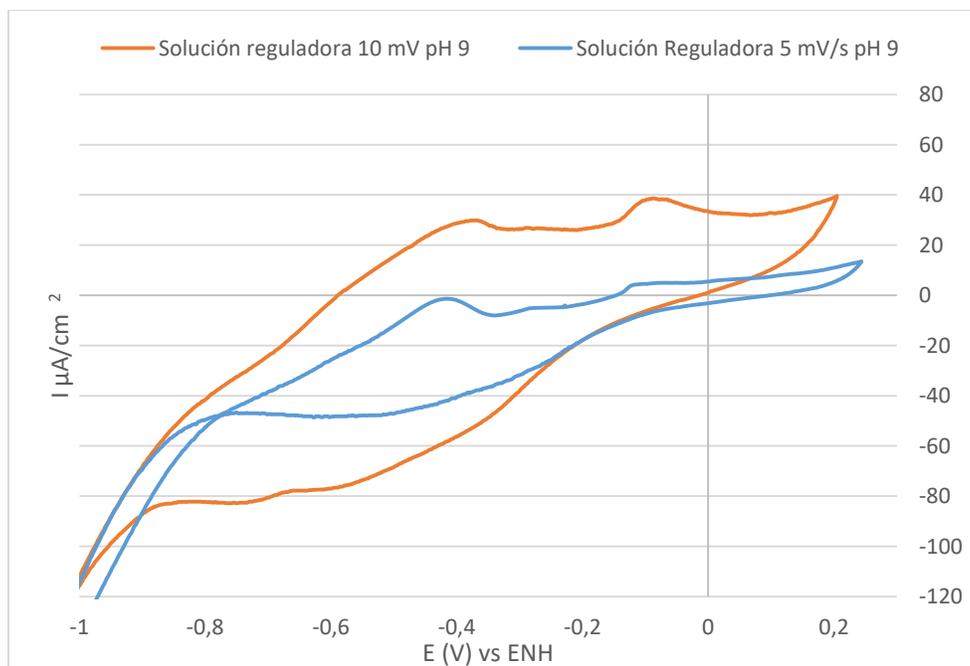


Figura. 3.2.1.1 Voltagrama sistema solución reguladora-PbS pH 9, 5 mV/s, 10 mV/s.

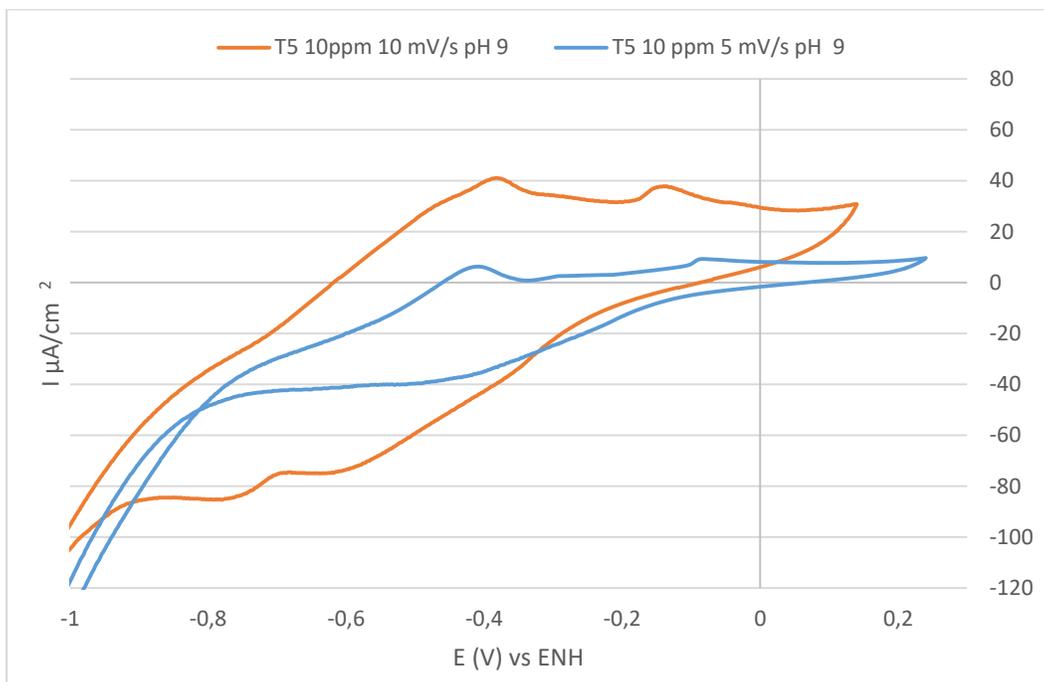


Figura. 3.2.1.2 Voltagrama Sistema T5 10 ppm – PbS. pH 9, 5 mV/s ,10 mV/s.

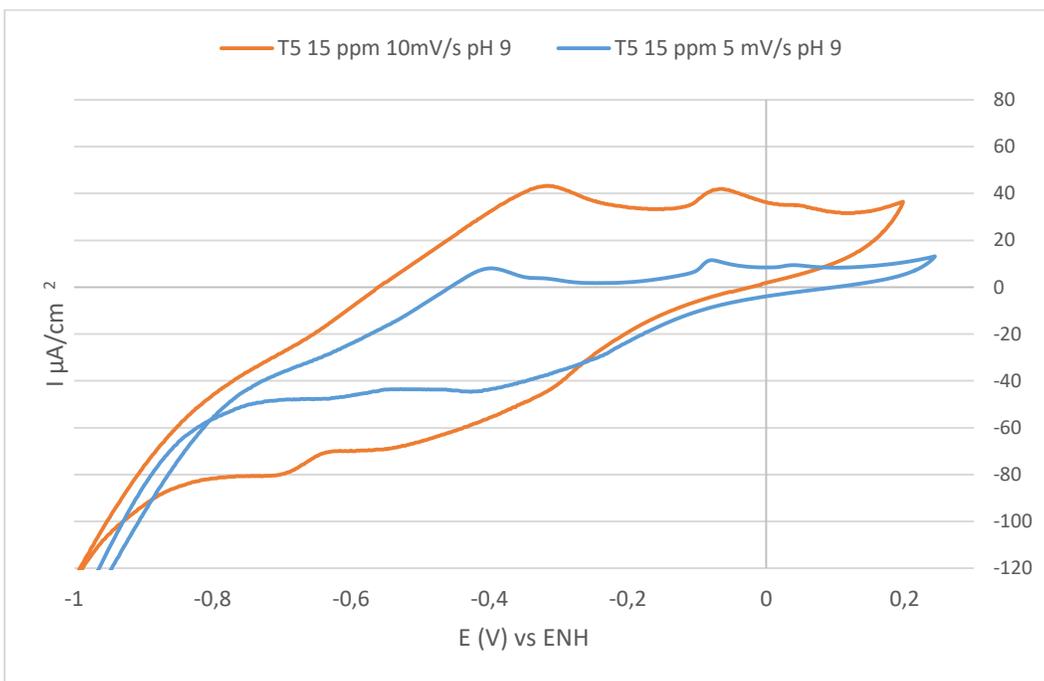


Figura. 3.2.1.3 Voltagrama Sistema T5 15 ppm - PbS, pH 9, 5 mV/s, 10 mV/s.

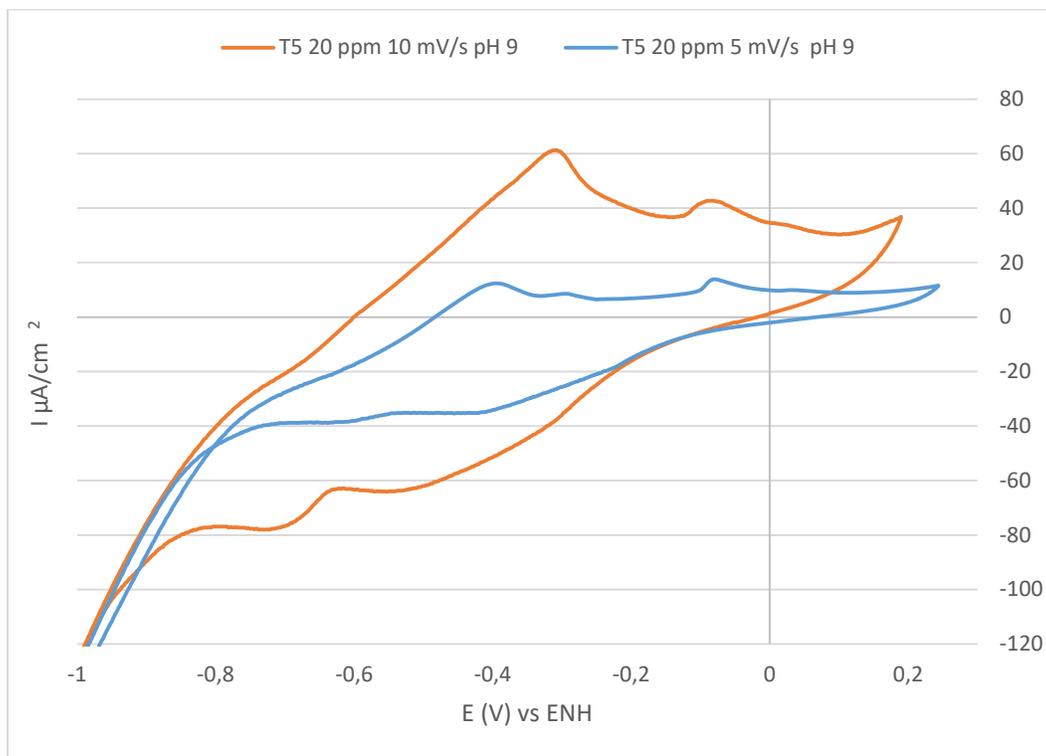


Figura 3.2.1.4 Voltagrama Sistema T5 20 ppm - PbS pH 9, 5 mV/s, 10 mV/s.

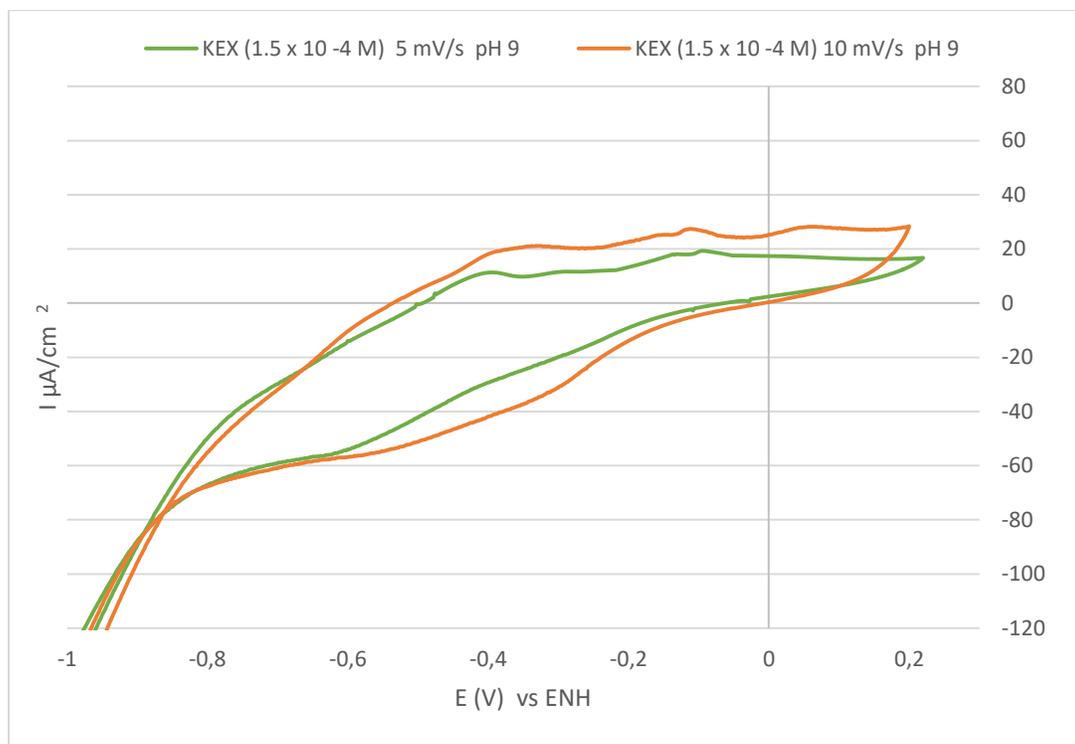


Figura 3.2.1.5 Voltagrama Sistema KEX 1.5×10^{-4} M - PbS pH 9, 5 mV/s, 10 mV/s.

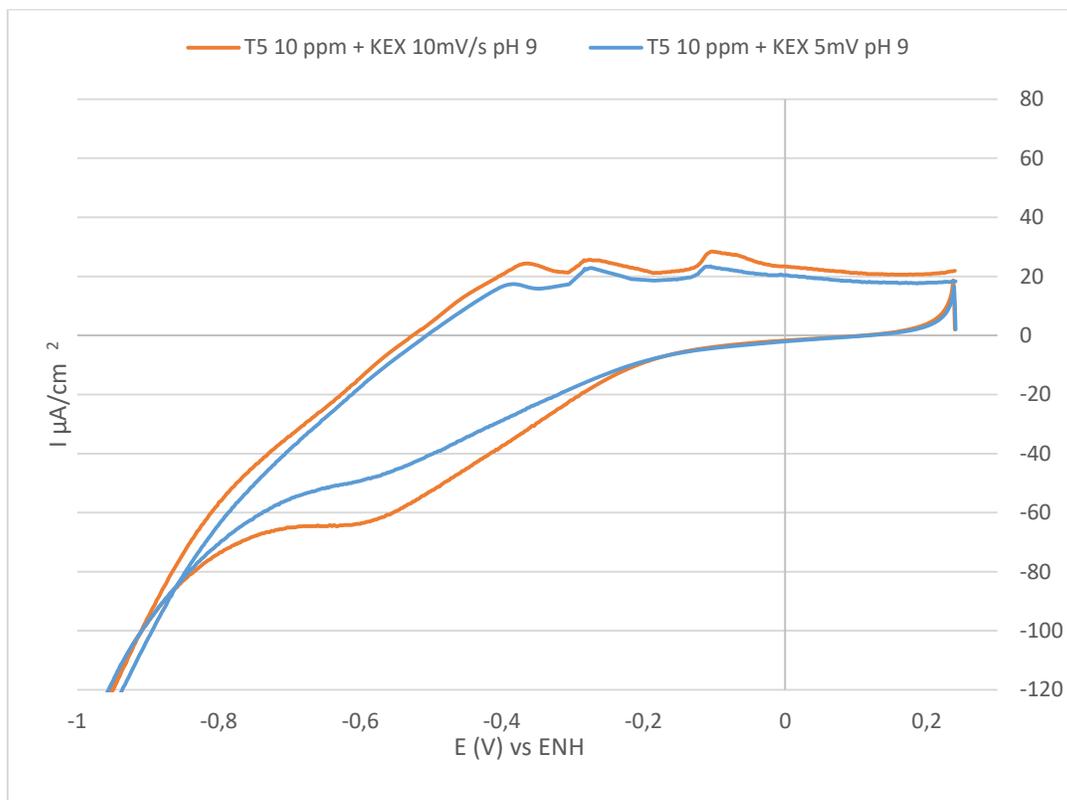


Figura 3.2.1.6 Voltagrama Sistema KEX 1.5×10^{-4} M - T5 10 PPM - PbS pH 9, 5 mV/s, 10 mV/s.

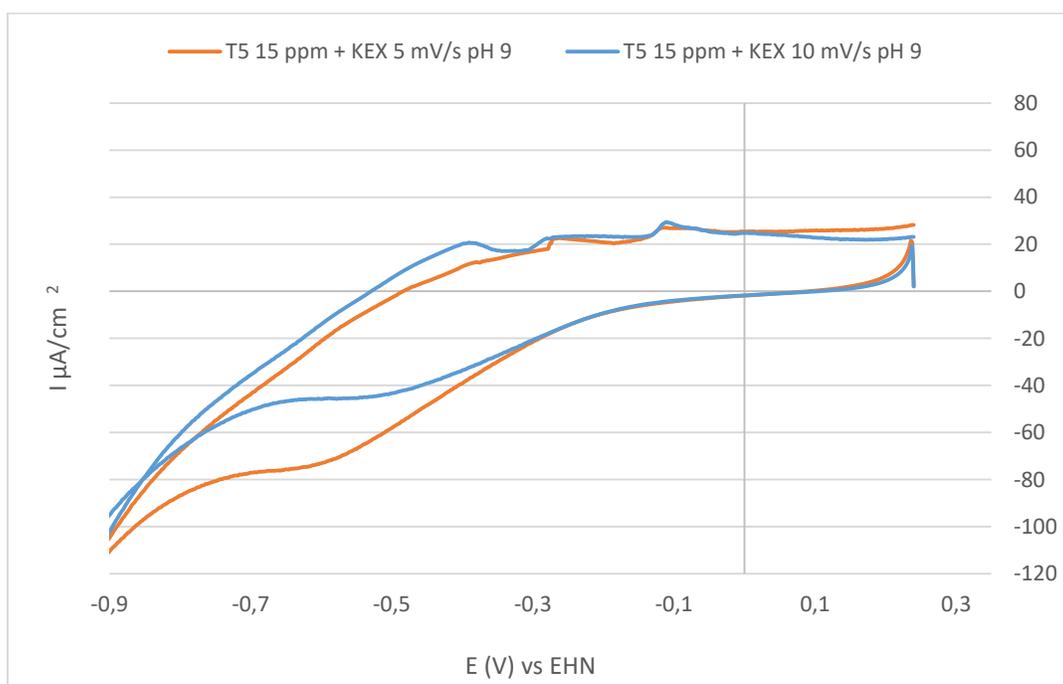


Figura 3.2.1.7 Voltagrama Sistema KEX 1.5×10^{-4} M - T5 15 PPM - PbS pH 9, 5mV/s, 10mV/s.

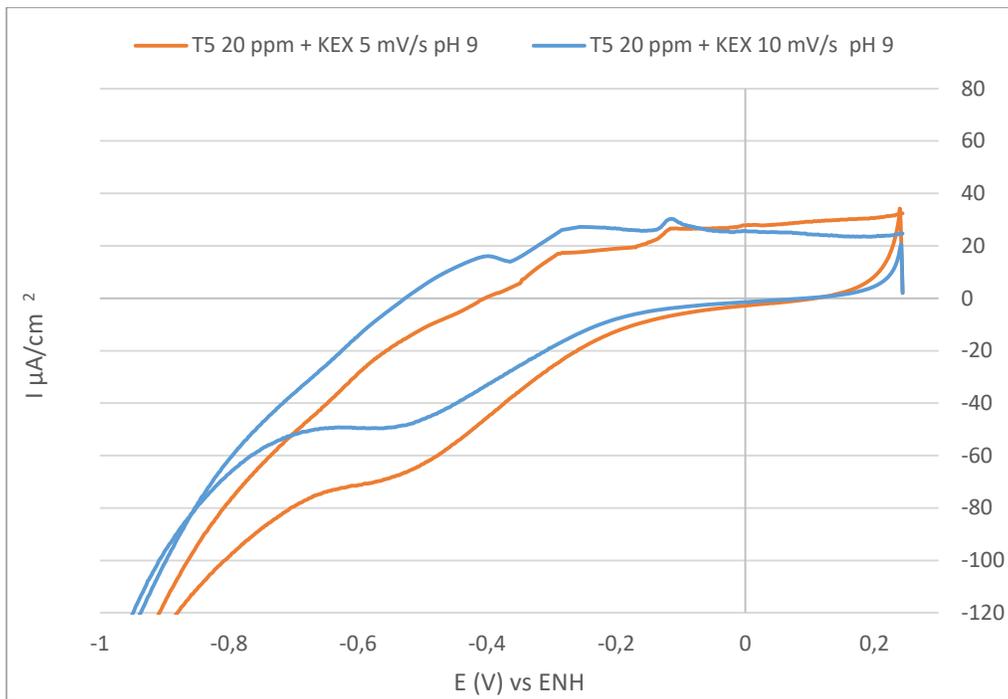


Figura 3.2.1.8 Voltograma Sistema KEX 1.5×10^{-4} M - T5 20 PPM - PbS pH 9, 5mV/s ,10 mV/s.

3.2.2 Voltagramas resultado de los sistemas a pH 10.

Se muestran los resultados obtenidos para las siguientes condiciones:

Resolución ejes pH 10 : [eje x. min -1; max 0.3 E(V)] [eje y. min -40; máx: 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

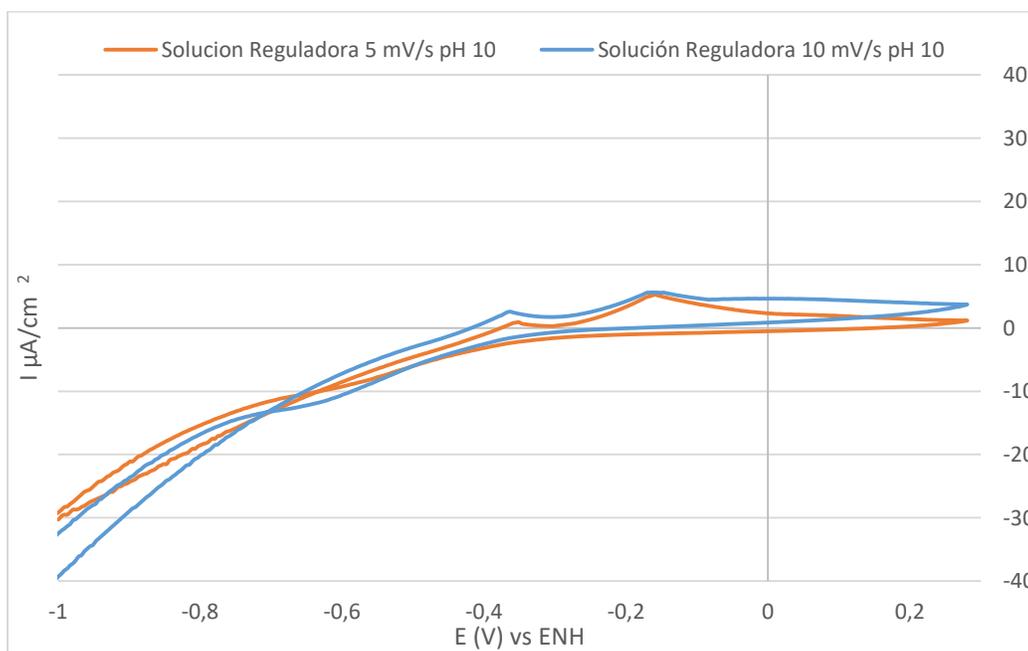


Figura 3.2.2.1 Voltograma Sistema Solución Reguladora - PbS pH 10, 5 mV/s, 10 mV/s.

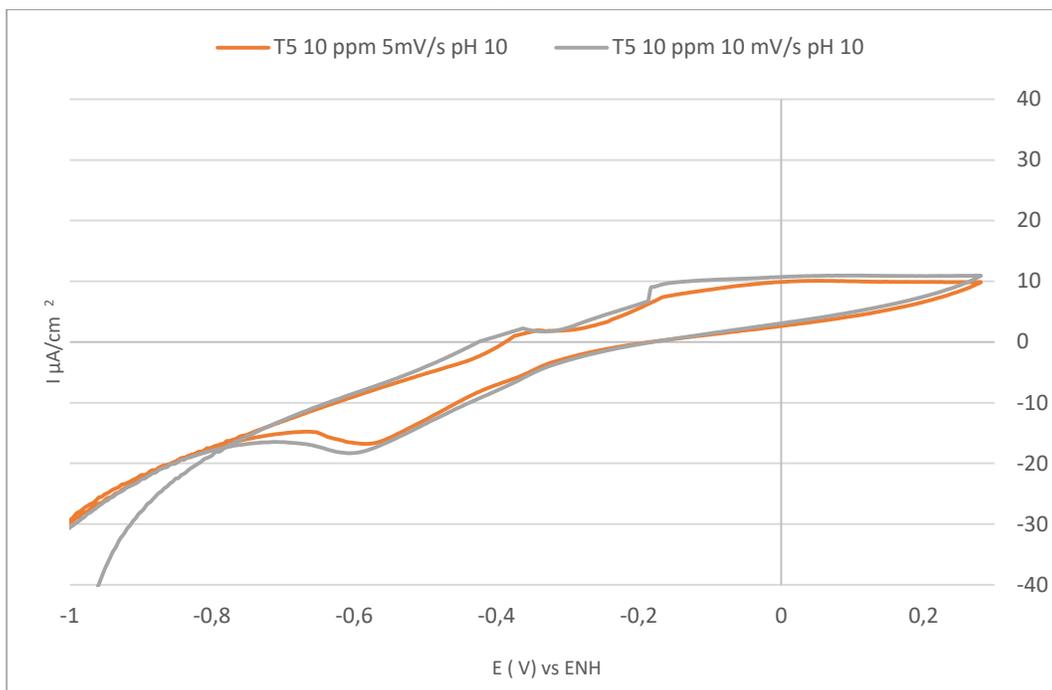


Figura 3.2.2.2 Voltagrama Sistema T5 10 ppm - PbS pH 10, 5mV/s 10 mV/s.

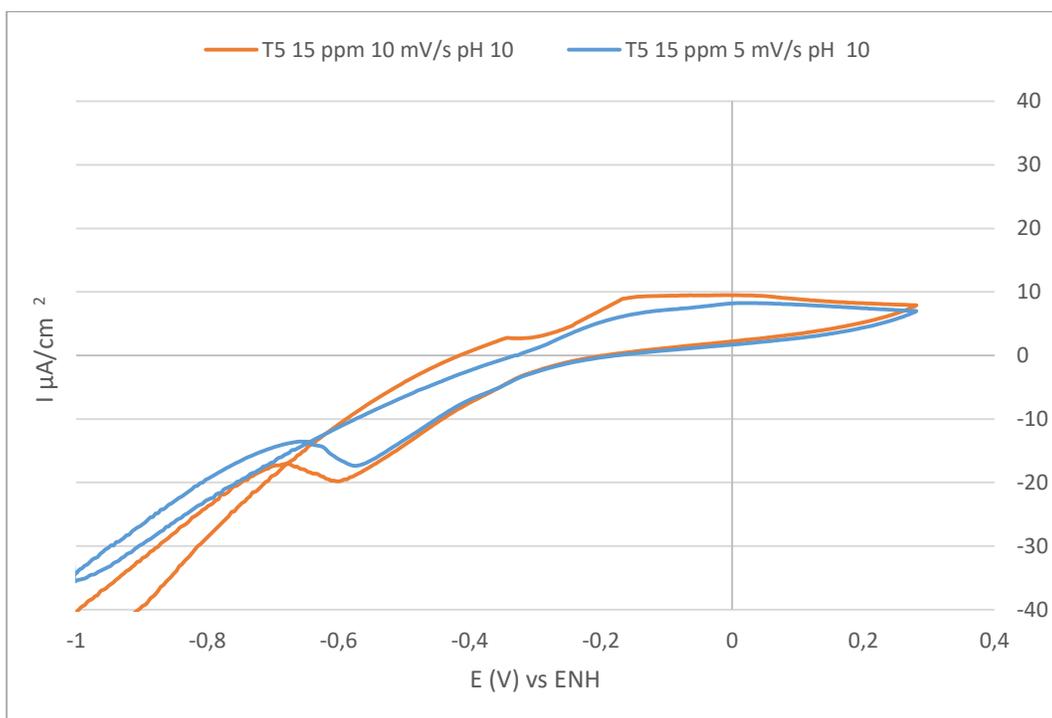


Figura 3.2.2.3 Voltagrama Sistema T5 15 ppm - PbS pH 10, 5mV/s 10 mV/s.

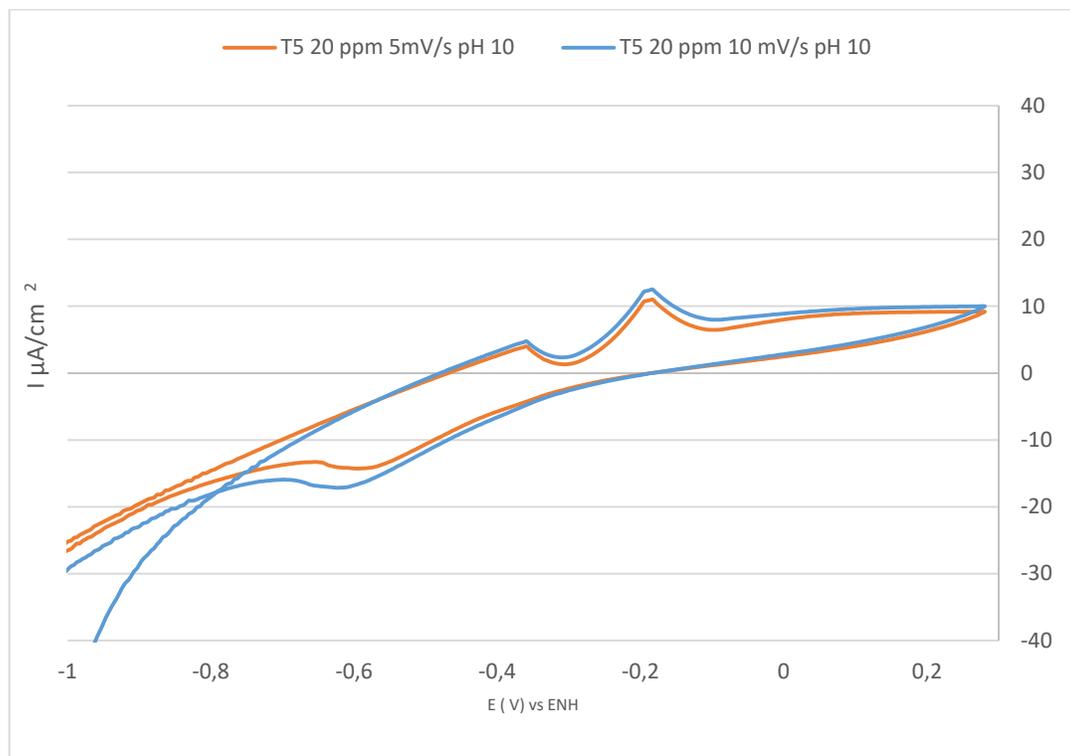


Figura 3.2.2.4 Voltagrama Sistema T5 20 ppm - PbS pH 10, 5mV/s, 10mV/s.

