

6
2oj



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIOS DE VOLTAMETRIA CICLICA DE XANTATO
ETILICO DE POTASIO Y DICROMATO DE POTASIO
SOBRE GALENA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
FRANCISCO RAMON COTA ROMERO



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.

INDICE

1) Simbología.....	0
2) Resumen.....	(1)
3) Introducción.....	(4)
4) Objetivos.....	(7)
CAPITULO I FUNDAMENTACION TEORICA	
1.1 Técnica Electroquímica.....	(8)
1.2 Sistema de Flotación.....	(18)
1.3 Propiedades del Sulfuro de Plomo.....	(22)
1.4 Oxidación de la Galena.....	(24)
1.5 Colección.....	(32)
1.6 Interacción Galena-Xantato.....	(36)
1.7 Depresión.....	(43)
1.8 Interacción Galena-Xantato-Dicromato.....	(47)
CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Técnica.....	(56)
2.2 Procedimiento.....	(59)
CAPITULO III RESULTADOS	
3.1 Resultados de los sistemas PbS-Borato, PbS-Xantato, PbS-Cromato, PbS-Xantato-Cromato, con velocidad de 10 mV/seg.....	(62)
3.2 Resultados de los sistemas PbS-Borato, PbS-Xantato, PbS-Cromato, PbS-Xantato-Cromato, con velocidad de 5 mV/seg.....	(78)

CAPITULO IV ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 Velocidad de barrido	(94)
4.2 Análisis del sistema PbS-Borato.....	(95)
4.3 Análisis del sistema PbS-Xantato.....	(100)
4.4 Análisis del sistema PbS-Dicromato.....	(110)
4.5 Análisis del sistema PbS-Xantato-Dicromato... 	(118)
4.6 Conclusiones.....	(137)

CAPITULO V APENDICE Y BIBLIOGRAFIA

5.1 Anexo I.....	(140)
5.2 Bibliografía.....	(142)

SIMBOLOGIA

- ox* .-- Oxidante
- red* .-- Reductor
- E_i* .-- Potencial inicial de barrido
- E_f* .-- Potencial final de barrido
- v* .-- Velocidad de barrido
- E^o* .-- Potencial normal
- E^{o'}* .-- Potencial normal condicional
- 1A .-- Primer pico de oxidación encontrado durante el barrido de potencial en dirección anódica.
- 2A .-- Segundo pico de oxidación encontrado durante el barrido de potencial en dirección anódica.
- 3A .-- Tercer pico de oxidación encontrado durante el barrido de potencial en dirección anódica.
- 4A .-- Cuarto pico de oxidación encontrado durante el barrido de potencial en dirección anódica.
- 1c .-- Primer pico de reducción encontrado durante el barrido de potencial en dirección catódica.
- 2c .-- Segundo pico de reducción encontrado durante el barrido de potencial en dirección catódica.
- 3c .-- Tercer pico de reducción encontrado durante el barrido de potencial en dirección catódica.
- I_p .-- Intensidad de corriente de pico.

E_p .-- Potencial de pico.

E'_h .-- Potencial condicional respecto a el electrodo de hidrógeno.

E'_{KCS} - Potencial condicional respecto a el electrodo de calomel saturado.

ESH .-- Electrodo estandar de hidrogeno.

C^s_{OX} -- Concentración de la especie *ox* en la superficie de el electrodo.

C^s_{RED} - Concentración de la especie *red* en la superficie de el electrodo.

D_{OX} .-- Coeficiente de difusión de la especie *ox*.

D_{RED} -- Coeficiente de difusión de la especie *red*.

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar la interacción mineral-colector-depresor, con la hipótesis de trabajo de que el proceso de flotación es de naturaleza electroquímica, se realizaron pruebas de oxidación anódica de un reactivo colector (Xantato Etilico de Potasio) y un reactivo depresor (Dicromato de Potasio) sobre un mineral de galena.

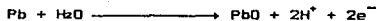
Estas pruebas fueron hechas inicialmente en forma aislada y posteriormente en forma conjunta, utilizando la técnica de voltametría cíclica, y condiciones cercanas a las de flotación (pH 9.2).

Los sistemas trabajados fueron los siguientes:

- A) Galena-Solución Reguladora.
- B) Galena-Xantato.
- C) Galena-Dicromato.
- D) Galena-Xantato-Dicromato.

Algunos resultados obtenidos son los siguientes:

En el primer proceso de oxidación anódica se tiene la reacción:



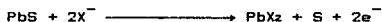
Esta reacción se presenta en todos los sistemas estudiados.

Se efectuó una comprobación de que la reacción se llevaba a cabo a través de la comparación de los potenciales calculados y los experimentales. En este resumen se presenta sólo para el Xantato $10^{-2}M$, de la siguiente forma:

E _{cs} (V) * E _{cs} (V)
Teórico * Experimental
-----*
- 0.855 * - 0.854

Cuando la galena está en contacto con el xantato en concentración $10^{-2}M$ se determinaron dos productos de reacción:

a) Formación de xantato de plomo según la reacción:



Al igual que para la reacción anterior se comprobó que la reacción se llevaba a cabo al comparar el potencial calculado y el obtenido experimentalmente:

E _{cs} (V) * E _{cs} (V)
Teórico * Experimental
-----*
- 0.656 * - 0.613

b) El ión xantato adsorbido debido a la reacción:



Se comprobó de la misma manera y se obtuvo lo siguiente:

Excs (V) ‡ Excs (V)
Teórico ‡ Experimental
----- ‡ -----
- 0.492 ‡ - 0.469

La interacción galena-dicromato da origen a una película de cromato de plomo, a través de la siguiente reacción:



Comprobando igual que para las reacciones anteriores con la concentración de dicromato 10^{-4}M se obtuvo:

Excs (V) ‡ Excs (V)
Teórico ‡ Experimental
----- ‡ -----
- 0.483 ‡ - 0.493

Existió además una pérdida de azufre durante el barrido de potencial por lo que se sugiere que es a través de la reacción:



INTRODUCCION

El proceso de flotación es el más utilizado para la concentración de minerales en el mundo.

Este proceso consiste en la interacción de un mineral y un grupo de reactivos (colectores, espumantes, modificadores etc.), el colector es el reactivo que proporciona el carácter hidrofóbico a la partícula mineral que se desea flotar.

La partícula mineral cubierta por el colector levita por la adhesión de ésta a la burbuja de aire, el cual es inyectado en la celda, separando así los valores de los estériles.

Figura 1 y 2.

Por lo general un mineral sulfurado del tipo Plomo-Zinc está constituido por varios compuestos, por ejemplo, minerales de galena (PbS), esfalerita (ZnS) y cuarzo (SiO₂), de los cuales se desea flotar sólo uno de ellos, esto se logra a través de lo que se conoce como flotación selectiva.

La flotación selectiva consiste en adicionar un reactivo llamado depresor el cual actúa en contra de uno o varios compuestos, evitando que estos floten.

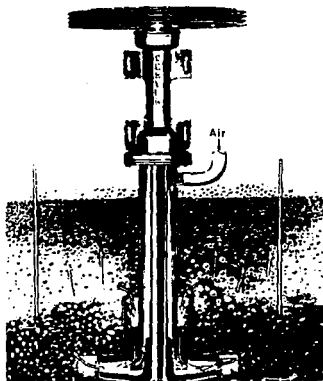


Fig.1 CELDA DE FLOTACION



Fig.2 PARTICULA DE MINERAL
ADHERIDA A LA BURBUJA DE AIRE

En México se tiene minerales de plomo, siendo el mineral más importante la galena, la cual se beneficia a través del proceso de flotación.

Se han realizado estudios interesantes sobre este mineral en una forma aislada pero sin llegar a manifestar la forma en que actúan los reactivos de interés como lo son los colectores y los depresores.

Es importante el analizar los mecanismos de interacción de el mineral con los reactivos colectores y depresores utilizados en la flotación, con el objetivo de optimizar este proceso.

En la actualidad existen técnicas electroquímicas capaces de proporcionar información sobre el fenómeno de flotación y las interacciones entre el mineral y los reactivos.

Una de estas técnicas es la voltametría cíclica que permite conocer de manera indirecta a las especies responsables de la flotación y la depresión, así como la competencia de estas reacciones cuando se hace interactuar el mineral con el colector y el depresor.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo están encaminados a contribuir en la comprensión de el proceso de flotación.

OBJETIVOS

Determinar a partir de estudios electroquímicos las especies responsables de la flotación y la depresión de un mineral de galena.

Estudiar la influencia de el xantato etílico de potasio sobre un mineral de galena en condiciones cercanas a las de flotación.

Estudiar la influencia de el dicromato de potasio sobre un mineral de galena así como el mecanismo mediante el cual el dicromato deprime al mineral de galena.

Estudiar la efectividad de el dicromato de potasio como agente depresor de la flotación de la galena en presencia del reactivo colector, que en este caso fué el xantato etílico de potasio.

CAPITULO I

FUNDAMENTACION TEORICA

FUNDAMENTO TEORICO

En el método de voltamperometría las mediciones dependen de la velocidad a la que se barre el voltaje, además la corriente observada depende también de la velocidad de barrido, el cual es por lo general un barrido lineal simple.

BARRIDO LINEAL

La imposición al electrodo de una variación lineal de potencial permite obtener directamente la curva intensidad de corriente-potencial.

El método se denomina voltametría, donde la curva resultante se observa en la Figura 3. A este tipo de curva se le conoce como voltamograma de barrido de potencial lineal o polarograma de pico.

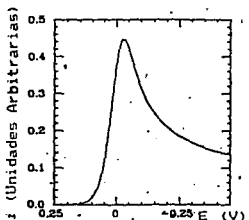


Fig-3 VOLTAMORAMA DE BARRIDO DE POTENCIAL LINEAL

El origen del pico se explica de la siguiente manera:

Consideremos un barrido de potencial en dirección negativa o catódica, cuando el electrodo de trabajo sujeto a estudio alcanza el potencial de reducción de las especies ox , la corriente se eleva agudamente conforme la especie ox cercana a la superficie se reduce (1).

Después, la corriente empieza a ser controlada por el proceso de difusión y entonces cae en proporción a $t^{-1/2}$, de manera que en los casos de barridos rápidos la corriente cuenta con un tiempo más corto para su disminución, por lo cual la curva decae menos que con un barrido lento.

Para el caso específico de voltametría cíclica, se aplica al electrodo de trabajo que está en estudio, una onda de potencial triangular mediante un potenciostato, donde un generador de señales produce un barrido de voltaje desde el potencial inicial, E_i hasta el potencial final, E_f .

Como en este caso el barrido se continúa en la dirección inversa, desde el potencial final al potencial inicial, el resultado es una curva con pico hacia abajo, Figura 4.

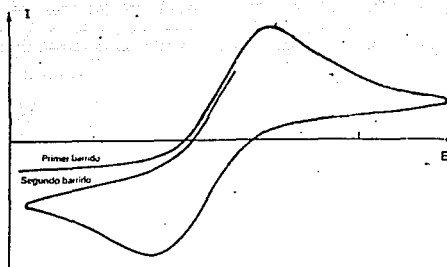


Fig. 4 VOLTAMPEROGRAMA CICLICO PARA UN SISTEMA REVERSIBLE (1)

Los máximos que se observan, describen la oxidación y la reducción, y las dos pequeñas transiciones verticales que ocurren en E_i y E_f representan la contribución de la corriente de carga.

$$I_{\text{carga}} = CA \frac{dE}{dt} = CA \nu$$

En donde C es la capacitancia de el electrodo por unidad de área y A es el área del electrodo, ν es la velocidad de barrido.

Los ciclos siguientes dejan de dar corrientes idénticas, a causa de los cambios en las concentraciones en la superficie de el electrodo.

La presencia de una segunda etapa de oxidación genera un segundo par de máximos, como se muestra en la Figura 5.

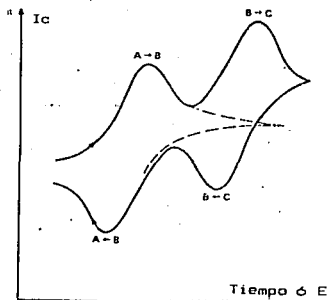


Fig.5 VOLTAMOGRAMA CICLICO PARA UN SISTEMA REDOX DE DOS ETAPAS DE EL TIPO $A \rightarrow B \rightarrow C$, (1).

La corriente en un experimento voltamperométrico es, en general, la resultante de diversos componentes.

$$I_{TOT} = I_{IND} + I_{CARGA} + I_{ADS} + I_{CRUCE}$$

Estos describen la contribución de las corrientes inducida, de carga y de adsorción, así como un término cruzado que se origina de la interacción de las tres primeras. Sólo la corriente inducida presenta un interés analítico y por lo común los otros términos pueden ser considerados como ruido o fondo.

La resolución, sensibilidad y utilidad general de la voltamperometría dependen, en gran parte, de la posibilidad de minimizar o rectificar dichas contribuciones de fondo.

La corriente de carga está dada por :

$$I_{CAROA} = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} CAE = CA \frac{\partial E}{\partial t} + AE \frac{\partial C}{\partial t}$$

En donde Q equivale a la carga sobre el electrodo de trabajo, A es el área (que es constante), C es la capacitancia por unidad de área y E es el voltaje.

El término $\partial C/\partial t$ resulta de que a medida que procede el barrido, la capacitancia de el electrodo cambia. Ambos términos dependen de la velocidad de barrido $v = dE/dt$.

Estará presente una contribución de la adsorción si la concentración de las especies cargadas y adsorbidas varían durante el barrido. Este efecto puede escribirse como:

$$I_{ADS} = nFA \frac{d\Gamma}{dt}$$

En donde el símbolo Γ denota el exceso de superficie de la especie en particular.

Con velocidades de barrido más altas, el término $d\Gamma/dt$ es mayor. La corriente puede ser de uno u otro signo, dependiendo de si los cationes o aniones son adsorbidos o desorbidos.

La corriente inducida es el resultado de que la relación *ox/red* se altere al desplazarse el potencial. La ecuación de Nernst correspondiente a un sistema reversible, puede resolverse mediante la relación de las concentraciones de superficie:

$$\frac{C^{\circ}_{OX}}{C^{\circ}_{RED}} = \exp \left\{ \frac{RT}{nF} - (E - E^{o'}) \right\}$$

En un experimento de voltamperometría el potencióstato barre el voltaje aplicado, desde un valor inicial E_i a la velocidad v , de manera que $E = E_i + vt$, y la relación de concentración cambia con el tiempo:

$$\frac{C^{\circ}_{OX}}{C^{\circ}_{RED}} = \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E - E^{o'} - vt) \right\}$$

$$\frac{C^{\circ}_{OX}}{C^{\circ}_{RED}} = \exp \left\{ \frac{nF}{RT} (E - E^{o'}) \right\} \exp \left\{ - \frac{nF}{RT} (vt) \right\}$$

Esto se muestra en la Figura 6a.

Por lo tanto, a medida que se barre el voltaje, *ox* se convertirá en *red*, como puede verse en la Figura 6b.

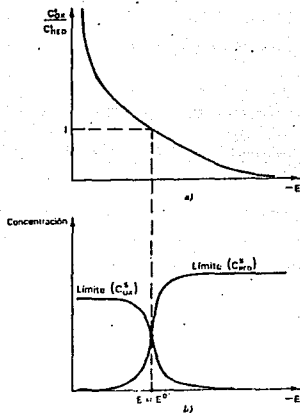


Fig. 8 CONCENTRACIONES EN LA SUPERFICIE DE UN ELECTRODO EN FUNCION DE EL TIEMPO. a) RELACION DE CONCENTRACIONES. b) VARIACION DE LAS CONCENTRACIONES INDIVIDUALES A MEDIDA QUE SE HACE EL BARRIDO. (1)

Las dos concentraciones límite aparecen como diferentes, al contrario de lo que se podría esperar en concentración de masa. En el ejemplo mostrado, la diferencia se origina por la rápida difusión de Ox hacia el electrodo, con la transformación a la forma reducida, el coeficiente de difusión se hace más pequeño, de manera que *red* no se aleja tan rápidamente de la superficie de el electrodo.

