

10  
2ej-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL XANTATO ETILICO  
DE POTASIO Y DICROMATO DE POTASIO  
SOPRE GALENA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A :  
ARTURO JUAREZ HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# I N D I C E

	PAGINA
CAPITULO I . . . . .	2
RESUMEN	
INTRODUCCION	
OBJETIVOS	
CAPITULO II . . . . .	8
FUNDAMENTOS TEORICOS	
CAPITULO III . . . . .	41
TECNICA EXPERIMENTAL	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
CAPITULO IV . . . . .	49
RESULTADOS	
DISCUSION DE RESULTADOS	
CAPITULO V . . . . .	76
CONCLUSIONES	
BIBLIOGRAFIA . . . . .	79

**CAPITULO I**  
**RESUMEN**  
**INTRODUCCION**  
**OBJETIVOS**

## RESUMEN

Se investigó el tipo de comportamiento e interacción electroquímica entre un mineral de galena y el xantato etílico de potasio (colector) y el dicromato de potasio (depresor), mediante la técnica potenciodinámica por lo que se realizaron las curvas intensidad potencial conocidas también como curvas de Tafel.

Para este estudio se trabajó con tres diferentes concentraciones de xantato etílico de potasio (XEP), tres diferentes concentraciones de  $K_2Cr_2O_7$  y tres sistemas XEP- $K_2Cr_2O_7$ , dichas pruebas se llevaron a cabo a una concentración de oxígeno de 7.5 ppm y a una velocidad de barrido de 0.16 mv/seg.

De los resultados obtenidos se observó :

Para la oxidación anódica (interacción PbS-xantatoetílico de potasio) Pendiente de Tafel obtenida = 65.826 mv/dec, orden de reacción = 0.8935 Proponiendo un mecanismo de reacción con formación de un intermedio  $[PbSX_2]_{ads}$ . Los parámetros teóricos correspondientes a la formación de dicho intermedio son :

Pendiente de Tafel obtenida = 80.0 mv/dec, orden de reacción = 1.0

Para la oxidación anódica (interacción PbS-dicromato de potasio) Pendiente de Tafel obtenida = 132.96 mv/dec, orden de reacción = -0.2515 Proponiendo un mecanismo de reacción con formación de tres intermedios  $[PbSCrO_4]_{ads}$ ,  $[Pb(CrO_4)_{0.5}]_{ads}$  y  $[PbCrO_4]_{ads}$ . Los parámetros teóricos correspondientes a la formación de dicho intermedio son :

Pendiente de Tafel obtenida = 120.0 mv/dec, orden de reacción = -0.25

## RESUMEN

Se investigó el tipo de comportamiento e interacción electroquímica entre un mineral de galena y el xantato etílico de potasio (colector) y el dicromato de potasio (depresor), mediante la técnica potenciodinámica por lo que se realizaron las curvas intensidad potencial conocidas también como curvas de Tafel.

Para este estudio se trabajó con tres diferentes concentraciones de xantato etílico de potasio (XEP), tres diferentes concentraciones de  $K_2Cr_2O_7$  y tres sistemas XEP- $K_2Cr_2O_7$ , dichas pruebas se llevaron a cabo a una concentración de oxígeno de 7.5 ppm y a una velocidad de barrido de 0.16 mv/seg.

De los resultados obtenidos se observó :

Para la oxidación anódica (interacción PbS-xantatoetílico de potasio)  
Pendiente de Tafel obtenida = 65.826 mv/dec, orden de reacción = 0.8935  
Proponiendo un mecanismo de reacción con formación de un intermedio  $[PbSX_2]_{ads}$ . Los parámetros teóricos correspondientes a la formación de dicho intermedio son :

Pendiente de Tafel obtenida = 60.0 mv/dec, orden de reacción = 1.0

Para la oxidación anódica (interacción PbS-dicromato de potasio)  
Pendiente de Tafel obtenida = 132.96 mv/dec, orden de reacción = -0.2515  
Proponiendo un mecanismo de reacción con formación de tres intermedios  $[PbSCrO_4]_{ads}$ ,  $[Pb(CrO_4)_{0.5}]_{ads}$  y  $[PbCrO_4]_{ads}$ . Los parámetros teóricos correspondientes a la formación de dicho intermedio son :

Pendiente de Tafel obtenida = 120.0 mv/dec, orden de reacción = -0.25

## INTRODUCCION

La flotación es una de las operaciones unitarias más importantes dentro el procesamiento de minerales donde ocurre un proceso fisicoquímico superficial, por el cual un mineral puede ser separado de otros minerales contenidos en una pulpa.

Sin el desarrollo de la flotación no se tendrían las altas recuperaciones que conocemos hoy en día en las diferentes compañías mineras. En varios países del mundo los minerales de cobre, plomo, zinc y plata fueron los primeros en recuperarse en una flotación por espuma.

El desarrollo del proceso de flotación es tan importante como el proceso de fundición; ningún otro proceso ha sido tan importante para los grandes incrementos en la producción mineral, como lo han hecho posible estos dos procesos.

La flotación ha permitido explotar minerales de baja ley y complejos, los cuales habrían sido incosteables por otros procesos; primeramente los esfuerzos fueron dirigidos hacia la obtención de recuperación de minerales de cobre, plomo, y zinc en forma conjunta o bulk, pero hoy en día otros minerales importantes tales como arsenopiritas son recuperados de éstos; es decir se pueden separar varios minerales de una mezcla uno a uno, a través de una técnica conocida como flotación selectiva, en la que los minerales a ser concentrados, se deben encontrar liberados. La selectividad de estas separaciones es hecha por un estricto control de pH y de diferentes niveles de oxidación a través del ajuste de varios aditivos, como es

el uso de depresores, cuya función es el de impedir la flotación de algunas especies y permitir la flotación de otras.

Entre los diferentes minerales que se separan por la técnica de flotación selectiva se encuentra la galena (PbS), el cual es de los minerales importantes de plomo, siendo este procesado en grandes cantidades en países como: Los Estados Unidos, Australia, México, La USS, Canada, Chile y Perú. En la TABLA 1, se puede observar esta importancia en términos de operación nacional (Tomada de AIMMPE (4)).

Como se ha mencionado, durante el proceso de flotación se agregan diferentes agentes químicos como son colectores, espumantes, depresores, y activadores, los cuales reaccionan con la superficie del mineral, cambiando sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas permitiendo que el mineral flote o se deprima, según la clase de mineral de que se trate.

En la actualidad no se ha llegado a tener un buen control en el proceso de flotación, debido a la carencia de un conocimiento completo (estudios de minerales e interacciones mineral-reactivo) de este proceso. La selección y dosificación de reactivos se ha llevado a cabo básicamente por prueba y error, pero sin el conocimiento de la obtención de productos de reacción flotables que puedan permitir la optimización de un proceso de flotación selectivo.

Es por lo tanto importante el llegar a tener este tipo de conocimientos a partir de técnicas, entre ellas las electroquímicas, las cuales nos permiten conocer la cinética y mecanismos de reacción de estas especies.

PRINCIPALES PLANTAS PROCESADORAS DE MINERALES DE PLOMO

Planta	Tipo de mineral	Reactivo	g/Ton
Rosario (Sinaloa)	PbS, ZnS y oxidos	XIS, XAP	11.0
Sta Maria de La Paz (San Luis Potosi)	PbS y ZnS	XIS	23.4
Zimapan (Hidalgo)	FeS <sub>2</sub> , PbS, ZnS y Ca <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	XIS	37.6
Fresnillo (Zacatecas)	Pbs, ZnS, FeS, FeS <sub>2</sub> y Ag	XIS	100.0
Real de Angeles (Zacatlacas)	PbS, Ag, ZnS y FeS <sub>2</sub>	Complex 120	41.0
U. M. La Negra (Querétaro)	FeS, FeS <sub>2</sub> , PbS, ZnS y CuFeS <sub>2</sub>	XIS	
Santa Barbara (Chihuahua)	PbS, ZnS, CuFeS <sub>2</sub> y FeS		
San Francisco del Oro (Chihuahua)	PbS, ZnS y CuFeS <sub>2</sub>	VTC XIBS	177.0 57.0
Charcas (San Luis Potosi)	CuFeS <sub>2</sub> , PbS, ZnS y FeS <sub>2</sub>	XIS XA	24.0 13.0
Lampazos (Sonora)	PbS, ZnS, sulfosales, Cu, Pb y Ag	XAP, XIBS	
Naica (Chihuahua)	PbS, ZnS y FeS <sub>2</sub>	XIS XIB	15.0 3.8

Tabla 1. Plantas procesadoras de PbS

## OBJETIVOS

Estudiar a partir de métodos electroquímicos la influencia del xantato etílico de potasio (reactivo colector) en solución sobre un mineral de galena.

Estudiar a partir de métodos electroquímicos la influencia del dicromato de potasio (reactivo depresor) en solución sobre un mineral de galena.

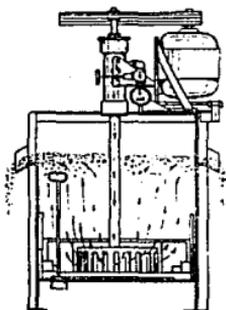
Determinar el mecanismo y la cinética de los procesos de oxidación anódica del xantato y dicromato a las condiciones de pH de flotación de un mineral.

Comprobar que los procesos de flotación y depresión son de naturaleza electroquímica.

**CAPITULO II**  
**FUNDAMENTOS TEORICOS**

## FLOTACION

La flotación consiste en el cambio de propiedades superficiales de una partícula mineral a través de la adición de ciertos reactivos los cuales se pueden clasificar de diferente manera, ver FIGURA 1



Control de pH

Espumantes

Colectores

Depresores

Pulpa

FIGURA 1

La adición de estos reactivos permiten la afinidad o no afinidad hacia el medio acuoso, en el cual se encuentran suspendidas las partículas minerales y que con la agregación de aire (burbujas) se obtiene la subsecuente levitación de las partículas a la superficie y transferidas a la fase espumosa FIGURA 1

Cuando la superficie sólida del mineral muestra poca afinidad por el agua debido a la adición de reactivos colectores, la superficie se torna hidrofóbica y pueda adherirse una burbuja de aire con facilidad a esta superficie. La estabilidad de este ataque es medida por el ángulo de contacto  $\alpha$ , desarrollado entre las tres fases, gas, líquido y sólido como puede observarse en la FIGURA 2.

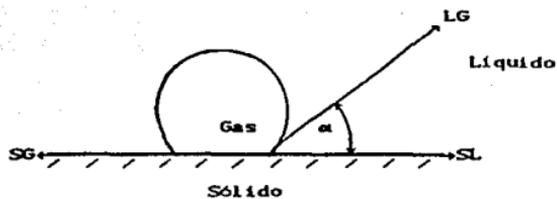


FIGURA 2

Cuando las burbujas de aire no desplazan a la fase acuosa, el ángulo de contacto es cero. De otra manera, el desplazamiento del agua representa un ángulo de contacto de  $180^\circ$  en condiciones ideales. De aquí que una superficie mineral incremente su grado de flotabilidad conforme se incremente el ángulo de contacto.

## CARGA SUPERFICIAL

Todo mineral desarrolla una carga superficial al contacto con un medio acuoso y conociendo este fenómeno se podrá seleccionar en forma aproximada el tipo de reactivo que favorezca la fisisorción o quimisorción sobre un determinado mineral. En el proceso de flotación es importante tener un conocimiento del tipo y forma en el cual se adquiere la carga superficial de un mineral para la adecuada selección del reactivo con el cual el mineral interaccionará para favorecer el proceso de flotación.

La carga eléctrica puede ser generada sobre una superficie sólida mediante varios mecanismos. Estos incluyen interacción química específica, disolución preferencial de iones superficiales y sustitución en redes cristalinas.

1.- Interacción química específica. La interacción química específica entre las especies superficiales y el soluto o solvente ( $H_2O$ ) es llamada quimisorción. Estas interacciones incluyen reacciones de solvatación en fase acuosa de las especies superficiales, seguida por una disociación. Ejemplos típicos de esta interacción ocurren en óxidos, silicatos y sales semisolubles.

2.- Disolución preferencial de iones superficiales. Básicamente esto ocurre a sólidos iónicos univalentes, los cuales deben tener igual distribución de aniones y cationes sobre sus planos de clivaje. Los iones con energía de hidratación más negativa tienden a

hidratarse más y dejar la superficie con un exceso del ion opuesto, de tal manera el signo de la superficie cargada se establece.

3.- Substitución en la red cristalina. Mecanismo en el cual un ión de cierto elemento substituye a otro en la red, siendo este el responsable de la diferencia en las características eléctricas observadas.

#### DOBLE CAPA ELECTRICA

Con el desarrollo de la carga superficial, la superficie del sólido adquiere un potencial con respecto a la solución. La superficie cargada es compensada por una distribución de carga igual en fase acuosa. La carga en solución junto con la carga en la superficie del sólido es conocida como doble capa eléctrica. Una representación esquemática de la caída del potencial a través de la doble capa eléctrica es representada en la FIGURA 3.

Los iones determinadores de potencial establecen la carga superficial, estos iones incluyen iones del mismo sólido. El plano de Stern es la distancia de acercamiento máxima de los contraiones a la superficie. Los contraiones actuarán para mantener la electroneutralidad.