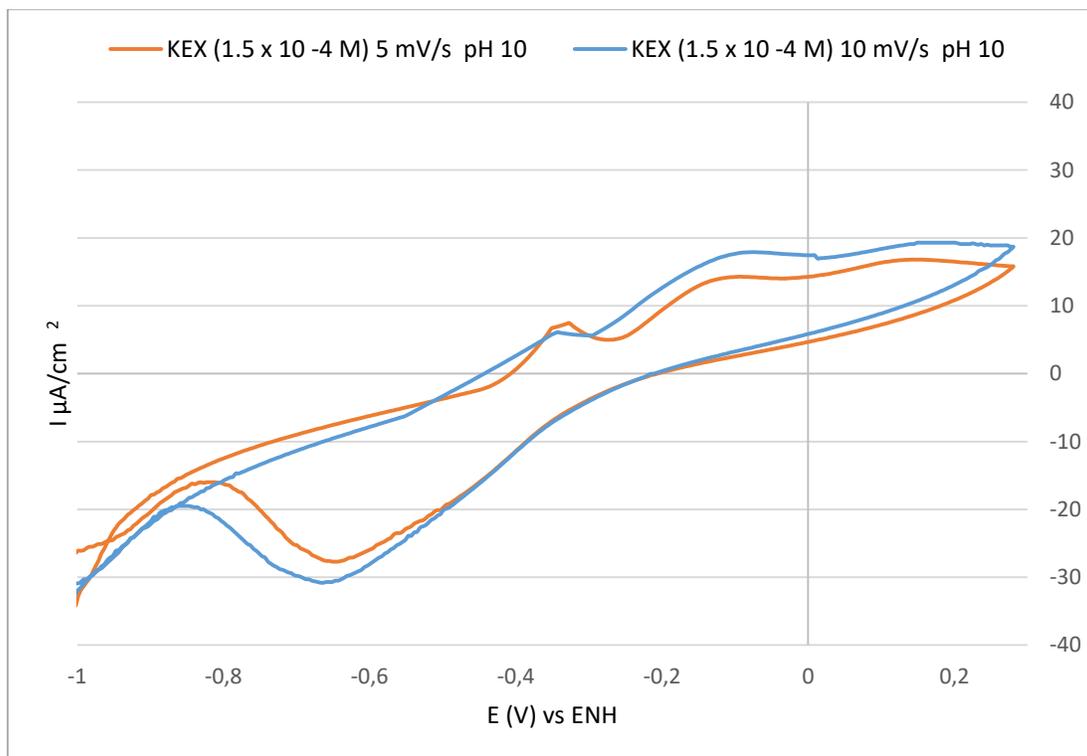


Figura 3.2.2.5 Voltagrama Sistema KEX 1.5×10^{-4} M - PbS pH 10. 5mV/s, 10 mV/s.

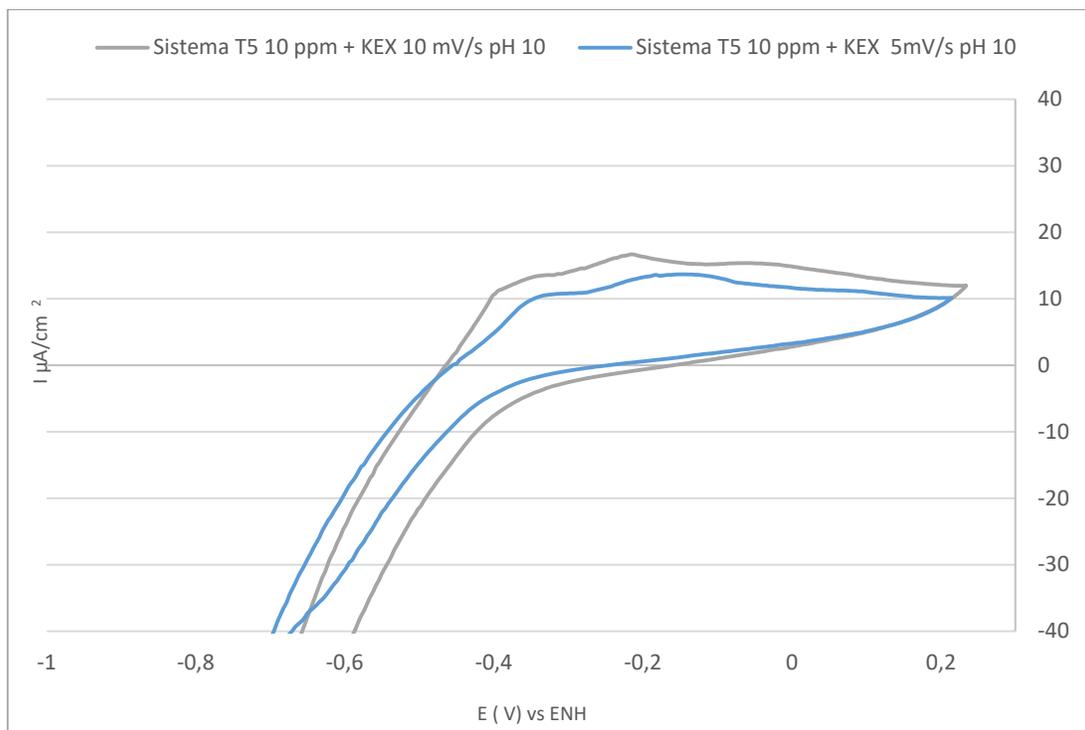


Figura 3.2.2.6 Voltagrama Sistema T5 10 ppm + KEX 1.5×10^{-4} M - PbS pH 10 5mV/s , 10mV/s.

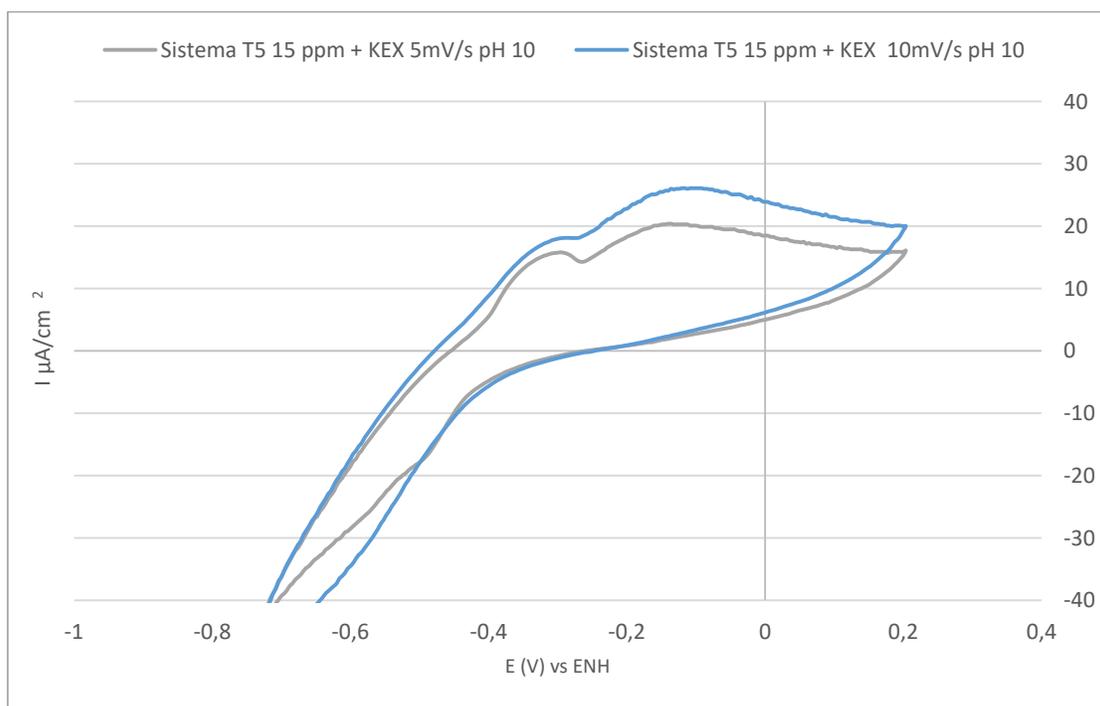


Figura 3.2.2.7 Voltagrama Sistema T5 15 ppm + KEX 1.5×10^{-4} M - PbS pH 10. 5mV/s 10 mV/s.

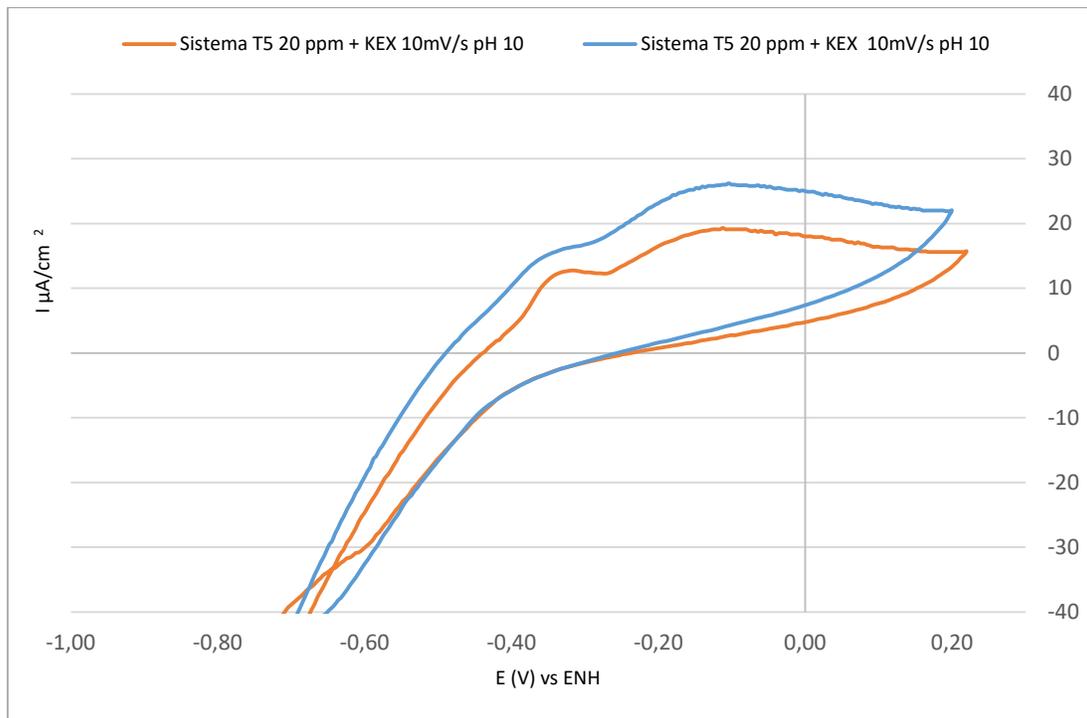


Figura 3.2.2.8 Voltagrama Sistema T5 20 ppm + KEX 1.5×10^{-4} M - PbS pH 10 5mV/s, 10mV/s

3.2.3 Voltagramas resultado de los sistemas a pH 11.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las siguientes condiciones:
Resolución de ejes a pH 11: [eje x. min -1; máx. 0.3 E (V)] [eje y. min -120; máx.: 120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

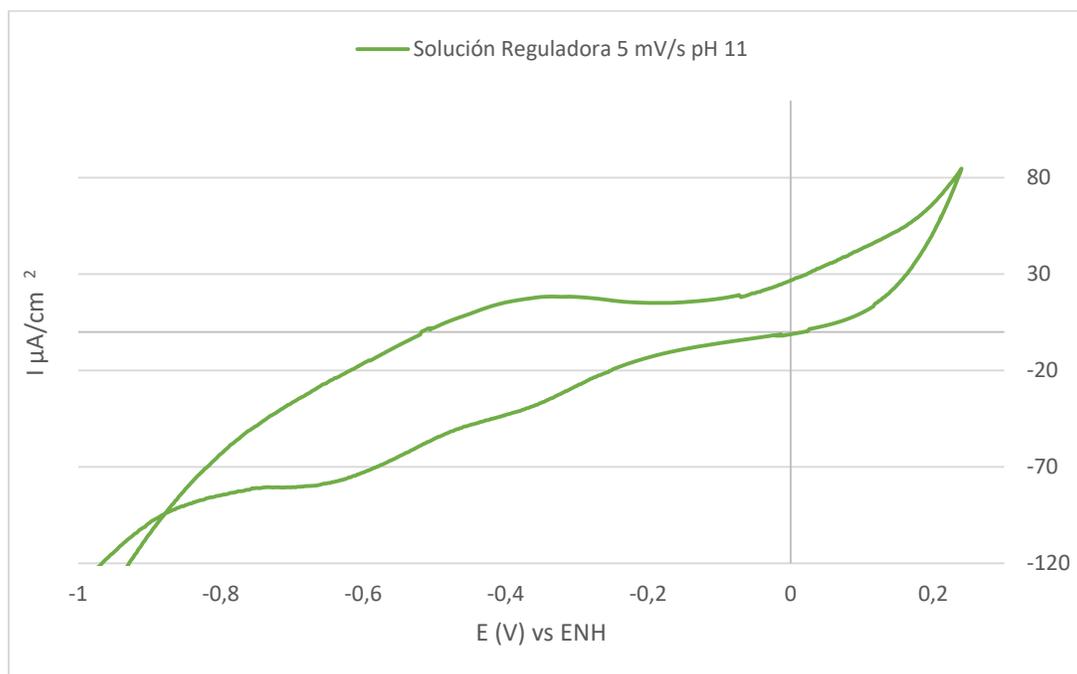


Figura 3.2.3.1 Voltagrama Solución Reguladora - PbS pH 11, 5mV/s

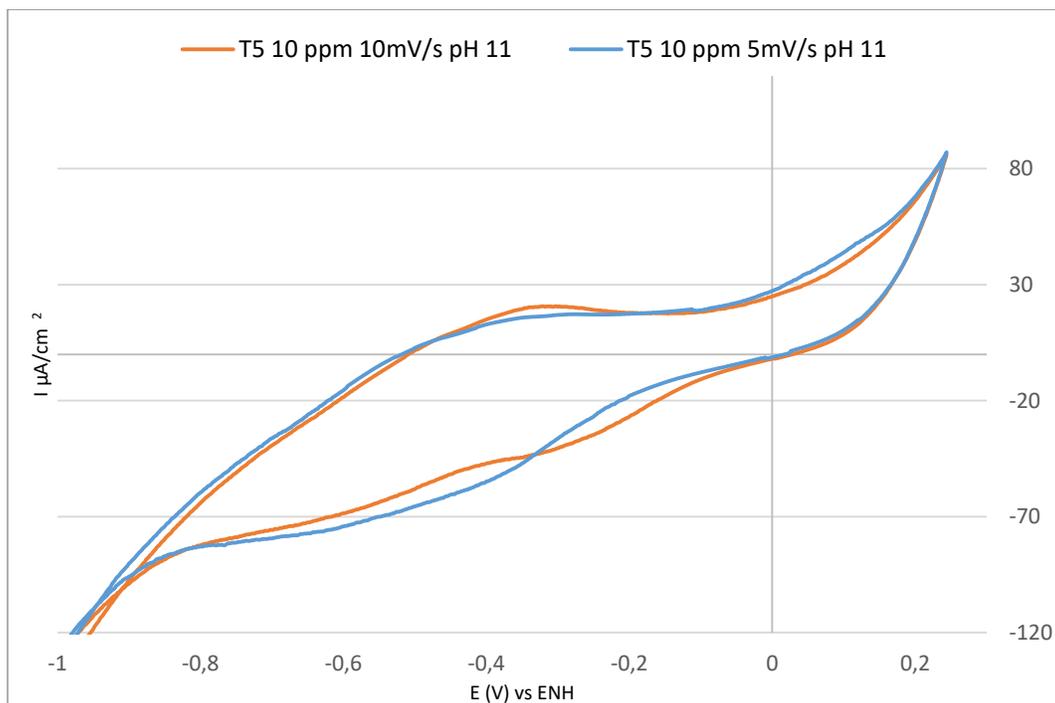


Figura 3.2.3.2 Voltagrama Sistema T5 10 ppm- PbS pH 11, 5mV/s, 10mV/s.

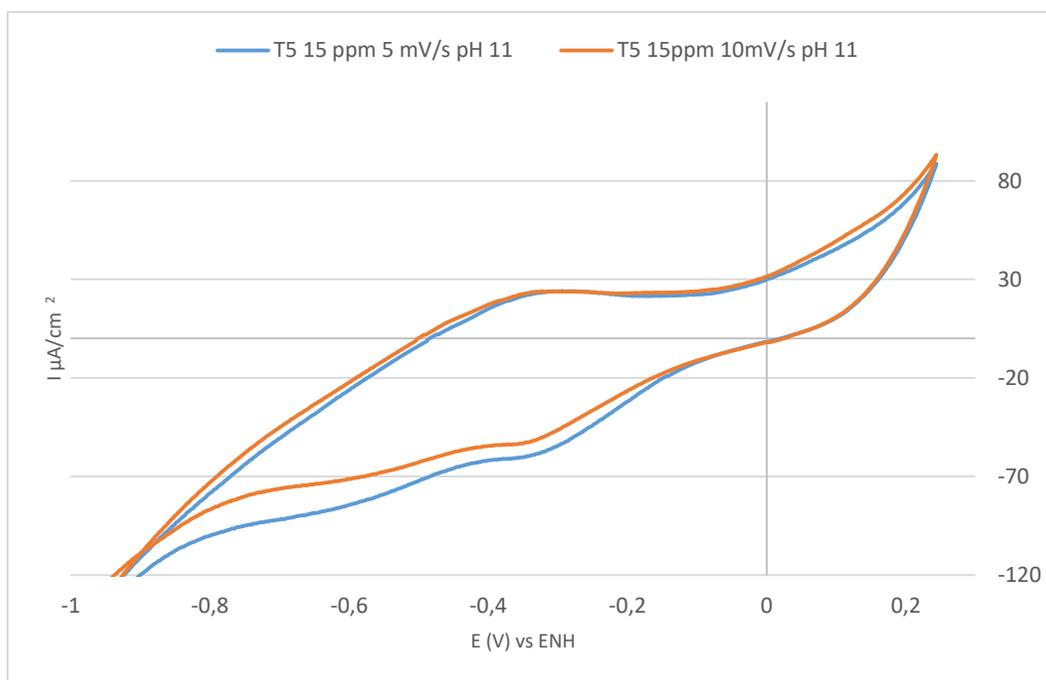


Figura 3.2.3.2 Voltagrama Sistema T5 15 ppm -- PbS pH 11, 5mV/s, 10mV/s.

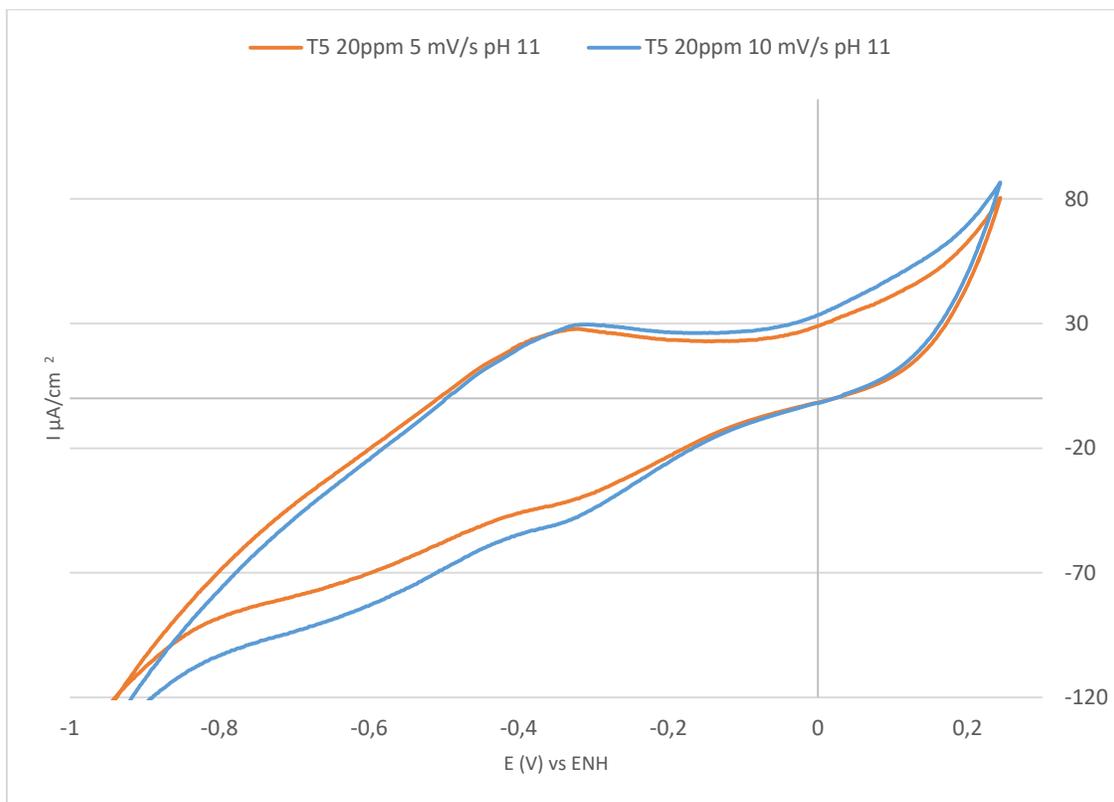


Figura 3.2.3.3 Voltagrama Sistema T5 20 ppm - PbS pH 11, 5mV/s, 10mV/s.

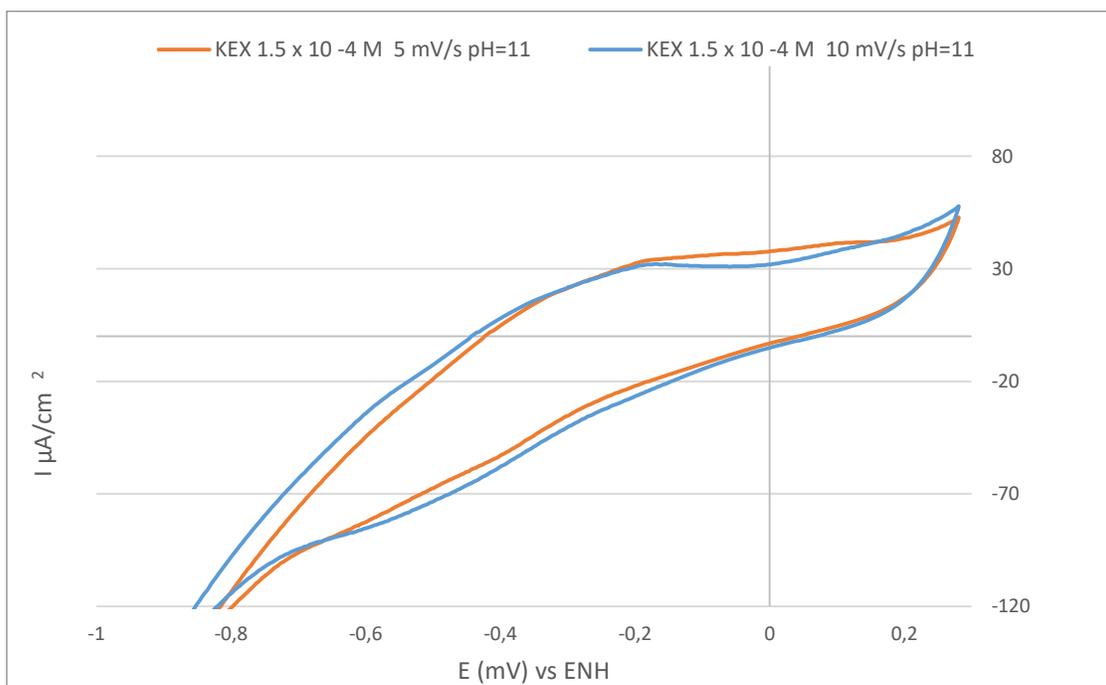


Figura 3.2.3.4 Voltagrama Sistema KEX 1.5×10^{-4} M -PbS pH 11, 5mV/s, 10mV/s.

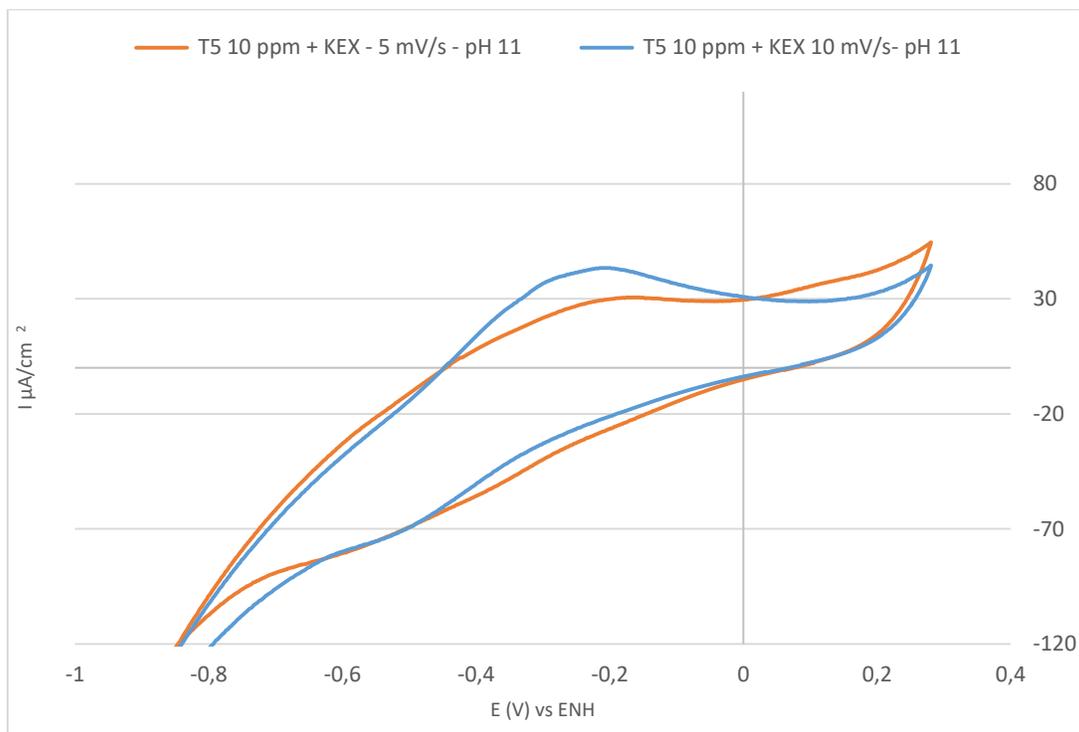


Figura 3.2.3.6 Voltagrama Sistema T5 10 ppm - KEX 1.5×10^{-4} M - PbS pH 11, 5mV/s, 10mV/s.

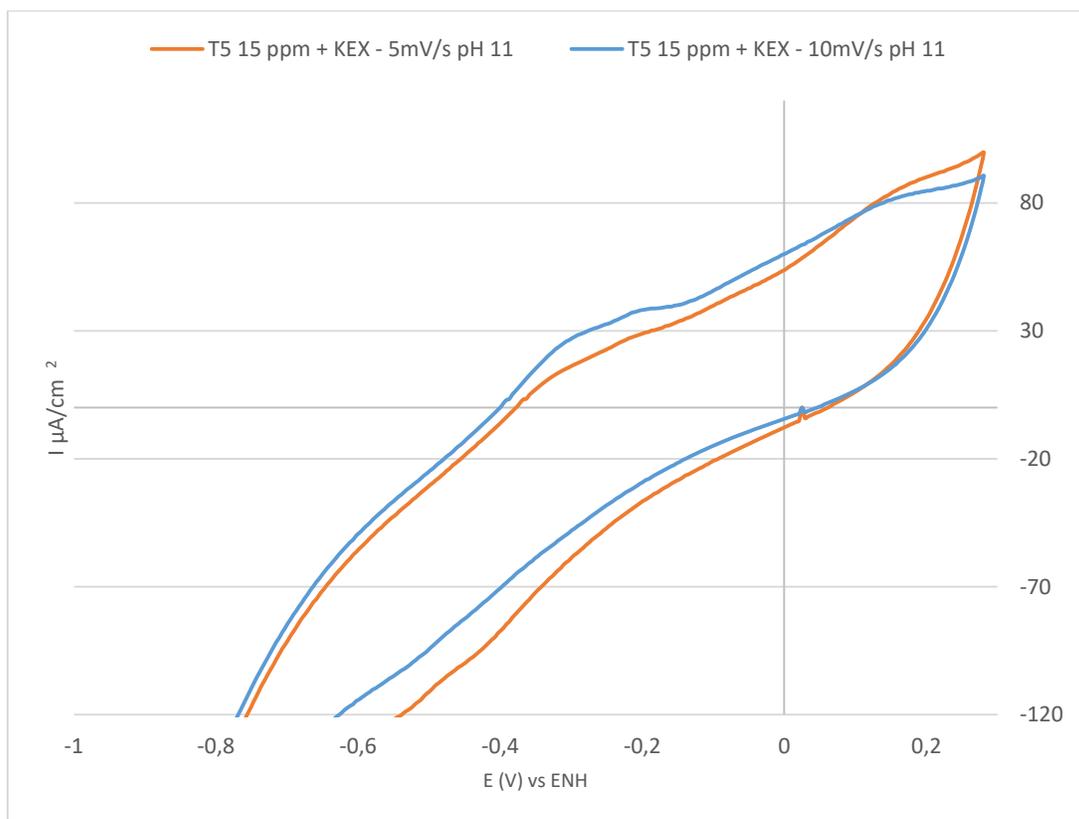


Figura 3.2.3.7 Voltagrama Sistema T5 15 ppm - KEX 1.5×10^{-4} M - PbS pH 11, 5mV/s, 10mV/s.

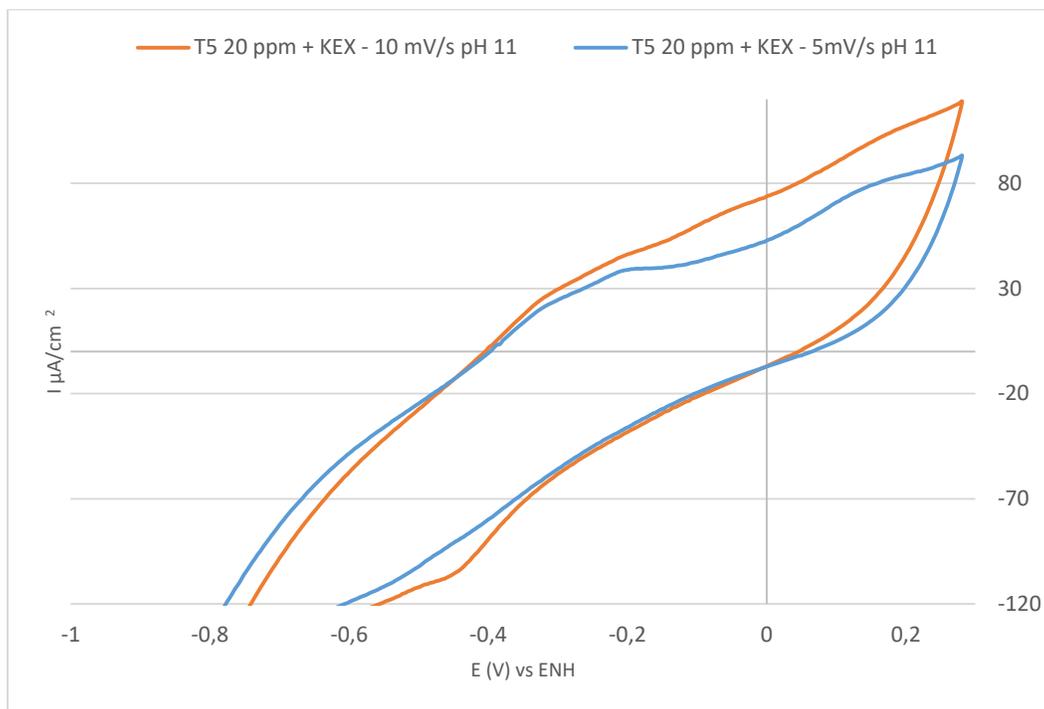


Figura 3.2.3.8 Voltagrama Sistema T5 20 ppm - KEX 1.5×10^{-4} M -PbS pH 11, 5mV/s, 10mV/s.

