

17  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OXIDACION DE LA GALENA EN LAS  
CONDICIONES DE FLOTACION



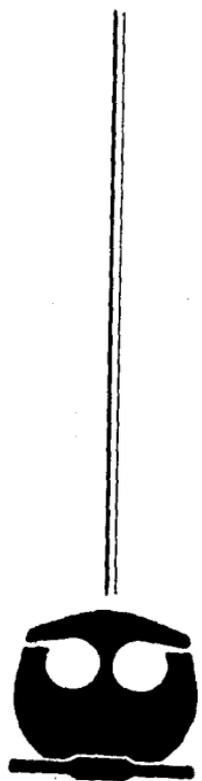
FACULTAD DE PROFESIONALES  
DE QUIMICA

T E S I S  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A I  
LIVIA BELTRAN MEJIA

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

Resumen.....	2
Introducción.....	4
Objetivos.....	6
CAPITULO 1	
1.1. Conceptos basicos.....	8
1.2. Flotación.....	22
1.3. Colectores.....	24
1.4. Propiedades químicas y fisicas.....	26
1.5. Termodinámica y cinética.....	32
1.6. Trabajos anteriores.....	37
CAPITULO 2	
2.1. Técnicas potenciodinámicas.....	49
2.2. Técnica experimental.....	51
CAPITULO 3 (Resultados y discusion)	
3.1. Boratos.....	55
3.2. Xantato [ $10^{-4}$ ].....	65
3.3. Xantato [ $10^{-3}$ ].....	72
CAPITULO 4	
4.1. Conclusiones.....	80
4.2. Bibliografía.....	81

RESUMEN .

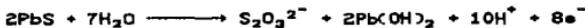
Se realizaron estudios potenciodinámicos a un electrodo de galena, para lo cual se usó un potencióstato, un registrador y la celda electroquímica. Los sistemas trabajados fueron con Boratos, Xantato [ $10^{-4}$ ] y Xantato [ $10^{-3}$ ].

El barrido para cada solución fue de  $-200$  mV (SCE) a  $+600$  mV (SCE).

Los resultados obtenidos:

o Prueba Galena-Boratos: Las reacciones que se proponen, basadas en los equilibrios termodinámicos son:

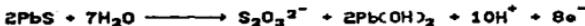
1<sup>er</sup> pico:



2<sup>o</sup> pico:



o Prueba Galena-Xantato [ $10^{-4}$ ]: En esta prueba aparece un pico atribuible a:



o Prueba Galena-Xantato ( $10^{-3}$ ): se proponen las siguientes reacciones:

1<sup>er</sup> pico:



2<sup>o</sup> pico:



Se encontro evidencia experimental, avalada termodinamicamente, de que en la superficie de la galena al valor del potencial de reposo se encuentre oxidada, probablemente con la formación de  $\text{Pb(OH)}_2$  o  $\text{PbO}$ .

## INTRODUCCION

En este trabajo se estudia el proceso de flotación del mineral de sulfuro de plomo o galena.

La flotación de galena es utilizada por la industria minera con objeto de recuperar plomo de este mineral. Para llevar a cabo la recuperación del plomo se agrega etil xantato, el cual actúa como agente colector.

La galena es procesada en grandes cantidades en Estados Unidos, Australia, México, Canadá, Chile y Perú. México es uno de los principales exportadores de plomo a nivel mundial, los estados de mayor producción son Chihuahua y Zacatecas.

Se ha separado durante muchos años el plomo de la galena, pero el conocimiento de la interacción entre la partícula de mineral y el colector aún no es completo y es importante el analizar los mecanismos para optimizar el proceso.

La técnica experimental que se aplicará es polarización potenciodinámica para la determinación de las curvas de potencial contra corriente de la galena en el medio estudiado. La información obtenida servirá para verificar el mecanismo de flotación de la galena.

Se usan diagramas de estabilidad termodinámica de especies en solución para analizar los resultados obtenidos. La termodinámica supone que los procesos ocurren en trayectorias cuasiestáticas, por lo que determina si ocurre o no el proceso y nos dice cual es la energía mínima para que ocurra el proceso. Pero la termodinámica no nos da información de la velocidad a la que ocurre, y si la velocidad del proceso es muy lenta, en la practica no se realiza; Para conocer la cinética de las reacciones se usan voltamperogramas.

Para conocer las especies químicas formadas cuando se sumerge galena en solución con agentes colectores es necesario primero determinar cuales son las especies químicas estables; Para ello se utilizan los diagramas de Pourbaix, los cuales determinan las zonas de potencial y pH donde las especies químicas son estables.

Las condiciones experimentales se escogieron en base a trabajos realizados anteriormente en la Facultad de Química.

## OBJETIVOS

DETERMINAR POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS, SI LA GALENA ESTA OXIDADA O NO CUANDO ENTRA EN CONTACTO CON EL XANTATO ETILICO DE POTASIO A LAS CONDICIONES DE FLOTACION.

ESTUDIAR LA INFLUENCIA DEL XANTATO ETILICO DE POTASIO EN SOLUCION SOBRE UN MINERAL DE GALENA.

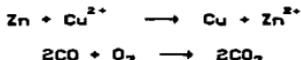
APORTAR INFORMACION PARA VERIFICAR EL MECANISMO DE REACCION PARA LA FLOTACION DE LA GALENA, PROPUESTO EN TRABAJOS ANTERIORES.

# CAPITULO 1

## SECCION 1: CONCEPTOS BASICOS:

### REACCIONES OXIDO-REDUCCION

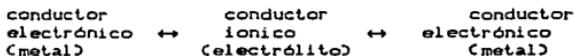
Hay un grupo de reacciones que implican transferencia electrónica, como en el siguiente caso:



Una sustancia química se oxida cuando pierde electrones y esta pérdida debe estar acompañada por la ganancia de electrones de algún otro reactivo, este último proceso se llama reducción. Es común llamar a la sustancia que efectúa la reducción de otra reductor y a la sustancia causante de la oxidación se le llama oxidante. En la reacción anterior el zinc es un reductor (y es oxidado) y el cobre(II) es el oxidante (y es reducido).

### ELECTROQUIMICA. (4)

Una celda electroquímica es una combinación del tipo:



Si la celda electroquímica produce energía eléctrica, causada por el consumo de energía química, se dice que tenemos una celda galvánica o pila. Si, en cambio, la celda electroquímica consume corriente de una fuente de corriente externa, almacenando como consecuencia energía química, se dice que tenemos una celda electrolítica.

Una celda de corrosión es una celda o pila galvánica en la cual las reacciones electroquímicas que tienen lugar conducen a la

corrosión. Una celda de corrosión de dimensiones muy pequeñas se le conoce como celda de acción localizada o microcelda galvánica.

#### ANODO:

El electrodo sobre el cual se produce la oxidación se denomina ánodo irrelevantemente del signo de su potencial ( $\alpha$ ).

#### CATODO:

El electrodo sobre el cual se produce la reducción se denomina cátodo irrelevantemente del signo de su potencial ( $\alpha$ ).

#### ELECTROLITOS:

Al disolver compuestos iónicos o moléculas polares se originan iones es disolución. En los compuestos iónicos, los iones ~~está~~ presentes en el cristal, y por la acción del disolvente pasan a la disolución, mientras que las moléculas polares se producen los iones a través de la reacción química con el disolvente. En el primer caso se habla de electrólitos intrínsecos, y en el segundo, de electrólitos potenciales ( $\alpha$ ).

#### CORRIENTE ELECTRICA

Fundamentalmente, la corriente eléctrica no es más que un flujo de cargas. Si a través de una superficie están fluyendo cargas de modo estacionario, como ocurre en la sección de un hilo, se define la intensidad de la corriente  $i$  por:

$$i = \frac{dq}{dt} = (\text{Coulombios/s}) \text{ la unidad internacional es el Amper}$$

Por convenio se toma como sentido de la corriente, la dirección del flujo de las cargas positivas. En todos los casos se trata de

un flujo de cargas negativas en sentido opuesto al paso de la corriente (i).

Cuando la velocidad con que pasan las cargas por la superficie considerada varía de un punto a otro, resulta más conveniente introducir la densidad de corriente  $j$ , relacionada con la intensidad

$$i = \int j \cdot dS \quad \rightarrow \text{amperios}$$

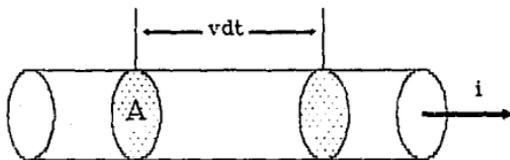
siendo  $dS$  el elemento de superficie.

Cuando la densidad de corriente es uniforme  $i = j \cdot A$  y si el área se toma perpendicular a la densidad de corriente,  $A$  será el área de la sección transversal del conductor entonces,  $i = jA$

La corriente es debida al movimiento de portadores cargados con una velocidad de deriva media  $v$ , llevando cada uno de ellos una carga  $e$ . Si el número de portadores es  $N$  por unidad de volumen tendremos (i):

$$j = Nev, \text{ por tanto } i = NevA$$

que gráficamente sería:



Si su volumen es  $A v dt$  y contiene  $N A v dt$  portadores cargados, cada portador lleva una carga  $e$ , el flujo total de carga en el tiempo  $dt$  será  $dq = N e v A dt$

$$i = \frac{dq}{dt} = N e v A$$

#### LEY DE OHM. RESISTENCIA

En 1826 el profesor de física Simón Ohm estableció que: "La corriente que pasa por un alambre a temperatura constante es proporcional a la diferencia de potencial en sus extremos. "El conductor que siga esta relación obedece la ley de Ohm (1):

diferencial de potencial = constante x corriente

En otras palabras, la resistencia de un conductor es la proporción de la diferencia de potencial a través de él y la corriente que fluye. A la unidad de resistencia eléctrica se le llama ohm y se define como: la resistencia de un conductor dado, cuando se aplica una diferencia de potencial de 1 volt en sus extremos y una corriente de 1 amper fluye por él:

$$\frac{\text{voltios}}{\text{amperes}} = \text{ohms}$$

lo que de otra manera queda:

$$V = IR$$

Si se aplica a un metal un campo eléctrico, cada electrón sufre una desviación en su trayectoria aleatoria en la dirección de la fuerza producida por el campo. Podemos suponer que la aceleración de las cargas por influencia del campo eléctrico ocasiona choques entre ellas. Cada choque con los iones de la red, causa que el exceso de energía adquirido por el electrón en el campo eléctrico, sea transferido al ion (2).

Durante cada recorrido libre, el campo eléctrico  $E$ , produce una aceleración uniforme en la dirección de la fuerza,

$$F = eE.$$

Cada choque reduce a cero la velocidad acumulada por el efecto del campo exterior, la aceleración provoca un nuevo aumento gradual de la velocidad hasta el choque con la siguiente red.

Como la velocidad de deriva es siempre mucho menor que la velocidad al azar de los electrones, el tiempo medio entre choques es independiente del campo aplicado. Por tanto el único factor que afecta la velocidad de deriva es debido a la fuerza  $eE$ , donde  $E$  es el campo eléctrico ejercido sobre los electrones. Como la intensidad de corriente es proporcional a la velocidad de deriva, la corriente resulta proporcional a la fuerza ejercida sobre los electrones por el campo eléctrico como consecuencia de los choques entre los electrones y la red (s).

En el caso de un conductor transversal constante y de longitud  $L$ , la aplicación de una diferencia de potencial  $V$  entre sus extremos da lugar a un campo uniforme de valor,

$$E = V/L$$

para este caso sustituyendo obtenemos  $i \propto V$  o sea  $V = iR$ , donde  $R$  es la resistencia y es el factor de proporcionalidad entre  $V$ , e  $i$ . Esta es la ley de Ohm,  $V$  esta en voltios,  $i$  en amperes y  $R$  en Ohms.

#### FUENTE DE VOLTAJE.

La diferencia de potencial  $V$  entre dos puntos se mide por el trabajo requerido para transportar la unidad de carga de un punto al otro. El volt es la diferencia de potencial entre dos puntos

cuando se requiere el trabajo de un Joule, para transportar el trabajo de un Coulomb de carga de un punto a otro

$$1 \text{ Voltio} = \frac{1 \text{ Joule}}{1 \text{ Coulomb}}$$

Una fuente de voltaje es un elemento de dos terminales que se caracteriza por producir una elevación de voltaje  $V(t)$ , la cual mantiene su valor todo el tiempo independiente de la corriente que circula por ella y de la posición que ocupe en el circuito, siempre y cuando no haya un corto (a).

#### LEYES DE FARADAY

\*La cantidad de reacción química que ocurre en cada electrodo es directamente proporcional a la cantidad total de electricidad que ha pasado a través de la disolución.

\*El número de equivalentes de la reacción que se efectúa en el cátodo es exactamente igual al número de equivalentes de reacción en el ánodo. (Por cada electrón que entra en la disolución en el cátodo, debe salir un número igual en el ánodo, para a completar el circuito) (a).