Potencial

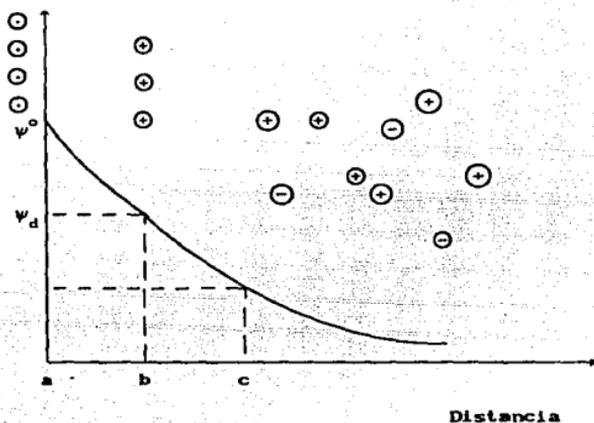


FIGURA 3

Representación esquemática de la doble capa y la caída de potencial  
através de la doble capa

DONDE:  $\ominus$  y  $\oplus$  son los iones determinadores del potencial

$\ominus$  y  $\oplus$  son los co-iones negativos y los contraiones  
respectivamente

$\psi_0$  = Potencial de superficie

$\psi_d$  = Potencial en el plano de Stern

a = Carga superficial

b = Plano de Stern

c = Plano de Shear o capa difusa

No es posible medir  $\psi^*$  para un sólido, pero se puede calcular este valor si se conoce el PZC (potencial de carga cero) del sólido de la siguiente manera.

$$\psi^* = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a^+}{a^0} \quad \text{ó} \quad = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{a^-}{a^0}$$

donde  $a^+$  y  $a^-$  son las actividades positivas y negativas de los iones determinadores del potencial en solución con valencia  $Z^+$  y  $Z^-$ ,  $a^0$  y  $a^0$  son las actividades en el PZC,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $F$  es la constante de Faraday.

## ESTUDIOS DEL SULFURO DE PLOMO (GALENA)

### Propiedades físicas y químicas del sulfuro de plomo

Los átomos del plomo y del azufre en el sulfuro de plomo tienen el arreglo del sulfuro de sodio. Cada átomo de plomo tiene seis átomos de azufre vecinos a 2.9 Å y doce átomos de plomo vecinos a 4.19 Å.

El sulfuro de plomo tiene una forma cristalográfica cúbica con  $a = 5.92$  Å. Cada plomo tiene un total de 1.38 enlaces covalentes con el azufre, y 1.2 enlaces covalentes con el plomo. El sulfuro de plomo tiene un intervalo perceptible de estequiometría y se puede llegar a preparar ambas formas; ricas en plomo o ricas en azufre.

Sulfuro de plomo  $PbS =$  Azufre 13.4 %, Plomo 86.6 %. Con frecuencia contiene plata, ocasionalmente Selenio, Zinc, Cadmio, Antimonio, Bismuto, Cobre, como sulfuros; además, también, algunas veces plata y oro nativos. Bloem y Kroger (10) prepararon sulfuro de plomo de estequiometría variable y determinaron su diagrama de fases. Los cristales de la galena son relativamente puros y sus impurezas aparecen en cantidades de trazas.

El sulfuro de plomo es un semiconductor, Frey (11) llegó a medir la resistividad eléctrica de sulfuro de plomo sintético, derivando una relación del tipo:

$$\rho = 0.00258 ( 1 + 0.00895 t + 0.00002 t^2 ) \text{ ohm cm}$$

donde  $t$  es la temperatura en grados centígrados.

Reichenheim y Koeniberger (12) obtuvieron para la galena la relación siguiente:

$$\rho = 0.00242 ( 1 + 0.00524 t ) \text{ ohm cm}$$

Conforme existe una variación de estequiometría de rico en plomo a rico en azufre, el sulfuro de plomo cambia de semiconductor de tipo-n a tipo-p. Bloem (14) encontró que la relación Pb:S a la cual cambia de semiconductor de tipo-n a uno de tipo-p aparece y varía con el tipo y cantidad de impurezas adicionadas.

Las imperfecciones en la red cristalina y los defectos dentro del sólido así como en su superficie y las variaciones en la estequiometría, dan como resultado una superficie con áreas de potencial electroquímico diferente. Szeglowski (15) demostró esta heterogeneidad mediante el uso de un electrodo de microsonda, Plaksin y Shafeev (16) mostraron que los indicadores de área catódica y anódica se depositaban en forma heterogénea cuando la superficie era polarizada, también encontraron que las fisuras, hoyos y huecos sobre la superficie de la galena tendía a ser anódico y los bordes y proyecciones catódicos.

#### Oxidación del sulfuro de plomo

La oxidación del sulfuro de plomo será considerada a temperatura ambiente para este estudio.

La oxidación del sulfuro de plomo ha sido estudiada por un número de investigadores quienes llegaron a tener diferentes conclusiones acerca de los productos de reacción con el oxígeno. Hagihara y Greenier (18) encontraron que el sulfuro de plomo se oxida en el aire para formar sulfato de plomo. Hagihara (17) observó que en un medio acuoso se formaba inicialmente el sulfato de plomo y que posteriormente, reaccionaba con el dióxido de carbono disuelto para

formar carbonato de plomo. Leja, Little y Polling (19) así como Reuter y Stein (20) encontraron que el producto de oxidación atmosférica era el tiosulfato de plomo. Plante y Shutherland (21) encontraron tanto al sulfato de plomo como al tiosulfato de plomo en grandes cantidades en soluciones alcalinas. Eadington y Prosser (22) observaron para la oxidación de sulfuro de plomo en suspensión, que la velocidad inicial de oxidación era lineal e independiente del pH, obteniendo como productos de oxidación: azufre, sulfato de plomo y tiosulfato de plomo bajo condiciones ácidas, neutras y alcalinas respectivamente. También encontraron una diferencia entre la velocidad de oxidación de muestras ricas en plomo y ricas en azufre, teniendo mayor velocidad las muestras ricas en azufre. Ellos postularon que esto era debido a que la velocidad de reacción estaba gobernada por la formación de azufre elemental y por lo tanto de la concentración de azufre en la red cristalina.

El efecto de los xantatos en la oxidación de la galena no ha sido estudiado completamente. Eadington y Prosser (22) observaron que con la adición del xantato etílico de potasio a pH 7, la velocidad inicial de oxidación no cambiaba, sino que se mantenía constante por mucho tiempo. Sin embargo, Woods (23) encontró que el xantato inhibía a la velocidad de oxidación de la galena.

**Domínios de estabilidad**  
**Sistema Galena-Agua-Oxígeno**

Se han efectuado estudios para identificar las reacciones en los sistemas de flotación mediante el cálculo de las condiciones termodinámicas, bajo las cuales varias especies son estables.

Burkin y colaboradores (24), Toperi y Tolun (6) consideraron al sistema  $PbS-O_2-H_2O$ . Burkin concluyó que el sulfuro de plomo es inestable, siendo oxidado este a  $PbSO_4$ ,  $PbO$  o  $HPbO_2$ , excepto a condiciones fuertemente reductoras. Por lo tanto ellos concideraron, que a menos que los agentes reductores estén presentes, las reacciones de superficie deben referirse a especies oxidadas y no a sulfuros de plomo. Los cálculos de Burkin fueron hechos a base de suponer que cuando el sulfuro de plomo es oxidado, se forma sulfato estable. Toperi y Tolun calcularon los potenciales de reducción requeridos para asumir en la práctica que la oxidación procede no más allá del tiosulfato metaestable. Sus resultados son mostrados en la FIGURA 4. Ellos concluyeron que el potencial de reposo de un electrodo de galena en agua aereada en solución alcalina, esta conformado por un potencial mixto entre el par oxígeno-peroxido para el cual se tiene:

$$E_h = 0.018 - 0.093 \text{ pH}$$

a 1 atmosfera de presión parcial de oxígeno y  $1 \times 10^{-6} \text{ M.}$  de peroxido de hidrógeno y el par sulfuro de plomo-producto de oxidación. Por ejemplo, la reacción siguiente tiene el potencial más bajo a pH entre 7 y 10



$$E_h = 0.632 - 0.737 \text{ pH} + 0.007 \log(S_2O_8^{2-})$$

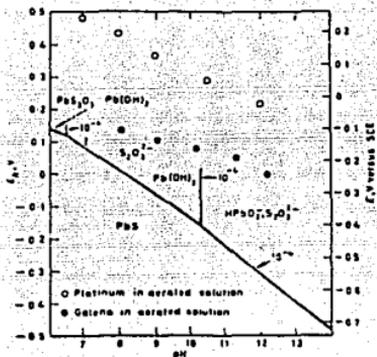


FIGURA 4

Diagrama pH-potencial del sistema galena-oxígeno-agua-platino, en solución aerada; galena en solución aerada.

Aunque hay una evidencia considerable de que el tiosulfato de plomo se encuentre como un producto de oxidación del sulfuro de plomo, y existe por lo menos el tiempo requerido para la flotación (ver oxidación del sulfuro de plomo), el ión tiosulfato no fue detectado en solución como un producto de reacción del xantato con la galena que no había sido oxidada previamente. Finkelstein (25) mencionó que las conclusiones de

Tooperi y Tolun son válidas si el sulfato fuera formado, ya que los potenciales de reducción del par sulfuro de plomo-sulfato son menores que los de los pares sulfuro de plomo-tiosulfato. De otra manera es posible que la oxidación del sulfuro de plomo no proceda más allá de la formación inicial de azufre. Así, Sato (26) concluyó que la reacción de formación de azufre es determinante del potencial. Esta reacción es:



$$E_h = 0.755 - 0.059 \text{ pH}$$

a concentraciones del ión plumbito de  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ . y para pH hasta 10.3.

## ESTUDIOS DEL SISTEMA XANTATO (COLECTOR) - GALENA

### Colectores

Los colectores son compuestos heterogéneos utilizados ampliamente en la flotación de minerales. Dichos compuestos contienen un grupo inorgánico acoplado a una cadena de hidrocarburo. En general el grupo inorgánico es la porción de la molécula del colector que se adsorbe sobre la superficie del mineral, mientras que la cadena del hidrocarburo, siendo no iónica por naturaleza, proporciona hidrófobicidad a la superficie del mineral como resultado de la adsorción del colector ver FIGURA 5.

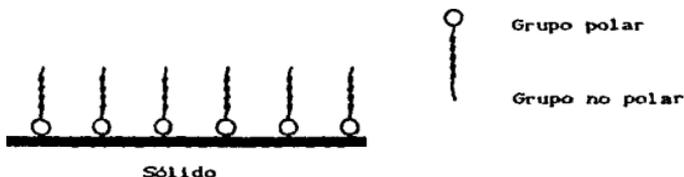


FIGURA 5

Los colectores se clasifican en:

a) Compuestos no-ionizados, son no polares y prácticamente insolubles en agua. Estos vuelven al mineral repelente al agua cubriéndolo con una película delgada.

b) Compuestos iónicos, los cuales se disocian en iones dentro del agua.

Estos a su vez se dividen en:

1.-Catiónicos: El catión es repelente al agua, estos se basan en nitrógeno pentavalente.

2.- Aniónicos: El anión vuelve al mineral repelente al agua, éstos son los más comunmente usados por su gran selectividad y fuerte enlace.

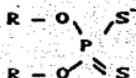
-Oxhidrilos, se basan en grupos orgánicos y sulfoácidos



-Sulfhidrilo, se basan en azufre bivalente. El colector más comunmente es el grupo del xantato.



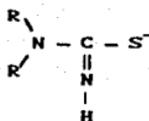
Tiofosfato



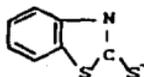
Mercaptano



Tiourea



Mercaptobenzotiazol



Como se mencionó el colector más comunmente usado de los aniónicos-sulfhidrilo es el xantato. Las constantes de disociación de los ácidos xánticos de cadena corta indican que son ácidos relativamente fuertes. En un medio neutral o básico, el xantato se presenta como ion xantato.

Xantatos de metales alcalinos y alcalino-terreos son solubles en agua. Los productos de solubilidad de los xantatos metálicos se pueden notar que disminuye con el aumento de la longitud de la cadena,

esto es importante en la flotación selectiva de esfalerita, calcopirita y galena.

Pruebas hechas acerca de la adsorción de xantatos sobre la galena muestran que dicha adsorción es una función del pH ver FIGURA 6, la cual muestra la velocidad de adsorción de varios xantatos sobre la galena como una función del pH en virtual ausencia de oxígeno.

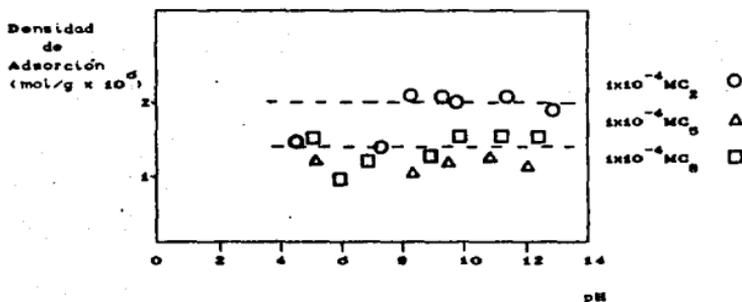


FIGURA 6

Aquí el oxígeno juega un doble papel en el mecanismo colector del xantato:

1.-Superficialmente oxidando, a la galena formando una película de tiosulfato básico el cual interactúa con el xantato formando una película de xantato de plomo en la superficie.

2.-Eleva el potencial electroquímico de la galena hasta que el xantato empieza a oxidarse a dixantógeno volviendo la superficie del mineral hidrofóbica.

### Propiedades de los xantatos y algunos derivados

La descomposición de las soluciones de xantato presentan las siguientes características: la velocidad de descomposición es virtualmente independiente del pH a valores menores de pH 0.5; entre valores de  $0.5 < \text{pH} < 8$  existe una caída pronunciada en la velocidad, con el incremento del pH; y a valores entre pH 8 y pH 12, la velocidad es virtualmente independiente del pH, teniéndose un orden de velocidad de descomposición con respecto a la concentración de xantato de primer orden. La FIGURA 7 muestra las variaciones de vida media de descomposición en función del pH para la descomposición del xantato etílico de potasio.

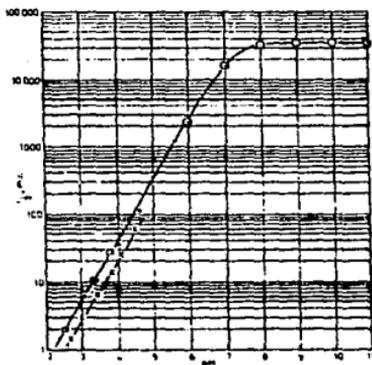


FIGURA 7 Finkelstein (25)

Variación de la vida media de descomposición  
de xantato en función del pH

### Potenciales redox

El potencial estándar de la reacción



ha sido determinado por métodos potenciométricos espectrofotométricos y por el uso de indicadores redox. Las determinaciones potenciométricas dieron un resultado promedio para el xantato etílico de 0.07 v., con la reacción de equilibrio:



se desplaza hacia la derecha. El potencial de reducción del par dixantogeno-xantato, ahora puede tomarse a un valor que hace que los xantatos sean de igual manera reductores más fuertes que el hidrógeno.