3.3. Resultados de análisis Granulométrico.

En la tabla 3.3 se reportó el análisis granulométrico para una muestra de 100 g de mineral de PbS-ZnS. Solo con el fin de garantizar que el grado de liberación fuera el adecuado.

Tabla. 3.3 Resultados de análisis granulométrico del mineral que se usó en Flotación.

# de Malla	Peso gr	% respecto a muestra	% Retenido
120	0	0	0
170	2.15	2.209	2.209
200	83.2	85.517	87.727
325	7.56	7.770	95.497
400	1.89	1.942	97.440
Pan	2.49	2.559	100
Total	97.29		

3.3.1 Resultado del estudio de Flotaciones.

A continuación, se muestran los resultados del análisis químico a los concentrados del mineral PbS-ZnS obtenidos de las flotaciones, se determina la concentración de Pb y posteriormente la de Zinc. A los sistemas ya antes mencionados:

- Sistema 1 Mineral PbS sin Reactivos
- Sistema 2 Mineral PbS+ KEX 1.5 X 10^{-4} M + T5 (20 ppm)
- Sistema 3 Mineral PbS + T5 (20 ppm)
- Sistema 4 Mineral PbS + KEX 1.5 X 10^{-4} M

Tabla 3.3.1.A. Resultado del análisis químico (AAS) a los concentrados de las flotaciones, elemento analizado **Pb**.

pH/ muestra	Sistema											
	1			2			3			4		
	PM. (g)	C.R. Pb ppm	% Ley Pb _C									
pH 9 / 1*	0.1087	23.5	21.7	0.987	68.0	67.1	0.997	9.462	9.5	1.213	97.1	80.1
pH 9 / 2	0.0985	19.7	20.0	1.025	67.2	66.2	1.015	9.125	9.0	1.110	92.1	83.0
pH 9 / 3	0.0996	22.0	22.1	0.995	65.1	64.1	1.086	10.03 5	9.2	1.089	86.8	79.8
Promedio pH 9			21.3			65.7			65.7			79.2
pH 10 / 1	0.1134	14.8	13.1	1.023	61.4	60.1	0.956	7.715	8.1	1.055	86.5	82.0
pH 10 / 2	0.1053	13.6	12.9	1.098	65.6	59.8	1.054	8.379	8.0	1.045	85.1	81.5
pH 10 / 3	0.0977	12.3	12.5	1.002	59.8	59.7	1.056	8.659	8.2	1.100	89.0	80.9
Promedio pH 10			12.8			59.8			59.83			75.07
pH 11 / 1	0.1082	14.3	13.3	1.021	58.2	57.0	0.997	4.975	5.0	1.037	84.0	81.0
pH 11 / 2	0.1002	12.0	12.0	0.982	55.9	57.0	1.021	6.197	6.1	1.053	84.3	80.1
pH 11 / 3	0.0872	10.4	11.9	1.004	56.4	56.2	0.989	5.252	5.3	1.033	82.9	80.2
Promedio pH 11			12.4			56.7			5.4			80.4

PM= peso de la muestra. **% Ley Pb_C/Zn_C** = % Ley de plomo Concentrado Plomo/Zinc. **C.R.**= Concentración Reportada AAS. **% Rec. PbC/ZnC**=% porcentaje de recuperación de mineral Plomo/Zinc.* Prueba de ejemplo para los cálculos

Tabla 3.3.1.B. Resultado del análisis químico (AAS) a los concentrados de las flotaciones, elemento analizado **Zn**.

pH/ muestra	Sistema											
	1			2			3			4		
	PM Zn. (g)	CM Zn ppm	% Ley ZnC	PM Zn (g)	CM Zn ppm	%Ley Zn _c	PM. (g)	CM Zn ppm	% Ley Zn C	PM. (g)	CM Zn ppm	% Ley Zn C
pH 9 / 1*	0.1087	0.70	0.64	0.987	3.35	3.39	0.997	0.021	0.02	1.213	5.8	4.82
pH 9 / 2	0.0985	0.85	0.86	1.025	4.19	4.09	1.015	0.132	0.13	1.110	4.7	4.23
pH 9 / 3	0.0996	0.75	0.75	0.995	4.09	4.11	1.086	0.130	0.12	1.089	4.7	4.33
Promedio pH 9			0.75			3.86			0.090			4.46
pH 10 / 1	0.1134	1.11	0.98	1.023	4.31	4.21	0.956	0.086	0.09	1.055	4.5	4.26
pH 10 / 2	0.1053	0.77	0.73	1.098	4.41	4.02	1.054	0.116	0.11	1.045	5.2	4.95
pH 10 / 3	0.0977	0.76	0.78	1.002	3.55	3.54	1.056	0.116	0.11	1.100	4.6	4.16
Promedio pH 10			0.83			3.92			0.103			4.46
pH 11 / 1	0.1082	1.69	1.56	1.021	3.10	3.04	0.997	0.100	0.10	1.037	5.2	4.98
pH 11 / 2	0.1002	1.76	1.76	0.982	3.98	4.05	1.021	0.327	0.32	1.053	5.0	4.76
pH 11 / 3	0.0872	1.14	1.31	1.004	3.77	3.75	0.989	0.307	0.31	1.033	4.5	4.32
Promedio pH 11			1.54			3.61			0.243		4.9	4.69

Nota: Los ajustes de los cálculos de % Ley Mineral de los concentrados, se muestran en el apéndice A.6.A y A.6.B., así como los detalles y el procedimiento de cómo se calcularon los valores de las tablas 3.3.2.A y 3.3.2.B.

3.3.2.A Balance Metalúrgico del Plomo.

Una vez calculados los porcentajes de recuperación de Plomo, así como los porcentajes de Ley de los concentrados, los valores fueron concentrados en la tabla 3.3.2.A. a partir de la cual se realizó el análisis final de este trabajo.

Tabla 3.3.2.A. Balance Metalúrgico para el cálculo del % de recuperación de Plomo.

pH/ muestra	Sistemas															
	1				2				3				4			
	% Ley Pb _c	WC (g)	W F (g)	% Rec Pb ₁	% Ley Pb _c	WC (g)	W F (g)	% Rec Pb ₂	% Ley Pb _c	WC (g)	W F (g)	% Rec Pb ₃	% Ley Pb _c	WC (g)	W F (g)	% Rec Pb ₄
#1	21.65	5.62	104.50	16.09	67.05	8.99	102.30	81.54	9.49	8.93	103.00	11.38	80.05	8.85	99.98	97.96
#2	20.03	6.79	103.23	18.22	66.16	8.84	100.20	80.76	8.99	9.39	111.90	10.43	83.01	8.34	102.76	93.20
#3	22.10	5.20	101.10	15.71	64.11	10.15	105.30	85.50	9.24	8.14	107.80	9.65	79.75	8.21	100.83	89.76
P. pH 9	21.26	5.87	102.94	16.67	65.77	9.33	102.60	82.60	9.24	8.82	107.57	10.49	80.94	8.46	101.19	93.64
#1	13.06	10.08	100.50	18.12	60.05	9.50	97.70	80.80	8.07	9.05	102.30	9.87	82.01	7.51	106.13	80.23
#2	12.87	7.21	103.43	12.41	59.75	10.15	99.60	84.20	7.95	7.65	105.53	7.97	81.45	7.39	98.74	84.32
#3	12.54	8.72	98.79	15.31	59.68	10.96	108.60	83.31	8.20	9.51	103.70	10.40	80.87	8.31	114.20	81.40
P.pH 10	12.82	8.67	100.91	15.28	59.83	10.20	101.97	82.77	8.07	8.73	103.84	9.41	81.44	7.74	106.36	81.98
#1	13.26	7.59	107.60	12.93	57.02	11.65	102.20	89.90	4.99	13.5 6	104.42	8.96	81.02	7.61	107.94	78.98
#2	12.02	6.97	109.60	10.58	56.95	11.19	107.90	81.66	6.07	9.17	109.70	7.02	80.05	7.30	101.75	79.40
#3	11.87	7.36	105.40	11.46	56.21	11.48	110.20	80.98	5.31	12.9 3	113.50	8.37	80.21	7.72	105.23	81.40
P. pH 10	12.38	7.31	107.53	11.66	56.73	11.44	106.77	84.18	5.46	11.8 9	109.21	8.12	80.43	7.54	104.97	79.93

WC= peso del concentrado WF= peso de mineral alimentado.

3.3.2.B Balance Metalúrgico del Zn.

Al igual que para el Plomo se realizó un balance químico del Zn presente en los concentrados producto de las flotaciones y los valores se concentraron en la tabla 3.3.2.B. Posteriormente se usaron estas tablas en gráficas de barras para demostrar el efecto del KEX y del T5.

Tabla 3.3.2.B. Balance Metalúrgico para el cálculo del % de recuperación de Zinc.

pH/ muestra	Sistema 1				Sistema 2				Sistema 3				Sistema 4			
	% Ley de Zn C	WC Zn (g)	WF Zn (g)	% Rec Zn	% Ley de Zn C	WC Zn (g)	WF Zn (g)	% Rec Zn	% Ley de Zn C	WC Zn (g)	WF Zn (g)	% Rec	% Ley de Zn C	WC Zn (g)	WF Zn (g)	% Rec Zn
#1	0.64	5.62	104.50	0.08	3.39	8.99	102.30	65.798	0.02	8.93	103.00	0.40	4.82	8.85	99.98	94.14
#2	0.86	6.79	103.23	0.12	4.09	8.84	100.20	79.683	0.13	9.39	111.90	2.41	4.23	8.34	102.7 6	75.80
#3	0.75	5.20	101.10	0.09	4.11	10.15	105.30	87.483	0.12	8.14	107.80	2.00	4.33	8.21	100.8 3	77.78
Promedio pH 9	0.75	5.87	102.94	0.10	3.86	9.33	102.60	77.654	0.09	8.82	107.57	1.60	4.46	8.46	101.1 9	82.35
#1	13.06	10.08	100.50	2.89	4.21	9.50	97.70	90.411	0.09	9.05	102.30	1.76	4.26	7.51	106.1 3	66.52
#2	12.87	7.21	103.43	1.98	4.02	10.15	99.60	90.415	0.11	7.65	105.53	1.76	4.95	7.39	98.74	81.79
#3	12.54	8.72	98.79	2.44	3.54	10.96	108.60	78.870	0.11	9.51	103.70	2.23	4.16	8.31	114.2 0	66.83
Promedio pH 10	12.82	8.67	100.91	2.44	3.92	10.20	101.97	86.565	0.10	8.73	103.84	1.92	4.46	7.74	106.3 6	71.56
#1	13.26	7.59	107.60	2.06	3.04	11.65	102.20	76.497	0.08	13.56	104.42	2.24	4.98	7.61	107.9 4	77.48
#2	12.02	6.97	109.60	1.69	4.05	11.19	107.90	92.685	0.11	9.17	109.70	2.07	4.76	7.30	101.7 5	75.35
#3	11.87	7.36	105.40	1.83	3.75	11.48	110.20	86.225	0.09	12.93	113.50	2.29	4.32	7.72	105.2 3	69.97
Promedio pH 10	12.38	7.31	107.53	1.86	3.61	11.44	106.77	85.136	0.09	11.89	109.21	2.25	4.69	7.54	104.9 7	74.33

Capítulo IV

Análisis de Resultados.

4.1 Discusión de Resultados de la Etapa I. Caracterización Química del cristal de Galena.

Los resultados de la caracterización química por ICP muestran la pureza del cristal con el que se fabricó el electrodo, estos valores determinaron que la Galena era de buena pureza ya que el valor de Plomo que esperaba encontrarse era en una composición cercana entre 85-87% Pb, el determinar la pureza del cristal era muy importante ya que aunque el cristal destinado a la fabricación del electrodo debe presentar conductividad eléctrica y en principio podía ser utilizado como electrodo, adicionalmente debía determinarse que no existían materiales ajenos que al construir un electrodo de trabajo generaran resultados no esperados, ya que la técnica de VC es de alta sensibilidad eléctrica.

Los elementos metálicos cuantificados en el estudio como el Zn, Fe, Au y la Ag eran de interés secundario en el estudio químico ya que en una mena estos suelen acompañar a la Galena en pequeñas y medianas proporciones, de haberse detectado una presencia considerable de estos, el electrodo no hubiese sido apto para la técnica ya que la superficie podría verse afectada por cambios no deseados en las dimensiones, dados por la presencia de estos elementos o sus respectivos óxidos y sulfuros. De igual manera si el mineral no hubiese sido de buena pureza se podrían provocar tensiones internas que, al momento de cortar, desbastar y lijar se pudieran cambiar las dimensiones y características de la superficie, un material con mayor número de impurezas tiene tensiones internas que se liberan con los esfuerzos provocando grietas.

Finalmente, la parte más importante de tener un material puro en este tipo de pruebas es disminuir en gran medida las resistencias eléctricas dentro del electrodo, es muy difícil encontrar un cristal con una pureza del 100% sin embargo al observar la tabla 4.1 es claro que el cristal obtuvo una pureza bastante buena para realizar las pruebas.

Tabla 4.1 Comparativo de la pureza ideal de Pb y S en el cristal del electrodo.

Elemento	Resultado de Reportado por ICP Tabla 3.1.A %	Concentración Ideal %	Pureza %
Pb	81.2	87.39	93.13
S	12.4	12.61	98.33

4.2.1 Discusión de Resultados Etapa II. VC y comparación de Voltagramas.

Analíticamente las curvas de los voltagramas son la solución de la ecuación de Randle-Sevick donde el potencial de cada pico I_p será proporcional a la concentración de una especie C^b , bajo ese diagnóstico se podrá estimar el comportamiento para un sistema a la misma velocidad, la corriente determinará la cantidad de sustancia electroactiva que se está formando en la capa plana de la superficie del electrodo, finalmente una mayor concentración formada se verá reflejada como picos más altos de corriente en la curva anódica de estudio.

Los picos en las curvas fueron asociados a potenciales calculados a partir de estudios previos en la superficie del electrodo de Pb, se trata de reacciones en sistemas heterogéneos que ocurren en la interfase sólido – disolución, esta última de naturaleza acuosa. En este trabajo solo se analizan los productos de la curva anódica ya que se cree que estos son los responsables del proceso de flotación [4][5].

La oxidación y reducción son procesos eléctricos que son fácilmente medidos por el potencial de electrodo, bajo las condiciones experimentales de barrido a las que se trabajó se pudo observar reacciones de oxidación sobre el electrodo de Galena. El análisis de los voltagramas se basó en la observación y el comparativo de los picos anódicos con equilibrios REDOX de trabajos previos así como líneas de estabilidad de diagramas de Pourbaix, los cuales han detallado la oxidación de la superficie mineral de Galena en medios alcalinos y solución acuosa, en algunas de estas investigaciones [20][22] también se ha descrito las especies que tienen influencia sobre la hidrofobicidad de una partícula y por consiguiente para la flotación. La naturaleza de los productos de la oxidación es determinada por un potencial eléctrico y este debió coincidir con los picos obtenidos en la VC para asegurar que se trata del mismo equilibrio.

En todos los voltagramas se formaron picos en la curva anódica, aunque fueron más evidentes en los Voltagramas a pH 9 con respecto a las curvas a pH de 10 y 11. Al estimar un comportamiento general entre los sistemas a 5 mV/s y su semejante a 10mV/s, fue evidente que el barrido a 10 mV/s implicaba que en los voltagramas se alcanzaran valores más altos de corriente para un mismo pico, debido a que en los voltagramas con velocidad de barrido (V_B) de 10 mV/s están por encima de su semejante de 5mV/s se seleccionaron los voltagramas a 5mV/s para el análisis y para el comparativo con los equilibrios, la razón de descartar las curvas

de $V_B=10$ mv/s en el análisis de resultados fue porque los picos en estas son más pronunciados y con una intensidad de corriente elevada, por lo que pueden enmascarar reacciones de menor intensidad. Tanto las mediciones de potencial obtenidas de los picos como los cálculos teóricos de los equilibrios fueron referidos al electrodo normal de hidrógeno ENH para facilitar la comparación de valores teóricos y experimentales.

Para cálculos de valores teóricos se establece que la temperatura es de 298 K, la presión de H_2 se toma como 101325 N / m^2 (1atm) y las actividades de H_2 como unidad. Para determinar los potenciales teóricos, se usó la relación de potencial Redox y el potencial de electrodo estándar, dado por la ecuación de Nernst Ecuación no. 4.2.1.A.

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Estado Oxidado]}{[Estado Reducido]} = \frac{2.303 RT}{nF} \text{Log} \frac{[Estado Oxidado]}{[Estado Reducido]} \quad \text{Ec. No. 4.2.1.A}$$

donde R es la constante de los gases (8,314 J / K mol), T es la temperatura absoluta (K), F es la constante de Faraday (96.490 C/mol) y n es el número de electrones que en la reacción redox, E^0 es el potencial del electrodo y también está relacionada con la energía libre estándar como en la ecuación 4.2.1.B.

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} \quad \text{Ec. No. 4.2.1.B}$$

Los equilibrios obtenidos fueron resultado de modelos Óxido-Reducción en sistemas con Galena, para los cuales se resuelve la ecuación de Nernst. La obtención bibliográfica de los equilibrios con sus ecuaciones de oxidación se basó en tres divisiones particulares, a) equilibrios de oxidación del electrodo en solución acuosa propuestos en trabajos previos (E1-E7) [11][6][20], b) equilibrios de adsorción del Xantato sobre el mineral de Galena (E8-E14) igualmente de estudios previos [2] [7] [14] [21], y finalmente c) equilibrios en solución acuosa usados para la construcción de diagramas EH vs pH (E14- E20) [19].

4.2.1.1 Selección de los equilibrios de Oxidación de Galena en solución Acuosa.

El primer criterio para demostrar que existe una relación entre oxidación de la superficie del mineral en pulpa y la flotación o depresión del mismo, es proponer la formación de especies en condiciones oxidantes, y asociar su presencia a algún comportamiento hidrofílico o hidrofóbico.

En el análisis se hace una continua referencia a que los equilibrios son parte de investigaciones previas de VC, la razón del porque se incluyen los estudios de otros autores en este trabajo es que la mayoría de estas investigaciones han sido complementados y demostradas con otras técnicas como difracción de UV y rayos X [20], adicionalmente este trabajo tiene una relación entre los parámetros electroquímicos usados en otras investigaciones [42] como lo son el potencial, la velocidad de barrido.

Para interpretar los resultados de los voltagramas en términos de reacciones sobre la superficie del electrodo se seleccionan los primeros siete equilibrios basados en datos de Latimer (1952), Pourbaix (1966), Burkin (1964) y Toperi y Tolun (1969) [22], estos autores estudiaron el sistema PbS-H₂O fuera del equilibrio y coincidieron en varias reacciones que suceden por la oxidación de la Galena, también propusieron ecuaciones que representaban los fenómenos en un electrodo de PbS.

Los primeros siete equilibrios (E1-E7), son aportación de los autores ya mencionados, sus trabajos se han recopilado en una investigación muy citada en literatura [20], donde se describe un estudio sobre electrodos de Galena, los autores P.J Guy y W.J Trahar detallan los equilibrios de oxidación en la superficie de Galena, así mismo en ese mismo trabajo se menciona las investigaciones de Woods 1971 [11], coincidiendo en la mayoría de los equilibrios.

Como se ha mencionado en otros trabajos [20] [18] los primeros equilibrios de oxidación tomados en cuenta son aquellos probables durante el proceso de flotación por espuma de la Galena, un ejemplo es el Equilibrio 1 (E1) el cual explicaría la formación de PbS a partir de una película de Pb, se esperó observar este equilibrio en los voltagramas teniendo en cuenta que se parte de un potencial muy reductor y que la superficie del electrodo es Pb puro.

4.2.1.2 Selección de equilibrios para la adsorción de Xantato-Galena.

De igual manera que los equilibrios de oxidación de la Galena, al fenómeno de adsorción del KEX se le asociaran equilibrios que ya han sido ampliamente estudiados y reportados en literatura. Al agregar KEX a los sistemas de estudio hubo un cambio en la respuesta de corriente de las curvas de los voltagramas, se compararon estos valores con equilibrios reportados del sistema Xantato- Galena de trabajos previos [7] particularmente de los realizados por Sun 1990,

y Guy-Trahar [20]. Estos equilibrios PbS-Xantato se incluyen posteriormente con la ecuación balanceada y su respectiva solución de la ecuación de Nernst. Igualmente se calcularon los potenciales de equilibrio teóricos de las especies de formación propuestas con el propósito de asociarlos al comportamiento de los potenciales pico anódico (E_{pa}) en los Voltagramas donde hay presencia de KEX, y a partir de esos potenciales experimentales observar los cambios en las corrientes de picos anódicos (I_{pa}) al aumento de T5.

Para determinar el comportamiento de los equilibrios con Xantato sirvió auxiliarse en la figura 4.2.1.2 que representa las interacciones del sistema Galena-Xantato-Oxígeno. En el diagrama, el potencial de descanso entre los contactos burbuja-mineral débil está representado con la letra "o" y los contactos fuertes con la letra "x". La "X" representa un Xantato mientras, la línea entre PbS y PbX_2 involucra la reacción de formación de tiosulfato, la línea discontinua es la formación de $PbX_2 + S$, y la línea punteada es la formación del Dixantógeno.

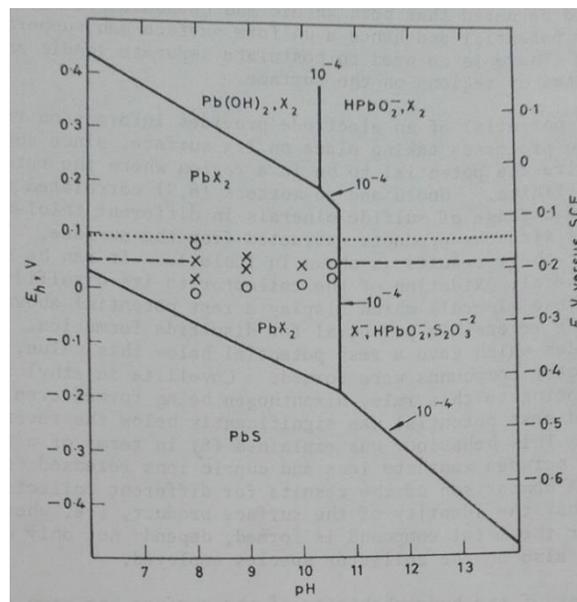


Figura 4.2.1.2 Diagrama de fase E_H -pH para la Galena- Xantato-Oxígeno. [18]

Si se observan investigaciones de celdas químicas de la oxidación anódica de Xantato sobre electrodos de Galena [7] muestran que la oxidación procede a través de un radical de Xantato adsorbido, se menciona que el dixantógeno no es quimisorbido sino que se acumula en la superficie del electrodo, ambos potenciales han sido reportados con sus equilibrios, se agregan en el análisis y posteriormente en la tabla 4.2.1.4.A, el resto de los equilibrios también presentan el mecanismo adsorción química de Xantato sobre el mineral.

Si bien no hay acuerdo en la literatura sobre un mecanismo único para la adsorción del Xantato en el plomo hay teorías simples de adsorción y precipitación de iones a partir de las cuales se plantea el mecanismo de adsorción:

- Teoría química o de la oxidación superficial.
- Teoría de potencial Mixto.
- Teoría de semiconductores.

Con estas teorías se llegó a los equilibrios que se plantean en este trabajo destacando, la formación del dixantogeno, la formación del Xantato metálico y a la absorción de ion Xantato, también se consideró al oxígeno como un elemento que tiene un papel importante en la flotación de sulfuros con Xantatos. Los equilibrios cuya notación se establece del E8 al E14 son con los cuales se compararán los voltagramas de sistemas donde se agregó KEX.

4.2.1.3 Equilibrios obtenidos de Diagramas EH vs pH.

Finalmente se obtuvieron seis equilibrios de Galena en solución acuosa a través de diagramas de sistemas electroquímicos E_H vs pH del sistema $PbS-H_2O$, los diagramas muestran los iones y especies predominantes en áreas de estabilidad. Fue necesario agregarlos para apoyar el análisis de los potenciales pico y mostrar la estabilidad de especies oxidadas, los diagramas de Pourbaix o EH-pH sirvieron para agregar una serie de equilibrios que dependen del pH, cuya presencia promueve especies oxidadas del plomo y iones. Los equilibrios numerados del E15 al E20 se detallarán más adelante y se incorporarán al análisis de resultados con el propósito de llevar a cabo un comparativo de potenciales de estabilidad con los de los picos anódicos.

La selección de los seis equilibrios se determinó porque fueron comunes para la construcción de los tres diagramas de estabilidad además de tener una solución para la ecuación de Nernst dependiente del pH.

La diferencia entre diagramas presentados en este estudio recae en la autoría de cada uno de ellos. Los dos diagramas de la figura 4.2.1.3.A y 4.2.1.3.B representan el mismo sistema, pero de distintos autores, en ambos se pueden comparar regiones en común, no obstante el diagrama de Woods (figura 4.2.1.3.A) muestra especies metaestables (líneas punteadas) que

no aparecen en el diagrama de la figura 4.2.1.3.B, para esta tesis la región alcalina es la de interés, en el rango de potencial en el que se trabajó teóricamente la formación de especies como HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y HPbO_2^- se sugieren en un proceso estable.

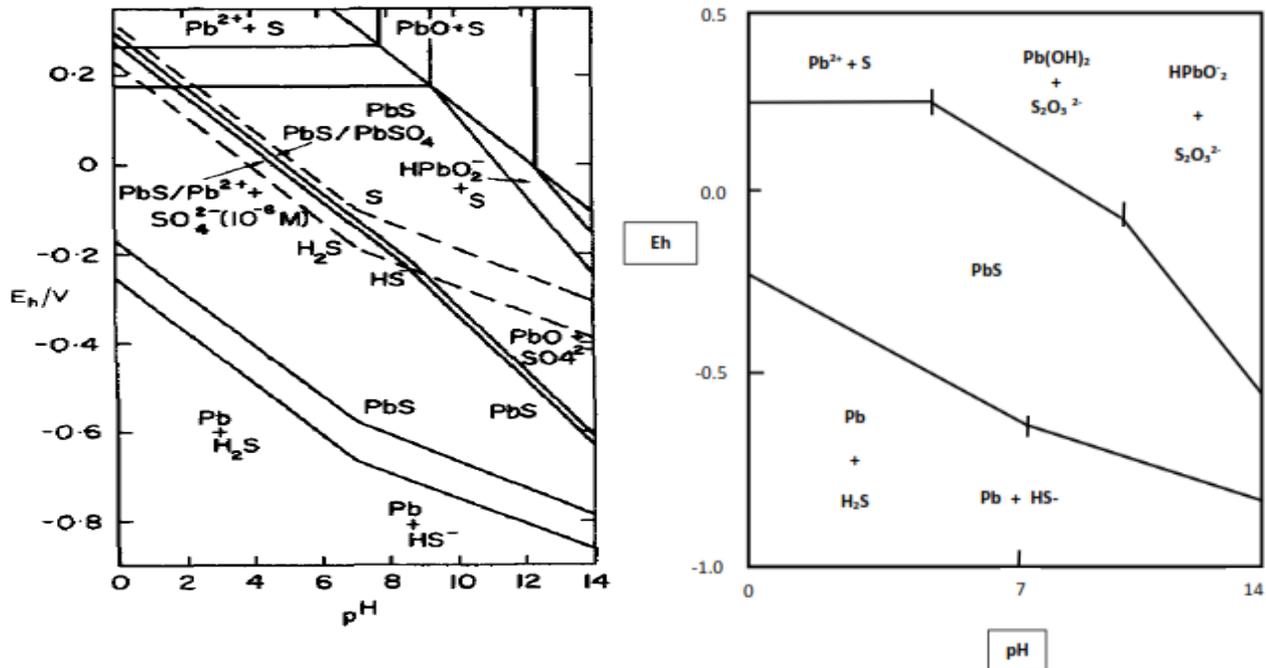


Figura 4.2.1.3.A Diagrama fase PbS-H₂O. Izquierda. Los límites de los iones y especies predominantes son representados por líneas. [6].

Figura 4.2.1.3.B Diagrama fase PbS-H₂O. Derecha. Otro diagrama de fases electroquímico para la Galena. Las líneas verticales corresponden a especies disueltas. [18].

En los tres diagramas del sistema PbS-H₂O, las líneas de los iones se trazan representando una unidad de concentración 1 M, y las líneas punteadas adicionales representan la concentración de 10⁻⁶ M. Los diagramas muestran distintas especies en equilibrio, pero un similar mecanismo de oxidación, los diagramas reportados de Galena han sido comprobados con estudios de difracción de UV en experimentos previos [41]. Actualmente estos diagramas son calculados con Software fisicoquímico como STABCAL o HSC Chemistry 6.0 cuya base de datos contiene los equilibrios para la construcción de diagramas. La Figura 4.2.1.3.C representa un diagrama ENH vs pH que mediante equilibrios termodinámicos es calculado por medio de software, particularmente el diagrama mencionado fue construido con STABCAL.

