



00571
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

" CARACTERIZACION DE LA INTERFASE ENTRE EL
MINERAL GALENA Y SOLUCIONES DE ETILXANTATO
DE POTASIO POR MEDIO DE LA TECNICA E
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUIMICA "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A :
GERMAN OROZCO GAMBOA



MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

SEPTIEMBRE, 1994



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.

JURADO :

**Presidente
Primer Vocal
Secretario
Primer suplente
Segundo suplente**

**Dr. Jesús Gracia Fadrique
Dr. Ignacio González Martínez .
Dr. Miguel Saloma Terrezas
M. en C. Jorge Órnelas Tabares
M. en C. Antonio Huerta Cerdán**

**Sitio donde se desarrolló el tema :
Departamento de Metalurgia, Facultad de Química UNAM.**

Asesor del tema :

Dr. Joan Genescá Llongueras

PROLOGO

El trabajo de investigación presentado en este documento es parte de un proyecto desarrollado en el Departamento de Metalurgia de Facultad de Química de la UNAM, para estudiar los procesos de concentración de minerales.

Los capítulos de este libro se pueden dividir en dos grandes grupos. Un grupo se refiere a los conocimientos antecedentes para entender el trabajo experimental y otro grupo se refiere al trabajo experimental. Para el especialista en electroquímica se puede ahorrar la lectura del capítulo dos donde se explica la técnica de impedancia electroquímica. Para el especialista en metalurgia se puede ahorrar la lectura de la introducción al trabajo donde se explica el proceso de flotación.

La bibliografía consultada se presenta a final de cada capítulo donde fue citada. El autor agradece al M. en C. Gustavo Tavizon el apoyo otorgado para realizar las mediciones del transporte eléctrico del sólido. Agradezco al Dr. Omar Solorza por las facilidades otorgadas para experimentar en su laboratorio. Por último deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Joan Genescá por todo el tiempo de trabajo mutuo.

Agosto 1994
Germán Orozco Gamboa

INDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
MARCO TEÓRICO DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	6
Concepto de impedancia	6
Diagramas de impedancia	8
Diagrama de Nyquist	8
Diagrama de Bode	9
Diagrama de Fase	10
Técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica	10
Circuitos eléctricos equivalentes	11
Procedimiento para el ajuste de los datos de espectros de impedancia de sistemas electroquímicos	14
EL ESTADO DE LOS ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL COLECTRO XANTATO CON EL MINERAL GALENA	16
Desarrollo histórico de los estudios de la interacción entre el mineral galena y los colectores xantato	16
Información generada en México	25
HIPÓTESIS	30
DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
Introducción	32
Material	32
Metodología usada en el análisis químico del mineral	32
Metodología usada en la mediciones de difracción de rayos x	33
Determinación de la variación de la resistencia eléctrica del mineral con la temperatura	34
Metodología usada en la medición de la conductividad de las soluciones	34
Preparación de soluciones	34
Preparación del electrodo	34
Celda de mediciones	35
Equipo usado en la mediciones de potencial de reposo	35
Metodología usada en la medición del potencial de reposo	36
Metodología usada en las mediciones del voltamperometría	37
Equipo usado en las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)	37
Metodología usada en las mediciones de impedancia	40

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	41
Resultados del análisis químico	41
Resultados de las mediciones de la difracción de rayos x	41
Resultados de la medición de la conductividad de la solución	41
Resultados de la caracterización eléctrica del sólido	43
Presentación de las pruebas de la variación del potencial de reposo con respecto al tiempo	43
Resultados de los voltamperometrias	57
Presentación de los resultados de las pruebas de impedancia	64
Discusión del conjunto de mediciones	91
CONCLUSIONES	93

RESUMEN

Caracterización de la interfase entre el mineral galena y soluciones etilxantato de potasio por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

Se investigó la interfase entre la galena y soluciones acuosas de xantato etílico de potasio. Las concentraciones del colector etilixantato utilizadas fueron de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} M en un medio acondicionador del pH de ácido bórico y borato de sodio de pH=9.2. Se determinó la conductividad de las soluciones; la resistividad promedio fue de 89.09 Ωcm . Las mediciones de transporte de carga del sólido indican un comportamiento de conducción eléctrica de carácter metálico, este carácter se puede explicar porque la muestra de mineral estudiada contenía los siguientes elementos Fe, Zn, Ag, Cu.

Se determinó los potenciales de corriente nula con dos tipos de mediciones, una de ellas fue registrar el variación del potencial con el tiempo, el otro método fue realizar voltamperogramas. Los resultados de la variación del potencial en el tiempo indican que al aumentar la concentración de los xantatos el potencial es más catódico. Los resultados de los voltamperogramas y pruebas de potencial-tiempo indican que en los potenciales de corriente nula se encuentran en el intervalo de -400 mV SCE hasta 0 mV SCE. En estos potenciales la superficie está oxidada según los voltamperogramas realizados. Las mediciones de espectroscopía de impedancia se realizaron en el intervalo de potenciales donde se detectó corriente nula. Las frecuencias en las cuales se realizó la medición están incluidas en el intervalo de 1 Hz a 50 KHz. En los espectros encontrados experimentalmente, en la representación de diagramas de Nyquist, se observaron tres semicírculos, dos de carácter pseudocapacitivo y otro de carácter inductivo. A partir de los espectros de impedancia resultantes se generó un circuito equivalente con el paquete de simulación de Boukamp. Los resultados indican que el mejor modelo es el de dos capas con un bucle inductivo. Este modelo demuestra la existencia de una capa de óxido estable sobre el mineral, y la adsorción de una capa etilxantato de plomo formado sobre esa superficie.

INTRODUCCIÓN

El aumento de la población y las nuevas condiciones de producción exigen un conocimiento amplio y profundo de los materiales usados en la vida diaria, además con dicho conocimiento se puede realizar un uso racional de los recursos disponibles. Los minerales son las fuentes iniciales de los metales socialmente útiles, para obtener dichos metales es necesario aplicar los conocimientos de minería y la metalurgia, los cuales hacen posible la transformación de los minerales en metales.

En México existen importantes yacimientos de minerales sulfurados, por lo que es necesario realizar muchos tipos de investigaciones para explotarlos racionalmente. En la industria metalúrgica, la mayoría de los procesos de beneficio de los minerales sulfurados utilizan el proceso de flotación, en la cual se concentran los minerales, separándolos de otros compuestos presentes en el material. El beneficio consiste en tritular, 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, de esta manera se incrementa el ángulo de contacto de estas con el medio acuoso, y por lo tanto, se aumenta la flotabilidad por sus características hidrofóbicas. Posteriormente, se induce el arrastre de estas partículas a la superficie de la suspensión, por la inyección de aire, para después con procedimientos mecánicos, recoger la espuma formada con una alta concentración de sulfuros metálicos. Los otros compuestos presentes en el mineral original no adsorben al aceite colector en su superficie, y no tienen entonces la misma flotabilidad, por lo tanto permanecen en el seno de la suspensión.

La flotación de un sólido en una superficie líquida puede ser modificada al variar las condiciones de un sistema. Se puede provocar el hundimiento de un objeto inicialmente flotante o inducir el fenómeno inverso, esto se logra con la adición de agentes tensoactivos. En el proceso de flotación de la galena (PbS), estos agentes son los aceites colectores, los cuales se adsorben sobre la superficie del mineral, por lo que aumenta el ángulo de contacto con la fase líquida, 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.

Con el control adecuado del proceso, se puede conseguir la separación de componentes en una muestra de mineral complejo, 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.

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 material¹.

El ión etilxantato, simbolizado por X^- , es resultado de la disociación de la sal de etoxiditiocarbonato de potasio ($CH_3-CH_2-OCS_2K$), la sal es también llamada etilxantato de potasio. El ión etilxantato es usado en este trabajo como aceite colector de la galena, ésta última está incrustada con resina epóxi en un electrodo, el cual está sumergido en una solución de boratos y acondicionadora de pH.

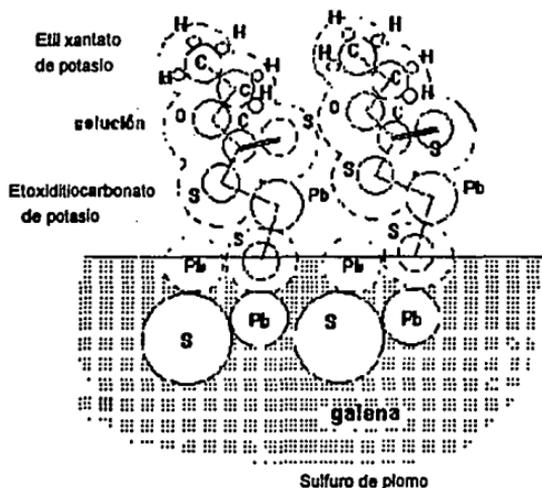


Figura 1.1 Posición del aceite colector sobre la superficie de galena.

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, véase figura 1.1. 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 hidrocarbonada².

Por medio de espectroscopia de difracción electrónica, se observó que el xantato se adsorbe en la superficie formando una monocapa, gracias a los enlaces entre los iones plomo superficiales y el azufre del ión adsorbido, la relación entre ellos es de uno a uno. Sin embargo, otros trabajos análogos indicaron la presencia de multicapas de adsorción³.

Esta adsorción no es uniforme⁴, y las propiedades eléctricas de la doble capa en la interfase sólido-solución son importantes en la determinación de la adsorción del xantato.

El proceso de concentración por flotación ha sido empleado sin un conocimiento profundo de causa a nivel químico. En los cincuentas se generó la idea que para maximizar este procedimiento de separación de minerales era necesario entender las reacciones ocurridas entre las colectores y los minerales, ya que estas reacciones en general son las que limitan la velocidad de concentración de minerales. Diferentes teorías tratan de explicar la interacción química existente entre las partículas de mineral, el aceite colector y la solución en la cual se encuentran, a nivel de la interfase mineral-solución, pero a la fecha no existen respuestas satisfactorias para entender esta interacción⁵.

En lo que concierne al sulfuro de plomo, estas interrogantes son de gran importancia para México, pues el país está comprendido dentro de las seis regiones mineras de este mineral más importantes del mundo; lo cual lo coloca dentro de los principales países exportadores de plomo. El proceso industrial más utilizado para concentrar el mineral galena es el proceso de flotación mediante reactivos químicos llamados xantatos.

De entre las teorías propuestas para describir la interacción mineral galena colector xantato está la del potencial mixto, la cual es apoyado por evidencia experimental, obtenida a través de técnicas electroanalíticas convencionales.^{6,7,8}

De modo alternativo, se ha propuesto la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) para apoyar la naturaleza electroquímica de las reacciones mineral colector, la cual ha demostrado ser de gran utilidad para la caracterización de interfases.^{9,10}

Por todo lo anterior expuesto se justifica una investigación bajo una técnica que pueda caracterizar la interfase entre el mineral galena y soluciones de etilxantato de potasio. En el presente trabajo, se hacen estudios aplicando la técnica EIE para contribuir a la comprensión de los procesos ocurridos in situ en la interfase del mineral de galena-solución del colector xantato.

Otro hecho que apoya el uso de EIE es que con estas mediciones se puede determinar la capacitancia de la interfase. Con los valores de capacitancia de la interfase se puede obtener el tipo de adsorción ocurrida en la interfase, esta determinación se basa en que la energía de adsorción de especies químicas sobre superficies de sólidos existe una contribución debida a interacciones electrostáticas. Además, la adsorción dependerá del potencial aplicado a los electrodos. Por lo tanto las mediciones de impedancia se deben de realizar a diferentes valores de potencial para entender los procesos que ocurren en la interfase sólido fluido.

REFERENCIAS.

- 1) Gaudin A.M. Miaw H.L. and Spedden H.R. Native flotability and cristal structure. In electrical phenomena and solid/liquid interface (London:Butterworths, 1957), 202-19) (Proc.2nd Int. Congr. Surface Activity, vol 3)
- 2) Wark I.W. and Cox A.B. Principles of flotation. In an experimental study of the effect of xanthates on contac angles at mineral surfaces. Trans. Am. Inst. Min. Engrs. 112, 1934, 189-244.
- 3) Hagira H. and Yamashita S. Adsoption and chemical reactions of sulphydric collectors on galena surfaces as revealed by electron difracction. In electrochemical phenomena ans solid/liquid interface. (London:Butterworths, 1957), 343-8) (Proc.2nd Int. Congr. Surface Activity, vol 3)
- 4) Finkelstein N.P. Granville A. and Allison S.A. Review reactions in flotation system galena-xanthate-oxygen. Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. : Mineral Process. Extr. Metall.), 81, c1-c29 (1972).
- 5) A. Huerta C.; Estudios de cinética de flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos. Tesis de Maestría. Méx., 1991. Fac. de Química. UNAM.
- 6) R. Woods; The Journal of Physical Chemistry. 75, 3, (1971).
- 7) K. C. Pillai; J O'M Bockris. J. Electrochemical Society. 131, 3, (1984).
- 8) L. Beltrán M. Oxidación de la galena en las condiciones de flotación. Tesis Licenciatura. Méx. 1993. Fac. de Química UNAM.
- 9) Schuhmann, D. Guinard, Baticle. J. Electrochem. Soc.; 134, 5, 1128-1132, (1987)..
- 10) J.M Valverde M. Impedancia Electroquímica de la galena en las condiciones de flotación. Tesis Licenciatura. México. 1992. Fac. de Química. UNAM.

MARCO TEÓRICO DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

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 esta relación como:

$$R = \frac{dE}{dI}$$

que es conocida como la ley de Ohm. R representa la resistencia, dE 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

$$V = RI$$

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 o capacitivas o ambas, 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 el sistema internacional son los ohm, o volt por ampere.

Cuando se aplica corriente alterna a circuitos que no son puramente resistivos, es decir, que tienen características inductivas o capacitivas o ambas, 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:

$$Z = \frac{V_o}{i_o}$$

donde V_o es el fasor de voltaje e i_o es el fasor de corriente, Z es la impedancia. 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 Z no es 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:

$$Z = Z' + jZ'', \text{ si se sabe que: } Z' = |Z| \cos \phi, \text{ y } Z'' = |Z| \sin \phi$$

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, estas dos partes se llaman resistencia (R) y reactancia (X). El vector se escribe entonces como $Z = R + jX$, donde $j = \sqrt{-1}$. 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.

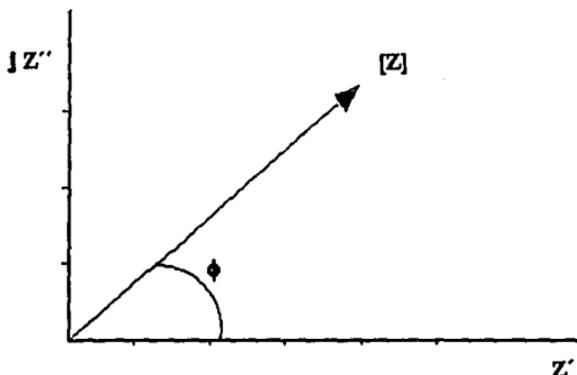


Figura 2.1 Representación del vector de impedancia.

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 $Z = \frac{V}{I} = R$. 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 variará al mismo tiempo, debido a que el vector Z depende, entre otras cosas, del valor de la reactancia (capacitiva o inductiva), y ésta 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.

DIAGRAMA DE NYQUIST.

Para cada valor de la frecuencia aplicada w , corresponderá un vector de impedancia, el cual está definido por un componente real y uno imaginario. El resultado de trazar el gráfico de este vector, al incrementar el valor de w 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. Véase figura 2.2.

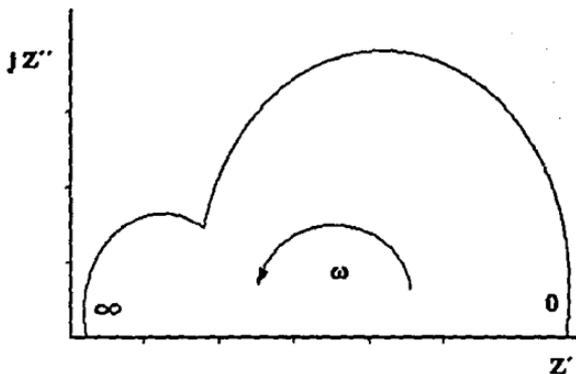


Figura 2.2 Diagrama de Nyquist.

DIAGRAMA DE BODE.

El diagrama de Bode es la representación de la variación de $\log[Z]$ con respecto de al logaritmo de la frecuencia. 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 resistivos y los trazos de pendientes negativas a los capacitivos; mientras que los últimos provocan una curva de pendiente positiva. El diagrama se muestra en la figura 2.3.

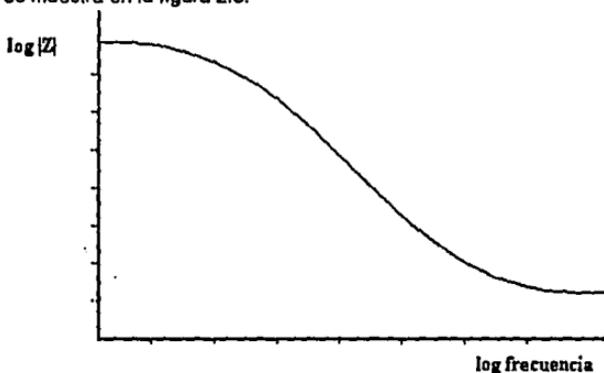


Figura 2.3 Diagrama de Bode.

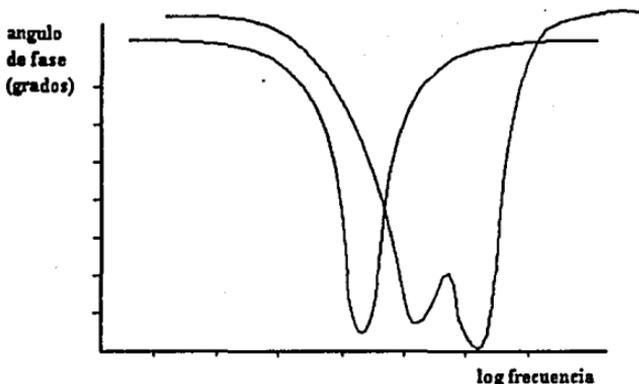


Figura 2.4 Diagrama de Fase (ϕ)

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 trazando el gráfico de la variación del ángulo de fase con respecto a la frecuencia, en un plano semilogarítmico. (figura 2.4). Los mínimos que presenta la curva trazada son provocados por los capacitores, y los máximos son debidos a la presencia de elementos inductivos.

TÉCNICA DE ESPÉCTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

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, y que la caracterización se puede llevar a cabo *in situ*¹¹.

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.

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. En ambos casos, la resistencia del electrólito, que bien puede ser el concreto o un medio acuoso, puede ser separada por el análisis a altas frecuencias, sin que esta encubra la presencia de otros procesos resistivos en el sistema¹².

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 ELÉCTRICOS 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.

Pang¹³ en 1988 presenta algunos modelos de circuitos equivalentes para el análisis de impedancias de pirita-interfase de la solución. Estos modelos incluyen la presencia de capas de óxidos, la rugosidad del material, los fenómenos de difusión. Ellos estudiaron el comportamiento del mineral pirita en soluciones de Na_2CO_3 y en medios de boratos. A continuación se describen todos los modelos que se usaran para la simulación de los procesos ocurridos en el electrodo.

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 .

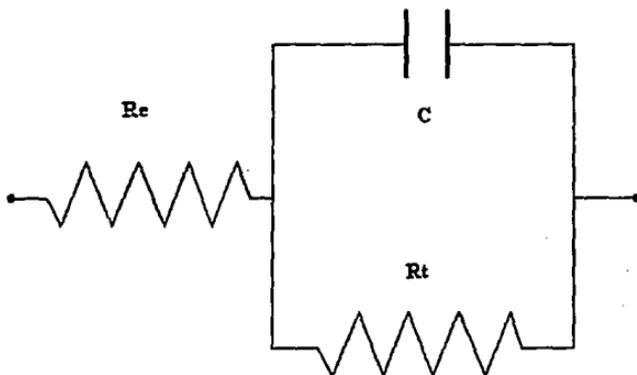


Figura 2.5 Circuito eléctrico de Randles.

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 indicara 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 determina el valor de $R_e + R_t$ en la meseta formada. El valor de la capacitancia es determinado del inverso multiplicativo de la pendiente negativa cuando la frecuencia angular es $\omega=1$ (alrededor del valor 160 mHz). En la práctica se han hecho modificaciones al circuito de Randles¹⁴, con el objeto de comprender otros fenómenos involucrados en la respuesta del sistema; se añaden elementos que consideran 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 simbolizado por 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 SLMR, figura 2.6.

Otro modelo, que ha sido empleado ampliamente con éxito para el análisis de interfases con dos capas, como el caso de un metal pintado, es llamado modelo de dos capas o TLM (two-layer model); 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.

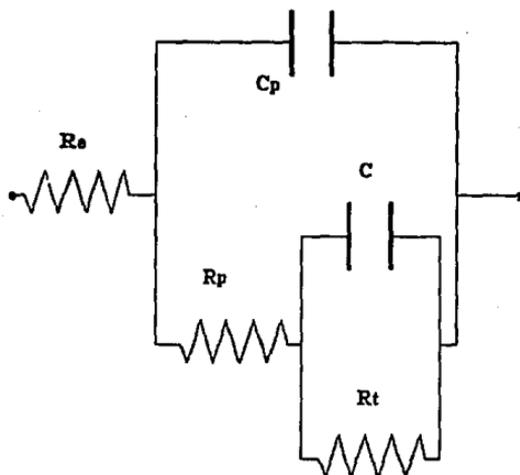


Figura 2.7 Circuito eléctrico Modelo TLM.

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 2.9. Existen dos modelos más complejos si se considera en serie con la resistencia a la transferencia de carga (R_t) con una impedancia de Warburg sin un factor de rugosidad (TLMW) y con rugosidad (TLMRW).

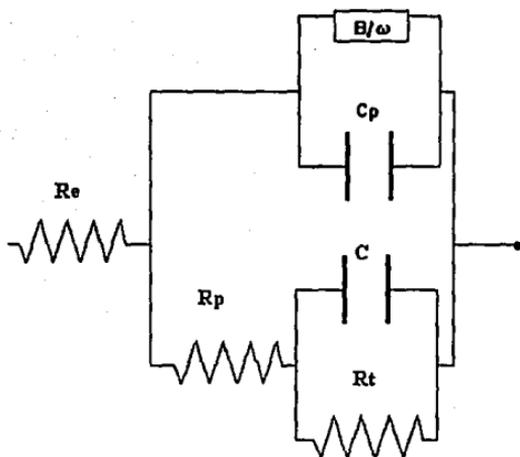


Figura 2.9 Modelo TLMR.

PROCEDIMIENTO PARA EL AJUSTE DE LOS DATOS DE ESPECTROS DE IMPEDANCIA DE SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS.

En 1986, Bernard Boukamp^{15,16} elaboró un paquete de computación para el análisis de datos impedancia y admitancia. Esta basado en un ajuste de Mínimos Cuadrados No Lineales (NLLSF) para analizar dispersiones de de datos en términos de circuitos equivalentes. El procedimiento NLLSF es una combinación de análisis y de búsqueda de gradientes según el algoritmo de Marquardt utiliza un Código de Descripción del Circuito (CDC), por lo que se puede aplicar el circuito deseado a los datos experimentales. El CDC establece que una resistencia se simboliza por R, un capacitor por C y un inductor por L, la impedancia de Warburg por W, un elemento que desfase la respuesta de corriente respecto al un potencial que varía senoidalmente se le llamará elemento con fase constante y se simbolizará por Q (constant phase element). Además indica que elementos en paralelo se escriben entre paréntesis y forman un elemento complejo, y aquellos que esten en serie se escriban en continuación. Por ejemplo el circuito TLM se escribirá en el CDC de la siguiente manera : $Re(Cp[Rp(RIC)])$.

