

24  
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**ESTUDIOS ELECTROKINETICOS EN  
GALENA Y ESFALERITA**

**TRABAJO MONOGRAFICO DE  
ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A :  
DAVID EZEQUIEL VAZQUEZ VAZQUEZ**



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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 ASIGNADO**

Presidente. Prof. Juan Genescá Llongueras  
Vocal. Prof. Antonio Huerta Cerdán  
Secretario Prof. Carlos Rosendo Arganis Juárez  
1er. Suplente Prof. Carlos Rodríguez Rivera  
2do. Suplente Prof. Faustino Juárez Sánchez

Sitio donde se desarrolló el tema:  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.  
Facultad de Química, Edificio D. UNAM.

Asesor del tema:  
M.C. Antonio Huerta Cerdán



---

Sustentante:  
David Ezequiel Vázquez Vázquez



---

## Dedicatorias

A mis papás:

Por haberme dado la posibilidad de ser alguien en esta vida.

A ti papá,

por apoyarme en todo momento.

A ti mamá (†),

porque donde quiera que estés, te sientas orgullosa de mi.

Como siempre, tenías razón!

A Laura:

Por haber estado a mi lado durante todo este tiempo (TAUB).

A mis hermanas Lili y Koki, y a mi cuñado Javier:

Por apoyarme y no dejar de creer en mí.

A mis sobrinos Lany, Larisa y David.

A mi abuelito David (†)...que pena que no estés aquí.

A mis abuelitas Gloria y Guadalupe.

A mis amigos: Arturo, Carlos, Hugo, Issac, Joel, Leonardo, Luis, Pablo y Patricia.

## **Agradecimientos**

**Deseo agradecer de manera particular al M.C. Antonio Huerta por su amistad y asesoramiento para la realización de este trabajo.**

**Al Ing. Pablo Rosales ya que sin su colaboración no hubiera sido posible la elaboración del mismo.**

**También les agradezco a los sinodales Dr. Juan Genescá e Ing. Carlos Arganis por toda la ayuda brindada.**

**Y por su puesto, a la Universidad Nacional Autónoma de México.**

**Por mi raza hablara el espíritu....siempre**

**Cuanto gané?...**  
**Cuanto perdí?...**  
**Cuanto de niño pedí?...**  
**Cuanto de grande logré?**

**Pablo Milanés**

## ÍNDICE

	Página
<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
<b>2. PROCESO DE FLOTACIÓN</b>	<b>7</b>
2.1 TRITURACIÓN, MOLIENDA Y CLASIFICACIÓN	7
2.2 ACONDICIONAMIENTO	8
2.2.1 COLECTORES	8
2.2.2 ESPUMANTES	9
2.2.3 MODIFICADORES	9
2.3 FLOTACIÓN	10
<b>3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y DE ANÁLISIS QUÍMICO</b>	<b>11</b>
3.1 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	11
3.1.1 POTENCIOMETRÍA	13
3.1.2 MEDICIONES POTENCIOSTÁTICAS	16
3.1.3 CRONOAMPERIMETRÍA	17
3.1.4 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	20
3.1.5 ELECTROFORESIS (MEDICIÓN DEL POTENCIAL Z)	25
3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS COMPLEMENTARIAS.	28
3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE LUZ INFRARROJA	28
3.2.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	31
<b>4.- ESTUDIOS EN MINERAL DE GALENA</b>	<b>33</b>
4.1 SISTEMA GALENA - XANTATO ETÍLICO	34
4.2 SISTEMA GALENA - XANTATO AMÍLICO	38
4.3 SISTEMA GALENA / XANTATO BUTÍLICO	41

4.4 ADSORCIÓN DE XANTATO EN LA SUPERFICIE DE GALENA EN FUNCIÓN DEL OXÍGENO PRESENTE EN LA SOLUCIÓN.	44
4.5 SISTEMA GALENA - DICROMATO DE SODIO	51
<b>5. ESTUDIOS EN MINERAL DE ESFALERITA</b>	<b>53</b>
5.1 SISTEMA ESFALERITA-SULTATO DE COBRE	53
5.2 SISTEMA ESFALERITA ACTIVADA/COLECTOR/DEPRESOR	57
5.3 SISTEMA ESFALERITA-PIRITA/NITRÓGENO BURBUJEADO	60
5.4 ADSORCIÓN DE XANTATO EN LA SUPERFICIE DE ESFALERITA EN FUNCIÓN DEL OXÍGENO PRESENTE EN LA SOLUCIÓN.	61
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>64</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>66</b>

## **OBJETIVOS**

El presente trabajo monográfico de actualización tiene como objetivo recopilar y analizar investigaciones que se llevaron a cabo con minerales de galena y esfalerita, empleando métodos electroquímicos en su análisis, para su aprovechamiento en investigaciones futuras. Cabe mencionar que dichas investigaciones se publicaron durante el periodo de 1985 a 1995.

Difundir las técnicas electroquímicas para su mayor aplicación en estudios de menas sulfuradas y su relación con el proceso de flotación.

También tiene como objetivo determinar si las teorías planteadas para los sistemas mineral de sulfuro/colector/depresor se validan con estas investigaciones o por el contrario, las contradicen.

## 1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de beneficio de especies minerales, la flotación es el método más común en la industria minero-metaúrgica. El proceso de flotación se realiza generalmente en celdas mecánicas.

Para llevar a cabo la flotación, es necesario que la superficie del mineral presente características hidrofóbicas; la mayor parte de los minerales en estado natural no son repelentes al agua por lo que es necesario agregar un colector a la pulpa. Este reactivo se adsorbe en la superficie del mineral para cambiar la característica hidrofílica a hidrofóbica. Los colectores pueden ser de tipo iónico (aniónicos o catiónicos) o no iónico. Dentro de los colectores aniónicos se encuentra los colectores sulfhidrilos. Los xantógenos (técnicamente conocidos como xantatos), son los colectores sulfhidrilo más ampliamente utilizados para la flotación de minerales de sulfuro.

Debido a que la reacción entre los xantatos y los minerales de sulfuro es compleja se han desarrollado varias teorías en las que se asume que el xantato es adsorbido en la superficie del mineral. La teoría química propuesta por Taggar sugiere que las fuerzas químicas entre el grupo polar y la superficie del mineral provocan la formación de un xantato metálico insoluble con propiedades hidrofóbicas. Sutherland y Wark desarrollaron una teoría donde se considera que el mecanismo de adsorción del colector en la superficie es provocada por un intercambio iónico. Cook y Nixon proponen un mecanismo de adsorción, el cual implica la formación de dixantógeno y ácido xántico por la hidrólisis del xantato (teoría de la molécula neutra). Plaksin y Shafeev propusieron un modelo electroquímico. Este modelo afirma que si el potencial de reposo en un sistema mineral/xantato es mayor que el potencial reversible de la oxidación del xantato; el colector es oxidado electroquímicamente en dixantógeno y el oxígeno adsorbido en la superficie es liberado en forma de hidroxilos. El modelo electroquímico sugiere que antes de la adsorción del xantato sobre la superficie del mineral debe existir una adsorción de oxígeno.<sup>[1]</sup>

La importancia de entender los mecanismos que intervienen en el proceso de flotación es el de poder controlar y optimizar dicho proceso. Sin embargo, después de numerosos estudios realizados en sistemas mineral de sulfuro/colector bajo diferentes condiciones, el comportamiento de los xantatos, los productos de la adsorción y la naturaleza de la interacción en la superficie aún no han sido precisados.

El presente trabajo presenta los resultados de estudios realizados en sistemas galena/colector/depresor y esfalerita/colector/depresor. La importancia de recopilar y analizar dichos estudios radica en que los minerales de galena y esfalerita son los principales minerales que se concentran para la producción respectiva de plomo y zinc.

El plomo y el zinc son, junto con el cobre, los principales metales no ferrosos que se producen en México. La tabla 1 muestra la producción anual el periodo de 1985 a 1996 reportada por el INEGI para los metales no ferrosos <sup>(2)</sup>.

Tabla 1 Producción anual en toneladas por año de los principales metales no ferrosos producidos en México

Año	Plomo	Cobre	Zinc	Antimonio	Arsénico	Molibdeno
1985	206759	178574	275412	4266	4782	3761
1986	182672	174558	269351	3337	5315	3350
1987	177161	230373	271480	2839	5207	4400
1988	171337	268359	262228	2185	5164	4546
1989	163017	249328	284058	1906	5551	4188
1990	177279	298695	322487	2614	4809	2001
1991	160605	284174	300706	2752	4922	1716
1992	172563	279042	289119	1064	4350	1458
1993	181741	303989	355432	1503	4447	1705
1994	163836	305487	358953	1758	4440	2613
1995	179741	339347	354673	1783	3620	3881
1996	167115	327976	348329	984	2943	4211

Las investigaciones recopiladas y analizadas fueron publicadas en el periodo comprendido de 1985 a 1995. Cabe mencionar que debido a lo específico del tema, fue necesario realizar una búsqueda bibliográfica en el Centro de Información Científica y Tecnológica de esta Facultad. También es importante señalar que las referencias bibliográficas localizadas en esta búsqueda no se encontraron en bibliotecas del país.

## 2. PROCESO DE FLOTACIÓN

El proceso de flotación es el método más común empleado para la separación de especies minerales.

La separación de minerales por medio de la flotación se basa en las diferencias de propiedades fisicoquímicas de superficie de las partículas. Los minerales flotables se han clasificado como polares o no polares. La superficie de los minerales no polares presentan enlaces moleculares débiles y no son fácilmente hidratables, en consecuencia, son hidrofóbicos. Los minerales polares, tienen en la su superficie enlaces covalentes ó iónicos que exhiben altas energías libres, por lo tanto reaccionan fácilmente con las moléculas de agua, hidratando la superficie. A este tipo de minerales se les denomina hidrofílicos.<sup>[3]</sup>

Al proceso de concentración de minerales por flotación le anteceden cuatro etapas: Trituración, molienda, clasificación y acondicionamiento, teniéndose como etapa final a la concentración por flotación.

### 2.1 TRITURACIÓN , MOLIENDA Y CLASIFICACIÓN

El mineral proveniente de la mina es triturado en dos o tres etapas, hasta un tamaño que varía entre 3/4" y 3/8". El producto triturado es clasificado en diferentes tipos de circuitos abierto o cerrado, todo esto en función de las características de dureza del mineral. Dicho mineral es alimentado a la sección de molienda. Esta operación puede llevarse a cabo en seco o vía húmeda mezclando el mineral con agua. Se sabe que la pulpa que contiene partículas por arriba del tamaño malla 48 (0.295 mm) no es prácticamente flotable. Tampoco es conveniente que el mineral sea reducido a un tamaño mas fino que aquel en donde el 98% de las partículas sea menor a 200 mallas (0.075 mm). El tamaño del producto de la molienda usualmente oscila entre estos dos valores,

sin embargo, el tamaño de la partícula debe ser lo suficientemente pequeño para liberar la totalidad del mineral de la ganga sin que se produzca gran cantidad de finos<sup>[4]</sup>. La clasificación del producto de molienda se realiza por medio de hidrociclones, clasificadores helicoidales o de rastrillo.

## 2.2 ACONDICIONAMIENTO

Durante o inmediatamente después de la molienda y antes de la flotación, la pulpa se acondiciona con reactivos denominados colectores, espumantes y modificadores, todos estos proporcionarán las condiciones de flotabilidad de valores con la correspondiente depresión de minerales estériles o minerales no deseados.

### 2.2.1 COLECTORES

Los colectores son reactivos normalmente de naturaleza orgánica, los cuales modifican la superficie de las partículas por medio de la adsorción a efecto de que éstas sean flotadas. Es de esta manera que la superficie de las partículas presentan la característica de hidrofobicidad, por lo tanto, se adhieren a las burbujas de aire el cual es introducido a las celdas de flotación.

Los colectores presentan una clasificación general; no iónicos y iónicos. Dentro de estos últimos existe una división: aniónicos y catiónicos. Los colectores aniónicos se clasifican, según su grupo polar, en oxhidrilos y sulfhidrilos. Los colectores de tipo sulfhidrilo comúnmente utilizados son los xantatos, los cuales se emplean en la flotación de sulfuros minerales.

Los colectores de tipo catiónico tienen la característica de que la repulsión al agua es provocada por un catión donde el grupo polar está basado

en el nitrógeno pentavalente. Las aminas son los colectores catiónicos más utilizados a nivel industrial.