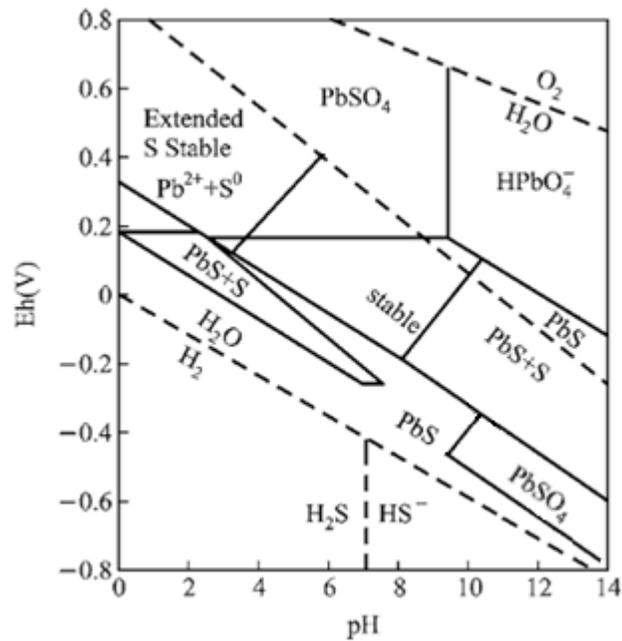


Figura 4.2.1.3.C Diagrama de fases PbS-H₂O creado con STABCAL. E_H-pH. La barra punteada representa una barrera de energía por la formación de SO₄²⁻ [19].

4.2.1.4 Conjunto de propuestas de Equilibrios Químicos de Oxidación en la superficie del electrodo de Galena.

Producto de los tres criterios mencionados y para el estudio pormenorizado del electrodo de Galena fue necesario estimar los fenómenos electroquímicos en la superficie del mismo. Una vez identificados los principales equilibrios en literatura estos se concentran en la tabla 4.2.1.4.A.

El equilibrio E21 mostrado en la tabla 4.2.1.4.A. es la propuesta de la formación de un organometálico complejo entre el ion metálico de Pb²⁺ y un grupo funcional de la molécula del T5 que actúa como ligando, formando un complejo o un compuesto de coordinación [53][54], ya en otras investigaciones se ha demostrado que el Schinopsis Lorentzii tiene un potencial ΔG° de adsorción asociado a superficies metálicas [17]. Debido a que se desconoce la naturaleza del enlace entre el T5 y la Galena se propone un comportamiento de intercambio de electrones entre Pb²⁺ y el T5, calculando un potencial de oxidación para el T5.

Tabla 4.2.1.4.A Equilibrios propuestos en la superficie del electrodo de Galena con base en estudios previos de otros autores, en medio alcalino y su solución para la ecuación de Nernst.

Equilibrios Propuestos (Teóricos)	
*El E21 es el único equilibrio propuesto a través de un modelo REDOX con datos experimentales.	
E1	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{OH}^- = \text{PbS} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad (E_0 = -0.610 \text{ V})$ $E_H = -0.197 - 0.059 \text{ pH}$
E2	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad (E_0 = 0.248 \text{ V})$ $E_H = 0.284 - 0.059 \text{ pH}$
E3	$\text{PbS} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad (E_0 = 0.450 \text{ V})$ $E_H = 0.450 - 0.0074 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 0.074 \text{ pH}$
E4	$2\text{PbS} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{PbO} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad (E_0 = 0.614 \text{ V})$ $E_H = 0.614 + 0.007375 \log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 0.07375 \text{ pH}$
E5	$\text{PbS} = \text{Pb}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^- \quad (E_0 = 0.354\text{V})$ $E_H = 0.354 + 0.0295 \log [\text{Pb}^{2+}]$
E6	$\text{PbS} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + 2\text{H}^+ + \text{S} + 2\text{e}^- \quad (E_0 = 0.750)$ $E_H = 0.75 - 0.059 \text{ pH}$
E7	$\text{S} + \text{H}^+ = \text{HS}^- + 2\text{e}^- \quad (E_0 = -0.065 \text{ V})$ $E_H = 0.53 - 0.0295 \text{ pH}$
E8	$\text{PbS} + 2\text{X}^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PbX}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad (E_0 = 0.232 \text{ V})$ $E_H = 0.232 + 0.007375 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.059 \text{ pH} - 0.01475 \log [\text{X}^-]$
E9	$2\text{PbS} + 4\text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PbX}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad (E_0 = 0.194 \text{ V})$ $E_H = 0.194 - 0.44 \text{ pH} + 0.007 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 0.0295 \log [\text{X}^-]$
E10	$\text{PbS} + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2 + \text{S} + 2\text{e}^- \quad (E_0 = -0.124 \text{ V})$ $E_H = -0.124 - 0.059 \log [\text{X}^-]$
E11	$\text{PbX}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HPbO}_2^- + \text{X}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad (E_0 = 1.225 \text{ V})$ $E_H = 1.225 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{HPbO}_2^-]$
E12	$\text{PbX}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_2 + \text{X}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad (E_0 = 0.800 \text{ V})$ $E_H = 0.800 - 0.059 \text{ pH}$
E13	$\text{Pb} + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2 + 2\text{e}^- \quad (E_0 = -0.609 \text{ V})$ $E_H = -0.609 - 0.059 \log [\text{X}^-]$
E14	$2\text{X}^- = \text{X}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \quad (E_0 = -0.400)$ $E_H = 0.075 + 0.0295 \log [\text{X}_2] - 0.0591 \log [\text{X}^-]$
E15	$\text{PbS} + \text{HS}^- + 10\text{H}_2\text{O} = \text{HPbO}_2^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}^+$ $E_H = 0.688 - 0.0885 \text{ pH}$
E16	$\text{Pb}^{2+} + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + \text{Pb}^{2+} + 6\text{e}^-$ $E_H = 0.3285 - 0.0688 \text{ pH}$
E17	$\text{Pb}^{2+} + \text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PbSO}_4 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $E_H = 0.3385 - 0.07867 \text{ pH}$
E18	$\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PSO}_4 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $E_H = 0.2983 - 0.059 \text{ pH}$
E19	$\text{PbS} + \text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O} = \text{PbCO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ $E_H = 0.413 - 0.07375 \text{ pH}$
E20	$(\text{PbS} + \text{S}) + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $E_H = 0.327 - 0.07867 \text{ pH}$
E21*	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  </div> $E^{\circ}_{\text{tanino}} = 0.00756 \text{ V}$ $E_H = 0.00756 \text{ V} - (0.059 / 2) \times \log [\text{Pb}^{2+}] / [\text{T5}]$ $E^{\circ} \text{ Teórico} = 53.29 \text{ mV}$

En conjunto las tablas 4.2.1.4.A y 4.2.1.4.B muestran los equilibrios responsables de la oxidación superficial del mineral, también de la adhesión de gotas y la adsorción molecular de Xantato [39]. Para hacer el comparativo con los resultados experimentales se calculó la ecuación de Nernst de estos equilibrios para conocer sus potenciales y definir valores de equilibrio teóricos, los resultados de los cálculos se muestran en la tabla 4.2.1.4.B. Los potenciales se refieren vs ENH, para tales cálculos se considera que la temperatura fue de 298 K, la presión como 1 atm y las actividades se tomaron como la unidad. En el caso del ion de sulfato y tiosulfato se usaron concentraciones de 10^{-6} M (Guy 1984), esta concentración se

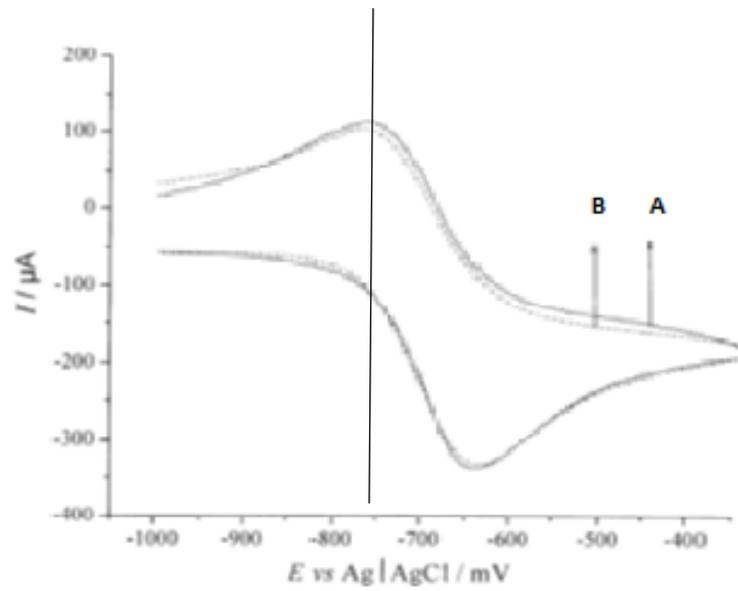
debe a que reacciones debajo de este valor no son posibles en términos generales y experimentales [41].

Tabla 4.2.1.4.B Cálculos de ecuaciones propuestas en la tabla 4.2.1.4.A Se muestra el potencial resultante de resolver la ecuación de Nernst. Son estos potenciales a los que nombraremos como Teóricos y son con los que se compararan los potenciales experimentales.

# de Equilibrio	Resultados del cálculo de los equilibrios propuestos.						
	EH (mV) Teóricos						
pH	9	10	11	pH	9	10	11
E1	-0.728	-0.787	-0.846	E11	0.290	0.201	0.113
E2	-0.283	-0.342	-0.401	E12	0.269	0.210	0.151
E3	-0.258	-0.332	-0.408	E13	-0.383	-0.383	-0.383
E4	-0.094	-0.168	-0.242	E14	-0.452	-0.452	-0.452
E5	0.177	0.177	0.177	E15	-0,1262	-0,1970	-0,2855
E6	0.219	0.160	0.101	E16	-0,3045	-0,2219	-0,3595
E7	-0.212	-0.242	-0.271	E17	-0,3853	-0,4482	-0,5269
E8	-0.274	-0.333	-0.392	E18	-0,2435	-0,2907	-0,3497
E9	-0.110	-0.154	-0.198	E19	-0,2655	-0,3245	-0,3983
E10	0.153	0.153	0.153	E20	-0,3962	-0,4591	-0,5378

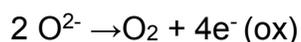
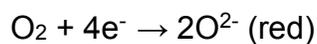
Es importante mencionar que hay reacciones dentro del sistema que se descartaron por no interactuar directamente con el electrodo y que no están en la lista de equilibrios de oxidación, no obstante, puede haber efecto de su presencia en los voltagramas. Es el caso del potencial cercano a -506 mV en ese punto existe la posible formación de Radical Súper oxido [38] el cual es producto de la oxido-reducción del oxígeno diatómico disuelto y es una de las especies reactivas del oxígeno común en VC, en investigaciones previas de otros autores [20] , se evita la formación de esta especie burbujeando gas inerte (N₂) en el electrolito para eliminar por arrastre el oxígeno disuelto, la presencia de esta especie puede afectar en las mediciones voltamétricas por la formación de un pico con alto valor de I_p , su presencia muestra una gran pendiente que oculta otras reacciones.

La figura 4.2.1.4 representa un voltagrama donde se estudió el oxígeno disuelto en un medio aprótico [38], ahí se muestra tanto el equilibrio catódico y anódico. Si bien los equilibrios de la parte catódica no son motivo de estudio en esta tesis, la reactividad electroquímica en la curva catódica del oxígeno se hace patente en los voltagramas a los tres distintos pH.



La figura 4.2.1.4 representa el estudio voltamétrico del ion O_2^{2-} , medido con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, reacción reversible donde $E = -750\text{mV Ag /AgCl} + 244 \text{ mV} = -506 \text{ mV ENH}$. [38]

La ecuación 4.2.1.4 representa los equilibrios del Oxígeno disuelto, se propone que la corriente resultado de esta oxidación afecto los voltagramas a los tres pH ocultando equilibrios o picos en la curva anódica, principalmente el de formación de la Galena desde la capa del Pb reducido en superficie $Pb \rightarrow PbS$, este equilibrio termodinámico de la Galena puede estar opacado por la oxidación del O_2 , por otro lado en el barrido de retorno de -400 a -1300 no se manifestó en ningún voltagrama claramente la formación de Plomo puro.



4.2.2.1 Análisis de Voltagramas a pH 9.

Con motivo de identificar cada uno de los picos anódicos estos se enumeraron en cada voltagrama de izquierda a derecha desde el potencial negativo al positivo, el efecto del depresor sobre los potenciales no fue tan evidente como lo fue para la corriente, no se observa una tendencia en los potenciales de los picos al aumento de la concentración de T5. Una vez calculados los potenciales de los equilibrios teóricos planteados para la oxidación de la galena se compararon con los potenciales experimentales de los voltagramas de sistemas T5-PbS obtenidos de cada pico, proponiendo la formación de especies, las cuales tras analizar sus características se asocian al aporte del carácter hidrofóbico o hidrofílico del mineral en la pulpa, pues se sabe que los óxidos tienen una fuerte responsabilidad sobre depresión o flotación de sulfuros [42]. Para los equilibrios donde se agregó Xantato se hizo el mismo comparativo en los voltagramas KEX-PbS y KEX-T5-PbS con sus correspondientes valores experimentales de potenciales pico.

4.2.2.2 Sistema KEX-PbS pH 9.

Las reacciones de Xantatos sobre sulfuros y particularmente sobre la Galena han sido estudiadas ampliamente [18]. El mecanismo de oxidación electroquímica propone que cuando un mineral de características conductoras como lo es el sulfuro, se encuentra en una solución acuosa desarrolla un potencial nombrado como “potencial de reposo” tiene como característica principal es la formación de dos especies por dos reacciones independientes. Para el sistema de la figura 4.2.2.2 donde se muestra los 3 principales picos donde hay oxidación de la superficie estos fueron comparados con la principal reacción anódica de oxidación de Xantato la cual tiene como producto la formación de dixantógeno. También se toma en cuenta que con la formación de sulfitos o Tiosulfatos se promueven en el electrodo de Galena interacciones de quimisorción con el Xantato [19], fenómeno por el cual es posible la flotación.

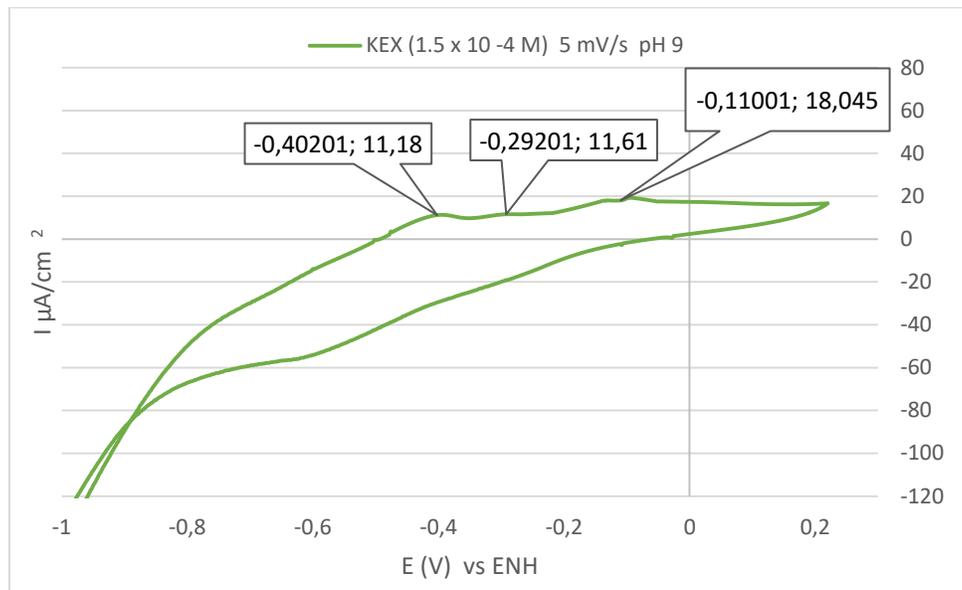


Figura 4.2.2.2 Voltagrama representativo del sistema KEX-PbS pH 9, 5mV/s.

La figura 4.2.2.2 muestra el voltagrama donde se agregó solo KEX al electrolito a pH 9 reportando tres picos anódicos, se inicia el análisis buscando los equilibrios responsables de esos picos. En el sistema: Galena-Xantato-Oxígeno el modelo electroquímico propuesto tiene como principal equilibrio de adsorción al proceso anódico, de quimisorción del Xantato esta denotado por el equilibrio E10. $\text{PbS} + 2\text{X}^- \leftrightarrow \text{PbX}_2 + \text{S} + 2\text{e}^-$ seguido del proceso catódico como el de la reducción del oxígeno $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^-$ dando como equilibrio final:



Pero al hacer los comparativos en la tabla 4.2.2.2 este equilibrio no aparece dando lugar a otros mecanismos de adsorción presentados en los equilibrios E8, E9 y E13, que contemplan la presencia de PbX_2 la cual es una sal insoluble y flotable, esos mismos equilibrios contemplan especies formadas por los cationes y el anión 2X^- . A continuación, se muestra la Tabla 4.2.2.2 que compara los valores de potencial de los tres picos anódicos del voltagrama del sistema KEX-PbS con los de los equilibrios mencionados y propone los equilibrios de adsorción del Xantato sobre la superficie del electrodo. Estos picos se presentan también en el sistema KEX-T5-PbS.

Tabla 4.2.2.2 Equilibrios de Adsorción del KEX sobre la Galena. A pH 9.

Pico / Equilibrio Propuesto	1er pico Anódico pH 9 1° _{pa} KEX9	2er pico Anódico pH 9 2° _{pa} KEX9	3er pico Anódico pH 9 3° _{pa} KEX9
Equilibrio Propuesto	$E13 \text{ Pb} + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2 + 2\text{e}^-$	$E8 \text{ PbS} + 2\text{X}^- + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PbX}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8\text{e}^-$	$E9 \text{ 2PbS} + 4\text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PbX}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
Potencial Teórico	-0.383 V	-0.274 V	-0.110 V
Potencial Exp.	-0.402 V	-0.292 V	-0.110 V

4.2.2.3 Sistemas T5-PbS pH 9.

En la figura 4.2.2.3 están los Voltagramas acoplados de pH 9 donde se señala principalmente el comportamiento de la concentración de T5, para examinar el comportamiento de la superficie durante el barrido sobre los picos registrados fue necesario que en un solo voltograma se mostraran los 4 sistemas juntos, donde se incluía la solución reguladora, y los sistemas con las tres concentraciones de T5 10,15,20 ppm a 5mV/s.

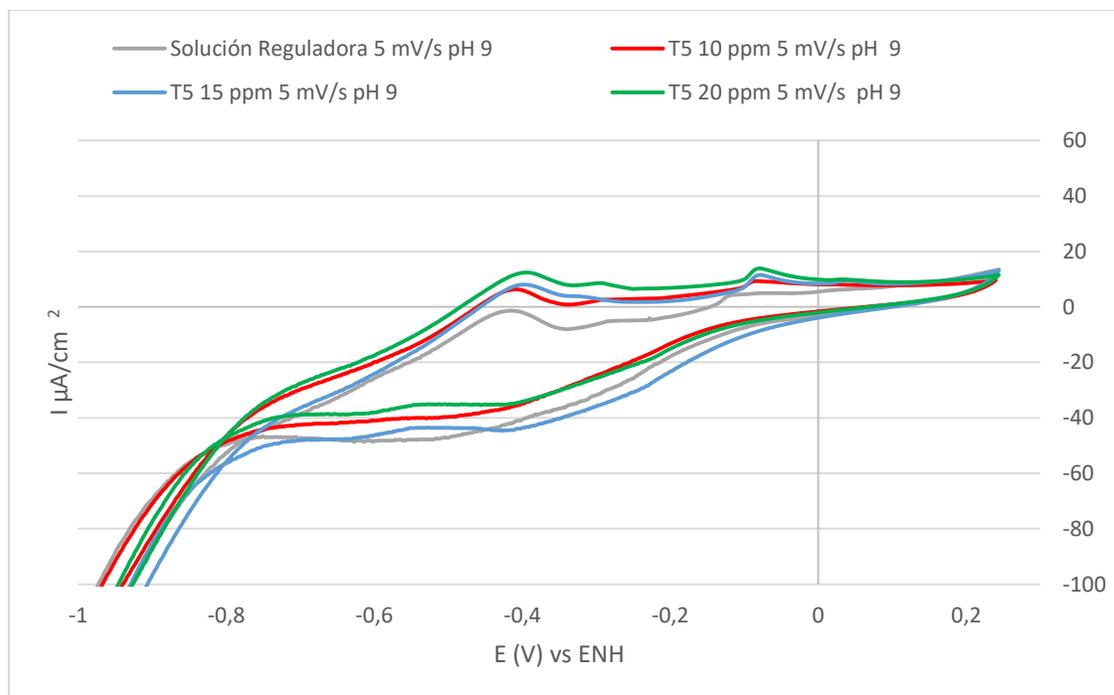


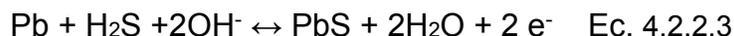
Figura 4.2.2.3 Voltagrama Sistema T5-PbS, Efecto de la concentración de T5 Sistema T5-PbS pH 9 5mV/s.

Si un pico apareció a un mismo potencial y en los tres voltagramas donde se agregaba T5 se afirma que en ese punto esta favorecida una reacción o más, físicamente se habla de la reunión de una película sobre la superficie mineral. Al ver la figura 4.2.2.3. se puede afirmar que los compuestos policíclicos del quebracho que conforman principalmente al T5 están afectando la corriente pico aumentando la actividad en la superficie del electrodo [15], se ha mencionado que este reactivo carece de una detallada composición ya que es una mezcla de compuestos y es difícil saber que elemento en particular es el causal de aumentar el carácter hidrofílico de los minerales a los cuales está dirigido como depresor.

Si se observa la curva del voltagrama que representa solo la solución reguladora es apreciable que al mismo potencial aparecen picos sobre la curva anódica, por tal razón se propone que el T5 está aumentando la oxidación, no obstante hay un 4to pico anódico cercano a 50 mV que es muy poco apreciable y es muy visible solo en presencia de T5 a 20ppm.

Es sensato afirmar que aumento de concentración del depresor muestra mayor efecto sobre los picos de las curvas con concentración de 20 ppm de T5, esta curva se mantiene muy por encima de los casos donde la concentración es 10 y 15 ppm, los picos primeros 3 picos no son promovidos directamente por el T5 ya que estos aparecen en la solución reguladora. El voltagrama de la figura 4.2.2.3 presenta 4 picos en la parte anódica.

Por estudios previos de VC y debido a las condiciones reductores del potencial de inicio se esperaba encontrar en el potencial de -756 mV un pico extra cuyo equilibrio Ecuación 4.2.2.3 representara formación de la Galena representado como:



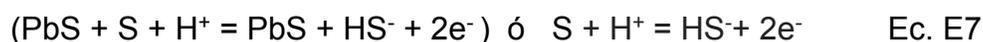
Pero a -0.756 V no se aprecia ningún pico anódico el cual correspondería a el equilibrio de la ecuación 4.2.2.3; no por ello se descarta la presencia de ese equilibrio ya que se estima que la siguiente oxidación es tan fuerte que oculta el declive de una pendiente negativa previa, un análisis a menor velocidad de barrido podría revelar con mayor claridad el paso de la película de Pb al sulfuro PbS.

La tabla 4.2.2.3.A muestra el equilibrio E17 asociado al primer pico anódico (1°_{pa9}), este se propone del diagrama ENH vs pH de PbS-H₂O creado con STABCAL (Figura 4.2.1.3.C), si se observan las líneas punteadas muestran formación de SO₄²⁻ en un potencial cercano a -600mV, posteriormente se espera la formación de PbSO₄ cercano al potencial de -385 mV. El pico 1°_{pa9} propone la formación de sulfato de plomo; esta especie no promueve la flotación ya que se sabe que los compuestos sulfatados son muy mojables [44], porque la solubilidad de esta especie es alta con respecto a PbS.

Tabla 4.2.2.3.A Potenciales del comparativo del 1° pico anódico para el sistema T5-PbS a pH 9.

Primer pico anódico 1°_{pa9}		
Equilibrios Propuestas en esta zona		
E17 $Pb^{2+} + S + 4H_2O = PbSO_4 + 8H^+ + 6e^-$		
E_H Teórico= -0.385 V * no se promedió.		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	Reguladora	-0.421*
	10 ppm	-0.412
	15 ppm	-0.396
	20 ppm	-0.400
	Promedio	-0.402

Para el segundo pico anódico a pH 9 (2°_{pa9}) como se muestra en la tabla 4.2.2.3.B se sugiere la formación de PbO como principal equilibrio, como se ha mencionado no se descarta que alrededor de un mismo potencial pueden existir otros equilibrios por ejemplo posterior a -0.283V es probable que exista oxidación del azufre y la aparición del ion sulfhidrato cercano al potencial -0.212 V , la aparición del ion sulfhidrato es relacionada con la hidrofobicidad natural de la Galena por ser un ion precursor de películas no polares [2] , afines a la burbujas de aire.



El equilibrio E7 puede ser muy débil comparado con el de formación de PbO por ello es imperceptible como un pico. Por otro lado la reacción de formación de PbO parece ser mayor respecto a otras inhibiendo el carácter hidrofóbico de la partícula.

Tabla 4.2.2.3.B Potenciales del comparativo del 2º pico anódico para el sistema PbS- T5 a pH 9.

Segundo pico anódico 2º _{pa9}		
Equilibrios Propuestas en esta zona		
E2 Pb + H ₂ O = PbO + 2H ⁺ + 2e ⁻ (E ₀ = 0.248 V)		
E _H Teórico = 0.284 -0.059 pH E _H = -0.283 V		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	Reguladora	-0.284
	10 ppm	-0.290
	15 ppm	-0.320
	20 ppm	-0.296
	Promedio	-0.297

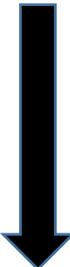
La formación de la película de PbO modifica la naturaleza fisicoquímica de la estructura superficial disminuyendo la flotación natural, pero a la vez un aumento de esta permite la adsorción de colectores del tipo Xantato [26], la eficacia de este proceso está limitada por la presencia de oxígeno que incorpora una reacción competitiva por el sulfhidrato y otros óxidos como los planteados en los equilibrios E18 y E16 donde habrá presencia de sulfatos y PbSO₄, este último no favorece que el mineral flote y al igual que el PbO aumenta el efecto de depresión de la partícula. Otro equilibrio que no fue observable y era esperado según los diagramas de estabilidad a un potencial cercano a los -300mV fue el E16 el cual aporta iones HPbO₂⁻, es una especie presente a pH alcalino y promueve hidrofobicidad según (Zhang-Poling 1989).

Tabla 4.2.2.3.C Potenciales del comparativo del 3er PICO ANODICO para el sistema con T5 a pH 9.

Tercer pico anódico 3º _{pa9}		
Equilibrios Propuestas en esta zona		
E4 PbS + 5 H ₂ O = 2PbO + S ₂ O ₃ ²⁻ + 10 H ⁺ + 8e ⁻		
E _H Teórico = -0.094 V		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	Reguladora	-0.122*
	10 ppm	-0.088
	15 ppm	-0.078
	20 ppm	-0.076
	Promedio	-0.080

La Tabla 4.2.2.3.C muestra el comparativo del tercer pico anódico (3°_{pa9}) igualmente se asocia a la formación de una monocapa de PbO y a la presencia del ion $S_2O_3^{2-}$ tiosulfato. Como se ha mencionado la formación de PbO dificulta la capacidad de flotar del mineral, los óxidos de plomo son más difíciles de flotar que sus correspondientes sulfuros, en la tabla 4.2.2.3.D se muestra la tendencia de algunos minerales a ser flotados, aunque algunos de estos pueden llegar a ser flotables con sustancias del tipo Xantato como es el caso de la anglesita [44]. En el caso de esta tesis como se verá más adelante el T5 es responsable del aumento de las concentraciones de Galena en los concentrados, para analizar mejor su efecto estos los resultados se compararán con las flotaciones y con el efecto de la recuperación del mineral.

Tabla 4.2.2.3.D Tendencia de flotabilidad natural de óxidos de Plomo. [44]

Especie	Flotabilidad natural 
Cerusita: Pb CO ₃	
Anglesita: PbSO ₄	
Hidrocerusita : 2PbCO ₃ .Pb (OH) ₂	
Minio: 2 PbO.PbO ₂	
Minto : Pb ₃ O ₄	

El efecto del Schinopsis Lorentzii en los tres sistemas con 10,15, y 20 ppm produjo un aumento en la intensidad de corriente de los picos, en el voltograma de la figura 4.2.2.3 los picos de oxidación son directamente proporcionales con el aumento de T5 una mayor concentración de especies no flotables en la superficie fue promovida o se cataliza. Se puede decir que el T5 logra deprimir Galena, modificando la estructura y composición de la superficie aumentando la presencia de óxidos en la superficie mejorando la mojabilidad de la partícula solo sin presencia de KEX, en donde sucede lo contrario.

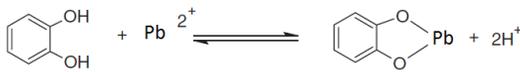
4.2.2.3.1 Propuesta de potencial de adsorción del tanino en pH 9.

En este apartado se propone un modelo electroquímico cuya respuesta en la curva anódica se presenta como el cuarto pico anódico (4° p_{ax9}) del sistema T5-PbS para la formación de una especie promovida por el *Schinopsis Lorentzii*.

La propuesta se basa en investigaciones donde el *Schinopsis Lorentzii* es adsorbido sobre una superficie metálica reportando un valor de energía libre (ΔG) [46]. Este valor se utiliza para calcular un potencial estándar de oxidación teórico. La concentración de T5 fue tomada como 3.55×10^{-5} M lo que equivale a 20 ppm suponiendo que el peso molecular del T5 de acuerdo a una investigación reportada es aproximadamente 562 g/mol [16].

Este equilibrio respondería a una quimisorción por oxidación del T5 sobre el metal, el valor calculado coincide con el cuarto pico anódico, que no tiene ningún equilibrio asociado

Tabla 4.2.3.1 Comparativo del 4to Pico Anódico en el Sistema PbS - T5+ KEX pH.

Cuarto pico Anódico 4° p_{ax9}		
Equilibrio Propuesto:		
		
$E^{\circ}_{\text{tanino}} = 0.00756 \text{ V}$		
$E_H = 0.00756 \text{ V} - (0.059 / 2) \times \log [1 \times 10^{-6} \text{ M}] / [3.55 \times 10^{-5} \text{ M}]$		
$E \text{ Teórico} = 0.053 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	10 ppm	0.049
	15 ppm	0.054
	20 ppm	0.051
	Promedio	0.051

$$-\Delta G^{\circ} \text{ Tanino} = 1.48 \text{ KJ/ M}$$

$$E^{\circ} \text{ Tanino} = -\Delta G^{\circ} / n F = (1480 \text{ J / Mol}) / 2 \times (96485 \text{ C/mol}) = 0.00756 \text{ V}$$

$$E_{\text{ads}} = E^{\circ} \text{ Tanino} - [0.059 / n] \times \log [\text{Pb}^{2+}] / [\text{T5}_{\text{ads}}]$$

$$E_{\text{ads}} = 53.29 \text{ mV}$$

4.2.2.4 Sistemas con KEX- T5-PbS pH 9.

Lo siguiente fue observar como el T5 interactuaba con los sistemas donde se agregó Xantato, la figura 4.2.2.4. muestra 4 sistemas, el efecto inmediato al aumentar la concentración de depresor es nuevamente un aumento en las corrientes de respuesta. A diferencia de los potenciales de los picos del sistema T5-PbS los valores en el sistema KEX- T5-PbS son muy aproximados a los valores de los equilibrios mostrados en el sistema KEX-PbS.