El valor de la impedancia del elemento con fase constante se calcula según siguiente formula :

$$Z_{cpe} = \frac{Z_o}{(j\omega)^\alpha} \quad (1)$$

Z_o y α son constantes $j=\sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia angular. Si $\alpha = 1$ el elemento con fase constante es un capacitor.

Con base en la fórmula 1 se puede caracterizar al elemento con fase constante, si α es cercana a la unidad se puede tratar de un comportamiento capacitivo, si α es cero se tiene una resistencia, $\alpha = 0.5$ es una impedancia de Warburg y por último si α es cercana a -1 la naturaleza del elemento es inductiva.

Referencias

- 11) J. Valverde M. Impedancia Electroquímica de la galena en las condiciones de flotación. Tesis Licenciatura. Mex., 1992. Fac de Química. UNAM.
- 12) MacDonald, D. G., et al. Theoretical assessment of AC impedance spectroscopy for detecting corrosion of rebar in reinforced concrete. Corrosion- NACE, 44, 1, 2-7 (1988).
- 13) Pang. J. et al. A study of pyrite/solution interphase by impedance spectroscopy. J. Electrochem. Soc. 137, 11, 3447, (1990)
- 14) 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).
- 15) CA 104:157957f Boukamp, Bernard A.; Solid State Ionics; 20, 1, 31-44, (1986).
- 16) CA 104:140010u Boukamp, Bernard A.; Solid State Ionics; 18-19(1), 136-40, (1986).

EL ESTADO DE LOS ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL COLECTOR XANTATO CON EL MINERAL GALENA.

DESARROLLO HISTÓRICO DE LOS ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN ENTRE LA GALENA Y LOS COLECTORES XANTATO.

Existen muchos estudios sobre la interacción del sistema sulfuro de plomo-xantato-oxígeno-agua, sin embargo existen muchas contradicciones entre los autores, pero esto es natural en la construcción del conocimiento. No resultó evidente antes de 1957 considerar que el proceso es de carácter electroquímico.

En 1969 Toperi y Tolun¹⁷ presentaron un estudio electroquímico con un enfoque termodinámico. Utilizando soluciones de etilxantato de potasio oxigenadas, aireadas y nitrogenadas, estudiaron los cambios ocurridos en la superficie de un electrodo de galena durante la transición de un estado hidrofílico a un estado hidrofóbico a través de mediciones de la variación del potencial con el tiempo, en un intervalo de pH de 7.2 a 11.5. Los resultados son comparados con los obtenidos en un electrodo de platino y con diagramas termodinámicos de estabilidad. Los potenciales a los cuales ocurre una adhesión de la burbuja aparecen situados en una línea paralela debajo de la línea del equilibrio del sistema xantato/dixantógeno, coincidiendo con el sistema dixantógeno galena. Se observa que cuando el pH aumenta más tiempo es requerido para alcanzar estos potenciales. El contacto de la burbuja no es observado en soluciones oxigenadas o en presencia de K_2CrO_4 y $Na_2SO_3-FeSO_4$. Se concluye que la adhesión de la burbuja ocurre solamente en la región donde el xantato de plomo es estable y la oxidación de xantato es apreciable. A valores altos de potencial y $pH > 10.7$, los óxidos hidratados formados compiten con xantato de plomo hidrofóbico, y se previene el contacto de la burbuja. Una interacción del ion xantato con los productos de oxidación es innecesaria para la formación de un recubrimiento hidrofóbico. El área del diagrama potencial-pH donde coexisten xantato de plomo, ion xantato y dixantógeno es la mejor para la flotación estable de galena.

Klymowsky y Salman¹⁸ estudiaron en el año de 1970 el papel del oxígeno en la flotación de galena. Pruebas de adsorción y mediciones de ángulos de contacto fueron realizadas en soluciones sin oxígeno, con oxígeno a saturación, y con saturación de aire. La adsorción del colector aumenta con la concentración de oxígeno. Discontinuidades en las curvas ocurren después de que varias monocapas se adsorben. La capacidad de flotación de la galena fue máxima en soluciones saturadas de O_2 . Los ángulos de contacto muestran que las burbujas no pueden ser adheridas a grandes superficies planas en soluciones desoxigenadas, porque no existe la suficiente energía libre de superficie para la adhesión después de la deformación de la burbuja.

En 1971 Woods¹⁹ realiza un estudio sobre la electroquímica del etilxantato. Sus investigaciones electroquímicas sobre la oxidación anódica de etilxantato a dietil dixantógeno en electrodos de Pt, Au, Cu, y galena, demuestran que la oxidación procede a través de la adsorción del radical xantato. En la galena los pasos de adsorción pueden ser estudiados separadamente de la reacción global y la cinética de adsorción es de tipo Elovich. El dixantógeno no está químicoadsorbido, pero se construyen multicapas en la superficie del electrodo. La oxidación es acompañada por el cambio de la superficie hidrofílica a hidrofóbica. La flotación del mineral con los colectores xantato procede a través de la electrooxidación de xantato, el oxígeno es requerido para que el proceso catódico se realice.

Granville, Finkelstein y Allison²⁰ publicaron en 1972 una extensa revisión de las reacciones de flotación del sistema galena xantato oxígeno. La revisión hace énfasis en estudios publicados después de 1957.

En 1973 se publica otra revisión de los mecanismos de flotación galena, dentro de la tesis Doctoral de Claudio Gutiérrez²¹, en el instituto "Rocasolano" en España, con 42 referencias.

En 1974 mediciones del potencial zeta ζ en el sistema de flotación galena xantato oxígeno son informadas por Yarar y Yucesoy²². Los valores de potenciales zeta de partículas de galena y etilxantato de plomo fueron determinados en función del pH y de las concentraciones de etilxantato de potasio y de NaNO_3 en condiciones similares. Ellos informaron que el potencial zeta ζ negativo de la galena aumenta con el incremento de la concentración de xantato. Se indica la posible formación de etilxantato de plomo en la superficie. Fueron estudiados los efectos del pH y de la concentración de xantato por separado, en el valor del potencial zeta ζ se forman gotas (droplets) de dixantógeno; el xantato tiene un pequeño efecto en el potencial z, pero variaciones en el pH dieron marcados cambios. El dixantógeno no afecta el potencial zeta ζ de la galena.

Otro enfoque para estudiar el proceso de flotación de minerales sulfurados es considerar el papel del carácter semiconductor de algunos de ellos. Sen, Ray y Roy²³ en 1975 determinan las propiedades semiconductoras de PbS. Encontraron que la superficie de PbS está oxidada en condiciones de flotación con los colectores xantato. La iluminación de la superficie del mineral aumenta la adsorción de xantato. En iluminación se obtuvo más producto cuando se usaba dixantógeno como colector. Experimentos electrocinéticos indican que el punto de cero carga depende del tipo de conductor.

En 1977 Woods y Gardner²⁴ realizaron un estudio electroquímico del ángulo de contacto y la flotación en presencia de etilxantato. El ángulo de contacto entre una

burbuja de N_2 y la galena sumergida en metil, etil, butilxantato fue determinado como una función del potencial del electrodo y la cantidad de especies formadas por la interacción con la superficie del mineral. Para la galena la primera capa de xantato quimioadsorbido fue hidrófoba cuando se emplearon etil o butil xantatos, pero hidrofílica para el metil xantato. La presencia de dixantogeno incremento el ángulo de contacto, pero el xantato metálico lo disminuye. Fueron determinados los potenciales a los cuales la galena empiezan a flotar en soluciones de etil y butil xantatos. Los potenciales corresponden a la región donde el xantato está quimioadsorbido. Con Bu xantato la flotación fue inhibida cuando cantidades excesivas de especies xantato estuvieron presentes en la galena debido a la floculación de las partículas minerales. En 1978 Amhed²⁵ publicó un trabajo sobre las mediciones de corrientes galvanicas en la galena para determinar el mecanismo de reacción de la reducción de oxígeno y la adsorción de xantatos. Se realizaron mediciones de las corrientes galvanicas de un sistema de dos medias celdas cortocircuitadas, y diseñadas para reproducir los fenómenos de flotación. El arreglo era :



luego se adicionaba xantato a la celda a la celda izquierda. Luego de adicionar el xantato se incrementaron las corrientes del Estado Estacionario (ee). Cuando en la celda derecha se burbujeaba $O_2(g)$ se incrementaron las corrientes ee 10 veces y cuando la celda contenía H_2O_2 en 100 veces. Se observó al mismo tiempo la adhesión de burbujas al mineral en la celda con $N_2(g)$. Los resultados que indican que existe un mecanismo concertado. El primer proceso es la adsorción del xantato en la superficie de la galena, y posteriormente existe un proceso de oxidación del xantato al mismo tiempo que la reducción del oxígeno. Por lo tanto en el mineral hay dos sitios electroquímicos donde ocurren estas reacciones.

Amhed²⁶ publicó otro artículo en el mismo año donde midió los potenciales a circuito abierto en función del pH de los siguientes minerales, galena, pirita, y Co_3S_4 . Estudió la actividad electrocatalítica del oxígeno con dichos minerales. Las soluciones de los experimentos contenían los gases N_2 , aire, oxígeno y las soluciones contenían H_2O_2 y etilxantato. La adsorción del xantato fue observada por adherencia de burbujas al electrodo. La actividad catalítica de la reducción del oxígeno, o del H_2O_2 , los potenciales de electrodo y la adsorción del xantato demuestran que la adhesión de burbujas está dentro de ciertos límites de pH. La actividad catalítica de la reducción del oxígeno varió considerando el siguiente orden en las especies químicas $Co_3S_4 > \text{pirita} (\approx PbS \text{ en } H_2O_2) \gg PbS$, lo anterior establece que existe considerable dependencia de los procesos de reducción y de oxidación, ocurridos durante la flotación, de los electrones d característicos de los sulfuros. En ausencia de oxígeno el xantato es

probablemente enlazado al agua mediante enlaces de hidrógeno, manteniendo así la superficie hidrofílica. Dicha adsorción disminuye el potencial del electrodo e inhiben la reducción del oxígeno.

En 1981, Navarro y Claudio Gutiérrez²⁷ estudiaron el efecto del carácter semiconductor de la galena en soluciones de xantato 10^{-3} M, en los potenciales de pulpa y bajo condiciones de flotación efectiva. El electrolito fue borax 0.1 M de pH=9.2. Se tomaron todas las precauciones para que el electrodo no estuviera oxidado originalmente, se realizó una limpieza química y una reducción a -0.6 V (SCE). De acuerdo con las medidas de potencial de pulpa, el xantato se adsorbe sobre la galena a un valor de -0.4? V (SCE). Fue controlado el carácter semiconductor del mineral galena calentando a 500°C bajo vapores de azufre. El oxígeno fue necesario para que la flotación se realice a un intervalo de potenciales de pulpa de -220 mV a -260 mV(SCE). La caída de potencial en la doble capa del electrolito es independiente del carácter semiconductor y la flotación de la galena requiere de una constante concentración de huecos en la superficie.

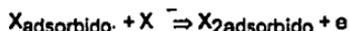
La información siguiente es sobre el colector amilxantato de potasio, muy cercano químicamente al etilxantato de potasio. Kongolo²⁸ y coautores en 1984 realizaron estudios espectroscópicos de la adsorción de amilxantato de potasio en la galena finamente dividida. Informan de la presencia de carbonatos sobre la superficie del mineral galena. Las propiedades de la superficie se estudiaron con técnicas espectroscópicas en un intervalo de pH de 4 a 11. Se caracterizó la superficie por espectroscopía Raman, IR, IR transformada de Fourier. Las soluciones se estudiaron por espectroscopía UV. Los resultados mostraron que a un pH ácido se formó $PbSO_4$ y carbonato, y a un pH alcalino $PbCO_3$, encontraron también la presencia de xantato de plomo en multicapas y de dixantogeno a una concentraciones mayores que 5×10^{-3} M, por último se determinó la presencia de un complejo de amilxantato de plomo sobre la superficie. La flotación de finos a pH alcalino fue activado por la presencia de $PbCO_3$ básico sobre la superficie.

En 1984, Pillai y Bockris²⁹ aplican la teoría del potencial mixto para explicar las reacciones ocurridas sobre las superficies de los minerales pirita y galena con el colector Etilxantato de Potasio (KEX). La pendiente catódica de Tafel fue de 120 mV decada. La pendiente anódica de Tafel fue de 240 mV decada. Ellos concluyeron que el mecanismo de reducción de oxígeno en la galena involucra como paso determinante la reacción :



siendo el H_2O_2 un intermediario. El mecanismo de la oxidación del xantato ocurre a través de un mecanismo de desplazamiento del disolvente. La reacción siguiente es

paso controlante del mecanismo :



La teoría del potencial mixto es consistente con las mediciones de cinética electroquímica. Cuando la concentración de KEX es baja la teoría y los experimentos no concuerdan, esto es quizá debido a la oxidación parcial del sustrato.

En el trabajo publicado por Huerta³⁰ en 1991 se encuentra una revisión muy extensa de la bibliografía hasta 1985. A continuación se presenta las informaciones más relevantes encontradas por Huerta sobre varios temas :

- La evidencia del trabajo experimental de varios tipos y numerosos investigadores concuerda en que la interacción entre el xantato y el sulfuro de plomo y el xantato y otros minerales sulfuros de cobre zinc y hierro es irreversible³¹.

- Varios investigadores^{32,33,34} han observado experimentalmente que el oxígeno recoge electrones de la banda de valencia de un mineral sulfuro, transformándose de un semiconductor de tipo-n a un semiconductor de tipo-p.

- Cuando las películas de sulfuro de plomo o muestras de galena pulida, fueron tratadas con solución de xantato etílico de potasio, ya sea en la presencia de oxígeno disuelto o después de haber sido expuesta al oxígeno, se formaron multicapas de xantato de plomo, el adsorbato tuvo el mismo espectro que el precipitado de xantato de plomo³⁵.

- El éter disolvió a la mayoría, pero no a todo el adsorbato de las películas. El espectro de infrarrojo del adsorbato remanente, mostró un cambio en la banda de alta frecuencia C-O-C a 1995 cm^{-1} a partir de la fase volumétrica a 1210 cm^{-1} o multicapa de xantato de plomo. El adsorbato remanente podía ser removido por piridina a un punto donde las especies no adsorbidas fueran detectadas³⁶.

- La mayoría de los adsorbatos podían ser removidos de las películas a condiciones de presión, cuyo valor se encuentra en el intervalo 10^{-6} a 10^{-7} torr, dejando aproximadamente una monocapa, que tuvo el mismo cambio de infrarrojo³⁷. Después de dos días bajo condiciones de vacío, se observó una banda pequeña de adsorción la frecuencia correspondiente del dixantígeno.

- El éter disolvió únicamente al adsorbato de la galena natural a un punto donde no era observado el espectro del adsorbato³⁸.

- Los métodos de extracción de los productos superficiales resultan ser métodos no inertes, es decir, pueden reaccionar los disolventes con el xantato en las condiciones de extracción³⁹.

- El xantato de plomo (PbX_2) es formado en la reacción galena -xantato. Es soluble en éter y en otros disolventes orgánicos. También se forma un xantato de plomo que es

insoluble en éter el cual tiene un espectro infrarrojo modificado⁴⁰.

- Se detecta una mínima formación de dixantógeno, pero es probable su aparición como intermediario⁴⁰.

- El xantato se adsorbe sobre la galena de una manera no uniforme, en la cual las moléculas de adsorbato más cercanas al sólido están ligadas por sus terminales polares. La cantidad no está limitada por una monocapa⁴⁰.

- Estado de equilibrio no se alcanza en el sistema galena-xantato-oxígeno⁴⁰. La reacción ocurrida entre estas especies es irreversible y continúa mientras los tres reactivos estén presentes y en contacto.

- El área de sección transversal efectiva de un radical xantato en la primera capa adsorbida es de 35.2 \AA^2 y en las multicapas es de 28.8 \AA^2 . Una especie adsorbida de este modo tendrá asociada una hidrofobicidad y por lo tanto será móvil⁴⁰.

- La reacción puede ocurrir sobre la superficie de la galena por cambio metalotético (intercambio iónico) entre el xantato y los productos de oxidación. El oxígeno disuelto es necesario para la flotación y para que las reacciones metalotéticas (intercambio iónico) sean posibles⁴⁰.

- La reacción también puede realizarse por un mecanismo que involucre acciones simultáneas de oxígeno y xantato sobre la superficie de la galena. Cuando la reacción ocurre de esta manera, la reducción de oxígeno es la etapa determinante de rapidez de reacción⁴⁰.

- La función del oxígeno es la de aceptar electrones que son transferidos por conducción desde el sitio donde el xantato es adsorbido. La reacción entre galena limpia, el oxígeno y el xantato ocurre en etapas⁴¹.

- El mecanismo de reacción no depende del hecho de que el sulfuro de plomo es un semiconductor más que un conductor, ni hay una evidencia conclusiva de que el defecto estructural del sólido afecte la reacción⁴².

- Las propiedades eléctricas de la doble capa en la interfase sólido-solución son importantes en la determinación de la adsorción del xantato sobre la galena. En este sistema, la conexión entre el ángulo de contacto y flotabilidad es tenue⁴².

- El oxígeno disuelto y la oxidación de la galena superficial afectan su flotabilidad con el xantato, pero no necesariamente en la misma dirección.⁴²

- El contacto de la burbuja es obtenido solamente cuando el potencial de la galena se eleva lo suficiente anódicamente para producir la oxidación del xantato a dixantógeno⁴².

De los mecanismos propuestos hasta 1985 Huerta⁴³ concluyó :

- El oxígeno juega un rol dual en ciertos mecanismos de adsorción. El primero de ellos es el de oxidar a la superficie de la galena, formando películas de tiosulfato de plomo el

cual interactúa con la película de xantato de plomo. El segundo, es que el oxígeno eleva el potencial electroquímico de la galena hasta que el xantato se oxida a dixantógeno⁴⁴.

- La reacción puede ocurrir por metátesis (intercambio iónico) cuando los productos de oxidación se han formado sobre la superficie de la galena⁴⁴.

- La reacción también ocurre por un mecanismo que involucre una acción simultánea del oxígeno y el xantato en la superficie de la galena. En este caso la función del oxígeno es la de aceptar electrones transferidos por conducción desde el sitio donde el xantato es adsorbido⁴⁴.

- El sistema es complejo debido al número de reacciones posibles ya sea que éstas sean simultáneas o consecutivas⁴⁴.

Con base en la información de la extensa revisión bibliográfica, Huerta⁴⁵ concluye, que no se puede determinar si el oxígeno es benefactor del proceso de interacción entre el mineral y el colector. En muchos mecanismos propuestos de adsorción juega un papel dual.

En el año de 1985 Ogorodnikov e Izmailov⁴⁶ publicaron un artículo sobre la oxidación de sulfuro de plomo en ácido sulfúrico. Estudiaron la oxidación electroquímica de un ánodo PbS sintético, para establecer el potencial de 27 reacciones del sistema PbS-H₂SO₄-H₂O. A un potencial de electrodo entre .4 y 2 volts, y con la presencia de Cu²⁺ y Fe²⁺ en solución .3 M de H₂SO₄ se detectaron varios compuestos formados. La oxidación del PbS ocurrió a través de varios compuestos de óxido de azufre no estequiométricos. Los compuestos más estables fueron Pb₃O₄ y PbO₂. En presencia de Fe³⁺ el potencial de electrodo se elevó a valores más positivos y la oxidación de PbS ocurrió sin la formación de productos intermedios. En presencia de cobre se formaron sulfuros de cobre no estequiométricos.

En 1985 Richardson y O'Dell⁴⁸ estudiaron las características semiconductoras del mineral galena, porque los estudios del potencial mixto consideran a la galena como un conductor metálico. Midieron la capacitancia de la interfase del mineral galena y el fotovoltaje de superficie (SPV) para estudiar la reducción de oxígeno y la quimioadsorción in situ del xantato. El mineral y el sulfuro de plomo sintético fueron cortados en sus planos de clivaje e inmediatamente se efectuaron las mediciones. El electrolito usado fue tetraborato de sodio 0.1M. Se discute el efecto de la variación del espacio de carga en las reacciones de reducción de oxígeno y en la quimioadsorción de xantato. Concluye que el mineral no es un semiconductor degenerado.

El comportamiento superficial de la galena en condiciones similares a las de flotación

fue estudiada, por la técnica de impedancia con superposición de AC (corriente alterna) sobre DC (corriente directa), en 1987 por Guinard⁴⁸ y Schuhmann⁴⁹. A diferentes valores de potencial de estado estacionario y concentración de xantato se efectuaron mediciones de impedancia a altas frecuencias. Los espectros encontrados experimentalmente están determinados por la capacitancia del espacio de carga, además muestran que existe un dopado en la galena por impurezas donadoras de electrones. Fue estudiada una muestra altamente dopada, el espectro permitió la evaluación de la influencia relativa de las capacitancias de Helmholtz y las capacitancias del espacio de carga, y se pudo además determinar el potencial de banda plana. Este último resultado está determinado principalmente de la adsorción de ^-OH . El efecto de la adición de xantato a potenciales anódicos medios muestran que estos son fisioadsorbidos antes de la transferencia de electrones, y que progresivamente cambia el potencial de banda plana. Este potencial también está determinado por la adsorción de SO_4^{2-} . En presencia de xantatos, y a potenciales correspondientes a las condiciones de flotación, la oxidación superficial es más lenta que en ausencia de xantato, y la carga superficial a un potencial anódico dado es menor.

En 1987 Lekki y Chemielewski⁵⁰, determinan el proceso de adsorción de xantato etílico de potasio en la galena. Ellos midieron el potencial de electrodo y efectuaron voltamperometrías, con base en esto calcularon la relación en la formación de $Pb(ElX)_2$ por unidad superficial.

Popov y Vucinic⁵¹ estudiaron en 1988 la adsorción del xantato etílico de potasio en galena previamente tratada con varias concentraciones de Pb^{2+} , los cambios que resultaron fueron determinados por espectroscopía de reflexión total modulada de IR. Fue demostrada la adsorción de especies cargadas, las cuales contenían plomo, sobre la galena. El máximo de adsorción fue observado en la región de pH intermedio, donde de acuerdo al diagrama de distribución para Pb, las especies Pb^{2+} y $Pb(OH)^+$ de plomo son las dominantes en solución. También la adsorción de los iones xantato ocurrió indiferente de las especies iónicas de plomo previamente adsorbidas sobre la superficie. Los sitios superficiales disponibles para la adsorción del ion xantato (X^-) se incrementaron en presencia del ion Pb^{2+} , lo anterior ocurrió porque disminuyó la disponibilidad de iones plomo en la superficie de galena y el ocupamiento de cationes libres en los sitios de la superficie. Una consecuencia de lo anterior es que se observó un incremento de los picos de intensidad característicos de etilxantato de plomo. Dependiendo de la concentración de Pb^{2+} o de la concentración del ion xantato en las soluciones, se formaban monocapas o multicapas de etilxantato de plomo como el mayor producto en la superficie de galena.

Leppinen, Basilio⁵², en 1988 hicieron un estudio espectroelectroquímico con la técnica de reflectancia total atenuada, construyeron una celda para medir in situ espectros FTIR de la adsorción de etilxantato sobre galena en pH=9.2. La celda permitía el control del potencial mientras se acondicionaba el lecho del electrodo e inmediatamente se realizaba el espectro. Los resultados obtenidos muestran que en la superficie de la galena se forma la especie etilxantato de plomo a potenciales en donde el voltamograma se observa una preonda para la quimioadsorción.