Finalmente el proceso de electrodo alcanza un equilibrio dinámico:

$$\frac{C^{\circ}_{ox} \text{ (límite anódico)}}{C^{\circ}_{RED} \text{ (límite catódico)}} = \left\{ \frac{D_{RED}}{D_{Ox}} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

El electrodo percibe solamente la concentración C° , mientras que la corriente se determina por el gradiente de concentración $(dC/dt)^{\circ}$, como se define con la primera ley de Fick:

$$I = nFA\bar{\phi}^{\circ} = nFAD_{Ox}(\partial C/\partial x)^{\circ}$$

En donde $\bar{\phi}^{\circ}$, es el flujo de las especies activas en la superficie de el electrodo.

En general si no está incluida la adsorción, los flujos de *red* y *ox* son mucho mayores que la velocidad a la que se acumulan sobre la superficie de el electrodo. Por lo tanto se pueden igualar los dos flujos:

Entonces:

$$\bar{\phi}^{\circ}_{OX} = D_{OX}(\partial C_{OX}/\partial x)^{\circ} = \bar{\phi}^{\circ}_{RED} = -D_{RED}(\partial C_{RED}/\partial x)^{\circ}$$

Considerando que la adsorción se lleve a cabo, la reacción pertinente es:

$$D_{OX}(\partial C_{OX}/\partial x)^{\circ} - \partial \Gamma_{OX}/\partial t = -D_{RED}(\partial C_{RED}/\partial x)^{\circ} + \partial \Gamma_{RED}/\partial t$$

El trabajo de Randles y Sevcik (2,3), permite calcular la corriente máxima i_{pk} , mediante la ecuación:

$$i_{pk} = 269n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C_{ox}$$

Para la constante numérica dada, el coeficiente de difusión se debe expresar en cm^2s^{-1} , el área en cm^2 y la concentración en moles/l. la ecuación se puede usar para calcular las concentraciones cuando se conocen todas las demás cantidades. Se obtiene un buen grado de precisión sobre el intervalo de 10^{-3} a 10^{-6}M .

otro parámetro importante de la curva es el potencial de medio pico $E_{pk/2}$. Este se puede medir con precisión, mientras que el propio potencial de pico es difícil de medir, debido a la cumbre típicamente amplia, E_{pk} puede ser calculado a partir de $E_{pk/2}$, por la relación:

$$E_{pk} = E_{pk/2} + 56.5 \text{ (mV)}$$

El signo negativo se aplica a los máximos anódicos. Esta ecuación se expresa también bajo su forma equivalente:

$$E_{pk} = E_{pk/2} + 2.2 \text{ RT/nF (mV)}$$

La representación gráfica de estas cantidades se observa en la Figura 7.

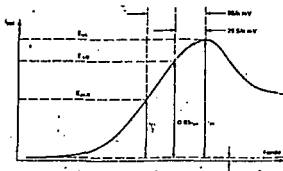


Fig.7 DETERMINACION GRAFICA DE E_{pk} y $E_{pk/2}$ (1)

SISTEMA DE FLOTACION

La flotación es un proceso que ha alcanzado gran importancia en el mundo debido a que ha permitido procesar minerales complejos y minerales de bajo grado, que de otra manera éstos se considerarían como no rentables. Es además un proceso selectivo y puede usarse para llevar a cabo separaciones específicas de minerales complejos tales como Plomo-Zinc, Cobre-Zinc, etc.

El campo de la flotación inicialmente desarrollado para tratar los sulfuros de cobre, plomo y zinc se ha expandido para incluir minerales oxidados y minerales no metálicos. Para comprender el proceso de flotación es necesario definir algunos términos como son los siguientes:

LEY:

Medida de la calidad de cualquier producto.

RECUPERACION:

Medida de la eficiencia con la que el concentrador ha retenido los valores contenidos en la alimentación.

El proceso de flotación se clasifica en base a las leyes presentes en la alimentación al proceso, fundamentalmente en dos etapas:

a) Flotación bulk:

En este proceso se flotan todos los valores en forma conjunta. Las leyes de los valores entre sí son bajas.

b) Flotación selectiva:

En este tipo de proceso se flota cada una de los diferentes minerales por etapas.

Las leyes involucradas de cada uno de los compuestos son considerables de tal forma que beneficiará más la separación de cada mineral.

Para que se lleve a cabo la flotación se requiere de un grupo de reactivos como son:

- | | |
|------------------|---------------|
| a) Colectores | b) Depresores |
| c) Modificadores | d) Espumantes |

Por lo anterior se dará una breve descripción de cada uno de los reactivos antes mencionados con el objetivo de lograr una mejor comprensión de el proceso de flotación.

COLECTOR

Los colectores son compuestos orgánicos que convierten a un mineral seleccionado en hidrofóbico por la adsorción de moléculas o iones en la superficie de el mineral. Ejemplos de estos reactivos para la concentración de el mineral de galena son los xantatos, los dotiofosfatos, etc., generalmente hablando, los colectores son usados en pequeñas cantidades, substancialmente lo necesario para formar una capa monomolecular en la superficie de las partículas.

DEPRESOR

La función de un depresor es permitir la separación por flotación de dos minerales cuando ambos se comportan similarmente en presencia de una combinación específica de reactivos de flotación.

MODIFICADORES

Son muy usados en la flotación para modificar la acción de el colector, ya sea para intensificar o reducir el efecto sobre la superficie del mineral, por lo que los modificadores hacen la acción de el colector más selectiva hacia ciertos minerales.

Pueden clasificarse como activadores, depresores o modificadores del pH.

ESPUMANTES

La función de un espumante en la flotación es la de actuar como un medio de separación para segregar y remover las partículas minerales valiosas de las partículas de ganga, proporcionando a su vez resistencia a las burbujas.

Un ejemplo de procedimiento de una técnica selectiva Cu-Pb-Zn es la siguiente:

Cuando se flota utilizando como colector a algún xantato se puede flotar a los minerales de cobre y plomo, permaneciendo el mineral de zinc en la pulpa.

Después se utiliza un reactivo depresor para lograr que una de las dos especies minerales no flote, con lo que se logra separar los minerales de cobre y plomo.

PROPIEDADES DE EL SULFURO DE PLOMO

El cristal de galena tiene la estructura de el cloruro de sodio con parámetro de celda de 0.5986 nm. (6)

Los cristales de galena son relativamente puros apareciendo las impurezas en cantidades de trazas, una de ellas es la plata que se presenta invariablemente (7,10).

El sulfuro de plomo es un semiconductor, Frey (11), llegó a medir la resistividad eléctrica de el sulfuro de plomo obteniendo la siguiente relación:

$$\rho = 0.00258(1 + 0.00895T + 0.00002T^2) \quad (\text{Ohm-cm})$$

Donde T es la temperatura en grados Centígrados.

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

$$\rho = 0.00242(1 + 0.00524T) \quad (\text{Ohm-cm})$$

Bloem (13), mostró que la galena podría aparecer como semiconductor de tipo -n- o de tipo -p-, siendo el tipo -p- el más común.

Las imperfecciones de la red cristalina, los defectos dentro de el sólido y en la superficie, dan como resultado una superficie con áreas de potencial electroquímico diferente.

Plaksin y Shafeev (14,15), mostraron que los indicadores de Área anódica y catódica se depositaron en forma heterogénea cuando la superficie era polarizada.

Plaksin (16), observó que el depósito selectivo de cobre sobre una sección iluminada de una superficie, llegaba a ser más catódico que la parte no iluminada.

La oxidación de el sulfuro de plomo se considerará a temperatura ambiente para el desarrollo de el presente estudio.

La oxidación de el sulfuro de plomo ha sido estudiada por varios investigadores con el objetivo de establecer cuales son los productos de reacción que ocurren durante el proceso de oxidación, un ejemplo de estos estudios es el que se presenta a continuación.

OXIDACION DE LA GALENA

Woods (18), presenta las posibles reacciones de oxidación y reducción para la galena (PbS), en un diagrama Eh-pH, como se muestra en la Figura 9.

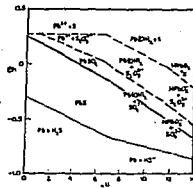
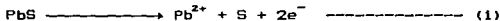


Fig.9 DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA LA GALENA A 25°C (18)

Al utilizar la técnica de voltametría cíclica para realizar el estudio sobre la galena a diferentes condiciones de pH Gardner y Woods (19) obtuvieron los siguientes resultados: Las corrientes anódicas debidas a la oxidación en los ciclos de potencial son observados en el mismo valor a pH 4.6 y 1.0 Figura 10.

Esto indica que la reacción

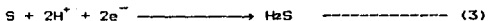


Es el proceso involucrado en ambas soluciones.

Aparecen dos picos catódicos en solución sin agitar a pH 4.6 en contraste con el pico único a pH 1. Este es debido a la dependencia de pH de las reacciones:



y



El potencial reversible de (2) es independiente del pH, mientras que (3) cambia 59 mV por unidad de pH, en solución ácida (véase figura 9).

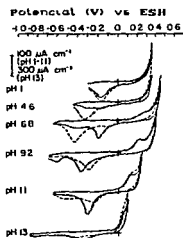
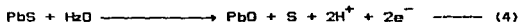


Fig.10 VOLTAMOGRAMAS PARA LA GALENA A DIFERENTES pH (19)

En solución agitada, los iones plomo producidos anódicamente están dispersados y solamente el pico debido a la reducción de azufre a H_2S se observa.

A pH 6.8 existen dos picos catódicos en solución agitada y también en solución sin agitar. Esto implica que parte del producto del plomo se retiene en la interfase, presumiblemente como PbO , a través de la reacción anódica:



En solución agitada, el pico más positivo corresponderá al proceso inverso:



En solución sin agitar, el pico es mayor debido a que se tienen ambas reacciones (5) y (2).

En ambos casos, el pico más negativo resultó de la reducción de el exceso de azufre a H_2S por (3).

La formación de H_2S por la reducción de los productos de oxidación anódica se confirma por experimentos en que las soluciones se agitaban solamente en potenciales positivos, Figura 11. Este procedimiento dispersa a los iones plomo formados en el ciclo de potencial pero no a los de H_2S .

La corriente anódica a pH 6.8 se caracteriza por una pre-onda que se concluye es debida a la formación de una monocapa de $\text{PbO} + \text{S}$.

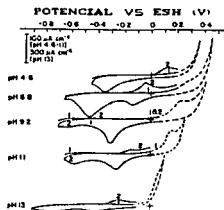


Fig.11 VOLTAMOGRAMAS PARA GALENA A DIFERENTES VALORES DE pH
 $v=20$ mV/s, AGITACION SOLO DONDE LA CURVA ES -----.

En solución agitada a pH 6.8, el pico catódico más positivo debido a la reacción (5), envuelve una carga igual a la de la pre-onda anódica. Esto sugiere que bajo ciertas condiciones la mayor reacción anódica, más allá del nivel de monocapa resulta en la formación de $Pb^{+2} + S$, reacción (1). La monocapa de PbO inhibe este proceso y entonces el incremento en corriente en el barrido cambia a potenciales mayores que en solución ácida.

A pH 9.2, la capa inicial inhibe también una oxidación mayor que a este pH corresponderá a una continuación de el mismo proceso de la reacción (4) y figura 9.

En solución agitada, solo se observa un pico catódico (figura 10d), esto se debe al proceso inverso, véase la reacción (5).

No se forma azufre en el exceso de el PbO remanente en la interfase y entonces no se produce H_2S en el ciclo de potencial. Esto se confirma por agitar sólo a potenciales positivos (figura 11), el pico debido a la oxidación de azufre que ocurre en otros valores de pH no se observa en esta solución.

En solución sin agitar a pH 9.2, aparece un segundo pico catódico (fig. 10d). En ciclos continuos, este pico, y un pico anódico correspondiente se incrementan en magnitud, Figura 12.

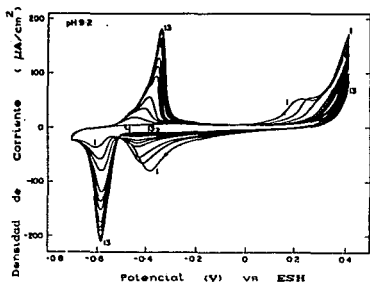


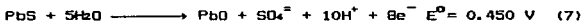
Fig.12 VOLTAMOGRAMA PARA GALENA A pH 2.2, CICLOS DE POTENCIAL CONSECUTIVOS A 20 mV/s. (19)

Gardner y Woods (19), asignaron este pico a las reacciones:

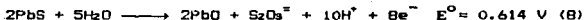


El potencial de el pico catódico varía con la amplitud de el barrido. La onda anódica para la oxidación de galena cambia a potenciales más positivos conforme la altura de el pico Pb/PbO se incrementa, (figura 12). Entonces la acumulación de PbO en la superficie de el mineral inhibe la oxidación de la galena en la misma forma que la monocapa de PbO + S.

La aparición de los picos Pb/PbO, muestran que el azufre se pierde de la superficie de la galena durante el ciclo de potencial. Esto puede ocurrir a través de la oxidación de la galena a un ión sulfuro-oxígeno, como:



O bien



La carga anódica de el voltamperograma (figura 10d), fué $1.64 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Donde esta carga es debida a la reducción de el $\text{PbS} + \text{S}$ formado, la diferencia, $0.60 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ resulta de la reacción (7) u (8).

Ellos (19) concluyeron, que la oxidación anódica de la galena da como resultado una formación de tiosulfato además de el azufre.

Gardner y Woods realizaron investigaciones mostrando que las cargas asociadas con el pico catódico en el barrido negativo de potencial es una medida de la cantidad de azufre elemental en la superficie de una galena. Así mismo lo relacionaron a la situación en que el azufre se forma en circuito abierto por interacción con el oxígeno.

La velocidad de formación del azufre por la reacción con el oxígeno disuelto la determinaron por la introducción de el electrodo de galena para diferentes tiempos en soluciones de varios pH donde se introducía oxígeno.

Después el electrodo era transferido a la celda electroquímica conteniendo solución desoxigenada de la misma composición.

El barrido de potencial se aplicaba y se tomaba el potencial de el circuito abierto. La Figura 13 muestra los voltamogramas obtenidos a pH 11. Ellos observaron que existen dos procesos, como en los voltamogramas cíclicos (véase fig. 10e), debido a la reducción de el azufre elemental a PbS y HS^- .

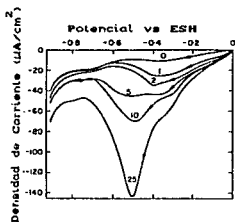


Fig.13 VOLTAMOGRAMAS PARA LA GALENA A pH 11, EL MINERAL SE SUMERGIO EN UNA SOLUCION SATURADA DE OXIGENO DE pH 11 PARA 0,1,2,5,10 Y 25 MINUTOS ENTONCES SE APLICABA UN BARRIDO EN DIRECCION NEGATIVA A 20 mV/s, EN UNA SOLUCION LIBRE DE OXIGENO (19).

La cantidad de azufre que obtuvieron de la carga asociada con el pico catódico, es graficada en la Figura 14, como una función del tiempo de exposición a soluciones oxigenadas de pH 1, 9.2, y 11. Puede observarse que la velocidad disminuye con el tiempo debido a la inhibición por la capa de producto en la superficie de la galena.

La velocidad más pequeña la observaron a pH 9.2.

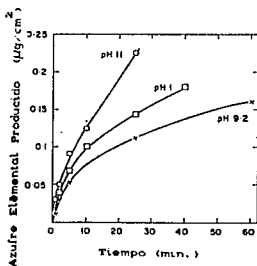


Fig.14 VELOCIDAD DE FORMACION DE AZUFRE EN LA REACCION ENTRE GALENA Y OXIGENO DISUELTO A pH 1, 9.2 Y 11 (19)

COLECCION

Los agentes de colección química, llamados colectores funcionan por reacción química, son compuestos orgánicos que pueden ser ácidos, bases o sales. Pueden ser solubles en agua, por lo menos en un grado pequeño. Si son del tipo ácido o sal se pueden ionizar en solución acuosa.

El ión que se combina con un componente de la superficie de el mineral puede ser de una estructura de hidrocarbón en el extremo final de su enlace reactivo. El enlace reactivo de el ión envolvente puede ser capaz de:

a) Reaccionar con un ión presente en la superficie de el mineral.

b) De formar un compuesto que es insoluble bajo las condiciones de concentración de reactivo y otros iones existentes en la zona extremadamente delgada de licor de pulpa cercano a la superficie de la partícula mineral.

Los agentes colectores de el tipo básico, sólo se usan las sales de aminas y amonio.