OXIDACION

ANODO



REDUCCION

CATODO

GALVANOSTATO

## CONVERSION DE LA ENERGIA DE UNA REACCION QUIMICA EN ENERGIA ELECTRICA

Cuando una reacción química sucede espontáneamente libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo. A este se le llama trabajo eléctrico y se le define como la carga total transportada (dos electrones por molécula de hidrogeno formada) multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las dos fases, es decir  $\Delta E'$  (3).

$$\text{trabajo eléctrico} = nFAE'$$

El cambio de energía libre es directamente proporcional de celda generado.

$$\Delta G = -nFE$$

La diferencia de potencial medida entre los electrodos cuando se extrae una corriente se llama fuerza electromotriz ( $fem$ ) de la celda (4).

$$fem = E_{\text{celda}} = E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}}$$

## DIAGRAMAS DE POURBAIX

La serie de fuerzas electromotriz no considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal. No toma en cuenta las reacciones entre un metal y un medio acuoso. El equilibrio de esta reacción ya no depende solamente de un potencial eléctrico, sino también del pH, es decir de la acidez del medio, de la concentración de iones  $H^+$ .

El investigador belga Marcel Pourbaix no solo obtuvo estos equilibrios, los presentó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas. Estos contienen una división

natural del campo gráfico en tres regiones, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en pasividad, corrosión e inmunidad (3).

### CELDA ELECTROQUIMICAS

Es un dispositivo que puede producir trabajo eléctrico en el entorno. Un terminal está marcado con el signo menos y el otro con el signo mas. Si se conectan las dos terminales a un motor pequeño, los electrones fluyen a través del motor desde el terminal negativo al positivo de la celda. Se produce trabajo en el entorno y en el interior de la celda tiene lugar una reacción química, la reacción de la celda.

### CLASIFICACION DE LAS CELDAS ELECTROQUIMICAS (4)

1.- Celdas primarias. Estas celdas se constituyen con materiales de alta energía que reaccionan químicamente y producen energía eléctrica. La reacción de celda no es reversible y cuando los materiales se consumen, el dispositivo debe ser desechado. Ejemplo celda de Leclanché (linternas de pilas) y celdas de Zn-Hg.

2.- Celdas secundarias. Estos dispositivos son reversibles. Después de proporcionar energía pueden reconstruirse imponiendo una corriente desde una fuente energética exterior en la dirección inversa. La reacción de la celda se invierte y el dispositivo se recarga. Ejemplo batería de plomo, celda de Edison y las celdas recargables de níquel-cadmio.

3.- Celdas de combustible. Utiliza materiales de alta energía para producir potencia. Se diseña para que acepte una

alimentación continua del "combustible" (H<sub>2</sub>, C e hidrocarburos).

#### CONVENCIONES ELECTROQUIMICAS

Se determina el potencial de una celda midiendo la diferencia de potencial entre dos electrodos, para que la diferencia sea referida siempre al mismo punto se selecciona un electrodo y se define el potencial de ese electrodo como cero. La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tomó las siguientes decisiones:

1.-La celda que tenga el potencial de electrodo standard es el electrodo de hidrógeno (EEH), su concentración de iones de hidrógeno es de 1 mol dm<sup>-3</sup> (es decir pH=0) y el gas hidrógeno está a 1 atmósfera, el electrodo se encontrará de lado izquierdo.

2.-La medida de la diferencia de potencial a través de la celda da la magnitud del potencial del electrodo standard.

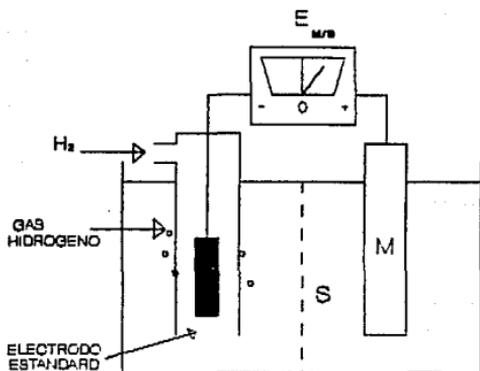
3.-La polaridad del electrodo en la derecha es igual que la carga del electrodo M, sirve para definir el signo, ese es dado por el valor de E'

4.-La reacción de transferencia de carga implica en el argumento del potencial standard que el electrodo M / M<sup>2+</sup> tiene una reacción:



En la práctica el EEH es poco conveniente para montar por lo que se emplean estándares secundarios. Estos son electrodos con propiedades bien establecidas, calibradas con un EEH. El más ampliamente usado es el electrodo de calomel, calomel es el nombre común para el cloruro de mercurio, su potencial standard es 0.28V a 25°C

Diagrama de un electrodo de calomel y uno de hidrógeno



#### DIAGRAMAS DE CELDAS

La celda electroquímica se representa mediante un diagrama que muestra la forma oxidada y reducida de la sustitución electroactiva, como cualquier otra sustancia que pueda estar involucrada en la reacción del electrodo.

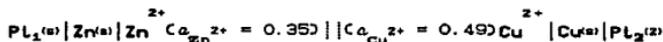
Los electrodos metálicos (o electrodos metálicos inertes) se colocan en los extremos del diagrama; las sustancias insolubles y/o gases se colocan en posiciones interiores adyacentes a los metales y las especies solubles se colocan en la región media del diagrama.

En un diagrama completo se describen los estados de agregación de todas las sustancias y se proporcionan las concentraciones o actividades de todos los materiales solubles.

Una frontera de fase se indica con una línea vertical; una línea vertical discontinua indica la unión entre dos fases líquidas miscibles, dos líneas verticales discontinuas indican la

unión entre dos fases líquidas miscibles donde se ha eliminado el potencial de unión, se separan con comas las diferentes especies solubles en la misma fase. Ejemplos:

completo



abreviado



completo

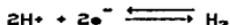


abreviado



#### ELECTRODOS DE REFERENCIA (1)

El electrodo normal de hidrógeno está constituido por una lámina de platino-platinado, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno gas a la presión de una atmósfera, sumergida en una solución ácida (electrolito), cuya actividad de iones hidrógeno a 25°C es la unidad, de acuerdo con la reacción de equilibrio:



Tomando como referencia el electrodo de hidrógeno, el potencial de un metal cualquiera sumergido en una solución de sus iones de actividad igual a uno, corresponde a la fuerza electromotriz de una pila, en la cual el semielemento metal/solución de sus iones actúa como polo positivo, o sea de cátodo, y el electrodo de H<sub>2</sub> como polo negativo, o ánodo, según la convención propuesta por la IUPAQ. lo anterior se puede representar de una manera esquemática como:



Como electrodos de referencia se utilizan los siguientes:

1) Electrodo de Calomelos. Este electrodo esta formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos),  $Hg_2Cl_2$  en equilibrio con una disolución de cloruro potásico,  $KCl$ , que puede ser 0.2 N, 1N o saturada.

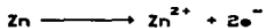
La reacción del electrodo de calomelanos es :



2) Electrodo de plata /cloruro de plata ( $Ag/AgCl$ ). Esta formado por un hilo de  $Ag$  sobre el cual se deposita  $AgCl$ , generalmente por vía electroquímica, en una solución de  $NaCl$  o  $KCl$  en la cual el hilo de  $Ag$  actúa como ánodo. La reacción electrodoica es la siguiente:



3) Electrodo de zinc ( $Zn$ ). Esta constituido por un bloque de  $Zn$  de alta pureza; generalmente se utiliza una aleación de  $Zn$  como la empleada para los ánodos galvánicos de  $Zn$  de composición especificada. La reacción electrodoica es la siguiente:



4) Electrodo de cobre/sulfato de cobre ( $Cu/CuSO_4$ ). Esta formado por una barra cilíndrica de  $Cu$  sumergida en una solución de  $CuSO_4$  saturada. La reacción del electrodo es la siguiente:



### TECNICA ELECTROQUIMICA:

Un proceso electroquímico se puede esquematizar en forma de una célula galvánica: Se origina una diferencia de potencial entre dos puntos del sistema, esto provoca el inicio de un proceso electrolítico que se desarrolla a una velocidad (intensidad de corriente) determinada (e).

El control del proceso electrolítico se puede llevar al cabo:

- a) Imponiendo la intensidad de corriente, la cual se mantiene constante y se mide el potencial (técnica galvanostática).
- b) Manteniendo el potencial constante en el tiempo (técnica potencioestática), o bien variandola en el tiempo (técnica potenciodinámica). En ambos casos se mide como reacción la intensidad de corriente (e).

Se utilizó la técnica potenciodinámica, la cual se describe en el capítulo dos, pero se hará una breve referencia a la interpretación de las curvas de polarización.

### CURVAS DE POLARIZACION

La representación de la intensidad de la corriente de electrólisis frente al potencial de dicho electrodo en un medio determinado proporciona la siguiente información (e):

1) Hasta qué valores del potencial anódico el metal no es atacado por el medio ( $I \approx 0$ ). A esta zona se le llama de inmunidad del metal.

2) Una vez iniciado el ataque (zona de corrosión), a qué velocidad se desarrolla el mismo. Hay que completar este dato con el de la velocidad con que se desarrolla el proceso complementario catódico.

3) La posible aparición de películas pasivantes en la superficie del metal. Este fenómeno se pone de relieve por la brusca disminución de la intensidad a partir de un determinado valor del potencial anódico. La zona de potenciales en la que se presenta dicha depresión de la intensidad y el valor que alcanza la misma son datos para un pasivado químico o en la protección anódica de una instalación.

4) Para qué valores catódicos del potencial empieza el proceso de desprendimiento de hidrógeno. Este dato se usa para proyectar una protección catódica del metal.

Al realizar un barrido de potencial en dirección negativa o catódica, el electrodo de trabajo alcanza el potencial de reducción de las especies oxidantes, la corriente se eleva agudamente conforme la especie oxidante cercana a la superficie se reduce (6).

## SECCION 2: FLOTACION

El proceso de flotación se volvió importante al principio de siglo. Este proceso es uno de los métodos más importantes de separación de minerales en un solo paso. Se emplea en minerales de Pb, Zn, Cu, Mo, Sn, W, también en la recuperación de S, grafito, carbono y en la purificación de fosfatos y arena de cuarzo (4).

La flotación provee medios para separar y concentrar componentes valiosos de un mineral. El proceso de flotación involucra el molido del mineral, para que las partículas de este se mezclen con aceites colectores. Los colectores modifican las propiedades superficiales de las partículas del mineral, confiriéndole a la superficie del mineral que nos interesa características hidrofóbicas. Se hace pasar una corriente de aire a través de la suspensión, las burbujas de aire se adhieren al mineral y levanta al mineral acumulándose en una capa de espuma en la superficie que fluye por el borde de la celda de flotación.

La flotación es un método de naturaleza fisicoquímica, durante el cual se adiciona reactivos químicos de naturaleza normalmente orgánica, cuya función es la de modificar las características superficiales del mineral. Dichos reactivos son clasificados en: Modificadores de pH, colectores, depresores, activadores y espumantes.

Los colectores son compuestos orgánicos que convierten al mineral seleccionado en hidrofóbico por la adsorción de moléculas o iones en la superficie del mineral. Generalmente los sustancias colectores son usados en pequeñas cantidades, lo necesario para formar una capa molecular la superficie de las partículas.

El reactivo depresor mantiene en el fondo de la celda de

flotación a los minerales que no se desean concentrar. Permite la separación por flotación de dos minerales cuando ambos se comportan similarmente en presencia de reactivos de flotación.

La función de un reactivo modificador es la de proporcionar un medio adecuado en el cual el mineral pueda ser flotado en forma eficiente. Son muy usados para modificar la acción del colector, ya sea para intensificar o reducir el efecto sobre la superficie del mineral, por lo que los modificadores crean mayor selectividad hacia ciertos minerales.

El reactivo activador sirve para que después de que el mineral ha sufrido una depresión y se desea que este flote, por lo cual este reactivo reactiva químicamente la superficie del mineral para una eficiente adsorción del colector.

El reactivo espumante tiene como función el dar resistencia a la burbuja de aire para que en su trayectoria desde el seno de la solución hacia la superficie de la celda soporte el mineral a flotar. Actúa como un medio de separación para segregar y remover las partículas minerales valiosas de las partículas de ganga.

### SECCION 3: COLECTORES

Los colectores son compuestos heterogéneos que pueden ser ácidos, bases o sales y funcionan a través de reacciones químicas. Prácticamente no son solubles en agua, pero si son ácidos o sales se ionizan en soluciones acuosas. Dichos compuestos contienen un grupo inorgánico acoplado a una celda de hidrocarburo. En general el grupo inorgánico es la parte de la molécula que se adsorbe sobre la superficie del mineral y la cadena del hidrocarburo, proporciona la parte hidrofóbica de la superficie del mineral.

Los colectores químicos son compuestos polar-no polar. El grupo no polar consiste de una cadena o cadenas de hidrocarburos las cuales varían en longitud y en estructura con diferentes reactivos. El grupo polar corresponde a un radical activo químicamente soluble en agua, el cual, para el caso de colectores aplicables a sulfuros minerales, usualmente contiene uno o dos átomos de azufre (S).

Los colectores se dividen en catiónicos y aniónicos dependiendo del ión que es repelente al agua. Los aniónicos son los más usados por tener gran selectividad y fuerte enlaces. Se clasifican basándose en el grupo activo, por ejemplo:

OXHIDRILOS:

CARBOXILO



SULFONATO

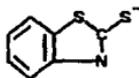


SULFHIDRILLO, se basa en azufre bivalente:

XANTATO



MERCAPTOBENZOTIAZOL



Los xantatos son el principal colector sulfhidrilo, se usan para metales pesados o preciosos que se encuentren en minerales oxidados o sulfurosos. Generalmente se utilizan en forma de una sal de sodio o potasio. La efectividad de los xantatos como colectores se incrementa proporcionalmente con el peso molecular de su radical alcohol.