Ahlberg y Broo⁵³, estudiaron en 1988 la oxidación del etilxantato en electrodos de oro, platino y galena, en solución alcalina. Cuando el Au es oxidado en soluciones alcalinas de perclorato, dos distintos picos de reducción son observados. En adición de xantato, un pico desaparece y esto puede ser explicado por el desplazamiento del hidróxido adsorbido por el xantato adsorbido. Para el Pt las adsorciones de H^+ y el hidróxido son inhibidas por la adición de xantato. Diversos tipos de adsorciones son posibles, la primera a potenciales negativos se adsorbe el ion xantato, la segunda a potenciales positivos la adsorción del xantato oxidado y cuando los potenciales son altos la adsorción de productos oxidados. La oxidación de la misma galena es inhibida por pequeñas cantidades de xantato, para concentraciones mas altas de xantatos es posible formar multicapas de xantato de plomo sobre la superficie, como se demostro por espectroscopia de reflectancia FTIR.

En 1989 Page⁵⁴ y colaboradores utilizaron la espectroscopía de rayos X fotoelectron para investigar la reacciones de adsorción de amilxantato de potasio (KAX) en PbS precipitado. Los resultados fueron relacionados con la prueba de flotación realizadas en un tubo de Hallimond de una muestra de alta pureza de PbS natural y se usaron para interpretar la respuesta de flotación posterior. La preoxidación de la superficie fue un prerequisite necesario para la quimioadsorción de colectores xantato sobre la superficie de PbS y galena. Se confirma con la información electroquímica publicada anteriormente en la literatura, que la oxidación debida solamente al oxígeno disuelto en soluciones acuosas, no es suficiente para proveer el grado de oxidación de la superficie necesaria para la quimioadsorción de colectores xantato. Sin embargo la oxidación química con H_2O_2 , o en los tratamientos de molienda, generan una capa de óxido y de grupos sulfato y tiosulfato lo suficiente como para que ocurra la quimioadsorción de colectores xantato, vía el intercambio iónico de los xantatos y esas especies. Si se forma una capa de xantato de plomo su espesor dependerá de las cantidades relativas y la solubilidad de dichos compuestos. La formación de la capa de xantato de plomo, es necesaria para producir en la superficie de la partícula su condición de hidrófobicidad con la cual es posible flotar. Además, esta puede ser del espesor suficiente como para sobrepasar la hidrofiliidad de las partes de la superficie

que no han sido oxidadas o donde haya especies oxidadas.

Se publicó en 1990 un artículo de Leppinen⁵⁵ sobre cálculos del equilibrio del sulfuro de plomo y colectores de tipo thiol (xantatos). Se calculó termodinámicamente la quimioadsorción del etilxantato sobre superficies de PbS. Los cálculos se basan en ecuaciones balanceadas, y escritas en términos de constantes de equilibrio, y se resolvieron para determinar el grado de recubrimiento y las concentraciones bajo varias condiciones.

En el año de 1992 los investigadores Broo y Ahlberg⁵⁶ estudiaron la oxidación del mineral galena en soluciones ligeramente básicas, mediante curvas potenciodinámicas. El orden de reacción respecto al pH fue de 0.5 en un intervalo de pH de 8 a 11. El Pb^{2+} y los iones xantato en baja concentración inhiben la oxidación de la galena. La oxidación de la galena a bajos sobrepotenciales procede mediante la reacción superficial que produce complejos de PbOH, ocurriendo lo anterior según sea la deficiencia de Pb en el mineral.

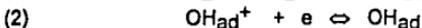
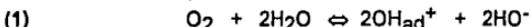
INFORMACIÓN GENERADA EN MÉXICO.

En el año de 1992 Genescá⁵⁷ y Huerta realizaron estudios de la cinética de reducción de oxígeno sobre la galena. Del estudio se presentan las siguientes conclusiones :

- La reacción catódica es la reducción del oxígeno
- La velocidad de barrido de potencial ejerce influencia en la determinación del proceso.
- La variación del potencial de reposo es debido probablemente a la generación de superficiales distintas en la galena cada vez que era desbastada.
- Las curvas de polarización catódica obtenidas para las diferentes concentraciones de O_2 tiene un valor promedio de la pendiente de Tafel de 95.41 ± 4.92 mV decada⁻¹

- El orden de reacción con respecto al oxígeno es : $\frac{d \ln i_c}{d[\text{O}_2]} = 0.23$

- Con base en los experimentos cinéticos el mecanismo más probable es el siguiente :



la reacción global es la siguiente : $O_2 + 2H_2O + 4e \Rightarrow 4 HO^-$

la etapa determinante es la [3] y con la condición de que los intermediarios adsorbidos están presentes para valores de recubrimientos intermedios, o sea bajo condiciones de adsorción de Temkin ($0.2 < \theta < 0.8$). La resolución teórica del mecanismo predice una pendiente de Tafel de $2RT/F$ y un orden de reacción respecto a la concentración de O_2 de 0.25. El orden de reacción y la pendiente de Tafel experimental son cercanos a los

valores teóricos para el mecanismo de reacción propuesto

- El aumento de la velocidad de oxidación está en función del incremento de la concentración de xantato.
- 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.
- Existe un ligero cambio en la relación Pb:S en las capas externas del cristal, modificando la naturaleza semiconductora del tipo-n al tipo-p, además el exceso de plomo en las capas superficiales, se oxidará fácilmente en la presencia de oxígeno, como fue postulado por Plaksin⁵⁸ por lo que cambia el potencial.

En el año de 1992 Cota⁵⁹ publicó un estudio del sistema galena-xantato. Se observaron como productos de la reacción al xantato de plomo, y cuando se trabajó a una concentración 10^{-2} M de xantato, el ión xantato es adsorbido. Al utilizar como colector al xantato y como depresor al dicromato de potasio, se observa que la depresión del mineral se establece a través de la formación de una película de cromato de plomo hidrofílica. A mayor concentración de dicromato la depresión es más rápida.

Juarez⁶⁰ publicó en 1992 un estudio sobre el potencial zeta de la galena en condiciones de flotación. El potencial cero disminuye con la adición del xantato y aumenta con la adición de dicromatos. En el sistema galena-xantato, la velocidad del proceso está controlada por la formación de un compuesto intermedio adsorbido, que en éste caso es el $PbSX_2^-$ adsorbido. En el sistema dicromato-galena, la velocidad de oxidación está controlada por la formación del intermedio $PbCrO_4$ adsorbido.

Valverde⁶¹ publicó un estudio de EIE del sistema galena-xantato. La simulación del sistema galena-xantato-oxígeno fue mediante un circuito eléctrico equivalente, conocido como modelo de dos capas con un 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.

Beltran⁶² publicó un estudio del sistema galena-xantato. Realizó curvas de polarización de sistemas galena-boratos y galena-xantatos en las condiciones de flotación, encontrando 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 $Pb(OH)_2$ ó PbO . También se encontró que las reacciones del sistema galena en el pH de flotación corresponden a reacciones de oxidación de la película de óxido de plomo y que la solución de boratos no parece intervenir en éste proceso de oxidación. Al aumentar la concentración de xantato el potencial a circuito abierto se hace más catódico y la concentración mínima para que

ocurra la oxidación del xantato a dixantógeno es 10^{-3} M, también, al aumentar la concentración de xantatos, se necesita un menor número de barridos sucesivos para que disminuya la corriente en la superficie del electrodo.

Referencias

- 17) Toperi, D. Tolun, R. Bull. Inst. Mining Met., Trans. Sect. C, 78, C191-C197, (1969)
- 18) CA 73, 37641t (1970). Klymowsky I. B. and Salman. T. Can. Inst. Mining. Met. Bull. 1970 63(698), 683-8.
- 19) R. Woods. The Journal of Physical Chemistry. 75, 3, 354-362, (1971)
- 20) CA 76, 156886y (1972). Granville, A. Finkelstein, N. Allison, S. Bull. Inst. Mining Met. Trans. Sect. C. 81, 1-30, (1972)
- 21) CA 79, 148290w (1973). Guitiérrez. C. Miner. Sci. Eng. 1973, 5(2), 108-18
- 22) CA 82, 19748q (1975). Yucasoy A. and Yarar B. Inst. Min. Metall. Trans. Sect. C, C96-C100 (1974).
- 23) CA 84, 153513d (1976). Sen P.K; Ray K.C. Roy, S. Trans. Indian Inst. Met. 28 (4), 337 -42 (1975)
- 24) CA 87, 42241f, (1977). Gardner J. R.; Woods R. Aust. J. Chem. 30 (5), 981-91 (1977).
- 25) CA 89, 96943w (1978). Ahmed, S. M. Int. J. Miner Process 5, (2), 163-174, (1978).
- 26) CA 89, 97101g (1978). Ahmed, S. M. Int. J. Miner Process 5, (2), 175-82, (1978).
- 27) CA 95, 100945s. Navarro A; Guitiérrez C. J. Colloid. Interface. Sci. 81(2), 390-5 (1981).
- 28) CA. 102, 29110W, Kongolo, M; Cases, J. M; Burneau, A; Predali; J.J. Reagents Miner. Ind. Pap. Edited Jones M.J.; Oblatt, R, Inst. Min. Metall. London UK. 79-87 (1984).
- 29) K. C. Pillai; J. O'M Bockris. J Electrochem. Soc.; 131, 3, (1984).
- 30) A. Huerta C.; Estudios de cinética de flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos. Tesis de Maestría. Méx., 1991. Fac. de Química. UNAM.
- 31) Suterland K. L. and Wark I.W. Principles of flotation of sulfide (Melbourne Australasian Institute of Mining and Metallurgy, p350 (1955).
- 32) Minden H.T. Space-charge formation in small PbS particles. J Chem. Phys. 25, 241-8, (1956).
- 33) Reuter B; Stein R. Die Oxydation von Bleisulfid bei niederen Temperaturen. Z. Electrochem., 61, 440-54, (1957).
- 34) Kolomits R.T. Mechanism of photoconduction and in lead sulphide layers. Izvest. Akad. 78-80, 1952
- 35) Leja J. Little L.H. and Pling G. W. Xanthate adsorption using infrared-red

- spectroscopy. *Trans. Instin. Min. Metall.* 72, 407-23, (1963).
- 36) Little L.H. *Infrared spectra of adsorbed species* (London: Academic Press, 1966), p428
- 37) Poling G.W. and Leja J. *Infrared studies of xanthate adsorption on vacuum deposited films of lead sulfide and metallic copper under conditions of controlled oxidation.* *J. Phys. Chem.* 67, 2121-7, (1963).
- 38) Abramov A.A *Method for quantitative determination of the sorption form of solvents on mineral surfaces.* *Sov. Min. Sci.* 4, 212-6 (1968)
- 39) M. en C. Antonio Huerta Cerdán comunicación personal.
- 40) Finkelstein N. P Granville A. and Allison S.A. *Review reactions in flotation system galena-xanthate-oxygen* *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process Extr. Metall.)* 81, c1-c29 (1972).
- 41) Szegłowski Z. *Electric potential of local galvanic elements on the galena and their influence upon the adsorption of potassium xanthate.* In *physics of interfaces (Proc. 3rd. Int. Congr. Surface Activity, vol 2)* 110-1, (1960).
- 42) Finkelstein N. P Granville A. and Allison S.A. *Op. Cit.*
- 43) A. Huerta C.; *Op. Cit.* pag. 62
- 44) Finkelstein N. P Granville A. and Allison S.A. *Op. Cit.*
- 45) A. Huerta C.; *Op. Cit.* pag. 57
- 46) CA 104: 92745 (1985) Ogorodnikov, Yu. I.; Izmailov, Kh.; *Komplekz Ispol'z. Miner. Syr'ya*; 8, 59-62, (1985).
- 47) P.E Richardson and C.S. O'Dell *J. Electrochem. Soc.*; 132, 1350-56, (1985).
- 48) Schuhmann, D. Guinard, Baticle. *J. Electrochem. Soc.*; 134, 5, 1128-1132, (1987).
- 49) Schuhmann, D. Vanel, P.; Talib, Abdullah. *J. Chim. Phys, Phys-Chim Biol*, 85, 4, 551-554, (1988).
- 50) CA 108:64564t Lekki, Janusz; Chemielewski, Tomasz. *Fizykochem. Probl. Mineralurgii*; 19, 99-110, (1987).
- 51) CA 108:208141c Popov, S. R.; Vucinic, D. R.; *Colloids. Surf.* 30, (3-4), 387- 400, (1988).
- 52) CA 109:234553d. Leppinen J.O, Basilio C.I.; Yoon R.H. *Proc. Int. Symp. Electrochem. Miner. Met. Process*; 2, 88-21, (1988).
- 53) CA 109:217944q Ahlberg, Elisabet; Broo, Ann Eifstroem. *Proc. Int. Symp. Electrochem. Miner. Met. Process*; 2, 36-48, (1988).
- 54) CA 110:79806p. Page P.W. ; Hazell L. B. *Int. J. Miner. Process.* 25(1-2), 87-100, (1989).
- 55) CA 114:106271b. Rastas J.K. Stern. P.M. Leppinen J.O. *Can Metall. Q.* 29(4),249-55, (1990).

- 56) CA 116:63946y Ahlberg, Elisabet; Broo, Ann Elfstroem. J. Miner. Process. 33(1-4) 145-43, (1991).
- 57) A. Huerta J Genescá.; Mecanismo y cinética de reducción del oxígeno sobre galena. *Afinidad* 49(437) 49-52 (1992).
- 58) Plaksin I.N and Bessonov S.V. Role of gases in flotation reactions. In *electrical phenomena and solid/liquid interface* (London:Butterworths, 1957), 361-7. (Proc. 2nd. Int. Congr. Surface. Activity. vol 3).
- 59) Cota Romero, F.; Estudios de voltametría cíclica de xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Tesis Licenciatura. Méx. 1992. Fac de Química. UNAM.
- 60) Juárez Hernández A.; Estudio electroquímico del xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre galena. Tesis Licenciatura. Méx. 1992. Fac de Química. UNAM.
- 61) Valverde Valdés, J. M. Impedancia electroquímica de la galena en las condiciones de flotación. Tesis Licenciatura. Méx. 1992. Fac de Química. UNAM.
- 62) Beltrán Mejía L. Oxidación de la galena en las condiciones de flotación. Tesis Licenciatura. Méx. 1993. Fac de Química. UNAM.

HIPÓTESIS

Los estudios realizados hasta el momento sobre los minerales sulfurados y los colectores usados para la flotación intentan responder a las siguientes preguntas : ¿Cual es la naturaleza química de la superficie de los minerales sulfurados en donde los colectores xantatos se adsorben o reaccionan? ¿ Cual es el papel que juegan las especies superficiales oxidadas en la adsorción de los xantatos?.

Las respuestas a las preguntas anteriores son muchas y a veces contradictorias entre si. Por lo tanto los estudios de las reacciones ocurridas entre colectores y el mineral sulfurado galena es un tema que aún no se puede considerar agotado. Otro motivo para continuar las investigaciones sobre este tema se sustenta en el deseo de realizar los procesos de flotación sin presencia de colectores. Para lograr lo anterior es necesario caracterizar al mineral como sólido y además entender cuales son los principales fenómenos que ocurren entre el mineral y los colectores. Un hecho que hasta el momento sigue siendo controversia es el papel del oxígeno en los fenómenos de flotación. Existen dos modelos sobre la participación del oxígeno en la flotación⁶³:

Modelo⁶⁴ I. La galena se comporta como un semiconductor de tipo n. El oxígeno en la solución se adsorbe en la superficie de galena y crea una capa vacía en la región de espacio de carga. En lugar de competir con la adsorción de etil xantato de algún modo mejora la adsorción de los aniones de etil xantato y por lo tanto se induce la formación de una superficie hidrofóbica.

Modelo⁶⁵ II. La galena se comporta como un metal en proceso de corrosión, presentandose un potencial mixto. El oxígeno es electroquímicamente reducido en la interface galena/solución, concertadamente con una oxidación del mineral o del anión etilxantato de potasio, o con ambas reacciones, y los productos de reacción se precipitan en la superficie formando una fase hidrofóbica de composición desconocida. Estos dos modelos han sido criticados, y lo único que está muy aceptado es el hecho de que el oxígeno se reduzca electroquímicamente⁶⁶; son varios los estudios donde se niega las propiedades semiconductoras de la galena, aparte de la notables excepciones Richardson⁶⁷ y Shuchmann⁶⁸, se ha encontrado poco acerca de los estados de energía (la estructura de bandas) de la región interfacial, cuando se aplican potenciales en los cuales ocurre la flotación.

Para conocer el papel del oxígeno Dianzuo⁶⁹ realizó un estudio teórico con galena sin óxido y encontró que cuando el oxígeno se aproxima a la superficie, el exceso de carga de los átomos de azufre se transfiere a las moléculas de oxígeno. Como resultado, la carga neta de los átomos de S decrece, mientras que la carga neta de las moléculas de O₂ empieza a ser más negativa. La superficie no es fácilmente oxidada y las moléculas

de O_2 son fisioadsorbidas⁷⁰. Como resultado de la oxidación superficial de galena los fenómenos que ocurren es la reducción de O_2 , mientras se produce azufre elemental S^0 . Este último es considerado como una especie hidrofóbica responsable de la flotación por sí misma del mineral galena⁷¹.

La hipótesis de trabajo era la siguiente, con la técnica de EIE se podía determinar la naturaleza química de la superficie de los minerales sulfurados en condiciones de flotación. Con la técnica de EIE se esperaba encontrar evidencia concluyente de la oxidación de la superficie, además se esperaba construir un modelo que describa la interfase mineral/solución. El objetivo del trabajo era caracterizar la interfase del sistema mineral de galena/solución de xantatos en presencia de un acondicionador de pH (boratos).

Referencias

- 63) Fletcher S. and Horne M.D. *Internat. J. Min. Process.* 33, 1-4 (1990)
Edited K.S Eric Forssberg. Elsevier Sci. Pub. 1991 Netherlands.
- 64) I. N Plaksin I.N and R. Sh. Shafeev, *Inst. Min. Metall. Trans.* 72, 715, (1963).
- 65) K. C. Pillai; J. O'M Bockris. *J Electrochem. Soc.*; 131, 3, (1984).
- 66) Finkelstein N. P Granville A. and Allison S.A. Review reactions in flotation system galena-xanthate-oxygen *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process Extr. Metall.)* 81, c1-c29 (1972).
- 67) P.E Richardson and C.S. O'Dell *J. Electrochem. Soc.*; 132, 1350-56, (1985).
- 68) Schuhmann, D. Guinard, Baticle. *J. Electrochem. Soc.*; 134, 5, 1128-1132, (1987).
- 69) Sun Shuiyu, Wang Dianzuo and Li Bodan. *Proc. third Int. Symp. Electrochem. Miner. Mat. Process; III* (edited by R. Woods), *Electrochem. Soc.* (1992).
- 70) CA 110:79806p. Page P.W. ; Hazell L. B. *Int. J. Miner. Process.* 25(1-2), 87-100, (1989).
- 71) Sun Shuiyu. *Op cit.* pag. 19.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

Se realizaron mediciones con varias técnicas para determinar los fenómenos ocurridos en la interfase entre el mineral galena y las soluciones de etilxantato de potasio. El orden en que fueron usadas las técnicas tiene su origen en aplicar una metodología capaz de lograr los objetivos inicialmente establecidos. Se consideró que lo primero a realizar con el mineral a estudiar era comprobar si reunía las cualidades suficientes como para ser objeto de estudio, por lo tanto se realizó el análisis químico del mineral y su caracterización por difracción de rayos x. Luego se caracterizó al mineral y a la solución por separado en sus respuestas eléctricas, por lo que determino su resistividad. La siguiente medición realizada, fue determinar el potencial de circuito abierto, para que las siguientes mediciones fuesen alrededor de estos valores de potencial. En los potenciales de circuito abierto se presentan los fenómenos espontáneos que deben de ocurrir en la cubas de flotación. Después se realizaron las mediciones voltamperométricas para determinar cuales pueden ser los potenciales de corriente nula. Con base en los potenciales determinados anteriormente se efectuaron mediciones de EIE. Con el conjunto de mediciones se caracterizó la interfase entre el mineral y las soluciones de etilxantato de potasio. Las concentraciones que se utilizaron de colector son parecidas a las usadas en operación en planta, aunque en la concentración de $10^{-2}M$ se esperaba observar fenómenos diferentes por ser una concentración de saturación.

MATERIAL.

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. Por lo anterior se efectuaron mediciones de difracción de rayos x sobre el material y se informa de la composición química de esta misma muestra de mineral. Las menas del mineral galena del estado de Guerrero en México están asociadas⁷² con esfalerita, marcasita y piritita.

METODOLOGÍA USADA EN EL ANÁLISIS QUÍMICO DEL MINERAL.

Análisis de Pb por absorción atómica del mineral : Se pesa una muestra de galena molida en mortero de agata de alrededor de 0.01 g. La muestra se disuelve en 5 ml de $HClO_4$ y se calienta hasta evaporar. Luego se recupera en agua bidestilada y se afora

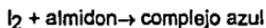
a 50 ml, de preferencia se toman 5 ml del primer aforo y de nuevo se afora a 50 ml. Se realizan lecturas en un equipo absorción atómica Varian AA 1475.

Análisis de impurezas en galena por absorción atómica: Se pesa una muestra de galena molida en mortero de agata de alrededor de 0.5 g. La muestra se disuelve en 20 ml de HCl, se calienta y cuando se evaporen alrededor de 10 ml se agregan 5 ml de HNO₃, luego se calienta a sales húmedas (muy importante que el residuo no llegue a secarse). Se recupera con una solución de acetato de amonio al 10%, luego se afora con la misma solución (no con agua) a 50 ml. Se realizan lecturas en un equipo absorción atómica Varian AA 1475.

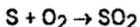
Análisis de azufre en mineral galena por volumetría: El método en general consiste en una combustión de la muestra para analizar los productos de combustión de azufre. La muestra fue quemada en un horno a 1650 °C con una corriente de O₂, la combustión duro 6 minutos, los productos de combustión (90% de SO₂ y 10% de SO₃) fueron acarreados por una corriente de O₂ a una bureta para ser titulados. La solución donde se burbujan los productos de combustión de azufre fue preparada de la siguiente manera: Aproximadamente 2 ml de una solución de yoduro de potasio, y almidon fueron añadidos a 80 ml de una solución de 1% en peso de ácido clorhídrico. Una pequeña cantidad de una solución de yoduro de potasio (KIO₃) es agregada, con el procedimiento anterior se establece el equilibrio químico:



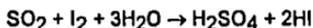
El yoduro y el almidon forman un complejo de color azul:



la reacción de combustión es:



el producto de combustión SO₂ reduce al yodo a yoduro y destruye al complejo yoduro almidon, por lo que la coloración cambia de azul a incoloro:



Una vez realizada la reacción, es añadida una solución de yodo de una bureta calibrada hasta que aparezca la coloración azul que originalmente el SO₂ decoloro. El volumen de yoduro de la solución requerida es leída directamente como porcentaje de azufre.

METODOLOGÍA USADA EN DE LAS MEDICIONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se utilizó una muestra de 0.5g y de un tamaño de -150µm. La determinación del espectro fue realizada en un equipo Siemens 300, velocidad con que se efectuó la medición fue de 2°/min/2cm/min. La longitud de onda usada fue 1.5405 Å correspondiente a la línea Kα del Cu. Los valores de distancia (d_{HKL}) entre los planos

reticulares detectados experimentalmente y los recopilados del archivo de Fichas de Difracción de las normas ASTM son comparadas entre sí.

DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE LA RESISTENCIA ELÉCTRICA DEL MINERAL CON LA TEMPERATURA.

