

116
2e;



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CINETICA DE LA OXIDACION DE ETIL-XANTATO
SOBRE GALENA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
SERGIO ARTURO PEREZ HUERTA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1993



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

I. INTRODUCCION	1
II. MARCO TEORICO	
Concepto de impedancia	4
Diagramas de Impedancia	7
Técnica de impedancia electroquímica	10
Circuitos eléctricos equivalentes	11
Determinación del potencial de carga cero	15
Sistema galena-xantato	18
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
Procedimiento seguido	26
IV. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS	
Construcción de diagramas	28
Simulación del sistema	37
Determinación del PZC	44
Discusión de resultados	46
V. CONCLUSIONES	55
VI. APENDICES	
A. Referencias	57
B. Bibliografía	60
C. Agradecimientos	62

I. INTRODUCCION

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

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

En lo que concierne al sulfuro de plomo (galena), estas interrogantes son de gran importancia para México, pues el país está comprendido dentro de las cinco

regiones mineras de este mineral más importantes del mundo; lo cual lo coloca dentro de los principales países exportadores de plomo. Anualmente, miles de toneladas de galena son tratadas mediante el proceso de flotación.

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

De entre los modelos propuestos en estos estudios, el más aceptado es el electroquímico, que está apoyado por evidencia experimental muy valiosa, obtenida a través de técnicas electroanalíticas convencionales.¹ Sin embargo, la aceptación de éste modelo aún no es general.

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

Anteriormente, usando galena, y xantato etílico como aceite colector, se ha trabajado en la aplicación de ésta técnica al estudio de sistemas que reproducen a nivel laboratorio el proceso de flotación,² iniciando así en el país el uso de la Impedancia

Electroquímica para el análisis de minerales. Los resultados entonces obtenidos probaron las ventajas de emplear esta técnica para respaldar el modelo electroquímico propuesto, dando pie para futuras investigaciones.

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

Principalmente, el tipo de adsorción que se presenta es debido a interacciones electrostáticas, y depende entonces del potencial electroquímico aplicado a los electrodos. Por lo tanto, puede modificarse el fenómeno de adsorción con éste último. Para corroborarlo, se ha empleado la técnica de impedancia electroquímica para el análisis de procesos de adsorción sobre metales en otros sistemas.³

II. MARCO TEORICO

CONCEPTO DE IMPEDANCIA.

En un circuito eléctrico, la resistencia se concibe como la característica del circuito que se opone al paso de la corriente eléctrica. Se trata de una propiedad de todo conductor, y puede ser definida como la relación entre un pequeño incremento de voltaje y el incremento en la corriente a través de un elemento. De forma matemática, podemos expresar ésta relación como:

$$R = dv / di,$$

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

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

$$v = R i.$$

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

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

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

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

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

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

Entonces, cada par de valores $[Z]$ y ϕ son las coordenadas polares de un vector de impedancia (Figura 2.1). Si se desea manejar este vector en el plano complejo, se pueden transformar estas coordenadas a

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

si se sabe que:

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

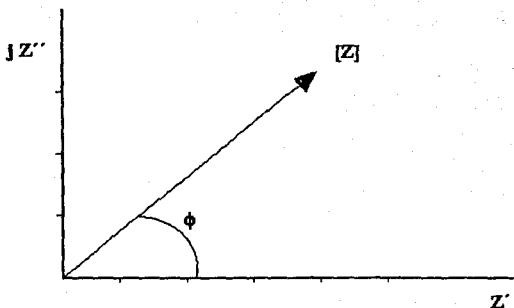


Figura 2.1. Representación del vector de impedancia.

Z' y Z'' son, entonces, la parte real y la parte imaginaria del vector de impedancia, respectivamente. Si se analiza un circuito eléctrico por el cual circula corriente alterna, éstas dos partes se llaman resistencia (R) y reactancia (X). El vector se escribe entonces como $Z = R + jX$. La resistencia en esta expresión representa el mismo concepto que la resistencia cuando se utiliza corriente alterna. La parte

imaginaria (la reactancia) tiene el efecto de producir un ángulo de fase entre el voltaje y la corriente.

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

DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA.

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

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

A) Diagrama de Nyquist.

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

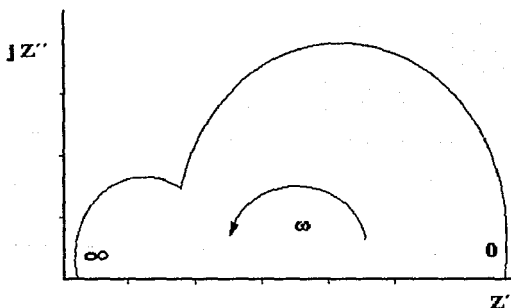


Figura 2.2. Diagrama de Nyquist.

B) Diagrama de Bode.

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

negativas a los segundos; mientras que los últimos provocan una curva de pendiente positiva.

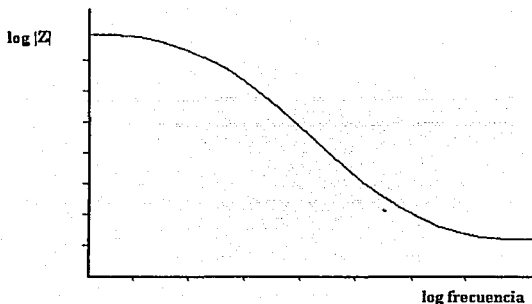


Figura 2.3. Diagrama de Bode.

C) Diagrama de fase.

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

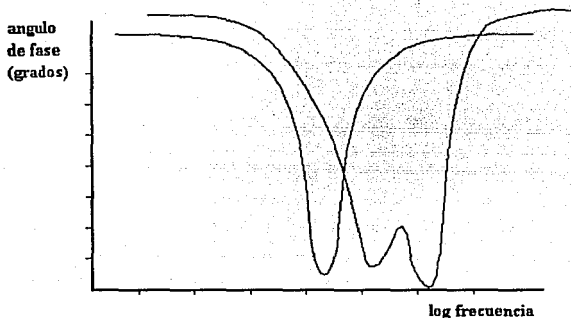


Figura 2.4. Diagrama de Fase.

TECNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

La medición de la impedancia electroquímica es una de las pocas técnicas disponibles para la caracterización de interfases. Es necesario mencionar que se trata de una prueba no destructiva, que utiliza equipo pequeño, ligero y sencillo; todo lo cual la convierte en una técnica práctica y muy útil en el trabajo de campo, ya que la caracterización se puede llevar a cabo *in situ*.⁴

Está basada en el análisis de la respuesta de frecuencia de la interfase estudiada, a través de los diagramas de impedancia generados. La interpretación de estos datos puede ser muy compleja, lo cual se considera una limitación de la técnica. Además de contar con software que facilita la interpretación, el experimentador también se apoya en la simulación de los sistemas electroquímicos empleando circuitos eléctricos equivalentes, es decir, aquellos cuya respuesta de frecuencia sea semejante a la del sistema estudiado.

Hasta la fecha, esta técnica ha sido empleada con éxito en el análisis de interfases en medios altamente resistivos, como el concreto armado o los metales cuya superficie está en contacto con aceites poco conductores, por ejemplo. En ambos casos, la resistencia del electrólito -que bien puede ser el concreto o el aceite- puede ser separada haciendo el análisis a altas frecuencias, sin que esta encubra la presencia de otros procesos resistivos en el sistema.⁵

Asimismo, la técnica de impedancia electroquímica ha resultado de utilidad en el estudio del deterioro de pinturas, anodizado y otras películas protectoras de superficies metálicas, comparando los circuitos equivalentes que representen al metal cubierto, antes y después del deterioro.

CIRCUITOS ELECTRICOS EQUIVALENTES.