Por ello se propone que se trata de los mismos equilibrios de adsorción del Xantato sobre el mineral, en el voltagramas de la figura 4.2.2.4 se muestra como el depresor tiene una ligera tendencia a aumentar los valores de corriente en los picos anódicos al aumento de la concentración de T5.

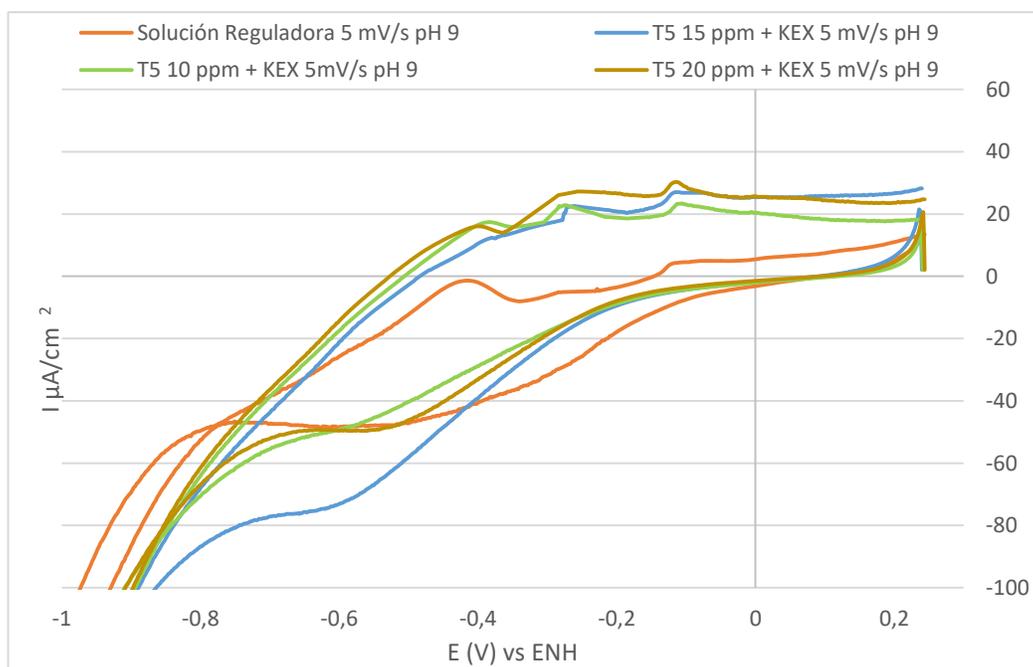


Figura 4.2.2.4. Voltamograma que muestra el efecto del aumento en la concentración del T5 en el sistema KEX-T5-PbS a pH 9 5mV/s.

Los equilibrios propuestos para la reacción de la Galena con Xantato ya mencionados en pH 9 para sistemas KEX-PbS, han sido estudiados previamente en trabajos de P.J Guy y W.J Trahar [20], a continuación se describen los equilibrios que se proponen a cada uno de los picos del

sistema KEX-T5-PbS . Comenzando por el Primer Pico Anódico de este sistema (1°_{pax9}) cercano a -470 mV; en este punto se encuentra la primera interacción Xantato-Electrodo con la formación de PbX_2 . Igualmente, para el primer equilibrio asociado, se calculó su potencial teórico en la tabla 4.2.2.4.A de la ecuación de oxidación reportada, para el comparativo con los resultados experimentales.

Tabla 4.2.2.4.A Comparativo del Primer Pico Anódico 1°_{pax9} del Sistema PbS-T5+ KEX pH 9.

Primer pico anódico 1°_{pax9}		
Equilibrio Propuesto		
$\text{E13 Pb} + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2 + 2\text{e}^-$ ($E_o = -0.609 \text{ V}$)		
$E_H = -0.609 - 0.059 \log [\text{X}^-]$ $E_H \text{ Teórico} = -0.383 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	E_H (V) Experimental
5 mV/s	10 ppm	-0.384
	15 ppm	-0.387
	20 ppm	-0.400
	promedio	-0.390

El equilibrio E13 representa la adsorción química del Xantato sobre la Galena, este sería el responsable de que el mineral flote ya que produce monocapa de Xantatos de plomo que es afín a las partículas de aire, como se verá en el resto de los equilibrios de este sistema al asociar los picos de los voltogramas con otros equilibrios se hará patente que no existe un solo mecanismo en la formación de Xantato de Plomo, y el equilibrio E13 mostrado en la tabla 4.2.2.4.A es solo uno de ellos.

Este equilibrio se ha visto también cuando hay presencia de minerales oxidados de plomo como la cerusita y anglesita, pero en esos casos se requiere interacciones en superficie con iones sulfato para después ser flotados con colectores tipo xantatos. El comportamiento entre óxidos y Xantato es una competencia entre reacciones la cual definirá si el material flota o no.

Al hablar de reacciones en competencia se puede asegurar que un pico puede estar enmascarando otras reacciones de menor concentración en superficie, una utilidad de los diagramas E_H vs pH es ayudar a establecer los equilibrios en este sistema y también observar su estabilidad, el E13 se encuentra en una zona de estabilidad termodinámica.

Por otra parte, para el análisis del segundo pico con Xantato (2°_{pax9}) se propone una ruta distinta para la formación del Xantato de Plomo, el equilibrio E8 parece ser menos estable que el anterior debido a que se encuentra fuera de una zona de equilibrio en los diagramas de Pourbaix, algunos autores [7] proponen este equilibrio en condiciones de poca estabilidad por la formación previa de ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ que puede llevar a una oxidación del azufre y a una formación de SO_4^{2-} , los resultados del comparativo se muestran en la tabla 4.2.2.4.B.

Tabla 4.2.2.4.B Comparativo del Segundo Pico Anódico en el Sistema PbS- T5+ KEX pH 9.

Segundo pico anódico 2°_{pax9}		
Equilibrios Propuestos:		
E8 $\text{PbS} + 2 \text{X}^- + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PbX}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8\text{e}^-$ ($E_0 = 0.232 \text{ V}$)		
$E_{\text{H}} = 0.232 + 0.007375 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.059 \text{ pH} - 0.01475 \log [\text{X}^-]$		
$E_{\text{H}} \text{ Teórico} = -0.274 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	10 ppm	-0.268
	15 ppm	-0.271
	20 ppm	-0.286
	Promedio	-0.275

Por último, el tercer pico anódico 3°_{pax9} presente en la tabla 4.6.3.C corresponde al equilibrio E9 en esta zona el PbX_2 alcanza su mayor estabilidad, como se observó los tres picos son equilibrios que favorecen la formación de PbX_2 , experimentalmente los colectores del tipo aniónico como el Xantato poseen una mayor selectividad con sulfuros, en los voltagramas de este sistemas se propone que en la Galena se forman especies altamente hidrofóbicas y la concentración de estas son proporcionales a la concentración de T5. No obstante en esos mismos voltagramas no fue tan evidente la reacción previa a la formación del dixantogeno.

Los voltagramas demuestran que en el sistema T5+PbS+KEX el aumento de T5 está favoreciendo la absorción del KEX, esto significa que puede aumentar la capacidad del mineral para flotar, pero también debe contemplarse que es una competencia entre la formación de PbO y PbX_2 .

Tabla 4.6.3.C Comparativo del 3er Pico Anódico en Sistema T5+PbS+KEX pH 9.

Tercer pico anódico 3^o _{pax9} Equilibrio Propuesto: $E_9 \text{ 2PbS} + 4\text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PbX}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^- \text{ (} E_0 = 0.194 \text{ V)}$ $E_H = 0.194 - 0.44 \text{ pH} + 0.007 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 0.0295 \log [\text{X}^-]$ $E_H \text{ Teórico} = -0.110 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	10 ppm	-0.109
	15 ppm	-0.116
	20 ppm	-0.114
	Promedio	-0.113

La información reportada en literatura muestra cierta controversia al momento de ligar las especies en superficie responsable de que la Galena se vuelva hidrófoba en flotación, la mayoría de investigadores suponen un único modelo para lo sulfuros-Xantato, muy semejante al de la esfalerita y pirita. El trabajo de Gold [27] sugiere que la Galena es anómala entre los sulfuros mineral, aun así coincide en que la mayoría de las reacciones de adsorción del Xantato se encuentran en los potenciales redox entre -0.400 y 0.200 V frente al ENH.

4.2.3.1 Análisis de Voltagramas a pH 10.

Fue evidente un cambio en los voltagramas al aumento del pH, como se sabe la flotabilidad natural de la Galena es función del pH esta tiene un máximo en un valor cercano a 9 y a partir de ese punto decae [19]. La razón es porque los aniones hidrosulfuro y Xantato son activos en distintos potenciales dependiendo del pH, y el cambio que se da en las propiedades del mineral se debe a dos causas. La primera es que termodinámicamente se forman distintas monocapas en la superficie del electrodo y aquellas películas responsables de la adsorción del colector son afectadas negativamente en cuanto a su concentración y distribución de las mismas, disminuyendo el porcentaje de adsorción del Xantato. La segunda causa o mecanismo que puede afectar la flotación de PbS a distintos pH, es el efecto de la polaridad de la partícula y los

puentes de hidrógeno sobre la superficie del mineral, los cuales pueden propiciar un carácter más polar volviendo el mineral más mojado, esto ya se ha visto con el cambio de potencial zeta de la Galena a distintos pH [50]. En los voltagramas a pH 10 se observó un cambio muy evidente al disminuir el número de picos anódicos, respecto a los sistemas a pH 9.

4.2.3.2 Sistemas KEX-PbS pH 10.

En la figura 4.2.3.2 se observan principalmente dos picos anódicos en el sistema KEX-PbS estos parecieran ser muy pronunciados, pero al momento de procesar los datos para la creación de los voltagramas el rango de las gráficas tuvo que reducirse ya que en un rango de intensidades similar al de pH 9, los picos no eran visibles.

El primer sistema muestra dos crestas que difieren a los picos de la solución reguladora en casi 50 mV por tal razón se descarta la posibilidad de que sean los mismos. En este caso se propusieron equilibrios E8 y E9 en la tabla 4.2.3.2 como los responsables de la adsorción de Xantato, estos picos estarán presentes en el sistema KEX-T5-PbS a pH 10 y más adelante se observa el comportamiento con el aumento de T5.

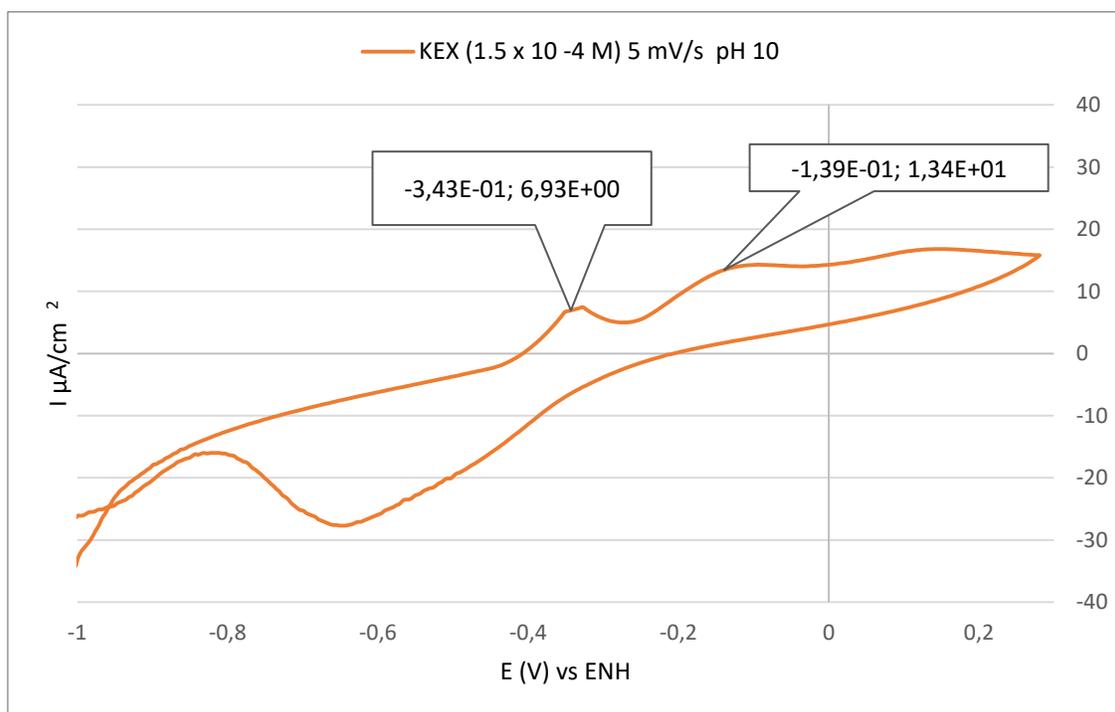


Figura 4.2.3.2 Voltagrama representativo del sistema KEX-PbS pH 10, 5mV/s

Tabla 4.2.3.2 Equilibrios de Adsorción de KEX sobre la Galena pH 10.

Pico / Equilibrio Propuesto	1er pico Anódico pH 10 $1^{\circ}_{paKEX10}$	2er pico Anódico pH 10 $2^{\circ}_{paKEX10}$
Equilibrio Propuesto	$E8 \text{ PbS} + 2 \text{ X}^- + 4 \text{ H}_2\text{O} = \text{PbX}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^-$	$E9 \text{ 2PbS} + 4 \text{ X}^- + 3 \text{ H}_2\text{O} = 2\text{PbX}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^-$
Potencial Teórico	-0.333 V	-0.154 V
Potencial Exp.	-0.343 V	-0.139 V

4.2.3.3 Sistemas T5-PbS pH 10.

La figura 4.2.3.3 en comparación a las VC a pH 9 aparenta menor número de reacciones anódicas, si bien las corrientes obtenidas son menores la pendiente se encuentra mucho más pronunciadas lo que representa un aumento en la cinética de los equilibrios.

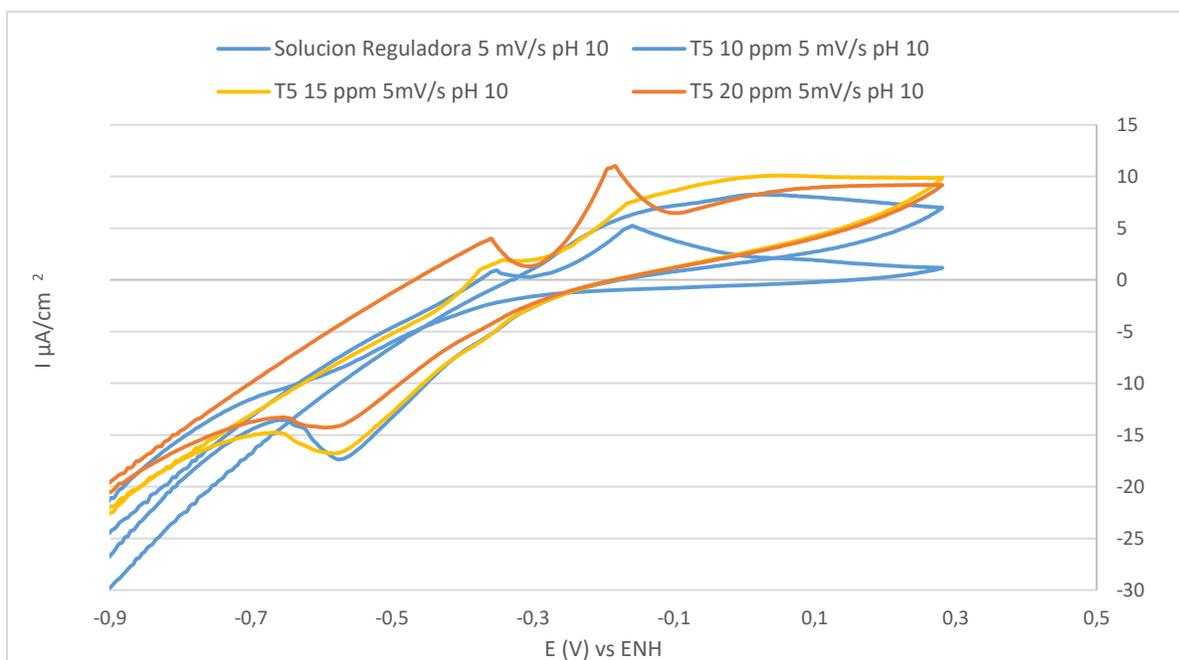


Figura 4.7.2.A Voltagrama Efecto de la Concentración de T5 en el sistema a 5 mV/s pH 10.

Se sigue conservando el carácter irreversible del sistema, y en el caso de la curva catódica aparece un solo pico que seguramente es la reducción del oxígeno disuelto en la solución. Los dos picos que aparecen en el comparativa de la figura 4.7.2.A coinciden con los equilibrios E6 y E4 respectivamente, ambas ecuaciones representan la formación de PbO aunque la corriente

es mucho menor que en el caso de pH 9, como se ha mencionado la presencia de este óxido puede explicar por qué la flotabilidad de la Galena se ve disminuida.

Los óxidos tienen una estructura química que favorecen la adsorción física del agua más fácilmente porque favorecen la fijación de los grupos polares del agua. En la tabla 4.2.3.3.A y 4.2.3.3.B se encuentran los dos equilibrios que se proponen para los dos picos que aparecen en los voltagramas.

Tabla 4.2.3.3.A Comparativo del Primer Pico Anódico en el Sistema PbS-T5 pH 10.

Primer pico anódico 1^o _{pa10}		
Equilibrio Propuesto: $E6 \text{ Pb} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad (E_0 = 0.248 \text{ V}) \quad E_H = 0.284 - 0.059 \text{ pH}$ $E_H \text{ Teórico} = -0.342 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (mV) Experimental
5 mV/s	Reguladora	-0.359
	10 ppm	-0.379
	15 ppm	-0.343
	20 ppm	-0.363
	Promedio	-0.361

Tabla 4.2.3.3.B Comparativo del Segundo Pico Anódico en el Sistema PbS- T5 pH 10.

Segundo pico anódico 2^o _{pa10}		
Equilibrio Propuesto: $E4 \text{ 2PbS} + 5 \text{ H}_2\text{O} = 2\text{PbO} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10 \text{ H}^+ + 8\text{e}^- \quad (E_0 = 0.614 \text{ V})$ $E_H = 0.614 + 0.007375 \log [\text{SO}_2\text{O}_3^{2-}] - 0.07375 \text{ pH}$ $E_H \text{ Teórico} = -0.168 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	Reguladora	-0.163
	10 ppm	-----*
	15 ppm	-0.167
	20 ppm	-0.187

*No apareció pico alguno.

El efecto del aumento en la concentración de T5 es similar del mostrado a pH 9, hay valores más altos en las corrientes de los picos de oxidación y por ende en la concentración de las especies, lo que aumentaría la depresión. Para este caso no hay indicios de que el depresor este interactuando directamente sobre la Galena, aunque en el potencial a 33 mV aparece una pequeña pendiente muy poco visible que justamente podría coincidir con el cuarto pico de los voltagramas a pH 9 en el sistema T5-pH y podría deberse a una adsorción del T5.

4.2.3.4 Sistemas con KEX-T5-PbS pH 10.

En la Figura 4.2.3.4, los resultados de VC a pH 10 presentan dos picos no tan pronunciadas como el en caso sin KEX, los máximos de estas curvas se compararon con la formación de PbX_2 , los equilibrios E8 y E9 se proponen para la adsorción y formación de Xantato de Plomo a los potenciales de -330 y -138 mV respectivamente, con estos equilibrios se explicaría la adsorción del Xantato químicamente a la superficie del electrodo a este pH, posteriormente se podrá comparar con las flotaciones, para aclarar si en este sistema la cobertura de adsorción del Xantato fue similar a otros pH, pero sobretodo determinar la influencia sustancial del T5 en la Galena que flotó y como se afectó por el pH.

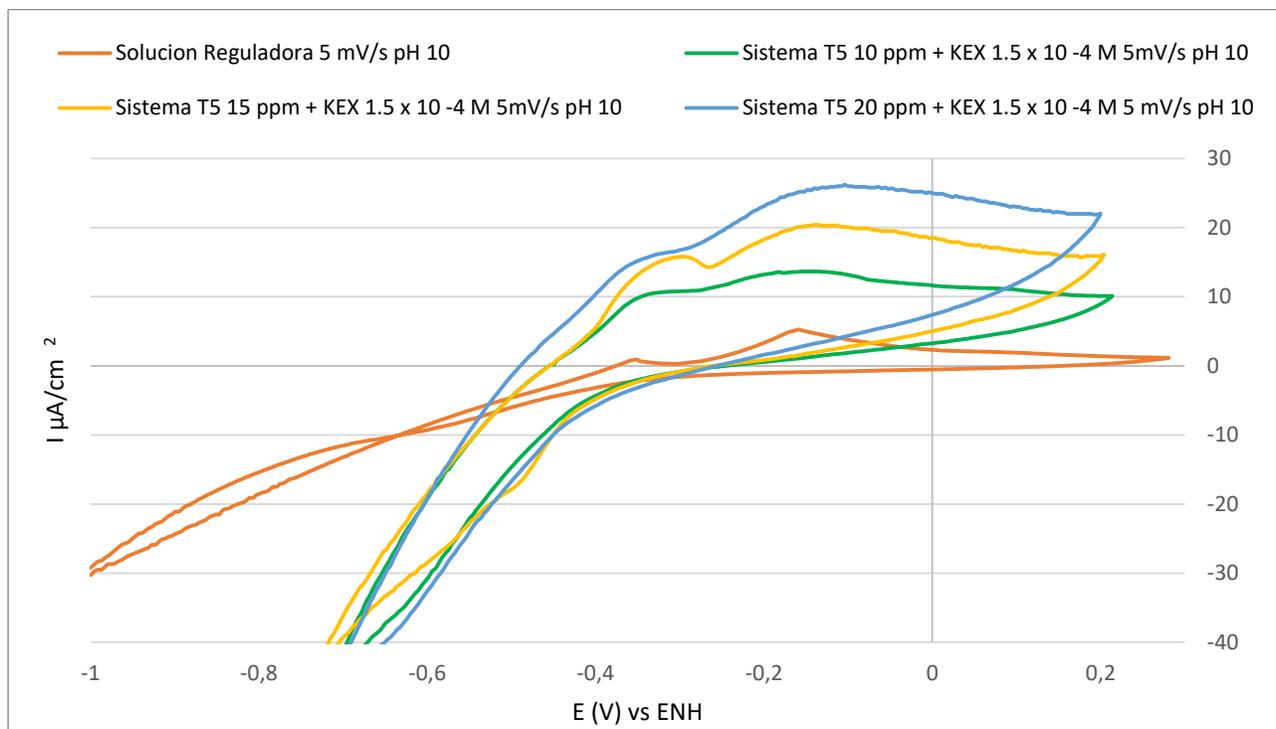


Figura 4.2.3.4 Efecto de la Concentración de T5 + KEX sobre el electrodo en el sistema a 5 mV/s pH 10.

Para el primer pico anódico con Xantato a pH 10 (1°_{pax10}) de la tabla 4.2.3.4 el potencial pico se encuentra cercano al de los equilibrios E3 y E2 -332 y -342mV , ambas reacciones están favorecidas termodinámicamente, el primer pico podría representar dos equilibrios ya que en análisis más detallado a la zona no hay un máximo único y podría existir la presencia de PbO, como se verá en los resultados de flotación más adelante el sistema KEX-T5-PbS presenta una alta recuperación del mineral de Galena, y si bien no se descarta la formación de PbO, el equilibrio E8 de formación de PbX_2 es el predominante y es propuesto en la tabla 4.2.3.4.A

Tabla 4.2.3.4.A Comparativo del Primer Pico Anódico en el Sistema PbS - T5+ KEX pH 10.

Primer pico anódico 1°_{pax10}		
Equilibrios Propuesto:		
$\text{E8 PbS} + 2 \text{X}^- + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PbX}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad (\text{E}_0 = 0.232 \text{ V})$		
$\text{E}_H = 0.232 + 0.007375 [\text{SO}_4^{2-}] - 0.059 \text{ pH} - 0.01475 \log [\text{X}^-]$		
$\text{E}_H \text{ Teórico} = -0.333 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	10 ppm	-0.344
	15 ppm	-0.324
	20 ppm	-0.324
	Promedio	-0.330

Es cuestionable si la reproducibilidad de los experimentos podría favorecer un aumento de los picos E2 y E3, pero es claro que el aumento en la corriente en esa zona es muy distinto con respecto a los sistemas T5-PbS. También al observar el diagrama de la EH vs pH Galena-Xantato-Oxígeno (Figura 4.2.1.2) el 1°_{pax10} parece encontrarse en una zona donde la especie estable es PbS y no PbX_2 , esto implicaría que el primer pico es poco estable y que en realidad hay formación de especies oxidadas de Galena sin embargo a sabiendas que hay una alta recuperación del mineral con Xantato en pH 10, el PbX_2 es el que se propone como predominante y responsable de que el mineral flote.

El segundo pico anódico con Xantato a pH 10 (2°_{pax10}) de la tabla 4.2.3.4.B coincide con la línea de formación para el $\text{PbS} \rightarrow \text{PbX}_2$ en una zona de estabilidad termodinámica, lo que explicaría el carácter hidrofílico del sistema.

Tabla 4.2.3.4.B Comparativo del Segundo Pico Anódico en el Sistema PbS- T5+ KEX pH 10.

Segundo pico anódico 2 ^o _{pax10}		
Equilibrios Propuesto:		
$E_9 \text{ 2PbS} + 4\text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PbX}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^- \text{ (} E_0 = 0.194 \text{ V)}$		
$E_H = 0.194 - 0.44 \text{ pH} + 0.007 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 0.0295 \log [\text{X}^-]$		
$E_H \text{ Teórico} = -0.154 \text{ V}$		
Velocidad de barrido	Concentración de T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	10 ppm	-0.146
	15 ppm	-0.140
	20 ppm	-0.128
	Promedio	-0.138

4.2.4.1 Análisis de Voltagramas a pH 11.

La evaluación de las curvas anódicas en los voltagramas a pH 11 muestran menos interacción en la superficie de la Galena que los de pH menores, los valores de corriente de los picos pueden ser altos y provocar que los equilibrios de menor intensidad de corriente no sean visibles a este pH.

4.2.4.2 Sistema KEX-Pb a pH 11.

Se ha visto que un pH alto previene la oxidación del Xantato a dixantógeno sin embargo este equilibrio no fue visible en los pH más bajos por lo que sería difícil ver como se afectó al aumentar la alcalinidad. En el valor de pH más alto de este estudio los voltagramas demuestran menos actividad en la superficie del electrodo, es por ello que la separación de los sulfuros se vuelven más difíciles al momento de flotar, más adelante se asocia este efecto con la caída en la recuperación del mineral, ya que los potenciales de oxidación en pulpa a pH alto promueven más un proceso reductor que uno oxidante [19]. La figura 4.2.4.2 solo muestra claramente un pico a un valor cercano a los -191 mV.

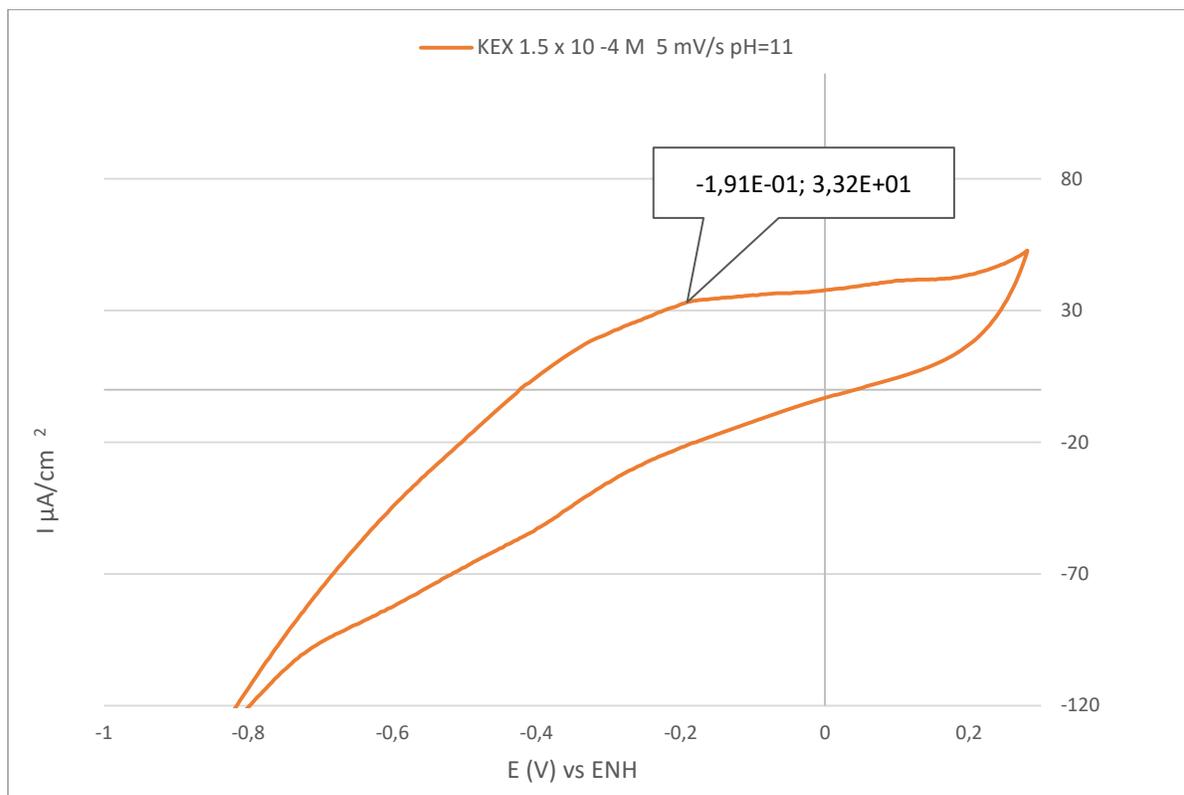


Figura 4.2.4.2 Voltagrama representativo del sistema KEX-PbS pH 11, 5mV/s

Al ver la tabla 4.2.4.2 se compara el valor de potencial del único pico anódico experimental con un valor teórico el cual corresponde al equilibrio E9 que posteriormente se encontrará en el sistema KEX-T5-PbS también como una propuesta a la adsorción de KEX.