Los grupos reactivos pueden ser ácidos o básicos, los grupos ácidos son usualmente carboxílicos o sulfhídricos, y se clasifican respectivamente por sus ácidos más grandes y sus sales alcalinas, como los xantatos, los ácidos tiofosfóricos y sus sales.

Estos colectores se designan como aniónicos por el hecho de que el grupo hidrocarbón está en el anión.

COLECTORES ANIONICOS:

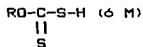
Los colectores aniónicos se usan en la gran mayoría de operaciones de flotación en nuestros días. Actualmente pueden clasificarse en un número pequeño de clases, basados en el grupo activo; por ejemplo, grupos ácido, que determina su capacidad de atacar a las partículas minerales. Las clases ácidas comunes y efectivas son el carboxílico R-COOH y el sulfhídrico.

XANTATOS:

Los xantatos son los principales colectores de la clase sulfhídrica. Se usan para metales pesados o preciosos que se encuentran en minerales oxidados o sulfurosos. Se usan en forma de una sal generalmente de sodio o potasio.

Los xantatos son productos de reacción entre bisulfuro de carbón, un alcohol y una base fuerte como el hidróxido de sodio, el agua se disocia y el residuo de alcohol está enlazado a el disulfuro de carbón.

La fórmula estructural general es:



Donde R es el grupo alquil y M es un metal

La efectividad de los xantatos como colectores incrementa con el peso molecular de su radical alcohol. Figura 15.

SULFURO	XANTATO						
	METIL	ETIL	PROPILO	BUTIL	AMIL	HEXIL	CEYL
PIRROTITA	ACTIVACION NECESARIA *						
ESFALESITA	ACTIVACION NECESARIA *						
PISITA	ACTIVACION NECESARIA *						
GALENA	ACTIVACION NECESARIA *						
CALCOPIRITA	ACTIVACION NECESARIA *						
ESMERITA	ACTIVACION NECESARIA *						
CALCOCITA	ACTIVACION NECESARIA *						
MS Y AS	NO SE NECESITA ACTIVACION						

* PUEDE SER POR CONTROL DE UN ION COMUN O CON RENOVACION DE LA SUPERFICIE (RENEWAGING).

Fig.15 EFECTIVIDAD DE LOS ALKIL XANTATOS (17).

Los METIL xantatos cuya efectividad con minerales de cobre mercurio y plata no es muy alta, así que no se usan comercialmente. El ETIL y los xantatos de C₃ a C₈ son efectivos en concentraciones normales, sin activadores para todos los sulfuros de metales pesados excepto esfalerita y pirrotita.

XANTATOS COMERCIALES

los xantatos comúnmente usados en los molinos, sus nombres comunes y algunos nombres registrados son los siguientes:

NOMBRE DE EL REACTIVO	NOMBRE COMUN	NOMBRE REGISTRADO
Etil Xantato de Potasio	Xantato de Potasio	Z-3
Etil Xantato de Sodio	Xantato de Sodio	Z-4
Isopropil Xantato de Sodio	Z-9	AC 343
n-Butil Xantato de Potasio	Butil Xantato	Z-7
Amil Xantato de Potasio	Amil Xantato	Z-5
Exil Xantato de Potasio	Hexil Xantato	Z-10

USOS:

Los Xantatos se usan preferiblemente en soluciones débilmente alcalinas. El ataque de las partículas cubiertas con colector es difícil de establecer en soluciones fuertemente alcalinas. En solución ácida la sal da lugar a el ácido relativamente insoluble, que requiere más reactivo y tiempo para cubrir la partícula.

En soluciones fuertemente ácidas el ácido xántico se descompone obteniendo CS₂ y el alcohol correspondiente.

INTERACCION GALENA-XANTATO

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.

Toperi y Tolun (20), concluyeron que el contacto de burbuja fuerte se alcanza solamente en la región de el potencial de el electrodo y al pH en el cual el xantato de plomo, el dixantógeno y el ión adsorbido coexisten, Figura 16.

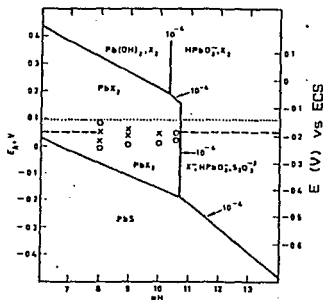
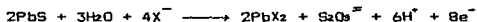


Fig.16 DIAGRAMA POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA GALENA-XANTATO-
-OXIGENO. -O-CONTACTO DE BURBUJA DEBIL,-X-CONTACTO DE BURBUJA
FUERTE. -X-REPRESENTA EL ETIL XANTATO, --- FORMACION DE EL
XANTATO DE PLOMO, ... FORMACION DE EL DIXANTOGENO. (20).

Los equilibrios estudiados por Toperi y Tolun (20) son los siguientes:

Potenciales requeridos para la formación de el xantato de plomo:



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

Descomposición de el xantato de plomo debido a la oxidación:

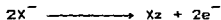


$$E_h = 1.225 - 0.0885\text{pH} + 0.02951 \log(\text{HPbO}_2^-)$$



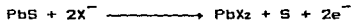
$$E_h = 0.800 - 0.059\text{pH}$$

Oxidación de el ión xantato a dixantógeno:



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

Potencial de equilibrio dixantógeno-galena:



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

Investigadores posteriores (21-25) emplearon voltametría de barrido de potencial lineal para estudiar la formación de la cantidad de submonocapa inicial en las especies oxidadas de el colector, por ejemplo, las cantidades relacionadas a los sistemas de flotación práctica.

Woods (21) realizó un estudio utilizando electrodos diferentes y encontró que en los electrodos de los metales nobles, los colectores xantato son oxidados a los dixantógenos correspondientes, Figura 17, deacuerdo a la reacción:

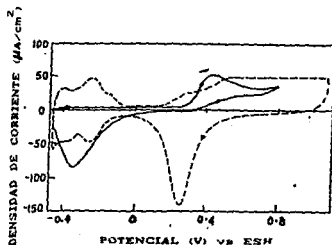
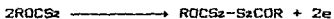
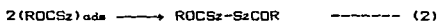
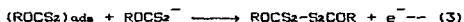


Fig 17 CURVAS CORRIENTE-POTENCIAL PARA UN ELECTRODO DE PLATINO EN SOLUCION 0.1 M DE BORATO. BARRIDO DE POTENCIAL TRIANGULAR A 30 mV/S. CONCENTRACION DE ETIL XANTATO----- 0 M
 ----- 5×10^{-4} M. (21).

Woods (21) encontró que la cinética de este proceso indicaba que se llevaba a cabo a través de un radical xantato adsorbido, según las reacciones:



O bien



También trabajó con un electrodo de galena que había sido pretratado con sulfuro de sodio, para asegurar que la galena no estaba oxidada. Concluyó que la interacción entre galena y xantato ocurría en dos etapas, como se muestra en la Figura 18. La primera etapa ocurría entre -0.2 V y 0.2 V, donde se observaba una corriente anódica que incrementa con la velocidad de barrido, y sugirió que en este intervalo de potencial ocurría el proceso de adsorción de el ión xantato según la reacción (1).

La segunda etapa ocurrió a potenciales mayores a 0.2 V observando a este potencial una corriente anódica que correspondía a una reacción limitada por la superficie, ya que la corriente a potencial constante decae lentamente con el tiempo, y sugirió que la reacción que ocurre a estos potenciales es:



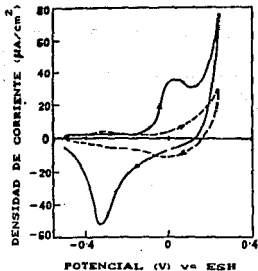


Fig.18 CURVAS CORRIENTE POTENCIAL PARA UN ELECTRODO DE GALENA EN SOLUCION 0.1 M DE BORATO. BARRIDO DE POTENCIAL TRIANGULAR A 10mV/s. CONCENTRACION DE ETIL XANTATO --- 0 M
 ——— 0.5M. (21).

La FIGURA 19 muestra los resultados de la oxidación de los xantatos con galena (25), para este mineral, una corriente de pico aparece a potenciales por debajo de la formación de dixantógeno. Este pico no es evidente en la ausencia de xantato, reacción (1), la cual en galena, da lugar a una monocapa protectora, antes de que ocurra una oxidación mayor.

Al continuar la oxidación se da origen a la formación de el xantato de plomo además de el dixantógeno:



O bien:



Se puede observar de la figura 18, que la capa de xantato quimisorbido para xantatos etílicos y butílicos, es hidrofóbico y da lugar a un ángulo de contacto significativo. Esto sugiere que el xantato quimisorbido es la especie superficial importante en la inducción de flotabilidad de la galena. La formación de el dixantógeno eleva el ángulo de contacto, pero el xantato de plomo reduce la hidrofobicidad. En la figura 18, la disminución de el ángulo de contacto a mayores potenciales para metil, y los ángulos menores en la curva A que en la curva B para etil, son el resultado de la formación de el xantato de plomo.

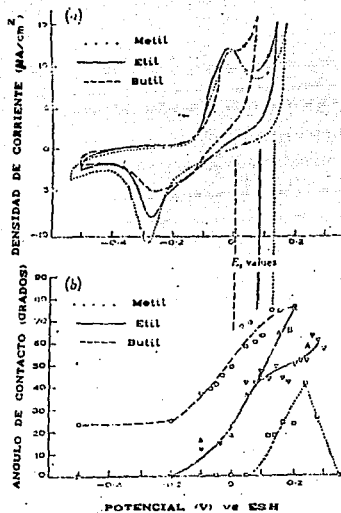


Fig.10 VOLTANOCRAMAS PARA VARIOS XANTATOS Y EL ANGULO DE CONTACTO OBTENIDO.

Chmielewski y Lekki (26) confirmaron la presencia de el xantato de plomo que había sido insinuado por Woods y Gardner (25) y otros investigadores que utilizaron una técnica no electroquímica, como la espectroscopía de infrarojo (27).

DEPRESION

Comprende etapas para prevenir la flotación de un mineral particular o un grupo de minerales.

Se practica para frenar uno o más de los minerales normalmente flotables por un colector determinado, en la flotación selectiva.

Los métodos de depresión son varios, pero son agrupados de acuerdo a el propósito de uso, en un pequeño número de clases.

- 1) Prevención de la activación debido a la renovación de la superficie por sales solubles presentes en la pulpa.
- 2) Cierre de superficie contra la acción de el colector.
- 3) Destrucción o nulificación de la capa de el colector.
- 4) Dispersión.
- 5) Renovación de la superficie para producir avidez por el agua.

Prevención de renovación de superficies por sales solubles:

Es acompañado ordinariamente por precipitación o complejación de el ión o iones activadores:



Los precipitantes usuales para metales pesados son hidróxido carbonato, silicato e iones de azufre.

Los iones complejantes son cianuro, fluoruro, silicato y fluorosilicato.

Cierre de superficie contra la acción de el colector:

Se ejemplifica por la acción de el sulfuro de sodio en la flotación de minerales de metales pesados.

Con sulfuros, si la concentración de el ión sulfuro de sodio se mantiene elevada hasta que la oxidación de la superficie se invierte por la resulfurización, tan rápido como ocurra, la colección no se efectuará, porque el sulfuro es menos soluble que algún producto de reacción mineral pesado-colector conocido. Similarmente el complejo hierro-cianuro formado cuando el ión cianuro ataca la superficie de la pirita mantiene la concentración de iones hierro disponibles en la superficie de la pirita tan baja que la reacción con el colector es también inadecuada para una levitación efectiva

Destrucción o nulificación de capas:

Ocurre, por ejemplo, cuando mezclas de concentrados de cobre y molibdeno hechos con colectores sulfhídricos son calentados, la reacción en este caso es la destrucción de el compuesto de la capa de colector.

La adsorción de compuestos de coloides orgánicos en superficies cubiertas con colector cubre la capa de colector y convierte a la partícula en ávida por el agua y no susceptible a levitación.

Dispersión:

Es esencialmente una forma de asegurar que las partículas en la pulpa están libres de actuar como individuos, en respuesta a un tratamiento subsecuente. Es en general una señal de que las partículas no están cubiertas con colector, pero los jabones ácidos y básicos formados en ambos lados de el pH de ángulo de contacto máximo, con colectores jabonosos causan que las partículas cubiertas se dispersen. La capa de colector con reactivos sulfhídricos y las capas de jabón neutro con colectores carboxílicos causan la floculación de las partículas cubiertas, tendiendo a no cubrirse y a dispersarse. Esta es la condición esperada por los operadores en los alimentadores de las celdas, debido a que usualmente predice una buena flotación, en el cual ningún valor granular se irá en las lamas y por lo tanto jalado en las colas, o las lamas de ganga serán llevadas con material cubierto con colector en derrame.

Renovación de la superficie con capas hidrofílicas:

Se ejemplifica con el siguiente caso; la depresión de la pirita por cianuro hace uso de el principio de anclar el ferrocianuro Ávido por el agua en la superficie de la pirita. La depresión de la galena por cromato y de la barita por dicromato son otras vías. Estas, sin embargo, también involucran un cierre en la superficie, y son usualmente clasificadas así.

INTERACCION GALENA-XANTATO-DICROMATO

Varios investigadores han propuesto mecanismos sobre la acción depresora de el cromato sobre la galena, por ejemplo: Gaudin (29) describió la acción depresora del cromato, a la formación en la superficie de la galena de una película de cromato de plomo que es escasamente soluble en agua.

Taggart (17) notó que la cobertura de la galena con una película multicapa de cromato de plomo era la responsable de la depresión de la galena.

Bogdanov, et.al. (30) reportaron que la depresión de la galena por el cromato, se debía a la fuerte hidratación de el ión cromato adsorbido en la superficie de la galena.

En el estudio realizado por J. Shimoizaka, S. Usui I. Matsuka y H. Sasaki (28) utilizaron muestras de galena, sacadas después de moler el mineral y concentrarlo. Estas muestras fueron tratadas de diferente manera antes de realizar el experimento.

Así, por ejemplo tenían una galena a la que ellos nombraron como *no tratada*, en la que la galena sólo se dejó secar en un desecador al vacío a temperatura ambiente.

Una muestra de galena no tratada la atacaron con solución de acetato de amonio-ácido acético para remover los productos de la oxidación superficial y después lavada repetidamente con agua destilada.

Esta muestra se usó sin el proceso de secado y la llamaron galena *limpia*. Otras muestras de galena no tratada las calentaron al aire a 300°C por un período de 10 minutos. A estas muestras les llamaron galena *oxidada*.

Ellos realizaron este estudio con el objetivo de elucidar la acción depresora de el cromato sobre la galena y obtener así más información sobre la flotación diferencial en minerales de sulfuros complejos.

Mostraron en la Figura 20 la recuperación por flotación de la galena *no tratada*, como una función de el pH, teniendo una concentración de Xantato Etilico de Potasio de 200 g/Ton. (1.3×10^{-4} M) y 100 g/Ton. de aceite de pino como espumante utilizaron además dos concentraciones de cromato de potasio 500 g/Ton. (2.6×10^{-4} M) y 2 Kg/Ton. (1.0×10^{-3} M).

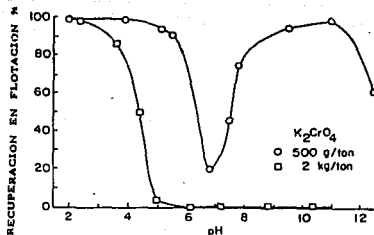


Fig.20 RECUPERACION DE FLOTACION DE GALENA *no tratada* COMO UNA FUNCION DE EL pH CON DIFERENTES NIVELES DE CROMATO DE POTASIO (28).

Obtuvieron que en presencia de cromato 2.6×10^{-4} M, la depresión de la galena *no tratada* ocurre sólo a valores cercanos al pH neutro, mientras que para una concentración de cromato 1.0×10^{-3} M, se efectuó una depresión completa a pH mayores que 4.0.

En la Figura 21 se observa que la depresión de galena *limpia* ocurre sólo en la región de pH neutro, aunque la depresión se intensifica con una concentración de cromato 1.0×10^{-3} M

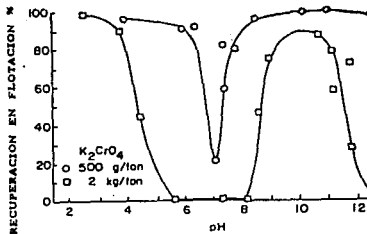


Fig. 21 RECUPERACION DE FLOTACION DE galena limpia COMO UNA FUNCION DE EL pH CON DIFERENTES NIVELES DE CROMATO DE POTASIO. (28)

La Figura 22 muestra la recuperación de la galena por flotación con los tres tratamientos superficiales como una función de la concentración de cromato de potasio.