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

Uno de los modelos más simples es conocido como circuito eléctrico de Randles (Figura 2.5), el cual toma en cuenta la resistencia a la transferencia, la capacitancia de la doble capa electroquímica y la resistencia de la solución, representadas respectivamente por R_t , C y R_e .

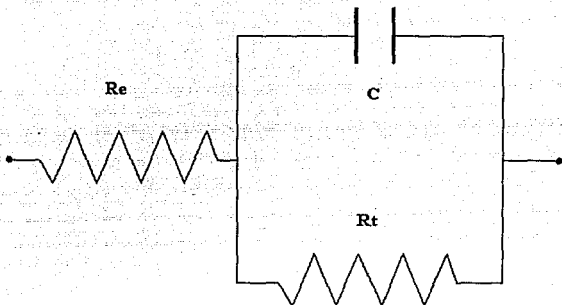


Figura 2.5. Circuito eléctrico de Randles.

Los diagramas experimentales de impedancia generados por el sistema indican directamente los parámetros del mismo. El diagrama de Nyquist que se obtenga será un semicírculo de diámetro igual a R_t , y la intersección del trazo con el eje real en el extremo de alta frecuencia indicará el valor de R_e , ambos en ohms. Estos valores también se observarán en el diagrama de Bode: a altas frecuencias, la meseta horizontal indica R_e , y en bajas frecuencias se lee el valor de $R_e + R_t$ en la meseta formada. La capacitancia se obtiene leyendo su valor recíproco cuando $\omega = 1$ (alrededor de 160 mHz), en la parte de pendiente negativa. En la práctica, se han hecho modificaciones al circuito de Randles,⁶ con el objeto de comprender otros fenómenos involucrados en la respuesta del sistema; añadiendo elementos que toman en cuenta la transferencia de masa en la solución, la rugosidad de la superficie del metal, y la porosidad de la película formada en ella, entre otras.

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

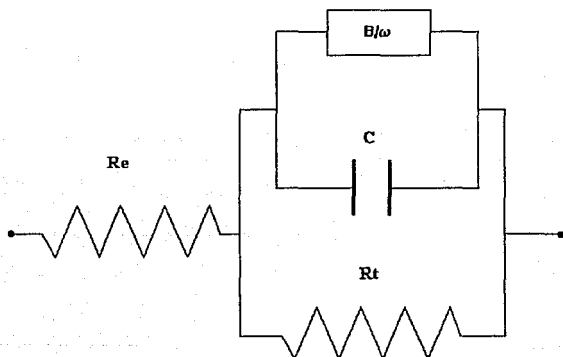


Figura 2.6. Modelo SLMR.

Otro modelo, que ha sido empleado ampliamente con éxito para el análisis de interfaces con dos capas, como el caso de material pintado, es llamado modelo de dos capas o TLM (two-layer model en inglés); y considera que la superficie del material analizado se encuentra cubierta por una película de un sólido.

En el circuito TLM (Figura 2.7), R_t corresponde a la resistencia a la transferencia de carga, R_p la resistencia debida a la porosidad de la película, C_p la capacitancia de la misma y C la capacitancia de la doble capa electroquímica. Al igual que en el circuito de Randles, R_e es el valor de resistencia de la solución.

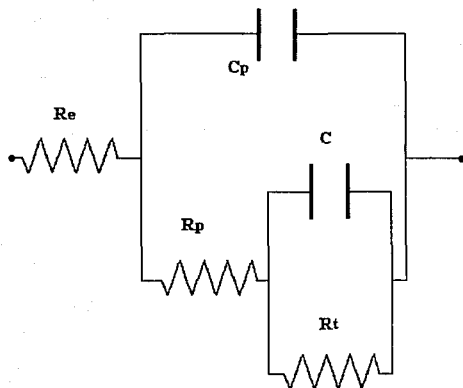


Figura 2.7. Circuito eléctrico TLM

Finalmente, se ha propuesto un circuito que representa un modelo de dos capas, y que toma en cuenta la porosidad de la película formada en la superficie del material. El término B/ω comprende esta influencia, y está en paralelo con la capacitancia de la película. El modelo resultante se conoce como modelo de dos capas, con factor de rugosidad (TLMR, Figura 2.8).

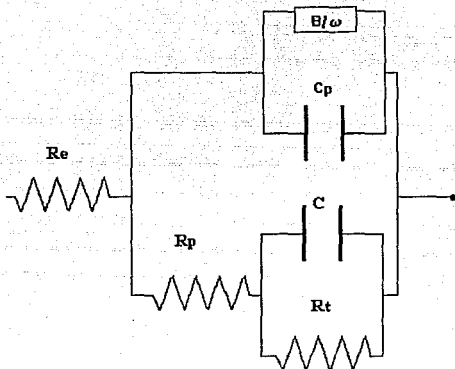


Figura 2.8. Modelo TLMR.

DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE CARGA CERO.

En interfases metal-solución, de acuerdo a estudios realizados independientemente por Lorenz y Antropov,⁷ la posibilidad de adsorción de iones por medio de fuerzas electrostáticas, está determinada por la carga eléctrica del electrodo con respecto a la solución.

El potencial de carga cero (en adelante PZC, por su nombre en inglés) de un material, es el potencial que, aplicado al mismo no provoca la atracción electrostática entre su superficie y los iones de la solución. Los aniones se adsorberán en dicha superficie cuando ésta esté cargada con un potencial mayor (carga más positiva) que su PZC, y los cationes cuando se tenga carga negativa con respecto al PZC. De este

modo, si se conoce el PZC de algún material, y se sabe que éste se encuentra normalmente cargado a un potencial determinado, se puede predecir si hay iones adsorbidos en su superficie, y de qué tipo son éstos.

Banerjee y Malhotra⁸ han estudiado distintas formas de evaluar el potencial de carga cero, para el caso de adsorción de aminas aromáticas en superficies de acero. Los métodos empleados fueron espectroscopías ultravioleta, Raman y de impedancia, obteniendo resultados satisfactorios con las tres técnicas. Para este trabajo, nos interesa resaltar la utilidad de la medición de respuesta de frecuencia, que corroboró la teoría propuesta.

De acuerdo a Stern,⁹ un metal en una solución electrolítica no representa por sí mismo un capacitor de placas paralelas; sino que siempre existe una capa difusa asociada con la capa paralela de iones. Por lo tanto, la capacitancia observada debe tender a cero al alcanzarse el PZC, por la ausencia de iones que constituyan esta capa difusa.

En un capacitor de placas paralelas, la capacitancia debe tener, idealmente, valor de cero al no haber carga sobre el electrodo; pero debido a la contribución de la capa difusa en la capacitancia, la curva resultante de graficar capacitancia contra potencial, no alcanza un valor de cero en el PZC (Figura 2.9). Sin embargo, se observa un mínimo en esa curva, ubicado en donde el potencial tiene el valor del potencial de carga cero. De esta manera, es posible determinar el valor del PZC de un metal en una solución, si se conoce la variación de la capacitancia con el potencial aplicado al electrodo.

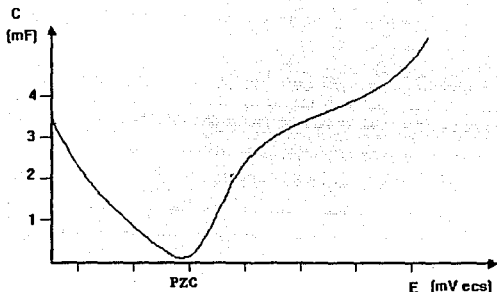


Figura 2.9. Gráfica de capacitancia contra potencial aplicado.