### 2.2.2 ESPUMANTES

Estos reactivos tiene la función de producir una espuma lo suficientemente estable para facilitar el transporte del mineral flotado desde la base de la celda de flotación hasta el labio de rebose, así como también tienen la propiedad de impartir cierta resistencia a la burbuja de aire, para que en su trayecto de ascenso no se rompa fácilmente. Los espumantes son adsorbidos en la interfase agua-aire reduciendo la tensión superficial provocando así la estabilización de la burbuja. Los espumantes mas efectivos incluyen en su composición uno de los siguientes grupos iónicos: Hidroxilo, carboxilo y amino.

### 2.2.3 MODIFICADORES

Los modificadores son utilizados en la flotación para alterar la acción del colector o intensificar o reducir su efecto en la superficie del mineral. Los agentes modificadores se dividen en activadores o depresores. Los agentes activadores generalmente son sales disueltas que reaccionan con la superficie del mineral provocando, con la acción del colector, una superficie hidrofóbica.

Los depresores son utilizados para aumentar la selectividad de la flotación intensificando la propiedad hidrofílica de ciertas partículas evitando su flotación. Existen muchas clases de depresores, sin embargo, su acción es compleja y variada, por lo que no ha sido completamente entendida.

### 2.3 FLOTACIÓN

Después de la etapa de acondicionamiento, la pula es introducida al banco de celdas de flotación. El banco de celdas está conformado por celdas unitarias conectadas en serie.

En la celda de flotación (Fig. 2.1) se introduce aire para producir una nube de burbujas ascendentes. El mineral que se encuentra en suspensión debido a la agitación vigorosa provocada por medio de una propela, se adhiere a estas burbujas. En la parte superior de las celdas se forma una cama de espuma mineralizada, esta espuma fluye o es retirada de la celda hacia un canalón colector. Si el concentrado así producido no resulta lo suficientemente limpio, el mineral es pasado a otras etapas de flotación similares hasta que se obtenga el grado de calidad requerido. A estas etapas se les denomina flotación primaria (rougher), agotativa (scavenger) y limpia (cleaner). El concentrado final es filtrado (generalmente en filtros rotatorios) para remover la mayor cantidad de agua. El producto (mineral concentrado) es procesado posteriormente por métodos de extracción metalúrgica para obtener el metal o no metal deseado.

La disposición de colas (material no flotado) usualmente se consigue por espesamiento y asentamiento de las partículas con la correspondiente recuperación de agua.

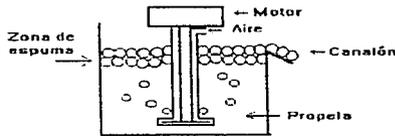


Figura 2.1 Esquema de la celda de flotación

### **3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y DE ANÁLISIS QUÍMICO**

Uno de los principales objetivos de la ingeniería es el de optimizar los procesos ya existentes; para lograr este objetivo es necesario comprender los mecanismos que gobiernan los procesos industriales. Una vía para entender dichos mecanismos es la realización de pruebas experimentales. En cada experimento se modifica uno o varios parámetros que rigen al proceso para observar la manera en que responde el sistema ante dichos cambios.

En el caso del proceso de flotación de especies minerales, la mayoría de los mecanismos involucrados son de naturaleza electroquímica. Por esta razón, las investigaciones que se realizan para el entendimiento de este proceso emplean principalmente técnicas electroquímicas. Sin embargo, las técnicas electroquímicas por sí solas no proveen la información completa del sistema o del proceso por lo que es necesario complementar la información utilizando técnicas de análisis químico

A continuación se presentan las técnicas electroquímicas comúnmente empleadas para el estudio de los mecanismos involucrados en la flotación, y dos técnicas que se emplean para el análisis químico de la superficie de las especies minerales.

#### **3.1 Técnicas electroquímicas**

Una investigación del comportamiento electroquímico de un sistema consiste en observar como la corriente, el potencial, o la concentración varían con el cambio controlado de un parámetro del sistema. La información que se puede obtener de este tipo de experimentos es principalmente del tipo termodinámico y cinético.

Generalmente, en la realización de un análisis electroquímico se emplea una celda de tipo electroilítica, la cual está constituida por tres electrodos (de trabajo, de referencia y contraelectrodo), y un electrolito soporte. En el electrodo de trabajo tiene lugar la reacción bajo estudio. El contraelectrodo es un electrodo no polarizable que en ocasiones actúa como electrodo de referencia<sup>[5]</sup>. Sin embargo, a densidades de corrientes altas, aparece una sobretensión que no permite el empleo de éste como electrodo de referencia. Por esta razón y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, se utiliza como electrodo de referencia un tercer electrodo que se sitúa en un compartimiento separado y conectado a la celda electroquímica mediante un puente salino. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible; durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante. Los electrodos de referencia ampliamente utilizados son: el electrodo normal de hidrógeno (NHE,  $E_{(NHE)}^0 = 0$  mV), y el electrodo de calomel saturado (SCE,  $E_{(NHE)}^0 = +246$  mV).

Los parámetros de importancia en una celda electroquímica, son:

- Del electrodo de trabajo  
Área, geometría y condición de la superficie del material bajo estudio.
- Externas  
Temperatura, presión y tiempo
- De la transferencia de masa  
Régimen (difusión o convección), concentración
- Eléctricas  
Diferencia de potencial, corriente, carga

Algunos de los métodos electroquímicos comúnmente empleados son:

- Potenciometría
- Mediciones potencioestáticas
- Cronoamperimetría
- Voltametría cíclica
- Medición del potencial zeta (Electroforesis)
- Coulometría
- Oscilometría
- Otras.

Una descripción mas detallada de algunas de estas técnicas se presenta a continuación.

### 3.1.1 POTENCIOMETRIA

La técnica de potenciometría es la aplicación directa de la ecuación de Nernst a través de la medición del potencial en electrodos bajo condiciones de corriente cero. Estas mediciones permiten el cálculo de la actividad o la concentración de un componente en solución<sup>83</sup>.

Para la reacción del tipo:



La ecuación de Nernst se define de la siguiente manera:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln [R] / [O] \quad (3.2)$$

donde :

O, la especie oxidada

R, la especie reducida

E, potencial de la celda (mV)

$E^\circ$ , potencial estándar de la celda ( mV)

R, constante de los gases

T , temperatura (K)

n , número de electrones transferidos

F, constante de Faraday

Un caso particular de esta técnica es la medición del potencial de celda a circuito abierto. Considerando una celda electroquímica común (un cátodo y un ánodo inmersos en un electrolito), bajo un proceso galvánico operando bajo condiciones de corriente cero, el potencial de la celda a circuito abierto se define como:

$$E_o = E^- - E^+ \quad (3.3)$$

donde:

$E_o$ , potencial de la celda a circuito abierto (mV)

$E^-$ , diferencia de potencial interfacial del cátodo, conocida como la diferencia de potencial galvánico (mV)

$E^+$ , diferencia de potencial interfacial del ánodo, (mV)

Claramente se observa que esta medición es idealizada ya que no se toma en cuenta la caída de potencial a través del electrolito. En la práctica, los procesos no se realizan bajo condiciones de corriente cero, por lo tanto, el valor del potencial medido no es igual a  $E_o$ . Sin embargo, la estimación del valor de  $E_o$  provee un útil punto de partida para el cálculo del voltaje de celda<sup>[7]</sup>.

Para una celda electroquímica reversible el potencial de celda a circuito abierto está relacionado al cambio de la energía libre de Gibbs por medio de la siguiente ecuación.

$$\Delta G = - nFE_o \quad (3.4)$$

donde:

$\Delta G$ , cambio de energía libre de Gibbs, ( )

n, número de electrones transferidos.

F, constante de Faraday

$E_o$ , potencial de celda a circuito abierto, (V)

En la termodinámica, un estado de referencia es definido para el voltaje de circuito abierto  $E^\circ$ , dando

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (3.5)$$

donde:

$\Delta G^\circ$ , cambio de energía libre de Gibbs en estado estándar.

Partiendo de los valores de  $\Delta G^\circ$  y  $E_o$  reportados en tablas, se puede estimar, a una temperatura dada, el potencial a circuito abierto de una celda electroquímica utilizando la ecuación de Nernst (Ec. 3.2)

### 3.1.2 MEDICIONES POTENCIOSTÁTICAS

Cuando una fuerza electromotriz es aplicada a la celda fluye una corriente eléctrica, el Voltaje de celda,  $E$ , se vuelve más negativo debido a un cambio en la composición, se dice entonces que la celda ha sido polarizada. La polarización y el flujo de corriente van de la mano en las celdas electroquímicas. Al incrementar la corriente se provoca un aumento en el grado de polarización.

La polarización de la superficie y la concentración ocurren simultáneamente y su suma, en cualquiera de los electrodos, es referida como el sobrepotencial del electrodo,  $\eta^{[7]}$ . Esta cantidad es de fundamental importancia para la velocidad del proceso que se lleva a cabo en la celda y es medida con la ayuda del electrodo de referencia. La diferencia de potencial entre el electrodo de interés y el electrodo de referencia es conocida como potencial de electrodo ( $E_a$ ,  $E_d$ ). En un circuito abierto este valor es referido al potencial de reposo ( $E_R$ ). Entonces la sobretensión se define como:

$$\eta = E_T - E_{TR} \quad (3.6)$$

donde:

$\eta$ , sobretensión, (mV)

$E_T$ , potencial del electrodo de trabajo. (mV)

$E_{TR}$ , potencial de reposo del electrodo de trabajo. (mV)

Cuando se impone al electrodo un potencial o una corriente constante se observa, respectivamente, una variación con el tiempo de la corriente o del potencial resultante. Es frecuente que se alcancen valores estacionarios al cabo de cierto tiempo. En estas condiciones se obtiene una relación entre los valores estacionarios de la corriente y la sobretensión, la curva correspondiente se denomina curva de polarización estacionaria<sup>[5]</sup>.

Para establecer las curvas de polarización estacionarias, se pueden emplear dos métodos directos. El primero llamado, método potencioestático, consiste en fijar el potencial del electrodo de trabajo, cuyo valor permanece constante durante el ensayo, y registrar la intensidad de la corriente en estado estacionario. El segundo método se la conoce como galvanostático, se opera a una corriente constante y se mide el potencial del electrodo de trabajo en estado estacionario con respecto al electrodo de referencia. En ambos métodos el potencial medido incluye la caída óhmica del potencial.

### 3.1.3 CRONOAMPERIMETRÍA

A esta técnica se le ha denominado cronoamperimetría ya que las ecuaciones que se obtienen son expresiones de la corriente en función del tiempo.

El sistema experimental consiste en una celda electroquímica y un potencioestato. Este último controla la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

La manera en la cual el potencial es aplicado se denomina de escalón debido a que la curva potencial aplicado contra tiempo describe un escalón (Fig. 3.1a). El potencial inicial  $E_1$ , se encuentra en una región donde no ocurren procesos faradaicos, el potencial  $E_2$  es aplicado a un tiempo  $t$  igual a cero, formando el escalón. El potencial  $E_2$  se encuentra en la región limitada por la transferencia de masa<sup>[6]</sup>. Las gráficas que se pueden obtener por medio de esta técnica son: el perfil de concentración de la especie en solución en función de la posición y la variación de la corriente en función del tiempo ( $i$  vs  $t$ ), figuras 3.1b y 3.1c respectivamente.

Para obtener el comportamiento electroquímico de un sistema empleando la técnica de cronoamperimetría, se aplican una serie de potenciales en forma de escalón, como lo muestra la figura 3.2a, obteniéndose las curvas corriente

contra tiempo respectivas (Fig. 3.2b). A partir de estas curvas es posible construir, para un tiempo  $\tau$  (tiempo de muestreo), la curva corriente contra potencial (Fig. 3.2c)<sup>[8]</sup>.

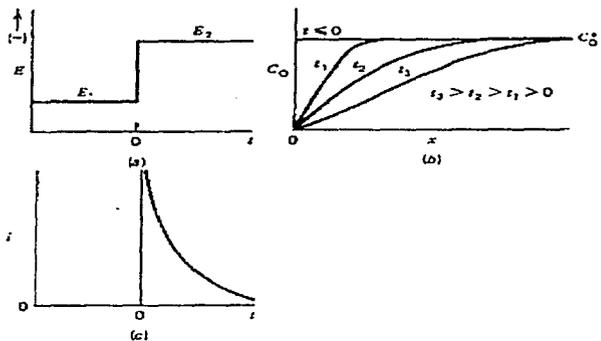


Figura 3.1.- a) El potencial es aplicado en forma de escalón a un tiempo  $t$  igual a cero; b) Perfil de concentraciones de la especie O en función de la posición a diferentes tiempos; c) Variación de la corriente en función del tiempo.