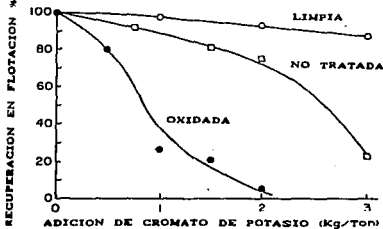


Fig. 22 RECUPERACION DE LA FLOTACION DE LA GALENA CON TRES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES COMO UNA FUNCION DE LA ADICION DE DE EL CROMATO DE POTASIO. (28)

Se observa que entre mayor sea el grado de oxidación, la concentración necesaria de cromato para la depresión, será menor.

Influencia de los depresores en la captación de xantato por la galena:

La captación de el xantato y el ión cromato se presenta en la Figura 23 como una función de la adición de cromato de potasio con una concentración inicial de 1.3×10^{-4} mol/l (200 g/Ton.), en un intervalo de valores de pH entre 9.0 y 9.5.

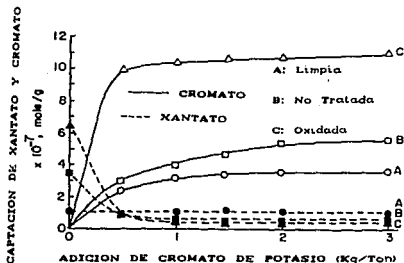


Fig.23 CAPTACION DE XANTATO Y CROMATO POR GALENA CON TRES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES COMO UNA FUNCION DE LA ADICION DE CROMATO DE POTASIO. (28)

Se puede observar de la figura que la captación de cromato incrementa conforme incrementa el grado de oxidación de la superficie. Esto puede explicarse por considerar que el ión cromato reacciona con la especie oxidada de plomo en la superficie para formar el cromato de plomo.

El ión cromato tiene una pequeña influencia en la captación de xantato para una galena limpia, mientras que la captación de xantato para una galena oxidada es reducida drásticamente hasta que se alcanza un valor constante.

De acuerdo a lo anterior, la depresión observada en medio alcalino sea debida probablemente a la formación de cromato de plomo hidrofílico, cuando la galena ha sido oxidada.

La depresión ocurre independientemente de el estado de oxidación de la superficie de la galena a valores de pH cercanos a el valor de pH neutro. Como resultado, el mecanismo de depresión de el ión cromato en la región de pH neutro podría ser diferente de el mecanismo en regiones de pH alcalino.

Detección de los productos en las superficies de la galena:

La difracción electrónica puede ser uno de los métodos más usuales por el cual, los productos superficiales pueden ser identificados, y obtuvieron los siguientes resultados:

De la difracción electrónica mostrada en la Figura 24, obtuvieron información sobre la galena oxidada, tratada con una solución conteniendo cromato de potasio (3.3×10^{-2} M) a pH 9.2. Los anillos de Debye los interpretaron como cromato de plomo.



Fig.24 MODELO DE DIFRACCION ELECTRONICA DE GALENA oxidada TRATADA CON UNA SOLUCION DE CROMATO DE POTASIO DE 3.3×10^{-2} M A pH 9.2. (28)

Cuando una muestra de galena fracturada la trataron de forma similar a la muestra de galena oxidada, no había cambios en los modelos de difracción electrónica.

Ellos llegaron a la conclusión de que para un sistema galena y cromato, puede ser que la depresión por cromato sobre la galena en solución alcalina es probablemente debida a la deposición de una película de cromato de plomo la cual convierte a la superficie de la galena en hidrofílica.

Por otro lado, el modelo de difracción electrónica para una galena fracturada tratada con una solución conteniendo cromato de potasio $1 \times 10^{-8} M$ a pH 6.8 se muestra en la Figura 25.



Fig.25 MODELO DE DIFRACCION ELECTRONICA DE GALENA FRACTURADA TRATADA CON UNA SOLUCION DE CROMATO DE POTASIO DE $1 \times 10^{-8} M$ A pH 6.8. (29)

Entonces las conclusiones que obtuvieron son las siguientes:

- 1) La acción depresora de el cromato sobre la galena en solución alcalina se debe probablemente a la deposición de películas de cromato de plomo que convierten a la superficie de la galena en hidrofílica.

2) A pH neutro, la acción depresora de el cromato en galena limpia no oxidada es probablemente causada por la deposición de óxido crómico hidrofílico en la superficie de la galena.

Otro estudio a cerca de la depresión por cromato fué hecho por Glembotskii, Klassen y Plaksin (31), donde atribuyen el efecto depresor a la adsorción de iones $CrO_4^{=}$, que atacan químicamente a la superficie de la galena, también mencionan que este ataque es independiente al ataque de el xantato. Entonces, el resultado es la hidratación de la superficie, y por lo tanto el mineral no flota.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

TECNICA EXPERIMENTAL

Para la realización de el presente trabajo se utilizó la técnica de voltametría cíclica, con el propósito de estudiar la interacción mineral-colector-depresor, en forma aislada y en forma conjunta.

El sistema experimental se muestra en la Figura 26.

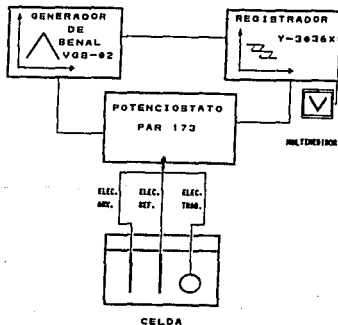


Fig. 26 SISTEMA ELECTROQUIMICO EXPERIMENTAL.

El sistema experimental está constituido por un generador de barrido, un potencióstato una celda electroquímica y un registrador.

La celda electroquímica está constituida por tres electrodos además de la solución en estudio, los electrodos son:

a) Un electrodo de trabajo, que en nuestro caso fué el electrodo de galena y cuya fabricación se describirá más adelante.

b) Un electrodo no polarizable (contraelectrodo), hecho con grafito.

c) Un electrodo de referencia, el cual tiene un potencial constante e invariable. Ejemplo, calomelanos.

Los métodos experimentales para el estudio de la cinética electródica consisten en medir la respuesta de el sistema a una señal impuesta. Esto se realiza con el fin de perturbar a el equilibrio de el sistema en estudio, (27).

Existen varias formas para lograr este objetivo, algunos ejemplos son los siguientes:

- 1) La variación de el potencial del electrodo.
- 2) Paso de corriente a través de el electrodo.
- 3) Variación de la concentración de la especie activa
- 4) Cambios de presión o temperatura.

Para hacer uso de la técnica de voltametría cíclica se utiliza la variación de potencial con el tiempo, al aplicar por medio de un generador de barrido, una señal de potencial con forma de onda triangular, suministrada a través de un potenciostato, teniendo como la respuesta un cambio en la intensidad de corriente, dando origen a un pico cuando se alcanza el potencial de oxidación o reducción de la especie en estudio. Estos cambios de corriente con respecto a el potencial se observan en una gráfica que se obtiene a través de un registrador, (1).

Las ventajas (5) que se obtienen al utilizar la técnica de voltametría cíclica son:

- A) La detección de especies adsorbidas en la interfase electrodo-disolución.
- B) Esta técnica permite detectar productos de reacción intermedios durante un proceso electroquímico.

PROCEDIMIENTO

<u>MATERIAL</u>	<u>SOLUCIONES</u>
1) Electrodo de galena.	a) Solución reguladora de pH 9.2
2) Electrodo de grafito	b) Solución de Xantato Etílico de Potasio pH 9.2, 10^{-2} - 10^{-4} M.
3) Electrodo de calomel	c) Solución de Dicromato de Potasio pH 9.2, 10^{-3} - 10^{-5} M
4) Generador de barrido	
5) Potenciostato	
6) Registrador	
7) Multimetro	

Electrodo de Galena:

Se fabrica cortando un trozo de galena para obtener un cubo con dimensiones de un centímetro por lado.

Este cubo de galena se une a un alambre de cobre por medio de una resina a base de cobre y, finalmente se monta la galena unida a el alambre, en una resina no conductora.

Solución Reguladora de pH 9.2:

Se obtiene por la disolución de el par ácido bórico-borato de sodio, para obtener una concentración de 0.025 M.

La solución se electroliza durante una hora, con el propósito de eliminar la mayor cantidad de impurezas posibles.

Soluciones de Xantato Etilico de Potasio:

Se realizan utilizando como solvente a la solución reguladora.

Soluciones de Dicromato de Potasio:

Al igual que las soluciones de xantato, se utiliza como solvente a la solución reguladora.

Esto se hace para tener condiciones cercanas a las de flotación.

El experimento se realizó en cuatro partes:

- 1) Galena-Solución Reguladora.
- 2) Galena-Xantato.
- 3) Galena-Dicromato.
- 4) Galena-Xantato-Dicromato.

Se realizó el barrido de potencial con un generador de barrido VIMAR GB-02, con velocidad de barrido de 5 mV/s y 10 mV/s, para observar las diferencias que se presentaban al utilizar ambas velocidades de barrido.

El potencióstato utilizado fué un PAR modelo 173 y registrador YOKOGAWA modelo 3036 X.

El multimetedor se utilizó con el objetivo de verificar el potencial y observar los cambios en la intensidad de corriente y determinar las corrientes de pico en cada sistema.

Intervalo de potencial:

$E_i = -1300$ mV, con este valor de potencial se asegura que la galena está completamente limpia.

$E_f = 0.0$ V . cuando se llega a este valor de potencial los cambios de interés ya han ocurrido, por lo que no es necesario aplicar mayor potencial.

Se debe de aclarar que antes de cada prueba se crea una nueva superficie en el electrodo de galena al desbastar con papel de lija número 600, utilizando como lubricante Nujol. El exceso de lubricante fué removido con tricloro etileno reactivo analítico y posteriormente se hace un lavado final con agua destilada, con lo cual se tiene una galena limpia .

Conviene mencionar también, que se dejaron transcurrir 15 minutos antes de inciar el barrido, fijando el potencial inicial inmediatamente despúes de montado el sistema.

CAPITULO III

RESULTADOS

RESULTADOS $v = 10 \text{ mV/s}$

SISTEMA: GALENA $v=10 \text{ mV/s}$							
P I C O							
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	92	---	331	***	457	108	***
EP (mV)	850	380	194	***	846	1140	***

SISTEMA: GALENA-XANTATO 10^{-2}M $v=10 \text{ mV/s}$							
P I C O							
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	96	133	156	***	262	154	***
EP (mV)	854	513	469	***	981	1059	***

--- El pico existe pero no está definido

*** El pico no existe

A Pico Anódico || C Pico Catódico

SISTEMA: GALENA-XANTATO 10^{-3} M $v=10$ mV/s							
	P	I	C	D			
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	60	---	184	337	440	111	***
EP (mV)	864	607	404	165	864	1054	***

SISTEMA: GALENA-XANTATO 10^{-4} M $v=10$ mV/s							
	P	I	C	D			
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	78	---	---	300	424	88	***
EP (mV)	854	589	385	228	830	1071	***

SISTEMA: GALENA-DICROMATO 10^{-3} M $v=10$ mV/s								
	P			I			C	
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c	
IP (μ A)	7.5	74	161	***	387	***	***	
EP (mV)	866	512	204	***	824	***	***	

SISTEMA: GALENA-DICROMATO 10^{-4} M $v=10$ mV/s								
	P			I			C	
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c	
IP (μ A)	24	92	157	***	339	57	***	
EP (mV)	862	485	182	***	808	1130	***	

SISTEMA: GALENA-DICROMATO 10^{-5} M $v=10$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	28	111	158	***	346	648	***
EP (mV)	854	445	180	***	842	1131	***

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=10$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	***	28.5	47	***	57	83	***
EP (mV)	***	517	204	***	794	866	***

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-4} M $v=10$ mV/s							
	P I C O						
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	18.6	38.8	***	***	114	***	***
EP (mV)	858	525	***	***	942	***	***

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=10$ mV/s							
	P I C O						
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	34	46	40.8	***	127	98	***
EP (mV)	830	626	517	***	987	1035	***

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=10$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	4.0	***	118	***	274	***	***
EP (mV)	846	***	214	***	781	***	***

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-4} M $v=10$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	8.5	89	139	***	321	75	***
EP (mV)	854	469	156	***	794	1035	***

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=10$ mV/s							
P I C O							
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	12.4	51.5	90.7	***	126	181	43
EP (mV)	854	469	132	***	770	866	1071

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=10$ mV/s							
P I C O							
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	5.0	***	131	***	334	***	***
EP (mV)	858	***	214	***	811	***	***

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-4} M $v=10$ mV/s												
	P			I			C			O		
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c					
IP (μ A)	5.3	25.7	83.7	***	249	***	***					
EP (mV)	842	481	192	***	770	***	***					

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-5} M $v=10$ mV/s												
	P			I			C			O		
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c					
IP (μ A)	30.1	118	179	***	401	---	76					
EP (mV)	854	433	168	***	824	890	1071					

--- El pico existe pero no está definido

*** El pico no existe

A Pico anódico || C Pico catódico

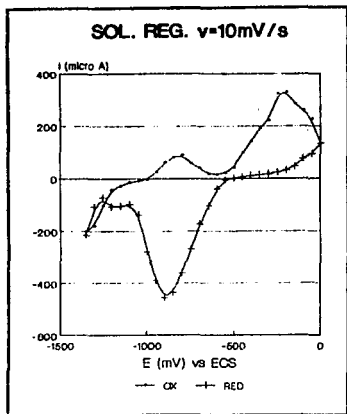


Fig. 27 VOLTAMOGRAMA

GALENA-SOLUCION BORATO-AC. BORICO

pH 9.2

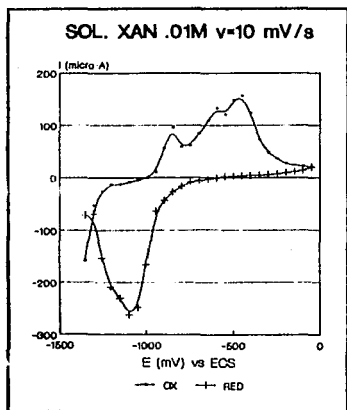


Fig. 28 VOLTAMOGRAMA GALENA XANTATO 10^{-2} M.

pH 9.2

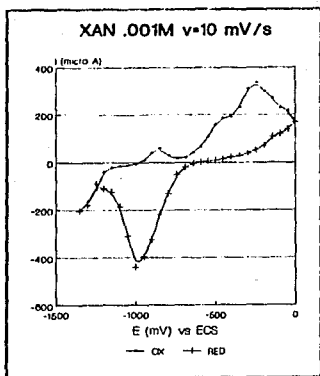


Fig. 29 VOLTAMOGRAMA GALENA-XANTATO 10^{-3} M.

pH 9, 2

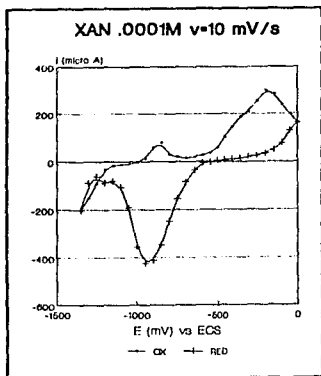


Fig. 30 VOLTAMOGRAMA GALENA-XANTATO 10^{-4} M.