Se realizaron pruebas de caracterización de transporte eléctrico, utilizando un refrigerador de ciclo cerrado de helio con diodo de silicio como sensor de temperatura. La técnica utilizada para establecer el valor de la resistividad es la de cuatro puntas con corriente directa, con los contactos eléctricos se hicieron con plata coloidal. Las corrientes obtenidas fueron seguidas mediante vóltmetros HP 3478 A. El intervalo de temperaturas en el que se realizaron las mediciones fue de 10 a 300 K.

METODOLOGÍA USADA EN LA MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LAS SOLUCIONES.

Se midió la conductividad de las soluciones de regulador de pH preparado con iguales concentraciones (10^{-1} M) de ácido bórico y borato de sodio. El equipo usado fue un conductímetro Tacussel CDRV 62. La constante de celda es de 1.0204 cm^{-1} .

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.

Todas las soluciones de trabajo se prepararon con agua bidestilada. Se prepararon soluciones empleando xantato etílico de potasio a concentración 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, con un regulador de pH 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 el valor de 9.2. Se prepararon soluciones que contenían solamente el regulador de pH, éstas soluciones tenían una concentración de 10^{-1} M de ácido bórico y 10^{-1} M de borato de sodio.

Se prepararon también soluciones de xantato etílico de potasio a concentración 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, sin amortiguador de pH, sólo para las pruebas de potencial tiempo. 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.

PREPARACIÓN DEL ELECTRODO.

De la roca original, que contenía el mineral, se cortaron pedazos de mineral con una sierra de disco de diamante de aproximadamente 5 mm de espesor y área de 1 cm^2 . Uno de estos fragmentos fue montado en un electrodo. El pedazo de galena se elige teniendo en cuenta que la parte que va a quedar expuesta debe presentar una cara uniforme, de área definida, de superficie plana, lisa y libre de porosidades. La galena

se une al alambre con un pegamento conductor de plata o con soldadura de estaño plomo, y se completa el electrodo fijándolos con resina epoxy (araldite) no conductora, de colada en frío. Con lo anterior se presenta una cara a la solución que se renueva con cada pulido antes de la experimentaciones, veáse figura 4.1. 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. Estos desbastados se realizaron con papel de carburo de silicio de tamaño de grano 600. Antes de iniciar las pruebas electroquímicas se pulió el electrodo con papel de carburo de silicio en presencia de nujol, se enjuagaba con tricloroetileno la superficie y a continuación se enjuagaba con acetona.

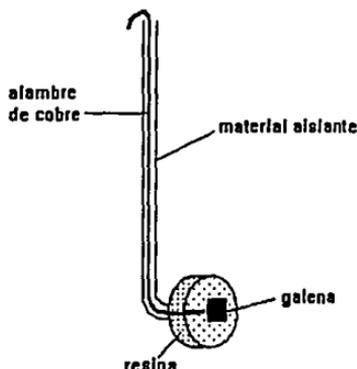


Figura 4.1 Electrodo de trabajo.

CELDA DE MEDICIONES

La celda utilizada fue la común de 5 bocas. Se utilizaron tres electrodos, el de trabajo era el del mineral embebido en la resina epoxy, el contraelectrodo era de grafito y el electrodo de referencia era el de calomel saturado (SCE).

EQUIPO USADO EN LAS MEDICIONES DEL POTENCIAL DE REPOSO.

La parte experimental se dividió en dos partes, en la primera se estudió la variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para el sistema galena-boratos, galena-xantatos, y galena-boratos-xantatos, y en la segunda parte se hicieron pruebas de impedancia con los sistemas anteriormente citados.

Para realizar la primera parte se necesitó de una celda de vidrio con una capacidad de 1 litro, con entrada para 5 elementos, un multímetro de alta impedancia, un cronómetro, un microscopio, un agitador magnético y un electrodo de calomel saturado. La figura 4.2 muestra la celda donde se realizaron las mediciones.

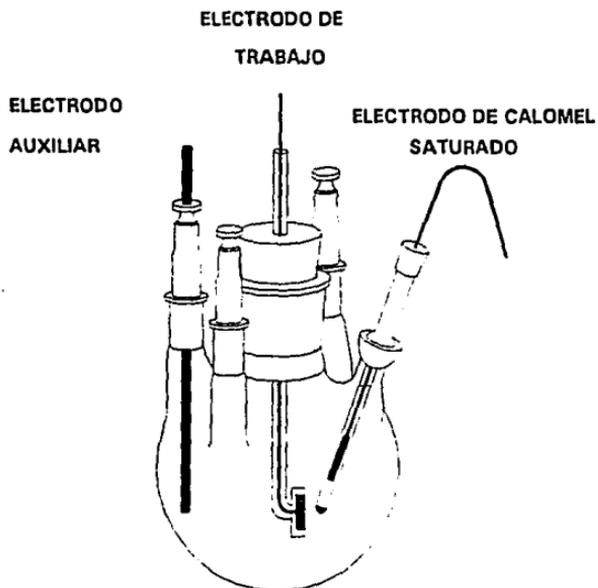


Figura 4.2 Celda de trabajo

METODOLOGÍA USADA EN LAS MEDICIONES DEL POTENCIAL DE REPOSO.

Los pasos seguidos al efectuar las pruebas fueron los siguientes:

- 1.- Preparar el electrodo de galena como se indica en la parte de preparación del electrodo.
- 2.- Verificar la calidad del desbastado en el microscopio.
- 3.- Depositar en la celda aproximadamente 500 ml. de la solución a emplear.
- 4.- Hacer las conexiones necesarias usando caímanes y colocar el electrodo de calomel dentro de la celda.
- 5.- En el caso de las soluciones que deben ser agitadas, se acciona el interruptor correspondiente en el agitador magnético.

6.- Se pone el multímetro en funcionamiento en posición para tomar las lecturas en milivolts.

7.- Se inicia la corrida accionando el cronómetro y registrando los valores de potencial en el momento en el que se sumerge el electrodo de trabajo (galena)

8.- Hacer lecturas a ciertos intervalos de tiempo. El tiempo máximo de prueba fue de 3 horas para todas las corridas.

METODOLOGÍA USADA EN DE LAS MEDICIONES DE VOLTAMPEROMETRIA.

Se efectuaron barridos de potencial partiendo de un potencial 0 mV SCE a -800 mV SCE y regresando de este último valor a 0 mV SCE, la velocidad de barrido fue de 2 mVs⁻¹. Las mediciones se realizaron con un equipo SOLARTRON 1286. Los barridos comenzaban una vez realizadas las conexiones después de sumergido el electrodo.

Se realizaron también mediciones partiendo de un potencial de -200 mV SCE y terminando la prueba hasta alcanzar un potencial de 600 mV SCE; la velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ el equipo utilizado era un potencióstato Vimar GB-02. En estas mediciones se utilizaron concentraciones de xantatos de 10⁻³ M y 10⁻⁴ M de xantato etílico de potasio. Se efectuaron barridos sucesivos sobre el mismo electrodo sumergido y sin lijar. Las mediciones se realizaban cuando la variación del potencial de circuito abierto fuera de 0.1 mV en 4 segundos.

EQUIPO USADO EN LAS MEDICIONES DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.ELECTROQUÍMICA (EIE).

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 potencióstática CAPCIS MARCH; (figura 4.3) y ésta a su vez a una computadora personal pc GAMA XT que recibe los datos generados, gracias a software escrito en la Universidad de Manchester especialmente para el propósito, (SHEILA).

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. La amplitud fijada fue de 0.02 VRMS.

Cuando se utilizó el analizador VOLTECH TF2000 las frecuencias de barrido fueron 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,

mientras que a frecuencias menores, aparecen distorsiones cuya interpretación es muy compleja.

La resistencia a través de la cual el equipo mide la respuesta de corriente obtenida, o resistencia externa de referencia, debe 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 analizador VOLTECH TF2000 fue de 10 k Ω . Se efectuaron también mediciones de EIE con un potencióstato equipo SOLARTRON 1286 (Electrochemical Interface) y analizador de respuesta de frecuencia SOLARTRON 1250. Las mediciones de EIE se efectuaron en el intervalo de frecuencias de 50 KHz a 50 MHz: La amplitud fue de 10 mV de pico a pico. En el caso de soluciones en las cuales sólo se presentaba el acondicionador de pH el valor de la resistencia fue de 100 Ω y en el caso donde se encontraba presentes xantatos el valor de la resistencia fue de 1K Ω .

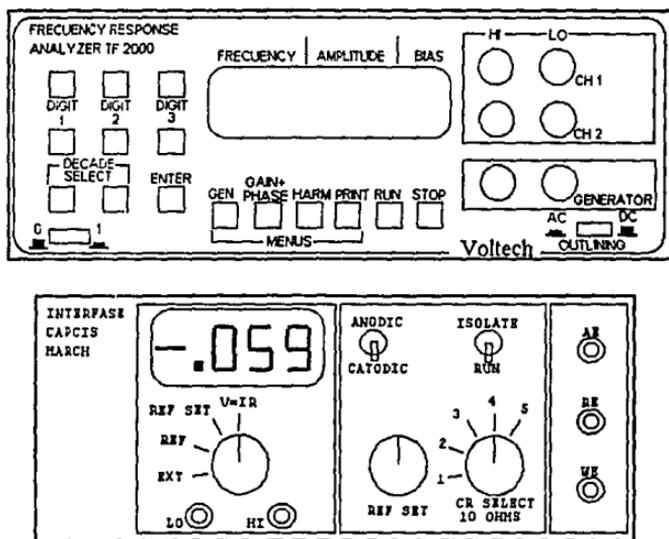


Figura 4.3 Equipo utilizado

Con el objeto de comprobar la veracidad de los resultados, los experimentos se efectuaron varias veces, verificando su reproducibilidad.

Se fijaba el valor de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (galena) y el de referencia de calomel, lo anterior se realizaba utilizando la interfase potencioestática CAPCIS MARCH ζ SOLARTRON 1286. La diferencia de potencial fue mantenida constante gracias a la interfase potencioestática, garantizando así que el sistema esté en estado estacionario. Los valores de diferencia de potencial aplicado a las mediciones de impedancia están incluidos el intervalo de potencial de 0 mV (SCE) a -400 mV (SCE), por que este intervalo es lo suficientemente amplio como para observar los fenómenos ocurridos alrededor del valor de potencial mixto.

En la tabla siguiente se presenta un resumen de las pruebas de EIE efectuadas con el equipo VOLTECH TF2000 .

SISTEMA	CONCENTRACIÓN MOLAR XANTATO	POTENCIALES mV (SCE)
Galena-Boratos.	0	0, -100, -200, -300, -400
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-4}	0, -100, -200, -300, -400
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-3}	0, -100, -200, -300, -400
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-2}	0, -40, -80, -100, -145, -170, -200, -300, -400

Tabla 4.1

En la tabla siguiente se presenta un resumen de las pruebas de EIE efectuadas con el equipo SOLARTRON 1286

SISTEMA	CONCENTRACIÓN MOLAR XANTATO	POTENCIAL mV (SCE)
Galena-Boratos.	0	0, -100, -200, -300
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-3}	0, -100, -200, -300, -400
Galena-Boratos-Xantatos.	10^{-4}	0, -100, -150, -200, -300, -400

Tabla 4.2

Como paso siguiente los resultados experimentales fueron analizados en el paquete de simulación de Boukamp. Se usaron los datos de frecuencia, impedancia real, impedancia imaginaria, para simular el sistema en modelos de circuitos eléctricos equivalentes, con lo cual obtuvieron los valores posibles de los elementos presentes en

el circuito, y con su interpretación se describen los fenómenos ocurridos en la interfase mineral solución.

METODOLOGÍA USADA EN DE LAS MEDICIONES DE IMPEDANCIA.

- a) Se preparó el electrodo de galena. Se verificó al microscopio la calidad del pulido.
- b) Se depositaron en la celda aproximadamente 500 ml de solución.
- c) Se colocaron los electrodos auxiliar, de referencia y de trabajo, conectando cada uno de ellos a la interfase.
- d) Se midió el potencial de reposo de la solución, y fijo el potencial de la prueba en la interfase potencioestática. Se especificó la resistencia externa en el mismo aparato.
- e) Se especificaron la amplitud, intervalo de frecuencias, número de mediciones y tipo de barrido a efectuar, en el analizador.
- f) Se cargó el programa SHEILA, en la computadora, y se le preparó para recibir el análisis con los parámetros especificados.
- g) Se colocaron los interruptores de la interfase en las posiciones Anodic, y Run. Se inició en el analizador VOLTECH TF2000 la corrida.

El informe obtenido de SHEILA consistió en la respuesta del sistema para cada frecuencia aplicada, además de los diagramas de impedancia correspondientes. El vector de impedancia se informa en sus componentes, que fueron la componente real y la imaginaria. Los archivos de estos datos fueron renombrados como código ASCII para ser importados al paquete ORIGIN donde se trazó el gráfico y se preparon para ser leídos por medio del paquete de simulación de Boukamp.

En el paquete de simulación de Boukamp se resolvieron las funciones de transferencia correspondientes a los circuitos eléctricos equivalentes más factibles para modelar el sistema.

Referencias

- 72) Minerals of México Panczner W.D. Von Nostrand Reinhold C.I. USA 1987

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química de la galena se obtuvo previa disolución química de la muestra por la técnicas analíticas de absorción Atómica de Flama e Iodimetría. Los resultados del análisis químico se muestran en la siguiente tabla :

Porcentaje en masa	Pb	Fe	Zn	Ag	Cu	S
%	86.25	0.88	0.12	0.17	0.17	12.40

Tabla 5.0

Después del plomo el mayor componente del mineral estudiado fue el hierro y el cobre, muy probablemente en forma de pirita (FeS_2) o calcopirita (CuFeS_2). No se utilizó PbS sintético porque en la literatura existe amplia información sobre este. Se utilizó un mineral con alrededor de 1% de impurezas, consideramos que si existe alguna desviación de los resultados obtenidos en esta investigación con los resultados obtenidos con PbS de la literatura se debe a estas impurezas.

RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se molio una muestra del mineral de 0.5g y un tamaño de $150\mu\text{m}$. Los valores de distancia (d_{HKL}) entre los planos reticulares detectados experimentalmente y los recopilados del Archivo de las fichas de Difracción Normas ASTM son comparados entre sí. Véase figura 5.1 página siguiente.

El difractograma de rayos x presentó cuatro picos de máxima intensidad, a los valores de 2θ de los cuales corresponden a las distancias reticulares 3.3984, 2.9472, 2.0878 y 1.7826 \AA . Comparando estos valores con los recopilados en el Meck Index. 3.429, 2.969, 2.099 y 1.79 \AA , se puede comprobar así que los valores de los picos teóricos y experimentales varían en promedio 0.59%.

Esta información permite afirmar que la muestra del mineral utilizado corresponde a una galena. Las impurezas son menores en su totalidad al 5% porque esta técnica no las detecto. Con estas mediciones no se pudo determinar las composición de las impurezas. Con base en los resultados del análisis químico y de la medición de difracción de rayos x, se decidió utilizar esta muestra de mineral para un estudio de la naturaleza química de la superficie de galena en condiciones de flotación.

RESULTADOS DE LA MEDICIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA SOLUCIÓN.

La resistividad promedio de las soluciones tuvo un valor de $89.09 \Omega\text{cm}$. La solución presenta una conductividad promedio común a soluciones acuosas.

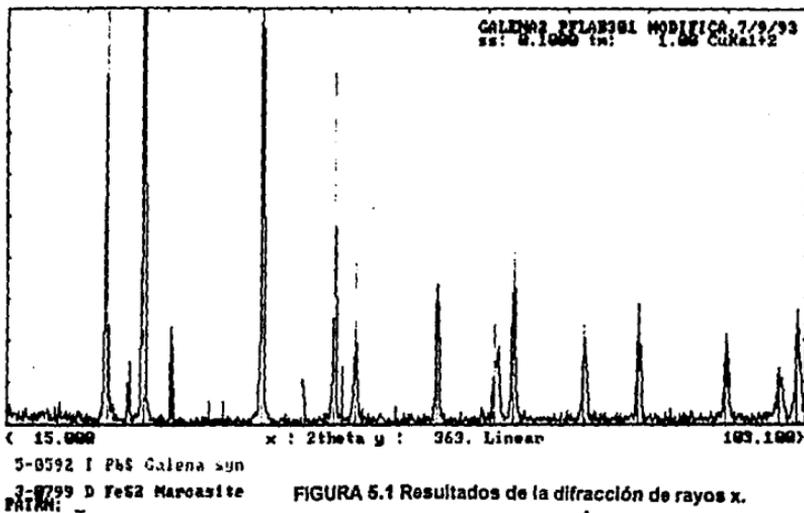


FIGURA 5.1 Resultados de la difracción de rayos x.

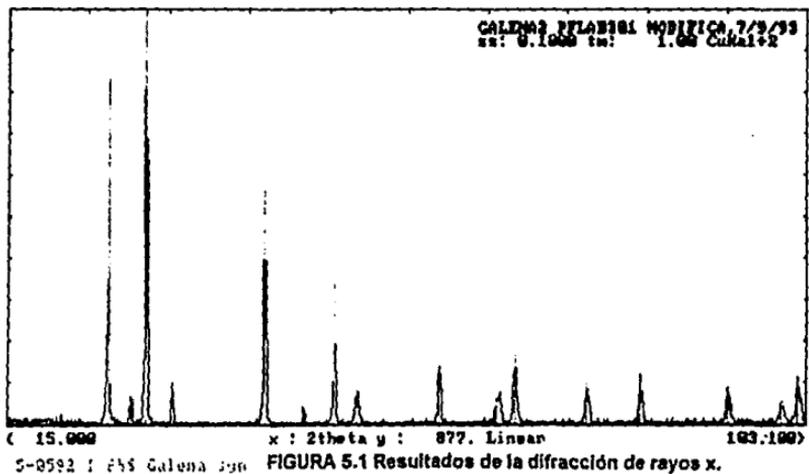


FIGURA 5.1 Resultados de la difracción de rayos x.

RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DEL SÓLIDO

Este experimento se realizó registrando el potencial eléctrico del sólido en función de la temperatura. El gráfico de la figura 5.2 muestra la respuesta de la resistividad relativa para dos muestras diferentes del mineral galena. En una muestra el mínimo de resistividad tiene lugar a la temperatura de 62.21°K y en otra muestra la temperatura donde se presenta dicho mínimo es de 92.11°K. En los dos casos no parece que el mineral siga la regla para semiconductores de menor resistividad a mayor temperatura, en todo el intervalo de temperaturas. Lo anterior se puede explicar por el hecho de que las muestras contenían otros minerales en un porcentaje en peso de aproximadamente de 1%, las cuales le infieren al mineral un carácter de semiconductor degenerado.

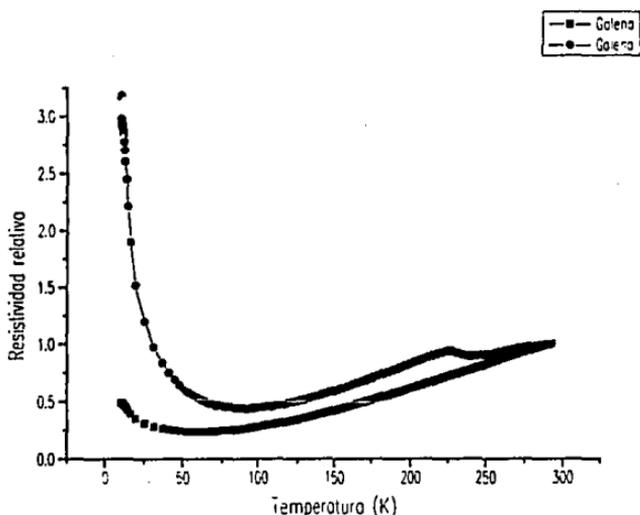


Figura 5.2. La resistividad relativa en función de la temperatura del mineral galena

PRESENTACIÓN DE LAS PRUEBAS DE VARIACIÓN DEL POTENCIAL DE REPOSO CON RESPECTO AL TIEMPO.

Se presentan en la tabla 5.1 las condiciones en las que se llevaron a cabo las pruebas de potencial de reposo-tiempo y sus gráficas correspondientes son de la figura 5.3 a la 5.14. Las variables de estas pruebas son la concentración de xantato y el régimen hidrodinámico. En los procesos industriales la molienda del mineral y la permanencia

en las cubas de flotación es un proceso menor a 20 minutos, sin embargo se midieron alrededor de 3 horas en inmersión, para obtener un intervalo de potenciales donde se realizaran las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica y estuvieran incluidas todas las reacciones sucedidas en la superficie del mineral.