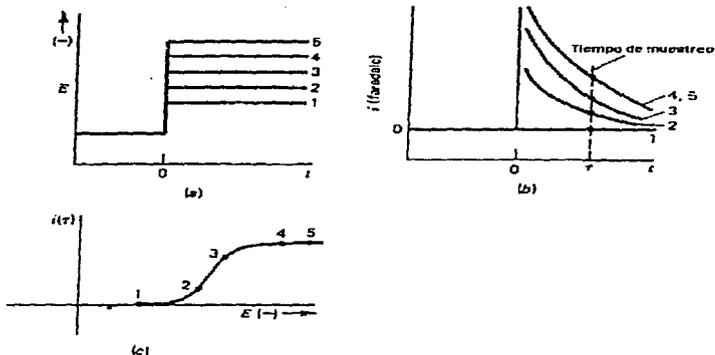


Figura 3.2.a) El potencial es aplicado en una serie de escalones; b) Curvas corriente contra tiempo respectivas para cada potencial aplicado; c) Gráfica corriente contra potencial obtenida para un tiempo  $\tau$ .

Para obtener información cuantitativa por medio de la técnica de cronoamperimetría, se requiere contar con ecuaciones que puedan predecir la corriente en función de variables como tiempo, potencial, concentración, coeficientes de transferencia de masa, parámetros cinéticos, etc. Para simplificar el tratamiento matemático, se han identificado sistemas característicos en donde las ecuaciones para la corriente y la concentración ya han sido definidas; por ejemplo, para un sistema reversible controlado por difusión utilizando un electrodo plano, la ecuación para la corriente es la siguiente:

$$i(t) = (nFAD_o^{1/2}C_o^*)/(\pi^{1/2} t^{1/2}) \quad (3.7)$$

donde:

$i$ , corriente (A)

$n$ , número de electrones transferidos

$F$ , constante de Faraday

$A$ , área del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

$D_o$ , coeficiente de difusión de la especie oxidada, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$C_o^*$ , concentración de la especie oxidada en el seno de la solución (M)

$t$ , tiempo (s)

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Cottrel. La ecuación para la concentración bajo las mismas condiciones es:

$$C_{o(x,t)} = C_o^* \operatorname{erf} [x/(2(D_o t))]^{1/2} \quad (3.8)$$

donde:

$C_{o(x,t)}$ , concentración de la especie oxidada en cualquier posición y en cualquier tiempo, (M)

$D_o$ , coeficiente de difusión de la especie oxidada ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$C_o^*$ , concentración de la especie oxidada en el seno de la solución (M)

$x$ , la posición desde la superficie del electrodo (cm)

$t$ , tiempo (s)

### 3.1.4 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

El comportamiento electroquímico de un sistema puede ser obtenido a través de una serie de experimentos a diferentes potenciales y las curvas corriente contra tiempo respectivas. Sin embargo, el análisis de datos puede ser

tedioso y no es tan fácil reconocer la presencia de otras especies utilizando solamente dichas gráficas. Para obtener una curva corriente contra potencial con buena resolución es necesario que los potenciales aplicados sean poco espaciados, lo que puede llegar a ser muy tardado.

Existe una técnica en donde se puede obtener mas información con un solo experimento. Durante este experimento el potencial es barrido en función del tiempo, las curvas corriente contra potencial son obtenidas directamente. La técnica es llamada voltametría de barrido lineal, las curvas que resultan de la voltametría son conocidas como voltagramas. Un caso particular de esta técnica es aquella que se conoce como voltametría cíclica.

En la voltametría cíclica el potencial es inicialmente barrido de manera lineal en dirección negativa, a un tiempo ( $t_c$ , tiempo de cambio), el potencial es barrido en dirección opuesta (Fig. 3.3a). La gráfica corriente contra potencial es comúnmente llamada voltagrama. Un voltagrama típico se muestra en la figura 3.3b.

En la etapa inicial de la prueba de voltametría cíclica, el potencial es barrido de forma negativa hasta provocar una reducción, en el caso de la figura 3.3b, provoca la reducción de la especie denominada A. La corriente catódica se incrementa hasta que la concentración de la especie A disminuye considerablemente ocasionando un pico en la corriente, a este pico se le denomina pico catódico<sup>[9]</sup> (primer cuadrante del voltagrama). Una vez que la corriente decae, el potencial es barrido en dirección opuesta provocando, en caso de que la reacción sea reversible, la oxidación de la especie A, obteniéndose el pico anódico (segundo cuadrante del voltagrama).

La voltametría cíclica es una herramienta que permite estudiar las reacciones electroquímicas (Fig. 2.3b), además de ser un método directo para la medición de potenciales estándar de una reacción cuando las especies oxidadas y reducidas son estables en el intervalo de potencial en el cual se realizan los experimentos

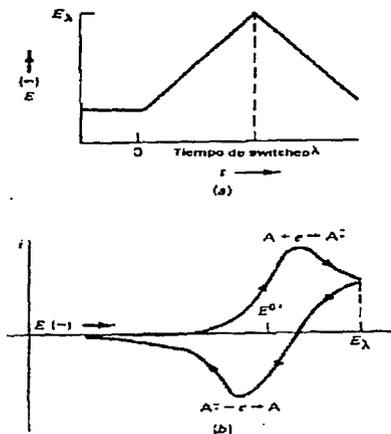


Figura 3.3. a) Potencial aplicado en función del tiempo; b) Voltograma típico.

Debido a que en el proceso de flotación ocurren reacciones electroquímicas, la voltametría cíclica es una herramienta útil que permite detectar la formación de especies en la interfase electrodo/solución o bien, productos de reacción intermedios.

La técnica de voltametría cíclica es caracterizada por algunos parámetros importantes (Fig. 3.4), los cuales son :

- Potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ )
- Potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ )
- Corrientes de pico anódico ( $i_{pa}$ )

- Corrientes de pico catódico ( $i_{pc}$ )
- Potencial de medio pico catódico ( $E_{p/2}$ )
- Potencial de media onda ( $E_{1/2}$ )

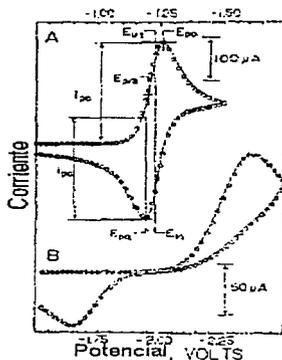


Figura 3.4 Localización de los parámetros de voltametría cíclica en el voltograma.

De igual forma que en la técnica anterior, se requiere obtener información cuantitativa de los experimentos realizados; para ello se cuenta con ecuaciones de casos particulares ya definidos. Por ejemplo para un sistema reversible gobernado por difusión y empleando un electrodo plano, la corriente de pico está definida de la siguiente manera<sup>[10]</sup>:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (3.9)$$

donde

$i_p$ , corriente de pico (A)

$n$ , número de electrones transferidos

$A$ , área del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

$v$ , velocidad de barrido (V/s)

$D_o$ , coeficiente de difusión de la especie oxidada ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

Como se observa en la ecuación anterior, la corriente de pico es función de la velocidad de barrido, esto implica que la elección no adecuada de dicha velocidad puede provocar que algún pico, ya sea anódico o catódico, no se defina claramente en el voltograma.

Otro parámetro importante en la voltametría cíclica es el potencial de medio pico y se define como:

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT/nF) \ln [D_R / D_o]^{1/2} \quad (3.10)$$

donde

$E_{1/2}$ , potencial de media onda, (V)

$E^\circ$ , potencial estándar, (V)

$R$ , constante de los gases ideales

$T$ , temperatura, (K)

$n$ , número de electrones transferidos

$F$ , constante de Faraday

$D_R$ , coeficiente de difusión de la especie reducida, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_o$ , coeficiente de difusión de la especie oxidada, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

Y el potencial de pico se define como:

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 (RT/nF) \quad (3.11)$$

donde

$E_p$ , potencial de pico, (V)

$E_{1/2}$ , potencial de media onda, (V)

R, constante de los gases ideales

T, temperatura, (K)

n, número de electrones transferidos

F, constante de Faraday

Para realizar experimentos utilizando esta técnica es necesario contar con un generador de la señal de excitación, un potencióstato para aplicar la señal, la celda electroquímica y un registrador o un graficador XY.

### 3.1.5 ELECTROFORESIS (MEDICIÓN DEL POTENCIAL Z)

Indudablemente el método más efectivo para la separación de especies minerales es la flotación. Fuerstenau y sus colaboradores han hecho extensivo el uso de técnicas electroquímicas para la obtención del potencial z ( $\zeta$ ) y así lograr un mejor entendimiento de los mecanismos involucrados en la flotación<sup>[11]</sup>.

La figura 3.5 muestra una estrecha relación entre la medición del potencial zeta de la superficie y la habilidad de un colector, ya sea catiónico o aniónico para inducir la flotación. Las mediciones de potencial zeta pueden ser utilizadas como una herramienta para entender la naturaleza de la interfase y los mecanismos de adsorción del soluto en la interfase.

El potencial zeta se define como el potencial de la superficie de corte de la partícula. El procedimiento más común para la determinación del potencial zeta es la electroforesis. Para llevar a cabo dicha determinación se emplea una técnica llamada microelectroforesis, en la cual se mide la movilidad de las

partículas bajo la influencia de un campo eléctrico. Las partículas son seguidas directamente por medio de un microscopio.

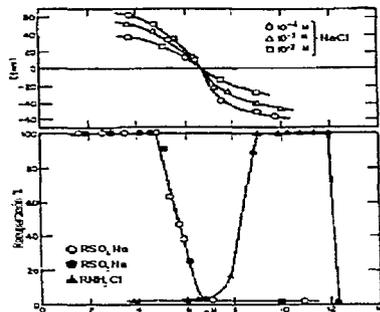


Figura 3.5 Relación entre las mediciones de potencial zeta con el porcentaje de recuperación. Las pruebas se llevaron a cabo con mineral de goetita, empleando diferentes concentraciones del electrolito soporte y diferentes colectores.

El potencial zeta puede ser calculado directamente de la determinación de la movilidad de la partícula a partir de la ecuación de Debye-Hückel.

$$\mu_E = (2c_0 D \zeta) / (3 \eta) \quad (3.12)$$

donde

$\mu_E$ , movilidad de la partícula

$c_0$ , la permisividad

D, constante dieléctrica

$\eta$ , viscosidad del fluido

## $\zeta$ , potencial zeta

La medición de la movilidad de la partícula bajo un gradiente de potencial se realiza en equipos sofisticados. Estos equipos consisten esencialmente en un microscopio con retículas calibradas para la observación de las partículas, una celda capilar transparente equipada con un par de electrodos de platino platinado y una fuente de energía. Las celdas pueden ser de sección circular o de sección rectangular.

Las curvas que se obtienen a través de esta técnica son de potencial zeta contra pH. En este tipo de curvas existen dos puntos importantes, el punto de cero carga y el punto isoeléctrico los cuales son mostrados en la figura 3.6.

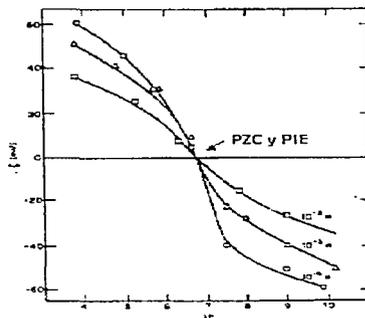


Figura 3.6 Gráfica típica de potencial zeta contra pH. En la gráfica se señala el punto de cero carga (PZC) y el punto isoeléctrico (PIE).

El punto de cero carga, es el punto en el cual la carga eléctrica en la superficie es independiente de la concentración del electrolito soporte (Fig. 3.6)

y se asume que bajo estas condiciones no hay adsorción. El punto de cero carga es por si mismo una característica importante de los materiales, ya que puede ser relacionado con propiedades termodinámicas de la superficie como es el calor de neutralización. El punto isoceléctrico es el punto en el cual el potencial zeta es cero y generalmente coincide con el punto de cero carga <sup>[11]</sup>.