pH 9, 2

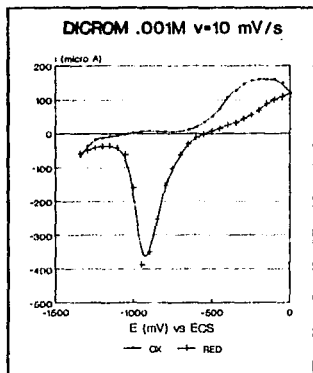


Fig. 31 VOLTAMOGRAMA GALENA-DICROMATO $10^{-3}M$,
pH 9,2

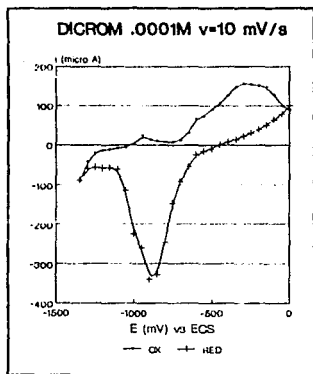


Fig. 32 VOLTAMOGRAMA GALENA-DICROMATO $10^{-4}M$,
pH 9,2

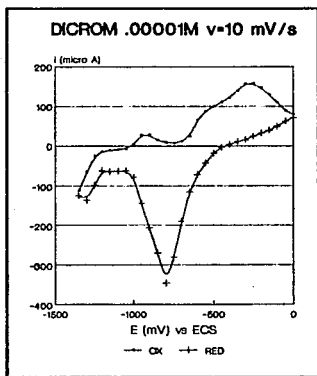


Fig. 33 VOLTAMORAMA GALENA-DICROMATO 10^{-5} M

pH 2

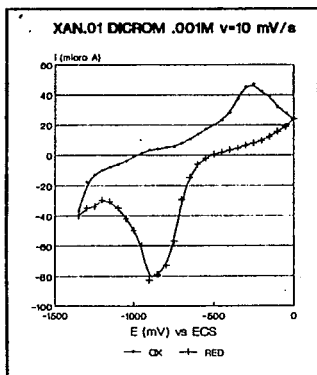


Fig. 34 VOLTAMORAMA

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-3} M.

pH 2

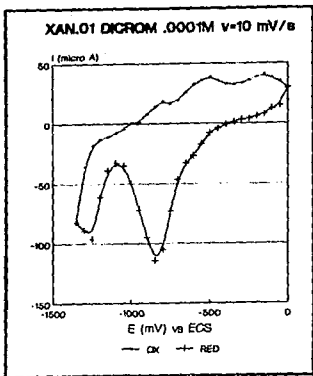


Fig. 35 VOLTAMOGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-4} M
pH 9.2

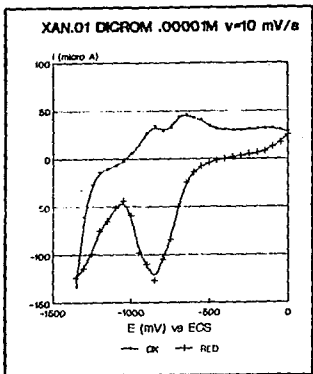


Fig. 36 VOLTAMOGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-5} M
pH 9.2

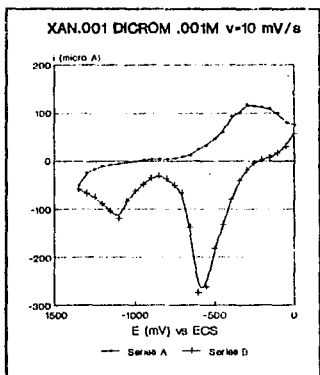


Fig. 37 VOLTAMGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-3} M,
pH 9.2

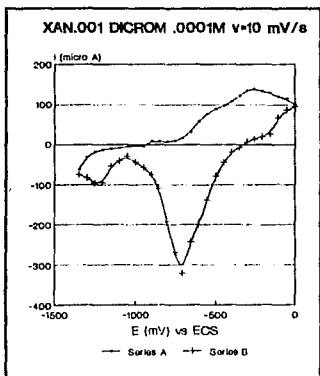


Fig. 38 VOLTAMGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-4} M,
pH 9.2

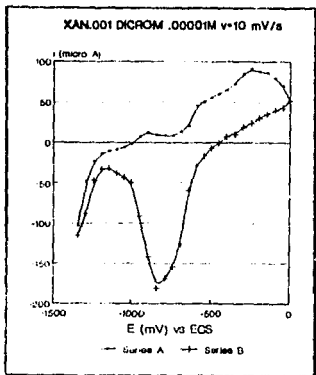


Fig. 39 VOLTAMGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-5} M

pH 9.2

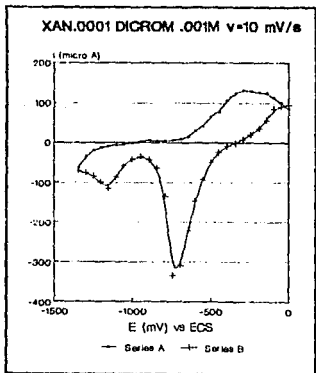


Fig. 40 VOLTAMGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-3} M

pH 9.2

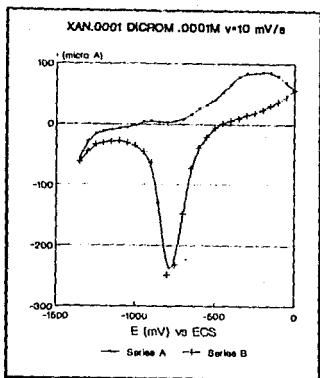


Fig. 41 VOLTAMOGRAMMA
 GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-4} M.
 pH 9.2

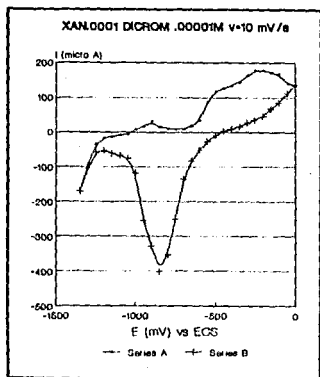


Fig. 42 VOLTAMOGRAMMA
 GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-5} M.
 pH 9.2

RESULTADOS $v = 5 \text{ mV/s}$

SISTEMA: GALENA $v=5 \text{ mV/s}$							
	P	I	C	D			
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	28	229	283	***	440	163	***
EP (mV)	880	425	255	***	770	100B	***

SISTEMA: GALENA-XANTATO 10^{-2} M $v=5 \text{ mV/s}$							
	P	I	C	D			
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	27	81	64	***	199	***	***
EP (mV)	878	625	529	***	1035	***	***

--- El pico existe pero no está definido

*** El pico no existe

A Pico Anódico || C Pico Catódico.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

SISTEMA: GALENA-XANTATO $10^{-3}M$ $v=5$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	26	301	312	***	532	121	***
EP (mV)	866	349	174	***	866	1023	***

SISTEMA: GALENA-XANTATO $10^{-4}M$ $v=5$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	36	193	236	***	436	126	***
EP (mV)	878	409	252	***	818	1035	***

SISTEMA: GALENA-DICROMATO $10^{-3}M$ $v=5$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	***	***	142	***	336	***	***
EP (mV)	***	***	216	***	788	***	***

SISTEMA: GALENA-DICROMATO $10^{-4}M$ $v=5$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μA)	1.0	98	141	***	397	***	***
EP (mV)	854	457	204	***	818	***	***

SISTEMA: GALENA-DICROMATO 10^{-3} M $v=5$ mV/s							
	P		I		C		O
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	17.8	132	150	***	479	75	***
EP (mV)	872	463	216	***	842	1047	***

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=5$ mV/s							
	P		I		C		O
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	***	24	50	***	50	118	***
EP (mV)	***	512	214	***	710	878	***

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-4} M $v=5$ mV/s							
P I C O							
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	7.0	25	***	***	90	***	***
EP (mV)	850	534	***	***	960	***	***

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-5} M $v=5$ mV/s							
P I C O							
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	15.4	35.8	***	***	100	70	***
EP (mV)	830	613	***	***	896	1023	***

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=5$ mV/s							
	P	I	C	O			
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	***	39	99	***	242	***	***
EP (mV)	***	501	262	***	781	***	***

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-4} M $v=5$ mV/s							
	P	I	C	O			
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	1.0	61	104	***	369	***	***
EP (mV)	854	469	228	***	794	***	***

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-5} M $v=5$ mV/s								
	P			I			C	
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c	
IP (μ A)	2.9	88	96.8	***	332	40	***	
EP (mV)	870	429	180	***	860	1011	***	

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-3} M $v=5$ mV/s								
	P			I			C	
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c	
IP (μ A)	***	37	139	***	407	***	***	
EP (mV)	***	513	227	***	799	***	***	

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-4} M $v=5$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	1.4	43.6	123	***	378	***	***
EP (mV)	858	465	226	***	805	***	***

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-5} M $v=5$ mV/s							
	P		I		C		D
	1A	2A	3A	4A	1c	2c	3c
IP (μ A)	6.7	109	143	***	391	47	***
EP (mV)	884	445	234	***	818	987	***

*** El pico no existe

A Pico Anódico || C Pico Catódico

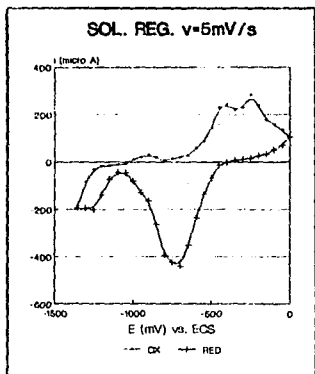


Fig. 43 VOLTAMORAMA

GALENA-SOLUCION BORATO-AC. BORICO

pH 9.2

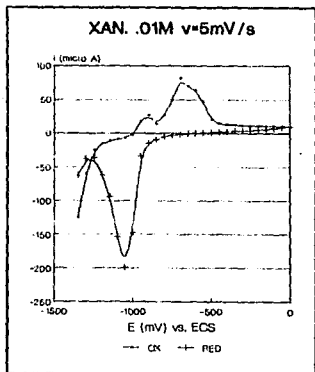


Fig. 44 VOLTAMORAMA GALENA XANTATO 10^{-2}M .

pH 9.2

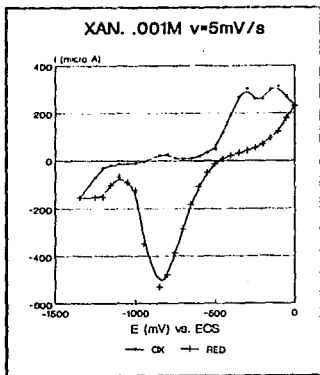


Fig. 45 VOLTAMOGRAMA GALENA-XANTATO 10^{-3} M.

pH 9.2

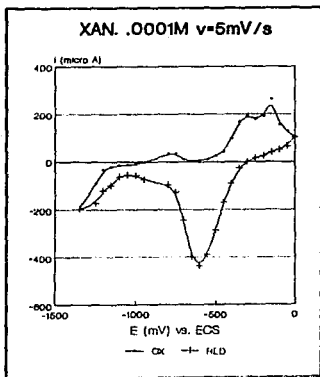


Fig. 46 VOLTAMOGRAMA GALENA-XANTATO 10^{-4} M.

pH 9.2

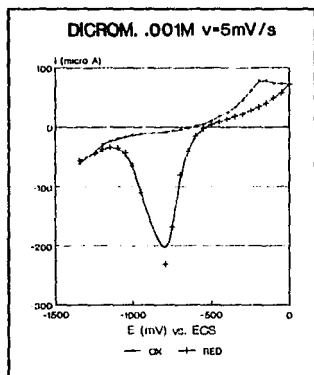


Fig. 47 VOLTAMOGRAMA GALENA-DICROMATO 10^{-3} M
pH 2

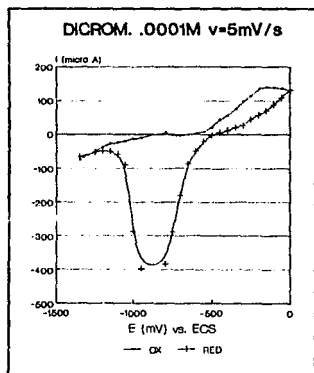


Fig. 48 VOLTAMOGRAMA GALENA-DICROMATO 10^{-4} M
pH 2

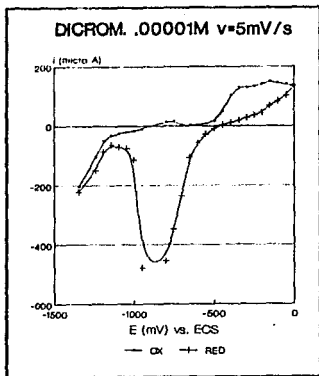


Fig. 49 VOLTAMOGRAMA GALENA-DICROMATO 10^{-5} M
pH 9.2

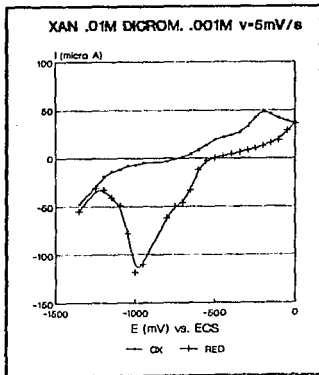


Fig. 50 VOLTAMOGRAMA
GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-3} M
pH 9.2

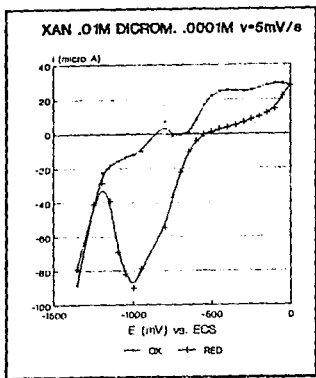


Fig. 51 VOLTANOGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-4} M
pH 9.2

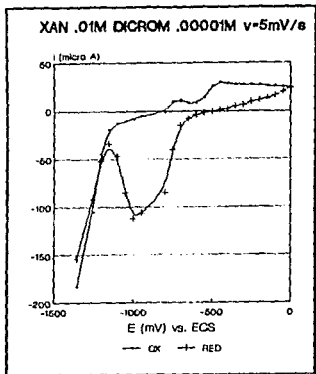


Fig. 52 VOLTANOGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-5} M
pH 9.2

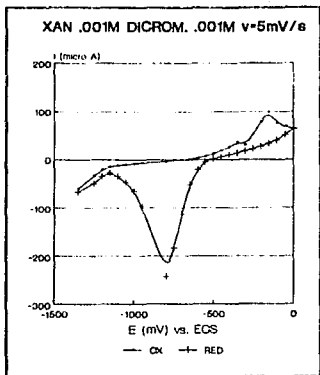


Fig. 53 VOLTAMOGRAMA

GALENA-KANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-3} M

pH 9.2

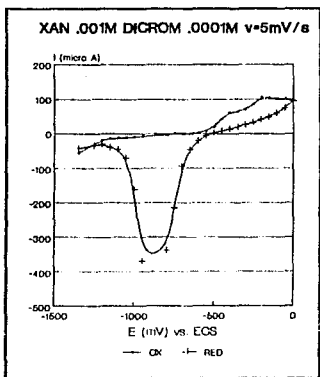


Fig. 54 VOLTAMOGRAMA

GALENA-KANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-4} M

pH 9.2

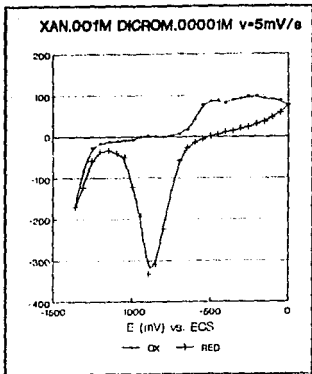


Fig. 55 VOLTAMOGRAMA

GALENA-KANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-5} M

pH 2

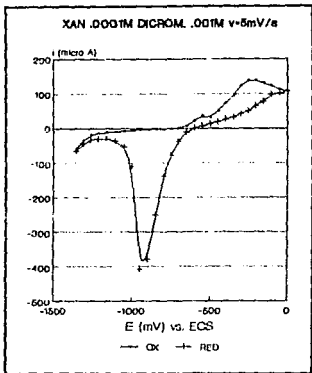


Fig. 58 VOLTAMOGRAMA

GALENA-KANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-3} M

pH 2

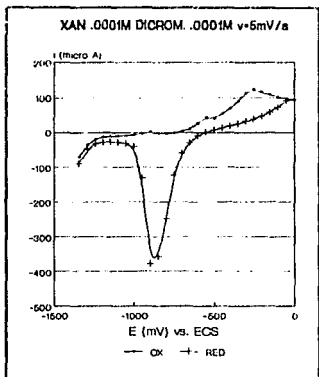


Fig.57 VOLTAMMOGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-4} M
pH 9.2

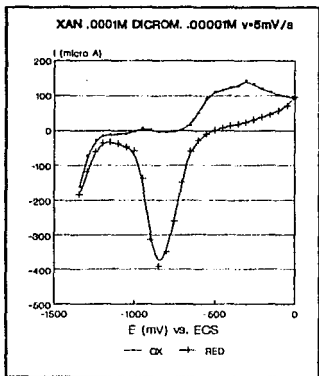


Fig.58 VOLTAMMOGRAMA

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-5} M
pH 9.2

CAPITULO IV

ANALISIS DE RESULTADOS

Y

CONCLUSIONES

ANALISIS DE RESULTADOS

La comparación entre los potenciales se efectuó con los valores de potencial calculados para cada reacción y los valores de potencial experimental son los que se obtuvieron como resultado cuando se aplicó una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Es importante mencionar el aspecto velocidad de barrido ya que influye en la resolución de los sistemas estudiados, por ejemplo, las velocidades de barrido utilizadas para este estudio fueron las de 5 mV/s y 10 mV/s, los voltamogramas obtenidos con ambas velocidades eran similares sólo que el sistema donde se trabajó con los xantatos la velocidad de 10 mV/s era más adecuada porque se observaba una mejor definición en los picos, mientras que con el dicromato se podía trabajar con 10 mV/s pero existió una mejor definición en el sistema cuando se barrió con la velocidad de 5 mV/s, como puede verse en los voltamogramas obtenidos experimentalmente.