Existe evidencia de que el radical polar y posiblemente también el átomo de azufre doblemente ligado se adhieran a la superficie del mineral con un grupo de hidrocarburos orientado a manera de alejarse de él. La forma en que se efectúa la adhesión no ha sido establecida en forma definitiva, pero la adsorción del ión colector se realiza en primer lugar. Ya sea que la adsorción sea seguida de una reacción que involucre metátesis (doble descomposición) aunque esto no puede asegurarse (11).

#### SECCION 4: PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS

Esta sección tiene con objeto aportar elementos para la posterior discusión de los resultados.

##### PROPIEDADES DEL SULFURO DE PLOMO

El sulfuro de plomo tiene el arreglo siguiente. por cada átomo de plomo hay seis átomos de azufre vecinos a 2.9 Å y doce átomos de plomo vecinos a 4.19 Å.

El sulfuro de plomo tiene una forma cristalográfica cúbica, cada plomo tiene un total de 1.38 enlaces covalentes con el plomo. El sulfuro de plomo tiene un intervalo perceptible de estequiometría y además se pueden llegar a preparar compuestos no estequiométricos ricos en plomo o ricos en azufre. Bloem y Kröger (13) prepararon sulfuro de plomo de estequiometría variable y determinaron su diagrama de fase. Los cristales de la galena son relativamente puros y sus impurezas aparecen en cantidades de trazas, una de ellas es la plata que se presenta invariablemente (13,14).

El sulfuro de plomo es un semiconductor, Frey (15) llegó a medir la resistividad eléctrica del sulfuro de plomo sintético, obteniendo la expresión:

$$\rho = 0.00242 (1 + 0.00895t + 0.00002t^2) \text{ ohm cm}$$

Reichenheim y Koeniberger (16) obtuvieron para la galena:

$$\rho = 0.00242 (1 + 0.0524t) \text{ ohm cm}$$

Shafeer (17) obtuvo valores de conductividad de 2.84, 3.23 y  $4.35 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para tres muestras de galena. Se encontró que la relación Pb:S es determinante para que el mineral sea semiconductor de tipo-n o de tipo-p, además se ha mostrado

experimentalmente que el oxígeno recoge electrones de la banda de valencia de un mineral de sulfuro, transformándose de un semiconductor de tipo-n a uno de tipo-p.

Las imperfecciones de la red cristalina y de los defectos dentro del sólido así como de la superficie y las variaciones de la estequiometría, dan como resultado una superficie con áreas de potencial electroquímico diferente. Szeglowski (18) demostró esta heterogeneidad mediante el uso de un electrodo de microsonda. Plaksin y Shafeev (19,21) mostraron que los indicadores de áreas catódica y anódica se depositaban en forma heterogénea cuando la superficie era polarizada, también encontraron que las fisuras y huecos sobre la superficie de la galena tendrían a ser anódicos y los bordes y proyecciones catódicos.

Oxidación del sulfuro de plomo:

Existen diferentes conclusiones acerca de los productos de reacción con el oxígeno. Hagihara (22) y Greenler (23) encontraron que el sulfuro de plomo se oxida en el aire para formar sulfato de plomo. Hagihara observó que en medio acuoso se formaba inicialmente el sulfato de plomo y que posteriormente, reaccionaba con el dióxido de carbono disuelto para formar carbonato de plomo. Leja, Little, Poling (24) Reuter y Stein (25) encontraron que el producto de oxidación atmosférica era el tiosulfato de plomo. Plante y Shutherian (26) encontraron en soluciones alcalinas grandes cantidades de sulfato de plomo y de tiosulfato de plomo. Eadington y Prosser (20) observaron para la oxidación de sulfuro de plomo en suspensión, que la velocidad inicial era lineal e independiente del pH, obteniendo como productos de oxidación: azufre, sulfuro de plomo y tiosulfato de plomo bajo condiciones

ácidas, neutras y alcalinas respectivamente. También encontraron una diferencia entre la velocidad de oxidación de muestras ricas en plomo y ricas en azufre. Ellos postularon que esto era debido a que la velocidad de la reacción estaba gobernada por la formación de azufre elemental y por lo tanto la concentración de azufre en la red cristalina.

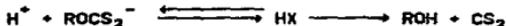
#### PROPIEDADES DEL XANTATO ETILICO DE POTASIO.

La estructura del xantato, se representara como X, es:



La velocidad de descomposición de una solución pura de xantato es independiente del pH a valores menores de 0.5, entre 0.5 y 8 existe una caída pronunciada en la velocidad con el incremento del pH, y a valores en el intervalo de  $8 < \text{pH} < 12$  la velocidad es virtualmente independiente del pH, teniendo un orden de velocidad de descomposición con respecto a la concentración de xantato de primer orden. El intervalo de pH en medio alcalino desde 7 a 12, es la región de mayor interés en el proceso de flotación.

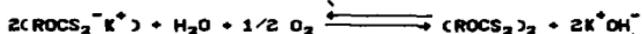
Ha sido asumido que la descomposición del xantato en solución ácida puede llevarse a cabo



con el ácido xántico y el ión xantato en equilibrio, procede la descomposición del ácido xántico inestable a alcohol y disulfuro de carbono, siendo ésta la etapa determinante de la velocidad.

En el rango de valores de pH 12 la reacción considerada a ser

más probable es la oxidación de xantato a dixantógeno.



La energía de activación para la descomposición del xantato en la región alcalina se ha encontrado como

20 Kcal/mol para pH (7-11)

23 Kcal/mol para pH (11)

Las mediciones del potencial estandar de la reacción



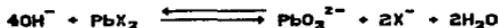
dieron un resultado promedio para el xantato etílico de 0.07 V, con la reacción de equilibrio:



la cual se desplaza hacia la derecha. El potencial de reducción del par dixantógeno-xantato puede tener un valor tal, que los xantatos sean más reductores que el hidrógeno.

#### PROPIEDADES DEL XANTATO ETILICO DE POTASIO Y SULFURO DE PLOMO.

El xantato de plomo es un sólido de color amarillo pálido ligeramente soluble en agua. Existe evidencia (26) que en contacto con los álcalis se descompone y se forma sulfuro de plomo. La velocidad de la siguiente reacción se incrementa rápidamente con el incremento de pH:



El producto de solubilidad del xantato etílico plomo ha sido determinado (26) con un valor de  $6.7 \times 10^{-16}$  y por (27)  $2 \times 10^{-17}$ .

Se ha encontrado que el azufre elemental puede ser formado por la oxidación de la galena. Finkelstein (28) cree que el azufre podría formarse como intermediario, que es oxidado posteriormente, sobre la galena después del contacto con xantato.

De las investigaciones bibliográficas realizadas (20) para identificar los productos de la reacción entre la galena y el xantato se concluye:

Cuando el xantato etílico de potasio reacciona con el sulfuro de plomo, se forma el xantato etílico de plomo.

En forma adicional existe un xantato etílico de plomo modificado, que en su mayoría tienen una relación 1:1 de plomo-xantato molecular. Este es el adsorbato que se mantiene en la superficie de la forma más frecuente.

En cantidades mínimas existe el dixantógeno sobre la superficie del sulfuro de plomo, después de la reacción con el xantato etílico de potasio.

DIAGRAMA POTENCIAL & pH DE LA SOLUCION DE BORATOS (27)

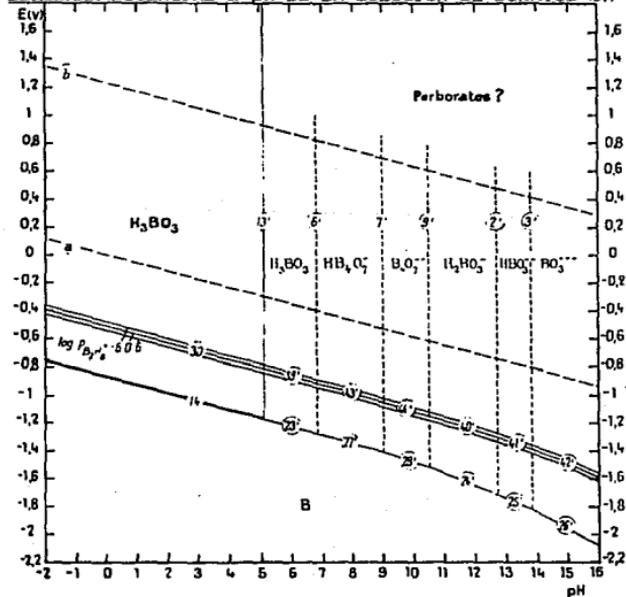
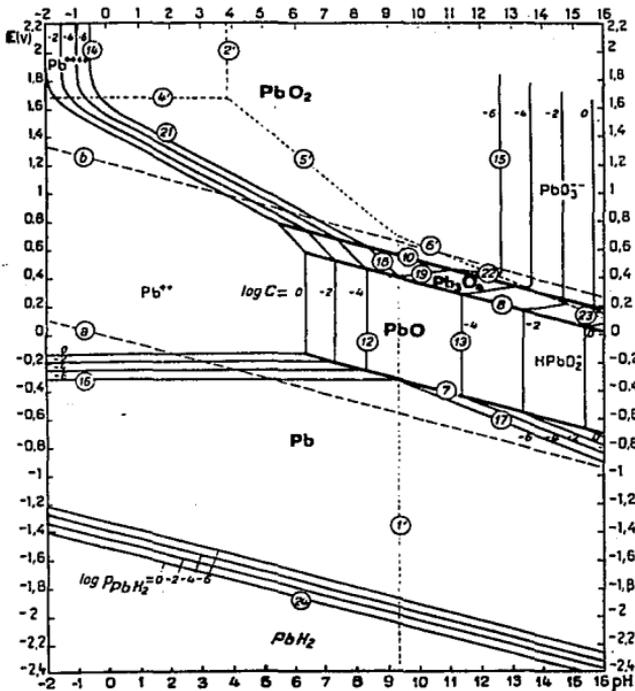


DIAGRAMA POTENCIAL & pH DE LA SOLUCION DE PLOMO. (37)



SECCION 5: TERMODINAMICA Y CINETICA DE LAS REACCIONES DE GALENA.

La adsorción del xantato sobre minerales sulfurados no es reversible completamente, con respecto a los cambios en concentración de xantato, por lo menos a condiciones reductoras (29).

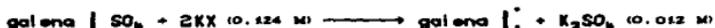
Calores de adsorción y de reacción de la superficie del xantato etílico de potasio sobre galena.



$$\Delta H = -17.2 \text{ Kcal}$$



$$\Delta H = -18.0 \text{ Kcal}$$

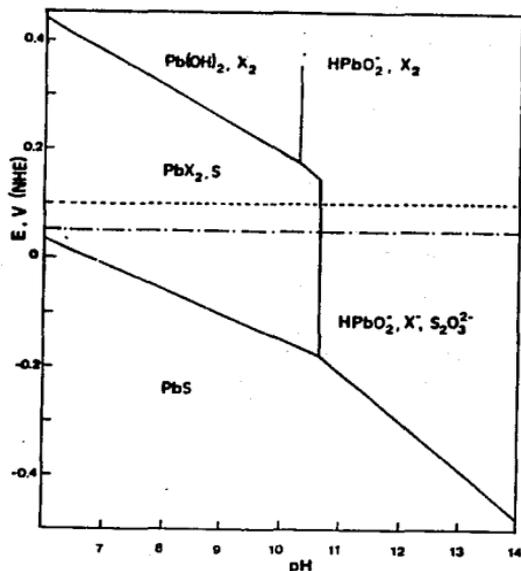


$$\Delta H = -20.4 \text{ Kcal}$$

Para el sistema  $\text{PbS-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  Burkin (30) concluyó que el sulfuro de plomo es inestable, se oxida a  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  y  $\text{HPbO}_2^-$ , excepto a condiciones fuertemente reductoras. Por lo que considera que a menos de que los agentes reductores estén presentes, las reacciones de superficie deberán referirse a especies oxidadas y no a sulfuro de plomo, el supuso que se se forma el sulfato estable.

Tooperi y Tolun (31) encontraron que el contacto de burbuja se alcanza solamente en la región del potencial del electrodo y al pH en el cual el xantato de plomo y el dixantógeno y el ión adsorbido coexisten.

El diagrama potencial contra pH de la solución del sistema galena-xantato-agua a temperatura ambiente:



Ellos también encontraron como potencial de reposo de un electrodo de galena en agua aereada en solución alcalina a:

$$Eh = 0.918 - 0.059 \text{ pH}$$

Hay evidencia de que el tiosulfato de plomo se encuentre como un producto de oxidación del sulfuro de plomo, y existe por lo menos el tiempo requerido para la flotación, el ión tiosulfato no fue detectado en solución como un producto de reacción del xantato con galena que no haya sido oxidada previamente (22). Pero Finkelstein (23) cree que la oxidación del sulfuro de plomo no proceda más allá de la formación inicial de azufre. Así Sato (24) concluye que la reacción de formación del azufre es determinante del potencial:



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

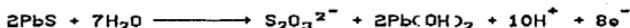
para pH < 10.3.