### Otras propiedades de los derivados de los xantatos

La composición y constantes de formación del plomo y otros xantatos metálicos, han sido determinados por Majima (27) y la estructura del xantato de plomo ha sido determinada por difracción de rayos X por Hagihara, Sakurai e Ikeda (28). El xantato de plomo es un sólido de color amarillo pálido muy ligeramente soluble en agua. Existe evidencia que en contacto con los álcalis se descompone y se forma sulfuro de plomo. A valores aún mayores de pH, la reacción es:



y la velocidad de reacción se incrementa rápidamente con el incremento del pH. El producto de solubilidad del xantato etílico de plomo ha sido determinado por Taggart y Hassialis (29) con un valor de  $6.7 \times 10^{-16}$  y por Du Rietz (30) con un valor de  $2 \times 10^{-17}$ .

Greenier (18) determinó unas 19 capas moleculares que fueron adsorbidas durante la reacción entre la galena y el xantato etílico de potasio y la cantidad remanente después del lavado con acetona fue equivalente a una monocapa. El cambio de infrarojo encontrado por Leja (20) fue tomado como evidencia de que la capa de adsorbato más cercana a la superficie de la galena, consiste de un xantato de plomo, que tiene una coordinación 1:1 entre el átomo de plomo y el radical xantato (escrito como  $PbX$ ), comparado a la coordinación 1:2 del xantato de plomo bulk como  $(PbX_2)$ . Leja y sus colaboradores concluyeron que el xantato tiene que ser oxidado a dixantógeno antes de que pueda reaccionar con el sulfuro de plomo, en igual forma las emulsiones de dixantógeno.

De las investigaciones efectuadas con el objeto de identificar las especies formadas por reacción entre la galena y el xantato surgen las siguientes conclusiones:

- 1.- Cuando el xantato etílico de potasio reacciona con el sulfuro de plomo, se forma el xantato etílico de plomo.
- 2.- En forma adicional existe un xantato de plomo modificado, que en su mayoría tiene una relación 1:1 de plomo-xantato molecular. Este adsorbato se mantiene en la superficie de una forma más frecuente.
- 3.- En cantidades mínimas existe un dixantógeno sobre la superficie del sulfuro de plomo, después de la reacción con el xantato etílico de potasio.

### Calor de reacción

Mellgren (31) estudió los calores de reacción en el sistema galena-xantato, con cuyo trabajo se concluyó que las reacciones metatéticas pueden ocurrir entre el xantato etílico de potasio y especies sobre la superficie de la galena. Mellgren midió los calores de formación del xantato etílico de plomo y xantato etílico de potasio y comparó a éstos con los calores de adsorción del xantato etílico de potasio sobre la galena. Finkelstein (25) mencionó que algunos calores de adsorción fueron los mismos a los correspondientes a los de las reacciones de referencia, como ejemplo se tiene el calor de adsorción del xantato etílico de potasio sobre galena que había sido tratada con bicarbonato de potasio, que fué el mismo para la reacción siguiente:



Calores de adsorción y reacciones de superficie del xantato etílico de potasio sobre galena



Para un determinado número de sólidos en solución de xantato, el contacto fué obtenido entre burbujas de nitrógeno y galena, solamente cuando el potencial del último fué elevado suficientemente. El potencial requerido para el contacto de la burbuja fué de un valor cercano al potencial de reacción siguiente:



Toperi y Tolun (32) concluyeron que el contacto de la burbuja es alcanzado solamente en la región del potencial del electrodo y al pH en el cual el xantato de plomo, el dixantógeno y el ión xantato coexisten, ver FIGURA 8.

Finkelstein (25) mencionó que el hecho de que el potencial de reducción para la reacción:



coincidió con el contacto más fuerte de burbuja, puede sin embargo indicar también, que la presencia del azufre es necesaria y que la aplicación del razonamiento termodinámico a este sistema, involucra suposiciones tales, como el de que el potencial de reposo del mineral es una propiedad que esta bien definida, que puede ser medida inequívocamente y que tendrá un valor reproducible bajo condiciones idénticas.

Varios estudios indicaron que el potencial era reproducible solamente dentro de 0.1V a 0.2V cuando el electrodo era preparado de la misma manera, para el potencial de reposo de la galena en agua de la cual el oxígeno disuelto había sido removido.

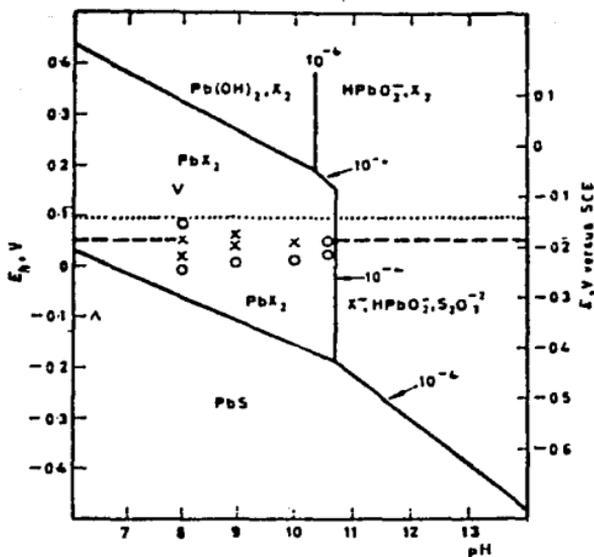


FIGURA 2

Diagrama pH-potencial del sistema galena-xantato-agua por contacto de burbuja fuerte; contacto de burbuja débil; depresión oxidante por cromato de potasio, depresión reductora por mezcla de sulfito de sodio-sulfato ferroso; xantato ( $1 \times 10^{-3}$  M.), dixantógeno saturado; sistema dixantógeno-galena en equilibrio con el ión xantato ( $1 \times 10^{-3}$  M.) Toperi y Tolun (32). A continuación se mencionan los equilibrios de los sistemas estudiados por Toperi y Tolun (32)

### Sistema galena-oxígeno-xantato

Potenciales requeridos para la oxidación de la galena



$$\text{Eh} = 0.505 - 0.059 \text{ pH}$$



$$\text{Eh} = 0.632 - 0.0737 \text{ pH} + 0.007 \log(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$



$$\text{Eh} = 0.841 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0151 \log(\text{HPbO}_2) + 0.007 \log(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

### Sistema galena-oxígeno-xantato

Potenciales requeridos para la formación del xantato de plomo



$$\text{Eh} = 0.194 - 0.044 \text{ pH} + 0.007 \log(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 0.0295 \log(\text{X}^-)$$

Estabilidad del xantato de plomo



$$K = 1 \times 10^{-2}$$

Descomposición del xantato de plomo debido a la oxidación

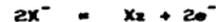


$$\text{Eh} = 0.1225 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0295 \log(\text{HPbO}_2^-)$$



$$\text{Eh} = 0.8 - 0.059 \text{ pH}$$

Oxidación del ión xantato a dixantógeno



$$\text{Eh} = -0.081 - 0.059 \log(\text{X}^-)$$

**Potencial de equilibrio dixantógeno-galena**



$$K = 1 \text{ E}+1.45$$



$$\text{Eh} = -0.124 - 0.059 \log(\text{X}^-)$$

Tolun y Kitchener (33) reportaron potenciales de -380 mV a pH 9.1, Yarar y sus colaboradores (34) reportaron -260 mV a pH 9.2 y Toperi y Tolun (32) encontraron un valor de -80 mV a un pH de 8, todos ellos con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

Se observó que el potencial de reposo de la galena en presencia de aire u oxígeno tuvo variaciones desde 144 mV hasta un valor de -260 mV para un valor de pH 7.

## ESTUDIO DEL SISTEMA DICROMATO DE POTASIO (DEPRESOR) - GALENA

### Depresores

Los depresores inhiben o previenen la adsorción de un colector sobre la partícula mineral, por lo cual previenen su flotación.

Entre algunos depresores tenemos al  $K_2Cr_2O_7$ . El cromato de plomo es un compuesto escasamente soluble. Cuando se añaden sales de cromato a la galena, la formación de cromato de plomo ocurrirá. Taggart (5) observó multicapas de cromato de plomo sobre la galena, después del contacto con la solución de cromato.

Otras observaciones de Bogdanov han mostrado que la adsorción de xantato no disminuye cuando se forma el cromato de plomo sobre la superficie con xantato. La depresión es atribuida a la fuerte hidratación del cromato adsorbido sobre la superficie por lo que la hidrofobicidad de la capa del colector es vencida.

R. Toulun (6) observó que no existía contacto de burbujas cuando el xantato ( $1 \times 10^{-3} M$ ) fue añadido a la solución aerada ( $1 \times 10^{-4} M$   $K_2CrO_4$ ). Este comportamiento se explica con las observaciones de Taggart (6) ver FIGURA 9.

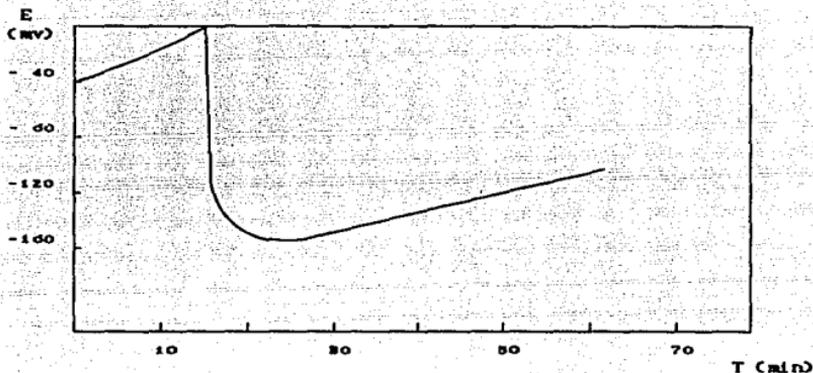
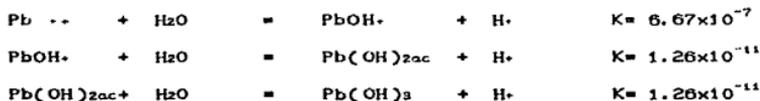


FIGURA 9

El potencial de la galena cae de  $-0.012$  a  $-0.110$  v indicando la acción reductora del xantato ( $1 \times 10^{-3} M$ ), llevando a la formación de algo de dixantógeno e hidróxido de cromo (III). No es esperada la completa transformación de xantato a dixantógeno, a causa de la baja concentración del ion cromo ( $1 \times 10^{-4} M$ ). Se establece por consiguiente un equilibrio a parte del sistema galena-xantato-oxígeno entre las especies redox ( X-1 ion xantato, X-2 dixantógeno,  $Cr(OH)_3$  y  $CrO_4^{2-}$ ). El dixantógeno producido en el proceso seguramente no se adheriría a ésta superficie hidratada. R Toulun (8)

Otros depresores son los iones hidróxido. La galena se deprime a valores de pH alrededor de 11; esto es debido a la formación y estabilidad de las especies de hidróxido de plomo, plumbita  $Pb(OH)_2$ , sobre la superficie relativa al xantato de plomo. El esquema de hidrólisis del ion plomo es:



Depresión con sulfuros. El sulfuro de plomo es un compuesto muy insoluble así que adiciones de sulfato de sodio darán como resultado la formación de sulfato de plomo mejor que el xantato de plomo si las dos especies en solución acuosa se presentan al mismo tiempo. Si el xantato se ha adsorbido ocurrirá una reacción del siguiente tipo:



Se necesita un cierto tiempo para reemplazar el etilxantato por los iones sulfuro.

Depresión con cianuros. Con respecto a la depresión de la galena en presencia de cianuro de sodio, los iones cianuro no complejan el ion plomo a concentración moderada. Como resultado de la concentración de cianuro no tiene efecto sobre el contacto de las burbujas sobre la galena, la depresión es debida a la presencia del ion hidrógeno y no a los iones cianuro.

Un cierto número de reactivos de flotación y modificadores cambian el potencial de reposo de la galena y esto ha sido considerado para oxidar o reducir al mineral. Así, el xantato etílico de potasio disminuye el potencial de la galena. El aire o el oxígeno no fue excluido de estos experimentos. El  $K_2CrO_4$  elevó el potencial de la galena, teniéndose una reducción con  $Na_2S + FeSO_4$ , ambos en el punto donde el contacto de la burbuja se pierde.

#### Consideraciones para el sistema $K_2Cr_2O_7$ -Galena

Estudios hechos por Shimoiizaka y Usui(13) muestran el patrón de difracción de electrones FIGURA 10 de una galena oxidada, tratada con una solución que contiene cromato de potasio ( $3.3 \times 10^{-2} M$ ) a pH = 9.2. El círculo fue identificado como cromato de plomo. Tanto la galena clivada como la muestra de galena oxidada, no se encontraron cambios en el patrón de difracción de electrones.

Por consiguiente se concluye que la depresión del cromato para la galena en solución alcalina, probablemente es debida a la depositación de una capa de cromato de plomo la cual proporciona una superficie hidrofílica a la galena. El cromato de plomo no fue detectado en solución ácida, lo cual es probablemente debido a la reducida concentración del ion cromato.

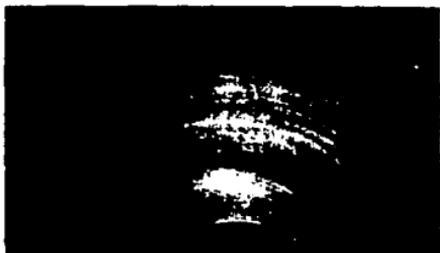


FIGURA 10

Patron de difracción de electrones de una galena oxidada tratada con una solución de cromato de potasio de  $3.3 \times 10^{-3} M$  a un  $pH = 9.2$

El patron de difracción de electrones de una galena clivada tratada con una solución que contiene  $1 \times 10^{-3} M$  de cromato de potasio a  $pH = 6.8$  se muestra en la FIGURA 11. En este caso el círculo del óxido de cromo esta presente junto con el de sulfato de plomo. Asi, la depresión del cromato para la galena clivada en una solución a  $pH$  neutro, se piensa es debida a la formación de un oxido de cromo hidrofílico.