GALENA-SOLUCION REGULADORA

Comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los presentados en la teoría se tiene:

Para el primer pico anódico, al cual Gardner y Woods (17) lo atribuyen a la siguiente reacción:



Podemos verificar si el resultado obtenido experimentalmente corresponde a esta reacción, de la siguiente manera:

$$\Delta G^{\circ}_R = 11.437 \text{ Kcal/mol.}$$

$$E^{\circ} = -\Delta G^{\circ}/nF$$

$$E^{\circ} = -0.0592 \text{ V}$$

$$E' = E^{\circ} + 0.06 \log (\text{H}^+) = -0.0592 - 0.06\text{pH}$$

$$\text{Si pH} = 9.2$$

$$E' = -0.0592 - (0.06 \times 9.2)$$

$$E'_{\text{h}} = -0.611 \text{ V}; E'_{\text{ecs}} = -0.855 \text{ V}$$

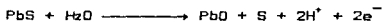
Si comparamos el potencial teórico con el obtenido experimentalmente, se tiene:

E'_{ecs} (V)	* E'_{ecs} (V)
Teórico	* Experimental
<hr/>	
- 0.855	* - 0.850

Podemos observar, por lo tanto, que el pico denominado 1A corresponde a la reacción mencionada.

De acuerdo con Gardner y Woods (17) este pico corresponde a un proceso de oxidación a nivel monocapa que probablemente ocurra sólo en ciertas partes de el electrodo de galena, y que en el potencial inicial seleccionado coincide con la zona correspondiente en el diagrama potencial-pH presentado en la fig.9.

Al continuar con la oxidación nos encontramos con un segundo pico anódico, al cual Gardner y Woods (17), proponen que es debido a la reacción:



$$\Delta G^\circ_R = 33.587 \text{ Kcal/mol}$$

$$E^\circ = - \Delta G^\circ / nF$$

$$E^\circ = - 0.174 \text{ V}$$

$$E' = E^\circ + 0.06 \log (\text{H}^+)$$

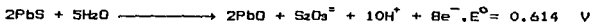
$$E' = - 0.174 - 0.06 \text{ pH}$$

$$\text{Si pH} = 9.2$$

$$E' = - 0.174 - (0.06 \times 9.2); \quad E'_h = - 0.726 \text{ V}$$

$$E'_{\text{ecs}} = - 0.970 \text{ V}$$

Sin embargo, se propone para este segundo pico anódico experimental la siguiente reacción:

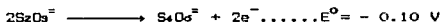


Realizando el mismo tipo de cálculos obtenemos el potencial teórico y lo comparamos con el obtenido en la experimentación, de la siguiente forma:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.365	*	- 0.380

Por lo que podemos decir, al efectuar la comparación, que es muy probable que la reacción que se propone en este trabajo, si está ocurriendo, ya que Gardner y Woods (17) mencionan que esta reacción sí ocurre durante el proceso de oxidación de la galena. Entonces el pico denominado 2A es debido a la reacción propuesta.

Continuando con el proceso de oxidación se observa otro pico para el cual se propone la reacción siguiente:

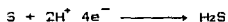


Determinando el potencial condicional respecto a el electrodo de calomel y comparando este valor con el potencial obtenido experimentalmente se tiene:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.163	*	- 0.194

Después de realizar la comparación podemos decir que el pico que se denominó como 3A sí se debe a la reacción propuesta. Debido a que en el barrido de reducción generalmente se presenta un solo pico catódico podemos decir solamente que el pico catódico involucra a todos los procesos de reducción.

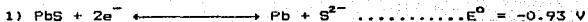
Existió una pérdida de azufre durante el barrido de potencial que también la obtuvieron Gardner y Woods (17), donde ellos lo atribuyen a la reducción de el azufre según la reacción:



Aquí se propone que se debe a la siguiente reacción:



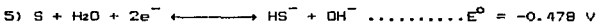
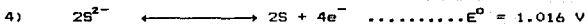
Lo que podemos justificar de la siguiente manera:



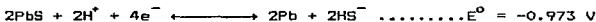
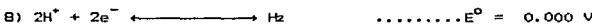
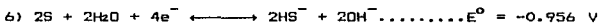
(1) * 2



(3) * 2



(5) * 2



Donde el potencial condicional calculado para este sistema es el siguiente:

$$E' = E^{\circ} + 0.06 \log \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{HS}^-)^2}$$

$$E' = E^{\circ} - 0.03\text{pH} - 0.03 \log (\text{HS}^-)$$

$$\text{Si } \text{pH} = 9.2 \text{ y } E^{\circ} = -0.973 \text{ V}$$

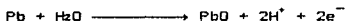
$$E' = -1.249 - 0.03 \log (\text{HS}^-)$$

Este resultado coincide con las especies que se tienen presentes al tener el valor de potencial inicial que se manejó durante todo el experimento según el diagrama potencial-pH para la galena que presenta Woods (13).

GALENA-XANTATO

GALENA-XANTATO $10^{-2}M$

Como primer pico anódico se propone que sea el debido a la reacción, según Gardner y Woods (17)



Esto lo podemos verificar comparando el potencial teórico contra el obtenido experimentalmente, de la siguiente forma:

$$E'_{\text{ecs}} (V) \quad \# \quad E'_{\text{ecs}} (V)$$

$$\text{Teórico} \quad \# \quad \text{Experimental}$$

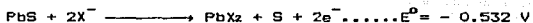
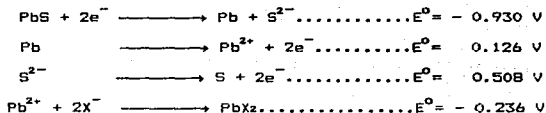
$$- 0.855 \quad \# \quad - 0.854$$

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que este pico denominado 1A, para este sistema, sí corresponde a la reacción mencionada.

Durante el barrido de oxidación se encuentra un segundo pico anódico, al cual Chmielewski y Lekki (24), lo atribuyen a el xantato de plomo según la reacción:



Podemos verificar si esto es verdad de la siguiente manera:



$$E' = E^{\circ} + 0.06 \log 1/(X^-)$$

$$E' = E^{\circ} - 0.06 \log (X^-)$$

$$\text{Si } (X^-) = 10^{-2} \text{ M.}$$

$$E' = -0.532 - (0.06 \times -2) = -0.412 \text{ V}$$

$$E'_h = -0.412 \text{ V}; E'_{\text{exc}} = -0.656 \text{ V}$$

Comparando este potencial teórico con el obtenido experimentalmente se tiene:

E'_{exc} (V)	*	E'_{exc} (V)
Teórico	*	Experimental
- 0.656	*	- 0.613

Por lo tanto, podemos decir que sí está presente el xantato de plomo presente en el sistema experimental durante el barrido de oxidación y corresponde entonces a el pico denominado 2A.

Al continuar con el barrido de oxidación se encuentra un tercer pico anódico, que de acuerdo con Chmielewski y Lekki (24) corresponde a el xantato adsorbido, pudiendo comprobar esto de la siguiente manera:

Rao (31) proporciona el valor de la energía libre para las especies adsorbidas de el xantato:

$$\Delta G^{\circ} = 35.6 \text{ Kcal/mol}$$

$$E^{\circ} = -\Delta G^{\circ}/nF$$

$$E^{\circ} = -35600/96500 = -0.368 \text{ V}$$

$$E' = E^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log 1/(X^{-})^2$$

$$E' = -0.368 - 0.06 \log (X^{-})$$

Si la concentración de xantato es de 10^{-2} M tenemos:

$$E'_h = -0.248 \text{ V}; E'_{ecs} = -0.492 \text{ V}$$

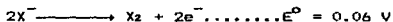
Comparando este resultado con el obtenido experimentalmente tenemos:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
-----x-----		
- 0.492	*	- 0.469

Con lo que podemos decir que el pico 3a corresponde a el ión xantato adsorbido, según la reacción:



Podemos demostrar que no se presenta el dixantógeno en este sistema. Este hecho se verifica de la siguiente forma:



$$E' = E^0 + 0.06 \log 1/(X^-)^2$$

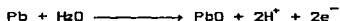
$$E' = 0.06 - 0.06 \log (X^-)$$

(X ⁻)	E' _h (V)	E'ecs (V)
10 ⁻² M	0.18	- 0.064
10 ⁻³ M	0.24	- 0.004
10 ⁻⁴ M	0.30	+ 0.056

Woods (19) encuentra que está presente el dixantógeno en el sistema, pero de acuerdo a los cálculos realizados en este trabajo, se invalida la proposición de existencia .

GALENA-XANTATO 10⁻³M

En este sistema se encontró un primer pico anódico que al igual que los otros sistemas se propone que se deba a la reacción de acuerdo con Gardner y Woods (17):



Podemos verificar que esto es cierto por la comparación de el potencial teórico con el obtenido experimentalmente, de la siguiente manera:

E'_{ECS} (V)	* E'_{ECS} (V)
Teórico	* Experimental

- 0.855 * - 0.864

Al continuar con el barrido de oxidación se encontró un segundo pico anódico que según Chmielewski y Lekki (24), es debido a el xantato de plomo según la reacción:



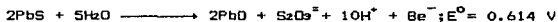
Lo podemos verificar de la misma manera que las anteriores por lo que tenemos:

E'_{ECS} (V)	* E'_{ECS} (V)
Teórico	* Experimental

- 0.596 * - 0.607

Con lo que se puede decir que el pico denominado 2A sí corresponde a el xantato de plomo aunque el pico es más pequeño comparado con el correspondiente a la concentración de 10^{-2}M , debido a que existe una menor concentración de xantato presente en solución.

Al continuar con la oxidación se observa un tercer pico anódico que se propone se debe a la reacción:



Comparando el potencial teórico con el experimental tenemos:

E'_{esc} (V)	\dagger	E'_{esc} (V)
Teórico	\dagger	Experimental
<hr/>		
- 0.365	\dagger	- 0.404

Con lo cual podemos decir que este pico obtenido experimentalmente y denominado 3A sí corresponde a la reacción mencionada. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos por Gardner y Woods (17), para la solución reguladora.

Aparece un cuarto pico anódico durante el barrido de potencial anódico, al cual se le ha asignado la siguiente reacción:



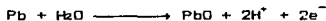
Lo podemos verificar de la siguiente forma:

E'_{esc} (V)	\dagger	E'_{esc} (V)
Teórico	\dagger	Experimental
<hr/>		
- 0.163	\dagger	- 0.165

Como podemos observar aparecen dos picos debidos a la oxidación de el mineral, esto se origina debido a que la capa de xantato de plomo no es suficiente para inhibir estos procesos.

GALENA-XANTATO 10^{-4} M.

Aparece un primer pico anódico que de acuerdo con Gardner y Woods (17) corresponde a la reacción:



Podemos comprobarlo de la siguiente manera:

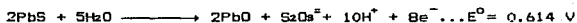
E^{esc} (V)	*	E^{esc} (V)
Teórico	*	Experimental
<hr/>		
- 0.855	*	- 0.854

Para el segundo pico anódico se determinó, de acuerdo con Chmielewski y Lekki (24) a el xantato de plomo. Esto lo podemos comprobar, al igual que para los otros sistemas, de la siguiente manera:

E^{esc} (V)	*	E^{esc} (V)
Teórico	*	Experimental
<hr/>		
- 0.536	*	- 0.589

Comparando los potenciales podemos decir que el pico denominado 2A sí corresponde a la reacción de el xantato de plomo.

Para el tercer pico anódico se tiene que de acuerdo con Gardner y Woods (17), corresponde a la reacción:



Esto lo podemos comparar de la siguiente forma:

$E'_{\text{ecs}} \text{ (V)}$	*	$E'_{\text{ecs}} \text{ (V)}$
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.365	*	- 0.385

Después de comparar estos potenciales podemos decir que el pico denominado 3A sí corresponde a la reacción mencionada.

Existe un cuarto pico anódico, el cual se propone que es debido a la reacción:



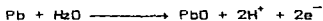
Lo podemos comprobar de la siguiente manera:

$E'_{\text{ecs}} \text{ (V)}$	*	$E'_{\text{ecs}} \text{ (V)}$
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.163	*	- 0.218

Con lo que podemos decir que el pico denominado 4A sí corresponde a la reacción mencionada.

COMPARACION GALENA-XANTATO 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} M

Cuando se realizó el barrido de potencial para cada sistema se observó un pico que era consistente en los tres sistemas, este pico era el denominado como λ , al cual se les asignó la reacción:



Como segundo pico anódico aparece el que de acuerdo con Chmielewski y Lekki (24) corresponde a el xantato de plomo según la reacción:



Este pico se desplaza hacia la dirección anódica conforme la concentración de xantato disminuye. Esto quiere decir que a mayor concentración de xantato se necesita un potencial menor para obtener a el xantato de plomo, y por lo tanto, a mayor concentración de xantato existe una activación mayor. Con la concentración de xantato 10^{-2} M, se obtuvo el pico correspondiente a el ión xantato adsorbido, mientras que con la concentración de 10^{-3} y 10^{-4} M no se obtiene debido a que en el valor de potencial calculado para que ocurra la adsorción de el ión xantato (véase tabla 1), predominan los productos de oxidación de el mineral de galena.

De la ecuación: $E' = -0.368 - 0.06 \log (X^-)$, obtenemos la tabla 1:

TABLA 1

Valores de potencial teóricos a los que debería de ocurrir la adsorción de el ión xantato.

(X^-)	E'_h (V) TEORICO	E'_{ECS} (V) TEORICO
$10^{-2} M$	-0.248	-0.492
$10^{-3} M$	-0.068	-0.312
$10^{-4} M$	-0.008	-0.252

La adsorción de el ión xantato, como ya se mencionó arriba sólo ocurre en la concentración de xantato $10^{-2} M$, en una forma bien definida, porque en las concentraciones de xantato $10^{-3} M$ y $10^{-4} M$, este proceso no se observa por la interferencia de los procesos de oxidación de el mineral.

GALENA-DICROMATO

GALENA-DICROMATO 10^{-3} M

Cuando se realizó el barrido de potencial en la dirección anódica se encontró un primer pico el cual se relacionó con la reacción:



Lo podemos verificar por medio de la comparación de el potencial teórico con el potencial obtenido experimentalmente, de la siguiente forma:

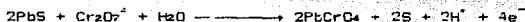
E'_{ecs} (V)	*	E'_{ecs} (V)
Teórico	*	Experimental
-0.855	*	-0.866

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que el pico denominado 1A sí corresponde a la reacción propuesta.

Al continuar con el barrido de potencial se encontró un segundo pico no muy definido y que según la teoría (24), corresponde a una película de cromato de plomo formada sobre la superficie de la galena.

Esta película de cromato de plomo convierte a la superficie de el mineral en hidrofílica llevando a cabo así, la depresión.

Para comprobar esta teoría se propone la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ_R = 9.187 \text{ Kcal/mol.}$$

$$E^\circ = -\Delta G^\circ/nF = -9187/(4 \cdot 96500)$$

$$E^\circ = -0.0238 \text{ V}$$

$$E' = E^\circ + \frac{0.06}{4} \log \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$$

$$E' = -0.0238 - 0.03\text{pH} - 0.015 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$\text{Si pH} = 9.2.$$

$$E' = -0.2998 - 0.015 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

Así, para la concentración de dicromato 10^{-3}M tenemos:

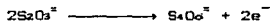
$$E'_h = -0.2548 \text{ V, } E'_{\text{ecs}} = -0.4988 \text{ V}$$

Si comparamos el potencial calculado y el potencial obtenido experimentalmente, tenemos:

E'_{\text{ecs}} (V) * E'_{\text{ecs}} (V)
Teórico * Experimental
----- *
-0.498 * -0.512

Por lo que podemos decir que el pico denominado 2A si corresponde a la reacción propuesta.