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

De acuerdo al comportamiento del sistema, se infiere que si la superficie metálica se carga positivamente (con respecto al PZC), los aniones se adsorberán en primer lugar, atrayendo a su vez a moléculas de agua protonadas. El incremento en la carga positiva del metal, se refleja entonces en una mayor adsorción de estos iones. Similarmente, al cargar negativamente a la superficie metálica, con respecto al PZC, los cationes y el agua protonada son los que se adsorben directamente, y también es

observada una disminución de la concentración de iones en la solución. Al encontrarse el metal en el potencial de carga cero, cabe aún la posibilidad de que los iones se adsorban físicamente sobre la superficie. Sin embargo, la demostración de que esta adsorción es casi nula en el PZC, indica que la interacción electrostática es la principal responsable de la adsorción en este sistema.

SISTEMA GALENA-XANTATO

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

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

El proceso de flotación de galena es utilizado en gran medida, y miles de toneladas del mineral reciben este tratamiento anualmente. Sin embargo, las interacciones existentes entre el mineral, el aceite colector y la solución no han sido descritas en su totalidad, pues el proceso fue desarrollado en forma empírica y es empleado frecuentemente con criterio cualitativo. Por ejemplo, aún no se ha resuelto la controversia acerca de la flotabilidad de la galena en ausencia de aceites colectores. Algunos investigadores han encontrado que la galena limpia es hidrofóbica y posee flotabilidad natural, siempre y cuando la superficie del mineral no se haya oxidado. Por otro lado, otros aseguran que la superficie es hidrofílica, y que por lo tanto la no flotabilidad es una característica inherente al material ^{10,11}.

El ion etilxantato ($C_2H_5OS_2^-$) es estudiado en este trabajo como aceite colector de la galena, la cual es incrustada en un electrodo inmerso en una solución buffer de boratos.

Se ha observado que la adsorción del colector sobre el mineral no es inmediata, pues hasta varios minutos después de interacción aparece un ángulo de contacto estable, que será favorable para la flotación. La molécula de etilxantato interacciona con la galena gracias al grupo tiocarbonato, mientras que el otro extremo se orienta hacia la solución, formando una película hidrofóbica que cubre la superficie. Este extremo de la molécula es el responsable del aumento en el ángulo de contacto, el cual no depende de la naturaleza del grupo tiol o del sulfuro del mineral, sino exclusivamente de la longitud de la cadena hidrocarbonada.¹²

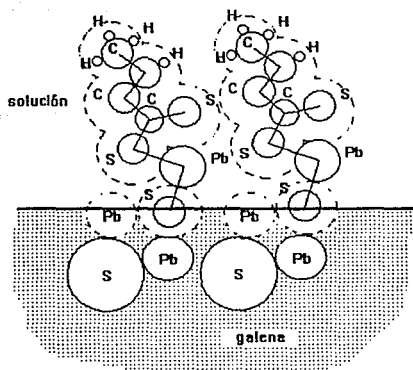


Figura 2.10. Posición del aceite colector sobre la superficie de galena

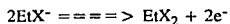
Por medio de espectroscopía de difracción electrónica, se observó que el xantato se adsorbe en la superficie formando una monocapa, gracias a enlaces entre los iones plomo superficiales y el azufre del ion adsorbido, siendo esta relación de uno a uno. Sin embargo, otros trabajos análogos indicaron la presencia de multicapas de adsorción.¹³

Según el trabajo realizado por Finkelstein,¹⁴ esta adsorción no es uniforme, y las propiedades eléctricas de la doble capa en la interfase sólido-solución son muy importantes en la determinación de la adsorción del xantato.

HIPOTESIS.

En el presente trabajo se verifica, mediante análisis de respuesta de frecuencia, cómo es el fenómeno de adsorción del ion etilxantato sobre la galena, determinando el potencial de carga cero del sistema, y observando la adsorción de aniones a potenciales mayores, y viceversa.

En el sistema galena-xantato, el potasio es el catión presente en la solución, y por lo tanto puede esperarse su adsorción a potenciales negativos con respecto al PZC. A potenciales positivos con respecto al PZC, es esperada la adsorción del etilxantato, el cual debe cumplir con la reacción propuesta por Huerta:¹⁵



III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para representar la interfase mineral-solución con el sistema galena-xantato, es necesario montar un fragmento del mineral en un electrodo. El pedazo de galena que se utilice, se elige teniendo en cuenta que la parte que va a quedar expuesta debe presentar una cara uniforme, de área definida (se desea un área de 1 cm^2), y de superficie plana, lisa y libre de porosidades. La galena se une al alambre con un pegamento conductor, y se completa el electrodo fijándolos con resina no conductora colada en frío. La superficie de la cara elegida se prepara entonces, mediante una serie de desbastados que eliminan el exceso de resina y pulen el mineral, eliminando impurezas e imperfecciones a nivel microscópico. Al efectuar estos desbastados con papel de lija, hay que cuidar que la fricción no sobrecaliente el material, pues los gases que pueden desprenderse en caso de combustión son óxidos de azufre.

En el caso en que el mineral presente abundantes granos de otros compuestos, las impurezas pueden ser eliminadas también con otros métodos, como el aplicar vibraciones ultrasónicas. La galena usada para estos experimentos proviene de la Compañía Minera Chilpancingo (Guerrero), y, aunque se ha empleado galena proveniente de la misma mina para trabajos anteriores, es importante hacer notar que las características de una muestra a otra pueden ser notablemente diferentes.

La solución de trabajo se preparó empleando xantato etílico de potasio a concentración 10^{-4} M , en un buffer preparado con iguales concentraciones (10^{-1} M)

de ácido bórico y borato de sodio, lo que permite que el pH de la solución se mantenga en 9.2.

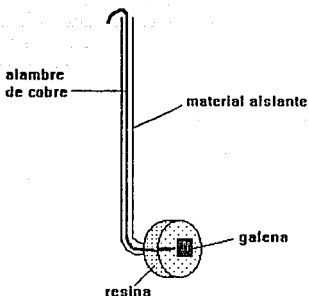


Figura 3.1. Electrodo de trabajo.

Para el contacto, fue empleada una celda de vidrio de 1 L con entrada para cinco elementos. Además del electrodo de trabajo, la celda contenía el electrodo de referencia (electrodo de Calomel estándar, o ecs), y el auxiliar, de grafito.

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

software escrito en la Universidad de Manchester especialmente para el propósito, (SHEILA, sus siglas en inglés).

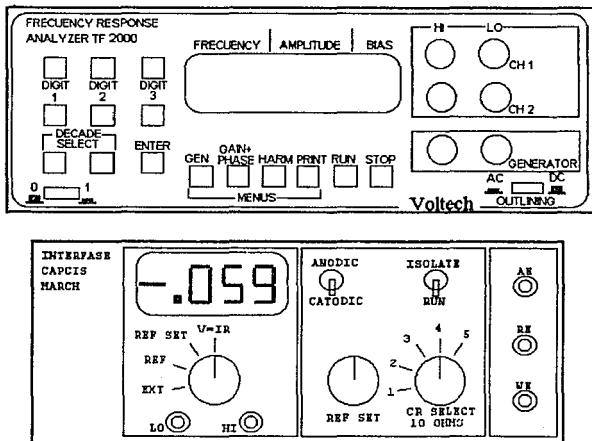


Figura 3.2. Equipo utilizado

La experiencia previa determinó los criterios para la elección de las condiciones de trabajo impuestas,¹⁶ cuyos valores se fijaban en el equipo:

- La amplitud de la señal excitadora debe ser pequeña, para minimizar la perturbación al sistema. Si la amplitud es grande, los diagramas que se obtienen

tendrán grandes distorsiones. El único inconveniente encontrado para amplitudes demasiado pequeñas es que se lleva mayor tiempo efectuar cada medición. La amplitud fijada fue de 0.02 VRMS.