Las ventajas de utilización de esta técnica son:

- Las partículas son observadas en medio similar al que se presenta en la flotación
- La magnificación del microscopio permite realizar pocas observaciones y obtener resultados confiables

Es necesario hacer notar que solo soluciones muy diluidas son recomendadas para esta técnica, ya que con concentraciones mayores se presentan interferencias entre partículas.

### 3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS COMPLEMENTARIAS.

Como se menciono anteriormente, no basta con las técnicas electroquímicas para poder caracterizar completamente un sistema. Es necesario contar con otras técnicas con las que se pueda complementar y/o confirmar la información obtenida por los métodos electroquímicos. Dos de las técnicas que ayudan a complementar la información para el entendimiento de los mecanismos que rigen el proceso de flotación son la espectroscopía de luz infrarroja y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

## 2.1 ESPECTROSCOPIA DE LUZ INFRARROJA

La espectroscopía de luz infrarroja es una técnica que se emplea para caracterizar materiales y proveer información acerca de la estructura molecular de los compuestos.

Cuando un material es irradiado con un haz infrarrojo, el material puede absorber o transmitir la radiación. Si la radiación es absorbida, usualmente las moléculas son excitadas a un estado de vibración de alta energía. Esta vibración es asociada a enlaces covalentes. Debido a lo anterior, la espectroscopía de luz infrarroja es particularmente utilizada para determinar grupos funcionales (de enlace covalente) presentes en una molécula<sup>[6,12]</sup>. Muchos grupos funcionales vibran a una misma frecuencia aún cuando se encuentren rodeados por otras moléculas. Es altamente improbable que dos diferentes compuestos presenten el mismo espectro. Estas características hacen a la espectroscopía de luz infrarroja sea una técnica utilizada para la caracterización de materiales.

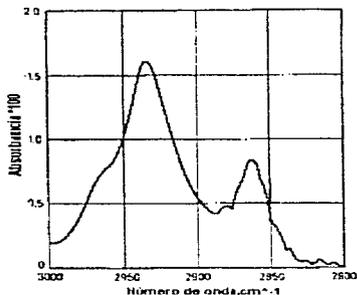


Figura 3.7 Espectro obtenido por la técnica de espectroscopía infrarroja.

Los espectros obtenidos por medio de esta técnica son típicamente presentados como una gráfica de intensidad contra energía (erg), frecuencia (s-1), longitud de onda (micrones), o número de onda (Fig. 3.7). El número de onda son las unidades preferidas por los investigadores. En la práctica el número de onda es también llamado frecuencia. La intensidad puede representarse como por ciento de transmitancia (%T), o absorbancia (A) .

Si  $I_0$  es la energía o poder de radiación detectado cuando no hay muestra bajo el rayo e  $I$  es la energía detectada cuando una muestra está presente, la transmitancia se define como:

$$\% T = 100 \cdot I_0 / I \quad (3.13)$$

La absorbancia se define de la siguiente manera:

$$A = \log ( I_0 / I ) \quad (3.14)$$

Bandas fuertes y débiles son fácilmente visualizadas cuando el espectro es graficado en función de la transmitancia ya que el intervalo de la absorbancia es de cero a infinito y el intervalo de la transmitancia es de cero a cien.

La identificación cualitativa es un uso importante de la espectroscopía de luz infrarroja. La forma más fácil de realizar dicho análisis, es localizar un espectro de referencia que iguale al del material desconocido. Debido a que los espectros han sido recientemente computarizados, la identificación de los materiales por este método es rápida. Para realizar un análisis cuantitativo empleando esta técnica se utiliza la ley de Beer, la cual, para un solo compuesto a una longitud de onda dada se define como:

$$A = abc \quad (3.15)$$

donde

**A.** absorbancia a una longitud de onda específica

**a.** absorcibilidad del material a una longitud de onda específica

**b.** longitud de trayectoria.

**c.** concentración de la muestra a analizar.

Partiendo de la ecuación anterior, si la absorbancia es cuantificada y se conoce al material que se está analizando, es posible determinar la concentración de dicho material.

### 3.2.2 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El uso general de la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se aplica al análisis elemental de la superficie, la identificación del estado químico de las especies en la superficie de la muestra. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, tiene dos fenómenos asociados, el efecto fotoeléctrico y la transición de electrones<sup>[13]</sup>.

El evento inicial para producir un espectro es la exclusión de un electrón de uno de los niveles electrónicos internos por medio de un fotón de rayos X. Esta expulsión provoca que se genere un hueco, este hueco es ocupado por algún electrón externo. La energía producida por estos eventos se conserva por la emisión de un fotón o por la emisión de un electrón secundario a través de la transición. Si el átomo regresa a su estado inicial por la emisión de un rayo X característico, la energía del fotón emitido es la diferencia de energía de los dos niveles involucrados en la transición más una función de trabajo. La transición donde un fotón es emitido permite realizar un análisis de la energía dispersa y un microanálisis electrónico. Ya que la estructura de cada elemento es única, la determinación de la energía de uno o más de los electrones emitidos permiten la identificación del elemento<sup>[14]</sup>.



#### 4.- ESTUDIOS EN MINERAL DE GALENA

Los xantatos alcalinos son los colectores mas comúnmente utilizados en el proceso de flotación de minerales de sulfuro. Este tipo de colectores fueron introducidos como reactivos de flotación en los años 20's. Sin embargo, después de numerosos estudios, los detalles de su comportamiento bajo diferentes condiciones no ha sido completamente entendido.

Los xantatos tiene la habilidad de cambiar la característica hidrofílica de la superficie a una superficie con característica hidrofóbica. El conocimiento de la composición de la superficie del mineral después del acondicionamiento con el colector es esencial para el entendimiento del cambio en las propiedades de la superficie y los mecanismos que intervienen en el proceso de flotación.

Muchos estudios se han llevado a cabo para la determinación de la composición química en la superficie del mineral. Estudios electroquímicos como voltametría cíclica y microelectroforesis han proporcionado información valiosa a cerca de la adsorción de los xantatos en minerales de sulfuro. Sin embargo, exámenes mas directas de la superficie son necesarias para identificar las especies formadas durante el acondicionamiento del mineral con el colector. Métodos espectroscópicos como espectroscopia infrarroja y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se han empleado para proveer información adicional a cerca de la composición química de la superficie, así como para la determinación de la estructura de las capas adsorbidas, la naturaleza de los enlaces entre las especies, etc.

El presente capítulo muestra los resultados obtenidos en investigaciones realizadas a los sistemas: galena-xantato etílico, galena-xantato amílico, galena-xantato butílico y galena-dicromato de sodio. Además se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la adsorción del colector en la superficie de galena en función del oxígeno disuelto en la solución.

#### 4.1 SISTEMA GALENA - XANTATO ETÍLICO

Para el establecimiento directo de la composición química de la superficie de galena en este sistema, Laajalehto y col.(1990), realizaron una investigación utilizando espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y espectroscopía infrarroja (IR).

Laajalehto y col., emplearon para su estudio dos monocristales de galena y dos muestras sintéticas en forma de película. Las películas de sulfuro de plomo (PbS), fueron depositadas sobre una superficie de carbono y un monocristal de germanio. El acondicionamiento del mineral con el colector se llevo a cabo en equilibrio con aire y a pH neutro (pH 6).

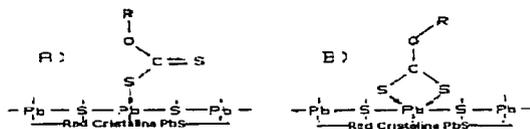


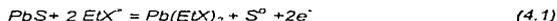
Figura 4.1 Representación esquemática de la adsorción de xantato en la superficie de galena. a) Configuración uno a uno entre el átomo de plomo que se encuentra en la red cristalina de la galena con el ión xantato; b) Coordinación dos a uno entre los átomos de azufre del ión xantato y el átomo de plomo de la red cristalina

Cuando una molécula es adsorbida en una superficie, el espectro infrarrojo de la molécula es usualmente cambiado. En el espectro obtenido por espectroscopia infrarroja para el sistema galena - xantato etílico, se observó un cambio significativo en la posición de las bandas del xantato. Este resultado fue interpretado por Greenler en 1962 como una coordinación uno a uno entre el metal y el radical xantato, como se muestra en la figura 4.1a <sup>(15)</sup>. Sin embargo, tal configuración implica la presencia de dos átomos no equivalentes de azufre en la molécula de xantato adsorbido, los cuales no son detectados en el

espectro infrarrojo. Es decir, el espectro infrarrojo de este sistema no aporta evidencia clara de que la adsorción del xantato en la superficie de galena tenga una coordinación uno a uno.

Debido a los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja, Laajalehto y col., realizaron pruebas empleando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. El objetivo principal de dichas pruebas fue confirmar que la especie adsorbida en la superficie de galena bajo las condiciones estudiadas, es xantato de plomo.

Laajalehto encuentra que la proporción molecular entre el plomo, azufre, oxígeno y carbón es: 1: 4.2: 2.75: 6.73 respectivamente. Esta proporción molecular concuerda razonablemente con la proporción para el xantato de plomo, la cual es: 1: 4: 2: 6. Si el producto de adsorción es efectivamente xantato de plomo en forma molecular es necesario proponer una nueva configuración (Fig. 4.1b). Según la configuración propuesta, en el proceso de adsorción, dos enlaces plomo-azufre de la molécula de xantato de plomo son rotos y dos enlaces de adsorción entre átomos de xantato de azufre y átomos de plomo en la superficie son formados. Un enlace adicional se forma entre un átomo de plomo del xantato y un átomo de azufre de la superficie. Por lo tanto existen tres enlaces de adsorción para una molécula adsorbida, dando así un enlace fuerte de adsorción química. Estos resultados concuerdan con la reacción 4.1 propuesta por Leppien y Rastas en 1986 para la adsorción del xantato etílico en la superficie de galena bajo condiciones oxidantes<sup>[15]</sup>.



Richardson y O'Dell (1985), realizaron un estudio de voltametría cíclica en el sistema galena-xantato etílico para dar validez a la teoría propuesta por Plaksin y Shafeev en 1960 referida a las características semiconductoras de los minerales de sulfuros <sup>[1,16]</sup>. La teoría de estos investigadores sugiere que la

adsorción química del oxígeno convierte la superficie de galena tipo "n" a una superficie tipo "p", la cual favorece energéticamente a la oxidación de los iones xantatos para producir las especies hidrofóbicas adsorbidas.

El voltagrama para galena en una solución de borato de sodio 0.05 M (Fig. 4.2), muestra evidencia de la formación de segundas fases sólidas sobre la superficie del electrodo. El voltagrama muestra un pico anódico ( $O_I$ ) a potenciales mayores de  $-0.2$  V correspondiente a la formación de óxido de plomo y azufre elemental; también muestra un pico catódico a potenciales menores de  $-0.9$  V ( $R_{II}$ ) correspondiente a la formación de plomo.  $R_I$  y  $O_{II}$  solo aparecen cuando la superficie de galena fue oxidada con anterioridad.

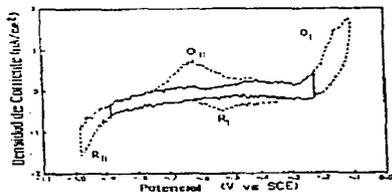


Figura 4.2 Voltagrama de un electrodo de galena en una solución de borato de sodio con una velocidad de barrido de 5 mV/s, obtenido por Richardson y O'Dell <sup>[16]</sup>.

En presencia de altas concentraciones de xantato, el voltagrama muestra corrientes superiores a las obtenidas en la voltametría anterior (Fig. 4.3). Estas corrientes son debidas a las reacciones de óxido-reducción entre el sulfuro de plomo y el colector. El comienzo del pico anódico a  $-0.4$  V ha sido atribuido a la adsorción química del xantato y el inicio del pico anódico a  $-0.2$  V a la formación de una capa de xantato de plomo, azufre y dixantógeno mezclados. El pico catódico a  $-0.55$  V es atribuido a la reducción de esta capa y de algún xantato adsorbido.

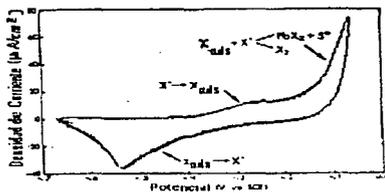


Figura 4.3 Voltagrama de un electrodo de galena en una solución 0.05 M de tetraborato de sodio y 0.01 M de xantato etílico de potasio, obtenido por Richardson y O'Dell <sup>[16]</sup>.