Tabla 4.2.4.2 Equilibrio de Adsorción de KEX sobre la Galena. pH 11.

Pico / Equilibrio Propuesto	Pico Anódico con KEX a pH 10 $1^{\circ}_{paKEX11}$
Equilibrio Propuesto	$E9 \ 2PbS + 4X^- + 3H_2O = 2PbX_2 + S_2O_3^{2-} + 6H^- + 8e^-$
Potencial Teórico	-0.198 V
Potencial Exp.	-0.191 V

4.2.4.3 Sistemas T5-PbS a pH 11.

Igualmente, en este sistema es visible solo un equilibrio que al comparar con los E_H teóricos propuestos se asoció el potencial de ese pico con el equilibrio E18 que sugiere la formación de anglesita o sulfuro de plomo II ($PbSO_4$) Tabla. 4.2.4.3.; en condiciones naturales por si sola la anglesita es un mineral de formación secundaria como producto de la oxidación de una mena primaria de Galena, y se presenta cuando la parte superior del depósito de Galena tiene una superficie de alteración con otro tipo de minerales. En sistemas de flotación se da cuando existe una atmosfera alcalina y existe un exceso de hidrólisis de los iones de óxidos de plomo [44].

Tabla. 4.2.4.3. Comparativo del Primer Pico Anódico en el Sistema con PbS-T5 pH 11.

Primer pico anódico 1° _{pa11} E18 $PbS + 4H_2O = PbSO_4 + 8H^+ + 6e^-$ E_H Teórico = -0.349 V		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (V) Experimental
5 mV/s	Reguladora	-0.366
	10 ppm	-0.356
	15 ppm	-0.339
	20 ppm	-0.332
	Promedio	-0.348

La figura 4.2.4.3 muestra el efecto de la Concentración del T5 sobre el electrodo de Galena, el $PbSO_4$ parece no verse afectado con el aumento de T5, la separación entre las curvas del voltagrama en pH 11 aparentemente no muestran mucho cambio en la respuesta de la corriente, no obstante más adelante se aclara que hay un efecto constante en con el aumento de la concentración de T5, en los voltagramas.

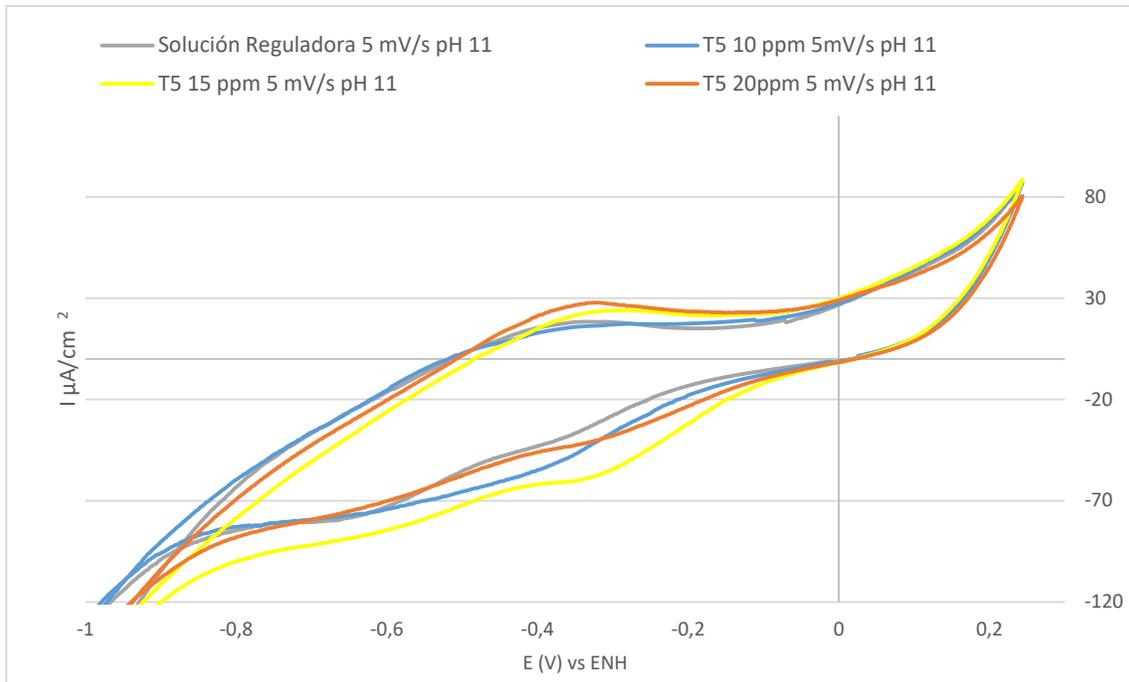


Figura 4.2.4.3. Voltagrama del Efecto de la Concentración de T5 en el sistema T5-PbS a 5 mV/s pH 11

Si hay formación de PbSO_4 como monocapa superficial sobre el mineral, se involucran efectos negativos en el proceso de flotación [37]. Si se relacionara con los diagramas de estabilidad en pH 11, al potencial de -349 mV, la especie predominante tendría que ser Galena, desde luego esto no es lo que ocurre ya que se sabe que a pH 11 se ve disminuida la flotabilidad natural del mineral con respecto a pH 9 y 10, si se relaciona ese efecto con los resultados del voltagrama de la figura 4.2.4.3, la razón de que el mineral sea menos flotable es que hay un aumento en las interacciones del ion SO_4^{2-} formando sulfuros y posteriormente PbSO_4 .

4.2.4.4 Sistemas KEX-T5-PbS pH 11.

Por últimos en los voltagramas del sistema KEX-T5-PbS de la figura 4.2.4.4, el efecto del T5 es más o menos constante repitiendo un aumento en las corrientes de la curva anódica, en este caso cuando se aumenta la concentración del depresor en la mezcla con colector las curvas anódicas se vuelven muy irregulares.

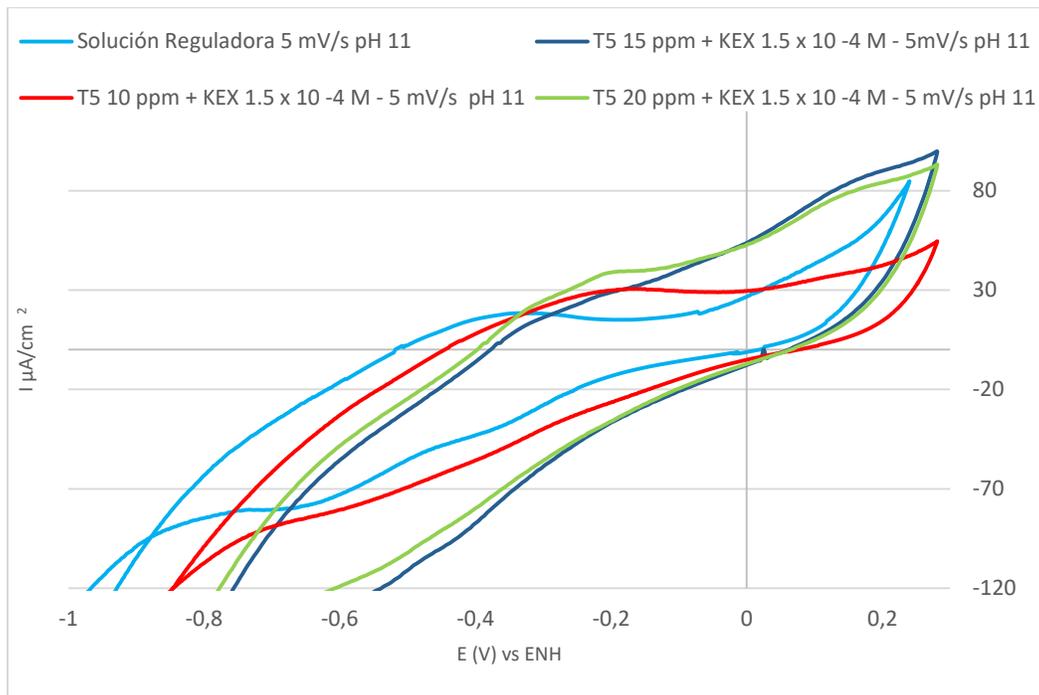


Figura 4.2.4.4 Voltagrama del efecto de la Concentración de T5 en el sistema KEX-T5-PbS a 5 mV/s pH 11.

En la figura la figura 4.2.4.4 aparecen dos picos, el primero cuyo potencial se movió a la zona de adsorción del KEX es asociado a el equilibrio E9 tabla 4.2.4.4.A, mientras que el segundo se propone a la formación de un precipitado $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mediante el equilibrio E12 mostrado en la tabla 4.2.4.4.B, por último, si se observa la curva de la solución reguladora el pico representa la formación de PbO .

Tabla 4.2.4.4.A Comparativo del Pico Anódico en el Sistema con KEX- PbS- T5 a pH 11.

Primer pico anódico 1° _{pax11}		
E9 $2\text{PbS} + 4\text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{PbX}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ ($E_0 = 0.194 \text{ V}$)		
$E_{\text{H}} \text{ Teórico} = 0.194 - 0.44 \text{ pH} + 0.007 \log [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 0.0295 \log [\text{X}^-]$		
$E_{\text{H}} \text{ Teórico} = -198 \text{ mV}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (mV) Experimental
5 mV/s	10 ppm	-195
	15 ppm	-191
	20 ppm	-207
	Promedio	-197

Tabla 4.2.4.4.B Comparativo del Primer Pico Anódico en el Sistema con KEX-PbS- T5 pH 11.

Segundo pico anódico 2 ^o _{pax11} $E_{12} \text{ PbX}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{X}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- (E_0 = 0.800 \text{ V})$ $E_H = 0.800 - 0.059 \text{ pH}$ $E_H \text{ Teórico} = 151 \text{ mV}$		
Velocidad de barrido	Concentración T5	EH (mV) Experimental
5 mV/s	10 ppm	----
	15 ppm	161
	20 ppm	147
	Promedio	154

El 1er pico anódico a pH 11 (1^o _{pax11}) está muy cerca del potencial -200 mV, a pH 11 los diagramas E_H vs pH indican que es más probable entrar en condiciones donde los precipitados son más estables, aunque se ha demostrado que el KEX tiene un buen rendimiento para ser absorbido por el mineral de plomo como se observara más adelante en las flotaciones.

Se sugiere que el efecto de “buena adsorción” del KEX lo provoca el *Schinopsis Lorentzii* ya que logra deprimir y “limpiar” el seno de la solución de elementos que pueden competir por el ion Xantato. Aunque el diagrama Galena-Xantato-Oxígeno a pH 11 también indica que no se favorece la estabilidad del PbX_2 , y en cambio los iones estables como el HPbO_2^- y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ interactúan de tal manera que llegan a formar especies con el plomo cuya solubilidad es alta.

Se sabe que para pH elevados comienzan a formarse en la Galena especies oxidado-carbonatadas producto de la disolución aumentada del CO_2 del aire en la solución [18]. Por lo que se esperaba encontrar equilibrios de especies poco flotables en el voltograma 4.2.4.4. La acción y el efecto de estas especies en relación en masa tienen un impacto apreciable en la flotación, porque el rendimiento del colector disminuye y se consume una gran cantidad de Xantato para tener la misma recuperación mineral. Un ejemplo es que para la flotación de cerusita los requisitos de colector son aproximadamente 20 veces mayores que para la flotación de la Galena sin superficies oxidadas o carbonatadas [44].

Con la adición de KEX en la figura 4.2.4.4 hay un solo un equilibrio responsable de que el mineral flote en el primer pico anódico se propone el equilibrio E9 el cual es el único que forma PbX_2 , se propone que este equilibrio está en competencia con mayor número de especies que contribuyen al efecto hidrofílico como la anglesita, el mecanismo dominante será el que determine las capacidades de la Galena para ser arrastrada por las burbujas de aire o para deprimirse. A este pH con el mismo tiempo de acondicionamiento los voltagramas de pH más alcalinos reducen el número de picos anódicos, pero el T5 mantiene su reactividad en la superficie.

Igualmente, a pH muy básico el ion S^{2-} puede actuar como agente sulfurizante de óxidos y precipita como sulfatos los iones metálicos en solución. Las reacciones de sulfurización comúnmente se llevan a pH mayores de 10, donde la especie predominante del ion sulfuro es el ion bisulfuro (HS^-), y las superficies minerales presentan un alto grado de hidratación.

En el segundo pico anódico 2^o_{pax11} en 151 mV solo es visible en las curvas con concentración de T5 15ppm y 20ppm, el tanino puede estar impulsando el equilibrio E12 el cual se trata de un precipitado muy difícil flotar, la especie $Pb(OH)_2$ es un compuesto muy poco soluble en agua, puede disolverse apenas 0,0504 gramos por cada litro a $25^\circ C$ en forma de masicotita y solo 0,1065 gramos por cada litro a $25^\circ C$ en forma de litargirio [Royal Society of Chemistry, 2015].

El $Pb(OH)_2$ es una especie estable a pH básico alto y con potenciales positivos, la presencia de este compuesto sugiere una disminución muy alta en la flotabilidad del mineral con respecto a otras condiciones de pH.

4.2.5 Efecto del pH en las Voltametrías.

En este apartado se compara el efecto general en los voltagramas al aumentar el pH. Durante la experimentación la actividad electroquímica del mineral cambia, un efecto evidente es el número de picos en cada curva. La figura 4.2.5.A muestra el comportamiento de la superficie del mineral sin reactivos durante la VC. Para pH 9 y 10 el PbO parece ser una especie predominante, mientras que a pH 11 en un sistema sin KEX predomina el $PbSO_4$.

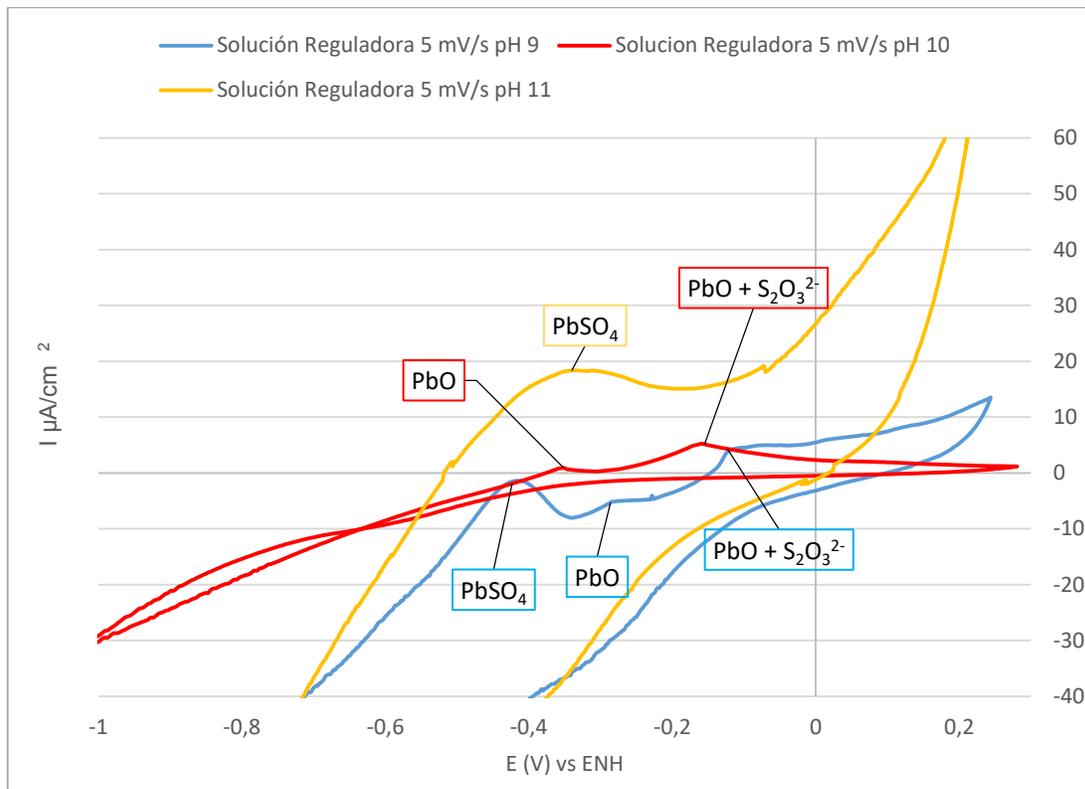


Figura 4.2.5.A Voltagrama del efecto del pH sobre sistema T5 20 ppm -PbS 5 mV/s

Al aumentar el pH hay mayor presencia de iones $S_2O_3^{2-}$, $HPbO_2^-$, SO_4^{2-} los cuales favorecen la aparición de especies no hidrofóbicas mostradas en la tabla 4.2.5., y sus equilibrios que suelen encontrarse en la Galena a pH alcalinos [15].

Tabla no. 4.2.5 Equilibrios de especies sin características hidrofóbicas que aparecen en medio alcalino $pH > 9$ [15].

$2PbS + 3H_2O \leftrightarrow 2Pb^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^-$ $\Delta G^\circ = 316.101 \text{ (kJ/mol)}$ $E^\circ = 0.409 \text{ (V)}$ $E_H = 0.32 - 0.044 \text{ pH}$	$2PbS + 7H_2O \leftrightarrow 2Pb(OH)_2 + S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8e^-$ $\Delta G^\circ = -471.643 \text{ (kJ/mol)}$ $E^\circ = 0.611 \text{ (V)}$ $E_H = 0.581 - 0.0737 \text{ pH}$	$2PbS + 7H_2O \leftrightarrow 2HPbO_2^- + S_2O_3^{2-} + 12H^+ + 8e^-$ $\Delta G^\circ = 635.675 \text{ (kJ/mol)}$ $E^\circ = 0.823 \text{ (V)}$ $E_H = 0.734 - 0.0885 \text{ pH}$
--	---	--

Termodinámicamente en condiciones de estabilidad las especies sobre la Galena a pH alcalino son netamente hidrofílicas, o en su caso forman precipitados muy difíciles de flotar aun con colector, los voltagramas muestran que efectivamente al aumentar el pH aparecen especies con menos capacidad de ser arrastradas por las burbujas de aire.

En la figura 4.2.5.B se muestra el efecto del pH sobre los tres sistemas PbS-KEX-T5 con 20 ppm de T5, KEX en el voltograma a pH 11 aparece Pb(OH)₂ con la formación del diaxantogeno representado por el equilibrio E12, también se observa que la curva a pH 11 puede ocultar reacciones de menor intensidad.

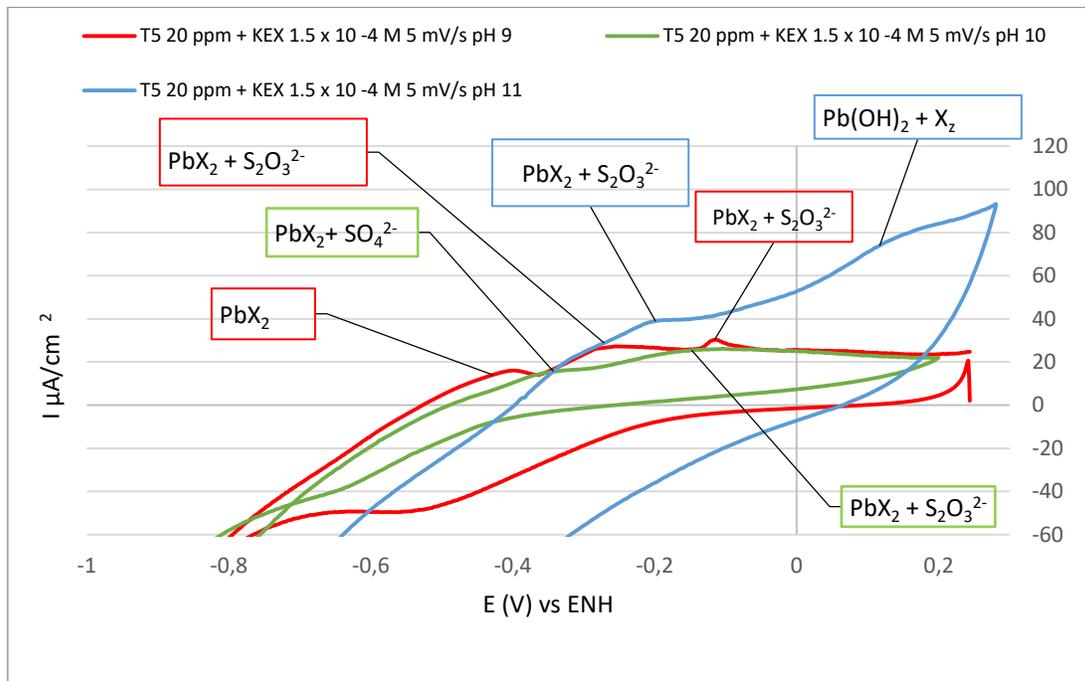


Figura 4.2.5.B Voltograma del efecto del pH sobre sistema KEX -T5 20 ppm -PbS 5 mV/s

La aparición de especies hidrofílicas en pH altos para especies sulfuradas ha sido estudiada [29], como lo muestra en la figura 4.2.5.C el efecto del pH sobre el Xantato para tres minerales sulfurados distintos demuestra que a mayor pH será necesario agregar más Xantato para obtener el mismo resultado en una flotación y obtener el mismo porcentaje de recuperación. Al asociarlo con los resultados de los voltagramas que comparan el aumento del pH se puede asegurar que la presencia de especies como iones $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y SO_4^{2-} son precursoras de especies no hidrofóbicas, además que a pH 11 se forman precipitados hidróxidos.

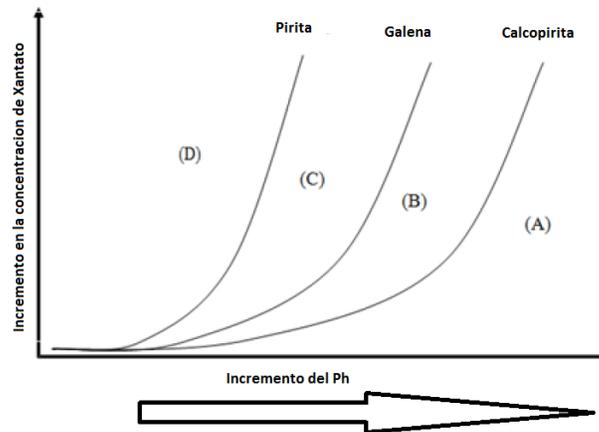


Figura 4.2.5.C Efecto del pH en el incremento de la concentración de colector tipo Xantato en distintos minerales sulfurados. [29]

En la figura 4.2.5.D están los voltagramas de sistemas KEX-PbS, este sistema es muy similar al sistema T5- KEX- PbS en ambos aparecen especies que son más hidrofílicas y que coinciden en la formación de iones sulfato, promoviendo superficies en el electrodo no favorables a la adsorción de KEX, así como la formación de óxidos e hidróxidos son difíciles de flotar [48].

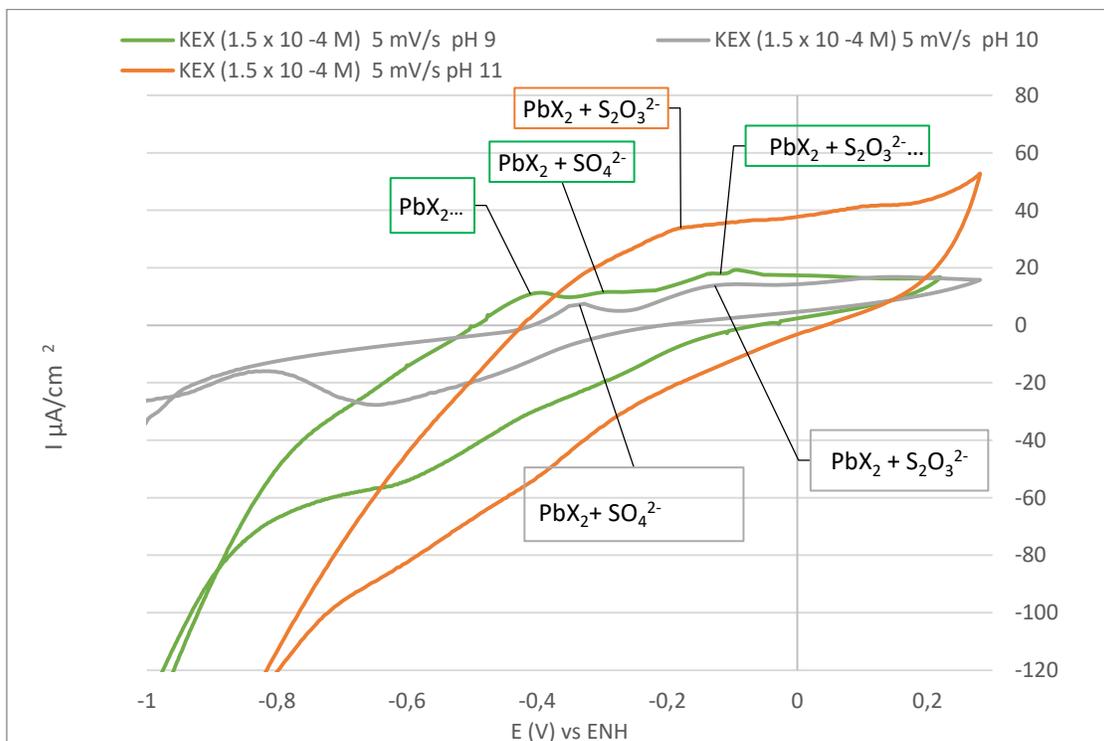


Figura 4.2.5.D efecto del pH en los Voltagramas de los sistemas KEX-PbS a 5mV/s.

Generalmente la química superficial de la mayoría de los minerales es afectada en condiciones alcalinas desarrollando una carga negativa [15], cada mineral cambia desde carga negativa hasta carga positiva a algún pH particular, es posible manipulan la atracción de colectores a sus superficies por el ajuste del pH, en un sistema real normalmente al agregar a la pulpa grandes cantidades de la cal y la sosa, los iones Ca^{2+} y Na^{2+} tienen efectos de neutralización de acidez pero también forman precipitados que disminuyen la flotación. Si hay un cambio de carga en la superficie de mineral hacia una carga polar la depresión es mayor, pues el mineral y las partículas de ganga se humedecen más fácilmente con agua, el aumento de pH debe relacionarse también con la presencia de iones sulfatos y sulfitos, el ion sulfuro cuyo que tienen un radio molecular es relativamente grande con baja hidratación y con la presencia de carbonatos, sulfatos y sulfitos con radio menor y alta hidratación [29].

Los diagramas de Pourbaix por otro lado muestran especies dependientes del pH, pero no consideran la cinética de reacción, en las técnicas voltamétricas la velocidad de barrido es un factor importante al momento de interpretar los resultados de cada experimento ya que afectan la cinética. A pesar de ello cabe destacar los diagramas EH vs pH fueron de gran utilidad para determinar los equilibrios que se proponen en cada pico.

Por último, en esta investigación se puede descartar la presencia de carbonatos. En cambio en un proceso industrial se agregan grandes cantidades de cal u óxido de calcio CaO que actúan con el mineral formando carbonatos, esto afecta la superficie del mineral, también debe contemplarse que debido los grandes volúmenes de agua y de aire que se manejan en la industria, estas fases están en contacto todo el tiempo ya sea por la atmósfera o por las condiciones del burbujeo en las celdas por tal razón hay una gran cantidad de CO_2 proveniente del aire que se disuelve en la solución, la concentración de este deja de ser despreciable porque da paso a reacciones como el carbonato de Plomo.

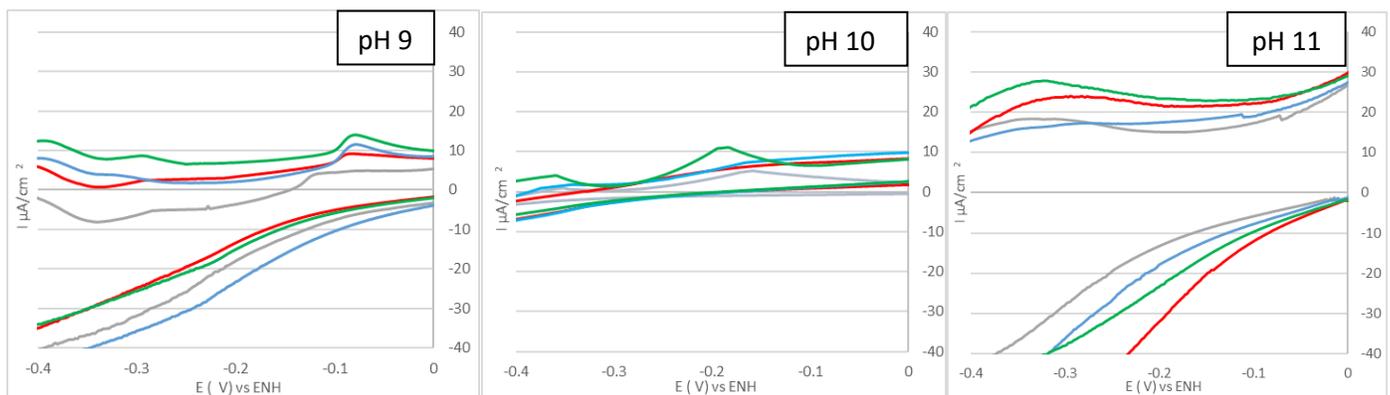
A pH básico más allá de que el agua reaccione con el dióxido de carbono gaseoso formando ácido carbónico el efecto importante del CO_2 es sobre la superficie del mineral porque reacciona con los productos provenientes de la sulfurización, pasivando los sulfuros o minerales sulfurizados con una capa de carbonatos afectando la flotación mediante la ecuación [44].



4.2.6 Comportamiento de la concentración Schinopsis Lorentzii sobre en las curvas.

Para observar el efecto del aumento del T5 sobre los equilibrios se asoció un pico a un equilibrio, el potencial experimental se compara con el potencial teórico, fue evidente que los valores no coincidieran exactamente principalmente porque el sistema no ha alcanzado el equilibrio, porque las reacciones dependerán de la cinética de reacción, los eventos de difusión y fenómenos de superficie que se den en la reacción general, así como también de las condiciones mecánicas de reacción dentro de la celda como falta de agitación, estas variables no se toman en cuenta en la experimentación ni en los cálculos y son las posibles responsables de la diferencia entre potenciales teóricos y experimentales. Aun así es posible encontrar una relación entre el resultado de la corriente pico de cada equilibrio y el aumento del Schinopsis Lorentzii.