Tooperi y Tolun (3) encontraron los siguientes potenciales de oxidación de galena:

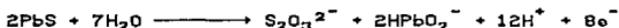
□ Sistema galena-oxígeno-agua:



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

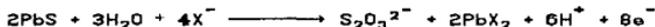


$$E_h = 0.632 - 0.0737 \text{ pH} + 0.0071 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$



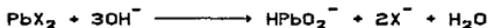
$$E_h = 0.841 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0151 \log (\text{HPbO}_2^-) + 0.0071 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

□ Sistema galena-oxígeno-xantato:



$$E_h = 0.194 - 0.044 \text{ pH} - 0.0295 \log (\text{X}^-) + 0.0071 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

□ Estabilidad del xantato de plomo:



$$K = 10^{-2}$$

□ Descomposición del xantato de plomo debido a la oxidación:



$$E_h = 1.225 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0295 \log (\text{HPbO}_2^-)$$



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

□ Oxidación del ión xantato a dioxantógeno



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

o Potencial de equilibrio de dixantógeno-galena:



$$K = 10^{1.45}$$

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

Se observaron (31) que el xantato etílico de potasio disminuye el potencial de la galena.

### CINETICA QUIMICA

Bogdanov (34) encontró que la velocidad de adsorción del xantato butílico sobre la galena era proporcional a la concentración en solución para densidades de adsorción de menos del 40% de una monocapa. Merllgren y Subba Rau (35) mencionaron que el proceso estaba controlado por la difusión a coberturas abajo de una monocapa y por reacción de superficie a coberturas altas. Finkelstein (35) realizó sus experimentos removiendo cualquier producto superficial de oxidación y concluyó que, las reacciones eran controladas por la superficie e independiente de la concentración del xantato en solución.

Finkelstein (35) concluyó el siguiente esquema para sistema sulfuro de plomo-xantato-oxígeno-agua:

- o El xantato de plomo es el producto de la reacción galena-xantato.
- o Se forma algo de dixantógeno después de la reacción, pero es probable que el dixantógeno sea un intermediario.
- o El xantato no se adsorbe sobre la galena de forma uniforme.
- o El equilibrio no se alcanza en el sistema galena-oxígeno-xantato.

- o La reacción es irreversible y continúa mientras que los tres reactantes estén en contacto.
- o La reacción puede ocurrir sobre la superficie de galena por metátesis entre el xantato y los productos de oxidación.
- o La reacción puede tener lugar por mecanismo que involucre acciones simultáneas de oxígeno y xantato sobre la superficie de la galena, de esta manera la reducción del oxígeno es la etapa determinante de la velocidad.
- o La función del oxígeno es la de aceptar electrones que son transferidos por conducción desde el sitio donde el xantato es adsorbido. La reacción ocurre en etapas.
- o El mecanismo de reacción no depende de que el sulfuro de plomo es un semiconductor ni de la estructura del sólido.
- o La conexión entre el ángulo de contacto y la flotabilidad es tenue.
- o El oxígeno disuelto y la oxidación de la galena superficial afectan su flotabilidad con el xantato, pero no necesariamente en la misma dirección.
- o El contacto de la burbuja es obtenido solamente cuando el potencial de la galena se eleva. El potencial requerido al cual el ión xantato es oxidado a dixantógeno, puede ser alcanzado por admisión de aire en el sistema galena-xantato.
- o No hay certeza de cuales son las especies responsables que hacen a la galena hidrofóbica.
- o El oxígeno disuelto es necesario para la flotación y las reacciones metatéticas puedan ocurrir.

SECCION 6: CONCLUSIONES DE TRABAJOS ANTERIORES SOBRE GALENA.

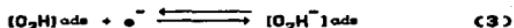
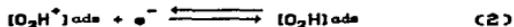
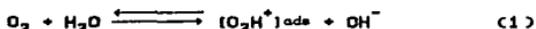
El presente trabajo de tesis es parte de un conjunto de investigaciones para establecer el mecanismo electroquímico de la flotación de la galena con etilxantato de potasio. Sus objetivos se plantearon en relación a los logros obtenidos en trabajos anteriores sobre el tema. A continuación se presentaran las conclusiones de dichas investigaciones.

TESIS DE MAESTRIA DE ANTONIO HUERTA CERDAN (1977):

"ESTUDIOS DE CINETICA DE FLOTACION EN MENAS SULFURADAS A PARTIR DE METODOS ELECTROQUIMICOS"

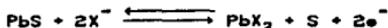
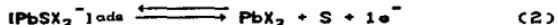
MECANISMOS DE REACCION PROPUESTOS

Se propone que la reducción catódica del oxígeno sobre el electrodo de galena es:



Los parámetros predichos para este mecanismo son dependientes de la formación del peróxido como un intermedio. Supone que la ecuación (2) es la etapa determinante de la velocidad y la expresión (1) es la del equilibrio.

Para la oxidación anódica del xantato etílico de potasio sobre el electrodo de galena se propone:



Los parámetros predichos para este mecanismo son dependientes de la adsorción del intermedio  $[PbSX_2^-]_{ads}$  y supone que la reacción (2) es la etapa determinante de la velocidad.

La oxidación anódica del xantato etílico de potasio en presencia de oxígeno sobre el electrodo de galena se lleva a cabo mediante las reacciones:

1) Oxidación anódica del xantato etílico sobre la galena

2) Reducción catódica del oxígeno sobre la galena



#### CONCLUSIONES GENERALES DE ESTA TESIS

El proceso de oxidación está controlado por la formación de un producto intermedio  $[PbSX_2^-]_{ads}$ , adsorbido.

La estabilización del potencial de reposo influye en la velocidad del proceso al adicionarse el reactivo colector (xantato), de tal forma que disminuye ésta, conforme transcurre el tiempo para la obtención de un potencial de reposo inicial, desplazándose éste a valores más catódicos.

El aumento de la velocidad de oxidación está en función del incremento de la concentración de xantato, teniendo un orden de reacción igual a uno que es el teórico y el experimental es 0.9502; la pendiente de Tafel teórica es 60 mV/década y la experimental de  $62.79 \pm 4.4$  mV/década, mostrando concordancia con el mecanismo de reacción propuesto.

Para los estudios electroquímicos de reducción catódica del oxígeno, se concluye que la velocidad de barrido tiene influencia

sobre la detención de la velocidad del proceso (velocidades de barrido lento, potencial más catódico a bajas concentraciones). A la velocidad de barrido mínima operable de 0.18 mV/s, no existió variación en la velocidad del proceso y por lo tanto se menciona que no hay influencia por parte del oxígeno sobre la velocidad de reacción del mismo sobre la galena. La etapa determinante de velocidad propuesta para el proceso de reducción catódica del oxígeno aquí estudiada, esta gobernada por la formación del intermedio  $[O_2H^*]$  del peróxido de hidrógeno, teniendo un orden de reacción tanto teórico como experimental de cero y pendiente de Tafel teórica de 120 mV/década y experimental de  $98.10 \pm 4.92$  mV/década.

Refiriéndose al sistema mixto en donde se experimentó en forma conjunta al xantato etílico y la presencia de oxígeno, se menciona que no existe prácticamente influencia del oxígeno en la velocidad de oxidación del xantato sobre la galena y que existen valores experimentales muy cercanos entre sí en los sistemas de experimentación aislado y mixto.

En el proceso global del sistema galena-xantato-oxígeno-agua estudiado, la velocidad de reacción está afectada básicamente por la concentración del xantato y no por la de oxígeno, tomando como mecanismo electroquímico de dos sitios, la acción simultánea de oxígeno y xantato sobre galena, donde la función del oxígeno, es el de aceptar electrones transferidos por parte de la oxidación del xantato, teniéndose como producto final de plomo xantato ( $PbX_2$ ).

El mecanismo que se desarrolla en el proceso de flotación, es de tipo electroquímico, en donde al tener una nueva superficie del

mineral, el xantato etílico de plomo, con la correspondiente reducción del oxígeno proporcionando así una posible superficie hidrofóbica. Este no es el único mecanismo que puede existir entre la galena y el xantato y que los mecanismos dependerán de variables tales como: pH, característica del mineral...

Se puede controlar el proceso de flotación selectivo, mediante el manejo de la concentración del reactivo colector y de una forma indirecta el potencial de reposo que pueda desarrollar un mineral, con el cual se pueda o no formar productos de reacción flotables.

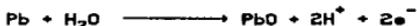
TESIS DE LICENCIATURA DE FRANCISCO COTA ROMERO (40):

"ESTUDIO DE VOLTAMETRIA CICLICA DE XANTATO ETILICA DE POTASIO Y DICROMATO DE POTASIO SOBRE GALENA"

MECANISMOS DE REACCION PROPUESTOS

SISTEMA GALENA-BUFFER.

Se utilizo la técnica de voltametría cíclica. El primer pico anódico a  $-0.850$  V (SCE) se lleva a cabo:



que es un proceso de oxidación a nivel monocapa que probablemente sólo ocurra en ciertas partes del electrodo.

Para el segundo pico anódico a  $-0.380$  V (SCE) se propone:



Como tercer pico a  $-0.194$  V (SCE) la reacción es:



Existe una pérdida de azufre en la superficie del electrodo durante el barrido de reducción lo cual da origen a la especie  $\text{HS}^-$

presente en la solución:



SISTEMA GALENA XANTATO.

Para concentración de xantato de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}\text{M}$  aparece un primer pico alrededor de  $-0.855\text{ V (SCE)}$  al cual corresponde la siguiente reacción:



El segundo pico anódico, alrededor de los  $-0.600\text{ V (SCE)}$  se propone:



El pico se va desplazando en dirección anódica conforme la concentración de xantato disminuye, por lo que a mayor concentración de xantato hay mayor activación.

Se observaron dos picos que corresponden a productos de oxidación de la galena. Las reacciones posibles que ocurren en ellos son las siguientes:



SISTEMA GALENA DICROMATO.

Alrededor de  $-0.855\text{ V (SCE)}$  se encuentra el primer pico que corresponde a:



El segundo pico anódico aparece al rededor de  $-0.500\text{ V (SCE)}$  para la reacción:

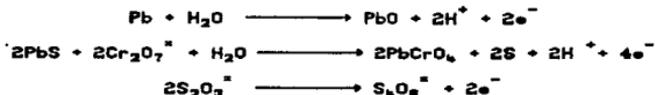


Como tercer pico, aproximadamente a los  $-0.180\text{ V (SCE)}$  corresponde a:



## SISTEMA GALENA COLECTOR DEPRESOR

Los picos en orden de aparición de picos anódicos serán las siguientes tres reacciones:



## CONCLUSIONES GENERALES

La velocidad de barrido influye en la resolución de los sistemas electroquímicos

Se observo la oxidación de Pb/PbO

Para el sistema galena-xantato se observaron como productos de reacción al xantato de plomo y cuando trabajo a  $10^{-2}$  de xantato al ión xantato adsorbido.

Al utilizar como 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.

La flotación por medio de el dicromato de potasio se lleva a cabo a través de la formación de una película de cromato de plomo hidrofóbica que se forma en la superficie de mineral de galena.

A mayor concentración de dicromato la depresión es más rápida.

Cuando se tiene una concentración de  $10^{-3}\text{M}$  se observa un ataque sobre la superficie de la galena muy rápida, por lo que supone reacciones paralelas.

La concentración de dicromato  $10^{-3}\text{M}$  y de xantato de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}\text{M}$  es suficiente para lograr la depresión de la flotación de la galena.

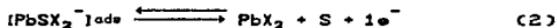
Al aumentar la concentración del reactivo la oxidación necesaria para formar el producto es menor.

No existe ataque de la solución reguladora sobre la superficie de la galena durante el barrido de potencial.

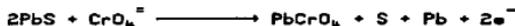
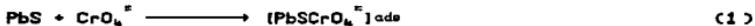
TESIS DE LICENCIATURA DE ARTURO JUAREZ HERNANDEZ (43):  
 "ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL XANTATO ETILICO DE POTASIO Y DICROMATO DE POTASIO SOBRE GALENA"

MECANISMOS DE REACCION PROPUESTOS

Se propone para la oxidación anódica del xantato etílico de potasio sobre el electrodo de galena el mismo mecanismo que se propuso en la tesis de maestría anteriormente:



Se propone el siguiente mecanismo para la reacción del dicromato de potasio sobre galena:



CONCLUSIONES GENERALES DE ESTA TESIS

El potencial-zeta disminuye con la adición del xantato y aumenta con la adición de dicromatos.

El sistema xantato-galena la velocidad del proceso esta

controlada por la formación de un compuesto intermedio adsorbido que en este caso es el  $(\text{PbSX}_2^-)$ ads.

El incremento de concentración del xantato activa la superficie de la galena, por lo que el potencial de reposo se va hacia valores más negativos.

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

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

El sistema dicromato-galena, la velocidad de oxidación esta controlada por la formación del intermedio  $[\text{PbCrO}_4]$ ads.

Para concentraciones altas de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  la velocidad de reacción es baja, debido a la formación de productos de reacción que polarizan la superficie del electrodo.

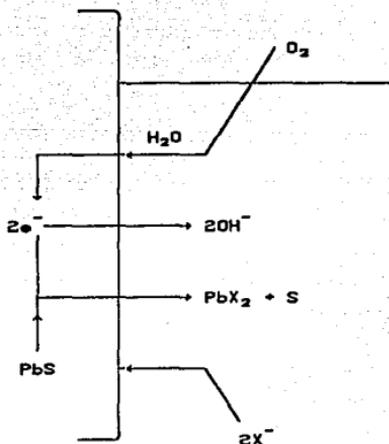
Los procesos de flotación y depresión son de tipo electroquímico, dichos procesos proporcionan productos que en la superficie del mineral es hidrofóbica.

TESIS DE LICENCIATURA DE JOSE VALVERDE VALDES (42):

"IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA DE LA GALENA EN LAS CONDICIONES DE FLOTACION"

MECANISMOS DE REACCION PROPUESTOS

Se utiliza el modelo propuesto en la tesis de maestría descrita anteriormente para la reducción catódica del oxígeno y la oxidación anódica del xantato sobre el mineral galena.