- La frecuencia de barrido fue desde 1 Hz hasta 10 kHz. Se sabe que si se barre la galena aplicando frecuencias mayores, debido a limitaciones del equipo se presentan distorsiones inductivas,¹⁷ mientras que a frecuencias menores, aparecen distorsiones cuya interpretación es muy compleja.¹⁸

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

Con el objeto de comprobar la veracidad de los resultados, los experimentos se efectuaron varias veces, verificando su reproductibilidad. El potencial aplicado corresponde al potencial de reposo observado en el sistema inicialmente, que fue mantenido constante gracias a la interfase potencioestática, garantizando así que el sistema esté en estado estacionario.

Posteriormente se llevaron a cabo corridas en las que el potencial se variaba para observar el comportamiento de la capacitancia presente. Antes de efectuar cada corrida, era necesario limpiar y pulir con papel de lija la superficie del electrodo, así como cambiar la solución usada para garantizar que se trabajaba a las mismas condiciones.

Con los datos de respuesta de frecuencia, se construyeron los tres tipos de diagramas correspondientes. De éstos, fueron los diagramas de Bode y los de fase los que más utilidad representaron, pues la información obtenida en ellos era clara.

Como paso siguiente, se usaron modelos de circuitos eléctricos equivalentes para simular el sistema y tratar de reproducir los resultados experimentales, lo cual indica los valores posibles de los elementos presentes en el circuito, y su interpretación da una idea de los fenómenos que ocurren.

PROCEDIMIENTO SEGUIDO.

a) Preparar el electrodo de galena, puliendo con papel de lija (número 600), y empleando acetona o nujol para el desbastado. Verificar al microscopio la calidad del trabajo.

b) Depositar en la celda aproximadamente 500 mL de la solución de xantato.

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

d) Medir el potencial de reposo de la solución, y fijar el potencial leído en la interfase. Especificar la resistencia externa en el mismo aparato.

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

f) Cargar el programa SHEILA, en la computadora, y prepararlo para recibir el análisis con los parámetros especificados.

g) Colocar los interruptores de la interfase en las posiciones Anodic, y Run. Iniciar en el analizador la corrida.

El reporte que se obtiene de SHEILA consiste en la respuesta del sistema para cada frecuencia aplicada, además de los diagramas de impedancia correspondientes. El vector de impedancia se da ya descompuesto en sus partes real e imaginaria. Estos datos pueden ser importados directamente a cualquier hoja de cálculo.

En ésta, previamente se han resuelto las funciones de transferencia correspondientes a los circuitos eléctricos equivalentes más factibles para modelar el sistema, y se simula el comportamiento del mismo variando los parámetros presentes en cada modelo hasta obtener una respuesta de frecuencia similar; para la cual se intentan explicar los valores asignados a los parámetros.

IV. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS.

Los resultados experimentales de este trabajo se presentan principalmente en forma de diagramas de Bode, debido a que es la representación mas clara de la respuesta de frecuencia del sistema estudiado, y a la vez la que sirvió mejor para verificar la reproductibilidad de los experimentos. Debido a que el sistema galena-xantato es muy dinámico, los diagramas de Nyquist presentan grandes distorsiones; por lo que no son muy confiables al deducir los circuitos eléctricos equivalentes que pueden ser usados. Este inconveniente ha sido encontrado y discutido por Valverde¹⁹ anteriormente.

Sin embargo, es necesario hacer notar que las representaciones de la respuesta de frecuencia de cualquier sistema varían en sensibilidad respecto a los fenómenos que ocurren en una interfase. El diagrama de Nyquist es el más sensible; le siguen el diagrama de Bode y, por último, el diagrama de fase, el cual es limitado por no ser susceptible a los posibles cambios resistivos del sistema. Por esto último, el diagrama de fase es menos empleado, y casi siempre sólo para corroborar las interpretaciones hechas con los otros dos.

La siguiente tabla resume los parámetros experimentales usados:

Etilxantato de Potasio $10^{-4}M$

pH de la solución 9.2

Amplitud 0.02 VRMS

Frecuencia mínima 1 Hz

Frecuencia máxima 10 kHz

Resistencia externa de referencia 10 kW

El potencial de reposo detectado en el sistema fue de -145 mV (ecs), y éste fue el potencial al cual se realizó la primera medición de impedancia. Todos los experimentos se llevaron a cabo en las condiciones convencionales de flotación, es decir, no se burbujeo nitrógeno para eliminar el oxígeno del sistema.

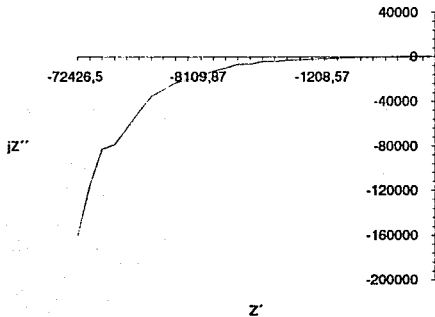


Figura 4.1. Diagrama de Nyquist aplicando el potencial de reposo.

Cada experimento duraba cerca de veinte minutos. Debido al escaso papel que representaron en la interpretación de los resultados por las distorsiones encontradas, no se presentan los diagramas de Nyquist; excepto para el experimento realizado al valor del potencial de reposo, con el objeto de tener una idea de la complejidad de estos diagramas (Figura 4.1).

Los experimentos se realizaron aplicando los siguientes potenciales: 0, -40, -80, -145, -170 y -200 mV (ecs). La respuesta de frecuencia obtenida en cada una, se observa en las figuras 4.2 a 4.7, en forma de diagramas de Bode y diagramas de fase.

Presentación y discusión de resultados

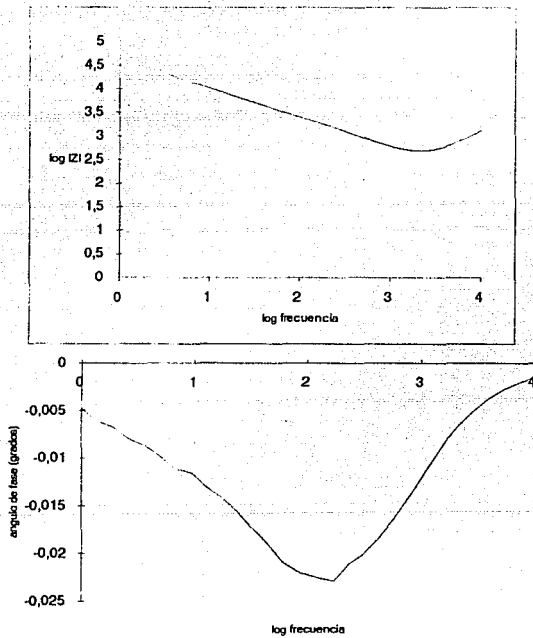


Figura 4.2. Diagramas de Bode y de fase. Potencial aplicado: 0 mV (ecs).

Presentación y discusión de resultados

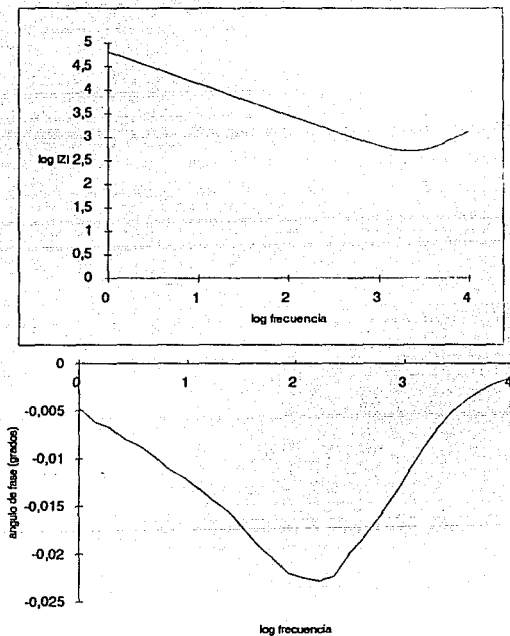


Figura 4.3. Diagramas de Bode y de fase. Potencial aplicado: -40 mV (ecs).