Continuando el barrido de potencial en dirección anódica se encontró un tercer pico al que se le asignó la reacción:



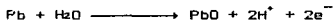
Esto lo podemos verificar de la misma manera que el sistema anterior obteniendo:

E' xcs (V) * E' xcs (V)
Teórico * Experimental
-----*
-0.163 * -0.204

Comparando el potencial teórico con el experimental podemos decir que el pico denominado 3A sí corresponde a la reacción propuesta.

GALENA-DICROMATO 10^{-4} M

Al igual que en sistema anterior aparece como primer pico anódico el correspondiente a la reacción:

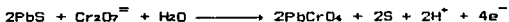


Podemos verificar si esta reacción está ocurriendo de la siguiente manera:

E' xcs (V) * E' xcs (V)
Teórico * Experimental
-----*
-0.855 * -0.854

Después de comparar el potencial teórico con el experimental se puede decir que el pico denominado 1A sí corresponde a la reacción mencionada.

Como segundo pico anódico se tiene a la reacción:



Esta reacción se propone debido a que en la teoría (26) se habla de que se forma una película de cromato de plomo hidrofílica, que es la causante de que ocurra la depresión de la galena.

Podemos verificar si la reacción procede al comparar el potencial calculado con el obtenido experimentalmente, de la siguiente forma:

E'_{ECS} (V)	E'_{ECS} (V)
Teórico	Experimental
<hr/>	
-0.483	* -0.493

Por lo tanto el pico denominado 2^a sí corresponde a la reacción propuesta.

Al continuar con el barrido de potencial en dirección anódica se encontró un tercer pico anódico al que se le asignó la reacción:



Esto se puede verificar de la siguiente manera:

E'_{ECS} (V)	E'_{ECS} (V)
Teórico	Experimental
<hr/>	
-0.163	* -0.182

Después de comparar el potencial teórico con el obtenido experimentalmente, podemos decir que el pico denominado 3A sí corresponde a la reacción propuesta.

GALENA-DICROMATO $10^{-5}M$.

Al realizar el barrido de potencial en dirección anódica se encontró un primer pico que al igual que los otros sistemas se debe a la reacción:



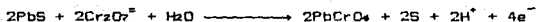
Podemos verificar que la reacción ocurre, de la siguiente manera:

E'ecs (V) * E'ecs (V)
Teórico * Experimental
-----*
- 0.855 * - 0.854

Después de comparar el potencial calculado con el obtenido experimentalmente podemos decir que el pico denominado 1A sí corresponde a la reacción propuesta.

Para el segundo pico anódico que se encontró al continuar con el barrido de potencial se propone que, de acuerdo con la teoría (26), se debe a la formación de una película de cromato de plomo que es la responsable de que ocurra la depresión de la galena.

Para tal caso se propone la siguiente reacción:

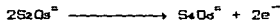


Si comparamos el potencial calculado para esta reacción con el potencial obtenido experimentalmente, tenemos:

$$\begin{array}{r} E'_{\text{ecs}} \text{ (V)} * E'_{\text{ecs}} \text{ (V)} \\ \text{Teórico} * \text{Experimental} \\ \hline * \\ - 0.468 * - 0.445 \end{array}$$

Con lo que podemos decir que el pico denominado 2A sí corresponde a la reacción propuesta.

Siguiendo con el barrido de potencial se encontró un tercer pico anódico, el cual se propone que se debe a la reacción:



Si comparamos el potencial teórico con el obtenido experimentalmente, podemos verificar si la reacción se lleva a cabo, entonces:

$$\begin{array}{r} E'_{\text{ecs}} \text{ (V)} * E'_{\text{ecs}} \text{ (V)} \\ \text{Teórico} * \text{Experimental} \\ \hline * \\ - 0.163 * - 0.180 \end{array}$$

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que el pico denominado 3A sí corresponde a la reacción propuesta.

COMPARACION GALENA-DICROMATO $10^{-3}M$, $10^{-4}M$ y $10^{-5}M$.

Al realizar el barrido de potencial anódico se encontró un primer pico común a los tres sistemas por lo que este pico es el correspondiente a la reacción:



Se encontró como segundo pico anódico el correspondiente a el cromato de plomo, según la reacción:



Existe al igual que con el xantato, un desplazamiento de el pico correspondiente a el cromato de plomo, este desplazamiento lo podemos justificar de la siguiente manera:

El $K_{sp} PbCrO_4 = 10^{-12.55} M$.



$$(Pb^{2+}) = K_{sp} / (CrO_4^{2-})$$

Sustituyendo las concentraciones de dicromato utilizadas se da origen a la siguiente tabla:

(CrO_4^{2-})	(Pb^{2+})
$10^{-3}M$	$10^{-9.55}$
$10^{-4}M$	$10^{-8.55}$
$10^{-5}M$	$10^{-7.55}$

Con esto se quiere decir que a mayor concentración de dicromato se necesita oxidar menos a la galena para que se forme el cromato de plomo.

Cabe mencionar que, a diferencia de el xantato, el pico correspondiente a el cromato es más pequeño al aumentar la concentración de dicromato, por lo que se supone que a mayor concentración de dicromato tomarían parte ambas teorías de depresión (26,29 y 30), debido a que el ataque sobre la superficie de la galena es muy rápido cuando se trabaja con una concentración de dicromato de $10^{-3}M$, teniendo como consecuencia que al realizar el barrido los picos no se observan bien definidos, observándose mejor cuando se disminuye la concentración de dicromato.

Como tercer pico anódico se observa, para los tres sistemas el pico correspondiente a la reacción:



MEZCLAS

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-3} M

Al realizar el barrido de potencial se observó, como una diferencia respecto a los sistemas aislados, que no aparece el pico denominado 1A, esto se debe, como se explicó antes, a la concentración de dicromato que hace que la superficie se cierre a la acción de el colector.

En adición a esto, el pico correspondiente a el cromato de plomo no está bien definido, pero sí existe y lo podemos comprobar de la siguiente manera:

E'_{scs} (V)	*	E'_{scs} (V)
Teórico	*	Experimental
<hr/>		
- 0.498	*	- 0.517

Si nosotros observamos este mismo sistema cuando se realizó el barrido utilizando la velocidad de barrido de 5 mV/s, podemos observar que el pico debido a el cromato de plomo está más definido respecto al sistema barrido a 10 mV/s.

Al continuar con el barrido en dirección anódica se encontró otro pico al que se le asignó la siguiente reacción:



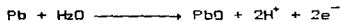
Podemos verificar que esta reacción procede al comparar el potencial teórico con el obtenido experimentalmente, y tenemos:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.163	*	- 0.204

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que el pico obtenido experimentalmente sí corresponde a la reacción mencionada.

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-4} M

Al realizar el barrido anódico se encontró a el pico responsable de la reacción:



Podemos verificar que esta reacción procede al comparar el potencial calculado para esta reacción, y el potencial obtenido experimentalmente, obteniendo:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.855	*	- 0.858

Entonces, podemos decir que el pico obtenido experimentalmente si corresponde a la reacción mencionada.

Al seguir con el barrido de potencial se encontró un segundo pico anódico que se propone se origina por la mezcla de el xantato de plomo y de el cromato de plomo, pensado así porque predomina el xantato sobre el cromato cuando se utilizan estas concentraciones.

Podemos verificarlo de la siguiente manera:

Para el Xantato de Plomo:

$$E' = -0.592 - 0.06 \log (X^-) \dots \dots \dots (1)$$

Para el cromato de plomo:

$$E' = -0.2998 - 0.06/4 \log (Cr_2O_7^{2-}) \dots \dots (2)$$

Multiplicando (2) por cuatro tenemos:

$$4E' = -4(0.2998) - 0.06 \log (Cr_2O_7^{2-}) \dots (3)$$

Sumando (3) y (1):

$$5E' = -1.7312 - 0.06 \log (X^-) (Cr_2O_7^{2-})$$

$$E' = -0.3462 - 0.012 \log (X^-) (Cr_2O_7^{2-})$$

$$\text{Si } (X^-) = 10^{-2} \text{ M y } (Cr_2O_7^{2-}) = 10^{-4} \text{ M}$$

$$E'_h = -0.274 \text{ V, } E'_{\text{exs}} = -0.518 \text{ V}$$

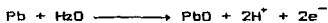
Si comparamos el potencial teórico con el experimental tenemos:

E'ecs (V) *	E'ecs (V)
Teórico	* Experimental
-----*	
- 0.518	* - 0.525

Por lo que podemos decir que si están coexistiendo ambos compuestos.

GALENA-XANTATO 10^{-2} M-DICROMATO 10^{-3} M.

Cuando se realizó el barrido de potencial en dirección anódica aparece como primer pico la reacción:



Podemos verificar que esta reacción se lleva a cabo, de la siguiente manera:

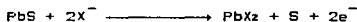
E'ecs (V) *	E'ecs (V)
Teórico	* Experimental
-----*	
- 0.855	* - 0.830

Después de comparar el potencial calculado para la reacción y el obtenido experimentalmente, podemos decir que la reacción mencionada sí ocurre.

Cuando se tiene la concentración de xantato 10^{-2} M actuando contra la concentración de dicromato 10^{-3} M, esta concentración de dicromato no es suficiente para lograr el propósito de llevar a cabo la depresión de la galena.

Por lo cual, los picos siguientes son las especies de el xantato, es decir, el Xantato de Plomo y el ión Xantato adsorbido, como se demuestra abajo.

Se propone que el segundo pico anódico es el xantato de plomo según la reacción:

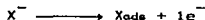


Podemos comprobarlo de la siguiente manera:

E'_{XCS} (V)	*	E'_{XCS} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.656	*	- 0.626

Por lo tanto el pico obtenido experimentalmente si corresponde a el Xantato de Plomo.

Siguiendo con el barrido de potencial se encontró un tercer pico anódico que se propone es el correspondiente a el ión Xantato adsorbido.



Esto lo podemos comprobar de la misma forma que el anterior y entonces tenemos:

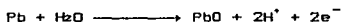
E'_{XCS} (V)	*	E'_{XCS} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.492	*	- 0.517

Después de comparar ambos potenciales, podemos decir que sí ocurre la reacción propuesta.

Como se mencionó arriba, esta cantidad de dicromato no deprime a la galena efectivamente cuando se utiliza la concentración de xantato 10^{-2} M, debido a que se forma la especie responsable de que la galena flote, es decir, el ión Xantato adsorbido, (16 y 26), con lo cual parte de la galena no sería deprimida.

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-3} M.

Cuando se realizó el barrido de potencial en dirección anódica se encontró como primer proceso anódico a la reacción:



Si comparamos el potencial calculado con el potencial obtenido experimentalmente tenemos:

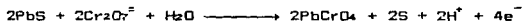
$$E'_{\text{ecs}} \text{ (V)} * E'_{\text{ecs}} \text{ (V)}$$

Teórico * Experimental

$$- 0.855 * - 0.846$$

Este pico es muy pequeño debido a el rápido ataque de el dicromato sobre la galena cuando se tiene el depresor en esta concentración.

Al continuar con el barrido de potencial se encontró como segundo pico anódico el correspondiente a el cromato de plomo, que como se mencionó antes, no está bien definido cuando se utiliza una velocidad de barrido de 10 mV/s, pero si se define cuando se barre con la velocidad de 5 mV/s y utilizaremos el valor de potencial obtenido al emplear la velocidad de 5 mV/s para comprobar la presencia de el cromato de plomo, según la reacción:



E'_{ECS} (V) * E'_{ECS} (V)

Teórico * Experimental

- 0.498 * - 0.501

Y por lo tanto, podemos decir que el pico obtenido experimentalmente sí corresponde a el cromato de plomo.

Siguiendo con el barrido se encontró un tercer pico anódico que al igual que los sistemas anteriores se le asignó la siguiente reacción:



Se puede verificar que esta reacción ocurre, mediante la comparación de el potencial teórico con el obtenido experimentalmente:

E'_{scs} (V)	†	E'_{scs} (V)
Teórico	†	Experimental
<hr/>		
- 0.163	†	- 0.214

Por lo tanto, podemos decir que el pico obtenido experimentalmente corresponde a la reacción mencionada.

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-4} M.

Quando se realizó el barrido de potencial en dirección anódica se encontró como primer proceso de oxidación a la reacción:



Podemos verificar que esta reacción ocurre al comparar el potencial calculado para esta reacción y el potencial obtenido experimentalmente:

E'_{scs} (V)	†	E'_{scs} (V)
Teórico	†	Experimental
<hr/>		
- 0.855	†	- 0.854

Por lo tanto, el pico obtenido experimentalmente sí corresponde a la reacción mencionada.

Continuando con el barrido anódico se encontró un segundo pico al que le asignó la reacción:



Podemos verificar que la reacción se lleva a cabo al comparar el potencial calculado para la reacción y el obtenido experimentalmente:

E'_{ECS} (V)	*	E'_{ECS} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.483	*	- 0.469

Por lo tanto, el pico obtenido experimentalmente corresponde a el cromato de plomo.

Se encontró un tercer pico anódico al que se le asignó la reacción:



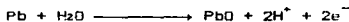
Se verifica igual que los sistemas anteriores, comparando el potencial teórico y el experimental, y entonces:

E'_{ECS} (V)	*	E'_{ECS} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.163	*	- 0.156

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que la reacción propuesta corresponde a el tercer pico experimental.

GALENA-XANTATO 10^{-3} M-DICROMATO 10^{-5} M.

Cuando se realizó el barrido de potencial anódico se encontró un primer pico al que se le asignó la reacción:



Podemos verificar que la reacción ocurre al comparar el potencial calculado para la reacción y el obtenido experimentalmente, obteniendo:

E'_{ECS} (V)	*	E'_{ECS} (V)
Teórico	*	Experimental
<hr/>		
- 0.855	*	- 0.854

Después de compararlo podemos decir que el pico obtenido experimentalmente corresponde a la reacción mencionada.

Al continuar con el barrido se encontró un segundo pico anódico que se debe a la película de cromato de plomo formada.

Lo verificaremos al comparar el potencial calculado para la reacción y el obtenido experimentalmente:

E'_{ECS} (V)	*	E'_{ECS} (V)
Teórico	*	Experimental
<hr/>		
- 0.468	*	- 0.469

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que el pico experimental corresponde a el cromato de plomo.

Se encontró un tercer pico anódico al que se le asignó la reacción:



Comparando el potencial teórico con el experimental se tiene:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teorico	*	Experimental
<hr/>		
- 0.163	*	- 0.214

Después de comparar ambos potenciales se puede decir que el pico obtenido experimentalmente corresponde a la reacción propuesta.

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-3} M.

Cuando se realizó el barrido de potencial en la dirección anódica se encontró un primer pico al que se le asignó la reacción:



Podemos verificar que si esta reacción ocurre al comparar el potencial calculado para esta reacción y el obtenido experimentalmente:

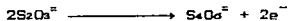
E'_{ecs} (V)	*	E'_{ecs} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.855	*	- 0.858

Por lo tanto, el pico experimental obtenido sí corresponde a la reacción mencionada.

Se encontró un segundo pico anódico que correspondería a la reacción de el cromato de plomo, este pico no se observa al utilizar la velocidad de barrido de 10 mV/s, pero cuando se barre con una velocidad de 5 mV/s el pico sí se distingue, por lo que se tomará el valor de potencial obtenido experimentalmente con la velocidad de 5 mV/s para verificar que el pico obtenido corresponde a el cromato de plomo y entonces, si comparamos el potencial calculado con el obtenido experimentalmente se tiene:

E'_{ecs} (V)	*	E'_{ecs} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.513	*	- 0.498

Al continuar con el barrido de potencial se encontró un tercer pico anódico al que se le asignó la reacción:



Podemos verificar que la reacción se lleva a cabo si comparamos el potencial teórico con el experimental de la siguiente manera:

E'_{ecs} (V)	*	E'_{ecs} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.163	*	- 0.214

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que la reacción propuesta sí es factible que se lleve a cabo.

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-4} M.