En muchos casos las capas de sulfato de plomo o el cromato de plomo depositadas sobre la superficie de la galena fueron observadas en los patrones de difracción de electrones, pero en muchos casos donde las manchas eran debidas a cristales fueron observadas en los círculos. La FIGURA 12 muestra un ejemplo de un patron de difracción de electrones de cromato de plomo, cuando el electrodo de galena fue polarizado en una solución que contiene cromato de potasio.



FIGURA 11

Patron de difracción de electrones de una galena tratada con una solución de cromato de potasio de  $1 \times 10^{-8} \text{M}$  a un pH = 6.8



FIGURA 12

Patron de difracción de electrones de un electrodo de galena polarizado anódicamente en una solución  $3.3 \times 10^{-8} \text{M}$  de cromato de potasio a una densidad de corriente de  $85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

El índice de difracción de la muestra de la mancha de cromato de plomo (FIGURA 12) se presenta en la FIGURA 13. De este resultado la orientación de los cristales de cromato de plomo sobre la superficie de la galena fué obtenida como se muestra en la FIGURA 14.

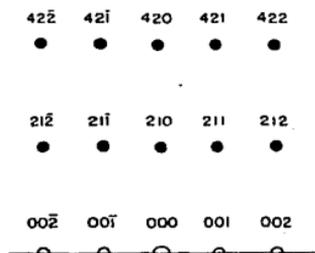


FIGURA 13

Índice de difracción de electrones debida a la mancha de cromato de plomo

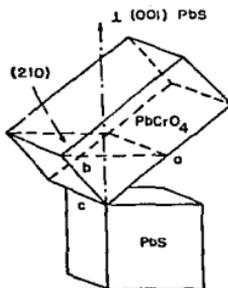


FIGURA 14

Orientación del cromato de plomo sobre galena

Orientación

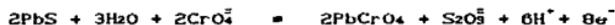
1<sup>a</sup> dirección  $(210) \text{ PbCrO}_4 // (001) \text{ PbS}$

2<sup>a</sup> dirección  $(001) \text{ PbCrO}_4 // (010) \text{ PbS}$

De igual manera se hizo el estudio termodinámico de las especies que podrían participar en el equilibrio de la galena con el dicromato de potasio.

Sistema galena-oxígeno-dicromato

Potenciales requeridos para la formación del cromato de plomo



$$E = 0.189 - 0.045 \text{ pH} + 0.0075 \log(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - 0.015 \log(\text{CrO}_4^{2-})$$

Estabilidad del cromato de plomo



$$\text{pH} = 14.6 + 0.333 \log(\text{HPbO}_2^-) + 0.333 \log(\text{CrO}_4^{2-})$$

Potenciales requeridos para la oxidación de la galena



$$E = 0.838 - 0.09 \text{ pH} - 0.015 \log(\text{HPbO}_2^-) + 0.0075 \log(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

Y utilizando las ecuaciones de la oxidación de la galena llegamos al diagrama mostrado en la FIGURA 15

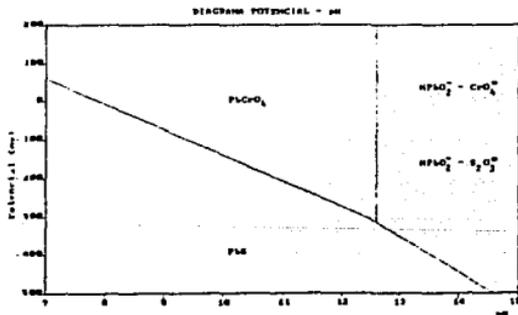


FIGURA 15

Diagrama Potencial-pH del sistema galena-oxígeno-dicromato en solución acuosa ( $1 \times 10^{-4}$  M. de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

**CAPITULO III**  
**TECNICA EXPERIMENTAL**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## TECNICA EXPERIMENTAL

### Medición del Potencial-Zeta

Este estudio fue llevado a cabo a partir de dos técnicas, las cuales se presentan a continuación:

1.- Los potenciales de una superficie mineral no son medidos directamente, estas medidas son características del comportamiento electrocinético, dichas medidas son características del potencial zeta, su principio se basa en el hecho de que la mayoría de los sólidos poseen una carga eléctrica sobre su superficie al ser sumergidos en un medio acuoso, con la consecuencia de que ocurrirá una hidratación extensiva sobre su superficie.

### Técnica Potenciodinámica

Si introducimos un fragmento de una especie en este, caso el mineral de Galena, esta sufrirá un tipo de reacción química en un electrolito, conjuntamente con otros dos electrodos, de los que uno es de referencia no polarizable y el otro, auxiliar. El potencial del electrodo testigo respecto al de referencia puede mantenerse a un valor cualquiera preseleccionado mediante un dispositivo electrónico, conocido como potenciostato.

Este instrumento consiste en una fuente de potencial, un voltímetro electrónico y una fuente de corriente, montados de una forma peculiar ver FIGURA 16. El potenciostato mide el potencial,  $V$ , del electrodo de trabajo que se está estudiando y lo compara con el valor preseleccionado,  $V'$ , tomado de la fuente de potencial (en el

potenciostato). Si existe una diferencia  $\delta V = V' - V$  entre el potencial medido y el seleccionado, el potenciostato indica a la fuente de corriente que envíe una señal,  $I$  entre el electrodo auxiliar y el de trabajo.

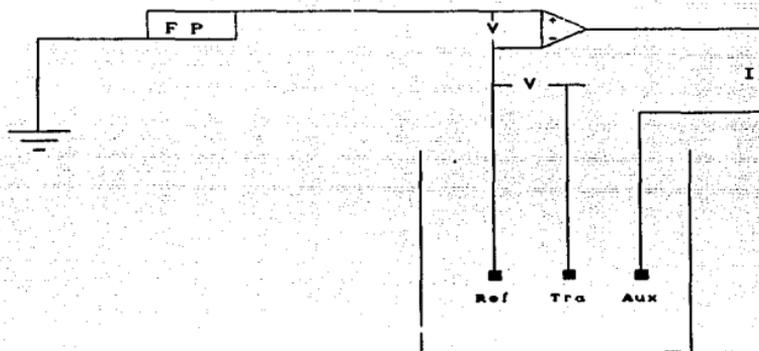


FIGURA 10  
Potenciostato

El sentido y magnitud se escogen electrónicamente, de modo que se mantenga el potencial del electrodo de trabajo al valor deseado, es decir que  $\delta V = V' - V = 0$ , en efecto, el potenciostato controla la velocidad de las reacciones de transferencia de carga en la interfase metal-disolución y por un incremento de la corriente de deselectronización o de electrónización se desplaza el potencial electrodo en el sentido positivo o negativo hacia el valor preseleccionado.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACION DEL POTENCIAL-ZETA

Para determinar este parámetro se contó con un zetámetro (Zeta-Meter 3.0 +) el cual fue facilitado por el Departamento de Química Analítica, este tiene como principio la movilidad del mineral, así al aplicar una diferencia de potencial conocida y conociendo la velocidad con que se mueven las partículas podremos determinar la carga superficial que tiene dicho mineral.

Este aparato contaba con un dispositivo dentro del cual se movían las partículas, la diferencia de potencial aplicada depende de la conductividad de la solución; una vez aplicada esta diferencia de potencial se observó el desplazamiento de las partículas por medio de un microscopio y con la ayuda de un cronómetro acoplado se determinó la velocidad de las partículas. El aparato proporcionó la medición directa del potencial-zeta.

### Preparación del mineral

Para este experimento el mineral de galena (PbS) fue molido a una granulometría de -150 +200 mallas previamente seleccionado.

### Preparación de soluciones

La preparación de soluciones se hizo a partir de soluciones concentradas de valor conocido con un ajuste de pH conociendo así la fuerza iónica y una posterior adición de electrolito soporte para alcanzar una fuerza iónica de  $10^{-3}$ , esto con el fin de que todas las pruebas se hicieran bajo las mismas condiciones. Una vez teniendo estas condiciones establecidas se agregaba el mineral ya preparado y se agitaba durante 5 minutos y se procedía a la introducción de la muestra al zetámetro con la posterior medición.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCION DE LAS CURVAS INTENSIDAD-POTENCIAL

Para el desarrollo de este trabajo se contó con un potencióstato con el objeto de determinar experimentalmente las curvas intensidad-potencial. El potencióstato con el cual se trabajó para obtener estas relaciones es un potencióstato del tipo PAR modelo 173. Este potencióstato está constituido por un circuito electrónico con un amplificador PAR interfase 276, conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicada entre sus dos electrodos, dicho potencióstato está conectado a un sistema computarizado que permite programar el barrido de potencial.

El sistema de trabajo consiste de una celda convencional electroquímica, un electrodo de trabajo que en este caso es el mineral de galena donde se llevó a cabo la reacción en estudio, un contraelectrodo que nos permitió cerrar el circuito eléctrico siendo este un electrodo de grafito y por último de un electrodo de referencia de calomelanos el cual permitió determinar el potencial del electrodo de trabajo, dichos electrodos están conectados a un circuito eléctrico exterior, ver FIGURA 17.

Para este estudio se trabajaron con tres concentraciones diferentes de xantato etílico de potasio ( $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4}$  M.), tres concentraciones diferentes de dicromato de potasio ( $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-5}$  M.), estas cercanas a las concentraciones operadas en planta y tres combinaciones entre estas.

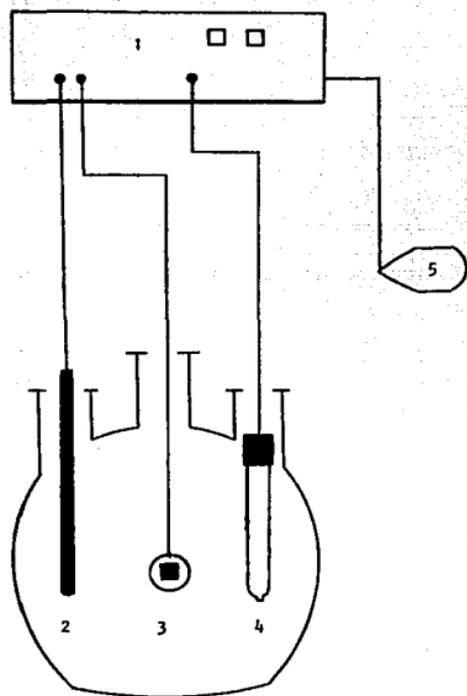


FIGURA 17

**Sistema Electroquímico Experimental.**

- 1.- Potenciostato
- 2.- Electrodo de grafito
- 3.- Electrodo de PbS
- 4.- Electrodo de referencia
- 5.- Computadora

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 1.- Se adicionan a 100 ml de una solución reguladora de borato de sodio-ácido bórico, previamente electrolizada a la celda de trabajo, con la concentración deseada de los agentes químicos.
- 2.- Se dan las condiciones de operación, las cuales fueron dadas a partir del potencial de reposo manifestado por el electrodo hasta potenciales de oxidación de 120 mv, estas condiciones fueron dadas al sistema por medio del computador el cual también recibe la respuesta del sistema a través de una interfase IEEE 488 con el potencióstato.
- 3.- Se introduce el electrodo de galena previamente tratado y efectúan las conexiones adecuadas de electrodos al potencióstato.
- 4.- Finalmente se realiza prueba.

### Preparación del Electrodo de Galena

El electrodo de galena fue construido, seccionando al mineral con una cortadora de disco de diamante hasta obtener una sección transversal de 0.25 cm y una altura de 1 cm. El contacto del electrodo fue hecho uniendo un alambre de cobre al mineral de galena por medio de una pintura a base de grafito (conductora) y finalmente montados en una resina no conductora.

Antes de cada experimentación electroquímica, el electrodo de trabajo fue sometido a un desbaste manual sobre lijas de carburo de silicio del grado 600. Después el electrodo era desengrasado con tricloroetileno grado espectropuro y finalmente un lavado con agua desionizada.

### Preparación de Soluciones

Con el objeto de operar en condiciones de pH en las cuales la galena flota en un proceso convencional, se prepararon soluciones de ácido bórico-borato de sodio, proporcionando así un pH de 9.1, teniéndose después una electrólisis de esta solución con el objeto de disminuir la cantidad de impurezas posibles en la misma.

**CAPITULO IV**  
**RESULTADOS**  
**DISCUSION DE RESULTADOS**

## RESULTADOS DE LA MEDICION DEL POTENCIAL-ZETA

Las experimentaciones para este estudio de la medición del potencial-zeta se operaron a concentraciones de xantato etílico de potasio de  $10^{-3}M$ , de dicromato de potasio de  $10^{-4}M$  y la mezcla de ambos a la misma concentración.

	POTENCIAL-Z
concentración de $K_2Cr_2O_7 = 10^{-4}M$	- 9.28
concentración de XEP = $10^{-3}M$	- 13.0
concentración de $K_2Cr_2O_7 = 10^{-4}$ y de XEP = $10^{-3}$	- 10.8

### Discusión de los resultados de las mediciones de potencial-zeta

Podemos observar claramente que el potencial disminuye con la adición del xantato y aumenta con la adición de dicromatos, la mezcla tiene un comportamiento intermedio esto es lo esperado ya que al observar los potenciales de reposo de la galena en estos medios, el comportamiento es análogo, esto se puede explicar debido a que la adición de dicromato tiende a formar  $PbCrO_4$  sobre la superficie polarizandola y disminuyendo así la carga superficial.

En el caso de los xantatos sucede el caso contrario, estos oxidan la superficie activandola y con esto aumentando la carga superficial.

En la mezcla si se espera un comportamiento intermedio, dado que existe una competencia de ambos agentes sobre la superficie del mineral.

**Resultados de la oxidación anódica del xantato etílico de potasio  
sobre el electrodo de galena**

Estas pruebas experimentales de oxidación anódica del xantato etílico de potasio, se llevaron a cabo en presencia de 7.5 ppm de oxígeno a tres diferentes concentraciones de XEP  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$ M.

A continuación se muestran en una tabla el resumen de los resultados experimentales y posteriormente las curvas obtenidas.