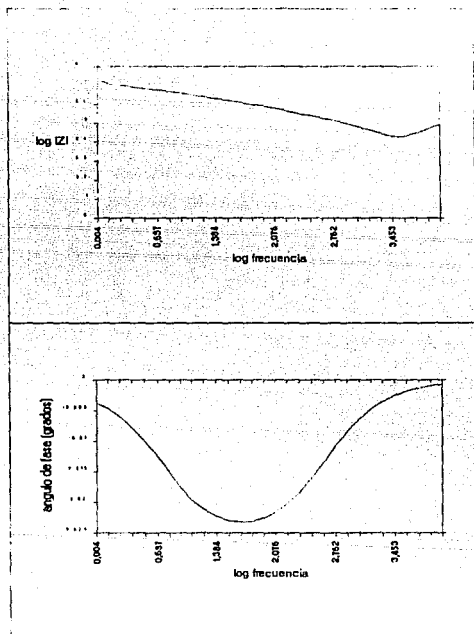


Figura 4.4. Diagramas de Bode y de fase. Potencial aplicado: -80 mV (ecs).

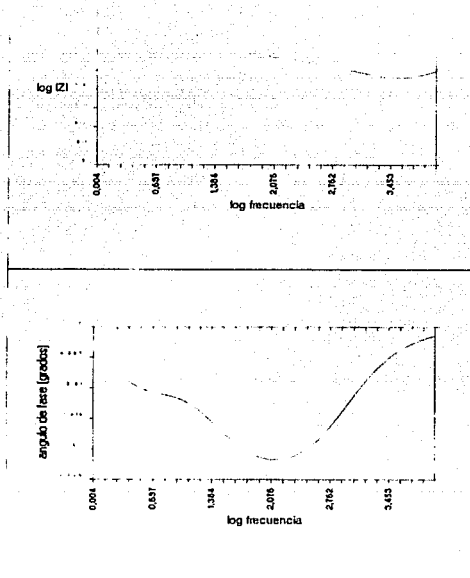


Figura 4.5. Diagramas de Bode y de fase. Potencial aplicado: -145 mV (ees).

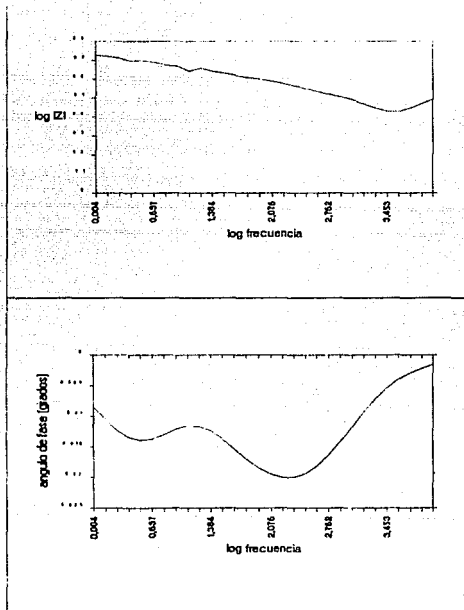


Figura 4.6. Diagramas de Bode y de fase. Potencial aplicado: -170 mV (ecs).

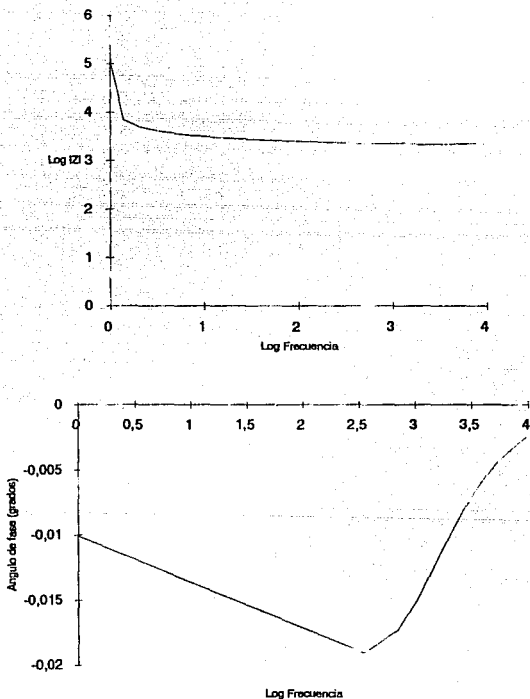


Figura 4.7. Diagramas de Bode y de fase. Potencial aplicado: -200 mV (ecs).

SIMULACION DEL SISTEMA.

Para la simulación del sistema galena-xantato-oxígeno es necesario encontrar un circuito eléctrico equivalente satisfactorio. En el estudio efectuado por Pang, *et al.*²⁰ a la piritita (similar a la galena por tratarse de otro mineral sulfurado: sulfuro de hierro), y en el efectuado por Valverde²¹ a la galena, se encontró que los circuitos de Randles, T.L.M., T.L.M.R. y S.L.M.R. son adecuados para la simulación. Específicamente, Valverde obtuvo buenos resultados simulando la misma interfase de este trabajo al utilizar el modelo T.L.M.R. Los modelos usados en este trabajo fueron los siguientes:

- T.L.M.
- T.L.M.R.
- S.L.M.R.

Con las funciones de transferencia senoidal correspondientes a estos modelos, escritas para usarse en Lotus 123, se realizó la simulación correspondiente, en Microsoft Excel 3.0.

Gracias al precedente sentado, el primer modelo elegido fue el TLMR, y los parámetros introducidos al programa fueron, inicialmente, los reportados por Valverde para este sistema:

Parámetro	Símbolo	Valores
Resistencia de la solución	Re	35 - 37 Ω
Resistencia a la transferencia de carga	Rt	6500 - 6800 Ω
Resistencia de la película	Rp	1900 - 2000 Ω
Capacitancia de la doble capa	Cp	1 μF
Capacitancia de la película	C	0.01 μF
Factor de rugosidad	B	65000- 90000 Ω/s

Este modelo no resultó ser apropiado para este sistema en particular, pues en el potencial de reposo la respuesta del modelo se alejaba de los datos experimentales en la zona de frecuencias medias (entre 10 y 1000 Hz, Figura 4.8); y solamente se obtenía una simulación satisfactoria para los datos de -170 mV (ecs) de potencial aplicado (Figura 4.9), presentando en los diagramas de otros potenciales grandes discrepancias en la zona de altas frecuencias. En estas simulaciones, el factor de rugosidad B requería un valor del orden de 10^6 , y resistencias superiores a 100 k Ω . Al incluir este factor en el modelo, se toma en cuenta la posible influencia de la rugosidad de la superficie en la respuesta de frecuencia, ya que un electrodo más rugoso tendrá mayor área superficial, lo cual influye en la capacitancia de la interfase.

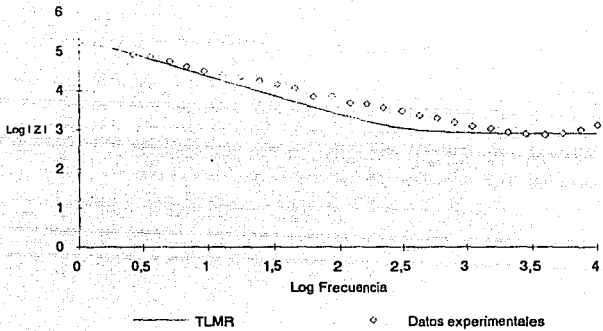


Figura 4.8. Simulación TLMR, $E = -145 \text{ mV (ecs)}$.