Reacción anódica:



Reacción catódica:

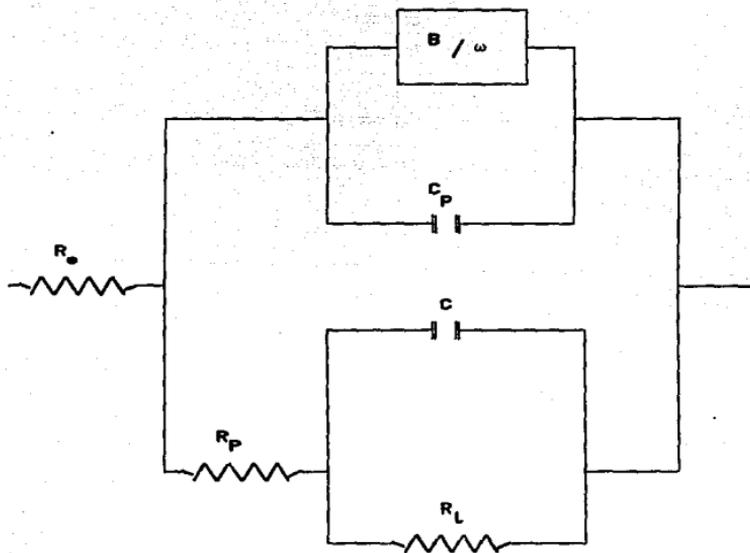


Reacción global:



#### CONCLUSIONES GENERALES DE ESTA TESIS

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

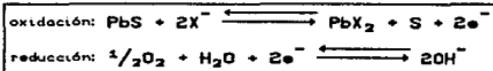


La técnica de impedancia electroquímica ha demostrado su capacidad para obtener información mecanística de un sistema mineral-solución.

Se encontro mayor evidencia experimental que respalda el modelo electroquímico de la tesis de maestría.

## ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA GALENA.

HUERTA (40)



El aumento de la velocidad de oxidación está en función del incremento de la concentración de xantato, teniendo un orden de reacción y una pendiente de Tafel experimental muy cercana al teórico mostrando concordancia con el mecanismo de reacción propuesto.

La etapa determinante de velocidad propuesta para el proceso de reducción catódica del oxígeno, esta gobernada por la formación del intermedio  $[\text{OxH}]^{\text{ads}}$ , teniendo un orden de reacción y pendiente de Tafel tanto teórico como experimental parecidos.

En el proceso global del sistema galena-xantato-oxígeno-agua estudiado, la velocidad de reacción está afectada básicamente por la concentración del xantato y no por la de oxígeno.

COTA (40)

Para el sistema galena-xantato se observaron como productos de reacción al xantato de plomo y cuando se trabajo a  $10^{-2}$  de xantato al ión xantato adsorbido.

Al utilizar como colector al xantato la depresión se lleva a cabo a través del ión xantato adsorbido, el cual forma una capa hidrofóbica en la superficie de el mineral.

La depresión por medio del dicromato de potasio se lleva a cabo a través de la formación de una película de cromato de plomo hidrofóbica. A mayor concentración de dicromato la depresión es más rápida.

JUAREZ (43)

El potencial-zeta disminuye con la adición del xantato y aumenta con la adición de dicromatos.

El sistema xantato-galena la velocidad del proceso esta controlada por la formación de un compuesto intermedio adsorbido que en este caso es el  $[\text{PbSX}_2]^{\text{ads}}$ .

El sistema dicromato-galena, la velocidad de oxidación esta controlada por la formación del intermedio  $[\text{PbCrO}_6]^{\text{ads}}$ .

VALVERDE (42)

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

# CAPITULO 2

## SECCION 1: TECNICAS POTENCIODINAMICAS.

### ESQUEMA GENERAL.

En esta técnica se trabaja con tres electrodos: electrodo de trabajo (T), contraelectrodo (C) y electrodo de referencia (R). El electrodo sujeto a estudio es el electrodo de trabajo, en el caso de esta tesis es el electrodo de galena. El proceso electrolítico tiene lugar entre T y C; el electrodo de referencia no interviene en dicho proceso. Se controla en cada momento la diferencia de potencial entre los electrodos T y R. Dicho control se efectúa mediante un aparato electrónico llamado potencióstato, el cual se describirá posteriormente.

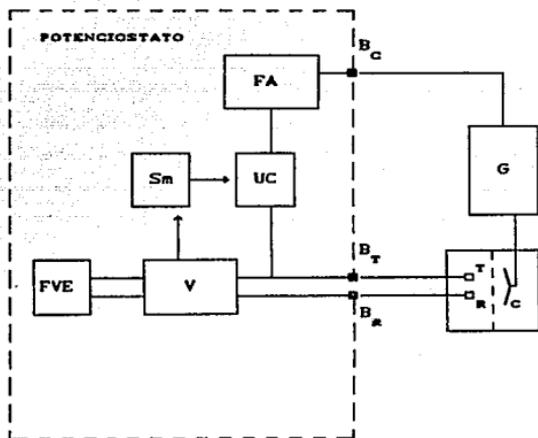
Se observa la reacción del sistema frente a esta diferencia de potencial impuesta midiendo la intensidad de corriente que corresponde a cada valor de potencial aplicado, una vez alcanzado las condiciones de estado estacionario. Si se van aplicando potenciales sucesivamente crecientes en uno u otro sentido y se anotan los valores de la corriente en condiciones de estado estacionario, se obtienen puntos para formar la curva de polarización, dichas curvas relacionan corriente con potencial en condiciones estacionarias. Si el potencial va variando gradualmente con el tiempo y se va registrando la intensidad instantánea, se obtiene las curvas de polarización potenciodinámicas, en condiciones no estacionarias. En todo momento se controla la diferencia de potencial  $E$  entre los electrodos T y R. Puesto que  $E_R$  es fijo queda fijado automáticamente  $E_C$ . Esto fija el valor de  $I_T$ , que al ser igual que  $I_C$  fija también a  $E_C$ . De esta forma queda definitivo el voltaje de la electrólisis  $\Delta V = E_T - E_C$ . Este voltaje carece de importancia y

normalmente se desconoce (8).

### DESCRIPCION DEL POTENCIOSTATO.

El esquema del circuito potencioestatico de tres electrodos

es:



Los bloques incluidos dentro del cuadro punteado constituyen el potencioestato. La parte comprendida entre los bordes Bc y Bt constituye el circuito de electrólisis, el cual se cierra en el exterior entre los electrodos T y C. La fuente de alimentación (FA) es la que suministra la energía necesaria para llevar a cabo el proceso electrolítico (8).

La parte más importante del potencioestato la constituye la unidad de control de potencial (UC), intercalada en el circuito de electrólisis. Mediante el aparato de medida (V) el potencioestato controla la diferencia de potencial entre los electrodos T y R. Para tener un voltaje de referencia se tiene una fuente de voltaje estabilizada (FVE). Si en algún momento  $E_r - E_a$  se aparta del valor de E seleccionado, un servomecanismo (Sm) actúa sobre la unidad de control del potencial; esto provoca una corrección de las condiciones de electrólisis hasta lograr que  $E_r - E_a$  sean igual a E.

## SECCION 2: TECNICA EXPERIMENTAL

Se utiliza para el desarrollo experimental un generador de barrido, un potencióstato, un registrador y una celda electroquímica.

El potencióstato que se utilizó es el PAR modelo 173, el generador de barrido es VIMAR GB-02. Como registrador se utiliza el ploter X-Y y se trabajó a una velocidad de barrido de 5mV/s.

La celda electroquímica está constituida por tres electrodos y de una solución buffer; los electrodos utilizados son:

- a) Electrodo de referencia, se utilizó un electrodo de calomel saturado.
- b) Contraelectrodo, se necesita un material no polarizable, por lo que se usó grafito.
- c) Electrodo de trabajo, se fabricó un electrodo de galena.

A continuación se muestra la esquematización de la celda electroquímica.

### PREPARACION DEL ELECTRODO DE GALENA

Se cortan una muestra de galena en forma tal que al lijar una de las caras conserve constante el área de esa cara y en caso de que sea muy poco lo que hay que cortar se puede lijar la pieza con una lija 600 y nujol lijando hasta que de está forma. Esta pieza se une a un alambre de cobre por medio de una pintura a base de grafito o pintura conductora de plata. Posteriormente se coloca la galena en un molde y se agrega resina epóxica, la cual no es conductora, se espera que la resina polimerice y se saca del molde. Con lo cual solo una cara se presenta a la solución. El área del electrodo que se utilizó es  $0.4174 \text{ cm}^2$ .

Antes de iniciar cada prueba electroquímica se lijó el electrodo de trabajo con lija 800 y nujol después, se enjuaga con tricloro etileno y por último se limpia cualquier residuo con agua destilada.

#### PREPARACION DE SOLUCIONES

Se prepara una solución buffer con ácido bórico y borato de sodio (reactivo analítico) para que el medio de trabajo tenga un pH = 9.2 y una concentración de 0.1 M.

Para algunas pruebas se prepara una solución de Xantato etílico de potasio con la concentración de  $10^{-3}$  y  $10^{-4}$ .

#### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica a 5 mV/s. Y se realizó esta técnica para las siguientes soluciones :

1. Solución buffer de boratos con oxígeno.
- 2.- Solución buffer con xantato  $10^{-4}$ .
- 3.- Solución buffer con xantato  $10^{-3}$ .

Se realizó el barrido desde el potencial inicial de -200mV (SCE) hasta +600mV (SCE).

Se sumergía el electrodo y se esperaron 10 minutos antes de iniciar cada barrido.

Se realizaron pruebas consecutivas en un electrodo sumergido, es decir, se limpió la superficie del electrodo como se especifico anteriormente, se sumerge el electrodo de trabajo y se realiza el primer barrido, después se efectuó un segundo barrido sobre la superficie no limpia, esta operación se repite en dos ocasiones más.

# CAPITULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSION

Al medir el potencial de reposo se puede observar que este varia hacia valores más anódicos en el tiempo, lo cual lo explicamos con la teoría del potencial mixto, la que postula que las reacciones de reducción ocurren con la misma velocidad que las reacciones de oxidación sobre la superficie del mineral, es decir el sistema esta en estado estacionario pero las reacciones no son del mismo par redox. En este caso la reacción catódica propuesta es la reducción de oxígeno y la reacción anódica no son conocidas.

Los diferentes valores de potencial a circuito abierto son potenciales mixtos, esto explica el porque al reaccionar la superficie del mineral, la cual es heterogénea, cambia a otro estado heterogéneo. En la superficie las reacciones anódicas y catódicas ocurren a diferente velocidad neta pero a igual velocidad entre si.

Suponemos que los diferentes potenciales medidos a circuito abierto son potenciales mixtos y representan estados estacionarios para cada nueva superficie del mineral. Las zonas anódicas y catódicas se presentan en la misma superficie.

Al trabajar con un mineral y no con un compuesto puro, puede suponerse que la superficie de trabajo no es homogénea, pues se encuentran varias impurezas pero, suponemos que a pesar de limpiar la superficie con extremo cuidado, el electrodo de galena al enjuagarlo con agua destilada puede oxidarse dando lugar a la formación de una película de óxido. Además al entrar en contacto con la solución aereada se favorece la oxidación de la superficie de galena, así que al comenzar las pruebas de polarización en algunas zonas se puede haber formado  $PbO$ . Esto nos lleva a que los máximos observados en las curvas de potencial contra corriente

puedan asignarsele por igual zonas donde existe PbS o PbO al iniciar la prueba.

#### SECCION 1: PRESENTACION DE RESULTADOS DE BORATOS.

En todas las pruebas el potencial a circuito abierto se tomaba cuando la variación del potencial era pequeña (o sea alrededor de 0.1 mV en 4 segundos), esto transformado a tiempo representó de 10 a 15 minutos para iniciar el barrido. El potencial de circuito abierto al pasar el tiempo se desplazaba a valores anódicos, hasta estabilizarse.

#### EXPOSICION DE RESULTADOS

En las pruebas potenciodinámicas se observaron dos máximos de corriente; el valor promedio del primer máximo de corriente es a 264mV (SCE) y el segundo pico su promedio es a 380mV (SCE).

En los barridos sucesivos sobre el electrodo de galena sumergido se mantienen los dos máximos, pero su intensidad disminuye. A partir de la cuarta prueba los máximos desaparecen por que la superficie del electrodo esta pasivada.

Según se efectúan los barridos, la superficie cambia de color metálico a café.