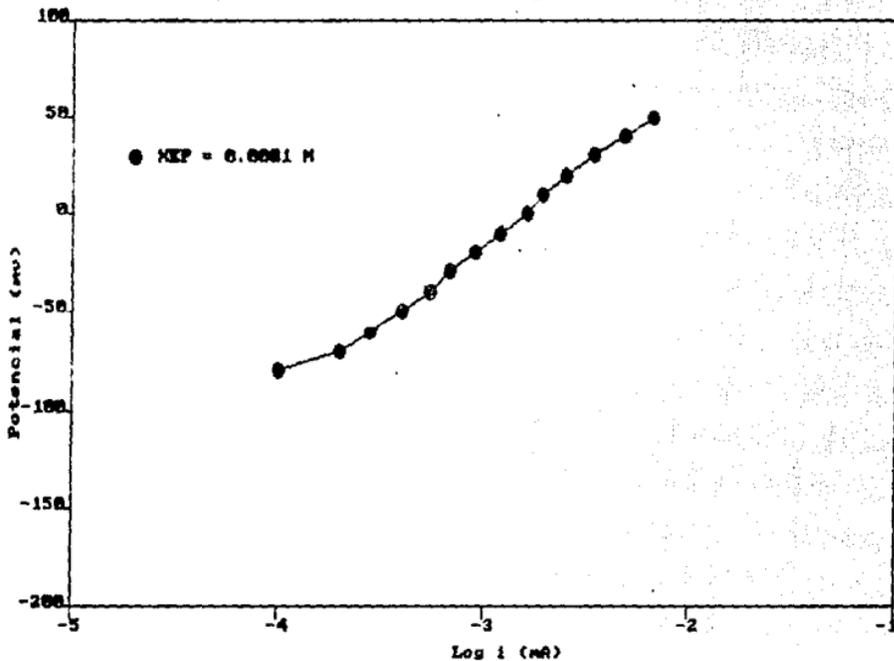
Gráfica	XEP ( M )	ba mv/dec	E rep mv SEC	Vel de barrido (mv/seg)
IEX1	$10^{-4}$	76.825	-80	0.16
IEX2	$10^{-3}$	60.845	-130	0.16
IEX3	$10^{-2}$	50.808	-180	0.16

Donde:

E rep = Potencial de reposo

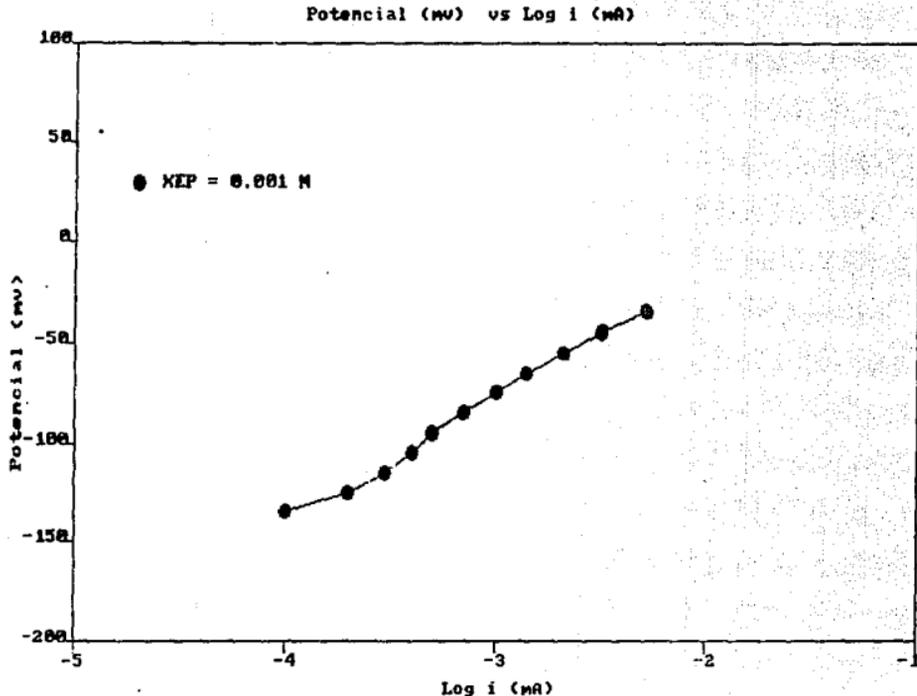
ba = pendiente de Tafel anódica

Potencial (mv) vs Log i (mA)



Ordica IEMs

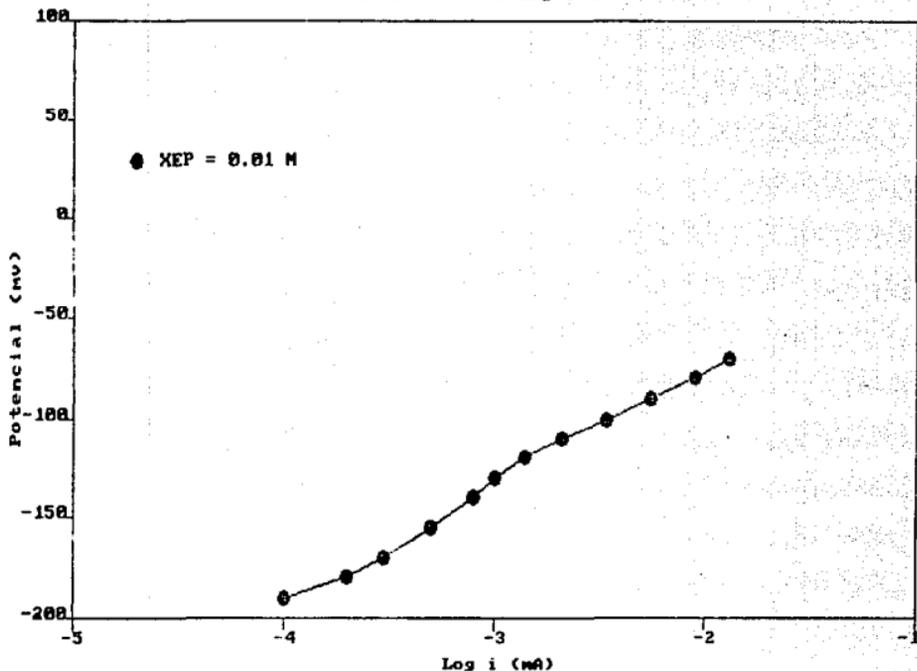
Curva E vs Log i de la oxidación anódica del xantato sobre la galena [XEP] =  $10^{-4}$  M, velocidad de barrido 0.15 mv/seg, potencial de reposo -90 mv vs SCE., solución buffer de boratos 0.15 M, pH = 9.1. Pendiente de Tafel obtenida = 76.825 mv/dec.



Gráfica IENEZ

Curva E vs Log i de la oxidación anódica del xantato sobre la galena  $[XEP] = 10^{-3} M$ , velocidad de barrido 0.16 mv/seg, potencial de reposo -130 mv SCE., solución buffer de boratos 0.15 M, pH = 9.1. Pendiente de Tafel obtenida = 60.845 mv/dec.

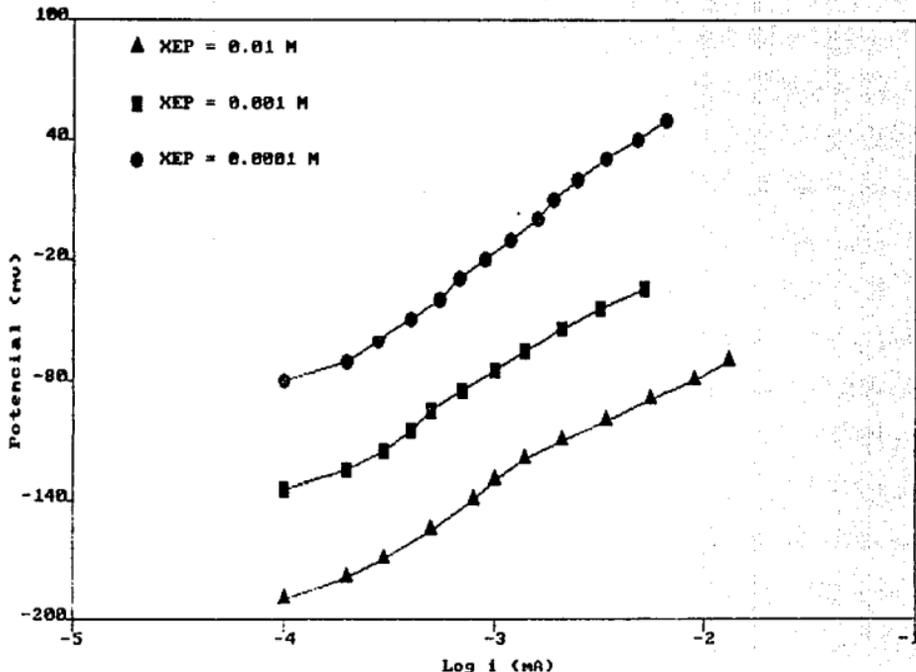
Potencial (mv) vs Log i (mA)



Gráfica IX3

Curva E vs Log i de la oxidación anódica del xantato sobre la galena [XEP] =  $10^{-2}$ M, velocidad de barrido 0.16 mv/seg, potencial de reposo -180 mv SCE., solución buffer de boratos 0.15 M, pH = 9.1. Pendiente de Tafel obtenida = 59.808 mv/dec.

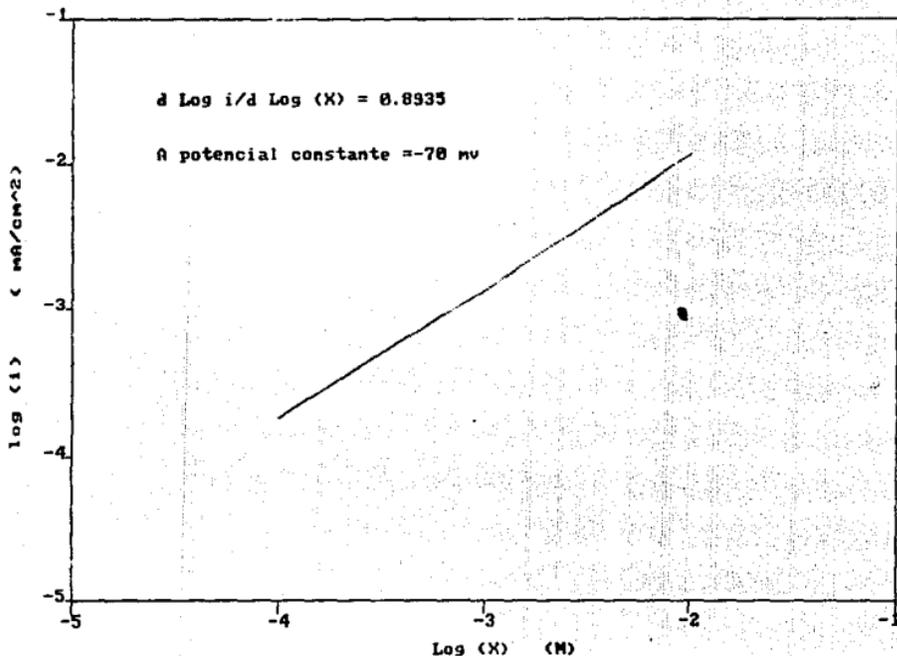
Potencial (mv) vs Log i (mA)



Gráfica XAN1

Curvas E vs Log i de la oxidación anódica del xantato sobre la galena a concentraciones de  $[XEP] = 10^{-4}, 10^{-3}$  y  $10^{-2}$  M, en solución buffer de boratos 0.15 M, pH = 0.1. Pendiente de Tafel promedio obtenida = 65.826 ± 9.539 mv/dec.

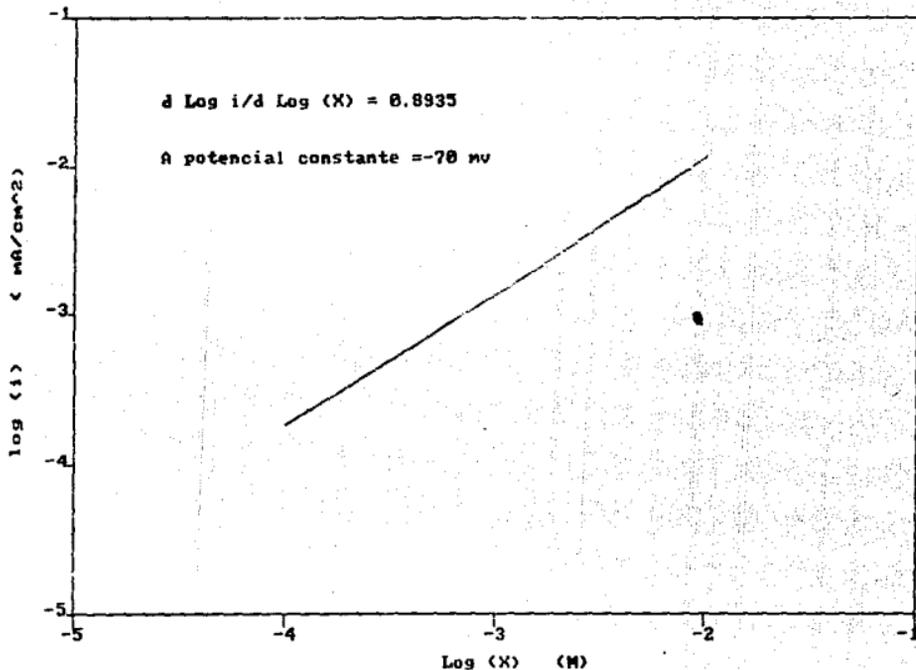
ORDEN DE REACCION EN LA OXIDACION DEL XANTATO



Gráfica XAN A

Curvas de densidad de corriente  $\log (i)$  vs concentración  $\log (XEP)$  de las pruebas IEX1, IEX2 y IEX3 para la determinación del orden de reacción para el sistema xantato-galena. Las lecturas de densidad de corriente fueron tomadas a un potencial de -70 mv.

ORDEN DE REACCION EN LA OXIDACION DEL XANTATO



Gráfica XAN A

Curvas de densidad de corriente  $\log (i)$  vs concentración  $\log (XEP)$  de las pruebas IEX1, IEX2 y IEX3 para la determinación del orden de reacción para el sistema xantato-galena. Las lecturas de densidad de corriente fueron tomadas a un potencial de -70 mv.