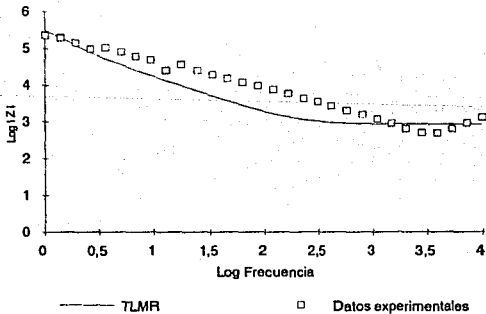


Figura 4.9. Simulación TLMR, $E = -170 \text{ mV (ecs)}$.

El circuito eléctrico correspondiente al modelo SLMR da una respuesta de frecuencia que corresponde satisfactoriamente con los datos experimentales únicamente para los potenciales aplicados de -80 y -170 mV, aunque presenta ligeros desajustes para frecuencias superiores a 1000 Hz.

Se observó que la simulación con el modelo TLM da la mejor reproducción de los puntos experimentales, para los seis diferentes potenciales aplicados al electrodo de galena. Como se puede ver en las figuras 4.10 a 4.15, siguen existiendo zonas en las que no hay un ajuste satisfactorio. En la zona de muy altas frecuencias esto se debe a la forma que toma la curva experimental, tendiendo a subir bruscamente. En muy bajas frecuencias (menores a 10 Hz), la respuesta del modelo es ligeramente menor que la del sistema experimental, la cual tiende a aumentar casi linealmente conforme la frecuencia disminuye.

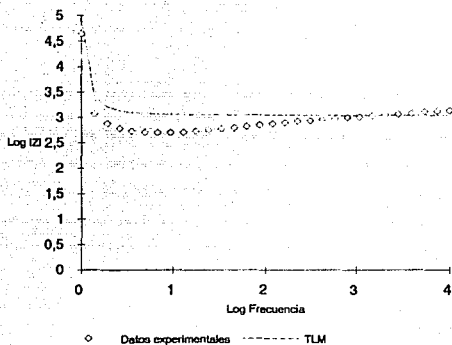


Figura 4.10. Simulación con TLM. $E = 0 \text{ mV (ecs)}$.

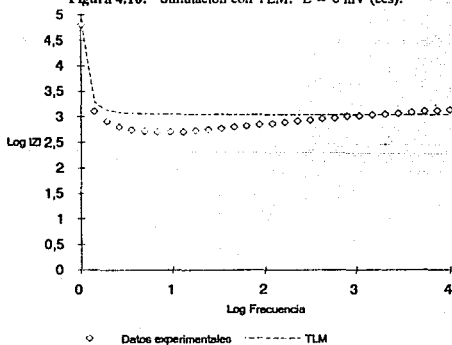


Figura 4.11. Simulación con TLM. $E = -40 \text{ mV (ecs)}$.

Presentación y Discusión de Resultados

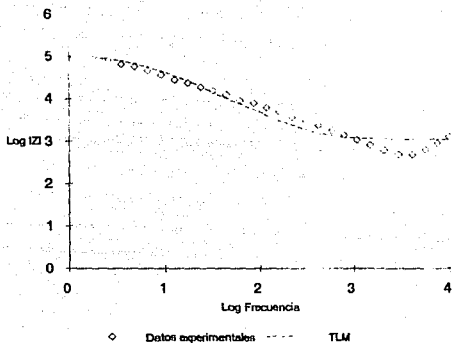


Figura 4.12. Simulación con TLM. $E = -80$ mV (ecs).

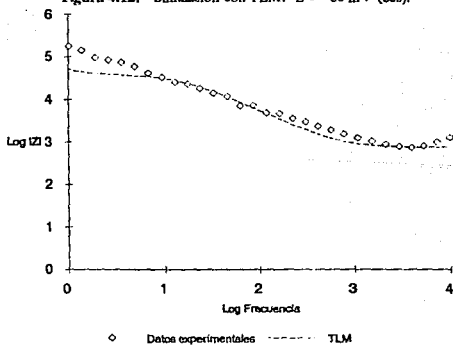


Figura 4.13. Simulación con TLM. $E = -145$ mV (ecs).

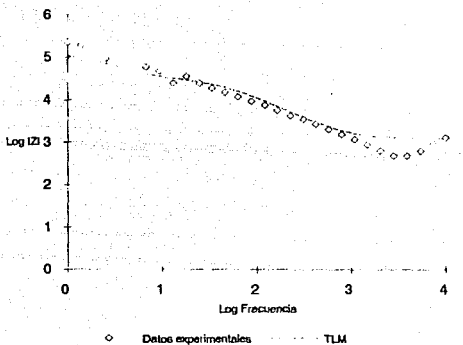


Figura 4.14. Simulación con TLM. $E = -170$ mV (ecs).

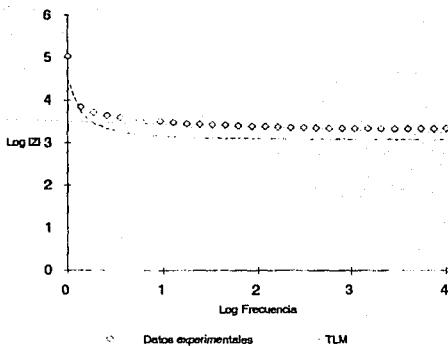


Figura 4.15. Simulación con TLM. $E = -200$ mV (ecs).

El modelo TLM considera la formación de una película de un compuesto sólido en la superficie del mineral, a la cual se debe la resistencia Rp. Los parámetros Rs, Rp, Rt, Cp y C obtenidos con estas pruebas se reportan en la siguiente tabla:

Potencial	Rs	Rp	Rt	Cp	C
0	1100	81000	150000	2.0E-7	1E-4
-40	1100	81500	100000	3.0E-7	9E-5
-80	1100	82000	15000	3.5E-7	5E-5
-145	750	35000	85000	3.0E-7	6E-7
-170	1200	28000	95000	1.5E-7	1E-6
-200	1200	21000	105000	1.0E-7	1E-5

En esta tabla, los valores de potencial están en mV, los valores de Rs, Rp y Rt están dados en ohms, y los de Cp y C están en farads.

DETERMINACION DEL PZC.

Según la teoría de Banerjee y Malhotra²² expuesta anteriormente, el comportamiento de la capacitancia de la doble capa electroquímica con la variación

del potencial debe dar información acerca del potencial de carga cero (PZC), y de la concentración de iones en la superficie del mineral.

La gráfica de la capacitancia C en función del potencial se muestra en la Figura 4.16. Como era de esperarse, se observa un mínimo en la curva trazada, aproximadamente a -160 mV, siendo la capacitancia muy cercana a cero.

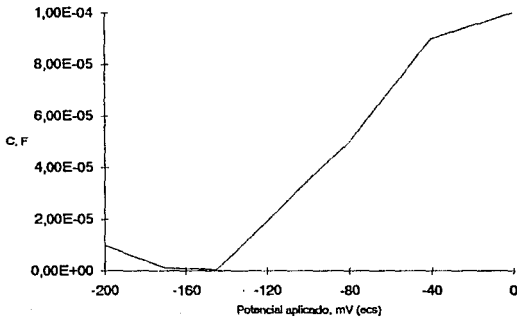


Figura 4.16. Capacitancia en función del potencial.

La presencia de este mínimo en la curva es muy importante, porque se refleja la existencia de un potencial en el cual la adsorción de iones es también mínima. Por lo tanto, podemos determinar que este potencial, de -160 mV, es el potencial de carga cero para este sistema galena-xantato-oxígeno.

El aumento del valor de la capacitancia de la doble capa para valores de potencial diferentes al PZC, se debe al incremento de la concentración de iones sobre

la superficie de la galena. Si nos dirigimos hacia potenciales menores (más negativos) que el PZC, es decir, cuando la superficie está cargada negativamente con respecto a ese potencial, los iones que se adsorban gracias a las interacciones electrostáticas poseerán carga positiva. Se trata entonces de cationes potasio (K^{+1}), principalmente.