SISTEMA	CONCEN- TRACIÓN	pH	OBSERVACIONES	FIGURA
Galena-Borato	10^{-1} M	9.2	3 Hrs. en reposo.	5.3
Galena-Borato	10^{-1} M	9.2	2.0 Hrs. agitando y 0.5 Hrs. en reposo.	5.4
Galena-Xantato	10^{-2} M	9.05	3 Hrs. en reposo.	5.5
Galena-Xantato	10^{-2} M	9.05	2.5 Hrs. agitando y 0.5 Hrs. en reposo.	5.6
Galena-Xantato	10^{-3} M	7.54	3 Hrs. en reposo.	5.7
Galena-Xantato	10^{-3} M	7.54	2.5 Hrs. agitando y 0.5 Hrs. en reposo	5.8
Galena-Xantato	10^{-4} M	6.94	3 Hrs. en reposo.	5.9
Galena-Borato- Xantato	10^{-2} M	9.2	Adición de Xantato 10 minutos después de sumergir y agitando todo el tiempo.	5.10
Galena-Borato- Xantato.	10^{-3} M	9.2	Adición de Xantato 10 minutos después de sumergir y agitando todo el tiempo.	5.11
Galena-Borato- Xantato	10^{-4} M	9.2	Adición de Xantato 10 minutos después de sumergir y agitando todo el tiempo.	5.12
Galena-Borato- Xantato	10^{-3} M	9.2	Adición de Xantato antes de sumergir el electrodo y sin agitar.	5.13
Galena-Borato- Xantato	10^{-4} M	9.2	Adición de Xantato antes de sumergir el electrodo y sin agitar.	5.13
Galena-Borato- Xantato.	10^{-3} M	9.2	Adición de Xantato después de 30 segundos de haber sumergido el electrodo y sin agitar.	5.14

Tabla 5.1

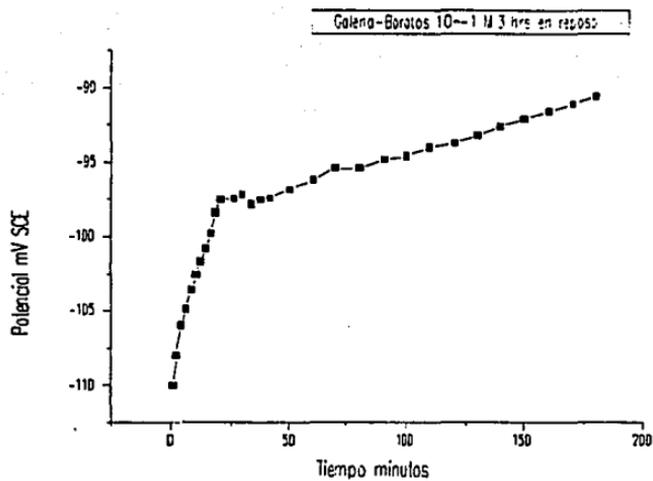


Figura 5.3

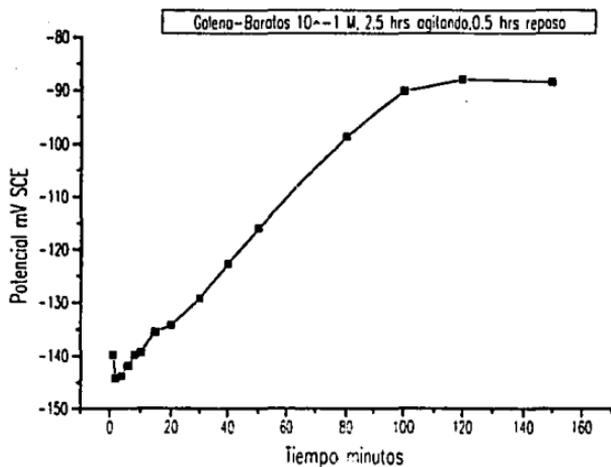


Figura 5.4

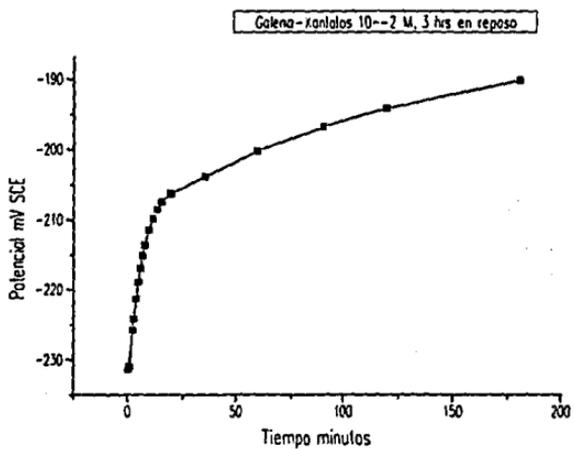


Figura 5.5

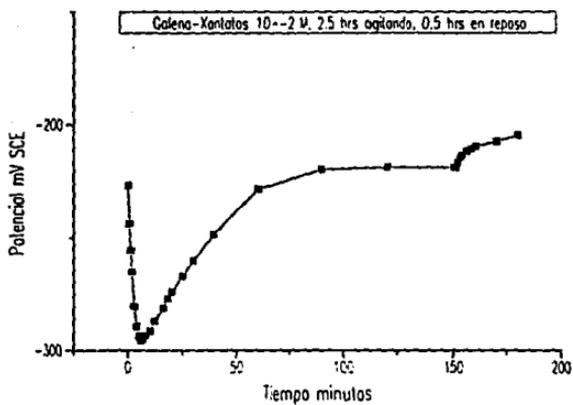


Figura 5.6

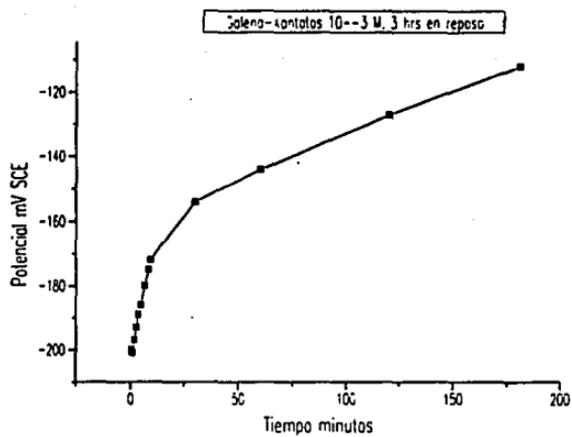


Figura 5.7

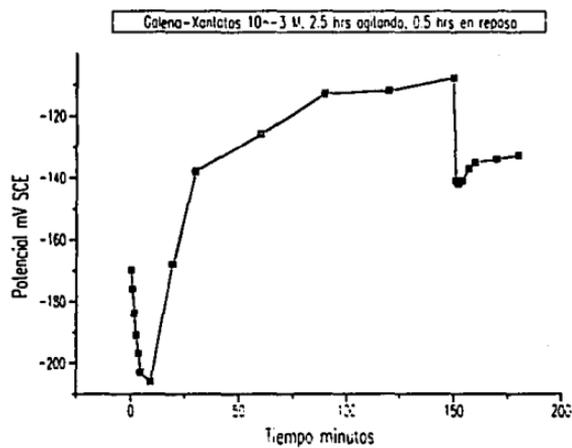


Figura 5.8

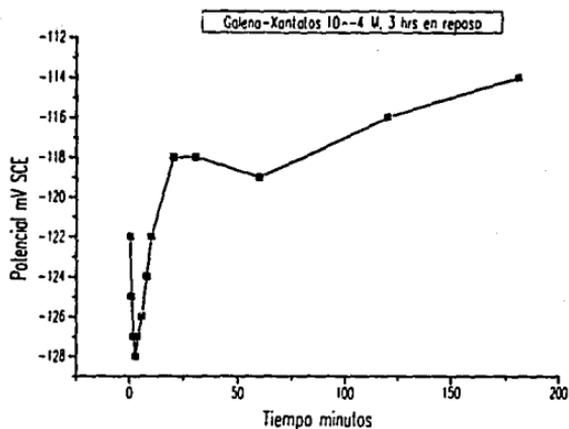


Figura 5.9

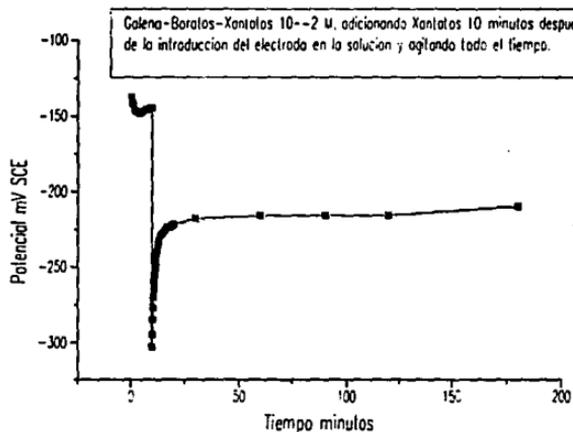


Figura 5.10

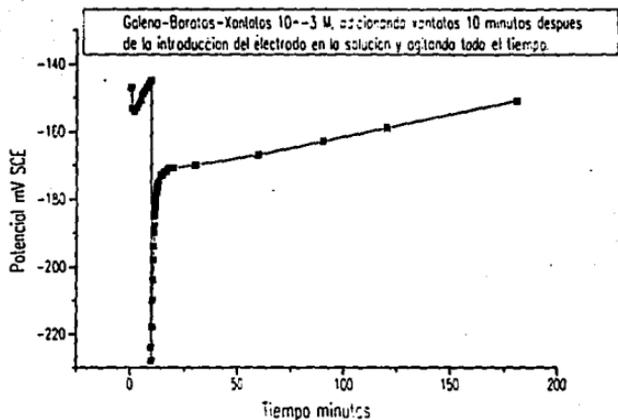


Figura 5.11

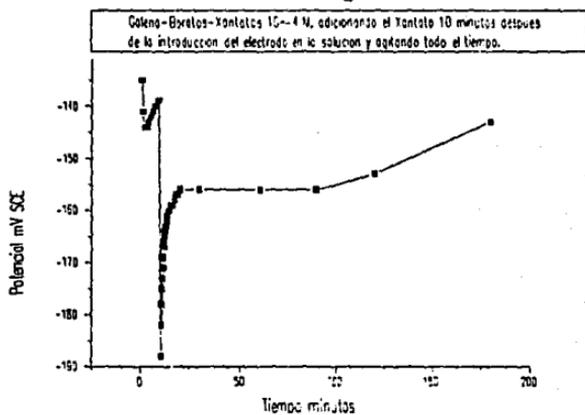


Figura 5.12

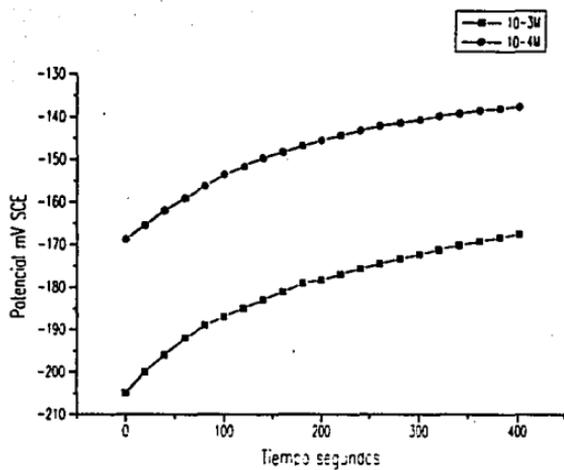


Figura 5.13. 10 minutos sin agitar, con xantatos inicialmente.

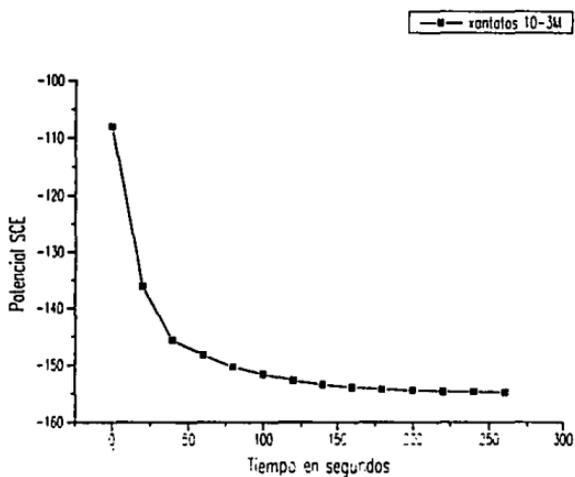


Figura 5.14. Se agrega xantato 30 segundos después de sumergir el electrodo.

Para comodidad del lector se muestra el conjunto de resultados obtenidos de la figura 5.3 hasta la 5.14. Se discute a continuación el conjunto de resultados.

Si se observan los resultados obtenidos, los potenciales donde ocurren las reacciones, están incluidos en el intervalo de -60 mV SCE a -320 mV SCE. Por lo anterior se decidió realizar las mediciones de EIE en un intervalo mayor al anterior, con límites de 0 mV SCE a -400 mV SCE.

Las pruebas realizadas se pueden clasificar en cuatro grupos. A un primer grupo se añadió xantato y se agitó, un segundo grupo contiene también xantato pero no se agitó, un tercer grupo es con el amortiguador de boratos agitando, y un último grupo son con este amortiguador sin agitar. En los casos donde se agitó se observó un cambio en la forma del gráfico en comparación de los casos donde no se agitó.

Al medir el potencial de reposo se puede observar que este varía en general hacia valores más anódicos en el tiempo y en la presencia de iones xantato hacia potenciales más reductores según aumenta la concentración de xantato.

Las variaciones anódicas se explican 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, que el valor del potencial es debido a la misma velocidad en que se realizan las reacciones óxido-reducción, 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 son oxidaciones del mineral, las cuales pueden producir las siguientes especies $Pb(OH)_2$, PbX_2 (xantato de plomo).

Termodinámicamente los valores de potencial medidos se encuentran en la zona dominio de estabilidad del hidróxido de plomo en las condiciones de pH estudiados, veáanse los diagramas de Pourbaix de las figuras 5.16, 5.18 al final de este apartado de mediciones de potencial de reposo.

En los cambios anódicos de potencial, los diferentes valores de éste a circuito abierto son potenciales mixtos, esto se explica porque al reaccionar la superficie del mineral, la cual es heterogénea, cambia a otro estado heterogéneo debido a que los productos de reacción se adhieren a la superficie. En la superficie las reacciones anódicas y catódicas ocurren a diferente velocidad neta pero a igual velocidad entre sí. Suponemos que los diferentes potenciales medidos a circuito abierto son potenciales mixtos y se originan por nueva superficie del mineral. Las imperfecciones de la red cristalina, los defectos dentro del sólido así como en su superficie y las variaciones de la estequiometría, dan como resultado una superficie con áreas de potencial electroquímico diferente, lo cual implica que las zonas anódicas y catódicas se presentan en la misma superficie.

Se observa que los potenciales son más anódicos de lo que se deberían esperar normalmente en un mineral de galena. Estos valores son parecidos a los de un mineral de cobre, es decir a una mezcla de pirita calcopirita, calcocita y galena. Son dos las posibles explicaciones, la primera es que el contacto de cobre formara parte del sistema medido, debido a la presencia de fisuras en la resina epóxi. Este hecho tiene una probabilidad menor de ocurrir puesto que los electrodos de resina Araldite poseen buenas características de colada y la temperatura a la que se trabajó es la ambiente, donde no es común que esta resina falle. El hecho de mayor probabilidad es que la superficie presentará inclusiones de cobre. En este punto es necesario comentar que se desecharon electrodos puesto que las inclusiones se podían observar a simple vista. Se decidió continuar con las muestras porque las impurezas son del orden de 1% en peso de toda muestra, según el análisis químico realizado. Investigaciones anteriores realizadas con mineral extraído de la misma zona muestran que en su superficie se detectó hasta un 7 % en peso de Cobre, mediante un análisis⁷³ puntual utilizando la técnica de microscopio electrónico de barrido.

Consideramos que el amortiguador de boratos es inerte⁷⁴, ya que el único producto entre el plomo y esta solución es $Pb(BO_2)_2$, el cual necesita para su formación del ión BO_2^- , éste es termodinámicamente estable en solución a valores de pH mayores a los que se midió. Por lo anterior, si el amortiguador de boratos es inerte, las posibles reacciones ocurridas para formar el equilibrio mixto son entre el mineral, los hidróxidos, y con los xantatos cuando éstos están presentes, y el oxígeno.

En el caso donde sólo se disolvió el amortiguador de boratos, el cual corresponde a los gráficos de figuras 5.3, 5.4, se observó que al comienzo de la prueba, el potencial se desplaza rápidamente en dirección anódica, hasta aproximadamente -97 mV SCE, en donde se comienza a desplazar más lentamente, esto se puede apreciar fácilmente por el cambio en la pendiente.

Cuando sólo se presenta el amortiguador se pueden presentar dos pares de reacciones que establecen el potencial mixto, según se observa por el cambio de pendiente, es decir un primer par de reacciones son aquellas que ocurren en la superficie recién sumergida y otro par corresponde a los potenciales observados a tiempos mayores de 20 minutos que son las reacciones de los productos formados en la superficie. Lo anterior también ocurre en otras pruebas donde hay xantatos, a tiempos mayores a 20 minutos, figuras 5.5, 5.7, 5.9. La agitación modifica bastante la forma del gráfico, por lo cual el potencial mixto es de un proceso controlado por difusión. Es difícil con estas pruebas determinar cuales son las reacciones ocurridas, pero nuestra primera hipótesis de dos reacciones se cambia por los resultados de las pruebas donde se agitó a una reacción donde la capa de difusión aumenta en el

tiempo. En los casos donde están presentes los xantatos sin agitar, figuras 5.5, 5.7, 5.9 se observan también dos pendientes, el cambio de una pendiente a otra se efectúa a potenciales cada vez más catódicos (-118, -170, -208 mV SCE), según aumenta la concentración de xantatos, es decir, cuando aumenta la concentración los potenciales son más negativos, veáse figura 5.13. Si consideramos que los xantatos son reductores más fuertes que el hidrógeno el medio se comporta de una manera más reductora según aumente su concentración. El hecho de que el xantato sea más reductor que el proton se justifica porque su valor de $E^\circ = -0.81$ ENH, veáse figura 5.15.

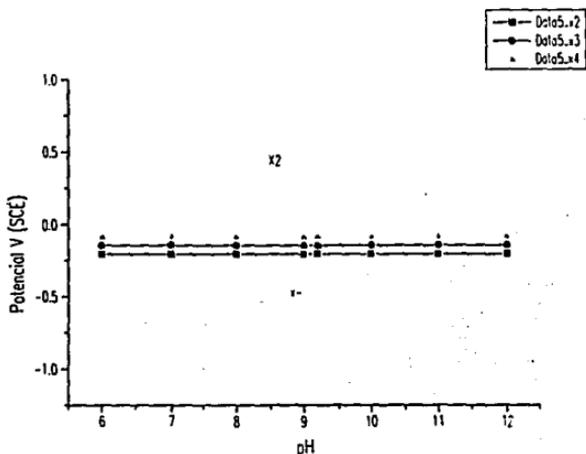


Figura 5.15. Diagrama de Pourbaix para el equilibrio entre el ion xantato y el dixantogeno. Condiciones ■ $[x^-] = 10^{-2}$ M , ● $[x^-] = 10^{-3}$ M , ▲ $[x^-] = 10^{-4}$ M

Para la concentración de xantatos de 10^{-2} , 10^{-3} M se observó que hay un descenso del potencial en dirección catódica, figuras 5.6, 5.8, éste es el tiempo en el cual se difunden los iones xantato hacia la superficie del mineral, o sea, que está transcurriendo el tiempo suficiente para que los xantatos se acerquen y adsorban en la superficie. Lo anterior concuerda con las pruebas donde se varió la concentración de xantato, es decir entre mayor sea la concentración de xantatos en la superficie el potencial deberá ser más reductor. Después de que la superficie se adsorben los xantatos ocurren las reacciones entre las especies oxígeno, xantato y PbS, es hasta entonces cuando se establece un potencial mixto el cual cambia en dirección anódica.

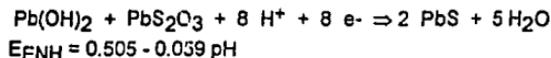
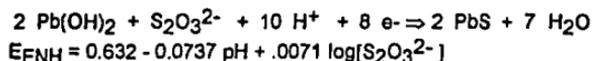
En las figuras 5.4, 5.6, 5.8, se observó un cambio en la variación del potencial con el tiempo a los 150 minutos de inmersión, en este momento se dejó de agitar, lo anterior indica que las reacciones ocurridas en la superficie están controladas por el transporte de masa, y que la capa límite aumenta considerablemente cuando no se agitó.

Las pruebas donde se añadió xantato 10 minutos después de sumergir (figuras 5.9, 5.10, 5.11), confirman la anterior, veáse también la prueba de la figura 5.13. En los casos donde había la presencia de xantatos, desde el principio o desde su agregación a los 10 minutos, ocurrían los siguientes fenómenos, primero se formaban capas instantáneamente, por ejemplo en la figura 5.11 se observa que el potencial se establece una vez agregado el xantato a un valor de -210 mV SCE, después de la saturación de la superficie por los iones xantato el potencial aumenta de manera anódica, por ejemplo en la figura 5.11 se cambia rápidamente de -210 mV SCE hasta -170 mV SCE y luego permanece relativamente constante.

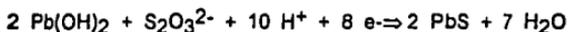
Los comportamientos de las curvas potencial tiempo fueron también observados por Tolun⁷⁵.

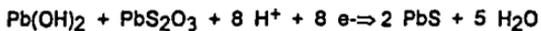
Una de las razones principales que puede justificar este comportamiento es la generación de sales insolubles sobre la superficie del mineral, en este caso se puede formar el hidróxido de plomo, y en presencia de iones xantato, se puede producir etilxantato de plomo y dixantógeno, lográndose así la oxidación anódica del sistema galena-xantato⁷⁶. Este tipo de compuestos (etilxantato de plomo y dixantógeno) fueron obtenidos también por Woods⁷⁷. La reacción de reducción en todos los casos se considera que es la de reducción de oxígeno. Las reacciones posibles se presentan a continuación, están escritas en forma de reducción, aunque se propone que sean de oxidación, y los potenciales fueron calculados según la convención de la IUPAC.

1.- En boratos solamente:



2.- En Xantatos 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M

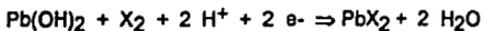




$$E_{\text{ENH}} = 0.194 - 0.044\text{pH} + 0.007 \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] - 0.0295 \log[\text{X}^-]$$



$$E_{\text{ENH}} = -0.081 - 0.059 \log[\text{X}^-]$$



$$E_{\text{ENH}} = 0.80 - 0.059 \text{pH}$$

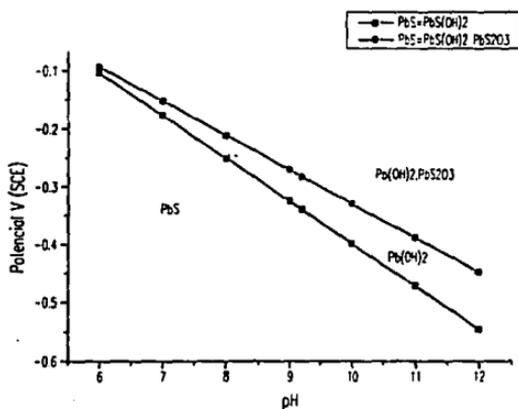


Figura 5.16. Diagrama de Pourbaix de los equilibrios galena hidróxido de plomo y galena hidróxido de plomo y tiosulfato de plomo. Considerando $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 10^{-7} \text{ M}$

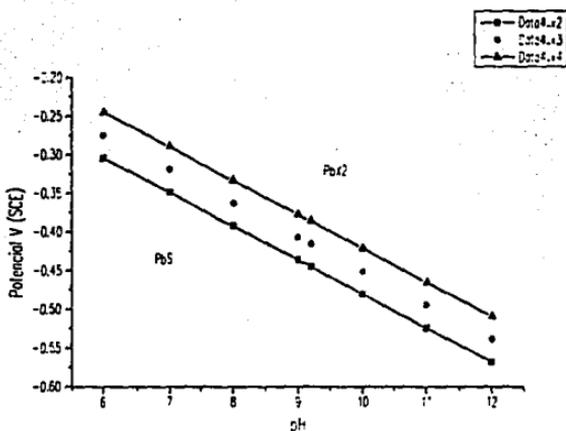


Figura 5.17. Diagrama de Pourbaix del equilibrio de galena a xantato de plomo. Condiciones $[S_2O_3^{2-}] = 10^{-7} M$, □ $[x^{2+}] = 10^{-2} M$, ● $[x^{2+}] = 10^{-3} M$, △ $[x^{2+}] = 10^{-4} M$

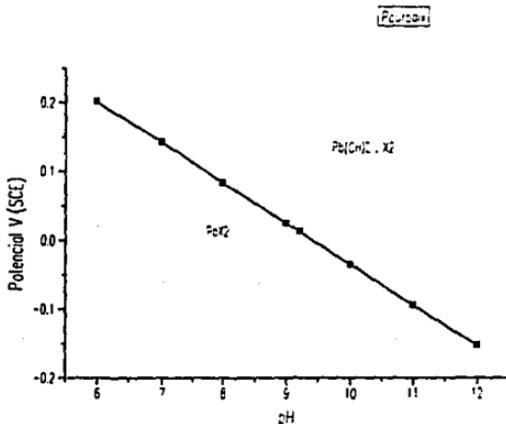


Figura 5.18. Diagrama de Pourbaix para el equilibrio entre el hidróxido de plomo y el xantato de plomo.

RESULTADOS DE LAS VOLTAMPEROMETRIAS.

Es necesario considerar que la investigación no tiene un objetivo analítico, y que con las mediciones de voltamperometría realizadas, no es posible identificar especies formadas en los máximos de corriente. Los voltamperogramas tienen el objetivo de indicarnos si en los potenciales de reposo observados anteriormente existe una corriente nula. Es por esta razón que los barridos catódicos y anódicos, se realizan sobre galena expuesta al medio acuoso. De esta manera se observó las reacciones de las especies formadas espontáneamente, en potenciales diferentes a los medidos en las determinaciones de potencial tiempo.

Los voltamperogramas fueron realizados en condiciones de $\text{pH} = 9.2$ con y sin colectores. En todos los voltamperogramas se observó reproducibilidad en los valores de potencial donde ocurrían los máximos de corriente, pero los valores de densidad de corriente son muy diferentes de una prueba a otra. Se decidió en un grupo de voltamperometrías cíclicas iniciar de 0 mV SCE barrer catódicamente. En otras pruebas una vez que el potencial de circuito abierto variaba muy poco (0.1 mV en 4 segundos) se polarizó éste a un valor de potencial de -200 mV SCE y con este valor se iniciaba la prueba.