## Discusión de los resultados de la oxidación anódica del xantato etílico de potasio sobre un electrodo de galena

Como primera observación tenemos que al adicionar xantato el potencial de reposo tiende a desplazarse hacia potenciales más negativos a medida que aumentamos la concentración de xantato. Una de las razones principales que puede justificar este comportamiento, es la generación de una carga eléctrica superficial sobre la superficie del mineral, a través de la formación de iones de colectores que forman sales insolubles las cuales son capaces de establecer dicha carga, este es el caso entre la galena y el xantato quimisorbido donde se forma etilxantato de plomo y dixantogeno, lograndose así la oxidación anódica del sistema xantato-galena.

Este tipo de compuestos fué obtenido por Woods (13) en una experimentación de tipo electroquímico. La manifestación del desplazamiento del potencial de reposo, al agregar xantatos en el sistema electroquímico, es observada en la tesis de maestría del IQM Antonio Huerta C., También fueron observado por Tolun (7) en donde el potencial de reposo inicial de la galena con un valor de -280 mv, se elevaba a valores superiores de -310 mv aún a concentraciones de XEP de  $10^{-3}M$ . Cabe señalar que durante estas pruebas al finalizar cada prueba se podía observar la superficie del electrodo atacada por los xantatos cambiando su apariencia física.

Las pendientes de Tafel anódicas para las pruebas IEX1, IEX2 e IEX3 son 76.825, 60.845 y 59.81 mv/dec respectivamente, con un promedio de  $b_a = 65.826 \pm 9.539$  mv/dec, de la gráfica XAN A obtenemos un orden de reacción de  $0.8935 \approx 1$ .

En base a los parámetros cinéticos obtenidos y a la postulación de la formación posible de una especie intermedia adsorbida y tratando estos resultados con la isoterma de Temkin se propone el siguiente mecanismo de reacción:

Reacción propuesta



Los parámetros predichos para este mecanismo son dependientes de la adsorción del intermedio  $(\text{PbSX}_2)_{\text{ads}}$ . Si el intermedio adsorbido sigue el comportamiento de adsorción de Temkin ( $0.2 < \theta < 0.8$ ) y se supone que la reacción (b) sea la etapa determinante de velocidad del proceso tenemos:

$$v_1 = K_{ox1} (\text{X}^-)^2 (1-\theta) \exp(\beta_1 g \theta) \exp(\beta_1 \text{FE}/\text{RT}) \quad (1)$$

$$v_{-1} = K_{red1} \theta \exp((1-\beta_1)g\theta) \exp(-(1-\beta_1)\text{FE}/\text{RT}) \quad (2)$$

$$v_2 = K_{ox2} \theta \exp(\beta_2 g \theta) \exp(\beta_2 \text{FE}/\text{RT}) \quad (3)$$

$$v_{-2} = K_{red2} (\text{PbX}_2) (1-\theta) \exp(-(1-\beta_2)g\theta) \exp(-(1-\beta_2)\text{FE}/\text{RT}) \quad (4)$$

Para valores intermedios de  $\theta$  y aplicando la aproximación de Temkin tenemos:

$$\exp g\theta = K_{ox1} (\text{X}^-)^2 \exp(\text{FE}/\text{RT}) / K_{red1} \quad (5)$$

$$g\theta = \ln[ K_1 (\text{X}^-)^2 \exp(\text{FE}/\text{RT}) ] \quad (6)$$

Teniendo la ecuación (3) como etapa determinante de velocidad

$$v_2 = K_{ox} \theta \exp(\beta_2 z \phi) \exp(\beta_2 F E / RT)$$

despreciando el término preexponencial  $\theta$  y sustituyendo la ecuación (6) en (3) se obtiene:

$$v_2 = K_{ox} \exp(\beta_2 \ln(KI(X^-)^2 \exp(FE/RT))) \exp(\beta_2 F E / RT)$$

$$v_2 = K_{ox} KI^{\beta_2} (X^-)^{2\beta_2} \exp(2\beta_2 F E / RT)$$

Si  $\beta_2 = 0.5$  y  $K_{ox} KI^{\beta_2} = K_a$

$$v_2 = K_a (X^-) \exp(FE/RT)$$

entonces tenemos que:

$$b_a = (\partial \log E / \partial \log J)_{X^-} = 2.303 RT/F = 60 \text{ mv/dec}$$

$$(\partial \log J / \partial \log (X^-))_{E} = 1.0$$

Comparación de los parámetros cinéticos de la oxidación anódica del xantato etílico de potasio sobre el electrodo de galena.

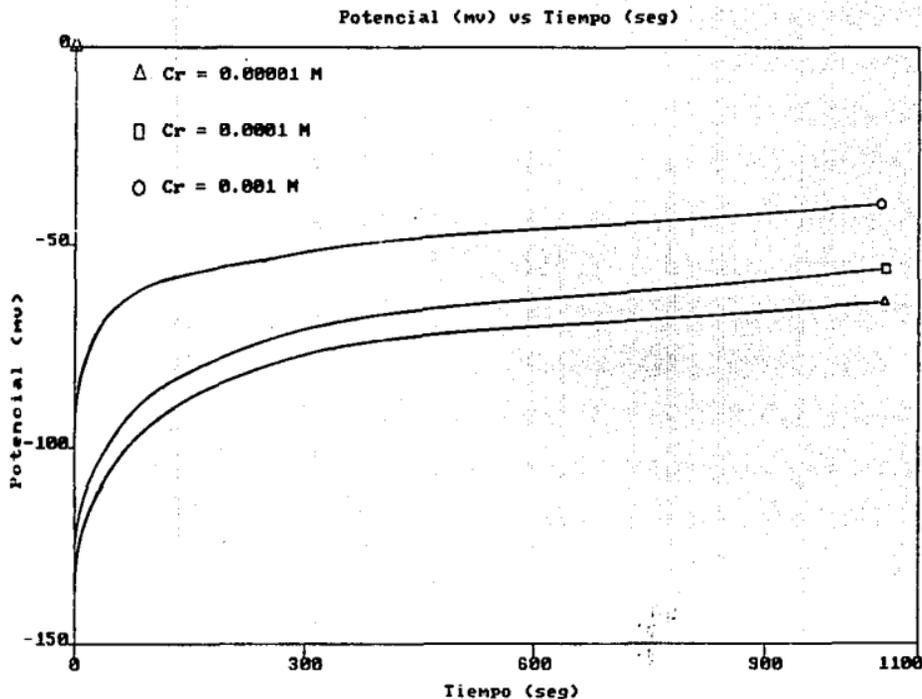
	$b_a =$ $(\partial \log E / \partial \log J)_{X^-}$	$(\partial \log J / \partial \log (X^-))_{E}$
Valores Teóricos	60.0	1.0
Valores Experimentales	65.826-9.530	0.8935
Unidades de diferencia	4.174	0.1065

**Resultados de la oxidación anódica del dicromato de potasio  
sobre el electrodo de galena**

Estas pruebas experimentales de oxidación anódica del  $K_2Cr_2O_7$  se llevaron a cabo en presencia de 7.5 ppm de oxígeno a tres diferentes concentraciones de dicromato de potasio  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  y  $10^{-5}M$ . Aquí cabe señalar que estas pruebas se realizaron después de 20 min de reposo entre el electrodo y la solución ya que fué el tiempo en el cual se logró estabilizar el potencial de reposo.

A continuación se muestran el resumen de los resultados experimentales y posteriormente las curvas obtenidas.

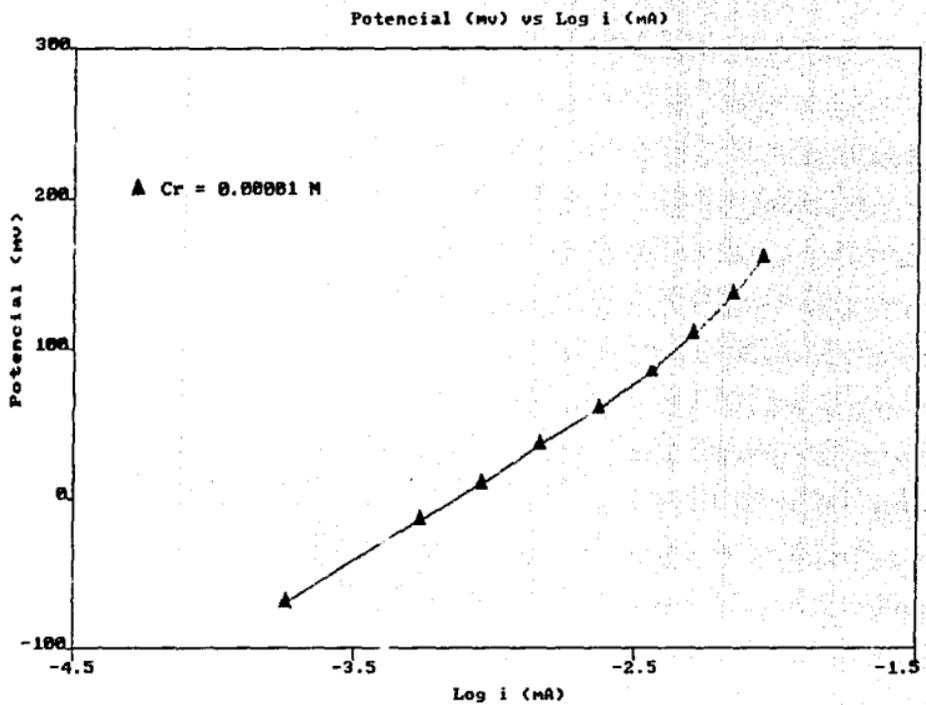
Gráfica	$K_2Cr_2O_7$ ( M )	ba mv/dec	E rep mv SEC	Vel de barrido (mv/seg)
IECR1	$10^{-5}$	132.20	-80	0.16
IECR2	$10^{-4}$	133.0	-50	0.16
IECR3	$10^{-3}$	133.7	-35	0.16



Gráfica ET

Curvas de Potencial vs Tiempo antes de efectuar la pruebas para los sistemas IECR1, IECR2 y IECR3.

62



Gráfica IECR1  
Curva E vs log I de la oxidación anódica del dicromato de potasio sobre galena  $[K_2Cr_2O_7] = 10^{-5} M$ , velocidad de barrido = 0.16 mV/dec, potencial de reposo = -150 mV, solución buffer de boratos = 0.15 M pH = 9.1, pendiente de Tafel obtenida = 132.2 mV/dec (20 min de reposo antes de iniciar el barrido).

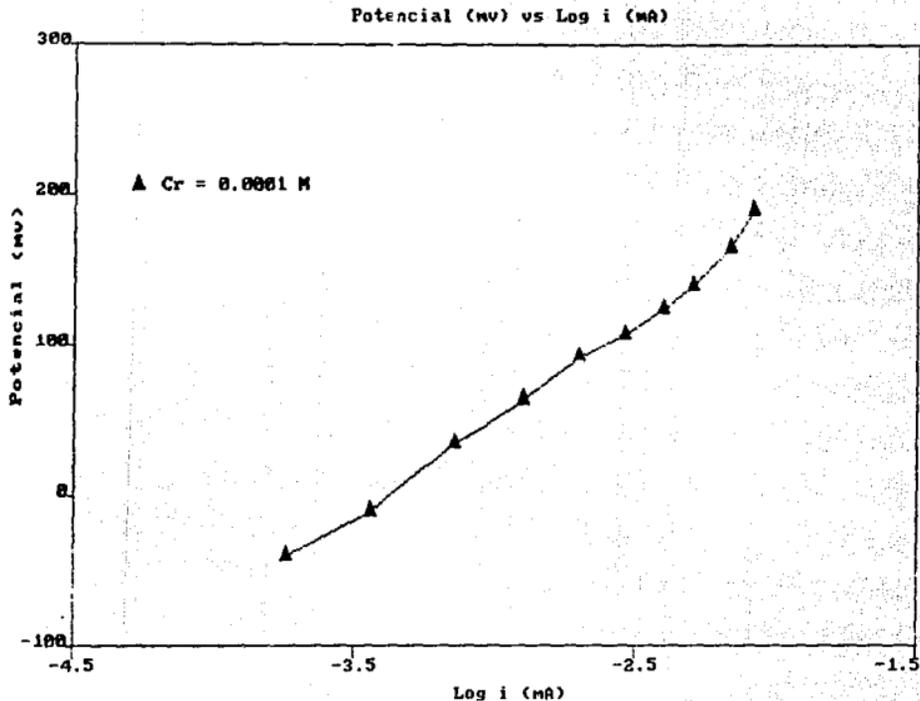
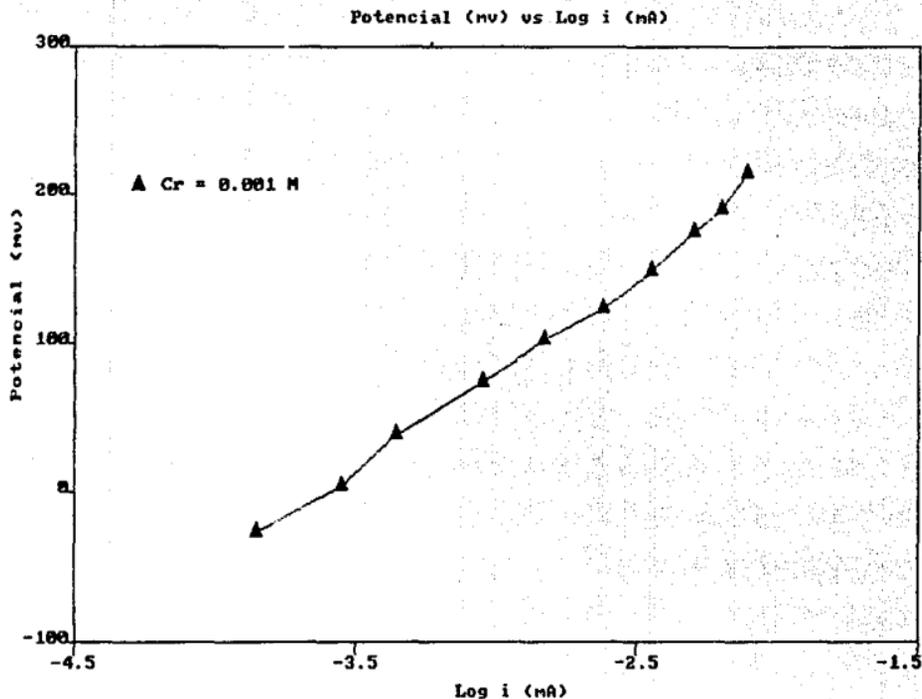