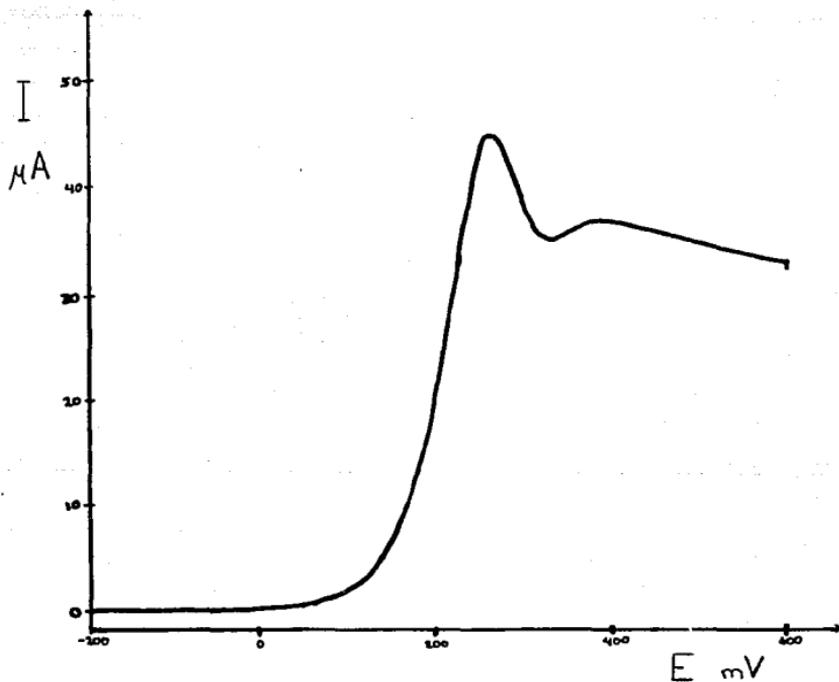
El potencial a circuito abierto promedio con el que se empezaron las pruebas es de -121 mV (SCE) lo que equivale a 123 mV con respecto al electrodo de hidrógeno.

En la siguiente tabla se muestran los valores promedios, donde aparecen los máximos:

BARRIDOS SUCEIVOS	1 <sup>er</sup> Pico	2 <sup>o</sup> Pico	1 <sup>er</sup> Pico	2 <sup>o</sup> Pico
	mV SCE	mV SCE	mV SHE	mV SHE
1 <sup>er</sup>	264	360	508	624
2 <sup>o</sup>	255	355	499	599
3 <sup>o</sup>	259	352	503	596
4 <sup>o</sup>	260	342	504	596

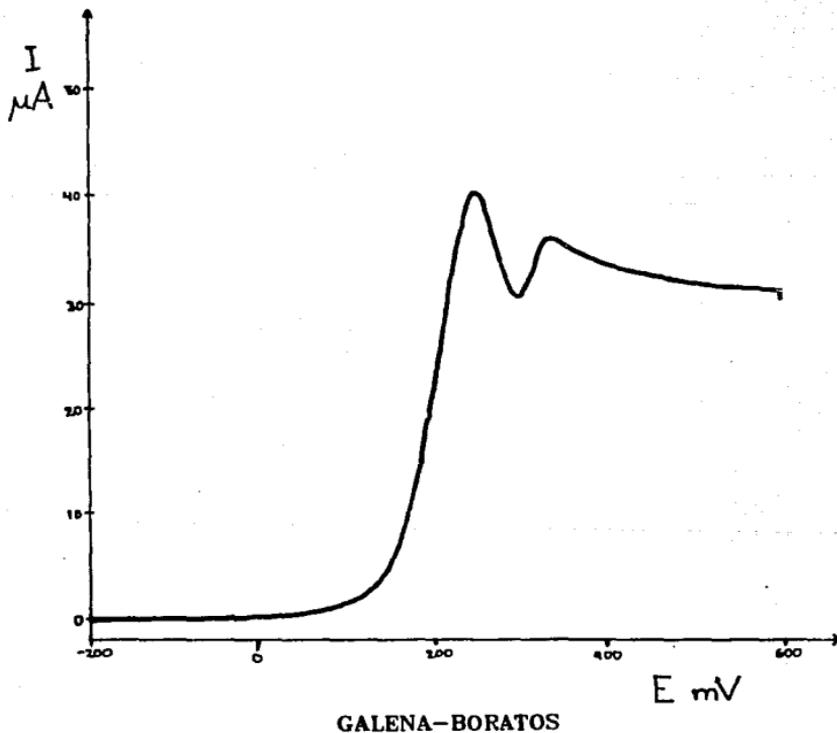
A continuación se muestra una serie de cuatro pruebas sucesivas como ejemplo de las curvas obtenidas en los demás experimentos.

# 1<sup>era</sup> PRUEBA ELECTRODO LIMPIO

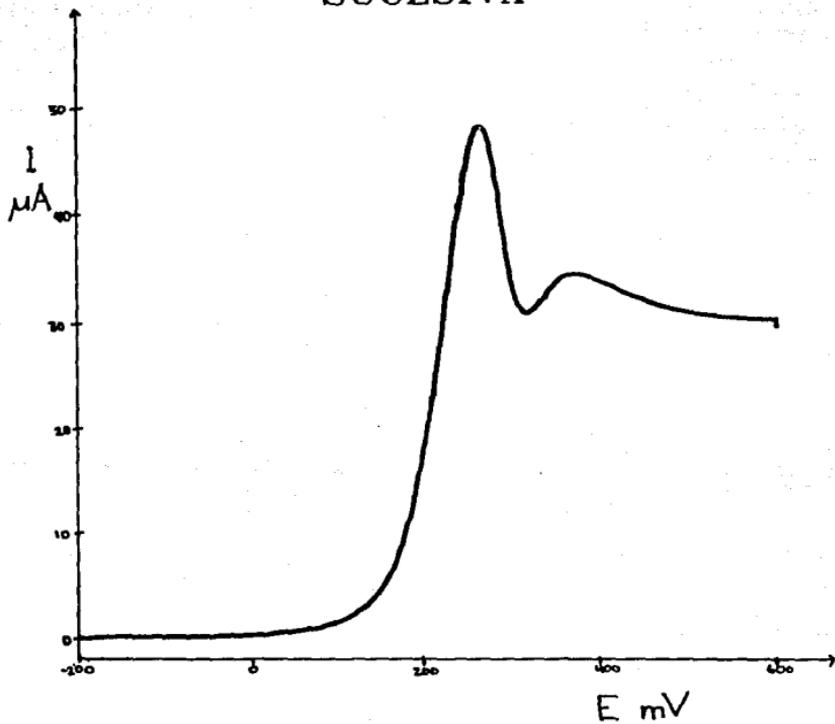


GALENA-BORATOS

## 2ª PRUEBA SUCESIVA

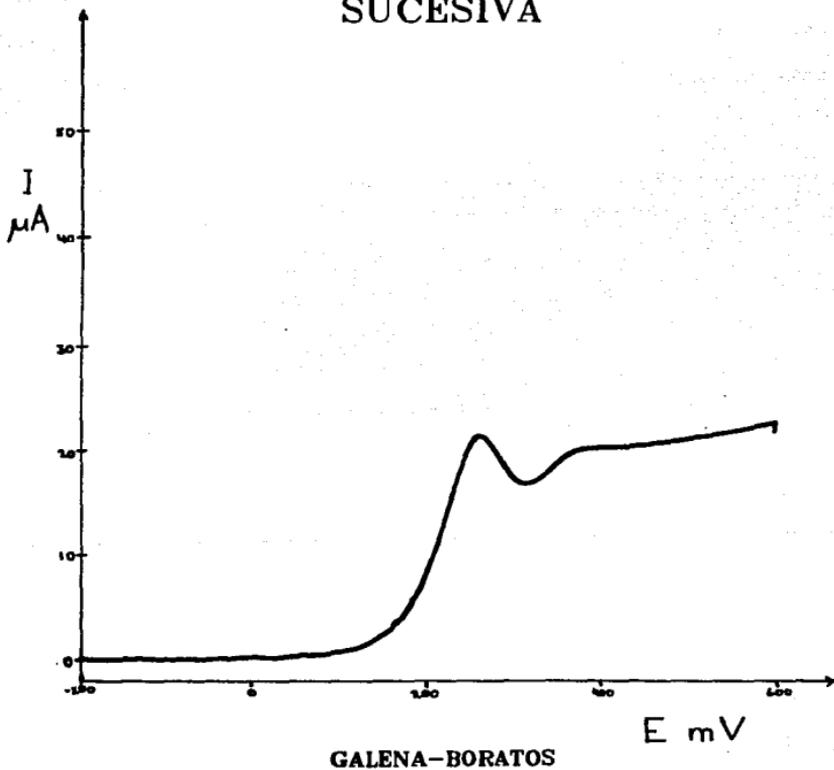


### 3<sup>a</sup> PRUEBA SUCESIVA



GALENA-BORATOS

# 4<sup>a</sup> PRUEBA SUCESIVA



## DISCUSION DE RESULTADOS

Las sustancias que se encuentran en el medio y que por tanto, pueden reaccionar son  $\text{COH}^-$  y  $\text{(BO}_2\text{)}^-$ .

Como el pH de trabajo es de 9.2 la concentración de  $\text{OH}^-$  es aproximadamente de  $10^{-5}$  M.

La única sustancia reportada en la literatura como producto de reacción entre el borato y el plomo es  $\text{Pb(BO}_2\text{)}_2$  que se forma a un valor de pH diferente al de trabajo, por lo que concluimos que la solución buffer de borato no reacciona.

De acuerdo a las reacciones propuestas por Toperi y Tolun (8) de oxidación de galena para el sistema galena-oxígeno-agua se tienen los siguientes potenciales:



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

$$\text{para pH} = 9.2, \quad E_h = 0.505 - 0.059 \times 9.2 = -37.8 \text{ mV}$$

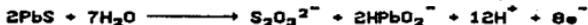
$$E_{\text{scr}} = -281.8 \text{ mV}$$



$$E_h = 0.632 - 0.0737 \text{ pH} + 0.0071 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$E_h = 0.632 - 0.0737 \times 9.2 + 0.0071 \times -8 = -88.6 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scr}} = -332.6 \text{ mV}$$



$$E_h = 0.841 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0151 \log (\text{HPbO}_2^-) + 0.0071 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$E_h = -108.4 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scr}} = -350.4 \text{ mV}$$

Basándonos en los diagramas de Pourbaix de potencial contra pH de borato proponemos que se lleva a cabo las siguientes reacciones



$$E_h = 0.972 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E_h = 429.2 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scr}} = 185.2 \text{ mV}$$



$$E_h = 1.127 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E_h = 584.2 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scr}} = 340.2 \text{ mV}$$

Pero para que se lleve a cabo las dos ultimas reacciones la galena debe estar oxidada en algunas zonas, como se explicó al inicio del capítulo.

Según el diagrama de potencial contra pH de la galena, el potencial de circuito abierto ( $E_h = 123 \text{ mV}$ ) es mayor que el potencial necesario para que la galena se encuentre oxidada, por lo que termodinámicamente se ve favorecida la formación del óxido.

Para la discusión es útil la representación del diagrama de Evans-Tafel, ya que permite entender que la variación del potencial a circuito abierto es función de la polarización de las reacciones participantes en el proceso.

El diagrama de Evans esquemático queda:

Reacción del oxígeno



$$E_h = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E_h = 687.2 \text{ mV}$$

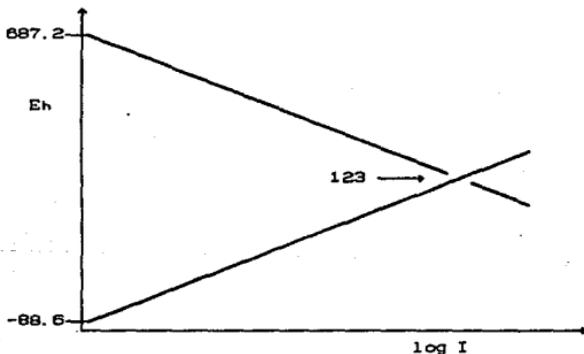
$$E_{\text{scx}} = 443.2 \text{ mV.}$$

y la reacción de oxidación de la galena



$$E_h = -88.6 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scx}} = -332.6 \text{ mV}$$

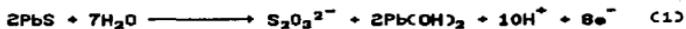


Esta figura muestra que el oxígeno puede oxidar espontáneamente a la galena, por lo que se puede formar una película no homogénea de óxido sobre la galena.

Si en parte del electrodo se forma una película de óxido de galena entonces los máximos pueden corresponder a reacciones del óxido de plomo. Las reacciones que se proponen, basadas en los

equilibrios termodinámicos son:

1<sup>er</sup> pico:



2<sup>o</sup> pico:



La siguiente tabla compara el potencial obtenido experimentalmente contra el potencial termodinámico

# ec	mV EXP.	mV TERM.
(1)	508	-88
(2)	508	429
(3)	624	584

## SECCION 2: PRESENTACION DE RESULTADOS DE XANTATOS ( $10^{-6}$ )

En el capítulo 1 se mencionó que el tiempo de vida de la solución de xantato es corto, por lo que se prepara esta solución minutos antes de usarla.

### EXPOSICION DE RESULTADOS

En las curvas de polarización se observa sólo un máximo de corriente en toda prueba con el electrodo de galena limpio, el valor promedio de este máximo es 295 mV (SCE) y el potencial a circuito abierto es -168 mV (SCE).