Para explicar los resultados suponemos que en el tiempo de inmersión se establece un potencial mixto y la superficie se oxida. Las especies resultantes de estas reacciones de potencial mixto son informadas por Lamache⁷⁸, este autor indica que en ausencia de xantato la oxidación del sulfuro de plomo produce la formación de azufre elemental, tiosulfato, y especies de plomo ($\text{Pb}(\text{OH})_2$). Cuando se adiciona los iones xantato la oxidación produce xantato de plomo y dixantogeno. El xantato de plomo se origina de una reacción de intercambio iónico entre el exceso de xantato en solución y las especies resultantes de la oxidación del sulfuro de plomo.

A continuación se muestran y describen los diferentes voltamperogramas obtenidos en el barrido catódico efectuado.

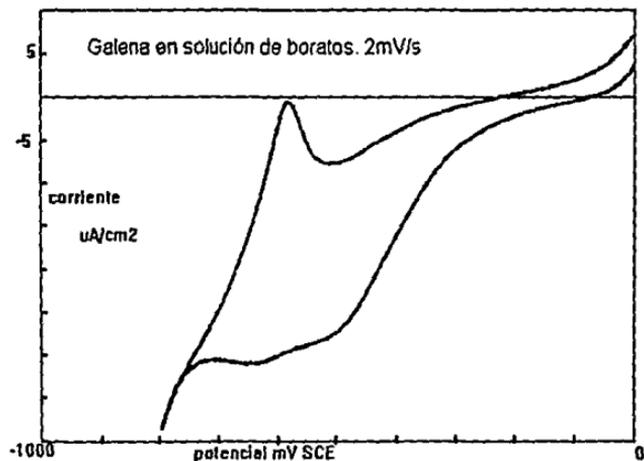


Figura 5. 19. Se muestra el resultado de una prueba en solución de borato. Se observa un máximo de corriente en el potencial de -575 mV SCE.

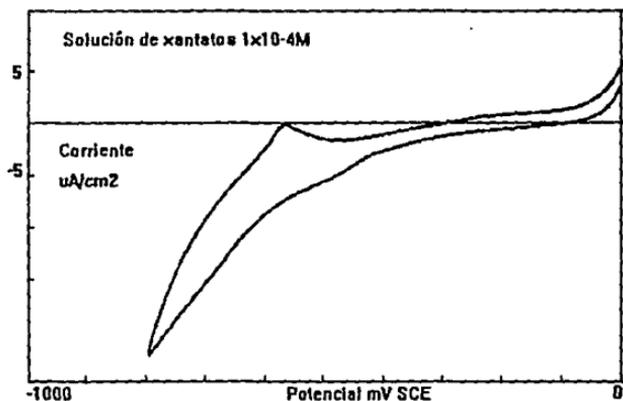


Figura 5.20. Se muestra el voltamperograma de galena en solución de xantato 1×10^{-4} M. Se observa un máximo de corriente en el potencial de -575 mV SCE. Se observan picos sobrepuestos en la corriente anódica.

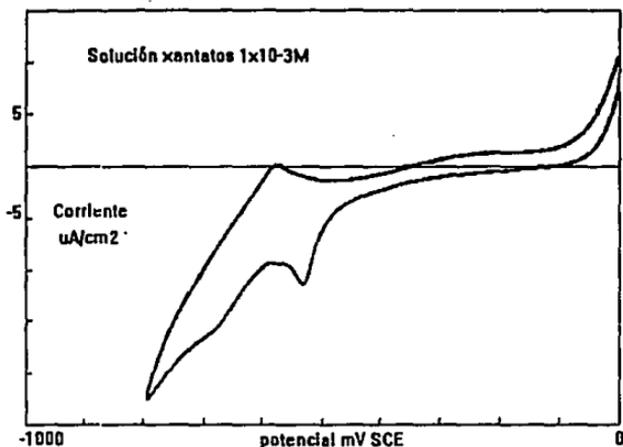
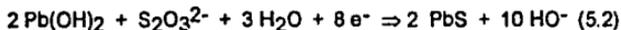
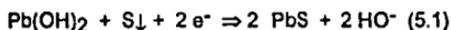


Figura 5.21. Se muestra el voltamperograma de galena en solución de xantato 1×10^{-3} M. Se observan un máximo de corriente anódica en el potencial de -575 mV SCE, y máximo de corriente anódica en -530 mV SCE.

En los tres voltamperogramas, presentados en las figuras 5.19 hasta 5.21, se observó un pico de reducción alrededor del potencial de -580 mV SCE, el cual se propone como la reducción de hidróxido de plomo. Las reacciones de reducción propuestas con base en los estudios de Lamache⁷⁸ son las siguientes :



Según Lamache a primera reacción (5.1) produce el 95 % de la carga generada, y la reacción (5.2) donde se produce tiosulfato sólo el 5%. El potencial al cual ocurren estas reacciones está incluido en la zona de estabilidad termodinámica del PbS, véase figuras 5.16, 5.17 y 5.18.

En ausencia de xantato se observó picos encimados en la corriente anódica que deben ser las reacciones de oxidación del sulfuro de plomo y de los tiosulfatos (5.1), (5.2). En presencia de xantato se observó un sólo pico anódico si la concentración es mayor. En este caso se propone que las reacciones, no son las mismas que en ausencia de xantato, los voltamperogramas así lo muestran. Sin embargo es difícil determinar cuales son estas reacciones porque no se realizaron más pruebas, pero esto no es un

problema para el estudio realizado, puesto que su finalidad es otra. Los voltamperogramas cumplen con el objetivo de mostrar en que intervalo de potenciales se observa una corriente nula, este intervalo esta definido entre los valores de 0 mV SCE y hasta el valor de -400 mV SCE, que es el mismo intervalo determinado con mediciones de potencial de circuito abierto.

Se muestran a continuación otros voltamperogramas realizados sobre la superficie oxidada espontáneamente. El objetivo de realizar esas mediciones es observar el potencial al cual ocurre el pico, que en los voltamperogramas anteriores se bosqueja a partir de potenciales mayores a 0 mV SCE.

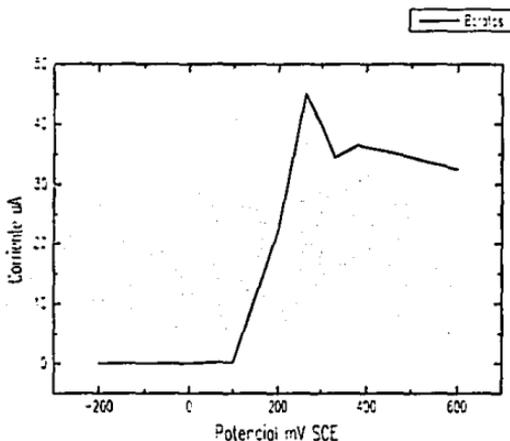


Figura 5. 22. Se muestra el resultado de una prueba en solución con sólo boratos. Se observan dos máximos de corriente en los potenciales de 264 mV SCE y 380 mV SCE.

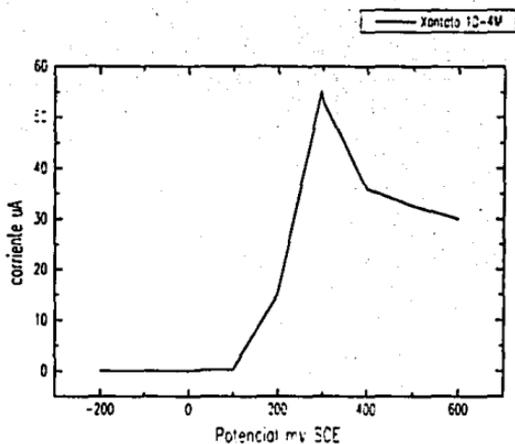


Figura 5.23. Se muestra el voltamperograma de galena en solución de xantatos 1×10^{-4} M. Se observa un máximo de corriente en el potencial de 295 mV SCE

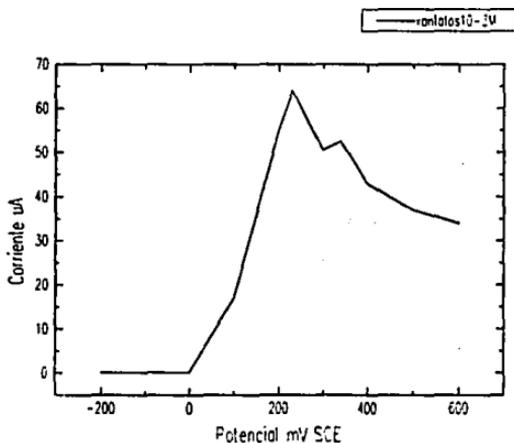
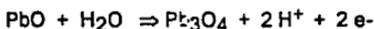


Figura 5.24. Se muestra el voltamperograma de galena en solución de xantatos 1×10^{-3} M. Se observan dos máximos de corriente en los potenciales de 229 mV SCE 338 mV SCE.

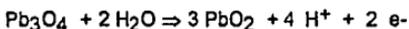
Primero se expone el caso de la solución de boratos sin xantatos de la figura 5.22. En las pruebas se observaron dos máximos de corriente; el valor promedio del primero es de 264 mV SCE y el segundo es 380 mV SCE. En los barridos sucesivos sobre el electrodo de galena sumergido se mantienen los dos máximos, pero su intensidad disminuye. A partir de la cuarta prueba los máximos desaparecen por lo que la superficie del electrodo está pasivada. Se observó a través de la celda que el electrodo cambia de un brillo metálico a un color café.

El potencial promedio a circuito abierto con el que se iniciaron las pruebas eran de -121 mV SCE.

En el tiempo antes de iniciar la prueba es posible que se formaran los óxidos superficiales así que se proponen las siguientes reacciones :

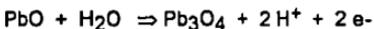


$E_{\text{ENH}} = 0.972 - 0.059 \text{ pH}$. A un $\text{pH} = 9.2$, $E_{\text{ENH}} = 0.429 \text{ V}$; $E = 0.185 \text{ V SCE}$



$E_{\text{ENH}} = 1.127 - 0.059 \text{ pH}$. A un $\text{pH} = 9.2$, $E_{\text{ENH}} = 0.584 \text{ V}$; $E = 0.340 \text{ V SCE}$

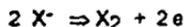
Según el diagrama potencial pH para el plomo, en el potencial de circuito abierto 123 mV ENH es mayor que el potencial necesario para que la galena se encuentre oxidada. Los resultados obtenidos para las soluciones de xantatos $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ indican que sólo existe un máximo de corriente, véase figura 5.23. 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 según se efectúan los barridos. El valor del 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 con sólo amortiguador, se presentó una inflexión después del primer máximo. Las siguientes reacciones son posibles de ocurrir en las pruebas realizadas.



A un $\text{pH} = 9.2$, $E_{\text{ENH}} = 0.429 \text{ V}$; $E = 0.185 \text{ V SCE}$



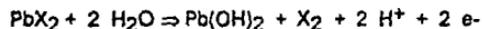
A un $\text{pH} = 9.2$, $E_{\text{ENH}} = 0.584 \text{ V}$; $E = 0.340 \text{ V SCE}$



A pH=9.2 y $[X^-] = 1 \times 10^{-3} M$ $E = -0.0895 V SCE$



A un pH = 9.2 , $[S_2O_3^{2-}] = 1 \times 10^{-7} M$ y $[X^-] = 1 \times 10^{-4} M$ $E = -0.3863 V SCE$

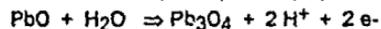


Si el pH=9.2 $E = 0.0127 V SCE$

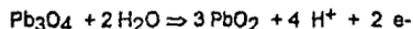
Los resultados de los voltamperogramas en soluciones de xantatos $1 \times 10^{-3} M$ se muestran en la figura 5.24 . El potencial de circuito abierto de la galena en estas soluciones resultó más catódico que en las anteriores soluciones, como se indicó anteriormente el potencial a circuito abierto es más catódico al aumentar la concentración de los xantatos.

En menos de 5 minutos de sumergido el electrodo se iniciaba ael primer barrido. Se esperaba entre un barrido y otro 10 minutos. Se observo un un primer pico de valor promedio 229 mV SCE y se presentaba otro a un valor promedio 338 mV SCE. En el segundo barrido se presenta sólo un máximo cuyo valor promedio fue de 310 mV SCE. El potencial a circuito abierto fue de -217 mV SCE.

Las reacciones que se pueden proponer son las siguientes :



A un pH = 9.2 , $E_{ENH} = 0.429 V$; $E = 0.185 V SCE$



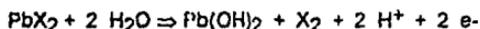
A un pH = 9.2 , $E_{ENH} = 0.584 V$; $E = 0.340 V SCE$



A pH=9.2 y $[X^-] = 1 \times 10^{-3} M$ $E = -0.1485 V SCE$



A un pH = 9.2 , $[S_2O_3^{2-}] = 1 \times 10^{-7} M$ y $[X^-] = 1 \times 10^{-3} M$ $E = -0.4158 v SCE$



Si el pH=9.2 $E = 0.0127$

Como se ha mencionado en el texto anteriormente no es posible identificar las reacciones ocurridas con estos voltamperogramas, pero este no es objetivo del estudio ; el objetivo de estas mediciones es determinar los potenciales de corriente nula.

Las especies formadas en el potencial mixto son las que el investigador Lamache⁷⁸ y Woods⁷⁹ informan en sus investigaciones.

Con el conjunto de pruebas anteriores se determinó que los potenciales de corriente nula se encuentran en el intervalo de 0 mV SCE hasta el valor de -400 mV SCE. Por lo tanto las mediciones de EIE se realizaron en este intervalo de potenciales. Según Lamache la superficie oxidada espontáneamente al sumergir la galena, produce $Pb(OH)_2$, dixantogeno y por reacción de intercambio iónico xantato de plomo. Por lo que cuando se realizó las mediciones de impedancia se observó la interfase galena solución acuosa en presencia de estas especies.

PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE IMPEDANCIA

De las tres representaciones de la respuesta en frecuencia que se mencionaron anteriormente (Bode, Nyquist, variación del ángulo de fase) es importante mencionar que estas tienen diferente sensibilidad para simular los fenómenos que ocurren en una interfase electroquímica. Los resultados experimentales se presentan en forma de diagramas de Nyquist debido a que estos son los más sensibles de los tres; en cuanto a sensibilidad le siguen los diagramas de Bode, en el cual las variaciones del vector de impedancia se suavizan al trazar el gráfico en un plano log-log. Por último, los diagramas de fase que presenta una sensibilidad limitada, porque no es susceptible a los posibles cambios resistivos del sistema, y casi siempre se emplea para reafirmar las interpretaciones hechas con los dos anteriores.

El equipo VOLTECH TF2000 tiene una confiabilidad en el intervalo de frecuencias de 100 mHz a 10 KHz, lo anterior se constató al evaluar el equipo con la norma⁸⁰ ASTM G106 del año 1985.

Se presenta primero los resultados del analizador de respuesta en frecuencia VOLTECH TF2000 y su análisis, a continuación se presentan los resultados obtenidos con el analizador de respuesta en frecuencia SOLARTRON 1250 y el análisis de sus resultados.

Los resultados del tiempo de las pruebas de impedancia obtenidos con el analizador de respuesta en frecuencia VOLTECH TF2000 se indican en la tabla :

SISTEMA	CONCENTRACIÓ N MOLAR XANTATO	POTENCIAL mV (SCE)	TIEMPO DE LA PRUEBA (min)	NÚMERO DE FIGURA
Galena-Boratos.	0	0 -100 -200 -300 -400	21 25 24 29 27	5.25
Galena- Boratos- Xantatos.	10^{-2}	0 -100 -200 -300 -400	44 37 39 48 55	5.26
Galena- Boratos-Xantatos.	10^{-3}	0 -100 -200 -300 -400	21 29 37 42 31	5.27
Galena- Boratos-Xantatos.	10^{-4}	0 -100 -200 -300 -400	50 42 49 38 34	5.28

Tabla 5.2

Los resultados con el equipo VOLTECH TF2000 se muestran desde la figura 5.25 hasta la figura 5.41. Se muestran los espectros obtenidos en la representación de Nyquist, Bode y la variación del ángulo de fase.

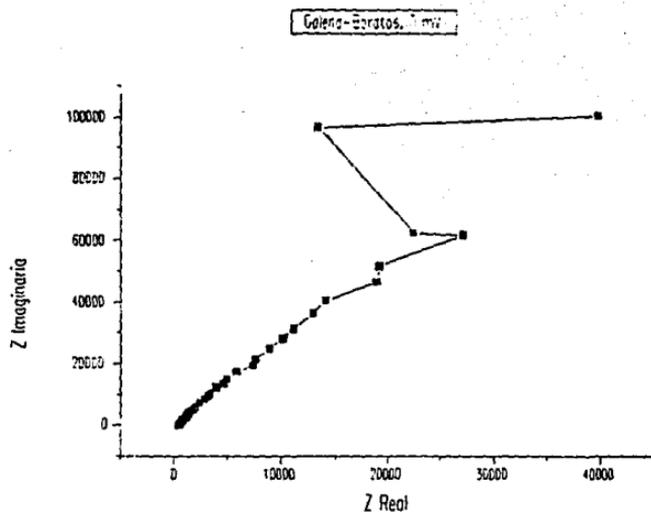


Figura 5.25

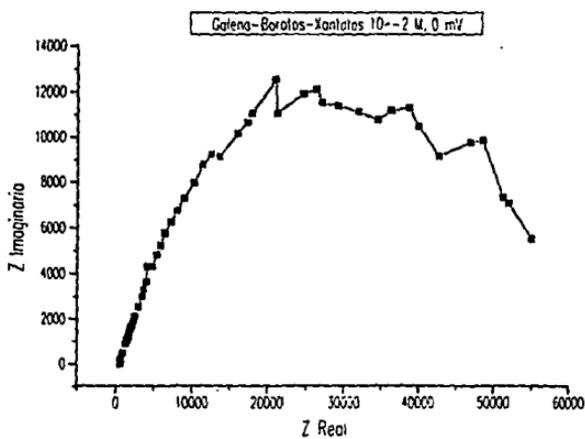


Figura 5.26

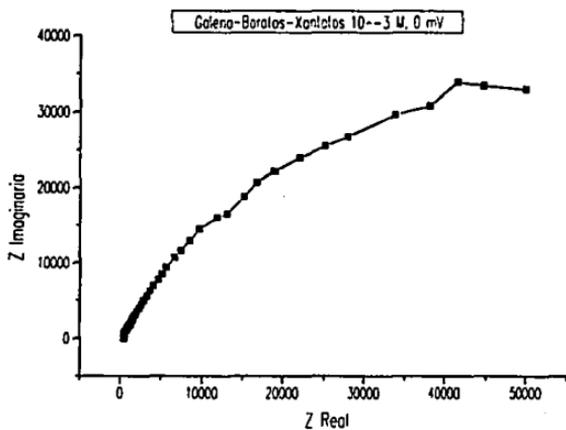


Figura 5.27

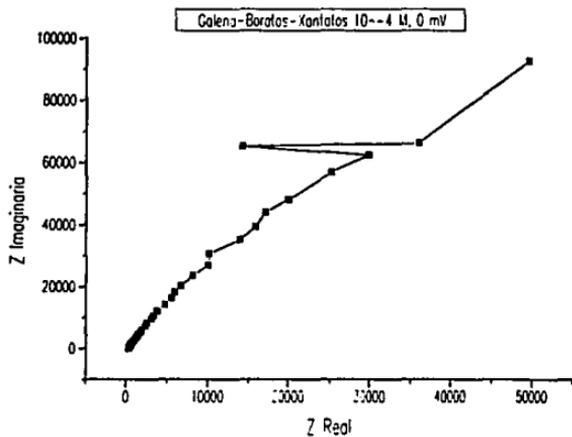


Figura 5.28

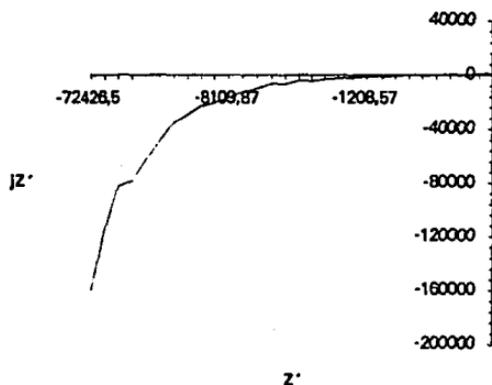


Figura 5.29. Diagrama de Nyquist aplicando el potencial de circuito abierto, Xantatos $10^{-4}M$. Así son obtenidos por el Paquete SHEILA.

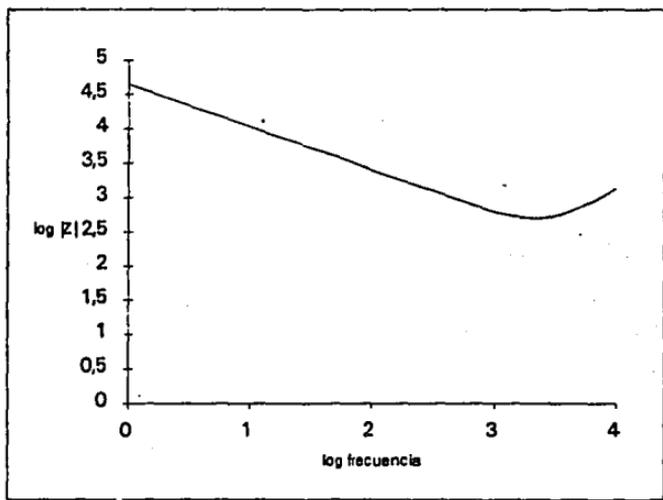


Figura 5.30. Diagramas de Bode. Potencial aplicado: 0 mV (SCE).

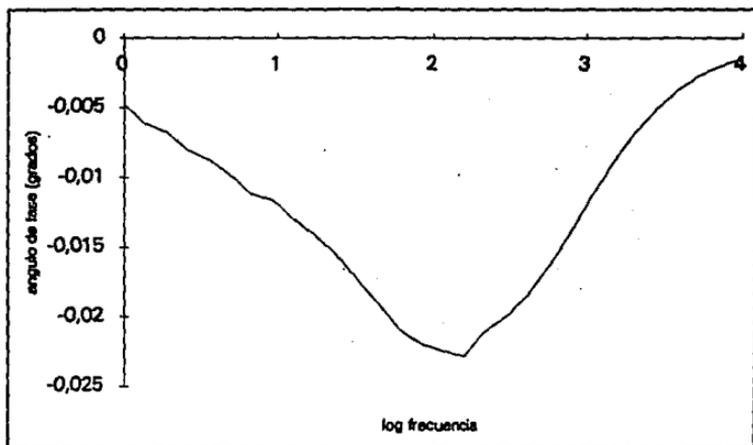


Figura 5.31. Diagrama de fase. Potencial aplicado: 0 mV (SCE).

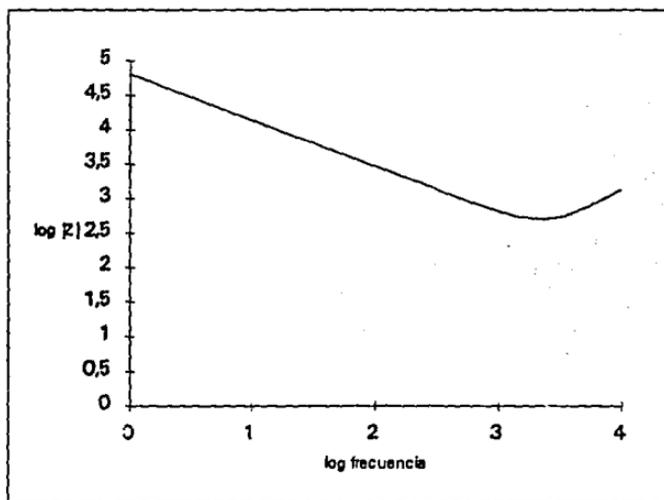


Figura 5.32. Diagrama de Bode. Potencial aplicado: -40 mV (SCE).