Por otro lado, en dirección anódica (cargando la superficie positivamente con respecto al potencial de carga cero) se favorece la adsorción de iones con carga negativa; es decir, los iones etilxantato de la solución.

DISCUSION DE RESULTADOS.

Es muy importante hacer notar que el potencial de carga cero detectado con esta técnica, aproximadamente -160 mV, tiene un valor menor que el potencial de reposo del mineral en la solución, el cual es -145 mV. Por lo tanto, es posible deducir que en condiciones convencionales de flotación y sin aplicar potencial alguno al electrodo, la superficie de éste presenta iones de carga negativa adsorbidos, aunque en concentraciones pequeñas. En otras palabras, podemos decir que el etilxantato se adsorbe espontáneamente en la galena.

La interpretación del comportamiento del resto de los parámetros especificados en la simulación ayuda a explicar el mecanismo de adsorción que tiene lugar.

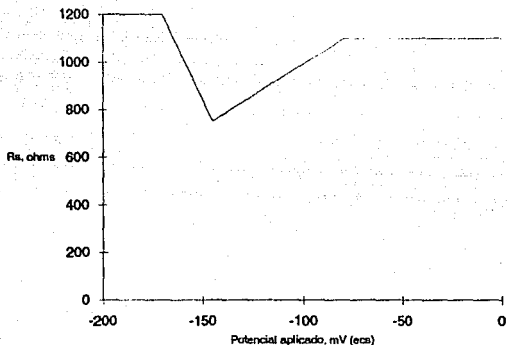
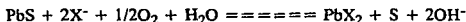


Figura 4.17. Resistencia del electrolito R_s , contra el potencial aplicado.

La resistencia del electrolito, representada por R_s , tiene poca importancia para tratar de explicar los fenómenos de la interfase, y además se espera que no varíe significativamente. Esto puede observarse más claramente al graficar su variación con respecto del potencial aplicado (Figura 4.17).

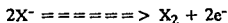
Por otro lado, las variaciones de la resistencia a la transferencia de carga y de la película, R_t y R_p respectivamente; así como la de la capacitancia asociada a la película, C_p , son más útiles para la interpretación. Antes de explicar la interpretación realizada, se expone a continuación el mecanismo de adsorción propuesto, y que se confirmará posteriormente:

La importancia del oxígeno en la fijación del etilxantato sobre la superficie fue resaltada por Plaskin,²³ lo cual es soportado en el trabajo de Gaudin,²⁴ quien menciona que el etilxantato se oxida en la solución, formando una molécula neutra llamada dixantógeno. Bushell²⁵ propone entonces, que el oxígeno se reduce formando iones hidroxilo, en una reacción global que comprende la formación de xantato de plomo (PbX₂):

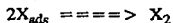
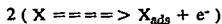


Algunos investigadores aseguran que esta oxidación ocurre en el seno de la solución, y que el dixantógeno se adsorbe después físicamente sobre la galena, en donde se lleva a cabo la reacción con el sulfuro de plomo. Sin embargo, la teoría electroquímica considera que la oxidación se lleva a cabo más bien en la superficie de la galena, y no en la solución; dando al oxígeno el papel de intercambiador de cargas, creando sitios anódicos en la galena, en los cuales el etilxantato se adsorbe con mayor facilidad.

Entonces, podemos considerar que la reacción de oxidación



se lleva a cabo en dos pasos:



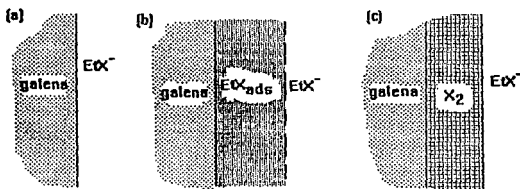


Figura 4.18. Mecanismo de adsorción: etapa inicial (a), adsorción y oxidación del etilxantato (b), y formación de la molécula de dixantógeno (c).

En la Figura 4.18 se esquematizan las posibles etapas de la interacción de los iones con la galena. Inicialmente, se tienen iones etilxantato en el seno de la solución, y la superficie del sulfuro de plomo se encuentra descubierta (a). Posteriormente, los iones se adsorben sobre sitios anódicos del mineral y se lleva a cabo la oxidación (b). Finalmente, el etilxantato adsorbido se consolida en moléculas de dixantógeno (c). Existen evidencias experimentales²⁶ de que la galena se encuentra ya oxidada en el momento en el que ocurre la adsorción del etilxantato, y que el compuesto formado es óxido de plomo (PbO). Esta película de óxido actúa como intermediario entre la reducción del oxígeno y la oxidación final del etilxantato a dixantógeno, y tiene un importante papel en la modificación de las propiedades en la superficie.

La graficación de la resistencia a la transferencia de carga R_t en función del potencial aplicado (Figura 4.19), ofrece indicios de que a partir del mínimo de la

curva (aproximadamente a -100 mV), se forma el dixantógeno, que se manifiesta como un aislante en la superficie.

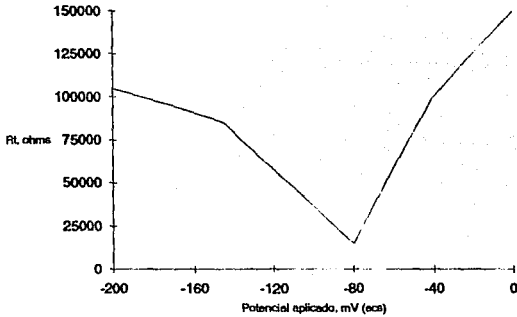


Figura 4.19. Gráfica Rt contra potencial aplicado.

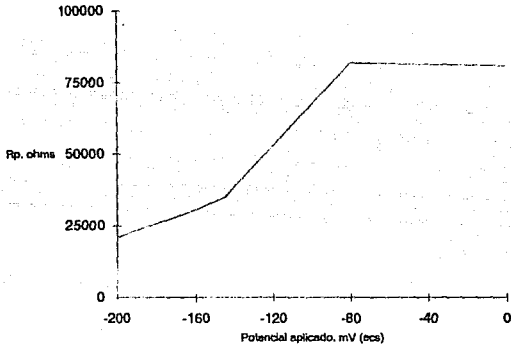


Figura 4.20. Gráfica Rp contra potencial aplicado.

El análisis se complementa al examinar las propiedades de la película, graficando Rp y Cp contra el potencial aplicado (Figuras 4.20 y 4.21). Si fundamentamos la hipótesis en lo observado en estas gráficas, concluimos lo siguiente:

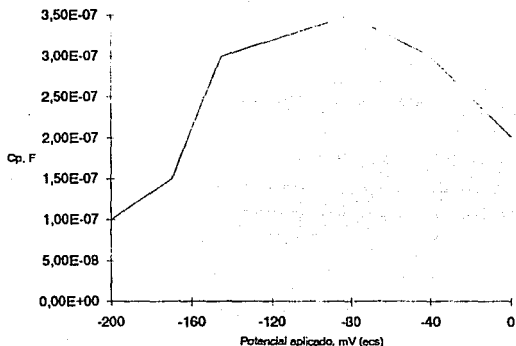


Figura 4.21. Gráfica Cp contra potencial aplicado.

Se nota que se forma una película de espesor cada vez mayor al aumentar el potencial, alcanzando su máximo espesor a potenciales superiores a -100 mV, después del cual podemos decir que la película ya se ha consolidado. En este valor de potencial se observa también el máximo de la capacitancia de la película, cuya caída comienza, en dirección catódica (menores potenciales), en cuanto se rebasa el potencial de reposo; y, en dirección anódica, a alrededor de -80 mV.