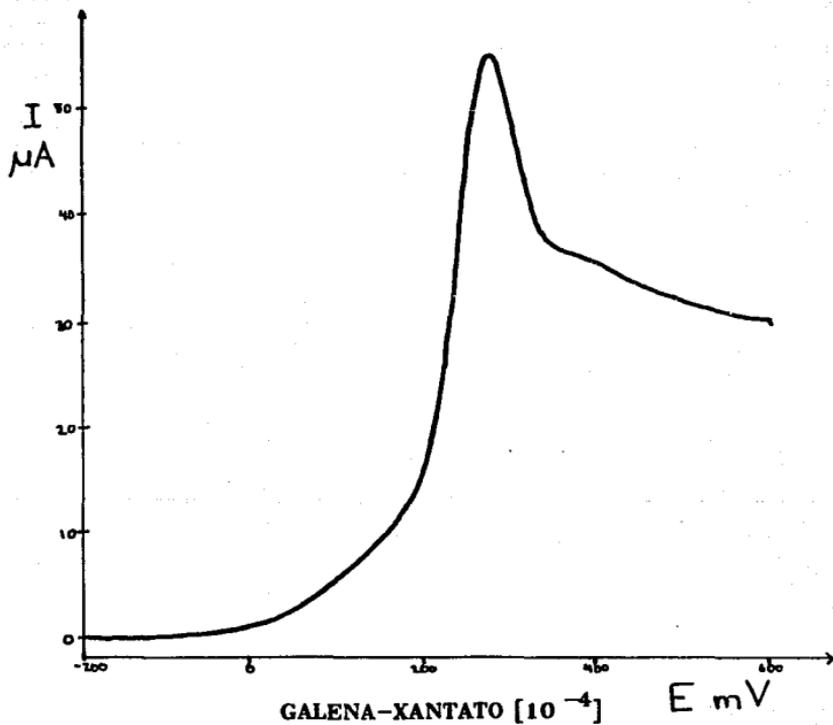
En las pruebas sucesivas, sin lijar el electrodo, se sigue presentando un sólo máximo, el cual va disminuyendo su intensidad con los barridos sucesivos, pero se presenta el pico en el mismo valor de potencial que en el barrido realizado con el electrodo de galena limpio.

En la siguiente tabla se muestran los valores promedios, de los resultados experimentales donde aparecen máximos:

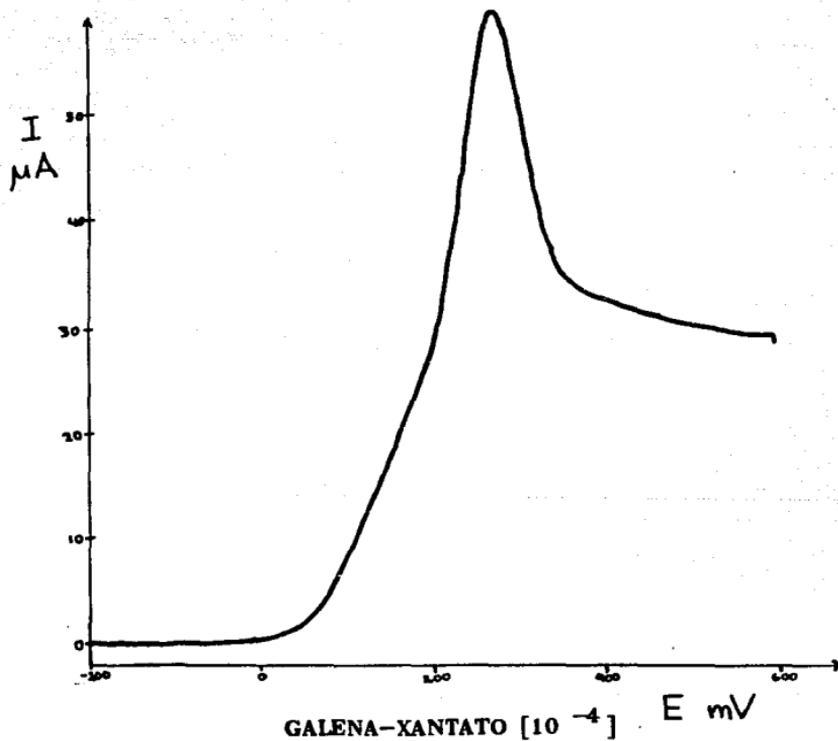
BARRIDOS SUCESIVOS	1 <sup>er</sup> Pico	1 <sup>er</sup> Pico
	mV SCE	mV SHE
1 <sup>er</sup>	295	539
2 <sup>o</sup>	278	522
3 <sup>o</sup>	295	539

A continuación se muestra una serie de cuatro pruebas sucesivas como ejemplo de las curvas obtenidas en los demás experimentos.

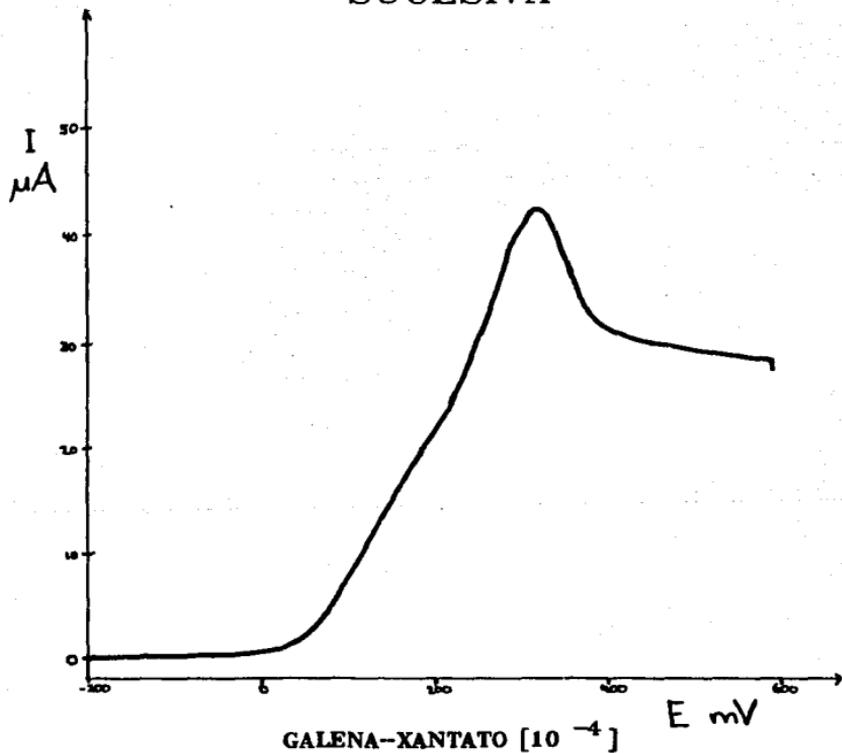
# 1era PRUEBA ELECTRODO LIMPIO



## 2ª PRUEBA SUCESIVA



### 3ª PRUEBA SUCESIVA

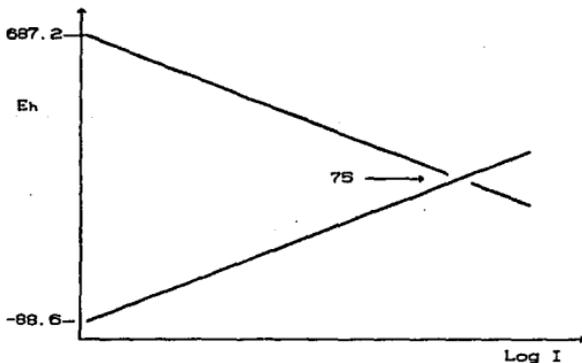


## DISCUSION DE RESULTADOS

El valor de potencial de pico anterior es más catódico que el obtenido en solución de boratos. En lugar de presentarse un segundo máximo como en el caso de la solución buffer se presenta una inflexión después del máximo solamente en el primer barrido.

En esta solución la concentración de xantatos es 10 veces mayor a la concentración de hidroxilos y los compuestos en la solución son los mismos más los iones xantato.

Nuevamente recurrimos a los equilibrios propuestos por Toperi y Tolun (8), en la discusión de resultados de la solución buffer comprobamos que ciertas zonas de la superficie de la galena se encuentra oxidada al iniciar el barrido. El diagrama de Evans esquemático (sin el valor de las pendientes), para esta prueba será:



En estas pruebas solo aparece un máximo, el cual puede ser, en algunas regiones de la superficie de galena debida a la

oxidación del óxido de plomo, como se propuso en las pruebas de buffer-galena:



$$E_h = 0.072 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E_h = 429.2 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scz}} = 185.2 \text{ mV}$$

En otras regiones de la galena se puede llevar a cabo la oxidación de la galena.



$$E_h = 0.632 - 0.0737 \text{ pH} + 0.0071 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$E_h = -88.6 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scz}} = -332.6 \text{ mV}$$

O bien, la presencia de xantatos nos permite recurrir a Toperi y Tolun (80), los cuales proponen para el equilibrio de ión xantógeno-galena:



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

$$E_h = 112 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scz}} = -132 \text{ mV}$$

La tabla siguiente compara el valor teórico (de la ecuación de Nerst) con el resultado experimental:

Eh(mV)	EXP.	TERM
(1)	539	429
(2)	539	429
(3)	539	429

Las tres reacciones son factibles termodinamicamente por lo que solo depende de la velocidad con la que se lleven a cabo, siendo el sobrepotencial de cada una de esas reacciones la que determinaría que reacción se observa en la curva de polarización. El sobrepotencial es debido a fenómenos de activación, concentración o difusión.

Como trabajamos con un mineral, la superficie no es homogénea, sino que se encuentran particulas de varias impurezas. Estas impurezas se podrian eliminar si se trabaja con sulfuro de plomo pero esto se alejaría del objetivo de trabajar con el mineral a las condiciones de flotación.

### SECCION 3: PRESENTACION DE RESULTADOS DE XANTATOS [10<sup>-3</sup>]

#### EXPOSICION DE RESULTADOS

El potencial en circuito abierto de la galena en estas soluciones resultó más catódico que en las anteriores soluciones, es decir al aumentar la concentración de xantatos, el potencial a circuito abierto es más catódico.

En menos de 5 minutos de sumergido el electrodo se iniciaba el primer barrido. Se esperaba 10 minutos entre cada barrido sucesivo.

Se observa un primer pico de valor promedio a 229 mV (SCE), presentandose un segundo pico a 338 mV. En el segundo barrido sólo aparece un máximo en promedio a 310 mV. A partir del tercer barrido subsecuente el pico se transforma en una meseta y la corriente disminuye.

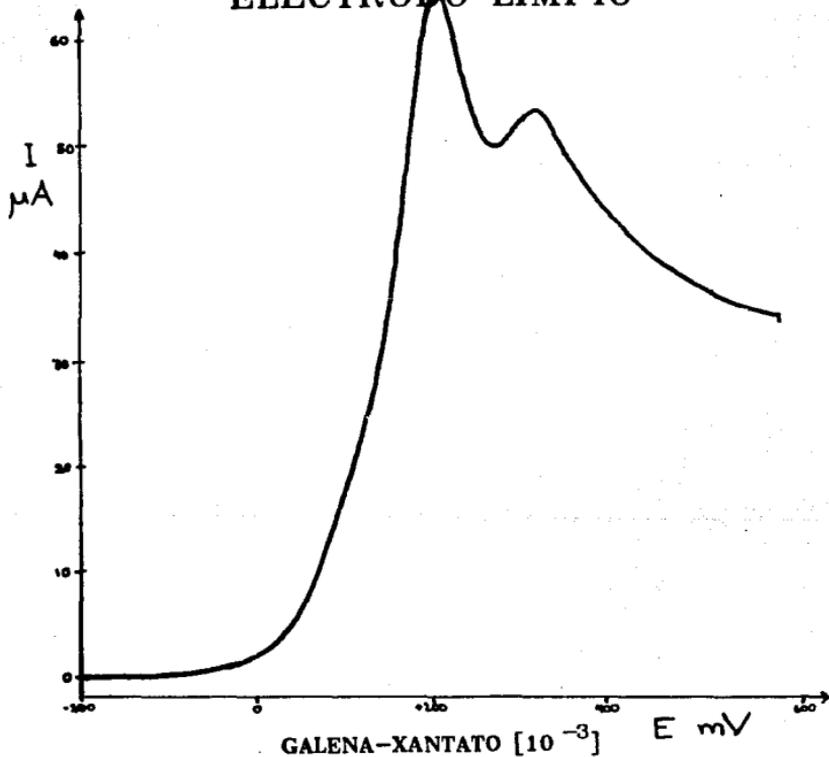
El potencial a circuito abierto para la prueba con superficie limpia es de -217 mV (SCE) o 27 mV (SHE).

A continuación se muestra el promedio, de los valores máximos para cada barrido:

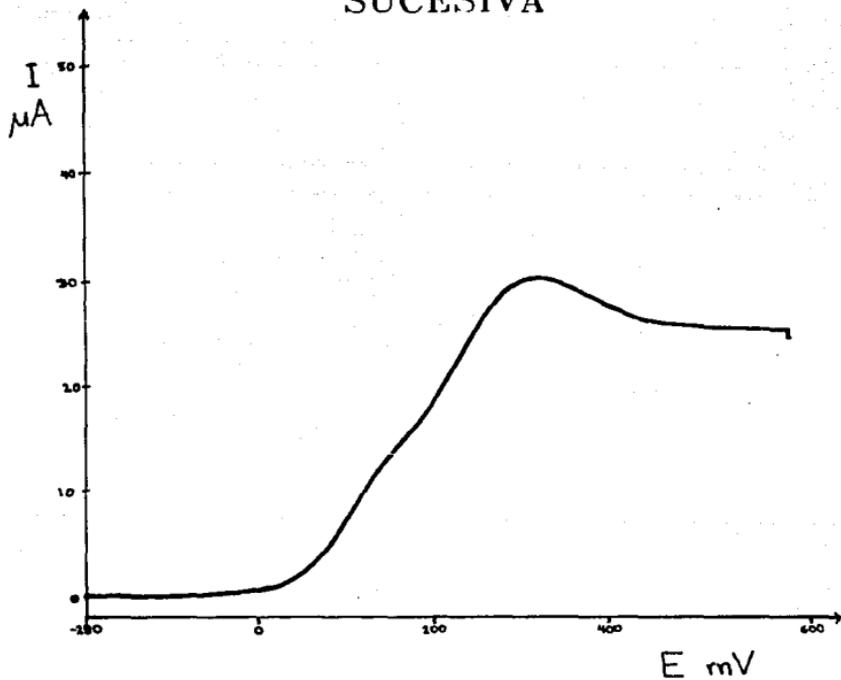
BARRIDOS SUCESIVOS	1 <sup>er</sup> Pico	2 <sup>o</sup> Pico	1 <sup>er</sup> Pico	2 <sup>o</sup> Pico
	mV SCE	mV SCE	mV SHE	mV SHE
1 <sup>er</sup>	229	338	473	582
2 <sup>o</sup>	—	310	—	554

Se muestra a continuación dos pruebas sucesivas obtenidas en los experimentos.