Gráfico IECRZ

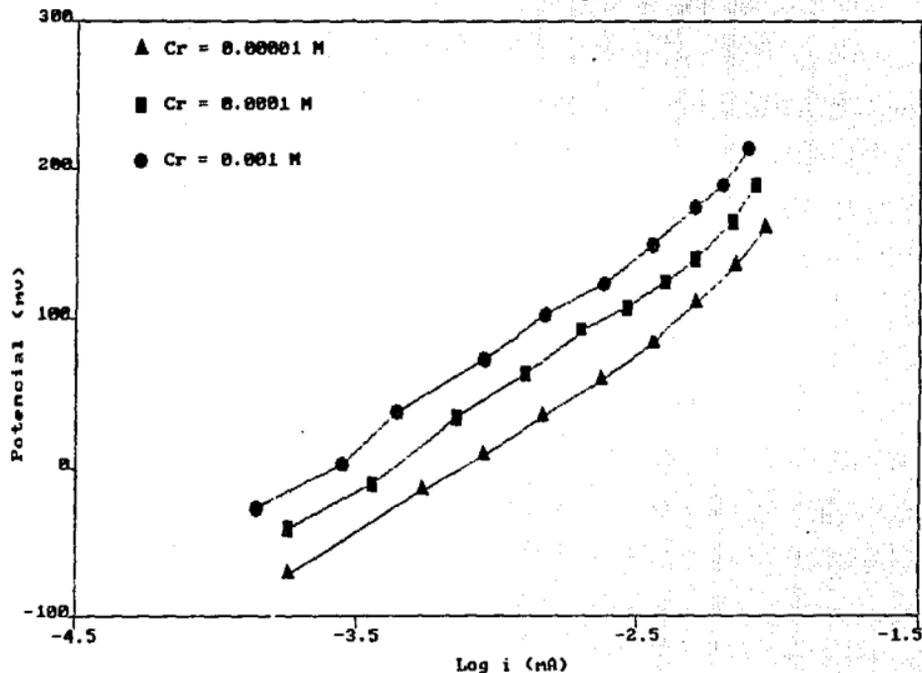
Curva E vs log I de la oxidación anódica del dicromato de potasio sobre galena  $[K_2Cr_2O_7] = 10^{-4} M$ , velocidad de barrido = 0.16 mv/dec, potencial de reposo = -50 mv, solución buffer de boratos = 0.15 M pH = 9.1, pendiente de Tafel obtenida = 133.0 mv/dec (20 min de reposo antes de iniciar el barrido).



Gráfica 1KCRS

Curva E vs log I de la oxidación anódica del dicromato de potasio sobre galena  $[K_2Cr_2O_7] = 10^{-3} M$ , velocidad de barrido = 0.16 mv/dec, potencial de reposo = -35 mv, solución buffer de boratos = 0.15 M pH = 9.1, pendiente de Tafel obtenida = 133.7 mv/dec (20 min de reposo antes de iniciar el barrido).

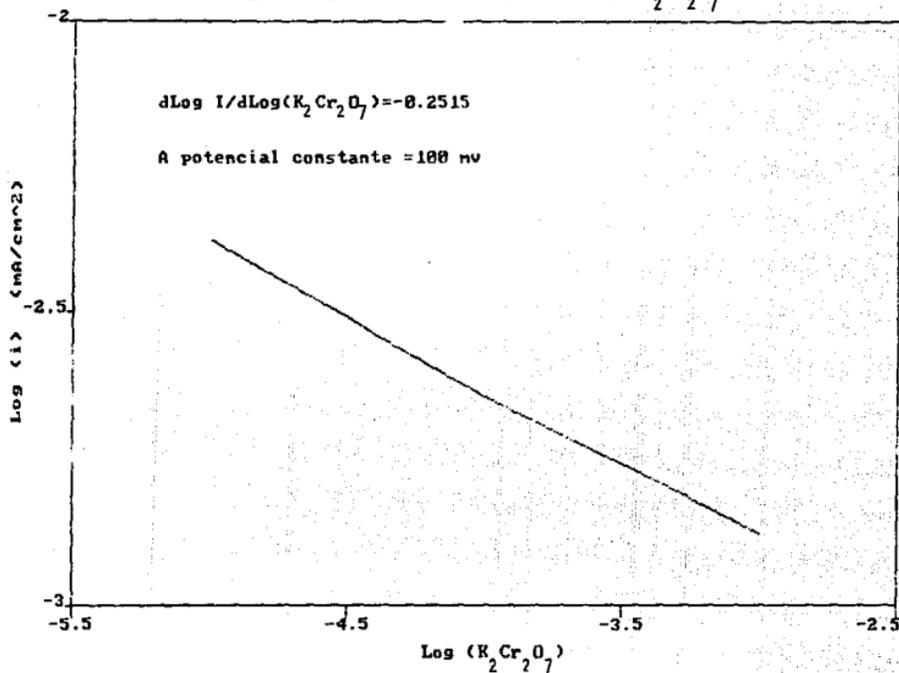
Potencial (mv) vs Log i (mA)



Gráfica CROM 1

Curvas de E vs Log i de la oxidación anódica del  $K_2Cr_2O_7$  sobre galena a concentraciones de  $[K_2Cr_2O_7] = 10^{-5}, 10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M, solución buffer de boratos 0.15 M pH = 9.1 Pendiente de Tafel promedio obtenida =  $132.06 \pm 0.75$  mv/dec ( 20 min de reposo antes de iniciar el barrido).

ORDEN DE REACCION EN LA OXIDACION DEL  $K_2Cr_2O_7$



Gráfica CROM A

Curvas de densidad de corriente Log (i) vs concentración Log ( $K_2Cr_2O_7$ ) de las pruebas IECR1, IECR2 y IECR3 para la determinación del orden de reacción para el sistema  $K_2Cr_2O_7$ -galena. Los valores de densidad de corriente fueron tomados a un potencial de 100 mv.

Discusión de los resultados de la oxidación anódica de la galena  
en presencia de cromatos

En esta experimentación se observó un comportamiento contrario al sistema xantato-galena, aquí a medida que incrementamos la concentración del  $K_2Cr_2O_7$  el potencial evolucionó hacia valores más positivos, esto es, a mayor concentración de  $K_2Cr_2O_7$ , mayor es el desplazamiento del potencial de reposo hacia valores más anódicos. Esto se puede explicar debido a la formación de cromato de potasio, el cual es un compuesto poco soluble que además tiende a pasivar la superficie del electrodo, lo cual se puede observar por el valor tan alto de las pendientes de Tafel obtenidas. Aquí no se encontraron trabajos previos de tipo electroquímico para este sistema, sin embargo en otros trabajos de J Shimoizaka(3), por métodos diferentes a los electroquímicos como son los de difracción de electrones apoyados con estudios termodinámicos, se hace evidente la formación del cromato de plomo  $PbCrO_4$ , ya que como sabemos el cromato de plomo es una sal poco soluble, del orden de  $2 \times 10^{-12}$  y es estable bajo las condiciones de pH dentro de las cuales trabajamos. Otras de las observaciones que podemos hacer es que existe paralelismo entre estas gráficas y que además también se encuentran equiespaciadas pudiéndose observar mayor consistencia en el valor de las pendientes de Tafel obtenidas, esto se pudo deber a que con el tiempo de contacto de 20 min de reposo se promovió la formación del cromato de plomo sobre la superficie del electrodo. Esto lo podemos ver en la gráfica ET, en la cual observamos que las diferentes curvas tienen un comportamiento análogo, vemos que

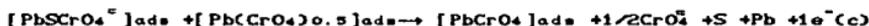
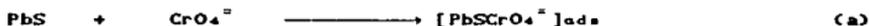
el potencial empieza a aumentar con una pendiente muy pronunciada a tiempos muy cortos después de que se ha sumergido el electrodo y después de un tiempo dicha pendiente empieza a disminuir por lo que podemos decir, que al inicio cuando la pendiente es muy elevada la formación del cromato de plomo es más rápida y va disminuyendo a medida que pasa el tiempo.

Las pendientes de Tafel anódicas para las pruebas IECR1, IECR2 e IECR3 son 132.2, 133 y 133.7 mv/dec respectivamente, con un promedio de  $\bar{m} = 132.96 \pm 0.75$  mv/dec, la gráfica CROM A muestra la determinación de un orden de reacción de 0.2515.

En base a los parámetros cinéticos obtenidos y a la postulación de la formación posible de una especie intermedia adsorbida se propone el siguiente mecanismo de reacción:

#### Oxidación anódica del $K_2Cr_2O_7$ sobre galena

Reacción propuesta



Los parámetros predichos para este mecanismo son dependientes de la adsorción de los intermedios  $[PbSCrO_4^*]_{ads}$  y  $[Pb(CrO_4)_2]_{ads}$ .

Si dichos intermedios siguen un comportamiento de adsorción de Temkin ( $0.2 < \theta < 0.8$ ) y se supone que la reacción (c) es la etapa en equilibrio y la reacción (d) es la etapa determinante de velocidad del proceso tenemos:

$$v_3 = K_{ox3}(1-\theta) \exp(-\beta_3 g \theta) \exp(\beta_3 FE/RT) \quad (1)$$

$$v_3 = K_{red3}(CrO_4^{2-})^{0.5} \theta \exp((1-\beta_3)g\theta) \exp(-(1-\beta_3)FE/RT) \quad (2)$$

$$v_4 = K_4 \theta \exp(\beta_4 g \theta) \quad (3)$$

$$v_4 = K_{-4} (1-\theta) \exp((1-\beta_4)FE/RT) \quad (4)$$

Para valores intermedios de  $\theta$  y aplicando la aproximación de Temkin tenemos:

$$\exp g \theta = K_{ox3} (CrO_4^{2-})^{-0.5} \exp(FE/RT) / K_{red3} \quad (5)$$

$$g \theta = \ln [ K_I (CrO_4^{2-})^{-0.5} \exp(FE/RT) ] \quad (6)$$

Teniendo la ecuación (3) como la etapa determinante de velocidad del proceso

$$v_4 = K_4 \theta \exp(\beta_4 g \theta)$$

despreciando el término preexponencial  $\theta$  y sustituyendo la ecuación (6)

en (3) se tiene:

$$v_4 = K_4 \exp(\beta_4 \ln [ K_I (CrO_4^{2-})^{-0.5} \exp(FE/RT) ])$$

$$v_4 = K_4 K_I^{\beta_4} (CrO_4^{2-})^{-0.5 \beta_4} \exp(\beta_4 FE/RT)$$

Si  $\beta_4 = 0.5$  y  $K_4 KI^{\beta_4} = K_a$

$$v_4 = K_a (CrO_4^{2-})^{-0.25} \exp(FE/2RT)$$

entonces tenemos que:

$$b_a = (\partial \log E / \partial \log J)_{CrO_4} = 2.303 \times 2RT/F = 120 \text{ mv/dec}$$

$$(\partial \log J / \partial \log (CrO_4^{2-}))_E = -0.25$$

Comparación de los parámetros cinéticos de la oxidación anódica del dicromato de potasio sobre el electrodo de galena.

	$b_a =$ $(\partial \log E / \partial \log J)_{CrO_4}$	$(\partial \log J / \partial \log (CrO_4^{2-}))_E$
Valores Teóricos	120.0	- 0.25
Valores Experimentales	132.06 $\pm$ 0.75	- 0.2515
Unidades de diferencia	12.06	0.0015

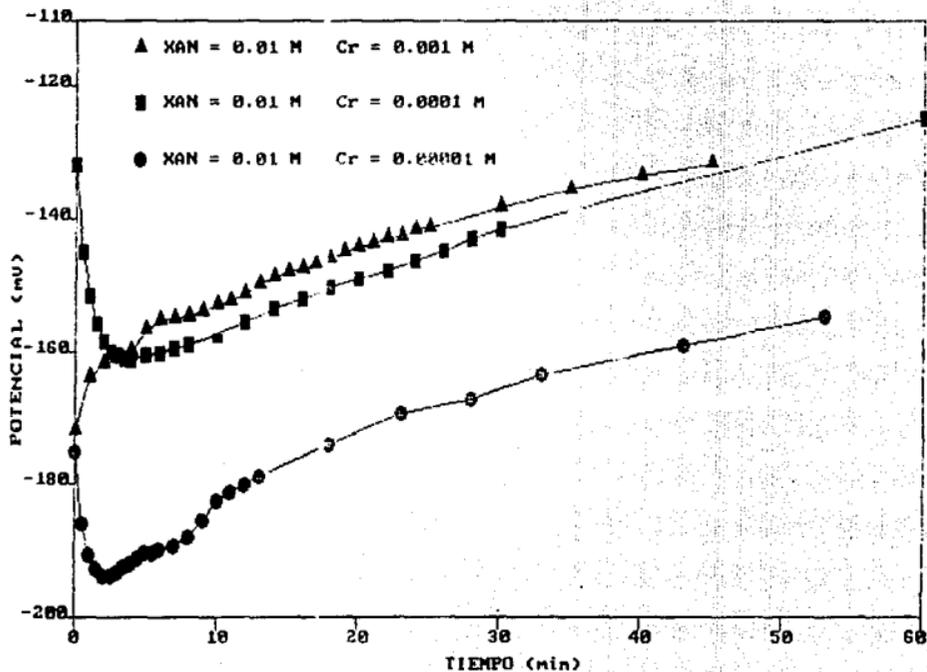
Resultados de la oxidación anódica del  $K_2Cr_2O_7$  y  
xantato sobre un electrodo de galena.

Estos experimentos se llevaron a cabo para ver el efecto que tienen ambas sustancias sobre el comportamiento electroquímico de la galena. Aquí las concentraciones fueron de xantato =  $10^{-2}M$ . en las tres pruebas y las concentraciones de  $K_2Cr_2O_7$  =  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  y  $10^{-3} M$ . En estas pruebas se dió un tiempo de reposo de 60 min., antes de iniciar la prueba para que se llegara a estabilizar el potencial de reposo.