Para determinar la característica semiconductor de la galena se realizaron estudios de voltametría cíclica y mediciones de fotovoltaje en la superficie (SPV) a dos electrodos de galena (sintética y natural). El electrodo sintético presentó fotovoltajes negativos, lo que significa que la superficie es altamente de tipo "p" (Fig. 4.4). El electrodo de mineral natural presentó fotovoltajes positivos, por lo tanto, su superficies es altamente tipo "n" (Fig. 4.5).

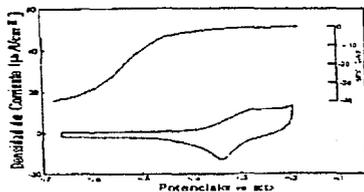


Figura 4.4 Voltagrama y fotovoltajes de en electrodo de galena sintética (PbS) en una solución 0.05 M de tetraborato de sodio y 0.01 M de xantato etílico de potasio, obtenido por Richardson y O'Dell <sup>[16]</sup>.

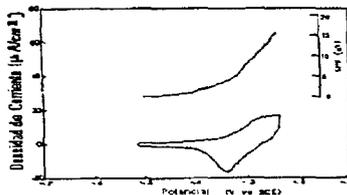


Figura 4.5 Voltagrama y fotovoltajes de un electrodo de galena natural en una solución 0.05 M de tetraborato de sodio y 0.01 M de xantato etílico de potasio, obtenido por Richardson y O'Dell (16).

Estos resultados establecen que superficies de tipo "p" asumen un potencial donde el xantato puede adsorberse espontáneamente mientras que la superficies de tipo "n", es necesario que exista una oxidación. La conversión de la superficie de tipo "n" a tipo "p" por la adsorción del oxígeno concuerda con la propuesta de Plaksin y Shafeev, además de explicar los cambios energéticos que ocurren después de la adsorción del colector<sup>(16)</sup>.

#### 4.2 SISTEMA GALENA - XANTATO AMÍLICO

Para examinar las relaciones que existen entre la naturaleza de la capa adsorbida y los mecanismos de adsorción del sistema galena-xantato amilico, Kolongo y col. (1990), realizaron pruebas de microelectroforesis, flotación en el tubo Hallimond y espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa.

Las pruebas consistieron en moler una muestra de galena a diferentes valores de pH (4 y 7). En la curva potencial zeta contra pH para la muestra molida a pH 4, la galena exhibe carga positiva desde un pH 3 hasta un pH 12 con un máximo en pH 6 (Fig. 4.6). Esta isoterma es característica del sulfuro de plomo.

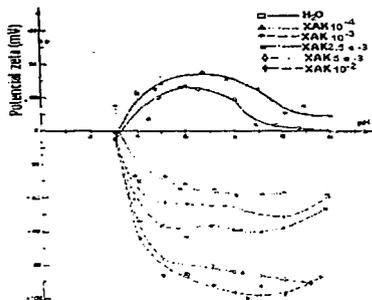


Figura 4.6 Gráfica del potencial zeta contra pH para galena molida a pH 4 en ausencia y presencia de varias adiciones de xantato amilico de potasio, obtenida por Kolongo y col<sup>[17]</sup>.

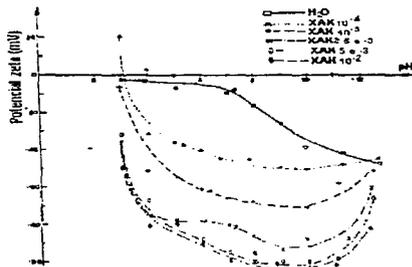


Figura 4.7 Gráfica del potencial zeta contra pH para galena molida a pH 7 en ausencia y presencia de varias adiciones de xantato amilico de potasio, obtenida por Kolongo y col<sup>[17]</sup>.

La isoterma potencial zeta contra pH para la muestra molida a pH 7 (Fig. 4.7), la galena exhibe una carga negativa en todo el intervalo de pH

analizado (pH 3-12). Las partículas presentan la menor carga negativa cuando el pH es más ácido. Cases y col., en 1990, atribuyeron esta curva a la presencia de  $PbS_2O_3$  en la superficie, ya que la misma forma de la curva fue obtenida para este mismo compuesto por lo que se presume que la superficie de la partícula es  $PbS_2O_3$  y no galena<sup>[17]</sup>. La meseta entre pH 3 y pH 5 se interpreta como una carga constante en la superficie debido a la estabilidad de los iones  $Pb(OH)_2^+$  y  $S_2O_3^{2-}$ . El descenso del potencial zeta para valores de pH mayores de 6 fue atribuido a la hidrólisis de los sitios de  $Pb(OH)_2^+$ . La presencia de  $PbS_2O_3$  sobre la superficie de galena en ausencia de colector fue confirmada por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa. Los resultados obtenidos de estos experimentos revelan que la galena molida en condiciones neutras (pH 7) se oxida más rápidamente que la galena molida a pH 4.

La adición del colector provoca una disminución del potencial zeta en todo el intervalo de pH (Figs. 4.6 y 4.7) excepto para bajas concentraciones del colector. A un pH constante, el potencial zeta decrece conforme la concentración de colector aumenta. Para ambas muestras el menor potencial fue alrededor de -100 mV a un pH de 9 a 9.5. Para las curvas de alta concentración de colector el decremento pronunciado en el potencial zeta corresponde a la formación de una capa enriquecida de dixantógeno amilico.

De los ensayos de flotación realizados en el tubo Hallimond utilizando xantato amilico como colector se obtuvo al gráfica de la recuperación de galena en función del pH (Fig. 4.8). El efecto del colector siempre es más efectivo cuando se realizó la molienda neutra. Esto es debido a la descomposición del xantato en soluciones ácidas lo que afecta a la concentración final del colector y a la estabilidad de la espuma<sup>[17]</sup>.

Los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa, son:

- La oxidación por aire durante la molienda, ya sea neutra o ácida, provoca una ligera formación de  $S_n$  y  $PbS_2O_3$

- Un burbujeo con aire después del acondicionamiento, a pH 7, promueve la formación de  $PbS_2O_3$  y carbonato de plomo.
- En la primera etapa de adsorción del xantato, ésta toma lugar por medio del mecanismo de intercambio iónico entre los iones de xantato de la solución y los productos de oxidación de la superficie. Una capa adsorbida de xantato de plomo no estequiométrico y dixantógeno es formada cuando se incrementa la concentración del colector.
- El xantato de plomo estequiométrico se forma en una segunda etapa de adsorción.

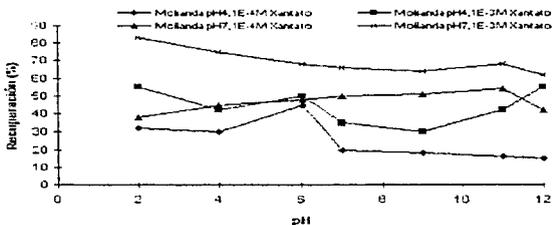


Figura 4.8 Recuperación en función del pH de flotación para minerales molidos a diferentes pH (4 y 7), con diferentes adiciones de colector. Gráfica obtenida por Kolongo y col.<sup>17)</sup>

#### 4.3 SISTEMA GALENA / XANTATO BUTÍLICO

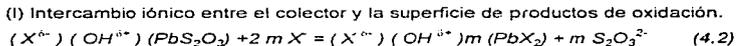
El xantato n-butílico es utilizado para realizar investigaciones debido a que la solubilidad del xantato metálico que se forma es menor a la solubilidad del xantato etílico de plomo lo que facilita el estudio de las multicapas adsorbidas en la superficie del mineral. El uso del xantato butílico permite la

comparación de los resultados obtenidos con otros xantatos (etilico o amilicos)<sup>(18)</sup>.

Kriveleva y Konev (1990), estudiaron las características de los compuestos adsorbidos en los sistemas galena con superficie oxidada- xantato butílico, galena con superficie no oxidada- xantato butílico utilizando la técnica de espectroscopia infrarroja. La concentración del colector fue de  $10^{-3}$  M a pH 7, el tiempo de acondicionamiento para ambos sistemas fue de 600 segundos.

El espectro de galena con superficie no oxidada presenta iones xantato y la formación del xantato de plomo. También presenta un segundo compuesto de adsorción. La presencia de este compuesto puede ser explicada por el hecho de que los radicales (iones xantato) interactúan con los átomos de plomo. Por lo tanto, la película formada por adsorción sobre la superficie de galena no es uniforme, pero los productos de dicha adsorción son consistentes con los productos encontrados por otros investigadores.

Sobre la superficie de galena oxidada se observó xantato de plomo dixantógeno y iones xantato. Basados en la identificación de estos tres compuestos, Konev sugiere el siguiente mecanismo de adsorción<sup>(18)</sup>:



(II) La formación de dixantógeno



(III) La adsorción de moléculas asociadas con los iones del colector preadsorbidos.

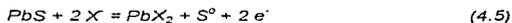


donde  $Y_m$  puede ser representada por xantato de plomo o por dixantógeno.  $X^{\cdot}$  representa el radical xantato.

Shchukarev y col. (1994), estudiaron la interacción entre el xantato butílico y una superficie de galena no oxidada por medio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. El acondicionamiento se llevó a cabo en equilibrio con aire durante 10 minutos; la concentración del colector fue de  $10^{-4}$  M.

Los resultados que se obtienen del espectro sugieren que el colector adsorbido representa menos de una monocapa y que no hay presencia de xantato butílico de plomo ( $Pb(BX)_2$ ). El hecho de que la multicapa de xantato sobre la superficie de galena no fuera observada es un comportamiento similar al encontrado por Buckley y Woods en 1990, y Laajalehto en 1993 <sup>[19]</sup>.

Mediciones del potencial de reposo para galena en una solución  $10^{-4}$  M de xantato etílico de potasio en equilibrio con aire, muestran valores de 0.06 y 0.07 V por arriba del potencial reversible para el par plomo/xantato de plomo, el cual es 0.112 V. El potencial reversible para el par  $Pb/PbX_2$  fue calculado empleando la ecuación 4.6 obtenida de la siguiente reacción <sup>[20]</sup>:



$$E_n = -0.1240 - 0.059 \log X^{\cdot} \quad (4.6)$$

donde

$E_n$ , potencial reversible, (V)

$X^{\cdot}$ , concentración del ión xantato, (M)

Por lo tanto, el potencial en la superficie del mineral en una solución de xantato butílico fue suficientemente alto para que la multicapa se formara en adición a la monocapa. La ausencia de la multicapa en la superficie del mineral puede deberse a que las especies formadas no son retenidas o que la formación de la monocapa inhibe la formación de del xantato de plomo.

Shchukarev y col., también realizaron pruebas donde el potencial de la solución es controlado; este tipo de pruebas tiene la ventaja de que las condiciones de adsorción se encuentran definidas. Si el mineral es sujeto a un potencial menor que el valor del potencial de reposo para el par mineral/xantato metálico, sólo el producto de adsorción debe ser formado.

El primer acondicionamiento a potencial controlado (0.1 V), se realizó en una solución  $10^{-3}$  M de xantato butílico a pH 9.2 por 1 minuto. Como la adsorción del colector se llevó a cabo a un potencial donde la multicapa de xantato de plomo no puede formarse, el espectro resultante muestra que el xantato es adsorbido en una etapa inicial.

Los resultados obtenidos del espectro de galena acondicionada 5 minutos a 0.2 V, es decir, un potencial por arriba del potencial reversible del par  $PbS/Pb(BX)_2$ , muestran consistencia con el modelo de la formación de la monocapa de xantato adsorbido y la formación de la multicapa de xantato de plomo.

#### 4.4 ADSORCIÓN DE XANTATO EN LA SUPERFICIE DE GALENA EN FUNCIÓN DEL OXÍGENO PRESENTE EN LA SOLUCIÓN.

La importancia del oxígeno en la adsorción del colector en sulfuros ha sido controversial. Investigadores como Targgart, Gadin, Woods, encontraron que la presencia del oxígeno en la solución de xantato es fundamental para la adsorción de éste. Otro grupo de investigadores encontraron que el oxígeno presente en la monocapa inhibe la adsorción del xantato en la superficie del mineral <sup>[21]</sup>.