Al observar el efecto del Schinopsis Lorentzii sobre los picos, este parece disminuir al aumento del pH disminuyendo la separación de corrientes, al hacer un zoom en un intervalo de E(V) es evidente que para el sistema T5-PbS la corriente anódica es directamente proporcional a la concentración de T5. Al incrementar el pH, en los voltagramas del sistema T5-PbS de la figura 4.2.6 se puede asegurar que no se alteran las propiedades del T5, en términos generales el efecto del depresor es más o menos constante al cambiar el pH, la respuesta del sistema se sigue manteniendo, al aumento de la concentración de T5 los picos anódicos son más altos y la tendencia se mantiene en los tres valores de pH.



--- Solución Reguladora --- 10 ppm T5 --- 15 ppm T5 --- 20 ppm T5

Figura 4.2.6 Comparativo del efecto del Schinopsis Lorentzii en los Voltagramas al aumento de pH.

Como se mencionó no hay reportes del proceso de adsorción del depresor en la superficie de Galena, pero se puede afirmar que existe una acumulación de T5 en la superficie interfacial entre el electrodo y la solución, que promueven una discontinuidad natural de los enlaces de la superficie mineral [15]. Sin conocer la naturaleza del enlace se puede asegurar que las curvas anódicas son afectadas, y que esto aumenta la mojabilidad de la partícula de Galena.

Según la ecuación de Randles-Sevcik la intensidad de corriente pico anódica (I_{pa}) para un sistema es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva, en todos los sistemas los resultados demuestran que los equilibrios de oxidación en el electrodo aumentan al aumentar la concentración de T5.

El T5 además de ser depresor de sulfuros tiene un efecto sobre partículas ultra finas, estos fenómenos se deben tener en cuenta, hay estudios [15] donde se muestra el efecto dispersante de la lama de partículas ultra finas primarias que tienen una alta superficie específica, estos aglomerados pueden ser responsable del mayor gasto de reactivos colectores en la flotación.

4.3.1 Discusión de Resultados de Análisis Granulométrico.

Como se observa los resultados del análisis granulométrico de la figura 4.3.1 la mayoría del mineral se encuentra en la malla 200, demostrando que el 88% de la muestra se encuentra en un tamaño de 74 μm . Determinando que el mineral proporcionado tiene un grado de liberación adecuado para realizar las pruebas de Flotación.

Esto se debe a que a nivel industrial las partículas del mineral de Galena en la pulpa normalmente suelen situarse entre tamaños de malla entre 48 y 270 [18] para poder lograr una buena flotación, como comportamiento general es que para tamaños gruesos (mayores a malla 48) las partículas tienden a asentarse en el fondo de la celda de flotación, y por otra parte si la pulpa contiene partículas muy finas (menores a malla 270) la recuperación de los sulfuros valioso se verá reducida ya que se perdería en forma de lamas, al estar la pulpa muy diluida se le conoce como: “pulpa aguada” se estaría pasando menor tonelaje de sólidos por volumen de líquido y se obtendría muy poco rendimiento del proceso.

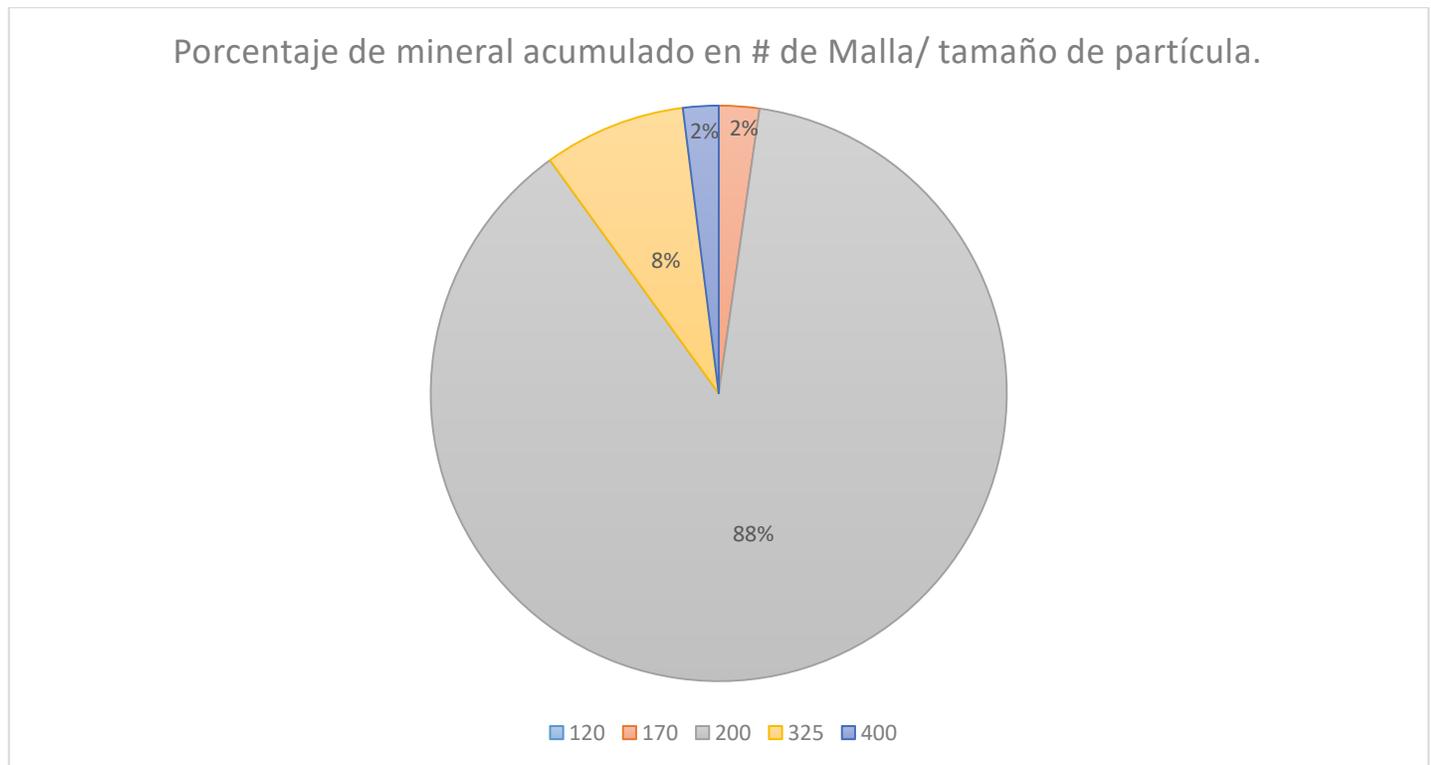


Figura 4.3.1. Porcentaje del mineral retenido en cada malla.

4.3.2 Análisis de Flotaciones del mineral PbS-ZnS.

Para el análisis de resultados de las flotaciones fue necesario procesar los datos del AAS en graficas de % de recuperación y % de ley, así como hacer un balance metalúrgico de cada metal, los resultados de la flotación Bulk fueron evaluados posteriormente evaluados contra los resultados de VC.

La notación que se le dio a los sistemas de flotación y sus reactivos fue:

- Sistema 1 (S1) Mineral PbS-ZnS solo con activador y espumantes.
- Sistema 2 (S2) Mineral PbS-ZnS + T5 20 ppm + KEX con activador y espumantes.
- Sistema 3 (S3) Mineral PbS-ZnS + T5 20 ppm con activador y espumantes.
- Sistema 4 (S4) Mineral PbS-ZnS +KEX con activador y espumantes.

El sistema 1 fue para exhibir la flotabilidad natural del mineral PbS-ZnS ya que existe una hidrofobicidad por parte de la Galena y de la esfalerita en condiciones alcalinas sin reactivo [45], especialmente en el caso de la Galena que tiene una estructura inherente típica que provoca una particular flotabilidad. Ya en los trabajos de Gaudin [28] se clasificó la Hidrofobicidad natural de diferentes minerales según su estructura cristalina y mostró que la mayoría de los minerales de sulfuro eran naturalmente hidrófobos y que esta característica era afectada por el pH. En el sistema 2 se estudió el efecto del depresor T5 y colector KEX en mezcla, posteriormente el sistema en el sistema 3 solo depresor y en el sistema 4 solo el colector.

La respuesta del mineral sulfuro de plomo a través de pruebas de flotación a nivel laboratorio fueron comparados con los equilibrios propuestos con la finalidad de estimar la concentración de T5 y pH para maximizar el grado de recuperación y ley de plomo en los concentrados. Las pruebas de flotación se diseñaron para encontrar la variable de respuesta de la concentración de T5, también otros factores que se estudiaron en las gráficas fueron el efecto de la adición de colector y el efecto del pH. Los resultados de este estudio permitieron estimar el efecto significativo que el colector ejerce en la recuperación de plomo con y sin colector.

4.3.3 Comportamiento de la Galena en las flotaciones.

A continuación, se presenta el análisis de las flotaciones Bulk del mineral Galena-Esfalerita poniendo énfasis en el % Recuperación, así como el % Ley de Pb y en el siguiente apartado en el comportamiento de Zn.

La figura 4.3.3.A plantea como la concentración de Plomo en los concentrados vario en los distintos sistemas, el color de la columna representa los distintos pH. Para el primer sistema (S1) como era de esperarse la Galena tiene una flotabilidad natural a pH alcalino cuyo valor máximo se alcanza a pH 9 solo agregando espumante y activador, relacionándolo con los valores propuestos obtenidos en los VC a ese pH hay formación de PbO y $PbSO_4$ sin embargo a pesar de que estas especies involucran la depresión, el porcentaje de recuperación es cercano 20 %. La relación entre la flotación del sistema 1 con las VC , debería hacerse con respecto a los voltagramas de solución reguladora, es decir donde no hubo reactivos que interactuaran con la superficie de la partícula directamente y las propiedades de flotación eran las naturales.

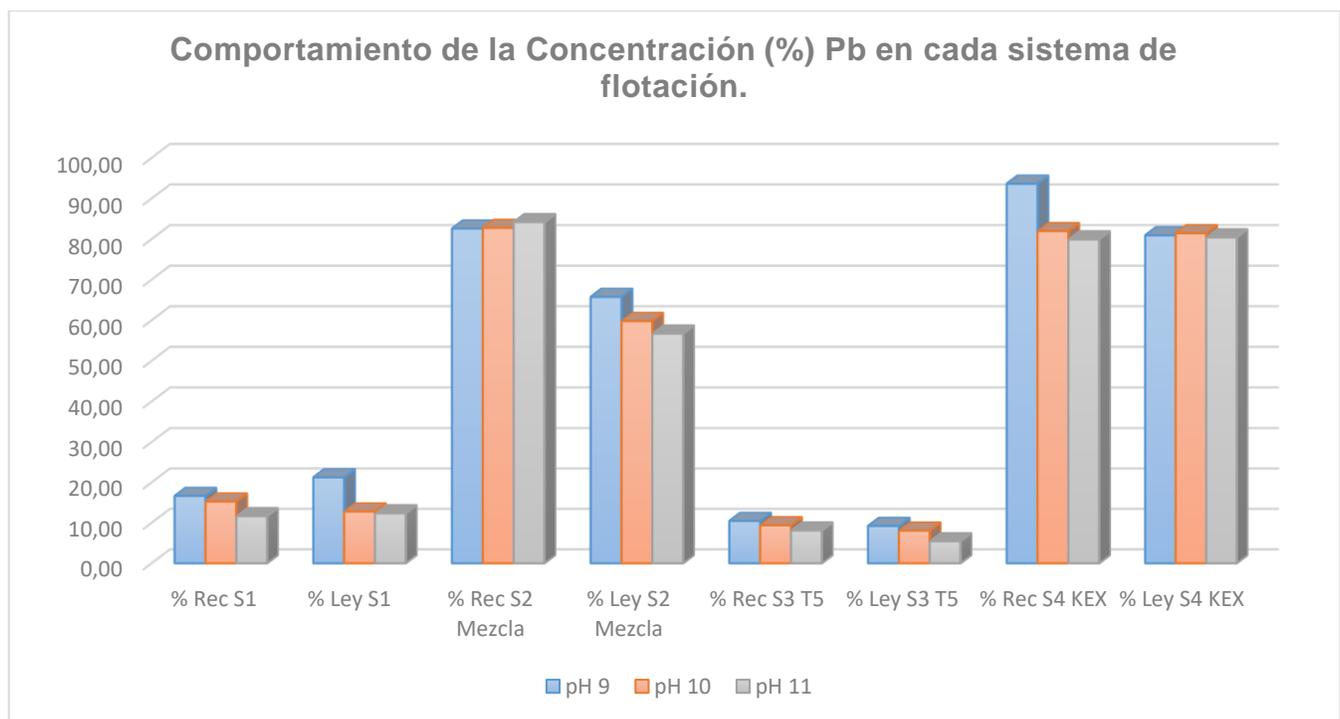


Figura 4.3.3.A Comportamiento del Pb en cada sistema a distintos pH.

En contraparte el denominado sistema 2 Mineral de PbS+T5 20 ppm + KEX, muestra dos efectos importantes, en primera instancia el % de recuperación del Pb se mantiene alto, pero a la vez el % Ley_{Pb} del concentrado disminuye bastante, ese efecto se puede traducir como un decaimiento en la selectividad del mineral, en la flotación se están obteniendo concentrados con buena cantidad de Galena y a la vez se está arrastrando esfalerita o materiales estériles, una recuperación alta indica que la mayoría de la Galena se está recuperando en las espumas, pero para este caso los otros materiales que flotan junto a la Galena provoca que el % Ley_{Pb} disminuya. Si observamos las especies predominantes de la tabla 4.3.3.A es claro que el PbX₂ es el principal promotor de la flotación, en combinación con T5 pudiera estar en competencia con la promoción de especies oxidadas que deprimen la Galena, por otro lado también el % Ley_{Pb} de la Mezcla decae al aumentar el pH teniendo su mínimo a pH 11, si se observa las especies propuestas según los voltagramas es en pH 11 donde hay un precipitado asociado Pb(OH)₂ y PbSO₄, ambas especies no propician la flotación por lo que puede ser la presencia de estos compuestos los responsables del decaimiento en el % Ley_{Pb} del concentrado.

Tabla 4.3.3.A Predominancia de especies oxidadas propuestas a partir de las VC., en los sistemas donde hay mezcla de T5 20 ppm- 1.5×10^{-4} M KEX (S2) comparadas solo con sistema donde había solo depresor (S3).

pH	Sistema KEX + T5 (S2)	Sistema con solo T5 (S3)
9	PbX ₂ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	PbSO ₄ , PbO
10	PbX ₂ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	PbO, S ₂ O ₃ ²⁻
11	PbX ₂ , Pb(OH) ₂ , X ₂ , PbSO ₄	PbSO ₄ , S ₂ O ₃ ²⁻

Para el sistema 3 PbS-ZnS + T5 20 ppm la depresión del mineral es bastante pronunciada como se observa en la tabla 4.3.3.A esto se debe en gran medida a la presencia de especies que no propicia la hidrofobicidad, se abate la flotación natural de la Galena, y más adelante al observar el efecto en la flotación de la esfalerita será evidente que la recuperación de zinc fue también muy afectada.

Finalmente, para el sistema 4 Mineral de PbS + KEX los % de recuperación y de ley en concentrado son muy altos, en este sistema se esperaban tener los valores más altos de ley y de recuperación de plomo, ya que no hay un reactivo que afecte de manera negativa la flotación, sin embargo, respecto al porcentaje de recuperación de Galena, se observa que decae casi un 10% al aumentar el pH de 9 a 10 y manteniéndose casi igual para 11. Si se compara con el sistema 2 donde hay presencia de T5 y KEX los taninos mantienen constante el porcentaje de recuperación del mineral, es interesante que inclusive en pH 10 y 11, este porcentaje es ligeramente más alto. Esto se podría justificar en la afinidad del T5 por otros elementos en la pulpa que pudieran aumentar la eficiencia de adsorción del KEX con la Galena para observar con mayor claridad este efecto se muestra en la figura 4.3.3.B solo el comportamiento de la recuperación de la Galena.

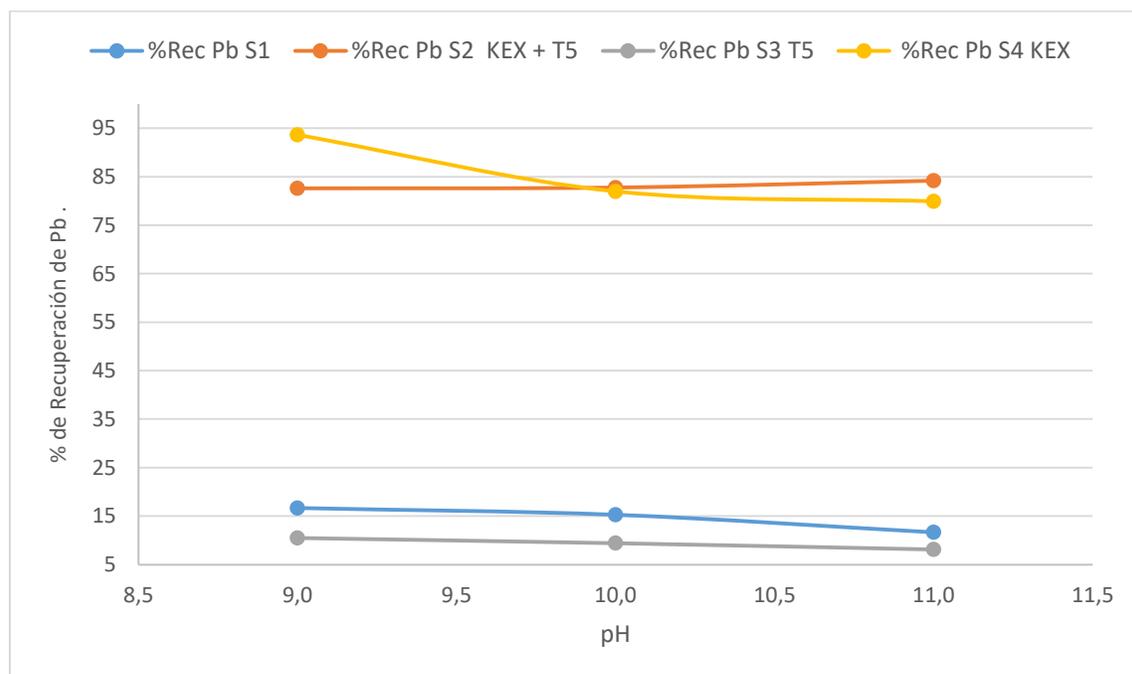


Figura No 4.3.3.B Comportamiento del % Recuperación de la Galena.

La figura 4.3.3.C demuestra que el KEX tiene un comportamiento constante sobre el %Ley_{Pb} de Galena en un sistema donde solo se agrega el colector, se está concentrando aproximadamente a misma fracción de Galena en cualquier pH, no obstante, al agregar el depresor el %Ley_{Pb} se ve afectado considerablemente y decae en un 20%. Como se mencionó en la parte de las voltametrías las especies formadas durante la flotación influirán en el %Ley y % de recuperación, la figura 4.3.3.C aporta una imagen del efecto de los reactivos al efecto del %Ley_{Pb} y se puede asociar la representación gráfica con las especies o equilibrios propuestos en el capítulo anterior para cada sistema.

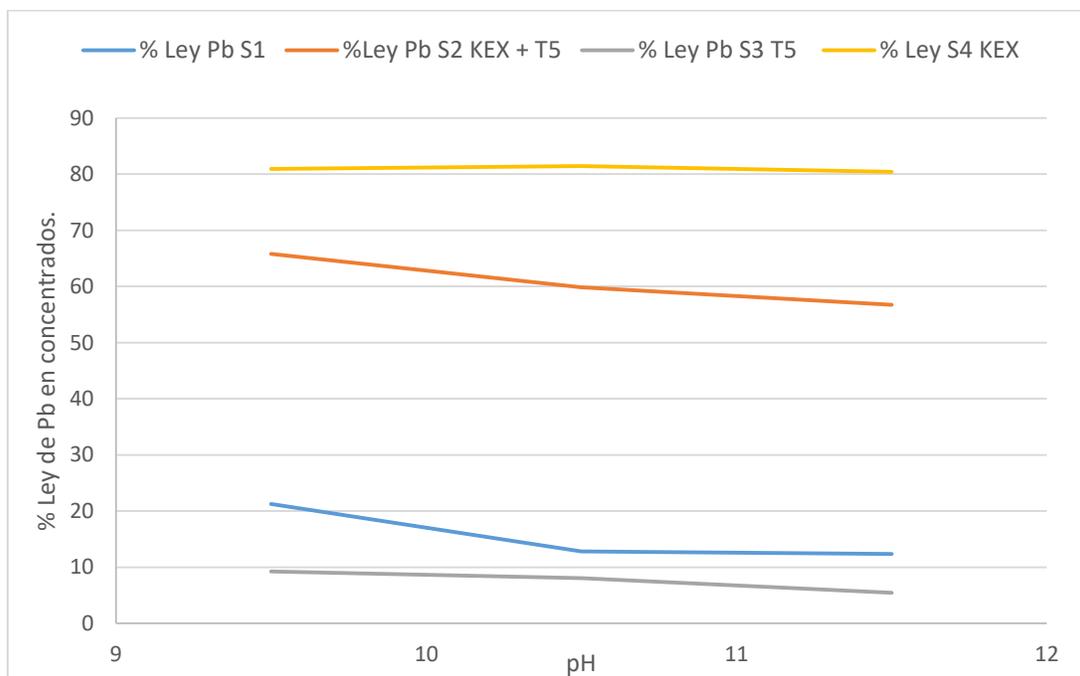


Figura No 4.3.3.C Comportamiento % Ley de Pb concentrados.

El sistema 1 (curva azul) solo representa la flotabilidad natural de la Galena, aquí el %Ley_{Pb} es considerable alto a pH 9 llegando a 20% aproximadamente, tomando en cuenta que no se agrega ningún reactivo, en este sistema la Galena flotada solo dependerá de la estructura cristalina del mineral, y los sitios apolares que crea está en superficie derivados de los planos de clivaje que se forman durante su reducción de tamaño, estas interacciones son lo suficientemente fuertes para lograr una adsorción con las burbujas de aire, ya otros autores han

demostrado este efecto previamente [45] y coinciden en la disminución de este efecto con el aumento de pH.

Para la curva del sistema 2 (anaranjada) el mecanismo de adsorción del Xantato con Pb es el que rige el comportamiento hidrofóbico, aunque se ve afectado en competencia por el uso del T5 que promueve minerales oxidadas de plomo como el PbO, y en pH como 10 y 11 aparecen especies que aumentan la solubilidad de la superficie como la cerusita o como la anglesita PbSO₄ cuyo producto de solubilidad aumenta hasta 300 veces más [25] impactando en la ley y en la recuperación del concentrado.

Al aumentar el pH la presencia de un número significativo de cationes de plomo en los niveles superiores de su superficie disminuye el efecto del KEX [25]. El T5 aumenta la cantidad de especies cuyo producto de solubilidad (Kps) es mayor con respecto al del sulfuro como los son carbonatos y sulfatos de plomo, si se comparan los equilibrios de los voltagramas cuando se agrega KEX y T5 se observa que aparecen especies con mayor solubilidad, referirse a la Tabla No. 4.3.3.B, de ahí se puede decir que la flotabilidad del mineral disminuye siendo muy evidente en el sistema 3 y en el sistema 2 aun con la adsorción de Xantato.

Para el sistema 3 (curva gris) la dificultad para alcanzar una superficie repelente al agua, está íntimamente asociada a la gran hidratación de carbonatos, sulfatos y silicatos lo que a su vez se debe a la interacción de las moléculas de agua con los sitios polares que se crean en las superficies especies promovidas por el T5, como resultado la adsorción de moléculas de agua en la superficie se forman grupos hidroxilo, siendo la superficie mucho más hidrofílica comparada con la superficie de los sulfuros por ello el % Ley_{Pb} es muy bajo en estos sistemas.

Tabla No. 4.3.3.B Solubilidad de minerales de Plomo.

Mineral	Kps (Latimer 1952)
Galena PbS	7×10^{-29}
Cerusita PbCO ₃	$1,5 \times 10^{-13}$
Anglesita PbSO ₄	$1,3 \times 10^{-8}$

Para el sistema 4 (curva amarilla) donde solo se agregó KEX el desarrollo de la hidrofobicidad de las partículas sulfuradas se basa en el proceso anódico que involucra la descomposición del colector, y la formación del respectivo Xantato del metal PbX_2 . Como último comentario se menciona que de manera imprevista se observaba un efecto al agregar el T5 durante la flotación en los elementos dispersos en la pulpa, dicho fenómeno fue la disminución de “natas” de partículas de ganga en las espumas.

4.3.4 Comportamiento de la Esfalerita en las flotaciones.

Para el caso del Zn el cual está presente como esfalerita en las muestras de mineral que se usaron para flotación, se incluyen los resultados graficados del balance de este metal, se ilustran en la figura 4.3.4. El comportamiento del mineral fue muy similar al mostrado por la Galena destacando que también tuvo un porcentaje de flotabilidad natural, y también se destacan los porcentajes de recuperación que se tienen en los sistemas donde se agregó KEX. Se comenta que hubo un inesperado efecto en el concentrado al agregar T5 en las flotaciones, los resultados de % Ley_{Zn} en los concentrados no disminuyeron con respecto al donde se estudió de flotabilidad natural. Se desconoce qué efecto tiene el T5 en la superficie de esfalerita, pero se agregan los resultados para observar comparativamente como se comportó el principal mineral que acompañaba a la Galena durante la flotación.

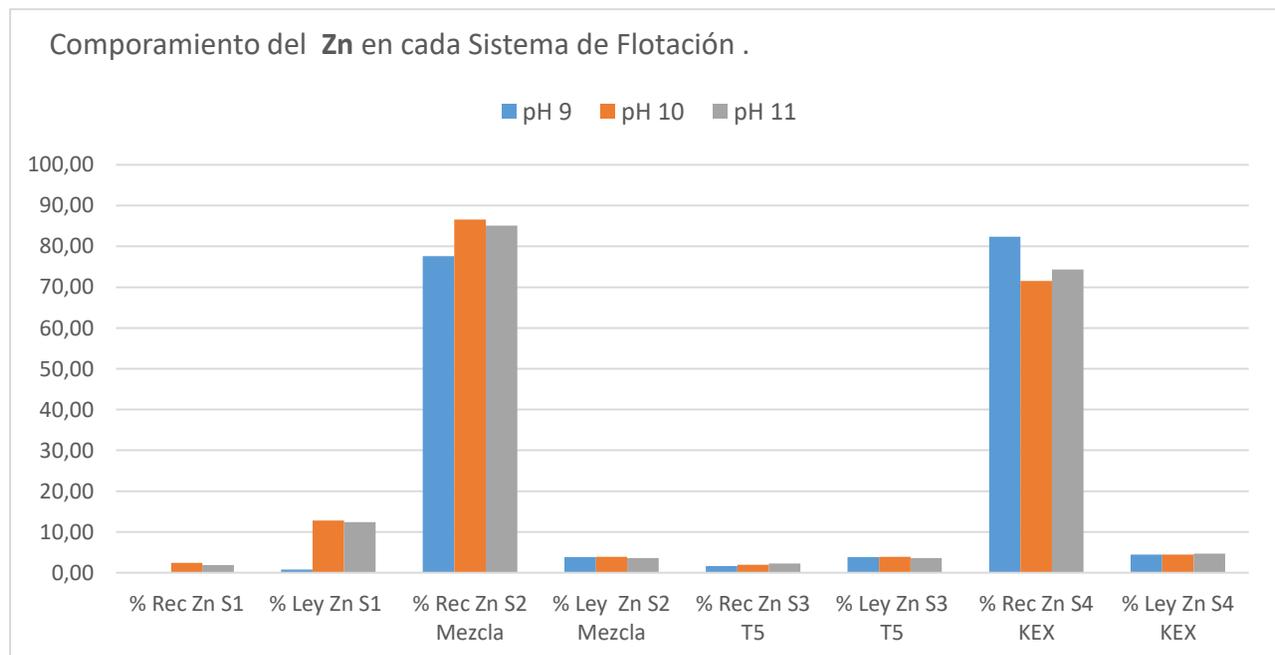


Figura No 4.3.4. Comportamiento de Zn con la adición de cada reactivo.

4.3.5 Efecto de Schinopsis Lorentzii en las flotaciones.

Para las flotaciones se usó una única concentración de T5 20 ppm, tratando de encontrar un comportamiento y manteniendo constantes otras variables como tamaño y grado de liberación de partícula, también el tiempo de acondicionamiento. Al agregar el T5 se puede destacar como el mecanismo medular la formación de especies oxidadas que en superficie afectan la hidrofobicidad de la partícula, ya se ha mencionado que los derivados de quebracho se usan en la fase de limpiadores para deprimir materiales como mineral de zinc, hierro y calcio, al igual que estos se demostró que la Galena es deprimida por acción de óxidos en la superficie que vuelven más mojable las partículas. Plaskin y Shrader tuvieron varias percepciones sobre cómo los taninos interactuaron con las superficies de los minerales, debido a su composición se determinó que los taninos eran semi-coloidales con enlaces de hidrógeno presentes que llevan una carga de superficie negativa debido a los grupos fenólico- y OH- por ende reaccionan inicialmente con las superficies de minerales por fisisorción. Esta reacción no es exclusiva de la superficie mineral, también interactúa con el colector que se está utilizando se cree que atrae, pero atrae a los colectores catiónicos [6]. El potencial electrocinético del mineral es ligeramente negativo con la adición de pequeñas cantidades de tanino, esta carga superficial negativa rechaza los colectores aniónicos. El uso de T5 en un circuito depende en gran medida de los otros reactivos, así como del esquema de flotación y sus concentraciones. Las concentraciones estudiadas en este trabajo son ordinarias a nivel industrial, pero a escala.

Si los grupos -OH del T5 interactúan con el sulfuro de plomo por adsorción en un sitio de superficie de plomo, por intercambio iónico o simplemente por la formación de puentes de hidrógeno queda a discusión ya que los voltagramas no logran ofrecer mayor información. A manera general la adición de T5 representa un aumento en la concentración de especies oxidadas en la superficie que inhiben la flotación, pero no la adsorción del colector a la superficie.

En otras investigaciones sugieren que el condensado tanino el cual contiene varios grupos funcionales a lo largo del esqueleto de la molécula llegan a reaccionar con iones metálicos como el grupo o-catecol [34]. El Pb se somete a esta reacción para formar complejos estables [35,36], la reacción entre el grupo funcional y los iones puede ser como la que se muestra en la figura 4.3.5.

Se propone en esta tesis una reacción similar con el ion Pb^{2+} , reacción que fue mencionada como la propuesta para la formación del 4to pico anódico en los voltagramas a pH 9, cercano a un potencial de 50 mV, la formación de esta especie implicaría la quimisorción del T5 sobre la superficie de la Galena, pero no sería determinante en su comportamiento en la pulpa de flotación ya que estaría en competencia con varios equilibrios.