A continuación se muestran en una tabla el resumen de los resultados experimentales y posteriormente las curvas obtenidas

Gráfica	$K_2Cr_2O_7$ ( M )	XEP ( M )	ba mv/dec	E rep mv SEC	Vel de barrido (mv/seg)
IEXCR1	$10^{-5}$	$10^{-2}$	95.54	-170	0.16
IEXCR2	$10^{-4}$	$10^{-2}$	86.01	-150	0.16
IEXCR3	$10^{-3}$	$10^{-2}$	89.95	-130	0.16

POTENCIAL - TIEMPO



(gráfica E71)

Curvas de Potencial vs Tiempo antes de efectuar la pruebas para los sistemas IEX1, IEX2 Y IEX3.

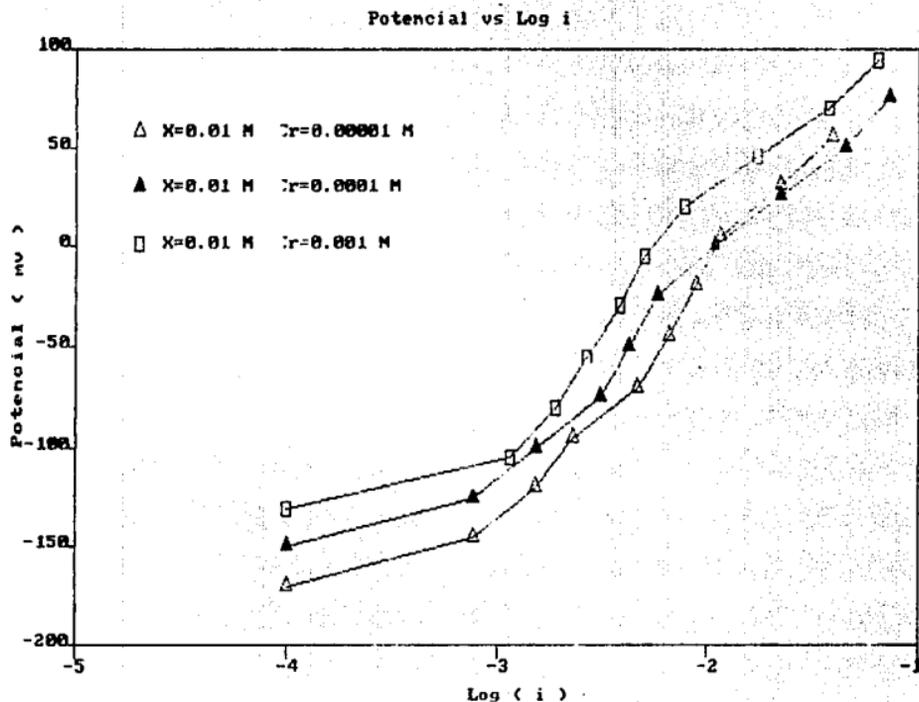


Gráfico XACR

Curvas de E vs Log i de la oxidación anódica del  $K_2Cr_2O_7$  y XEP sobre galena a concentraciones de  $[K_2Cr_2O_7]=10^{-5}, 10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M y de  $[XEP]=10^{-2}$  en las tres pruebas, solución buffer de boratos 0.15 M pH = 9.1 ( 60 min de reposo antes de iniciar el barrido)

Discusión de los resultados de la oxidación anódica del  $K_2Cr_2O_7$   
y xantato sobre un electrodo de galena

Como primer punto de análisis se observó que al tener una concentración constante de XEP, los potenciales iniciales de reposo aumentaron conforme se incrementó la concentración del  $K_2Cr_2O_7$ , manifestándose el mismo comportamiento que en el caso del  $K_2Cr_2O_7$  solo. De hecho al agregar la concentración más baja de  $K_2Cr_2O_7$  el potencial de reposo inicial fue más anódico que en el caso del XEP sólo, a la misma concentración y más negativo que en el caso de  $K_2Cr_2O_7$  solo. Esto se puede explicar por las formaciones paralelas de  $PbCrO_4$  y de  $PbX_2$ . Este fenómeno se puede justificar mediante los valores de potenciales de reposo iniciales y las pendientes de Tafel obtenidas .

Al analizar la curva de ET1 se puede observar que el potencial cae en el caso de las concentraciones más bajas de cromatos mientras que en la más alta el potencial sigue aumentando. En el caso e las concentraciones más bajas vemos que el potencial cae al inicio con una pendiente muy negativa, lo cual hace que el potencial disminuya paulatinamente, este comportamiento nos hace suponer la formación de  $PbX_2$ ; pero a tiempos de aproximadamente 2 a 5 min el potencial empieza a aumentar observandose que si existe cierta competencia entre ambas especies esto concuerda con el comportamiento que obtuvo R. Toulon (6), pudiendo decir que después de un período de tiempo, la galena adquiere ciertas propiedades hidrofóbicas en base a su comportamiento electroquímico. Mientras que en el caso de la concentración más alta

de dicromato el potencial continua aumentando esto se puede explicar debido a que el fenomeno de competencia queda dominado en este caso por la formación de  $PbCrO_4$  sin descartar con esto la formación de algo de  $PbX_2$ , por lo que podemos decir que el la presencia de los iones cromato disminuye la velocidad de oxidación de los xantatos.

Podemos observar cierto paralelismo entre dichas curvas, pero al mismo tiempo no se llega a tener cierta linealidad como en los casos anteriores por la misma razon de que tenemos una competencia entre varios productos de reacción y dificultando ésto la proposición de un mecanismo de reacción.

Las pendientes de Tafel obtenidas para las pruebas IEXCR1, IEXCR2 Y IEXCR3, fueron de 95.54, 86.01 y 89.95 mv/dec con un promedio de  $b_a = 90.05 \pm 3.9$ mv/dec y observamos claramente que las pendientes son más elevadas que en el caso del XEP solo, lo cual muestra que se forman productos de polarización y dichas pendientes son menores que en el caso del  $K_2Cr_2O_7$  solo, lo cual muestra tambien la formación de productos de oxidación del xantato sobre la galena como lo es el  $PbX_2$ .

**CAPITULO V**  
**CONCLUSIONES**

### Conclusiones

Como primera conclusión podemos decir que en el sistema xantato-galena la velocidad del proceso esta controlada por la formación de un compuesto intermedio adsorbido que en este caso es el  $(PbX^-)_{ads}$ , propuesto teóricamente.

El incremento de concentración del xantato activa la superficie de la galena, al aumentar la concentración del xantato el potencial de reposo se irá hacia valores más negativos.

El aumento de la velocidad de oxidación está en función del incremento de la concentración del xantato.

La estabilización del potencial de reposo en este sistema influye en la velocidad del proceso y a medida que transcurre el tiempo, el potencial tiende desplazarse a valores más catódicos.

En cuanto al sistema  $K_2Cr_2O_7$ -galena, podemos concluir que la velocidad de oxidación esta controlada por la formación de uno de los dos compuestos intermedios propuestos teóricamente, en este caso es el  $(PbCrO_4)_{ads}$ .

La velocidad de oxidación está influenciada por la concentración del  $K_2Cr_2O_7$  (concentraciones altas, velocidades bajas), debido a la formación de productos de reacción que polarizan la superficie del electrodo.

Refiriéndose al sistema mixto podemos concluir que existe una competencia de especies al inicio del proceso electroquímico dados los valores de potenciales de reposo y pendientes de Tafel obtenidas, además se ve claramente dicha competencia al observar el cambio de potencial en la gráfica ET1

Los procesos de flotación y depresión son de tipo electroquímico, dichos procesos se pueden llevar a cabo por la formación de productos de reacción que proporcionan una superficie al mineral hidrofóbica o hidrofílica según sea el caso.

Los procesos pueden ser controlados por la concentración de reactivos, colectores o depresores y las condiciones de pH.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## BIBLIOGRAFIA

### Libros

- 1.- Chemistry of Flotation  
Maurice C. Fuerstenau  
Jan D. Miller  
Martin C. Kuhn
- 2.- Fundamentos de Electroquímica  
J. M. Costa  
Universidad de Barcelona, 1a Edición 1981  
Editorial. Alhambra, S. A.
- 3.- Froth Flotation  
D. W. Fuerstenau, Editor  
The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum  
Eng.  
New York, 1962
- 4.- American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers.  
Society of Economic Geologist  
Sección México Minas mexicanas  
Tomo I 1966, Tomo II 1966 y Tomo III 1967
- 5.- Taggart Handbook of Mineral Dressing  
Jhon Wiley, New York 1945

### Artículos

- 6.- D. Toperi y R. Tolun Electrochemical Study and Thermodynamic  
Equilibria of The Galena-Oxygen-Xanthate Flotation System  
Institute of Mining and Metallurgy, 78, 1966, C191-7.

- 7.- Tolun R. and Kitcher J.A. Electrochemical Study of the Galena-Xanthate-Oxygen Flotation System. Trans. Institute of Mining and Metallurgy, 73, 1963-64, 313-22.
- 8.- Yarar B. Haydon B. C. and Kitchener J. A. Electrochemical of the Galena-Diethyldithiocarbamate-Oxygen Flotation System. Trans. Institute of Mining and Metallurgy (Sect. C: Mineral Proces. Extr. Metall.), 78, 1969, C181-4.
- 9.- Mellgren O. Heat of Adsorption and Surface Reaction of Potassium Ethyl Xanthate on Galena. Trans. Am. Inst. Min. Eng., 235, 1966 46-60.
- 10.-Bloem J. and Kroger F.A. The p-t-x phases diagram of the lead-sulphur system. Z.phys.Chem., 7, 1956, 1-14.
- 11.-Frey G. Die elektrische Leitfähigkeit des kristallisierten Bleisulfides. Z. Electrochem., 36, 1930, 511-23.
- 12.-Koenigsberger J. Über ein Temperaturogesetz der electrischen Leitfähigkeit fester einheitlicher Substanzen un einige Folgerungen derauf. Phys. Z., 7, 1906, 570-8.
- 13.-Woods R. The anodic oxidation of ethylxanthate on metal and galena electrodes. Aust.J.Chem. 1972, 25, 2329-35.
- 14.-Bloem J. Controlled conductivity in lead sulphide single crystals. Philips Res.Rep., 11, 1956, 273-330.
- 15.-Szeglowski Z. Electric potential of local galvanic elements on galena and their influence upon the adsorption of potassium xanthate. In Physics of interfaces (Proc. 3rd Int. Congr. Surface Activity, vol2) 1960, 110-11.

- 16.-Plaksin I.N. and Shafeev R. Sh. A study of the influence of some surface semi-conductivity properties on the interaction between potassium butyl-xanthate and sulphide minerals. In Physical Interfaces 1960 253-68.
- 17.-Hagihara H. H. Mono- and multilayer adsorption of aqueous xanthate on galena surfaces. J. phys. Chem. 56, 1952, 612-21.
- 18.-Greenier R.G. An infrared investigation of xanthate adsorption by lead sulphide. J. phys. Chem., 66, 1962. 879-83.
- 19.-Leja J. Little L.H. and Piling G.W. Xanthate adsorption using infra-red spectroscopy. Trans. Instn. Min. Metall., 72, 1963, 407-423.
- 20.-Reuter B. and Stein R. Die Oxydation von Bleisulfide bei niederen Temperaturen. Z. Elektrochem., 61, 1957, 404-54.
- 21.-Plante E.C. and Sutherland K.L. Effects of oxidation of sulphide minerals on their flotation properties. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 183, 1949, 160-88.
- 22.-Eadlington P. and Prosser A.P. Oxidation of lead sulphide in aqueous suspensions. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 78, 1969, C74-82.
- 23.-Woods R. The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relation the mechanism of mineral flotation. J. phys. Chem., 75, 1971, 354-62.
- 24.-Burkin A.R. Rogers M.J. and Hazel G.J.E. Adsorption and reaction of xanthates at galena-liquid interfaces. In 7th Int. Miner. Process. Congr., NY., 1964 Arbiter N, ed. (New York: Gordon and Breach, 1965), 337-45.

- 25.-Finkelstein N.P. Granville A. and Allison S.A. Review reactions in flotation system galena-xanthate-oxygen Trans.Inst.Min.Metall. (Sect.C:Mineral Process.Extr.Metall.), C1-29.
- 26.-Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies. II.Oxidation mechanism of sulfide minerals at 25°C. Econ.Geol., 55, 1960, 1202-31.
- 27.-Majima H. Fundamental studies on the collection of sulphide minerals with xanthic acid. II. Reactions of formation of heavy metals complexes with xanthic acid. Sci.Rep.Insts.Tohuju, Univ., Ser.A. 13, 1961, 433-47.
- 28.-Hagihara H. Sakurai T. and Ikeda T. Action of xanthate on sulphide mineral surfaces. In Physics and physical chemistry of surface active substances (New York: Gordon and Breach), 1967, 361-73.
- 29.-Taggart A.F. and Hassialis M.D. Solubility product and bubble attachment in flotation. Trans.Am.Inst.Min.Engrs. 169, 1946, 250-65.
- 30.-Du Rietz C. Xanthate analysis by means of potentiometric titration: some chemical properties of xanthates. Svensk kem. Tidskr., 69, 1957, 310-27.
- 31.-Mellgren O. Heat of adsorption and surface reactions of potassium ethyl xanthate on galena. Trans.Am.Inst.Min.Engrs., 235, 1966, 46-60.
- 32.-Toperi D. and Tolun R. Electrochemical study and thermodynamic equilibria of galena-oxygen-xanthate flotation system. Trans.Inst. Min.Metall. (Sect. C: Mineral Process.Extr.Metall.), 78, 1969, C191-7.

33.-Tolun R. and Kitchener J.A. Electrochemical study of the galena-xanthate-oxygen flotation system. Trans. Instn. Min. Metall., 73, 1963-64, 313-22.

34.-Yarar B. Haydon B.C. and Kitchener J.A. Electrochemistry of the galena-diethyldithiocarbamate-oxygen flotation system. Trans. Inst Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 78, 1969, C181-4.