Cuando se realizó el barrido de potencial en dirección anódica se encontró un primer pico al que se le asignó la reacción:



Podemos verificar si esta reacción procede al comparar el potencial calculado para esta reacción con el obtenido experimentalmente, entonces:

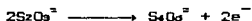
E'_{ecs} (V)	*	E'_{ecs} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.855	*	- 0.842

Continuando con el barrido de potencial se encontro un segundo pico anódico, que correspondería a el cromato de plomo, aunque este pico no se define al utilizar la velocidad de barrido de 10 mV/s, pero que si barremos con la velocidad de 5 mV/s el pico sí se define, por lo cual se tomó el valor de potencial experimental obtenido al barrer con la velocidad de 5 mV/s y entonces:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
<hr style="border: 0.5px solid black;"/>		
- 0.483	*	- 0.465

Después de comparar ambos potenciales, podemos observar que el pico experimental obtenido sí corresponde a la reacción de el cromato de plomo.

Al continuar con el barrido se encontró un tercer pico anódico al que se le asignó la siguiente reacción:



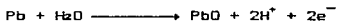
Podemos verificar si la reacción ocurre al comparar el potencial teórico con el obtenido experimentalmente, y entonces:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
<hr style="border: 0.5px solid black;"/>		
- 0.163	*	- 0.192

Después de comparar el potencial teórico con el experimental podemos decir que la reacción propuesta sí se lleva a cabo.

GALENA-XANTATO 10^{-4} M-DICROMATO 10^{-3} M.

Cuando se realizó el barrido de potencial en dirección anódica se encontró como primer pico a la reacción:



Podemos verificar que esta reacción ocurre al comparar el potencial calculado para la reacción y el obtenido experimentalmente, entonces:

E'_{scs} (V)	*	E'_{scs} (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.855	*	- 0.854

Después de comparar estos potenciales podemos decir que la reacción sí se lleva a cabo.

Se encontró un segundo pico anódico al cual le correspondería la reacción de formación de la película de cromato de plomo.

Este pico obtenido, a diferencia de las concentraciones de dicromato de 10^{-3} M y 10^{-4} M, sí está definido cuando se barre el potencial con una velocidad de 10 mV/s.

Entonces, para comprobar que el pico obtenido experimentalmente corresponde a el cromato de plomo se compararon el potencial calculado con el obtenido experimentalmente:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.468	*	- 0.433

Después de comparar ambos potenciales podemos decir que la reacción de la formación de el cromato de plomo si se lleva a cabo.

Al continuar con el barrido de potencial se encontró un tercer pico anódico al que se le asignó la reacción:



Podemos verificar que la reacción se lleva a cabo si comparamos el potencial teórico con el potencial obtenido experimentalmente y entonces tenemos:

E'ecs (V)	*	E'ecs (V)
Teórico	*	Experimental
-----*		
- 0.163	*	- 0.168

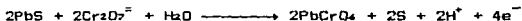
Después de comparar ambos potenciales podemos decir que la reacción propuesta si ocurre.

COMPARACION GALENA-COLECTOR-DEPRESOR.

Se tiene como primer proceso de oxidación a la reacción:



La depresión ocurre por medio de la formación de una película de cromato de plomo que es hidrofílica y por lo tanto causa la depresión de la galena, según la reacción:



Cuando se tiene concentraciones elevadas de dicromato tan altas como 10^{-3} M, se observó un ataque sobre la superficie la galena muy rápido por lo que se propone que cuando se tiene esta concentración de dicromato, toman parte las dos formas de depresión propuestas en la teoría (26,28,29 y 30) que es la intervención de el ión cromato (29 y 30) o la formación de una película de cromato de plomo (26,28).

Con concentraciones de dicromato menores, 10^{-4} y 10^{-5} M, la forma de depresión es a través de la película de cromato de plomo en la superficie de el mineral.

Se tiene además como tercer y último proceso anódico a la reacción.



Este pico se manifiesta más cuando la concentración de dicromato disminuye.

Esto se atribuye a que al disminuir la concentración de dicromato la película de cromato de plomo resultante es menos uniforme, con lo cual permite que ocurra el pico correspondiente a la reacción mencionada.

Para el barrido catódico no se realizó un análisis semejante a el barrido anódico debido a que los procesos de reducción generalmente quedaban englobados en un solo pico catódico por lo que el análisis no es factible de realizar, y sólo podemos decir que si ocurren los procesos de reducción a través de comparar la suma de corrientes anódicas contra las corrientes catódicas. Esto se hace al aplicar el método propuesto por Richard S. Nicholson (32) que consiste en medir las corrientes de pico anódico y catódico y aplicar la siguiente fórmula:

$$\frac{j_{ap}}{i_{cp}} = \frac{(j_{ap})_0}{(i_{cp})_0} + \frac{0.485 \cdot (i_{ap})_0}{(i_{cp})_0} + 0.086$$

Donde: $(j_{ap})_0$ es la corriente de pico anódico obtenida

$(i_{cp})_0$ es la corriente de pico catódico obtenida

$(j_{ap})_0$ es la corriente en el potencial de cambio, esto es, la corriente en el potencial final.

Para realizar el cálculo se toman los valores absolutos de las corrientes medidas.

Podemos realizar una prueba para verificar que es cierto, entonces, tomemos los datos para la solución reguladora obtenidos al barrer con la velocidad de 10 mV/s:

SOLUCION REGULADORA:

$$(i_{ap})_o = 92 + 331 = 423 \mu A$$

$$(i_{cp})_o = 457 + 108 = 565 \mu A$$

$$(i_{sp})_o = 134 \mu A$$

$$\text{Entonces } i_{ap}/i_{cp} = 0.9496$$

Podemos observar que el valor es menor a la unidad y quizá se debe a la pérdida de azufre en la superficie de el electrodo que se registra como uno de los procesos de reducción.

Esta pérdida de azufre existe porque después de barrer se detecta un olor a azufre en la solución.

El olor a azufre es evidente en todos los sistemas por lo que se propone es debido a la reacción:



Esta pérdida de azufre quedó demostrada cuando se efectuó un análisis semicuantitativo a una muestra de solución reguladora, la cual se sometió a un barrido de potencial en sentido anódico y catódico, y se detectó por un método volumétrico la presencia de azufre.

CONCLUSIONES

- 1) Se observó como primer proceso de oxidación a la especie Pb/PbO en todos los sistemas estudiados.
- 2) La velocidad de barrido influye en la resolución de los sistemas electroquímicos,
- 3) Cuando se trabajó el sistema galena-xantato se observó que se tenían dos productos de reacción, el xantato de plomo que se tenía aún cuando la concentración de xantato cambiaba, y el ión xantato adsorbido que aparecía sólo cuando se trabajó con una concentración de xantato $10^{-2}M$.
- 4) Al utilizar como reactivo colector al xantato etílico de potasio la depresión se lleva a cabo a través del ión xantato adsorbido, el cual forma una capa hidrofóbica en la superficie de el mineral de galena.
- 5) La depresión por medio de el dicromato de potasio se lleva a cabo a través de la formación de una película de cromato de plomo hidrofílica que se forma en la superficie de el mineral de galena.

6) La concentración de dicromato influye en la cinética de depresión de la galena.

A mayor concentración de dicromato la depresión es más rápida.

7) Cuando se utiliza la concentración de dicromato 10^{-3} M se observó que el ataque sobre la superficie de la galena era muy rápido, con lo cual se piensa que intervienen reacciones paralelas, cuando se tiene esta concentración de dicromato.

8) La concentración de dicromato 10^{-5} M es suficiente para lograr la depresión de la flotación de la galena, cuando la concentración de xantato se encuentra en el intervalo de concentración de 10^{-3} M a 10^{-4} M.

9) Existe un desplazamiento de el pico correspondiente a un producto de oxidación de el colector y depresor, xantato de plomo y cromato de plomo, respectivamente. Este desplazamiento se origina cuando la concentración de reactivo aumenta, con lo cual el pico aparece a potenciales más negativos.

Por lo tanto, al aumentar la concentración de reactivo la oxidación necesaria para formar el producto es menor.

- 10) No existe ataque de la solución reguladora sobre la superficie de la galena durante el barrido de potencial.
- 11) Existe una pérdida de azufre en la superficie de el electrodo durante el barrido de reducción lo cual da origen a la especie HS^- presente en solución.
- 12) Con los estudios realizados se da como verdadera a la hipótesis de trabajo, es decir, se comprobó que el proceso de flotación es de naturaleza electroquímica.

CAPITULO V

APENDICE Y BIBLIOGRAFIA

ANEXO 1

JUSTIFICACION DE QUE LA SOLUCION REGULADORA NO ATACA LA SUPERFICIE DE LA GALENA.

La justificación está basada en que el único compuesto que se forma cuando se tiene presente el ácido bórico y/o el tetraborato de sodio con el plomo es el $Pb(BO_2)_2$.

Es conveniente mencionar que para la preparación de la solución reguladora se utilizaron los siguientes reactivos:

Acido bórico (H_3BO_3) y Tetraborato de sodio hidratado:

($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

Se justificará la ausencia de la especie BO_2^- a través de los diagramas potencial-pH construidos para ambos reactivos.

Las reacciones utilizadas para la construcción de ambos diagramas se obtuvieron de la referencia 34.

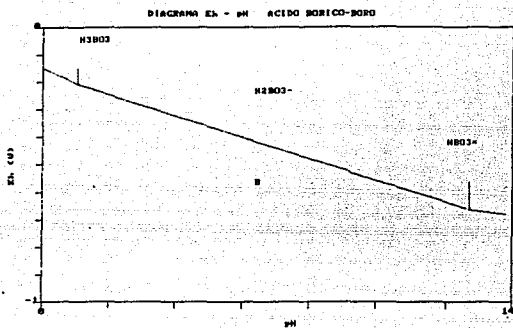


Fig 1 Diagrama Potencial-pH para el ácido bórico.

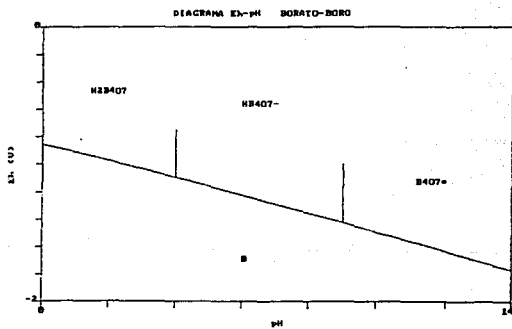


Fig 2 Diagrama Potencial-pH para el tetraborato de sodio.

BIBLIOGRAFIA

- 1) *Electroquímica Analítica.*
Basil H. Vassos, Galen W. Ewing
Trad. Carlos Alberto García Ferrer.
1a ed, Ed. Limusa, México, 1987-Cap.7.
- 2) *A. Sevicik.*
Collect Czech. Chem. Commun. 1948, 13, 349.
- 3) *J.E.B. Randles.*
Trans. Faraday Soc. 1948, 44, 327.
- 4) *Electrochemistry*
Philip H. Riegel.
1a. ed. Ed. Prentice Hall, U.S.A., 1987.
p.214-221.
- 5) *Fundamentos de electródica, Cinética electroquímica y sus Aplicaciones.*
Costa M. J., 1a. ed. Ed. Alhambra, España, 1981,
p.202-206.
- 6) *R.W.G. Wyckoff.*
Cristal Estructures Vol 1 Interscience, New York, 1963,
p.89.

7) *Wasserstein B.*

Precision lattice measurements of galena, *Am. Min.*
36, 1951, 102-115.

8) *Plaksin I. M.; Shafeev R. Sh.*

Effect of the type of chemical bond on the properties and
floatability of galena.

Flotatsionnye Svoitsva Poluprov Miner. Inst. Gorn.
Dela. 1966, 100-110, *Chem. Abstr.*, 66, 1967, 117933.

9) *Bloem J. and Kröger F. A.*

The p-t-x phase diagram of the lead-sulfur system
Z. Phys. Chem., 7, 1956, 1-14.

10) *Hertel L.*

Röntgenographische und microchemische Kontroll-
untersuchungen bei geochemischen Analysen an
Einzelmineralen *Geol. Rdsch.*, 55, 355-358.

11) *Frey G.*

Die elektrische Leitfähigkeit des kristallisierten
Bleisulfides, *Z. Electrochem.* 36, 1930, 511-523.

12) *Koenigsberger J.*

Über ein Temperaturgesetz der elektrischen Leitfähigkeit
fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen
daraus *Phys. Z.* 7, 1906, 570-578.

- 13) *Shafeev R. Sh.*
Relation between semiconductor properties of minerals and effect of flotation reagents. Chem. Abstr. 66, 1967, 107124.
- 14) *Plaksin I. N. and Shafeev R. Sh.*
Supplementary remarks to reference 14. In 5th Int. Miner. Process Congr.; London 1960, 390-392
- 15) *Plaksin I. N. and Shafeev R. Sh.*
A study of the influence of some surface semi-conductivity properties on the interaction between potassium butylxanthate and sulfide minerals. In Physical interfaces 1960, 104-109.
- 16) *Plaksin I. N.*
Study of superficial layers of flotation reagents on minerals and the influence of the structure on minerals on their interaction with reagents. In Int. Miner. Process. Congr.; London 1960, 253-268.
- 17) *Taggart A. F.*
Handbook of Mineral Dressing. John Wiley & Sons. U.S.A., 1950, Sec.12.
- 18) *Woods*
Mineral Flotation, In Comprehensive Treatise of Electrochemistry; Bockris, Conway, Yeager, White (eds.). Plenum, U.S.A., 1981, Vol.2, p.583.

19) *Gardner and Woods*

A study of the Surface Oxidation of Galena using Cyclic Voltametry, *J. of Electro. Anal. Chem.*; 100,447, (1979).

20) *Toperi D. and Tolun R.*

Electrochemical study and thermodynamic equilibria of the galena-oxygen-xanthate flotation system. *Trans. Instn. Min. Metall. (Secc.C: Mineral Process. Extr. Metall.)*, 78, 1969, C191-C197.

21) *R. Woods*

The oxidation of Ethil Xanthate on Platinum, Gold, Copper, and Galena Electrodes, Relation to the Mechanism of Mineral Flotation.; *J. of Phys. Chem.* 75, 354, (1971).

22) *A. Kowal and A. Pomianowski.*

J. of Electroanal. Chem., 46, 411 (1973).

23) *S. Chander and D. W. Fuerstenau.*

J. of Electroanal. Chem., 56, 217 (1974).

24) *N. D. Janetski, S. I. Woodburn and R. Woods.*

Int. J. Miner. Process. 4, 227 (1977).

25) *J. R. Gardner and R. Woods.*

Aust. J. Chem. 30, 981 (1977).

- 26) *T. Chmielewski and J. Lekki.*
 Electrochemical Investigation on Adsorption of K₂EtX on Galena, Minerals Engineering, 2, 387 (1989).
- 27) *Antonio Huerta.*
 Tesis; Estudios de Cinética de Flotación en Menas Sulfuradas a partir de Métodos Potenciodinámicos, México, 1991.
- 28) *M. C. Fuerstenau.*
 Flotation; A. M. Gaudin, Memorial Volume. 1ed, AIME, USA, 1976, Cap.13.
- 29) *Gaudin A. M.*
 Flotation; 2a. ed., McGraw-Hill, USA, 1957, p.306.
- 30) *Bogdanov D.S., Hainman V.J., Podnek A.K., and Janis N.A.*
 Investigation of the Action of Modifying Agents in Flotation. Progress in Mineral Dressing, Almgvist and Wiksell, Stockholm, 1958, p.479-491.
- 31) *Glembotskii, Klassen, Plašsin.*
 Flotation / Trad. al inglés R.E. Hamilton. 1a. ed., Primary Sources, USA, 1972 p.198-199.
- 32) *S. R. Rao.*
 Thermodynamic Analysis of Ethyl Xanthate adsorbed at Galena Surface, Surface Science, 21 (1970), p.413-425.

33) Richard S. Nicholson.

Semiempirical Procedure for Measuring with Stationary
Electrode Polarography Rates of Chemical Reactions
Involving the Product of Electron Transfer.

Anal. Chem., 37, 1406 (1965).

34) Giulio Milazzo v Sergio Caroli

Tables of Standard Electrode Potentials

1a. ed., Ed John Wiley and Sons, U.S.A.; 1978.

p. 115, 116, 167, 229, y 233 a 235.