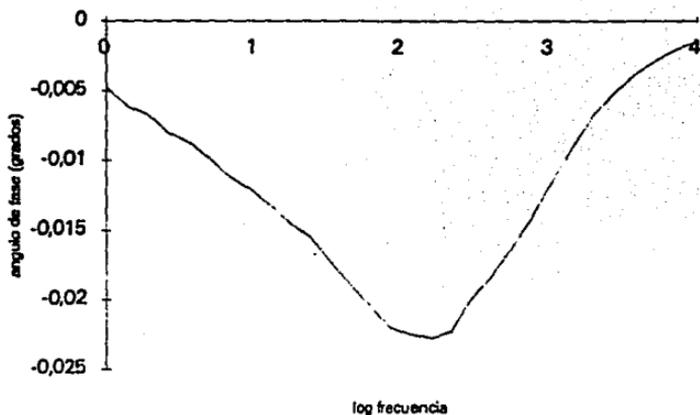


Figura 5.33. Diagramas de fase. Potencial aplicado: -40 mV (SCE).

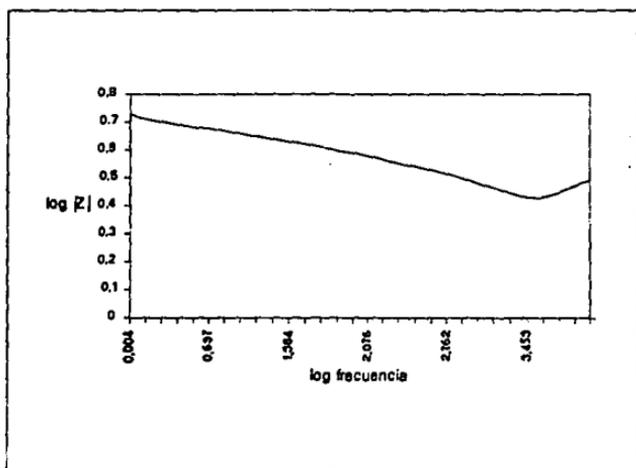


Figura 5.34. Diagramas de Bode . Potencial aplicado: -80 mV (SCE).

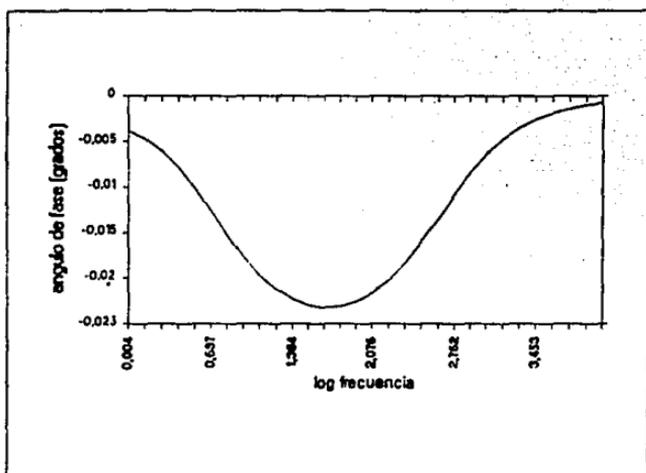


Figura 5.35. Diagrama de fase. Potencial aplicado: -80 mV (SCE).

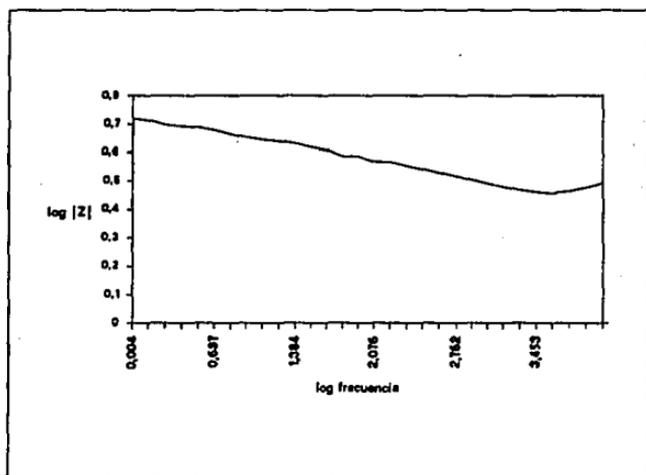


Figura 5.36. Diagrama de Bode. Potencial aplicado: -145 mV (SCE).

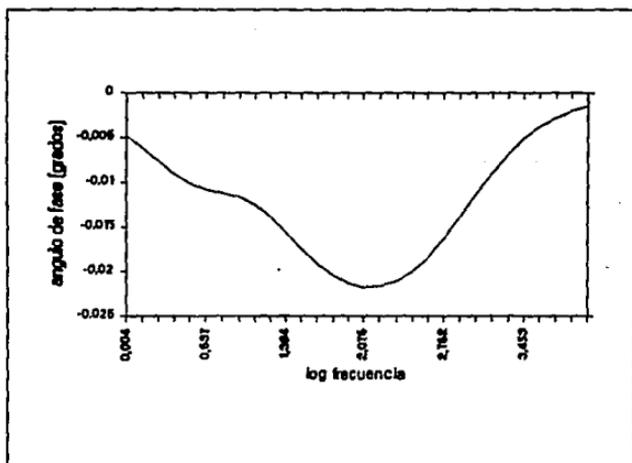


Figura 5.37. Diagrama de fase. Potencial aplicado: -145 mV (SCE)

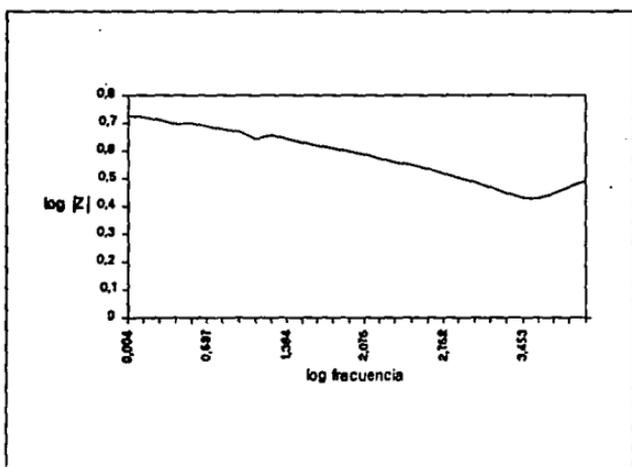


Figura 5.38 Diagrama de Bode. Potencial aplicado: -170 mV (SCE)

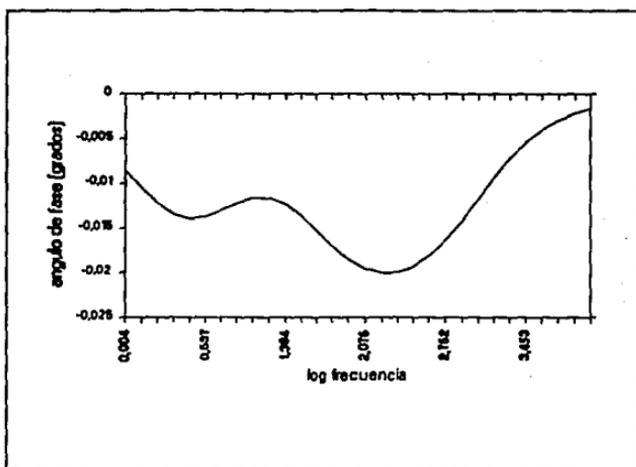


Figura 5.39. Diagrama de fase. Potencial aplicado: -170 mV (SCE)

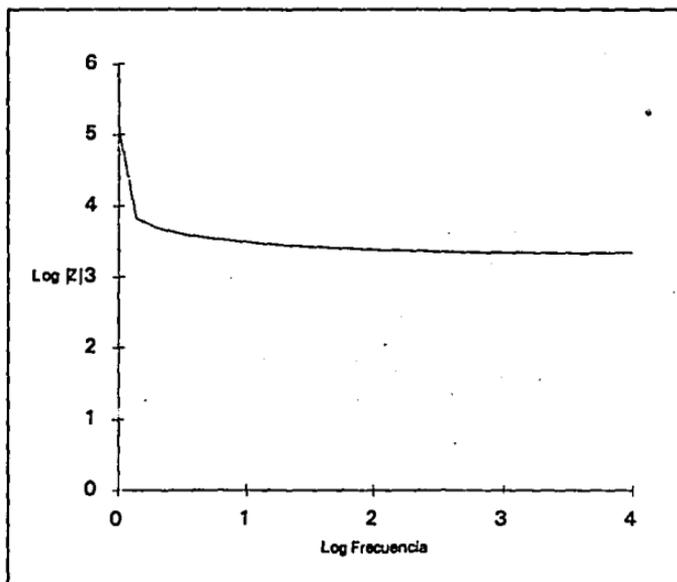


Figura 5.40. Diagrama de Bode. Potencial aplicado: -200 mV (SCE).

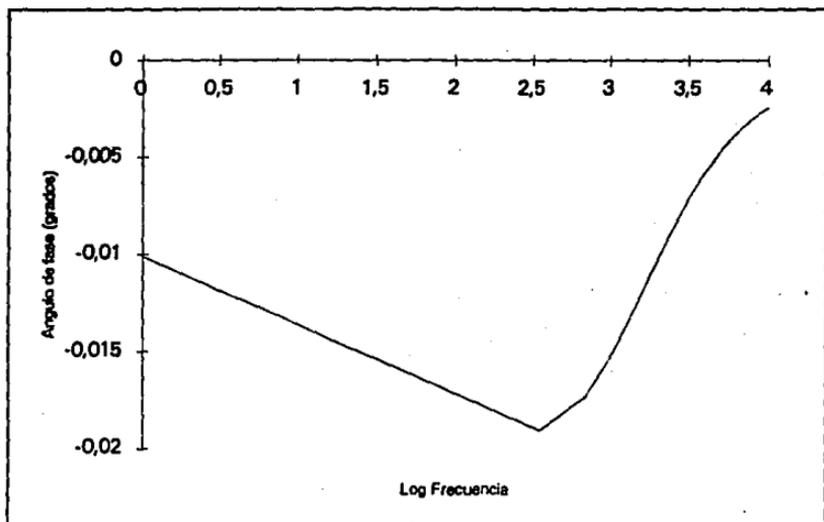


Figura 5.41. Diagramas de fase. Potencial aplicado: -200 mV (SCE).

Los espectros obtenidos con el analizador de frecuencia VOLTECH TF2000 son una parte de los obtenidos por el equipo SOLARTRON 1250, puesto que en este último se midió desde una frecuencia de 50 KHz a 5×10^{-2} Hz mientras que en el equipo VOLTECH TF2000 se midió en el intervalo de frecuencias de 10 KHz a 1 Hz.

En el caso del equipo VOLTECH TF2000 se sustrajo el ruido del equipo utilizando con una celda fantasm, siguiendo la norma ASTM G106 del año 1989. Sin embargo el ruido real en las mediciones incluye el efecto del electrodo de referencia, éste es muy difícil de determinar.

Los diferentes tiempos de pruebas se deben también a los variedad de tiempos de relajación en cada interfaces.

Es necesario aclarar que el análisis de resultados que se debe hacer con los resultados de EIE, incluye el intervalo de frecuencias más amplio posible, y que sólo la interpretación de un espectro es su totalidad, puede conducir a una explicación satisfactoria de los fenómenos ocurridos, sin embargo por la limitación del equipo VOLTECH TF200, se enfocó el análisis en intervalo de frecuencias 3.13×10^1 Hz a 6.06×10^2 Hz.

La primera estrategia utilizada para analizar los espectros obtenidos, con el analizador de respuesta en frecuencia VOLTECH TF2000, fue determinar con ellos la variación del logaritmo del módulo de la impedancia ($\log Z$) respecto al potencial a diferentes concentraciones y potenciales. Existe la posibilidad de un error sistemático debido al arreglo experimental⁸¹ en todo tipo de mediciones de impedancia electroquímica, así que la analizar la variación del logaritmo del módulo de la impedancia del electrodo se puede disminuir el efecto de este error sistemático. Se escogieron dos frecuencias (3.13×10^1 Hz, 6.06×10^2 Hz) para observar dicha variación, estas frecuencias se encuentran en la zona de la pendiente negativa encontrada en los diagramas de Bode, figuras 5.30, 5.32, 5.34, 5.36, 5.38, 5.40. La variación del logaritmo de la impedancia con el potencial se muestra desde la figuras 5.42 hasta la figura 5.45, y con la concentración en la figura 5.46, para un valor de la frecuencia de 3.13×10^1 Hz. La variación del logaritmo del módulo de la impedancia con la concentración de xantatos se puede observar a través de las figuras 5.42 a 5.45 y no tiene una tendencia al variar el potencial o la concentración.

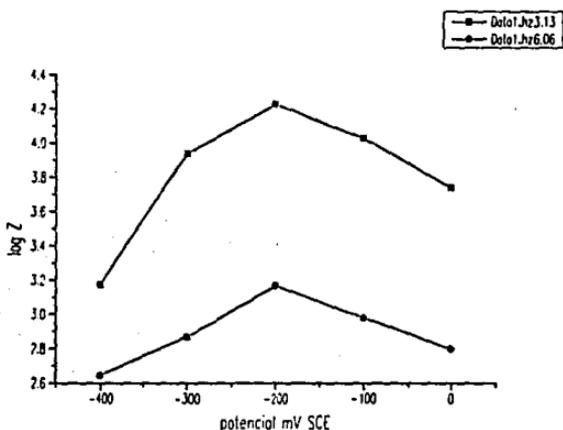


Figura 5.42. Solución de boratos Variación del logaritmo del módulo de la impedancia con el potencial a un valor de frecuencia de 3.13×10^1 Hz y a un valor de 6.06×10^2 Hz.

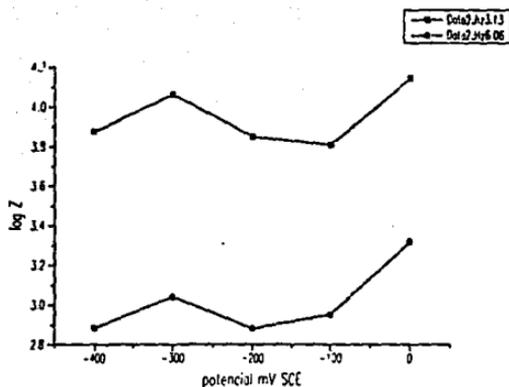


Figura 5.43. Solución de boratos y xantatos $1 \times 10^{-2} M$ Variación del logaritmo del módulo de la impedancia con el potencial a un valor de frecuencia de 3.13×10^1 Hz y a un valor de 6.06×10^2 Hz

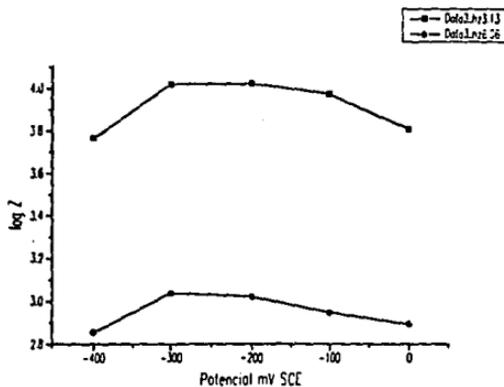


Figura 5.44. Solución de boratos y xantatos $1 \times 10^{-3} M$ Variación del logaritmo del módulo de la impedancia con el potencial a un valor de frecuencia de 3.13×10^1 Hz y a un valor de 6.06×10^2 Hz.

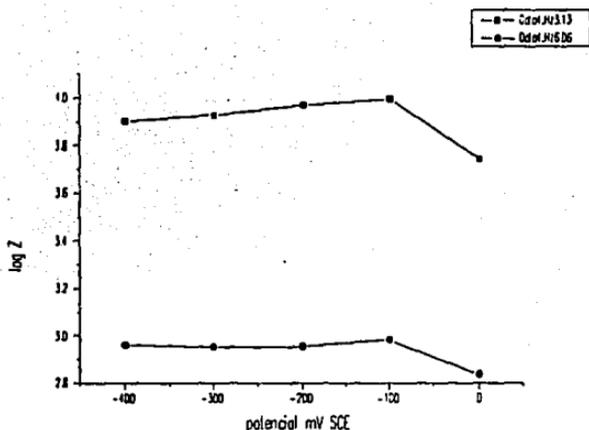


Figura 5.45. Solución de boratos y xantatos $1 \times 10^{-4} \text{M}$ Variación del logaritmo del módulo de la impedancia con el potencial a un valor de frecuencia de $3.13 \times 10^1 \text{ Hz}$ y a un valor de $6.06 \times 10^2 \text{ Hz}$.

Una vez que se concluyó que la interfase mineral solución es la misma en el conjunto de mediciones, se debe determinar cual es el modelo que la describe. Se utilizó la paquetería de Boukamp⁸², porque con esta se puede determinar los elementos resistivos, y aquellos elementos que desfasan la respuesta de corriente ó elementos con fase constante (Q). No se encontró un circuito común a todos los espectros obtenidos con el equipo VOLTECH TF200. En la parte de bajas frecuencias el circuito encontrado fue RQC donde R es una resistencia en serie con un elemento con constante de fase y un capacitor. En los espectros obtenidos cuando se polarizó a 0 mV SCE el circuito de mejor ajuste contiene una resistencia en serie con un elemento con constante de fase en paralelo con otra resistencia R(RQ). El circuito encontrado en el mayor de los casos fue una resistencia en serie con un elemento con fase constante RQ. Se intentó también ajustar el circuito de Randles, puesto que esté contiene un capacitor con un valor definido de fase constante, no se obtuvieron resultados satisfactorios. Entonces independientemente del circuito encontrado en cada prueba siempre existe un elemento con fase constante Q que se podía determinar. Para obtener el valor del elemento con constante de fase se realizó un ajuste no lineal de mínimos cuadrados usando el algoritmo de Marquardt. El ajuste se realizó con los datos del intervalo de frecuencia donde el parámetro Chi-Sqrd (χ^2) tuviera un valor de magnitud de 1×10^{-4} lo cual indicaba que la calidad de ajuste fuera

satisfactoria. Este intervalo de frecuencias estuvo en la mayoría de los casos, comprendido entre la frecuencia de 3.13×10^1 Hz hasta el valor de frecuencia 6.06×10^2 Hz o a frecuencias de menor valor.

También se calculó el valor de la capacitancia en la frecuencia de 3.13×10^1 Hz, cuyo valor fue de 6.8×10^{-7} F con una desviación estándar de $\pm 1.755 \times 10^{-7}$ F. Para un valor de frecuencia de 6.06×10^2 Hz la capacitancia calculada fue de 3.82×10^{-7} F con una desviación estándar de $\pm 1.025 \times 10^{-7}$ F.

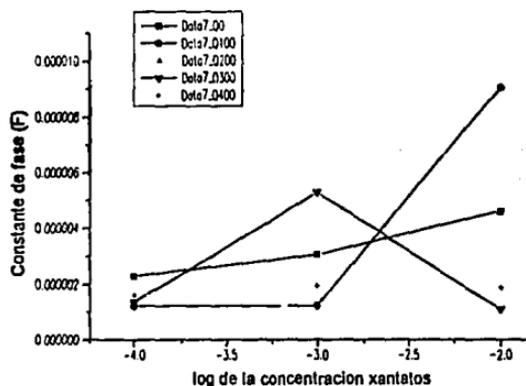


Figura 5.46. Variación del valor del elemento con constante de fase con el logaritmo de la concentración de xantatos. □ 0 mV SCE, ○ -100 mV SCE, △ -200 mV SCE, ▽ -300 mV SCE, ☆ -400 mV SCE. Las líneas no indican una relación son para comodidad del lector.

La variación del elemento con fase constante fue mínima, figura 5.46., en general para todas las pruebas se encuentra en un orden de magnitud de 1×10^{-6} F, según el paquete de Boukamp la respuesta en frecuencia del sistema tiene un carácter pseudocapacitivo. Esto se puede constatar por el valor de $\alpha \approx 0.99$.

En las mediciones realizadas con el analizador de respuesta en frecuencia VOLTECH TF2000, se encuentra un elemento que conserva energía de manera semejante a un capacitor (Q). No se encontró un modelo preciso donde cada elemento represente un fenómeno. Para encontrar dicho modelo del sistema galena-xantato-oxígeno, que

pueda reproducir la respuesta en frecuencia encontrada experimentalmente, se procedió de la siguiente manera, primero se escogieron los modelos que representan todos los fenómenos esperados según muestran los diagramas, luego basándose en la literatura se asignaron valores a los parámetros de dichos circuitos escogidos, y por último se construyeron las respuestas de frecuencia de los modelos con los datos experimentales y se calculó el error relativo del modelo respecto a la respuesta experimental.

En algunos diagramas de fase se puede deducir la existencia de dos elementos capacitivos, por observarse en ellos dos mínimos, veáse figura 5.39. No se observan elementos relacionados con fenómenos de difusión, por lo tanto no se esperaba un elemento de Warburg.

Los modelos a contrastar están basados en un estudio similar efectuado por Pang⁸³, este investigador estudió al mineral pirita que es también un mineral sulfurado. Los circuitos propuestos para contrastar son el T.L.M. y el T.L.M.R..

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

Los parámetros usados para esta simulación y sus valores se indican en la siguiente tabla

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

Tabla 5.3

El primer modelo elegido fue el TLMR, el cual 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 5.47); y solamente se obtenía una simulación satisfactoria para los datos de -170 mV SCE de potencial aplicado (Figura 5.48), 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 en frecuencia, ya

que un electrodo más rugoso tendrá mayor área superficial, lo cual influye en la capacitancia de la interfase.

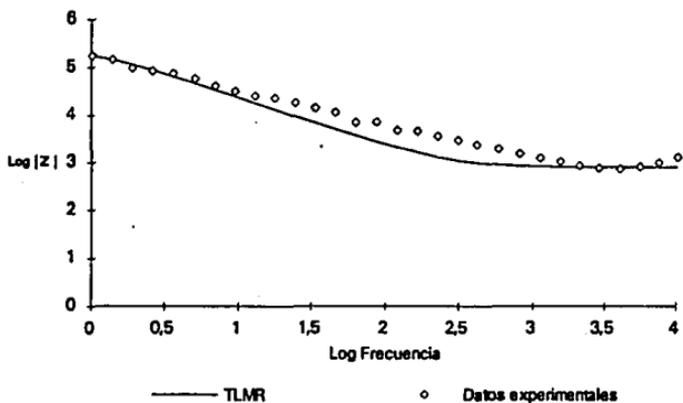


Figura 5.47. Simulación TLMR, $E = -145$ mV SCE.

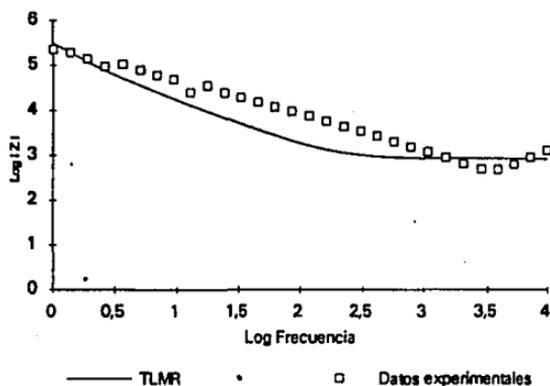


Figura 5.48. Simulación TLMR, $E = -170$ mV SCE.