El aumento de la resistencia de la película en dirección anódica, puede explicarse fácilmente, si se sabe que la resistencia de cualquier material puede expresarse en función de sus dimensiones físicas:

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

ρ es la resistividad específica (que es función del tipo de conductor), y l y s son el espesor y el área transversal, respectivamente. De esta manera, un incremento en el espesor de un material se refleja automáticamente en la resistencia que presenta.

Por otra parte, podemos expresar la capacitancia con la siguiente ecuación, que corresponde a un capacitor de placas paralelas:

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

En esta ecuación, ϵ es la constante dieléctrica, A es el área superficial y d el espesor del dieléctrico. Si sólo varía el valor del espesor, la capacitancia se espera que varíe de forma inversa. Sin embargo, ateniéndose a la interpretación del incremento de la resistencia R_p , la capacitancia de la película no se comporta como se espera. Esta aparente incongruencia se explica si se toma en cuenta que, al irse formando la capa de adsorción en la galena, se está llevando a cabo la reducción del oxígeno y la oxidación de los iones etilxantato. Simultáneamente, en el proceso de transferencia de carga, el plomo de la galena reacciona con el oxígeno, transformándose en óxido de plomo.

Lógicamente, al transformarse los compuestos presentes en la interfase, la capacitancia varía por la modificación de la constante dieléctrica, que es específica para cada dieléctrico. Se ha comprobado en otros estudios, que el valor de ϵ disminuye al incrementar la concentración de etilxantato en la solución, por lo que

podemos esperar dicha disminución, y por consiguiente también de la capacitancia de la película al incrementarse la concentración de iones en la superficie. Al mismo tiempo, es necesario considerar la participación del área superficial. Al haber empleado un modelo que no incluye factor de rugosidad, no hemos asumido que la superficie sea perfectamente lisa, ni que la rugosidad no juegue un papel importante en la totalización del área mencionada.

V. CONCLUSIONES

- La comprensión del mecanismo de adsorción del etilxantato sobre la galena es de gran ayuda para explicar los fenómenos ocurridos en el proceso de flotación; y puede servir para respaldar el modelo electroquímico que se ha propuesto para dicho proceso.

- Se ha constatado que la adsorción se debe principalmente a las interacciones electrostáticas entre los iones de la solución, y la superficie del mineral. Por lo tanto, la determinación del potencial de carga cero de un sistema galena-xantato es de gran importancia para definir la naturaleza de la capa de adsorción.

- La medición de Impedancia Electroquímica es una técnica de gran utilidad para la determinación de éste potencial, y puede ser empleada para la determinación de otros procesos ocurridos en la interfase. Pueden conducirse con éxito estudios posteriores del mismo sistema, empleando esta técnica.

- En las condiciones de flotación, el potencial de reposo de la galena se encuentra por arriba del potencial de carga cero, por lo que puede esperarse la adsorción de aniones (iones etilxantato) en la superficie, de manera espontánea, gracias a las interacciones electrostáticas.

Conclusiones

- Esta capa de adsorción se forma en dos pasos, conduciendo a la oxidación del etilxantato a dixantógeno. La película formada influye en las propiedades de la superficie, que son detectadas también por el análisis de respuesta de frecuencia: la constante dieléctrica atribuida a la película desciende, provocando una disminución en la capacitancia observada de la película; mientras que la resistencia se comporta de la manera esperada al incrementarse el espesor de la película.

- El sistema galena-xantato es muy dinámico, y resulta difícil de representar. En este trabajo, se obtuvieron los mejores resultados utilizando el circuito eléctrico TLM, que resulta ser congruente con el modelo electroquímico propuesto anteriormente.

VI. APENDICES

A. REFERENCIAS

- 1.- Huerta Cerdán, A. *Estudios de cinética de flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos*. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM, México, 1991.
- 2.- Valverde Valdés, J. M. *Impedancia electroquímica de la galena en las condiciones de flotación*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, México, 1992.
- 3.- Banerjee, G.; Malhotra, S.N. *Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by Impedance, UV and Raman spectroscopy*. Corrosion-NACE, 48, 1, 10 (1992).
- 4.- Pang, J., et al. *A study of pyrite/solution interphase by impedance spectroscopy*. J. Electrochem. Soc. 137, 11, 3447 (1990).
- 5.- MacDonald, D., et al. *Theoretical assessment of AC Impedance Spectroscopy for detecting corrosion of rebar in reinforced concrete*. Corrosion-NACE 44, 1, 2-7 (1988).

John, D.G., et al. *Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions*. Br. Corr. J., 16, 2, 102-106 (1981).
- 6.- Pang, J. et al. Op. cit., pp 3448, 3449.
- 7.- Banerjee, G. Malhotra, S.N. Op. cit., pp 10, 11.

- 8.- Ibid., pp 10-12.
- 9.- Ibid., pp 12.
- 10.- Huerta Cerdán, A. Op. cit., pp 11-14.
- 11.- Valverde Valdés, J. M. Op. cit., pp 34,35.
- 12.- Huerta Cerdán, A. Op. cit., pp 10.
- 13.- Ibid., pp 12-14.
- 14.- Ibid., pp 62, 70-73.
- 15.- Ibid., pp 145-147.
- 16.- Valverde Valdés, J.M. Op. cit., pp 46.
- 17.- Ibid.
- 18.- Feliu, S. *The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel.* Corr. Sc., 30, 10, 986-998 (1990).
- 19.- Valverde, J.M. Op. cit., pp 49.
- 20.- Pang, J.; et al. Op. cit.
- 21.- Valverde, J.M. Op. cit.
- 22.- Banerjee, G.; Malhotra, S.N. Op. cit.
- 23.- Huerta Cerdán, A. Op. cit., pp 9-11; 61-62.

24.- Ibid.

25.- Ibid., pp 146, 147.

26.- Beltrán M., L. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química UNAM; México, 1993.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

B. BIBLIOGRAFIA

Agarwal, Pankaj, et al. *Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy: 1. Demonstration of applicability*. J. Electrochem. Soc. 139, 7, 1917 (1992).

Banerjee, G.; Malhotra, S.N. *Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by Impedance, UV and Raman spectroscopy*. Corrosion-NACE, 48, 1, 10 (1992).

Feliu, S. *The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel*. Corr. Sc., 30, 10, 986-998 (1990).

Genescà, J.; Avila, J. *Más allá de la Herrumbre II. La lucha contra la corrosión*. Fondo de Cultura Económica. Col. La Ciencia desde México; México, 1989.

Huerta Cerdán, A. *Estudios de cinética de flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos*. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM, México, 1991.

John, D.G., et al. *Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions*. Br. Corr. J., 16, 2, 102 (1981).

MacDonald, D., et al. *Theoretical assessment of AC Impedance Spectroscopy for detecting corrosion of rebar in reinforced concrete*. Corrosion-NACE 44, 1, 2 (1988).

Moore, W.J. *Physical Chemistry*. Longman Group Limited; Londres. 5a ed., 1972.

Pang, J., et al. *A study of pyrite/solution interphase by impedance spectroscopy*. J. Electrochem. Soc. 137, 11, 3447 (1990).

Resnick, R.; Halliday, D. *Física, Parte 2*. CECSA, México, D.F.; 1980.

Uruchurtu, J., et al. *Técnicas electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión*. Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión, México, 1990.

Valverde Valdés, J.M. *Impedancia electroquímica de la galena en las condiciones de flotación*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, México, 1992.

Vassos, B., et al. *Electroquímica Analítica*. Limusa, México, 1987.

C. AGRADECIMIENTOS

- Dr. Joan Genescà: gracias por el ánimo, tiempo y energía brindados.

- Familia Alvarez Contreras, y Javier Rivera Carrasco: gracias, por la amistad que nos une, y por su invaluable apoyo.

Finalmente, mi agradecimiento y cariño para la Universidad.