En un artículo publicado por Page y Hazell en 1989, realizaron un estudio en el sistema xantato amilico de potasio con sulfuro de plomo precipitado utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x. Page y Hazell concluyen que "una preoxidación de la superficie del sulfuro es un requisito

esencial para que se lleve a cabo la adsorción química de los xantatos<sup>20</sup>. También deducen, de trabajos electroquímicos publicados anteriormente que, la oxidación provocada solamente por el oxígeno disuelto en la solución, es insuficiente para proveer el grado de oxidación necesaria para la adsorción química del xantato en la superficie del sulfuro.

Buckley y Woods (1990), realizaron una investigación para corroborar los resultados obtenidos por Page y Hazell utilizando técnicas electroquímicas apoyadas con espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en los sistemas galena-xantato amilico y galena-xantato etílico

Los estudios electroquímicos consistieron en la medición de la velocidad de reducción del oxígeno sobre una superficie pulida de galena. Los resultados son presentados en la figura 4.9. Se puede observar que la reacción obedece a la ecuación de Tafel con una pendiente de 195 mV. El valor de la pendiente es menor que el valor reportado por Randall en 1977, esta diferencia puede deberse al grado de pureza de las muestras utilizadas<sup>[21]</sup>.

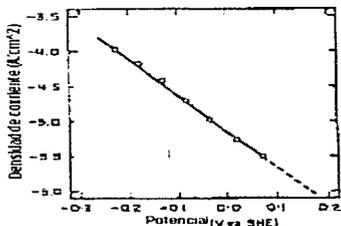


Figura 4.9 Densidad de corriente de la reducción de oxígeno en la superficie de galena en una solución de tetraborato de sodio 0.05 M determinada a 1 mV/s. Gráfica obtenida por Buckley y Woods <sup>[21]</sup>.

Para complementar la información se midió el potencial de reposo utilizando una nueva superficie de galena pulida en equilibrio con aire a pH 9.2, la solución contenía  $10^{-5}$  M de xantato etílico de potasio (KEX). El potencial fue mas negativo que los observados en ausencia de xantato , lo cual indica que el xantato comienza a oxidarse. Para una solución de  $10^{-5}$  M de KEX el potencial inicial fue de -0.03 V y aumentó a -0.01, -.0025 y 0.055 V después de 2, 5 y 10 minutos respectivamente. En comparación con la figura 4.9, se observa que a estos potenciales el oxígeno se reduce a 10, 8, 5 y 4 mA/  $\text{cm}^2$  respectivamente.

Buckley y Woods realizaron pruebas de voltametría cíclica para una superficie pulida en una solución desoxigenada de borato de sodio conteniendo  $10^{-3}$  M de KEX. Los resultados muestran que la oxidación de galena en tal solución presenta una curva anódica correspondiente a la formación de una monocapa de xantato adsorbido antes de la formación de la multicapa de xantato de plomo y dixantógeno, la carga asociada a esta curva es de 500  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Este valor de la carga corresponde al valor encontrado para la monocapa adsorbida en una superficie de galena tratada de la misma manera, para realizar mediciones de la actividad del oxígeno reducido y el potencial de reposo en presencia de xantato etílico de potasio.

Los resultados presentados en los párrafos anteriores indican que una monocapa de xantato puede ser adsorbida químicamente en la superficie de galena en menos de un minuto aun en soluciones de baja concentración ( $10^{-5}$  M). Cabe notar que la velocidad de reducción del oxígeno es inhabilitada por la presencia del xantato sobre la superficie de galena, por lo tanto, la formación de multicapas requiere más tiempo del necesario para la formación de la primera monocapa. Sin embargo, es claro que una superficie hidrofóbica puede ser generada en la superficie de galena bajo condiciones de flotación, por la reducción de oxígeno y el proceso de adsorción química del colector.

Los resultados obtenidos por Buckley y Woods empleando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X proveen evidencia explícita que una

capa de especies químicas de xantatos es formada por la interacción de galena no oxidada con la solución de xantato etílico de potasio en presencia de oxígeno. La capa inicialmente formada es diferente a la multicapa de xantato de plomo, es decir, se forma una monocapa de xantato <sup>[21]</sup>. Existe evidencia electroquímica y de espectroscopía infrarroja que la capa inicial de xantato sobre galena es adsorbida químicamente en sitios de plomo en la superficie del mineral, presentando diferentes propiedades a la multicapa de xantato de plomo. Por lo tanto, este resultado demuestra que la conclusión hecha por Page y Hazell es incorrecta debido a que el xantato puede interactuar con la superficie de galena aún cuando ésta no presenta oxidación antes del acondicionamiento con el xantato

Las conclusiones hechas por Buckley y Woods muestran que, contrariamente a lo afirmado por Page y Hazell, el mecanismo de interacción entre xantato y galena involucra, al mismo tiempo, una oxidación anódica del xantato y una reducción catódica del oxígeno; y que el xantato interactúa con una superficie de galena no oxidada en equilibrio con oxígeno.

Debido a la importancia del oxígeno en el sistema galena-xantato, Fuerstenau y col., (1990) realizaron dos investigaciones donde se controló el contenido de oxígeno en la solución.

La primera fase de sus experimentos consistió en determinar la densidad de adsorción de diferentes colectores sobre galena en ausencia virtual de oxígeno (Fig. 4.10). La concentración de los colectores fue de  $10^{-4}$  M. Dos fenómenos importantes son claramente notados bajo estas condiciones. Primero, la densidad de adsorción es independiente del valor de pH, y segundo, el colector de cadena de hidrocarburos más larga tiene la menor densidad de adsorción <sup>[11]</sup>.

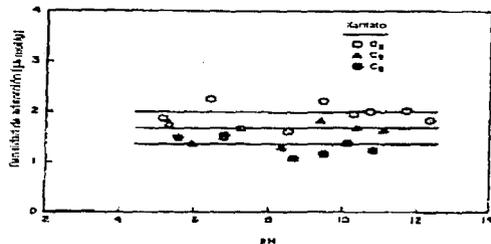


Figura 4.10 Densidad de adsorción de diferentes colectores sobre galena en función del pH en ausencia virtual de oxígeno. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col.<sup>11</sup>

La segunda fase de la investigación en ausencia virtual de oxígeno en la solución consistió en realizar experimentos electrocinéticos. La figura 4.11 muestra las curvas potencial zeta contra pH de galena con y sin colector. El punto de cero carga se presenta a pH 2.5. En presencia de xantato etílico ( $10^{-3}$  M), el potencial de galena es independiente del pH e incrementa de forma negativa.

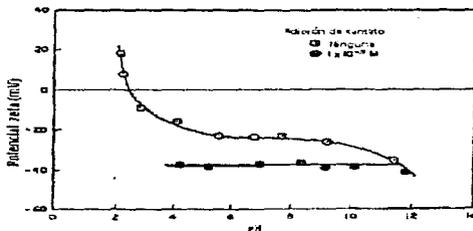


Figura 3.11 Potencial zeta de galena en función del pH con y sin adición de xantato etílico de potasio en ausencia virtual de oxígeno. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col.<sup>11</sup>

Estos resultados demuestran que el xantato es adsorbido químicamente en la superficie de galena. Por arriba de pH 2, el ión xantato es la especie predominante. El ión xantato cargado de forma negativa puede adsorberse solo por una interacción química por arriba del punto de cero carga, en donde la superficie del mineral se encuentra cargada negativamente <sup>[1]</sup>.

El objetivo de la segunda investigación realizada por Fuerstenau y col. (1990), fue estudiar la adsorción del xantato en la superficie de galena en presencia de varias concentraciones de oxígeno. En este caso, se estableció también la densidad de adsorción del xantato etílico sobre galena en función de la concentración de oxígeno y el pH. Como lo muestra la figura 4.12, la densidad de adsorción es independiente del pH cuando la concentración de oxígeno es menor de 0.21 ppm. Cuando la concentración de oxígeno se encuentra entre 0.31 y 7.1 ppm la adsorción del xantato es fuertemente dependiente del valor de pH. Debido a que este fenómeno es controlado cinéticamente, la adsorción del xantato es presentada en función del tiempo de acondicionamiento y el pH (Fig. 4.13). Con periodos largos de acondicionamiento la adsorción y el pH de adsorción se incrementan. Cuando se emplean periodos largos de acondicionamiento (10, 20 min), la adsorción del xantato es posible a pH alcalinos. Este fenómeno puede relacionarse a la cinética de oxidación de la superficie seguida por la adsorción del xantato <sup>[22]</sup>.

Los estudios electroforéticos realizados muestran que el valor del potencial zeta de galena en presencia del xantato es siempre negativo (Fig. 4.14), por lo tanto, se lleva a cabo la adsorción química del xantato y la aparente formación del xantato de plomo.

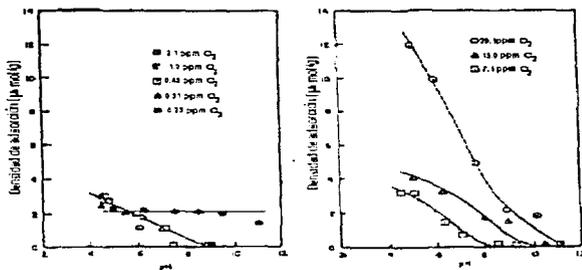


Figura 4.12 Densidad de adsorción del xantato etílico sobre galena en función del pH a diferentes concentraciones de oxígeno. La concentración del xantato es  $10^{-4}$  M. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col.<sup>[11]</sup>

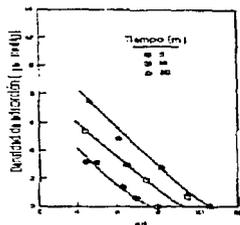


Figura 4.13 Densidad de adsorción del xantato etílico sobre galena en función del pH a diferentes tiempos de acondicionamiento en presencia de 7.1 ppm de oxígeno. La concentración del xantato es  $10^{-4}$  M. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col.<sup>[22]</sup>

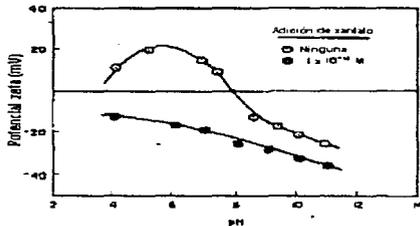


Figura 4.14 Potencial zeta de galena en función del pH con y sin adición de colector en aire. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col.<sup>[22]</sup>

En general, en ausencia virtual o en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno (menores a 0.21 ppm), el xantato es adsorbido independiente del valor de pH y en forma de una monocapa. En presencia de altas concentraciones de oxígeno, se presentan multicapas de xantato en la superficie <sup>[22]</sup>.

#### 4.5 SISTEMA GALENA - DICROMATO DE SODIO

La reacción de galena con dicromato de sodio en medio acuoso es una de las reacciones más observadas en la separación de galena por medio del proceso de flotación, ya que el dicromato actúa como un depresor de la galena.

Estudios realizados en la superficie de galena muestran que las especies químicas resultantes son especies químicas de cromo (IV) y especies de cromo (III). La especie química referente al cromo (IV) encontrada por técnicas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es  $PbCrO_4$  y la especie química referente al cromo (III) no ha sido determinada claramente. Clifford y col., en 1975, indican que el cromo (III) se encuentra probablemente como un tipo de

producto de oxidación formado en la superficie. Otro equipo de investigadores (Nefedov y col.) especulan que el cromo (III) se encuentra como  $PbCr_2O_4$  o una combinación de  $Pb(OH)_2$  y  $Cr_2O_3$  <sup>[23]</sup>.

Perry y col., (1984) investigaron el sistema en cuestión haciendo estudios detallados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X sobre la superficie de galena. Este grupo de investigadores encuentran que la reacción de galena con dicromato de sodio en medio acuoso, tiene como productos de reacción especies de cromo (IV) y cromo (III). La especie de cromo (IV) es  $PbCrO_4$ , lo cual está de acuerdo con lo reportado anteriormente. La especie de cromo (III) identificada en esta investigación es un óxido de cromo hidratado con una capa de  $CO_2$  adsorbido químicamente en la superficie, lo que provoca la formación de un complejo del tipo  $Cr_2O_3 \cdot nH_2O \cdot xCO_2$ . <sup>[23]</sup> Este producto es el resultado de la hidratación del óxido de cromo (III) el cual adsorbe (y subsecuentemente reacción con)  $CO_2$ . Sin embargo no hay manera de determinar la cantidad de dióxido de carbono adsorbido del aire durante la manipulación de la muestra.