Se observó que la simulación con el modelo TLM reprodujo de mejor manera los puntos experimentales, para los seis diferentes potenciales aplicados al electrodo de galena. Como se puede ver en las figuras 5.49 a 5.54, 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.

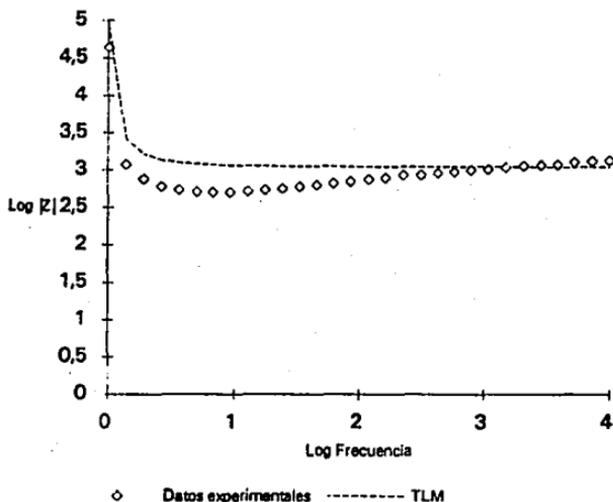


Figura 5.49. Simulación con TLM. $E = 0$ mV SCE.

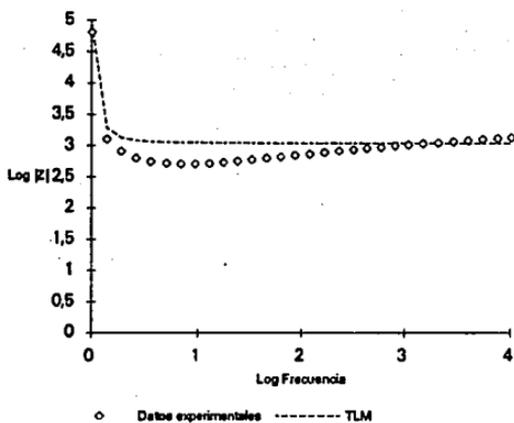


Figura 5.50. Simulación con TLM. $E = -40 \text{ mV SCE}$.

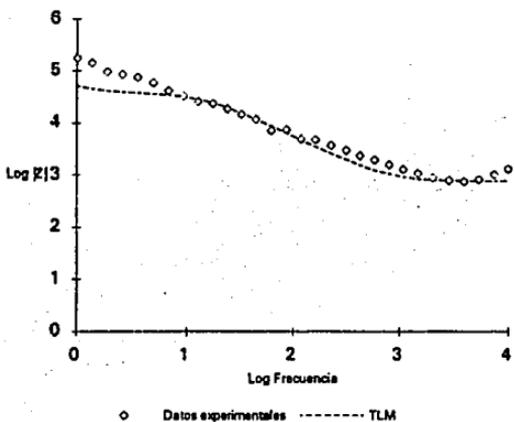


Figura 5.51. Simulación con TLM. $E = -145 \text{ mV SCE}$.

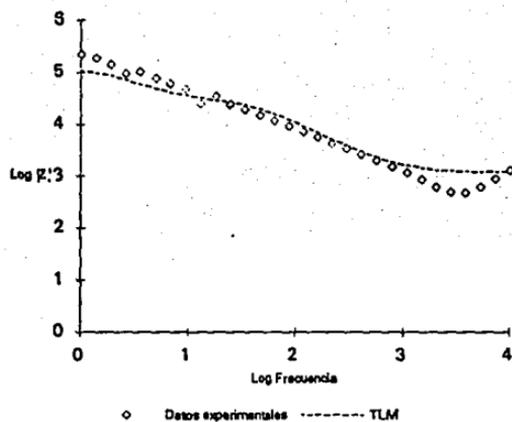


Figura 5.53. Simulación con TLM. E = -170 mV SCE.

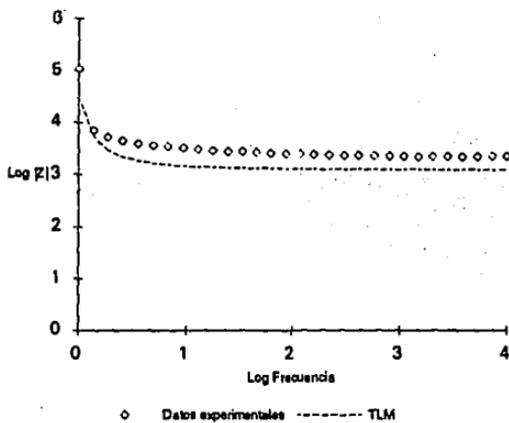


Figura 5.54. Simulación con TLM. E = -200 mV SCE.

Con el equipo SOLARTRON 1250 se pudo determinar el ruido del electrodo de referencia puesto que el equipo es muy confiable y se certificó con una celda fantasma según fabricante. Así que el ruido del electrodo de referencia^{B1} se determina sobre valores de frecuencia de 50 KHz.

A continuación se muestran los resultados de EIE obtenidos con el equipo SOLARTRON 1250 desde la figura 5.55 hasta la figura 5.57. En la figuras 5.55, 5.56 muestran los espectros obtenidos sin sustraer el ruido del equipo. En la figura 5.57 se muestra el resultado una vez sustraído el ruido del equipo y del electrodo de referencia.

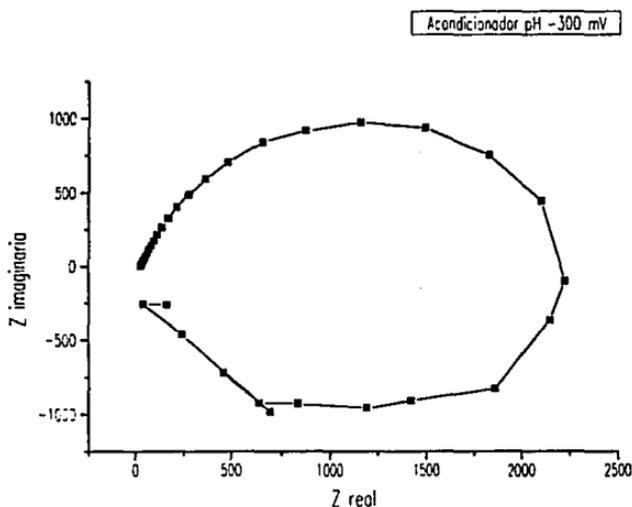


Figura 5.55. Espectro de Nyquist para una solución sin xantatos aplicando -300 mV SCE.

Para analizar los resultados obtenidos con el equipo SOLARTRON 1250 se considera que los espectros contienen el efecto de elementos linealmente independientes, es decir, el espectro es la suma de términos linealmente independientes, y que cada uno de estos términos corresponde a un fenómeno. De esta manera se buscó el ruido debido al equipo y el electrodo de referencia. Con ayuda del paquete de Boukamp se encontró un circuito en altas frecuencias, donde los datos se dispersan del semicírculo, véase figura 5.56. En todas las condiciones experimentales se encontró la misma forma

de espectro de Nyquist y una vez sustraído el ruido debido al equipo, que es un circuito, se encontró un diagrama con tres semicírculos muy diferenciados, ya que sus constantes de tiempo son diferentes. Para determinar el circuito debido al equipo se utilizaron los últimos tres valores de la impedancia a altas frecuencias, véase figura 5.56, con los que se determinó un circuito (RC) y se sustrajo del espectro inicial encontrándose los tres semicírculos presentados en la figura 5.57, aún existía una dispersión de puntos en altas frecuencias, por lo que se procedió a utilizar de nuevo estos tres últimos valores para determinar otro circuito el cual fue R(RQ), por lo que se dedujo que el circuito ruido era (RC)R(RQ), escrito en el código CDC.

150 mV Xantatos 10-4M

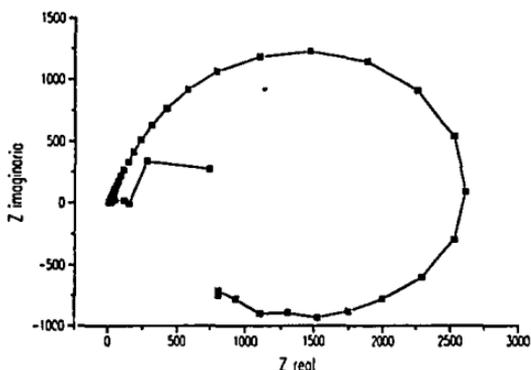


Figura 5.56. Espectro de Nyquist para una solución con xantatos 1×10^{-4} M aplicando -150 mV SCE.

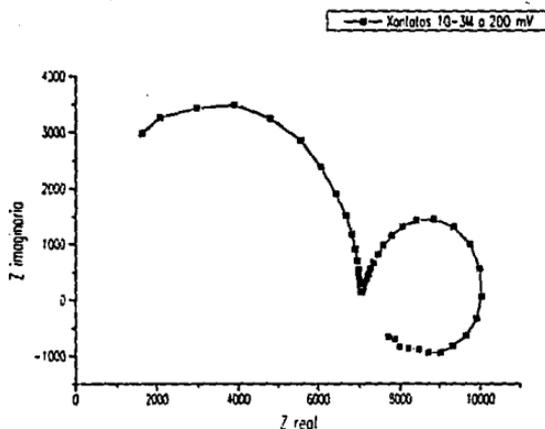


Figura 5.57.. Espectro de Nyquist para una solución con xantatos $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de xantatos aplicando -200 mV SCE . Se ha sustraído el ruido del equipo y del electrodo de referencia.

En la mayoría de sistemas medidos por EIE las constantes de tiempo son muy parecidas y los semicírculos se encuentran sobrepuestos por lo que la estimación de sus parámetros es muy difícil. En la figura 5.57 cada semicírculo es el resultado de un elemento que forma la interfase. Existen dos semicírculos en el primer cuadrante, lo que indica que su naturaleza es capacitiva y el semicírculo en el cuarto cuadrante tiene un carácter semejante a un inductor.

Con base en los resultados obtenidos por el analizador de respuesta en frecuencia SOLARTRON 1250 se concluye que en el caso de los resultados obtenidos con el equipo VOLTECH TF200 se observan semicírculos sobrepuestos.

En esta parte de experimentación se decidió determinar los parámetros de cada semicírculo. En cada uno de ellos se propone que el circuito equivalente tenga una resistencia en serie con un elemento de fase con constante y de una resistencia en paralelo con este elemento, el código CDC es $R(RQ)$. Una vez estimado estos parámetros se busca el circuito que corresponda a la respuesta en frecuencia obtenida, que en este caso resultó ser el TLM modificado con una respuesta de un inductor, por lo que en este trabajo lo nombramos TLMi (two layer model with inductive reactance) su código CDC es $Re(Qp[Rp(RiQ)])(RiQi)$ y se muestra en la figura 5.59.

Los parámetros de este circuito fueron estimados a partir de los espectros de obtenidos con el analizador de respuesta de frecuencia SOLARTRON y se muestran los valores promedios en las siguientes tablas. No se observó una tendencia al variar el potencial del electrodo o la concentración de xantatos, es decir, el circuito equivalente TLMI es aplicable a todos los espectros y valores de sus parámetros son también constantes en todas las condiciones experimentales.

Q	α	Qp	α_p
F/cm ²		F/cm ²	
3.311x10 ⁻⁵ ±7.77410 ⁻⁶	0.88997±0.0226	1.291x10 ⁻⁹ ±4.25x10 ⁻¹¹	0.99216±0.0047

Tabla 5.4

Qi	Qi	α_i
F/cm ²	H/cm ²	
0.0004705±0.000271	3612.61333±1760.0008	0.98307±0.0246

Tabla 5.5

Rp	Rt	Ri
Ω/cm^2	Ω/cm^2	Ω/cm^2
7148.931±73.87	2845.89231±603.428	2851.75±990.3935

Tabla 5.6

Soldadura de plata	soldadura de plomo
Re	Re
Ω/cm^2	Ω/cm^2
116.6398±33.1691	45.0115±23.665

Tabla 5.7

Los valores promedio de los parámetros del modelo TLMI se presentan en las tablas anteriores. El valor del parámetro Re que representa la resistencia de la solución es diferente según se realicen las pruebas con soldadura de plomo estaño o soldadura de plata. Según Peters⁸⁴ no es recomendable realizar soldaduras con base en plata o plomo, porque el mineral puede ser alterado por sobrecalentamiento o por difusión de iones Ag⁺. En nuestro caso las muestras de mineral embebidas dentro de la resina epoxi eran lo suficientemente grandes como para que estos fenómenos no afectaran la medición, los cubos dentro de la resina tenían un volumen de alrededor de 1cm³ y lo importante para la medición fue que el área expuesta se mantuviese cercana a un 1cm². Se propone que la resistencia Re es la suma de la resistencia de la solución, la del mineral y la del contacto eléctrico.

Casi todos los parámetros estudiados tienen un intervalo de incertidumbre de un orden de magnitud menor que el promedio, a excepción de la estimación del valor de Qi, lo

anterior ocurre porque en dicha estimación los puntos experimentales presentaban el efecto de la adición de xantatos, por lo que se decidió estimar este parámetro para dos situaciones, una donde existiesen iones xantatos y otra donde la solución no los contenga. El resultado de esta estimación se presenta en la siguiente tabla.

$Q_i, [\text{xantatos}] \neq 0$	α_i	$Q_i, [\text{xantatos}] = 0$	α_i
F/cm^2		F/cm^2	
0.0005228 ± 0.0002633	0.88997 ± 0.0226	0.0004446 ± 0.0003858	1 ± 0

Tabla 5.8

La estimación de la capacitancia negativa (inductancia) cuando no existen xantatos fue difícil ya que el espectro muestra una dispersión mayor a las más bajas frecuencias aplicadas, que en los espectros donde están presentes los xantatos. Lo anterior indica que los iones xantatos tienen influencia en el espectro de respuesta de frecuencia, pero que su efecto no se puede apreciar, probablemente porque las constantes de tiempo de los elementos con fase constante debidas a la adsorción de boratos y xantatos son muy parecidas.

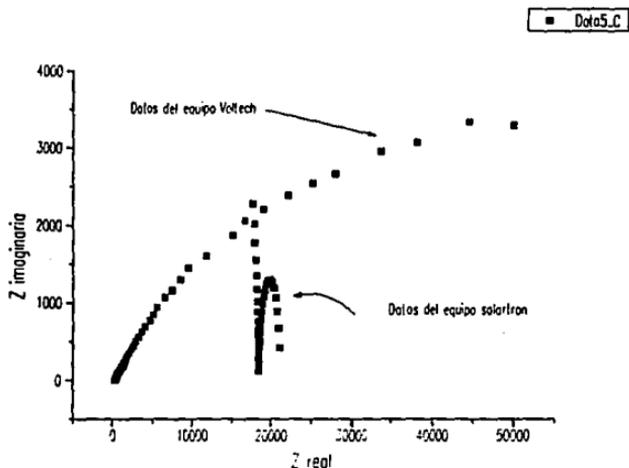


Figura 5.58 Datos experimentales obtenidos con diferentes equipos.

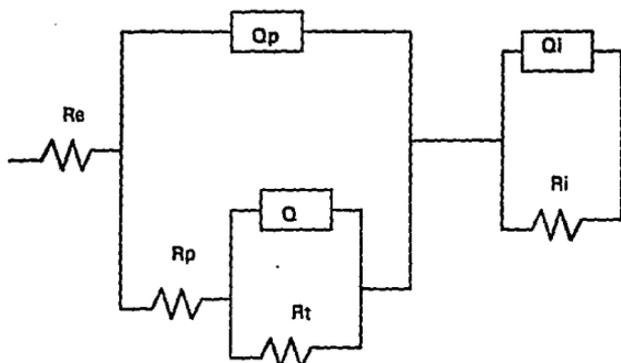


Figura 5.59 Circuito del modelo de dos capas con una reactancia inductiva

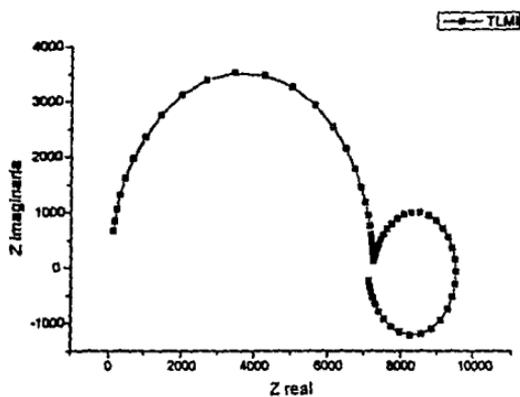


Figura 5.60. Espectro de Nyquist para el modelo TLMI

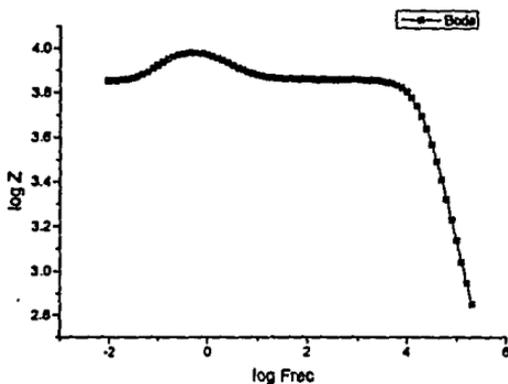


Figura 5.61. Espectro de Bode para el modelo TLMI

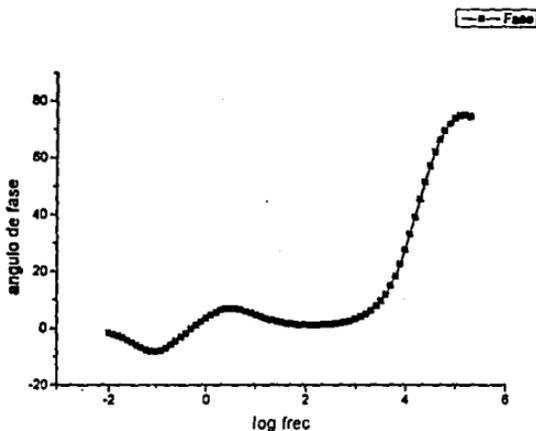


Figura 5.62. Diagrama de fase para el modelo TLMI

El modelo TLMI considera la formación de una película de un compuesto sólido en la superficie del mineral simbolizada por R_p . El modelo también incluye la estimación de

la resistencia de la solución R_e , la resistencia a la transferencia de carga R_t . La capacitancia C_p del modelo es la suma de capacitancia de la película C_{ox} y la capacitancia de la doble capa⁹⁰ C_{dl} , ecuación 1. La capacitancia C_{ox} se puede calcular por la fórmula de la ecuación 2,

$$\frac{1}{C_p} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{dl}} \quad (1)$$

$$C_{ox} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\delta} \quad (2)$$

$$Z_{cpe} = \frac{Z_o}{(j\omega)^\alpha} \quad (3)$$

Con base en la fórmula (3) se puede caracterizar a elemento con fase constante, si α es cercana a la unidad se puede tratar de un comportamiento capacitivo. En la tablas 5.4 y 5.5 se puede observar que el valor de α es cercano la unidad así que los elementos de fase constante tienen un comportamiento pseudocapacitivo. La capacitancia encontrada en frecuencias intermedias indica que tan difícil es la reacción, lo mismo indica el parámetro R_t . Según los resultados obtenidos todas las reacciones ocurridas en la superficie del mineral "acumulan" la misma energía, si se realiza la analogía con un capacitor.

DISCUSIÓN DEL CONJUNTO DE MEDICIONES

El análisis químico y los resultados de la difracción de rayos x indican que la muestra reúne las cualidades para estudiarla. En las mediciones de la variación del potencial de circuito abierto con el tiempo se observan dos fenómenos, uno es debido al fenómeno de adsorción de los xantatos y otro es debido a las reacciones ocurridas concertadamente y que establecen un potencial mixto. Los voltamperogramas son los que mayor demuestran el efecto de la iones xantatos, e indican que estos reaccionan en la superficie. Con los voltamperogramas y la información de Lamache⁹¹ se determinó que el $Pb(OH)_2$ era estable en el intervalo de 0 mV SCE hasta -400 mV SCE, por lo tanto las mediciones EIE se realizaron en este intervalo. Las mediciones señalan que el modelo TLM es aplicable en todas las condiciones de experimentación, y que según este modelo la adsorción de los xantato son sobre una capa superficial de $Pb(OH)_2$. La capa de hidróxido resulta ser muy adherente, porque de no ser así no se observaría un comportamiento inductivo, debido a fenómenos de adsorción, es decir,

que si la capa no fuese estable y se rompiese, la respuesta de frecuencia incluiría el fenómeno de difusión de Warburg. Según Chander⁹² la EIE es la mejor técnica para caracterizar las capas de óxidos formadas sobre los minerales sulfurados, aun mejor que las técnicas ópticas. Ocurren diferentes reacciones según se observa en los voltamperogramas, y sus barreras de energía (Q) son muy parecidas, según lo demuestran las mediciones de EIE, por lo que podemos concluir que se trata de la misma reacción, que es la formación de hidróxido de plomo. Las mediciones de la caracterización eléctrica, de la solución indican que en los parámetros encontrados en relación a la resistencia eléctrica de esta, existe un efecto debido a la soldadura entre el cable conductor y el mineral. La galena no presenta un comportamiento clásico como semiconductor en su respuesta eléctrica al variar la temperatura, por lo que se considera que su naturaleza semiconductor no influye en las mediciones de EIE.

Referencias

- 73) Huerta C.; Estudios de cinética de flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos. Tesis de Maestría. Méx., 1991. Fac. de Química. UNAM.
- 74) Cota Romero, F.; Estudios de voltametría cíclica de xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre galena.
- 75) Toperi, D. Tolur, R. Bull. Inst. Mining Met., Trans. Sect. C, 78, C191-C197, (1969)
- 76) O. Thi. M. Lamache et D. Bauer, Electrochim. Acta, 26, 33, (1981).
- 77) R. Woods. The Journal of Physical Chemistry. 75, 3, 354-362, (1971)
- 78) O. Lam-Thi, M. Lamache et D. Bauer Electrochim. Acta, 29, 217, (1984)
- 79) R. Woods. Op. Cit..
- 80) ASTM Standards G106-89 A Annual book of ASTM (1989).
- 81) Göhr, H., Mirnik, M. Schiller C.A. J. Electroanal. Chem. 180, 273-85, (1980).
- 82) Boukamp, Bernard A.; Equivalent Circuit (Enschede, The Netherlands: University of Twente).
- 83) Pang, J., et al. A study of pyrite/solution interphase by impedance spectroscopy. J. Electrochem. Soc. 137, 11, 3447 (1990).
- 84) Peters E. Trends in electrochemistry. Editor J. O'M. Bockris D.A. Rand and B.J. Welch. Plenum Press USA (1977). Page 273.
- 90) Garrard W.N Corrosion Science 50, 3 215-25 (1994)
- 91) O. Lam-Thi, M. Lamache et D. Bauer Electrochim. Acta, 29, 217, (1984)
- 92) Chander S. Int. J. Miner. Process. 33, 214-24 (1991).

Conclusiones

La conclusión del trabajo es que la galena se encuentra con una capa de hidróxido en condiciones de flotación. La capa es estable, y sobre ella se adsorben los xantatos.

Se considera que el mayor aporte de este trabajo es presentar pruebas de que existe una capa de un material diferente, $Pb(OH)_2$, sobre el mineral sulfurado PbS , y presentar pruebas de su estabilidad. Se demostró que el modelo que describe la interfase entre la galena y soluciones acuosas del colector, es aquel que considera la existencia de dos elementos con fase constante, uno de ellos engloba la capacitancia de la doble capa y de la película, y otra se refiere a la transferencia de carga.