Figura 4.3.5 Formación de Complejos por T5. [34]

El quebracho se debe agregar antes del colector para permitir que las superficies de la ganga y otras las partículas se vuelvan hidrofílicas, es importante el tiempo de acondicionamiento ya que pudiera haber diferencias marcadas en el grado de recuperación con respecto a otros tiempos de acondicionamiento, se sabe que la razón de la disminución de grado del efecto con el aumento del tiempo es por la pérdida de la película quebracho en las superficies del mineral, otra razón por la cual es probable que después de agregar KEX se recupere en gran medida el %Rey y %Rec en el concentrado [35].

Capítulo V

Conclusiones

- La calidad del cristal de Galena empleado como electrodo de trabajo, fue de 81.2% Pb, lo cual confirma que es un material adecuado para estudios electroquímicos.
- La Voltametría Cíclica con velocidad de barrido a 5 mV/s reveló con mayor claridad las corrientes pico de oxidación sobre la superficie de la Galena.
- El reactivo Schinopsis Lorentzii favorece la oxidación del colector KEX sobre la superficie del mineral PbS.
- Se propone que los Óxidos en superficie son los responsables de la depresión de la Galena y que estos aumentan con la concentración de Schinopsis Lorentzii.
- Se propone que una de las especies responsables de la depresión de la Galena es un organometálico formado por un grupo funcional del Schinopsis Lorentzii y el ion Pb^{2+} .
- Se propone el pH de 9, la concentración de 1.5×10^{-4} M de KEX y 20 ppm de T5, como las mejores condiciones para flotar Galena y deprimir esfalerita para tamaños de partícula de 74 μm .
- El depresor Schinopsis Lorentzii puede ser utilizado en complemento o en sustitución de reactivos depresores que tienen similares efectos. Con la ventaja de que el T5 es un producto de bajo impacto ambiental, no tóxico y de características poco residuales.

Capítulo VI

Apéndice

A.1. Método de la placa o método Whilhelmy.

Se utiliza una placa de vidrio de geometría rectangular y dimensiones conocidas suspendida con hilo verticalmente a una balanza de precisión figura A.1.A El lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del líquido para que se moje figura A.1.B. La masa de agua ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco para que se forme una interfase generando un aumento en la masa de agua, hasta que se produce el arranque; en la balanza se va ajustando la masa y se registra el último valor previo a la ruptura de la interfase.



Figura A.1.A Balanza granataria con sistema para medir tensión superficial.

El sistema que se usó para medir tensión superficial fue a partir de una balanza granataría a la que se le amarró un hilo cáñamo para sostener un vidrio rectangular, y mantenerlo paralelo al contacto con la superficie del agua contenida un recipiente plástico. Se calcula la fuerza vertical para determinar la tensión superficial. Las características y los resultados se muestran en el apéndice A2.

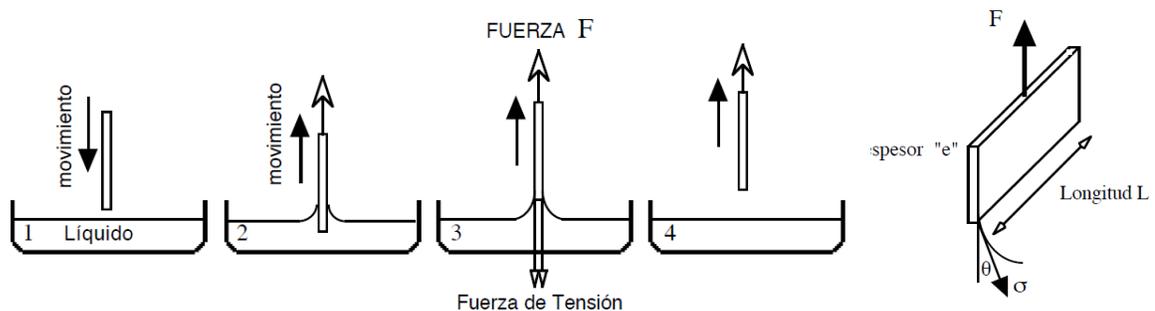


Ilustración A.1.2 Método de la placa de Wilhelmy.

A.2. Determinación de la concentración de KEX.

A continuación, se muestra la Tabla A.2 donde se concentran los resultados del método de la placa al aumentar la concentración de KEX, así como los cálculos de tensión superficial, en distintos valores de pH. En la figura A2 se observa el comportamiento de la tensión superficial al agregar KEX, y se determina la concentración de 1.5×10^{-4} M como la adecuada para la experimentación ya que es donde se abate eficazmente la tensión superficial.

Tabla A.2 Resultados método de la placa con KEX diferentes concentraciones en pH 9,10, 11.

Concentración	pH 9			pH 10			pH 11		
Molaridad	Δ peso (g)	ΔF (N)	γ (N/m)	Δ peso (g)	ΔF (N)	γ (N/m)	Δ peso (g)	ΔF (N)	γ (N/m)
0.00175	0.5	0.005	0.022	0.6	0.006	0.027	0.55	0.005	0.0243
0.0015	0.65	0.006	0.029	0.65	0.006	0.029	0.58	0.006	0.0256
0.001	0.8	0.008	0.035	0.75	0.007	0.033	0.6	0.006	0.0265
0.00015	1	0.010	0.044	0.83	0.008	0.037	0.9	0.009	0.0398
0.000125	1.4	0.014	0.062	1.4	0.014	0.062	1.5	0.015	0.0663
0.0001	1.7	0.017	0.075	1.8	0.018	0.080	1.7	0.017	0.0751
0	1.8	0.018	0.080	1.8	0.018	0.080	1.8	0.018	0.0795

Δ peso = Diferencia pesos ΔF (N)= Diferencia Fuerza γ (N/m) = Tensión Superficial

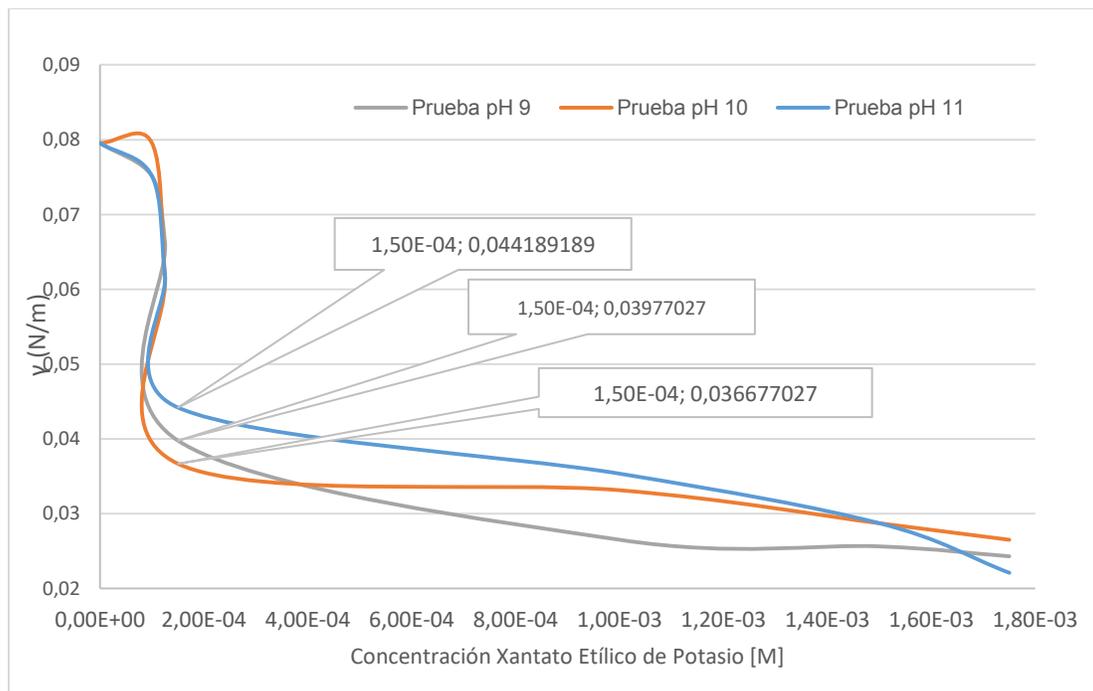


Figura A.2 Valores de Tensión superficial KEX [M.] vs Concentración Molar, por método de la placa.

A.3. Prueba de reproducibilidad.

La reproducibilidad del sistema se verificó realizando tres barridos al electrodo de Galena con las mismas condiciones a pH 9 y 5 mV/s, y como electrolito se usó solución reguladora. Para estos barridos se analizaron los resultados mediante Voltagramas con el fin de asegurar que el equipo tuviera una buena precisión, los resultados de esta prueba se observan en la figura A3, la reproducibilidad de las curvas se enfocó en los picos con valor máximo de intensidad para cada curva, fue evidente que las curvas fueron prácticamente iguales.

Por otra parte, estas pruebas ayudaron a establecer condiciones para que las mediciones se produjeran en proximidad a los valores Teóricos de Potencial sobre todo con respecto a la selección de velocidad de barrido 5 mV/s y 10 mV/s. Se usaron los mismos instrumentos durante toda la duración del estudio, se optó usar un electrodo de Ag/AgCl para todos los barridos de esta investigación. La figura A.3 muestra el comportamiento del electrodo solo con solución reguladora a 5 mV/s pH 9.

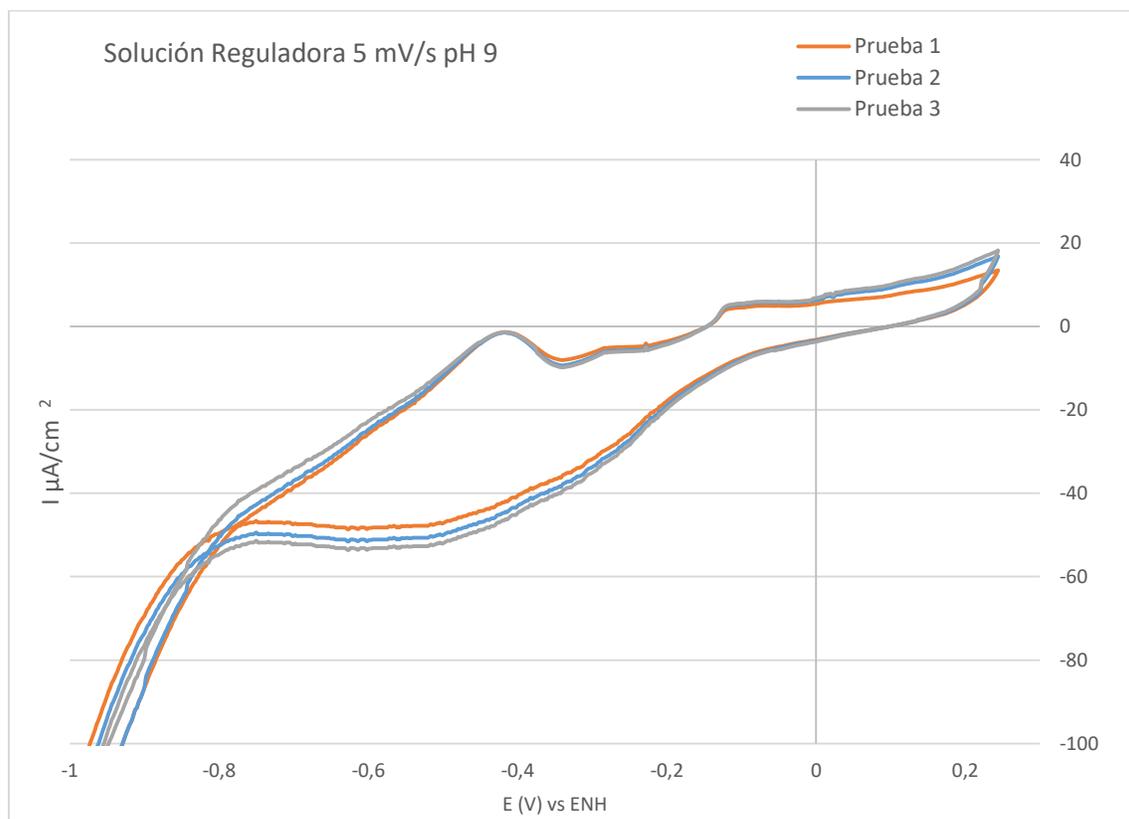


Figura A.3 Repetición del Sistema PbS con solución reguladora pH 9 a 5mV/s

A.4 Granulometría

La granulometría o número de malla es la distribución del tamaño de un grano que incluyen arenas, gravas, carbón activado, antracita, zeolita y una amplia gama otros medios granulares. Típicamente la granulometría esta expresada en la prueba U.S. Standard Sieve, con ayuda de una criba o pila de mallas o tamices. En la tabla A.4 se muestran las conversiones estandarizadas del número de malla a milímetros y pulgadas.

En minería las mallas o tamices que se utilizan generalmente son aquellas que permiten clasificar partículas mayores que aproximadamente 50 micras (0,050 mm). Cada malla o tamiz es representado por un número que indica la cantidad de hilos cruzados por cada pulgada cuadrada, por ejemplo: la malla número 8 tiene 8 hilos verticales 8 hilos horizontales formando una cuadrícula por cada pulgada cuadrada. Las granulometrías de los medios granulares utilizados en el tratamiento de agua se expresan en dos cifras, por ejemplo, un carbón activado de malla o granulometría 8 x 30 y quiere decir que es un rango de partículas que pasan por la malla número 8 (2.38 mm) y retenidas en la malla número 30. Lo que indica que la granulometría o el rango de partículas es de 2.38 mm hasta 0.595 mm

Tabla A.4 Conversión de número de malla (U.S. Standar Sieve) a milímetros y pulgadas.

Número Malla (U.S. STD. Sieve)	Mmilímetro mm	Pulgadas in
45	0.354	0.0139
50	0.297	0.0117
60	0.250	0.0098
70	0.210	0.0083
80	0.177	0.0070
100	0.149	0.0059
200	0.074	0.0029

A.5 Calibración del potenciostato.

Se aplica a una celda electrolítica un voltaje que varía linealmente con el tiempo de la forma $v=dE/dt$, también conocida como rampa de voltaje, después se invierte el barrido para completar un ciclo como cualquier otra voltametría cíclica. El rango de voltajes aplicados debe contener los potenciales de reducción y oxidación de las especies que se analizaran, para cerrar el circuito en una celda electroquímica, necesitamos un electrolito que permita el paso de la corriente, este electrolito debe tener especies que no contengan potenciales de reducción en el rango de potenciales a trabajar, las concentraciones de estos electrolitos son altas, del orden de 1M, mientras que las concentraciones de los analitos son del orden de 1×10^{-5} mM . El electrodo de trabajo usualmente es de platino o carbón vítreo, el electrodo auxiliar CE es platino cuidando que tenga una superficie comparable o mayor al electrodo de trabajo. La fig. A.4 muestra una onda triangular aplicada con una rampa $dE/dt=402\text{mV/s}$, se muestra también la respuesta que se obtiene en el seguidor de corriente para cierto experimento.

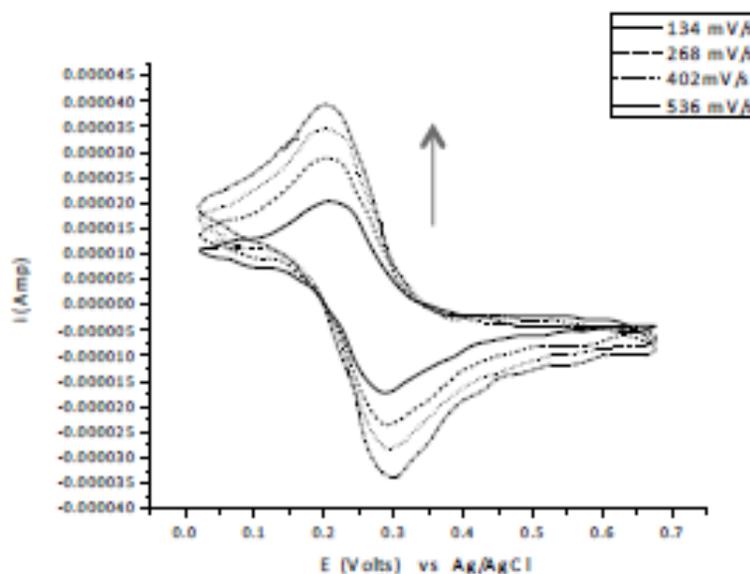
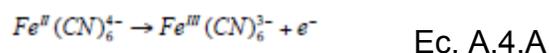


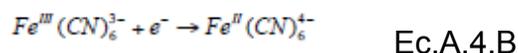
Figura A.4. Voltagramas del $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ para diferentes velocidades de barrido, 1M KNO_3 + 5mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Temperatura 23°C.

El potenciostato es calibrado por medio de experimentos de voltametría cíclica del ferricianuro de potasio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en nitrato de potasio y por medio de una resistencia que simula una celda electrolítica

El ferricianuro de potasio $K_3Fe(CN)_6$ es ampliamente utilizado en el laboratorio para demostrar y comprobar el funcionamiento de potencióstatos, ya que el par redox Fe(III/II) es generosamente reversible en variadas condiciones de temperatura y de concentración de analitos y electrolitos de soporte.



Cuando el ferricianuro de potasio se disuelve en agua, los iones de potasio y ferricianuro quedan débilmente ligados $[3K]^+ [Fe(CN)_6]^{3-}$. Al aplicar un barrido de potencial suficientemente positivo al electrodo de trabajo, el ferrocianuro *Fe II* se oxida, es decir, un electrón es extraído y se convierte en ferricianuro *Fe III*, estos electrones forman la corriente anódica I_{pa} . La concentración de iones *Fe II* en la vecindad del electrodo WE baja, la corriente eléctrica también, por otro lado, la densidad de los iones *Fe III* se incrementa. Cuando el barrido en la dirección positiva alcanza el punto de retorno, el potencial del electrodo de trabajo se hace menos positivo lo cual favorece la reducción de los iones *Fe III* generando el pico de corriente catódica I_{pc} :



Al final se comparan los valores teóricos con los obtenidos por el potencióstato, se utilizan esta especie porque el voltograma es prácticamente reversible, los voltogramas se realizan a diferentes velocidades de barrido, el cociente de los picos de corriente I_{pa}/I_{pc} es 0.8 en el mejor de los casos, este valor nos da una idea de que tan reversible es la reacción, cuando este valor es igual a 1.0 se dice que la reacción es 100% reversible.

A.6.A Ajuste de los cálculos de % Ley Mineral de los Concentrados.

Por ejemplo, para el Sistema 1 pH 9 /muestra 1* de la tabla 3.3.1.A. La cantidad de muestra que se peso fue de 0.1087 g y el resultado de la concentración fue 23.5 ppm, así que $(23.5 \times 10^4) / 10^6 * 100\% = 23.5\%$ de Pb en la muestra.

Para obtener el % Ley de Plomo se realizó lo siguiente PM (peso de la muestra) X % Pb en cada muestra:

$$\% \text{ Ley}_{\text{Pb}} = 0.1087\text{g} \times (23.5 / 100) = 21.7 \quad \text{Ec. A.6.A}$$

Este procedimiento se realizó para todas las muestras de cada uno de los sistemas, tanto para la lectura del Plomo como para el Zinc, los resultados son concentrados en la tabla 3.3.1.A y 3.3.1.B

A.6.B Cálculos para el % de recuperación.

Para el cálculo del porcentaje de recuperación de Pb y Zn se partió de la ecuación 3.3.3:

$$\% \text{ Rec } M = \frac{\text{Peso del Concentrado (WC) X \% Ley } M \text{ en Concentrado}}{\text{Peso de alimentación (WF) X \% Ley } M \text{ en la alimentación.}} \times 100\% \quad \text{Ec. A.6.B.1}$$

Para el Pb. Ejemplo con Muestra 1, pH 9, Sistema 1 de la tabla 3.3.2.A:

$$\% \text{ Rec Pb} = \frac{5.62 \text{ g (WC) X } 0.2165 \text{ (\% Ley PbC)}}{104.5 \text{ g (WF) X } 0.0723 \text{ (\% Ley Pb)}} \times 100\% = 16.09 \quad \text{Ec. A.6.B.2}$$

Para el Zn. Ejemplo con Muestra 1, pH 9, Sistema 1 de la tabla 3.3.2.B

$$\% \text{ Rec Zn} = \frac{5.62 \text{ g (WC) X } 0.064 \text{ g (\% Ley ZnC)}}{104.5 \text{ g (WF) X } 0.0045 \text{ (\% Ley Zn)}} \times 100\% = 0.08 \quad \text{Ec. A.6.B.3}$$

Capítulo VII

Bibliografía

- [1] Instituto Nacional de Estadística y Geografía. La minería en México 2015 Serie estadísticas sectoriales Número 24.
- [2] Chmielewski T. and Lekki J. Electrochemical Investigation on Adsorption of KETX on Galena, Mineral Engineering, 1989, Vol 2, 387-492 p
- [3] Nestor Perez Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Publishers 121 p
- [4] Wills, B.A. Tecnología de Procesamiento de Minerales. Editorial Limusa, 1ª Edición, México, 1987, p. 345-419.
- [5] Plieth W. Electrochemistry for Material Science, 118, 157, 154 p.
- [6] J.R. GARDNER and R. WOODS J. A STUDY OF THE SURFACE OXIDATION OF GALENA USING CYCLIC VOLTAMMETRY, Electroanal. Chem., 100 (1979) 447--459 447 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne Netherlands January 1979.
- [7] R. Woods, The Oxidation of Ethyl Xanthate on Platinum, Gold, Copper, and Galena Electrodes. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 76, No. 9, 1971 Relation to the Mechanism of Mineral Flotation Division of Mineral Chemistry, Australia Division of Mineral Chemistry 1971
- [8] A. Huerta-Cerdán*, J.M. de la Rosa, C.A. González, J. Genesca Cyclic voltammetry and dielectric studies on PbS-potassium ethyl xanthate-dextrine system under flotation and depression conditions Journal of Materials Processing Technology 143-144 (2003) 23-27 Departamento de Ingeniería Metalúrgica Universidad Nacional Autónoma de México., México
- [9] Pedro E. Sarquís; Víctor Ciribeni; Mercedes González EFECTO DEPRESOR DE REACTIVOS ORGÁNICOS SOBRE LOS COMPONENTES DE UN MINERAL DE FLUORITA Instituto de Investigaciones Mineras Argentina 2006
- [10] PLAKSIN, I. N. y SHAFEEV, R. S., Trans. Inst. in. Metall., Lond., 72, 407 (1963).
- [11] Woods, R., Electrochemistry of sulphide flotation. In: M.C. Fuerstenau (Editor), Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1. Am. Inst. Min. Metall. Eng., pp. v298-333. 1976.
- [12] S. A. Allison L. A. Gould M. J. Nicol A. Granville A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials Metallurgical Transactions October 1972, Volume 3, pp 2613-2618 December 1971
- [13] Trabar, W.J., 1983. A laboratory study of the influence of sodium sulphide and oxygen on the collectorless flotation of chalcopyrite. Int. J. Miner. Process., 11: 57-74.
- [14] Richardson, P.E. and Maust, E.E., Jr., 1976. Surface stoichiometry of Galena in aqueous electrolytes and its effect on xanthate interactions. In: M.C. Fuerstenau (Editor), Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1. Am. Inst. Min. Metall. Eng., pp. 364-392.
- [15] P.E. Sarquís, J.M. Menendez-Aguado, M.M. Mahamud, R. Dzioba Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides Journal of Cleaner Production 84 (2014) Universidad Nacional de San Juan, San Juan, Argentina
- [16] Pieter B. Venter, Mirek Sisa, Marthinus J. van der Merwe, Susan L. Bonnet, Jan H. van der Westhuizen Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 1: The chemical composition of quebracho (Schinopsis lorentzii and Schinopsis balansae) heartwood extract Phytochemistry 73 (2012) 95-105 Department of Chemistry, University of the Free State, Nelson Mandela Avenue, South Africa.

- [17] Yuehua Hu, Wei Sun, Dianzuo Wang *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals* Tsingtu University Press, Beijing 2009.
- [18] Maurice C. Fuerstenau, Graeme Jameson, Roe-Hoan Yoon, "Froth Flotation: A Century of Innovation", Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2007.
- [19] P. Somasundaran, Dianzuo Wang, *Solution Chemistry: Minerals and Reagents*, Columbia University, New York USA
- [20] P.J. Guy and W.J. Trahar the influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of Galena *International Journal of Mineral Processing*, 12 (1984) 15-38 Amsterdam - Printed in The Netherlands Division of Mineral Engineering, Clayton, Vico (Australia) March 28, 1983.
- [21] Tolun, R. and Kitchener, J.A. (1964) Electrochemical Study of Galena-Xanthate-Oxygen Flotation System. *Trans LM.M.*, 73, 313, *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, Vol.3 No.3, July 29, 2014
- [22] Toperi, R. and Tolun, R. (1969) Electrochemical Study and Thermo-Dynamic Equilibria of the Galena-Xanthate-Oxygen Flotation System. *Trans I.M.M.*, 78, C191.
- [23] G. Urbano, A. M. Meléndez, V. E. reyes, M. A. Veloz, I. Gonzáles. Galvanic interactions between Galena – sphalerite and their reactivity. *International Journal of Mineral Processing*. Vol. 82. pp. 148 – 155. 2007.
- [24] M. Noel, K. I. Vasu, "Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry", Aspect publications Ltd., London, 1990.
- [25] GLEMBOVSKY, V., A., ANFIMOVA, E., A., 1964; *Inter. Min. Process. Congr.*, New York
- [26] Dai Shu-juan¹ *, Yu Lian-tao¹ and Hu Zhi-gang, Experiment study on recovering lead and zinc from a flotation tailings in inner mongolia by flotation. Liaoning University of Science and Technology, Liaoning Anshan, China Liaoning Academy of Geology and Mineral Resources, Shenyang, China
- [27] S. A. Allison L. A. Goold M. J. Nicol A. Granville, A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials. *Metallurgical Transactions*, October 1972, Volume 3, Issue 10, pp 2613–2618
- [28] Gaudin, A. M. *Flotation*. Second Edition, McGraw-Hill, New York, 1957
- [29] Chander, S., 1999. Fundamentals of sulfide mineral flotation. In: B.K. Parekh and J.D. Miller (Editors). *Advances in flotation technology*. SME. USA. Pp. 129-145.
- [30] Hayes, R.A. and J. Ralston. 1988 The collectorless flotation and separation of sulphide of sulphide minerals by Eh control. *Int. J. Miner. Process.* 23:55-84
- [31] Cheng X. and I. IwASAKI 1992 "Pulp potential and its Implications to Sulfide Flotation." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 4:187-210.
- [32] YEKELER, M., SONMEZ, I. Effect of the hydrophobic fraction and particle size in the collectorless column flotation kinetics. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 121, p. 9-13, 1997.
- [33] Z. Ekmekci and H. Demirel, [*Int. J. Min. Process* 52,31 (1997)]

- [34] J. Sánchez-Martín*, J. Beltrán-Heredia¹, C. Carmona-Murill, Adsorbents from *Schinopsis balansae*: Optimisation of significant variables, *Journal Industrial Crops and Products* 33 (2011) 409–417. Accepted 30 October 2010
- [35] McDonald, M.; Mila, I.; Scalbert, A. Precipitation of metal ions by plant polyphenols: Optimal conditions and origin of precipitation. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, 44, 599–606.
- [36] Slabbert, N. Complexation of Condensed Tannins with Metal Ions. In *Plant Polyphenols: Synthesis, Properties, Significance*;
- [37] Rui-zeng LI, Wen-qing , Flotation separation of chalcopyrite from Galena by sodium humate and ammonium persulfate *Nonferrous Met. Soc. China* 26(2016) 265–271.
- [38] JA Squella Voltammetric determination of the heterogeneous charge transfer rate constant for superoxide formation at a glassy carbon electrode in aprotic medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* · June 2003.
- [39] R. Woods. The Oxidation of Ethyl Xanthate on Platinum, Gold , Copper und Galena Electrodes . Relation to the Mechanism of Mineral Flotation. Division of Mineral Chemistry Austria.
- [40] YuehuaHu ,Wei Sun , Dianzuo Wang, *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. Tsinghua University Press, Beijing Springer.
- [41] René Gutiérrez Pérez Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Puebla.
- [42] V. I. BIRSS' AND W. WAUDO The initial stages of lead oxidation in pH 9 to 14 aqueous solutions Chemistry Department, University of Calgary, Calgary, Alta., Canada.
- [43] Reynaldo Ortiz R. *Técnicas Electroanalíticas Parte II Voltamperometría*. Universidad de los Nades . Merida
- [44] Angel Azañero Ortiz, Ing. Pablo Antonio Núñez Jara, flotación de minerales oxidados de plomo. AZAÑERO Lima Perú
- [45] Dusica R. Vucinic, Predrag M. Lazic, Aleksandra A. Rosic Ethyl xanthate adsorption and adsorption kinetics on lead-modified Galena and sphalerite under flotation conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 279 (2006) 96–104
- [46] Husnu Gerengi, and Halil Ibrahim Sahin , *Schinopsis lorentzii* Extract As a Green Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution Department of Chemistry, Kaynaslı Vocational College, Duzce University, 81900 Kaynaslı, Duzce.
- [48] Natarajan, K.A. and Iwasaki, I., 1974. Eh measurements in hydrometallurgical systems. *Miner. Sci. Eng.*, 6: 35-44.
- [49] Compton, R. G. *Understanding voltammetry : simulation of electrode processes*. Richard G. Compton (Oxford University, UK), Eduardo Laborda. Oxford University, UK & University of Murcia, Spain. Imperial College Pres.
- [50] Estudio de potencial Zeta aplicado al proceso de flotación de minerales PbS-ZnS, Comparando dos reactivos naturales (taninos Quebracho). Tesis Facultad de química UNAM 2014.
- [51] Mahmut Ozacar Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin Department of Chemistry, Science & Arts Faculty, Sakarya University, 54140

Sakarya, Turkey Received 2 September 2006; received in revised form 28 December 2006; accepted 9 December 2007

[52] Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin https://www.researchgate.net/publication/222572260_Equilibrium_and_kinetic_data_and_adsorption_mechanism_for_adsorption_of_lead_onto_valonia_tannin_resin [accessed Jun 1, 2016].

[53] Emilse Martini . Voltametric Study of Iron in Sodium Borate/Perchlorate Solutions 1995 Soc. Química Brasil.

[54] Jesús Sánchez-Martín, Jesús Beltrán-Heredia¹ and Víctor Encinas-Sánchez. Heavy metals uptake from aqueous effluents by novel adsorbent derived from tannin extracts. Role of tannin source. University of Extremadura. Department of Chemical Engineering and Physical Chemistry. Faculty of Science.