## 5. ESTUDIOS EN MINERAL DE ESFALERITA

En las pasadas dos décadas se han visto grandes avances en el entendimiento de las reacciones que acontecen en las superficies de los minerales con los reactivos de flotación. La clave de estos avances ha sido el reconocer que en dichas reacciones se involucra una transferencia de carga, por lo tanto, se han empleado técnicas electroquímicas para su estudio. Los principales minerales de sulfuros han sido generalmente estudiados por medio de estas técnicas. Sin embargo, la esfalerita ( $ZnS$ ) debido a su baja conductividad no permite el uso de las técnicas electroquímicas convencionales. El potencial de reducción no puede ser determinado fácilmente, y estudios electrodinámicos como la voltametría cíclica en muestras de mineral puro son prácticamente imposibles. La inhabilidad de estudiar la esfalerita utilizando mediciones electroquímicas no ha permitido encontrar la clave del mecanismo de activación en el proceso de flotación [24].

En el presente capítulo se muestran resultados de algunos estudios de esfalerita realizados por diferentes investigadores para determinar la naturaleza de su superficie.

### 5.1 SISTEMA ESFALERITA-SULFATO DE COBRE

Richardson y col. (1994), realizaron pruebas de voltametría cíclica en esfalerita activada para determinar el cambio en la naturaleza de la superficie. La activación de la esfalerita se hizo por medio de soluciones de sulfato de cobre ( $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  M). Para la elaboración de los electrodos, las muestras fueron montadas en una pasta de carbón.

La figura 5.1 muestra las curvas obtenidas por voltametría cíclica de la pasta de carbón, de la esfalerita sin activar y de la esfalerita activada por 30 minutos con una solución  $10^{-4}$  M de sulfato de cobre. Las curvas de la parte

superior, muestran poca actividad electroquímica en la solución de borato. Una vez que la esfalerita se activó, corrientes anódicas y catódicas son obtenidas. Este resultado indica que la activación de la esfalerita provoca una superficie suficientemente conductora la cual permite que ocurran reacciones electroquímicas [24].

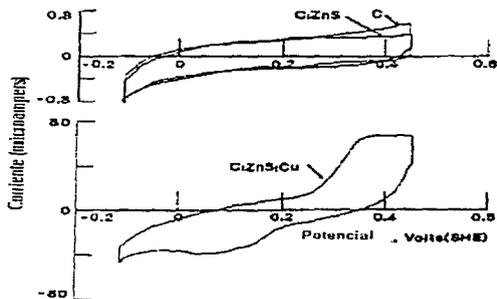


Figura 5.1 Voltagramas de los electrodos de pasta de carbón y pasta de carbón conteniendo esfalerita sin activar (arriba). Voltagrama de esfalerita en pasta de carbón con 10 minutos de acondicionamiento en una solución de sulfato de cobre  $10^{-4}$  M a pH 9.2. La velocidad de barrido fue 40 mV/s. Voltagramas obtenidos por Richardson y col. [24]

La figura 5.2 ilustra el efecto del tiempo de activación. Las corrientes anódicas y catódicas se incrementan en función del tiempo de activación. Los procesos catódicos y anódicos son referidos a la oxidación y reducción de las especies formadas durante la activación. El comportamiento voltamétrico de la esfalerita es complejo ya que depende de las siguientes variables: tiempo de activación, concentración y tipo de la solución activadora, tamaño de partícula, límites anódicos y catódicos etc.

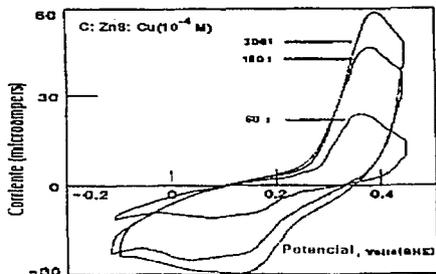
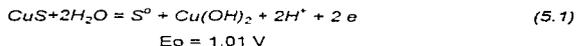


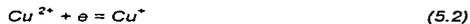
Figura 5.2 Voltagramas de esferita activada con sulfato de cobre  $10^{-4}$  M a pH 9.2 con diferentes tiempos de acondicionamiento. La velocidad de barrido fue de 40 mV/s. Voltagramas obtenidos por Richardson y col.<sup>[24]</sup>

Rao y Finch (1987) realizaron pruebas de voltametría cíclica en esferita activada con sulfato de cobre utilizando un electrodo de mineral empaquetado.

En el voltagrama de esferita activada con Cu (II) mostrado en la figura 5.3, se observa el comienzo de un pico anódico alrededor de 200 - 240 mV. El pico catódico comienza al rededor del mismo potencial. Generalmente se dice que la activación de la esferita por iones de cobre resulta en la formación de covelita ( $\text{CuS}$ )<sup>[25]</sup>. Esta especie es posiblemente formada por un mecanismo electroquímico.

Rao y Finch proponen el siguiente mecanismo para la reacción de la covelita y el medio. Esta reacción ocurre a pH mayores de 9:





$$E_0 = 0.153 \text{ V}$$

La formación de azufre elemental en la superficie de esfalerita ha sido sugerida por Finkelstein en 1975 y Yoon en 1981 <sup>[25]</sup>.

El potencial de la reacción 5.1 es calculado por la ecuación de Nernst:

$$E = 1.01 - 0.059 \text{ pH} \quad (5.3)$$

Partiendo de la ecuación 5.3, el potencial de la reacción 5.1 a pH 9.2 es de 0.47 V. El potencial referido al electrodo de calomel saturado es 0.22 V. Este valor es muy cercano al encontrado experimentalmente en la curva anódica.

De acuerdo al mecanismo electroquímico propuesto por Rao y Finch, el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se forma durante el barrido anódico por lo que el xantato interactúa con éste formando un complejo de xantato de cobre.

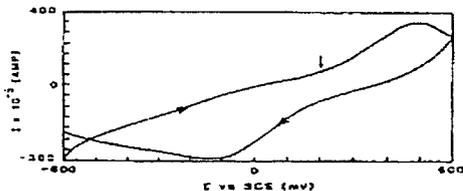


Figura 5.3 Voltograma de esfalerita activada con sulfato de cobre sin colector (pH 9.2), obtenido por Rao y Finch <sup>[25]</sup>

## 5.2 SISTEMA ESFALERITA ACTIVADA/COLECTOR/DEPRESOR

Rao y Finch (1987) realizaron pruebas de voltametría cíclica en esfalerita utilizando un electrodo de mineral empaquetado. El principal propósito de este estudio fue el observar las interacciones electroquímicas del mineral en diferentes sistemas. El primer sistema estudiado por Rao y Finch fue el de esfalerita tratada con  $\text{SO}_2$  y subsecuentemente con  $\text{CuSO}_4$ . La razón de este estudio es debido a que el  $\text{SO}_2$  actúa como un depresor de la esfalerita. El voltagrama que obtenido se presenta en la figura 5.4. La curva anódica en la región de  $-600$  a  $-300$  mV es debida a la oxidación del  $\text{SO}_2$  residual en la solución y no a la reacción corresponde a la oxidación del  $\text{CuS}$ .

La acción de  $\text{SO}_2$  como depresor no está completamente entendida y los resultados obtenidos de esta investigación sugieren que el  $\text{SO}_2$  evita la oxidación del  $\text{CuS}$  [25].

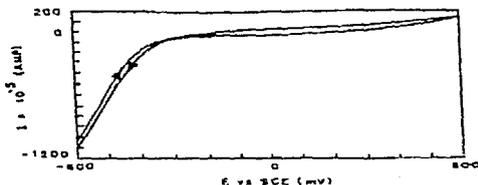


Figura 5.4 Voltagrama de esfalerita tratada con  $\text{SO}_2$  y después activada con sulfato de cobre, obtenido por Rao y Finch [25].

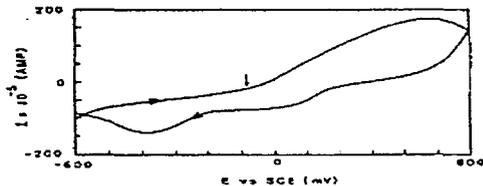
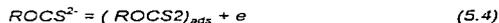


Figura 5.5 Voltagrama de esfalerita activada en presencia del colector a pH 9.2, obtenido por Rao y Finch<sup>[25]</sup>.

Para complementar el estudio de voltametría cíclica de esfalerita, también realizaron pruebas en el sistema esfalerita activada-xantato, acondicionado con agente depresor  $\text{SO}_2$ . El voltagrama del sistema esfalerita activada-xantato a pH 9.2 es mostrado en la figura 5.5. La reacción anódica a -100 mV no es identificable con una reacción conocida, sin embargo, esta reacción es relacionada con la adsorción electroquímica del xantato en la superficie de esfalerita activada por medio del siguiente mecanismo:



-El mecanismo propuesto es consistente con la observación hecha por Finkelstein en 1975, donde el xantato es adsorbido en presencia de oxígeno<sup>[25]</sup>.

El voltagrama de esfalerita activada después del tratamiento con  $\text{SO}_2$  y acondicionada con xantato se muestra en la figura 5.6. Un segundo voltagrama fue obtenido con esfalerita activada acondicionada con xantato y luego tratada con  $\text{SO}_2$  (Fig. 5.7). La reacción anódica correspondiente a la adsorción del xantato observada en la figura 5.5 no se presenta en este caso.

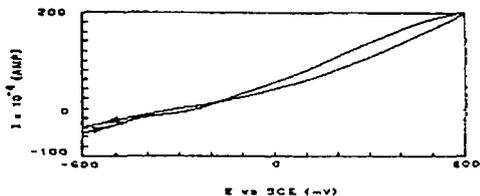


Figura 5.6 Voltagrama de esfalerita tratada con  $\text{SO}_2$  y después acondicionada con colector, obtenido por Rao y Finch <sup>[25]</sup>.

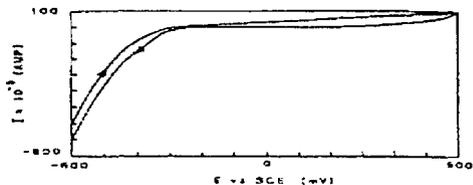


Figura 5.7 Voltagrama de esfalerita acondicionada con colector y tratada con  $\text{SO}_2$ , obtenido por Rao y Finch <sup>[25]</sup>.

Woods en 1984, encuentra una curva anódica en la región de  $-150 \text{ mV}$ . Él concluye que la reacción es una simple adsorción de los iones de xantato, la cual no provoca la formación de azufre elemental. El azufre elemental es formado por una reacción irreversible de una fase aislada. La acción del xantato en la superficie de la esfalerita activada sigue un mecanismo similar <sup>[25]</sup>. La formación de dixantógeno por la oxidación del xantato catalizado por iones  $\text{Cu (II)}$ , debe ser tomada en cuenta. Sin embargo, la influencia del dixantógeno en la flotación de esfalerita activada es mínima.

### 5.3 SISTEMA ESFALERITA-PIRITA/NITRÓGENO BURBUJEADO

Con el propósito de poder mejorar la flotación selectiva de pirita-esfalerita en minerales de sulfuros complejos, Rao y Finch (1987) realizaron mediciones de potenciales en circuito abierto. La figura 5.8 muestra los potenciales de pulpa bajo nitrogenación; el nitrógeno remueve el oxígeno disuelto en la pulpa. El contenido de oxígeno en la solución después del burbujeo con nitrógeno es menor de 1 ppm. Los potenciales de esfalerita y pirita decrecen progresivamente. Cuando el flujo de nitrógeno es detenido, el potencial de esfalerita aumenta rápidamente hasta su valor original; el potencial de pirita permanece en la región catódica. El potencial también puede ser controlado por un burbujeo de aire, lo cual sugiere que la flotación puede ser manipulada por combinaciones  $N_2$ /aire<sup>[26]</sup>, lo que traería consigo una mejora en la flotación selectiva, ya que la reacción entre el xantato y la pirita es bloqueada cuando el potencial de la pulpa es disminuido.

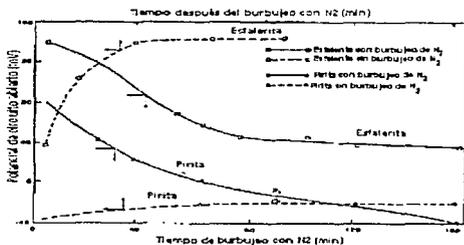


Figura 5.8 Efecto del nitrógeno en el potencial de reposo de pirita y esfalerita. Gráfica obtenida por Rao y Finch<sup>[26]</sup>.