1era PRUEBA  
ELECTRODO LIMPIO



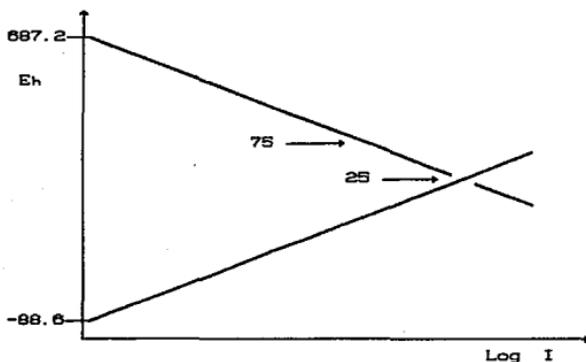
## 2<sup>a</sup> PRUEBA SUCESIVA



GALENA-XANTATO [ $10^{-3}$ ]

## DISCUSION DE RESULTADOS

Observamos que al aumentar la concentración de xantatos el potencial a circuito abierto se hace más catódico. El esquema del diagrama de Evans sería:



De acuerdo con el diagrama potencial contra pH realizado por Toperi y Tolun (50), para el primer pico se proponen las siguientes reacciones:

La galena se puede oxidar a hidróxido de plomo



$$E_h = 0.632 - 0.0737 \text{ pH} + 0.0071 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$E_h = -88.6 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scr}} = -332.6 \text{ mV}$$

Eh (mV)	EXP.	TERM
1 <sup>er</sup> pico	473	-88

La reacción de ión xantógeno-galena:



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

$$E_h = 53$$

$$E_{\text{scx}} = -191$$

Eh (mV)	EXP.	TERM
1 <sup>er</sup> pico	473	53

También para el primer máximo se propone el equilibrio de la oxidación del ión xantato a dioxantógeno



$$E_h = 0.06 - 0.059 \log(\text{X}^-)$$

$\text{CX}^-$ M	Eh mV	E <sub>scx</sub> mV
$10^{-3}$	237	-7
$10^{-4}$	296	52

Comparación del valor experimental con el termodinámico:

Eh (mV)	EXP.	TERM
1 <sup>er</sup> pico	473	237

Con base en los equilibrios termodinámicos, las tres reacciones ocurren en zonas difentes de la superficie de la galena y el pico sera el resultado de algunas de las tres reacciones

Para el segundo máximo proponemos la reacción de oxidación del PbO:



$$E_h = -0.072 - 0.059 \text{ pH}$$

$$E_h = 420.2 \text{ mV}$$

$$E_{\text{scx}} = 195.2 \text{ mV}$$

Eh (mV)	EXP.	TERM
2° pico	582	429

También en el segundo máximo puede ocurrir la oxidación del xantato de plomo, el cual se forma en el primer máximo.



$$E_h = 1.225 - 0.0885 \text{ pH} + 0.0295 \log(\text{HPbO}_2^-)$$

$$E_h = 233.8 \text{ mV}$$

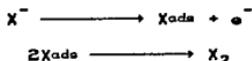
$$E_{\text{scx}} = -11 \text{ mV}$$

Eh (mV)	EXP.	TERM
2° pico	582	233

Como puede apreciarse las dos últimas reacciones termodinamicamente puede suceder ya que el potencial termodinámico al que ocurren, es menor que el potencial experimental.

Información adicional se ha obtenido recientemente por Pérez-Huerta (26) mediante la determinación del potencial de carga cero (PZC), el cual ha resultado más negativo que el potencial de reposo de la galena en presencia de xantatos. Lo anterior supone que al ser el potencial de reposo más positivo que el PZC, se favorecería la adsorción de iones negativos  $EtX^-$  en este caso y a potenciales más positivos podría tener lugar la oxidación a dixantogeno.

Ademas, la simulación del proceso de flotación de la galena realizada por Pérez Huerta, ha dado como resultado la postulación del circuito equivalente TLM (modelo de doble capa), en buen acuerdo con los resultados obtenidos previamente por Valverde (27) quien propuso el mismo circuito eléctrico, pero con la adición de la rugosidad. Ambos modelos sustentan la hipótesis presentada en este trabajo, de que la galena se encuentra oxidada al valor del potencial de reposo. Entonces, la presencia de xantatos y el hecho de que el ión  $EtX^-$  podía adsorberse al valor del potencial de reposo, permiten suponer que la reacción:



Sería la más probable, la cual tendría lugar sobre una superficie recubierta con una película de óxido,  $PbO$  posiblemente. Los resultados de Huerta (26) obtenidos anteriormente al determinar la pendiente de Tafel, del orden de  $62.78 \pm 4.4$  mV/década, para la oxidación del xantato, avalan lo anterior.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

# CAPITULO 4

## CONCLUSIONES

1.- Se ha encontrado evidencia experimental, avalada termodinámicamente, de que la superficie de la galena al valor del potencial de reposo se encuentra oxidada, probablemente con la formación de  $PbCOH_2$  o  $PbO$ .

2.- Las reacciones del sistema galena-buffer corresponden a reacciones de oxidación de la película de óxido de plomo.

3.- La solución buffer de boratos 0.1 M no parece intervenir en este proceso de oxidación.

4.- Al aumentar la concentración de xantato el potencial a circuito abierto se hace más catódico

5.- Se observa que la concentración mínima para que ocurra la oxidación del xantato a dixantógeno es  $10^{-3}$  M.

6.- Al aumentar la concentración de xantatos, se necesita una menor número de barridos sucesivos para que disminuya la corriente en la superficie del electrodo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 AVILA JAVIER Y GENESCA JOAN  
Mas allá de la herrumbre II  
editorial Fondo de Cultura Económica  
Colección La ciencia desde México. # 79  
México 1989
- 2 J. M. COSTA  
Fundamentos de electroquímica  
Ed. Alhambra  
España, 1981. pp 1-2
- 3 ARTHUR F. KIP  
Fundamentos de electricidad y magnetismo  
Ed. McGraw Hill  
Mexico 1988, pp 159-170
- 4 ATKINS  
Fisicoquímica  
Ed. Addison-Wesley  
Mexico, pp 308
- 5 AVILA JAVIER Y GENESCA JOAN  
Mas allá de la herrumbre I  
editorial Fondo de Cultura Económica  
Colección La ciencia desde México. # 9  
México 1988
- 6 CASTELLAN GILBERT  
Fisicoquímica  
segunda edición, Ed. Addison-Wesley  
México 1987
- 7 BOCKRIS y REDDY  
Electroquímica moderna  
Ed. Reverte, S.A.  
pp 1179-1180
- 8 L. VICTOR. Técnicas potencioestáticas. Edito el Departamento  
Química Analítica del Instituto de Química. Barcelona.
- 9 BASIL H. VASSOS, GALEN W. EWING.  
Electroquímica Analítica  
Ed. Limusa  
México 1987
- 10 R. WOODS  
Comprehensive treatise of electrochemistry. Vol 2  
Edito J.O'M Bockris, B.E. Conway, E. Yeager  
New York, E.U.A. 1981

- 11 RABONE P. Concentración de minerales por flotación.  
Cuarta edición. Comisión de fomento minero.  
México 1975
- 12 WASSERSTEIN B. Precision lattice measurements of galena. Am.  
Miner. 36, 1951, 120-15.
- 13 BLOEM J., KROGER F.A. The p-t-x phase diagram of the  
lead-sulphur system. Trad. Huerta Cerdan. Z. phys. Chem. 7,  
1956, 1-14.
- 14 HERTEL L. ROTGENOGRAPHISCHE, MIKROCHEMISCHE  
KONTROLLUNTERSUCHUNGEN BEI GEOCHEMISCHEN. Analysen an  
Einzelmineralen. Trad. Huerta Cerdan. Geol. Rdsch. 55, 355-8
- 15 FREY G. Die elektrische Leitfähigkeit des kristallisierten  
bleisulfides. Trad. Huerta Cerdan. Z. Electrochem. 36, 1930,  
511-23.
- 16 KOENIGSBERGER J. Über ein temperaturgesetz der elektrischen  
leitfähigkeit fester einheitlicher substanzen un einige  
folgerungen derauf. Trad. Huerta Cerdan. Phys. Z. 7, 1905,  
570-8.
- 17 SHAFEEV R. Sh. Relation between semiconductor properties of  
minerals and effect of flotation reagents. Chem. Abstr. 66,  
1967, 107124. 24.
- 18 REUTER B., STEIN R. Die oxydation von bleisulfid bei niederen  
temperaturen. Trad. Huerta Cerdan. Z. Elektrochem. 61, 1957,  
440-54.
- 19 PLAKSIN I.N., SHAFEEV R. Supplementary remarks to reference  
17. In (5<sup>th</sup>) Int. Miner. Process. Congr. London 1960, 390-2.
- 20 PLAKSIN I.N., SHAFEEV R. A study of the influence of some  
surface semi-conductivity properties on the interaction  
between potassium butyl-xanthate and sulphide minerals. In.  
Physical interfaces 1960, 140-9.
- 21 PLAKSIN I.N. Study of superficial layers of flotation  
reagents on minerals and the influence of the structure of  
minerals on their interaction with reagent. In Int.  
Miner. Process. Congr. London 1960, 253-58.
- 22 HAGIHARA H. H. Mono and multilayer adsorption of aqueous  
xanthata on galena surfases. J. Phys. Chem. 56, 1952, 616-21.
- 23 GREENLER R.G. An intrared investigation of xanthate  
adsorption by lead sulfide. J phys. Chem. 66, 1962, 879-83.

- 24 LEJA J., LITTLE L.H., PLING G.W. Xanthate adsorption using infra-red spectroscopy. Trans. Instn. Min. Metal. 72,1963, 405-23.
- 25 PLANTE E. C., SUTHERLAND K.L. Effects of oxidation of sulphide minerals on their flotation properties. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 183, 1949, 160-88.
- 26 EADINGTON P., PROSSER A.P. Oxidation of lead sulphide in aqueous suspension. Trans. Instn. Min. Metal. (sect. C: Mineral process Extr. Metall). 78, 1969, C74-82.
- 27 DU RIETZ C. Xanthate analysis by means of potentiometric titration: some chemical properties of xanthates. Svensk kem. Tidskr. 69, 1957, 310-27.
- 28 TAGGERT A.F., HASSIALIS M.D. Solubility product and bubble attachment in flotation. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 169, 1946, 256-68.
- 29 FLEMING M.G. Effects of alkalinity on the flotation of lead minerals. Min. Engng. N.Y. 4, 1952, 1231-6.
- 30 POLING G.W. Infrared studies of adsorbed species. London: Academic Press, 1965, 428p.
- 31 TOPERI D., TOLUN R. Electrochemical study and thermodynamic equilibria of the galena-oxygen-xanthate flotation system. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall). 78, 1969, C191-7
- 32 FINKELSTEIN N.P. Quantitative aspects of the role of oxygen in the interaction between xanthate and galena. Scpn. Sci. 5, 1970, 227-56.
- 33 SATO M. Oxidation of sulfide ore bodies. II.-Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25°C. Econ. Geol. 55, 1960, 1202-31.
- 34 BOGDANOV O.S. Kinetic of flotation reagent sorption. In (5<sup>th</sup>) Int. Miner. Process Extr. Metall). 79, 1970, C172.
- 35 FINKELSTEIN N.P., GRANVILLE A., ALLISON S.A. Review reaction in flotation system galena-xanthate-oxygen. Trans. Inst. Min. metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall). C1-29.
- 37 POURBAIX M. Atlas D'equilibres electrochimiques. Gauthier-Villars. Paris 1965. 160-165, 487-489 y 548-551 p.
- 38 MELLGREN O., SUBBA RAU M.G. Adsorption of ethyl xanthate on galena. Trans. Instn. Min. Metall. 72,1963, 425-42.

- 39 HUERTA CERDAN ANTONIO. Estudios de cinetica de flotación en menas sulfuradas a partir de metodos electroquimicos. Tesis de Maestría, México 1991. Facultad de Química, UNAM.
- 40 COTA ROMERO F.R. Estudio de voltametría ciclica de xantato etilico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Tesis de Licenciatura, México 1992. Facultad de Química, UNAM.
- 41 JUAREZ HERNANDEZ A. Estudio electroquimico del xantato etilico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Tesis de Licenciatura, México 1992. Facultad de Química, UNAM.
- 42 VALVERDE VALDES J. Impedancia electroquímica de la galena en las condiciones de flotacion. Tesis de Licenciatura, México 1992. Facultad de Química, UNAM.
- 43 PEREZ HUERTA S. Cinetica de la adsorción del etilxantato sobre galena. Tesis de Licenciatura, México 1992. Facultad de Química, UNAM.