#### 5.4 ADSORCIÓN DE XANTATO EN LA SUPERFICIE DE ESFALERITA EN FUNCIÓN DEL OXÍGENO PRESENTE EN LA SOLUCIÓN

Debido a la controversia del papel que juega el oxígeno en el proceso de adsorción del colector, Fuerstenau y col. (1990), realizaron pruebas de adsorción del colector y electroforéticas en esfalerita con presencia y ausencia virtual de oxígeno.

De igual manera que las pruebas realizadas con galena, el primer paso fue determinar la densidad de adsorción utilizando diferentes colectores en ausencia virtual de oxígeno. Los resultados son mostrados en la figura 5.9. La adsorción del xantato dodecilico ocurre hasta pH 10. En el caso de colectores de menor cadena, el pH máximo de adsorción disminuye; para el xantato heptilico la adsorción no ocurre para valores de pH mayores de 6.5. Experimentos de adsorción se realizaron con varias concentraciones de xantato octilico (Fig. 5.10). Al aumentar la concentración de xantato el valor de pH máximo en el que ocurre la adsorción también aumenta <sup>[1]</sup>.

Las isotermas potencial zeta contra pH obtenidas de la prueba de electroforesis son presentadas en la figura 5.11. El punto de cero carga, para esfalerita sin colector, se encuentra a pH 5.8. Cuando la esfalerita es acondicionada con xantato etílico, el potencial se incrementa de forma negativa hasta un valor de pH 8.5. Por arriba de este valor, el xantato no se adsorbe en la superficie de esfalerita, y el valor de potencial zeta es el mismo que en el caso que anterior.

La figura 5.12 muestra los resultados obtenidos en la determinación de la densidad de adsorción del colector (xantato octilico) en la superficie de esfalerita en presencia de oxígeno. Se observa que a un mismo valor de pH, la densidad de adsorción aumenta conforme aumenta la concentración de oxígeno. Al aumentar la concentración de oxígeno en el sistema el valor de pH máximo de adsorción aumenta. Estos resultados dan clara evidencia que el colector puede ser adsorbido en ausencia virtual de oxígeno <sup>[22]</sup>.

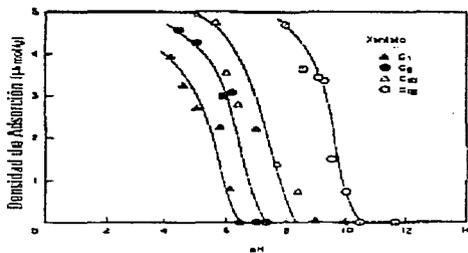


Figura 5.9 Densidad de adsorción de diferentes xantatos sobre esferalita en función del pH en ausencia virtual de oxígeno. La concentración de xantato fue de  $10^{-4}$  M. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col. <sup>[1]</sup>

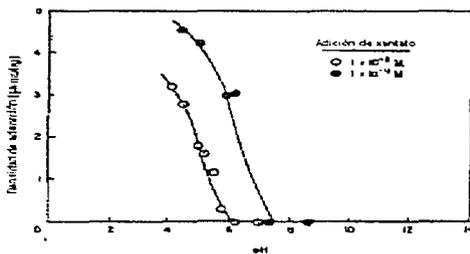


Figura 5.10 Densidad de adsorción del xantato octílico sobre esferalita en función del pH en ausencia virtual de oxígeno. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col. <sup>[1]</sup>

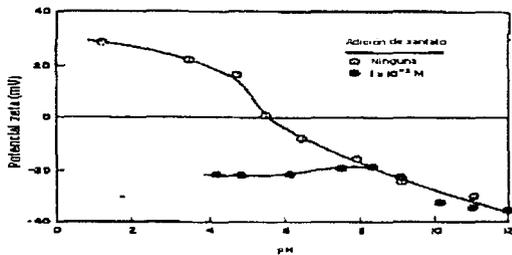


Figura 5.11 Potencial zeta de esferita en función del pH con y sin adición del colector en ausencia virtual de oxígeno. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col. [1]

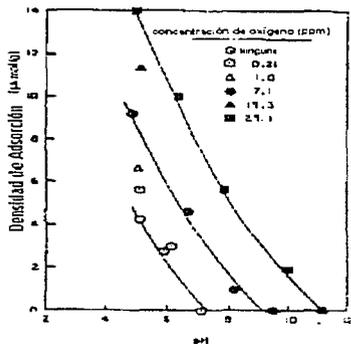


Figura 5.12 Densidad de adsorción del xantato octílico sobre esferita en función del pH a diferentes concentraciones de oxígeno. Gráfica obtenida por Fuerstenau y col. [22]

## 6. CONCLUSIONES

- En general, para el sistema galena (no oxidada) / xantato en equilibrio con aire, el colector es adsorbido químicamente en la superficie del mineral, formando una monocapa de iones xantato y una multicapa de xantato de plomo.
- Laahateto y col., proponen una configuración con una coordinación dos a uno entre el mineral y el colector (Fig. 3.1b). En esta configuración dos enlaces plomo-azufre de la molécula de xantato de plomo son rotos y dos enlaces de adsorción entre átomos de xantato de azufre y átomos de plomo en la superficie son formados. Un enlace adicional se forma entre un átomo de plomo del xantato y un átomo de azufre de la superficie.
- Para el sistema galena (oxidada) / xantato en equilibrio con aire, los productos de adsorción son xantato de plomo, dixantógeno y iones de xantato.
- Basados en la identificación de estos tres compuestos Konev sugiere que la adsorción del colector sobre la superficie de galena es debida al Intercambio iónico entre el colector y la superficie de productos de oxidación seguida por la formación de dixantógeno y la adsorción de moléculas asociadas con los iones del colector preadsorbidos.
- El mecanismo de adsorción de xantato en una superficie de galena oxidada propuesto por Kolongo y col., es similar al propuesto por Konev. Kolongo y col., obtienen que el efecto del colector es mejor cuando el mineral es molido en condiciones neutras (pH 7) debido a que la superficie de galena se oxida más rápidamente y el colector se descompone en medios ácidos.
- Con respecto a la participación del oxígeno en la adsorción del xantato en la superficie de galena Buckley y Woods muestran que en un sistema galena (no oxidada) en equilibrio con aire, contrariamente a lo afirmado por Page y Hazell, el mecanismo de interacción entre xantato y galena involucra, al mismo tiempo, una oxidación anódica del xantato y una reducción catódica

del oxígeno y que el xantato interactúa con una superficie de galena no oxidada en equilibrio con oxígeno.

- Fuesstenau y col. de sus estudios de adsorción del colector en la superficie del mineral (galena o esfalerita) en función del oxígeno presente en la solución, concluyen que el xantato se adsorbe químicamente en la superficie del mineral aún cuando no hay oxígeno en la solución..
- Perry y col. encuentran que los productos de la interacción entre la galena y el dicromato de sodio son  $PbCrO_4$  y  $CrO_2 \cdot nH_2O \cdot CO_2$
- La activación de la esfalerita con sulfato de cobre resulta en la formación de covelita ( $CuS$ ). Rao y Finch proponen un mecanismo para la reacción entre la covelita y el medio (Ec. 4.1). Esta reacción ocurre a pH mayores de 9 y sugiere la formación de azufre elemental e hidróxido de cobre (II). También sugieren que la acción del  $SO_2$  como depresor de la esfalerita es debida a que evita la oxidación del  $CuS$ .
- Para mejorar la flotación selectiva entre pirita y esfalerita, Rao y Finch sugieren un burbujeo de  $N_2$ /aire al sistema ya que éste disminuye el potencial de la solución y la reacción entre la pirita y el colector se bloquean.
- Los estudios realizados con minerales de galena y esfalerita muestran que las teorías que se han desarrollado para explicar el mecanismo de reacción entre los xantatos y estos minerales de sulfuro son confirmadas, y en algunos casos contradecidas, dependiendo las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron dicho estudios.
- La información recopilada y analizada en el presente trabajo monográfico de actualización podrá ser de gran utilidad para investigaciones futuras relacionadas con minerales de galena y esfalerita.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Fuesrtenau M.C. y col. "*Xanthate Adsorption on Selected Sulfides in the Virtual Absence and Presence of Oxygen, Part 1.*" International Journal of Mineral Processing, 1990a. p.p. 98-98
2. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática. Banco de Información Económica. Volumen de Producción Minerometalúrgica por Principales Productos. <http://dgcnesyp.inegi.gob.mx/BINE/B10/B10.htm>
3. Willis B. "Mineral Processing Technology." Pergamon Press, 1992. p.p. 457-544
4. Rabbone P. "Concentración de Minerales por Flotación." Comisión de Fomento Minero, 1975.
5. Costas J.M. "Fundamentos de Electroquímica Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones." Alhambra Universidad, 1981. p.p. 173-181
6. Ewing G.W. "Instrumental Methods of Chemical Analysis." Mc Graw Hill , 1969. p.p 119-115, 234-276.
7. Scott K. "Electrochemical Reaction Engineering." Academic Press, 1991. p.p. 20-25
8. Bard A., Faulkner L.R. "Electrochemical Methods Fundamentals and Application." John Wiley and sons, 1980.p.p. 136-248
9. Evans D. y col. "*Cyclic Voltammetry.*" Journal Chemical Education, 1983. p.p. 290-292

10. Kissinger P., Heineman W. "Cyclic Voltammetry." Journal Chemical Education,1983. p.p. 702-706
11. Hunter R. J. "Zeta Potencial in Colloid Science. Principles and Applications." Academic Press, 1988. p.p. 98-308
12. Marcott C. "Infrared Spectroscopy." Metals Handbook. ASM Vol. 10, 9a edición, 1986 p.p. 568-580
13. Howie A., Valdrè V. "Surface and Interface Characterization by Electron Optical Methods." Plenum Press,1988. pp. 89-126
14. Lumsden J. "X-ray Photoelectron Spectroscopy." Metals Handbook. ASM Vol. 10, 9a edición, 1986 p.p. 109-125
15. Laajatehto K. y col. "*On The XPS and IR Identification of the Products of Xanthate Sorption at the Surface of Galena.*" International Journal of Mineral Processing,1993. p.p. 123-147
16. Richardson P.E., O'Dell C.S. "*Semiconducting Characteristics of Galena Electrodes.*" Journal Electrochemical Society.1985. p.p.1350-1356
17. Kolongo M. y col. "*Interaction of Finely Ground Galena and Potassium Amylxanthate in Relation to Flotation, 3. Influence of Acid and Neutral Grinding.*" International Journal of Mineral Processing,1990. p.p. 195-215
18. Kriveleva E.D., Konev V.A. "*Quantitative Evaluation of Forms of Potassium Butyl Xanthate Adsorption on Galena from IR Spectra.*" International Journal of Mineral Processing,1990. p.p. 189-197

19. Shchukarev A.V. y col. "*Submonolayer Adsorption of Alkyl Xanthates on Galena.*" International Journal of Mineral Processing, 1994. p.p. 99-114.
20. Huerta A. "Estudios de Cinética de Flotación en Menas Sulfuradas a partir de Métodos Electroquímicos." Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 1991. p. 47.
21. Buckley A.N., Woods R. "*X-Ray Photoelectron Spectroscopic and Electrochemical Studies of the Interaction of Xanthate with Galena in Relation to the Mechanism Proposed by Page and Hazell.*" International Journal of Mineral Processing, 1990. p.p. 301-311
22. Fuesrtenau M.C. y col. "*Xanthate Adsorption on Selected Sulfides in the Virtual Absence and Presence of Oxygen, Part 2.*" International Journal of Mineral Processing, 1990b. p.p. 111-119
23. Perry D., Tsao L. "*The Galena/Dichromate Solution Interaction and the Nature of the Resulting Chromium (III) Species.*" Inorganica Chimica Acta, 1984. p.p. L57-L60
24. Richardson P.E. y col. "*An Electrochemical Method for Study of the Flotation Chemistry of Sphalerite.*" International Journal of Mineral Processing, 1994. p.p. 71-76
25. Rao A. R., Finch J.A. "*Electrochemical Studies on the Flotation of Sulphide Minerals with Special Reference to Pyrite-Sphalerite - I.*" Flotation studies. Canadian Metallurgical Quarterly, 1987a. p.p. 162-167

26. Rao A. R., Finch J.A. "*Electrochemical Studies on the Flotation of Sulphide Minerals with Special Reference to Pyrite-Sphalerite - II.*" Flotation studies. Canadian Metallurgical Quarterly, 1987b. p.p. 173-175.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA