

CH-FC
DOC- A
6643
C.1

UNIVERSIDAD DE CHILE

TESIS

Para optar al grado de

Doctor en Ciencias

GASPAR GONZALEZ MALDONADO

PROPIEDADES SUPERFICIALES DE ALGUNAS
ESPECIES OXIDADAS DE COBRE



Tesis

Entregada a la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Chile para optar al
grado de Doctor en Ciencias.

por

Gaspar González Maldonado

Santiago, 1974



Director de Tesis:

Janusz Laskowski

INTRODUCCION GENERAL

Existen muchos fenómenos en que la adsorción de un soluto a una superficie sólida reviste particular interés. Entre ellos quizás los procesos de separación por adhesión a burbujas sean los de mayor importancia¹ ya que tan sólo a través del proceso de flotación espumante se tratan en la actualidad millones de toneladas de mineral al día.

Este proceso requiere que las partículas que se desea separar se adhieran específicamente a burbujas de aire que atraviesan la solución y se concentren en la superficie desde donde pueden ser fácilmente removidas. Debido a que la inmensa mayoría de los sólidos, en particular los de tipo cristalino no presentan tendencia natural a adherirse a las burbujas de aire, es preciso modificar la superficie sólida para que la flotación sea posible. Esta modificación se opera por adsorción de moléculas anfipáticas sobre la interfase sólido - solución con lo que se logra un carácter hidrofóbico parcial en la partícula sólida.

¹ Lemlich R. "Adsorptive bubble separation techniques"
Ac. Press. New York (1972)

Para el proceso de Adsorción del soluto orgánico, al igual que en muchos otros fenómenos en que se observan asociaciones entre moléculas simples y sistemas moleculares más complejos, es corriente encontrar en la literatura que la asociación ocurre a través de "interacciones específicas"; entendiéndose tales cualquier tipo de interacción diferente de aquellas de tipo electrostático. Así, D. W. Fuerstenau² en una revisión sobre los factores que deben considerarse al estudiar la energía libre de adsorción de un ión sobre una superficie sólida separa las contribuciones del tipo electrostático de aquellas que pueden considerarse "específicas":

$$\Delta G_{\text{ads.}}^{\circ} = \Delta G_{\text{elect.}}^{\circ} + \Delta G_{\text{esp.}}^{\circ} \quad (1)$$

En ausencia de otras contribuciones la adsorción, será controlada sólo por la carga del adsorbato y la carga superficial del sólido. En este caso la energía libre de adsorción vendrá dada por:

2

D. W. Fuerstenau. Pure and Applied Chem. 24 (1970) 135.

$$\Delta G_{\text{elect.}}^{\circ} = Z_{\pm} F \phi_d \quad (2)$$

donde Z_{\pm} es la carga del ión; F el Faraday y ϕ_d el potencial de superficie de la partícula sólida.

Entre las contribuciones "específicas" a la adsorción mencionadas en la formula 1 debemos considerar fundamentalmente la posibilidad de formación de enlaces covalentes entre la superficie del sólido y el adsorbato, una eventual formación de enlaces de hidrógeno, la contribución debida a la tendencia de las moléculas de adsorbato a agregarse cuando se trata de una molécula de tipo heteropolar y otras varias contribuciones de menor importancia.

Estas consideraciones hacen de interés estudiar las propiedades de la interfase mineral - solución, en el caso de algunas especies oxidadas de cobre en la perspectiva de determinar los factores que pueden influir en la adsorción de solutos de interés para la flotación e intentar la utilización de la técnica de microflotación como una herramienta para detectar pequeñas modificaciones de la superficie sólida, no detectable por otros métodos.

En esta tesis se estudian las características de la doble capa eléctrica sobre óxido de cobre sin

tético y carbonato básico de cobre natural. Se estudia al mismo tiempo, la adsorción de diversas moléculas heteropolares de cadena larga sobre diversas especies minerales de cobre utilizando como prueba de la adsorción estudios de flotación a nivel de laboratorio.

La tesis consta de dos capítulos, los diagramas pertinentes a cada capítulo se encuentran al final de éste. Las referencias también son presentadas al final de la tesis.

En el capítulo primero se presentan aspectos teóricos relacionados con la doble capa eléctrica. Los modelos de Guy y Chapman, Stern y Lyklema, se analizan presentándose también los resultados experimentales obtenidos para óxido de cobre y carbonato básico de cobre, los que se comparan con lo que debería esperarse a la luz de las teorías enunciadas. En la segunda parte del primer capítulo se presentan otros resultados experimentales relacionados con las propiedades eléctricas superficiales de los minerales estudiados, agregándose en éste caso silicato de cobre natural. Finalmente se interpretan los resultados a través de diagramas actividad vs. pH, con el objeto de identificar el origen de la carga superficial en cada caso.

En el capítulo segundo se presentan en pri

mer término en forma detallada las condiciones termo-
dinámicas que permiten una adhesión espontánea parti-
cula - burbuja y se presentan los resultados de ad-
sorción de laurato de sodio, lauril sulfato, y lauril
amina sobre carbonato básico y silicato de cobre na-
turales a 25°C. medidos a través de la flotabilidad
de ambas especies, comparando estos resultados con
lo que debería esperarse a partir de las mediciones
de carga superficial.

CAPITULO I

PROPIEDADES SUPERFICIALES DE OXIDO DE COBRE, CARBONATO

BASICO DE COBRE Y SILICATO DE COBRE

PARTE I

DOBLE CAPA ELECTRICA ASPECTOS TERMODINAMICOS

I.1.A. Generalidades

Según el primer principio de la termodinámica la variación de energía en un sistema vendrá dada por la suma del calor y el trabajo que el sistema recibe desde una fuente externa.

$$dE = dQ + dW \quad (1)$$

El segundo principio establece que para un cambio en un sistema cerrado la variación de entropía viene dada por:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \quad (2)$$

en que $dQ' = 0$ para un proceso reversible y dQ' mayor que 0 para un cambio irreversible.

Si suponemos que se trata de un proceso reversible en que sólo hay un trabajo de expansión tendremos:

$$dQ = TdS \quad (3)$$

$$dW = -pdV \quad (4)$$

lo que conduce a:

$$dE = TdS - pdV \quad (5)$$

Si extendemos nuestro estudio a un sistema en que el número de moles puede variar arbitrariamente tendremos que la energía puede expresarse como una función de las variables independientes S , V , y n_1, n_2, \dots en que n_i representa el número de moles de cada especie. Podemos escribir:

$$E = E (S, V, n_1, \dots, n_c) \quad (6)$$

diferenciando esta ecuación tendremos:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} dn_i \quad (7)$$

Comparando la ecuación 7 con la ecuación 5 tenemos que:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -p$$

$$dE = TdS - pdV + \sum \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} dn_i \quad (8)$$

Si introducimos la entalpía libre de Gibbs:

$$G = E + pV - TS \quad (9)$$

diferenciando tenemos:

$$dG = dE + pdV - Vdp - TdS - SdT \quad (10)$$

introduciendo la ecuación 8 en la ecuación 10:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (11)$$

Procediendo de una manera similar a la descrita para la energía, podemos expresar G como una función de la temperatura, la presión y el número de moles.

$$G = G (T, p, n_i) \quad (12)$$

de donde la diferencial completa:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i \quad (13)$$

Comparando las ecuaciones 11 y 13 tenemos:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \mu_i \quad (16)$$

μ_i es la entalpía libre molar parcial del componente i y se denomina potencial químico.

En base a estas consideraciones, para un sistema en que sólo hay trabajo mecánico y en que puede ocurrir una variación del número de moles presentes, podemos escribir para variaciones ^{de E y G} de la entalpía libre

$$dE = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (17)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (18)$$

I.1.B. Sistema termodinámico en que el área es una variable de consideración

En la formulación anterior, no se han considerado las variaciones que pueden ocurrir a nivel de las interfases del sistema en estudio, pues en general, esta contribución resulta insignificante. Sin embargo, en sistemas en que la razón área - volúmen es grande y en procesos que ocurren acompañados de una modificación importante la superficie total del sistema, se hace im prescindible tomar en cuenta el área A como variable termodinámica.

En un sistema como el descrito la expresión (4) que define el trabajo debe incluir la contribución debida al trabajo de expansión de las s interfaces con tra sus respectivas tensiones superficiales γ_s

$$dW = -pdV + \sum_s \gamma_s dA_s \quad (19)$$

Utilizando esta ecuación en la definición de G podemos escribir para un sistema con y fases:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_s \gamma_s dA_s + \sum_y \sum_i \mu_i^y dn_i^y \quad (20)$$

I.1.C. Sistemas en que puede existir transferencia de carga entre las fases

S Si existen iones en solución, la transferencia de estos desde una fase a otra o su eventual acumulación en la interfase adquiere especial importancia. Si tenemos por ejemplo que una determinada especie iónica se adsorbe sobre una interfase alcanzando una concentración de 10^{-5} moles por cm^2 , la carga eléctrica que adquiere la interfase alcanza a $9,65 \times 10^4 \times 10^{-5}$ aproximadamente 1 Coulombs / cm^2 . Esta situación determina que al formular las ecuaciones termodinámicas en este caso tengamos que incluir la contribución electrostática.

Si reemplazamos el término μ_i de la ecuación (16) que define el potencial químico por:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \varphi \left(= \mu_i^0 + RT \ln a_i + Z_i F \varphi \right) \quad (21)$$

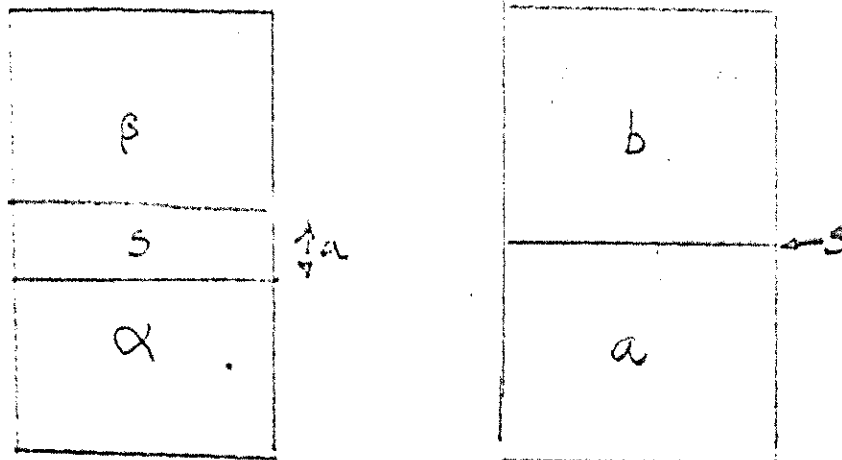
que representa el potencial electroquímico. Introduciendo esta definición en la entalpía libre podemos escribir:

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + Vdp + \sum_s \gamma_s dA_s + \sum_y \sum_i \bar{\mu}_i dn_i \quad (22)$$

$\pi F = 96.500 \frac{\text{cal/cm}^2}{e^7} \quad \wedge \quad \varphi = \text{potencial de la fase.}$

I.1.D. Propiedades termodinámicas de la fase superficial

Como se ha manifestado en los párrafos C y D, la presencia de interfases adquiere en ciertos casos importancia en particular cuando la relación área-volumen es grande; en estos casos es posible aplicar todas las definiciones termodinámicas a la fase superficial del sistema. Para este objetivo podemos recurrir al esquema que se muestra en la figura 1. Supongamos que tenemos un sistema formado por dos fases volúmicas alfa y beta separadas por una interfase s de espesor a . Este sistema, será representado por un modelo en que ambas fases volúmicas permanecen homogéneas hasta el punto que se separan. En esta región tenemos la interfase con un espesor nulo (fig. b)



En condiciones de equilibrio, en un sistema como el mencionado, la presión, la temperatura y potencial electroquímico deben ser los mismos a lo largo del sistema.

$$p^a = p^b = p$$

$$T^a = T^b = T$$

$$\mu^a = \mu^b = \mu \quad (23)$$

las magnitudes extensivas en cambio vendrán dadas por:

$$I = I^a + I^b + I^s \quad (24)$$

Con estas definiciones la ecuación (22) puede escribirse:

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + Vdp + \gamma dA + \sum_y \sum_i \bar{\mu}_i^y dn_i^y \quad (25)$$

para todo el sistema. Para cada una de las fases volúmicas por su parte, la entalpía libre vendrá dada por:

$$d\bar{G}^a = -\bar{S}^a dT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^a \quad (26)$$

$$d\bar{G}^b = -\bar{S}^b dT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^b \quad (27)$$

Aplicando la relación 24, se puede escribir (teniendo presente $V^s = 0$)

$$d\bar{G}^s = -\bar{S}^s dT + \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^s \quad (28)$$

La energía libre superficial sin embargo es una función homogénea de primer orden de las variables A y n. Es decir:

$$G^s = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right) A + \sum_i n_i^s \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \quad (29)$$

$$G^s = \gamma A + \sum_i n_i^s \bar{\mu}_i \quad (30)$$

Diferenciando la ecuación (30):

$$dG^s = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i n_i^s d\bar{\mu}_i + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^s \quad (31)$$

Comparando las ecuaciones 28 y 31 :

$$A d\gamma + \sum_i n_i^s d\bar{\mu}_i + S^s dT = 0 \quad (32)$$

a temperatura constante tendremos:

$$d\gamma = - \sum_i T_i d\bar{\mu}_i \quad (33)$$

en que: $T_i = \frac{n_i^s}{A}$ (34)

De la ecuación 21 que define $\bar{\mu}$ se puede concluir:

$$d\bar{\mu}_i = d\mu_i + Z_i F d\phi$$

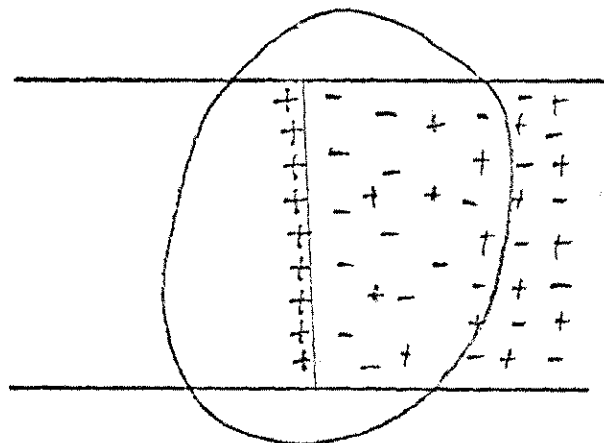
Con lo cual la ecuación 33 queda finalmente:

$$d\gamma = - \sum_i T_i d\mu_i + \sum_i F Z_i T_i d\phi \quad (35)$$

I.1.E. Doble capa eléctrica

La posibilidad planteada en el párrafo I.1.C. respecto de la transferencia de carga entre ambas fases volúmicas y lo mencionado anteriormente en el sentido de una posible acumulación de moléculas cargadas en la región interfacial conduce a aceptar la posibi-

lidad de existtencia de carga superficial en ciertos ca-
 sos. Esta carga debe producir una distribución particu-
 lar de los iones de la fase fluída en que cerca de la
 superficie predominan aquellas especies de carga opues-
 ta a la superficial. Esta ordenación esquematizada a
 continuación es lo que se denomina capa doble electrica.



Un ejemplo de la posibilidad mencionada en
 (transferencia de carga)
 primer término) lo constituye un electrodo metal-ión me-
 talico. Los fenómenos observados cuando se sumerge un
 metal (a) como plata en una solución acuosa (b) ~~son~~ La
 plata tenderá a pasar a solución por transferencia de
 Ag^+ a la fase acuosa. Por cada ión plata que abandona
 la fase sólida, esta adquiere una carga negativa, de
 modo que cada vez es más difícil para Ag^+ abandonar la
 fase sólida. Al alcanzar el equilibrio tendremos que
 el trabajo químico ganado en la transferencia será igual
 al trabajo electrico necesario para arrancar una carga

positiva desde una superficie negativamente cargada.

$$\mu_{Ag^+}^b - \mu_{Ag^+}^a = Z_+ e_0 (\varphi^a - \varphi^b) \quad (36)$$

La ecuación (36) en realidad sólo plantea la igualdad de potenciales electroquímicos definidos en la ecuación (21). A través de procedimientos corrientes se puede deducir la ecuación:

$$(\varphi^a - \varphi^b) = \mu^{ob} - RT \ln a_{Ag^+}^b \quad (37)$$

$\Pi a_{Ag^+}^b$; actividad de Ag^+ en fase b (vacua)

que corresponde a la ecuación de Nernst para el par Ag/Ag^+
(acumulación de carga)

La segunda alternativa planteada surge de la ecuación (34). Puede verse que si las moléculas que se adsorben preferentemente son cargadas, tendremos en la superficie una carga q definida por:

$$q = F \sum Z_i T_i \quad (38)$$

introduciendo la ecuación (38) en la (35) a potencial químico constante tendremos:

$$d\gamma = - q \sum d\varphi \quad (39)$$

$$\frac{d\gamma}{d\varphi} = - q$$

Esta ecuación define las llamadas curvas electrocapilares de Lipman extensivamente estudiadas para la interfase mercurio - solución. La segunda derivada de la curva electrocapilar representa la capacidad diferencial de la doble capa.

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \right)_{\mu} = - \left(\frac{\partial q}{\partial \varphi} \right) = C_{dif}. \quad (40)$$

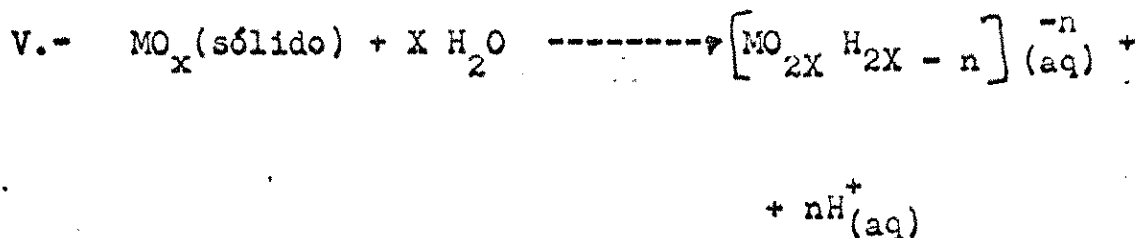
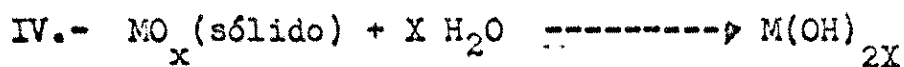
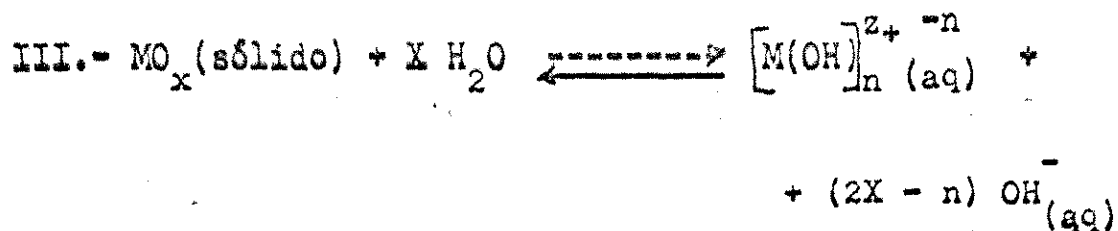
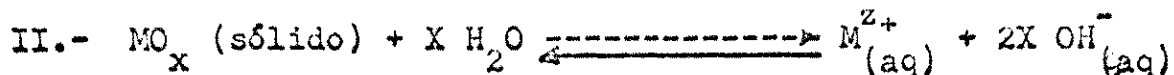
I.1.F Caso de los óxidos

Considerando una situación similar a la descrita en el párrafo anterior, el proceso de generación de carga en un óxido mineral, puede provenir de la la disolución parcial del sólido, formación de complejos hidroxilados en solución que se adsorberían sobre el sólido. Con el objeto de obtener las formulaciones termodinámicas para este caso, designemos el óxido por MO_x en que M tendrá una carga Z_+ y x tendría los valores $1/2$, 1 , $3/2$ etc. dependiendo de Z. La reacción heterogénea de disolución del sólido se puede escribir:



Las reacciones II a V corresponden a la

hidrolisis del ión metálico.



donde $\underline{0}$ menor que \underline{n} menor que $\underline{2x}$ $\{ 0 < n < 2x \}$

y $z^+ = 2x$

La reacción III da cuenta de la formación de hidroxí complejos positivamente cargados y la V de hidroxí complejos negativos. En las reacciones anteriores no se ha considerado la presencia de especies poli nucleares.

En el equilibrio, el potencial electroquímico de cada especie iónica debe ser igual en todas

las fases. Para el ión metálico, por ejemplo tendremos:

$$\bar{\mu}_{M^{z+}}^a = \bar{\mu}_{M^{z+}}^b = \bar{\mu}_{M^{z+}}^s \quad (41)$$

De acuerdo con la ecuación (21) tendremos:

$$\mu^a + RT \ln a_{M^{z+}}^a + Z_+ F \varphi^a = \mu^b + RT \ln a_{M^{z+}}^b + Z_+ F \varphi^b$$

derivando:

$$Z_+ F d\varphi^a = Z_+ F d\varphi^b + RT d \ln a_{M^{z+}}^b$$

de donde:

$$d(\varphi^a - \varphi^b) = \frac{RT}{Z_+ F} d \ln a_{M^{z+}}^b \quad (42)$$

pero según Π debe cumplirse:

$$d\mu_{M^{z+}}^a = (d\mu_{H^+}) Z \quad (43)$$

y como

$$\mu_{H^+}^a = \mu_{H^+}^o + RT \ln a_{H^+}^a$$

$$\rightarrow d\mu_{H^+}^a = RT d \ln a_{H^+}^a$$

lo que conduce a:

$$d(\varphi^a - \varphi^b) = \frac{RT}{F} d \ln a_{H^+}^b \quad (44)$$

o bien:

$$d(\varphi^a - \varphi^b) = - \frac{RT}{F} d \ln a_{OH^-}^b \quad (45)$$

De manera similar podemos encontrar:

$$d(\varphi^s - \varphi^b) = \frac{d(\mu_{M^{z+}}^b - \mu_{M^{z+}}^s)}{Z_+ F} \quad (46)$$

y

$$d(\varphi^s - \varphi^a) = \frac{d(\mu_{M^{z+}}^a - \mu_{M^{z+}}^s)}{Z_+ F} \quad (47)$$

Si suponemos que $\mu_{M^{z+}}^s$ es constante tendremos:

$$d(\varphi^s - \varphi^b) = \frac{RT}{Z_+ F} d \ln a_{M^{z+}}^b \quad (48)$$

lo que en función de la ecuación (43) se puede escribir:

$$d(\varphi^s - \varphi^b) = \frac{RT}{F} d \ln a_{H^+}^b \quad (49)$$

Si definimos el potencial de superficie como:

$$\phi = (\varphi^s - \varphi^b) \quad (50)$$

e integramos con la condición que $\phi = 0$ cuando

$a_{H^+} = a_{H^+}^0$ tendremos:

$$\phi_0 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^0}{a_{H^+}} \quad (51)$$

Esta ecuación semejante a la de Nernst describe la variación del potencial de superficie con la concentración de H^+ en la fase solución.

Si fijamos nuestra atención en la ecuación (38) que define la carga superficial sobre el sólido tendremos que la suma debe extenderse sobre todas las especies iónicas que puedan adsorberse sobre el sólido. Sin embargo de las relaciones I a V se desprende que la concentración de cada una de ellas puede expresarse como función de la concentración de H^+ u OH^- . Por ello, es posible expresar la carga superficial como:

$$q = F (T'_{H^+} - T'_{OH^-}) \quad (52)$$

Donde T'_{H^+} y T'_{OH^-} representan la densidad de adsorción de todas las especies catiónicas y aniónicas respectivamente. Si diferenciamos esta expresión tendremos:

$$dq = F d \left(T'_{H^+} - T'_{OH^-} \right) \quad (53)$$

por otra parte de la ecuación (51) tendremos:

$$d\phi_0 = \frac{RT}{F} d \ln a_{H^+} \quad (54)$$

$$d\phi_0 = \frac{-RT}{F} d \text{pH}$$

$$\frac{dq}{d\phi_0} = \frac{F d \left(T'_{H^+} - T'_{OH^-} \right)}{\frac{RT}{F} d \text{pH}}$$

$$C_{\text{dif.}} = \frac{dq}{d\phi_0} = \frac{F^2 d \left(T'_{H^+} - T'_{OH^-} \right)}{RT d \text{pH}} \quad (55)$$

Esta última ecuación representa una definición operacional de la capacidad de la doble capa eléctrica. El término $\left(T'_{H^+} - T'_{OH^-} \right)$ y su variación con el pH pueden determinarse experimentalmente de modo que es posible conocer la capacidad diferencial de la doble capa bajo diferentes condiciones.

PARTE II

DOBLE CAPA ELECTRICA

BREVE DESCRIPCION DE ALGUNAS TEORIAS SOBRE SU ESTRUCTURA

Como se mencionó en la sección I.1.E.

la existencia de una carga sobre una superficie sólida determina una ordenación particular de los iones de la fase líquida, en que predominarán en los alrededores de la interfase iones de carga opuesta a la superficial.

Se han formulado diversas teorías que pretenden dar cuenta de la estructura de la parte fluída de la doble capa. En el presenta capítulo intentaremos dar una breve descripción de las más importantes de ellas.

I.2.A. Modelo de la doble capa difusa

El primer enfoque consiste simplemente en suponer que a una distancia d de la superficie se ubica una cantidad de iones capaz de neutralizar la carga superficial del sólido; generando una situación equivalente a un condensador de caras planas. Este modelo fue propuesto por Helmholtz (). Este esquema sin embargo no considera el efecto que deben tener sobre la doble capa el movimiento de las moléculas.

En efecto, mientras la carga superficial σ tiende a fijar los iones en la cercanía de la superficie, el movimiento térmico tiende a "mezclar" al azar los iones; de esta manera la estructura de la doble capa será el resultado del equilibrio entre estas dos tendencias.

Gouy () y Chapman () desarrollaron independientemente una teoría sobre la doble capa basada en las consideraciones anteriores. La formulación es bastante parecida a la teoría de Debye Hückel para soluciones de electrolitos.

Para desarrollar la teoría de la doble capa difusa se supone que se tiene una superficie plana, impenetrable de densidad de carga ρ por unidad de área y que las especies iónicas son cargas puntuales que se mueven en un solvente de constante dieléctrica ϵ . La teoría reposa en tres ecuaciones fundamentales.

1.- La ecuación de Poisson para un sistema cuyo potencial varía en una sola dirección.

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{4 \pi \rho}{\epsilon} \quad (54)$$

ρ es la densidad de carga

2.- La ecuación de Boltzman:

$$n_i = n_{oi} e^{W_i/KT} \quad (55)$$

3.- Una ecuación que expresa el trabajo necesario para traer un ión de carga $Z_1 e_0$ desde el interior de la solución a un punto cerca de la interfase:

$$W_1 = Z_1 e_0 \phi \quad (56)$$

En estas ecuaciones ϕ representa el potencial (respecto del interior de la solución) en un punto de la doble capa ω es la densidad de carga en unidades de carga/cc en el punto. x es la distancia desde la superficie hasta el punto considerado. n_1 el número de iones de carga $Z_1 e_0$ (del tipo x_1) por unidad de volumen en ese punto. n_{10} el número de iones por centímetro cúbico en el seno de la solución. K es la constante de Boltzman. T la temperatura absoluta. Z_1 la valencia con signo y e la carga del electrón.

Si combinamos las ecuaciones (41) y (42) tendremos:

$$n_1 = n_{10} e^{-z e_0 \phi / kT} \quad (57)$$

La densidad de carga de cada punto será la suma de las densidades de carga de las especies individuales:

$$\omega = \sum n_1 z_1 e_0 \quad (58)$$

Introduciendo (43) en (44) tendremos:

$$\omega = \sum_i n_{i0} z_i e_0 e^{-z_i e_0 \phi / kT} \quad (59)$$

Sustituyendo esta ecuación en la ecuación (54) tendremos:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_i n_{i0} z_i e_0 e^{-z_i e_0 \phi / kT} \quad (60)$$

Por otra parte si definimos la carga ϕ según:

$$\phi = \int_{X=x}^{x=\infty} \omega dx \quad (61)$$

podemos escribir:

$$q = - \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d\phi}{dx} \quad (62)$$

En base a las relaciones anteriores se encuentran para un electrolito Z-Z valente las relaciones:

$$q = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{2\pi}} n_0 \left(e^{-z e_0 \phi / kT} - 1 + e^{z e_0 \phi / kT} - 1 \right) \quad (63)$$

$$q = 2 \sqrt{\frac{8 kT n_0}{2\pi}} \operatorname{sen} h \frac{Z e_0 \phi}{2 kT} \quad (63')$$

que a 25° C se reduce a:

$$q = 11,72 \sqrt{c_1} \operatorname{sen} h 19,4 \phi \left(\frac{\mu \text{ coulombs}}{\text{cm}^2} \right) \quad (63'')$$

En que c_1 está en moles por libra y ϕ en volts.

I.2.B. Modelo de la doble capa compacta

El modelo de la doble capa propuesto por Gouy y Chapman sin embargo, predice valores de capacidad más altos que los encontrados experimentalmente. Además, el hecho de considerar los iones como cargas puntuales y el ignorar los posibles efectos de una adsorción específica de contraiones también conduce a resultados poco satisfactorios.

Stern propone para la parte fluida de la doble capa la existencia de dos regiones : desde la superficie ($x=0$) hasta un plano d ($x=d$) puede tratarse como una región en que existe una monocapa de iones específicamente adsorbidos en equilibrio con la solución. Esta monocapa se denomina "Capa de Stern" y el plano divisorio, "Plano de Stern". Desde este plano d

hacia el seno de la solución se extiende una doble capa difusa similar a la de Gouy y Chapman, en que $\phi = \phi_d$ para $x = d$ (ver figura 0). La carga de la doble capa será entonces:

$$-q = q_1 + q_2 \quad (64)$$

donde: q_1 , es la carga dentro de la capa de Stern y q_2 la carga de la parte difusa de la doble capa.

El equilibrio entre la monocapa de Stern y el seno de la solución puede tratarse usando suposiciones semejantes a las de la isoterma de adsorción de Langmuir.

El término q_2 tendrá evidentemente la misma expresión que la ecuación (63) en que en lugar de ϕ_0 se tomará ϕ'_d , el potencial en el plano de Stern. Para calcular q_1 se supone que existen iones que pueden adsorberse específicamente sobre el sólido con una energía libre de adsorción ΔG° . Si el radio del ión que se adsorbe es R el número de iones adsorbidos por cm^2 vendrá dado por:

$$n_i = 2R n_{oi} e^{-\Delta G^\circ / kT} \quad (65)$$

en que n_{io} es el número de iones por c.c. en el seno

de la solución. En virtud de la ecuación (58) podemos escribir:

$$\phi = \sum 2R n_{oi} z_i e_o e^{-\Delta G/kT} \quad (66)$$

La ecuación (66) permite calcular la carga dentro del plano de Stern a partir del radio de los electrolitos del medio, su concentración, su carga y el parámetro ΔG que describe la energía libre de adsorción de un determinado ión a la superficie. Si suponemos que tenemos una sal solamente, del tipo $Z_+ = Z_-$ y expandimos la ecuación anterior para los dos iones tendremos:

$$\phi_1 = 2R_+ Z_+ n_{o+} e_o e^{-\Delta G_+/kT} + 2R_- Z_- n_{o-} e_o e^{-\Delta G_-/kT} \quad (67)$$

Generalmente el término que da cuenta de la adsorción de iones del mismo signo de la carga superficial pueden eliminarse, sin embargo, esta posibilidad depende claramente de la eventual interacción química entre el sólido y los iones de la fase fluida evidentemente si la energía libre de adsorción "química" supera (en valor absoluto) la repulsión electrostática se observará la presencia de iones del mismo signo de la pared en la doble capa. Estas consi-

deraciones pueden tomarse en cuenta separando el término ΔG en dos contribuciones, una electrostática y otra "química", es decir que considera todas las posibles contribuciones a la adsorción, excepto las de carácter eléctrico. En el fondo esta distinción es semejante a la que se hace al definir el potencial electroquímico $\bar{\mu}$ (ecuación 25) para una especie iónica en solución. En base a lo anterior tendremos:

$$\overline{\Delta G}_+^{\circ} = \Delta G_+^{\circ} + Z_+ e_0 \phi' \quad (68)$$

$$\overline{\Delta G}_-^{\circ} = \Delta G_-^{\circ} + Z_- e_0 \phi' \quad (69)$$

donde ϕ' es el potencial en el plano de Stern, con estas ecuaciones y la ecuación (25) podemos escribir:

$$q = 2R_+ Z_+ n_{o+} e_0 e^{-Z_+ e_0 \phi' / kT} e^{-\Delta G_+^{\circ} / kT} +$$

$$+ 2R_- Z_- n_{o-} e_0 e^{-Z_- e_0 \phi' / kT} e^{-\Delta G_-^{\circ} / kT} +$$

$$+ \left(\frac{2 \epsilon k T n_{oi}}{\pi} \right)^{1/2} \operatorname{sen} h \frac{Z_i e_0 \phi'}{kT} \quad (70)$$

que representa toda la doble capa eléctrica, según el modelo de Stern.

I.2.C. Modelo de la doble capa porosa

Lyklema propuso un modelo de doble capa eléctrica con el que intenta explicar la alta carga superficial observada en óxidos minerales que supera notablemente la observada para mercurio o yoduro de plata.

El autor supone que la carga superficial y los contraiones no se encuentra restringida a la superficie propiamente tal sino que puede acomodarse también detrás de la interfase ya que la superficie es 'porosa' o 'permeable' a los iones. De esta manera:

a.-) Entre más porosa a los iones determinantes de potencial y a los contraiones es la doble capa, más carga puede acomodarse por cm^2 .

b.-) Si no restringimos la adsorción a la superficie puede esperarse una carga superficial mayor a la correspondiente a la eventual concentración de iones determinantes de potencial en la superficie.

c.-) Como los contraiones pueden penetrar también la superficie, la carga y el potencial en el lado de la solución, permanecen bajos.

En su formulación cuantitativa el modelo supone que la carga superficial vendrá dada por la e-

cuación (52). Desde la superficie hacia el interior del sólido la carga decae exponencialmente con la distancia, de acuerdo a la porosidad del sólido. Las contracciones por su parte se distribuirán entre el sólido y la solución obedeciendo a una ecuación tipo Langmuir. Es decir se supone que existe un equilibrio de adsorción - desorción entre los iones ubicados en la región porosa del sólido (que constituye la región interfacial) y el seno de la solución. El número máximo de contracciones que se pueden acomodar será igual al número de cargas de signo contrario que haya en esa región proveniente de la adsorción de iones determinantes de potencial.

De esta manera se obtiene finalmente una ecuación que permite calcular la distribución de potencial en función de parámetros como la porosidad del sólido, su carga superficial, la constante dieléctrica en la región porosa y la "afinidad" de los contracciones por la capa superficial. Tal ecuación Lyklema la denomina "ecuación de Poisson Langmuir".

Las formulaciones matemáticas de la teoría son de relativa complejidad y no es posible resolverlas en forma analítica, por lo cual se han evitado en esta tesis.

PARTE III

EXPERIMENTAL

I.3.A. Materiales y reactivos.

El carbonato básico de cobre utilizado corresponde a una muestra de malaquita natural ($\text{Cu CO}_2(\text{OH})_2$) proveniente de la provincia de Antofagasta, la cual se preparó de la siguiente manera:

Se tomaron los trozos más ricos en mineral y se molieron en un mortero separándose la fracción de tamaño que se desea utilizar para los diversos experimentos. Con el objeto de eliminar el material fino que permanece adherido a la partícula, se procedió a lavar la muestra colocando alrededor de 150 g. en una probeta de 500 ml., se agregan aproximadamente 400 ml. de agua destilada, se agita por inversión de la probeta y se deja decantar unos 30 segundos tras lo cual se separa el sobrenadante. Esta operación se repite unas veinte veces hasta alcanzar finalmente un sobrenadante claro. Luego se filtra y seca al vacío sobre sílica gel a temperatura ambiente. La muestra finalmente obtenida presenta un contenido de malaquita superior al 95 % y sus principales impurezas son SiO_2 1,3 % Al_2O_3 0,96 % y Fe_2O_3 (limonita) 0,59 %. El resto de las impurezas se

encuentra en un porcentaje inferior al 0,3 %. Un análisis de difracción de rayos x permite concluir que la muestra es malaquita de estructura cristalográfica monoclinica.

La muestra de óxido de cobre utilizada en el presente trabajo, es un reactivo pro Analise Merck.

Un análisis de difracción de rayos x de la muestra permite concluir que presenta una estructura cristalina correspondiente a temerita: CuO.

El silicato de cobre que se utilizó es una muestra natural (crisocola $CuSiO_3 \cdot n H_2O$) obtenida de una beta cercana al yacimiento de Exótica en la provincia de Antofagasta. La muestra se preparó por un procedimiento igual al descrito previamente para el carbonato básico de cobre, consiguiéndose finalmente una pureza superior al 98 % con un contenido de 43 % de sílice y 32 % de CuO. Las principales impurezas detectadas por fluorescencia de rayos x son Ca, Al y U, todas en concentraciones inferiores al 0,1 %. Analizada por difracción de rayos x la muestra presenta una estructura amorfa ; coincidiendo su espectro con el descrito en la literatura para este mineral.

Todos los reactivos utilizados son pro análisis.

I.3.B.- Métodos Experimentales

Area Superficial

El área superficial de malaquita e hidróxido de cobre se estimó haciendo un estudio de la distribución de tamaño de los cristales del mineral. Las curvas de distribución se muestran en las figuras 1 y 2; puede verse que los tamaños promedios son de 4,4 y 1,3 micrones para malaquita y óxido de cobre respectivamente. Utilizando los valores 4 y 6,5 gr cm⁻³ para las densidades se tiene un área superficial de 0,18 m²/gr. para malaquita y de 0,23 m²/gr para óxido de cobre.

Las propiedades de la doble capa eléctrica se estudiaron utilizando el procedimiento descrito por De Bruyn y colaboradores³. La adsorción de H⁺ u OH⁻ se determinó por medio de titulación potenciométrica de suspensiones de óxido de cobre y carbonato básico de cobre en soluciones acuosas de diversos electrolitos de varias fuerzas iónicas. (KCl, KNO₃, KClO₄, KSCa, KI, KHCOO)

Como titulante se utilizó soluciones de KOH

6

³G. A. Parks. P. L. de Bruyn. J. Phip. Chem. 66, 967 (1962)
J. G. Berubé. P. L. de Bruyn. J. Colloid and Interface
Sci. 27, 305, (1968)

y HNO_3 0,05 N. Las medidas de pH se hicieron en un medidor de pH Metrohm Herisau E 396 B provisto de un electrodo combinado (vidrio, calomel saturado)

El método se basa en la relación:

$$q = F (T_{\text{H}^+} - T_{\text{OH}^-})$$

experimentalmente consiste en titular una alícuota de dispersión y una alícuota equivalente de la solución de electrolito soporte del mismo volúmen y concentración.

Las curvas típicas obtenidas se muestran en la figura 3. La diferencia entre la cantidad de OH^- o H^+ que producen un pH determinado en la suspensión de mineral y el correspondiente pH en el blanco da la cantidad de OH^- o H^+ adsorbidos.

La celda en que se efectuó la determinación se mantuvo a una temperatura de 22°C por circulación de agua. Durante la titulación se hizo burbujear nitrógeno libre de CO_2 . Las mediciones de pH se efectuaron entre 5 y 10 minutos después de agregada la alícuota de titulante.

Potencial Z

Las determinaciones de potencial Z se hicieron en un instrumento convencional el Zeta Meter de la Zeta Meter Inc. (New York) a una temperatura de 22° C. Se procedió a preparar una dispersión para cada punto suspendiendo aproximadamente 50 mg de sólido (- 200 mallas) en una solución de un pH cercano al que se desea obtener agitando durante diez minutos en un homogenizador y utilizando para las determinaciones la fracción coloidal. Para el caso de las muestras envejecidas, se procedió de una manera similar, pero la muestra se mantuvo previamente en contacto con una solución de pH 11 durante 10 horas, se decantó por centrifugación (20 minutos a 15.000 rpm.), se lavó con agua destilada y desionizada y se secó a temperatura ambiente y al vacío.

Corrimiento del pH

Este método se utilizó en forma similar a lo descrito por Ahmed⁴. A 100 ml. de una solución 10^{-3} M, de electrolito soporte, se le ajusta el pH a un valor cualquiera, luego de observar que este valor de pH perma

⁴ S.M. Ahmed, Can. J. Chem. 44, 1663, (1966)

S.M. Ahmed and D. Maksinov, Can. J. Chem. 46, 3841, (1968)

nece constante durante 5 minutos se agrega un gramo de sólido de una granulometría inferior a 200 mallas, procediendo a medir las variaciones de pH que se producen durante los 10 primeros minutos de contacto sólido solución.

PARTE IV

RESULTADOS

En la figura 4 se muestran los resultados de mediciones de potencial Z a diferentes valores de pH para óxido de cobre, carbonato básico y silicato de cobre. Como puede verse en un amplio rango de pH CuO y malaquita se comportan en forma semejante, observándose diferencias sólo a pH elevado en que malaquita se hace bastante más negativa que óxido de cobre. El PCC encontrado por éste método para estos dos minerales es alrededor de 7. Para el caso de crisocola en cambio, el potencial Z se mantiene negativo a lo largo de todo el rango de pH estudiado, observándose solamente una caída de la carga superficial alrededor de pH 5, sin que se invierta el signo del potencial de superficie. Estos resultados son semejantes a lo descrito por otros autores para crisocola.⁵

En las figuras 5, 6, y 7 se presentan los resultados obtenidos utilizando el método de "corrimiento del pH" descrito por Ahmed utilizando una concentración de electrolito soporte 10^{-3} M (KClO₄). Los

⁵ F. W. Bowdish and T. M. Plouf
Trans. AIME 254 , 66 , (1973)

valores del PCC encontrados son 7,6 para malaquita 6,9 para tenorita y 6,5 para crisocola.

En la figura 8 se graficó los resultados obtenidos por el método de titulación potenciométrica de De Bruyn. De las curvas en que se ha graficado ΔpH vs. pH se puede concluir que los valores de PCC encontrados son 7,6 para malaquita, 6,7 para crisocola y 7,6 para tenorita.

En las figuras 9 a 12 se muestran los resultados obtenidos para la carga superficial a diferentes valores de pH para óxido de cobre y malaquita utilizando el procedimiento experimental descrito como ti tulación potenciométrica, usando como electrolito soporte LiCl y NaCl a diferentes concentraciones. De acuerdo a lo mencionado en la parte experimental, la carga superficial se ha calculado utilizando la relación:

$$q = \frac{F}{A} \left\{ (H_1 - H_2) - (OH_1 - OH_2) \right\}$$

donde los subíndices 1 y 2 indican la concentración de iones hidrógeno e hidroxilos en el blanco y en la dispersión respectivamente, F es 96.500 coulombs y A el área superficial del sólido. Para concentraciones ele-

vadas de electrolito soporte se ha calculado las concentraciones de H^+ u OH^- utilizando los coeficientes de actividad descritos en la literatura. En las figuras puede verse que en el rango de pH que corresponde a una superficie positivamente cargada (pH menor que PCC) hay una separación neta entre la carga superficial obtenida a diferentes concentraciones de electrolitos soporte, que alcanza incluso a desplazar ligeramente el punto de carga nula hacia valores más elevados de pH. Para malaquita, las cargas superficiales son menores y tal separación no es tan notoria. A valores de pH superiores al PCC se obtienen cargas superficiales negativas altas y no observándose diferencias de importancia entre las curvas correspondientes a diferentes concentraciones de electrolito soporte. ϕ se ha calculado según la ecuación (51).

En la figura 13 se presentan los resultados de carga superficial vs. potencial de superficie para NaCl y LiCl 10^{-3} M. La carga y potencial se calcularon igual que en el caso anterior.

En la figura 15 se grafican los resultados obtenidos para la carga superficial de CuO y malaquita en presencia de diversas sales a concentración 10^{-2} M puede verse que la carga superficial decrece de acuer-

do a la serie q_{I^-} mayor que q_{Cl^-} mayor que q_{SCN^-} mayor

que $q_{NO_3^-}$ mayor que $q_{ClO_4^-}$ en la parte positiva. Al i-

gual que en el caso anterior, para malaquita no se observan diferencias significativas al cambiar el electrolito soporte

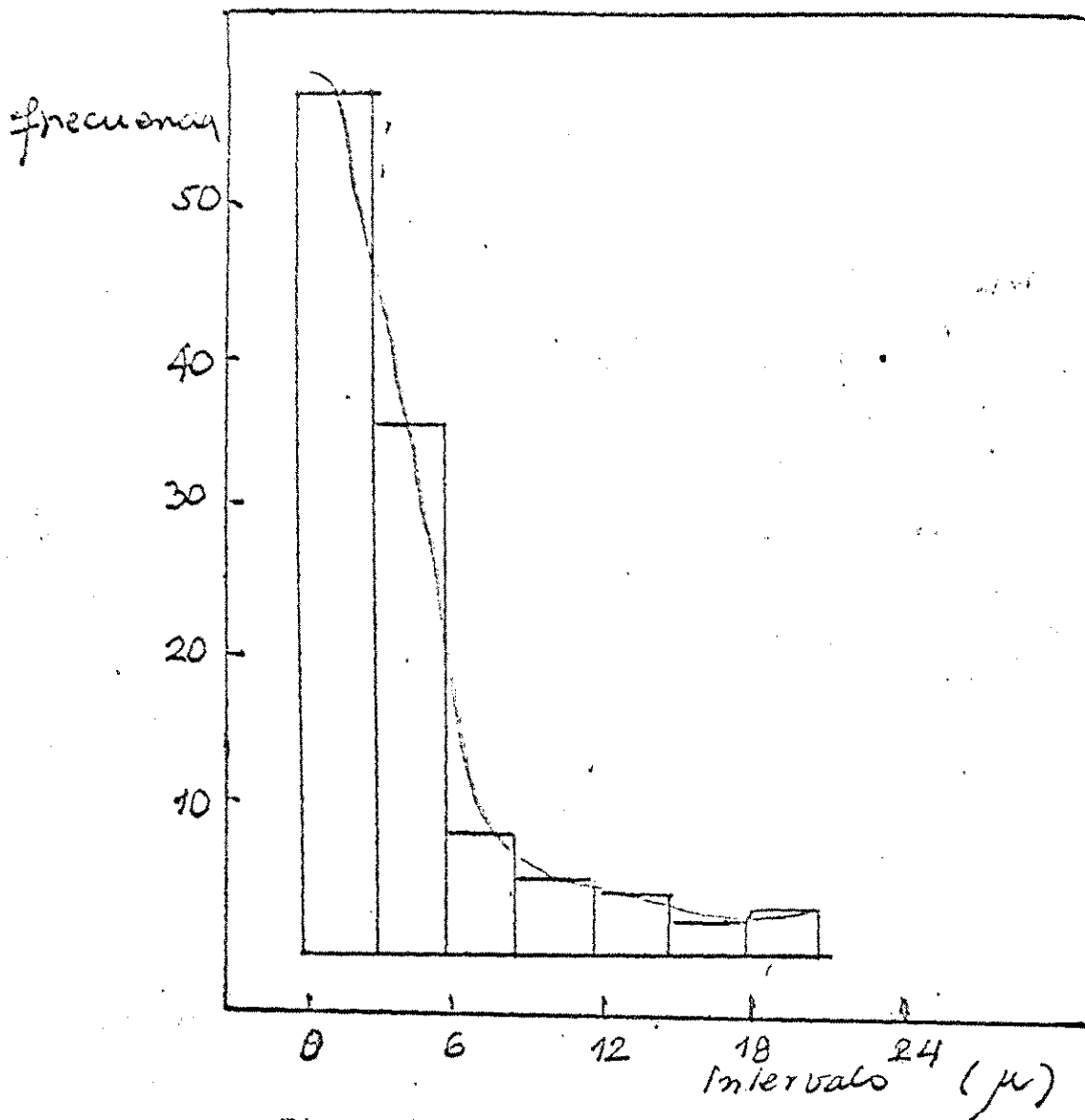


Figura 1. Grafico de distribución de tamaño para malaquita. Analisis microscópico. Tamaño promedio observado: 4,37 μ.

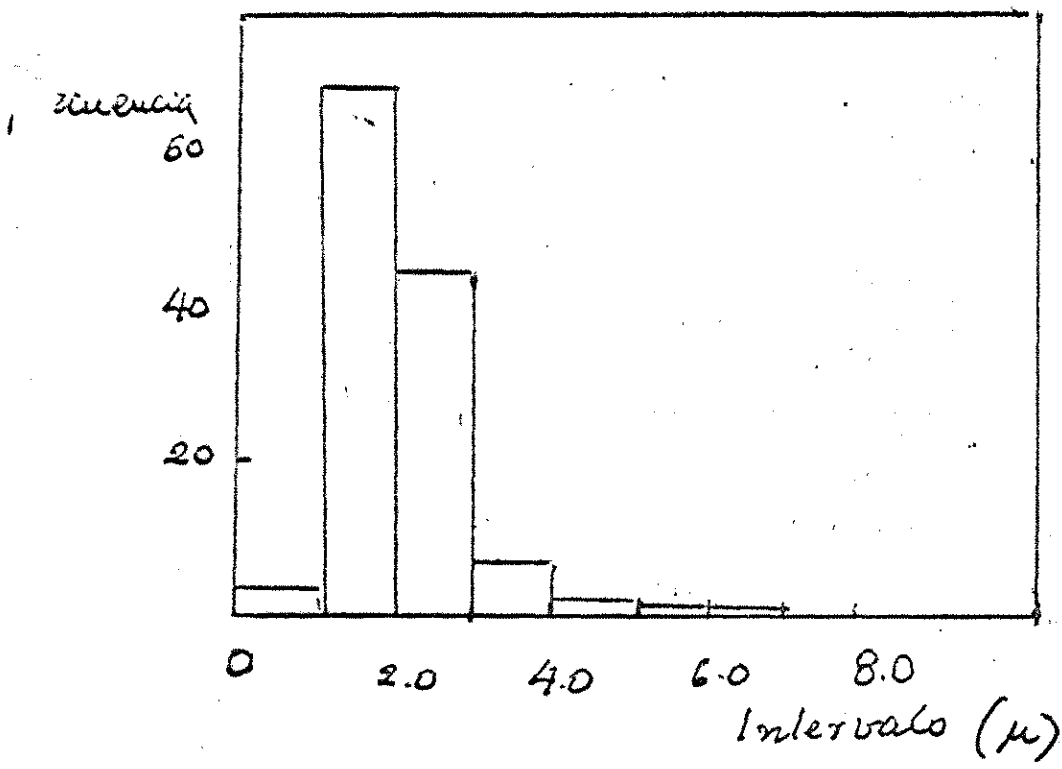


Figura 2. Grafico de distribución de distribución de tamaño para CuO Sintético. Tamaño promedio observado : 1,27 μ.

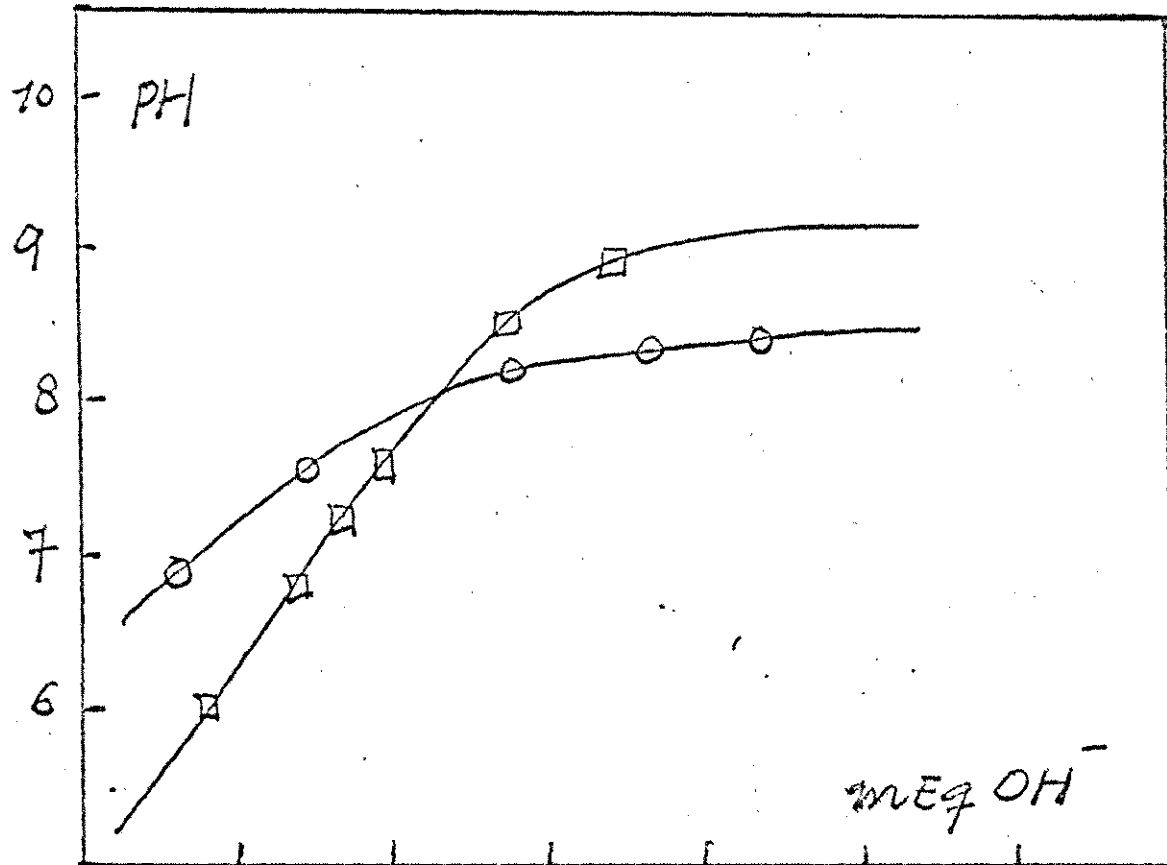


Figura 3. Curva típica de titulación potenciométrica Blanco \square dispersión mineral \circ

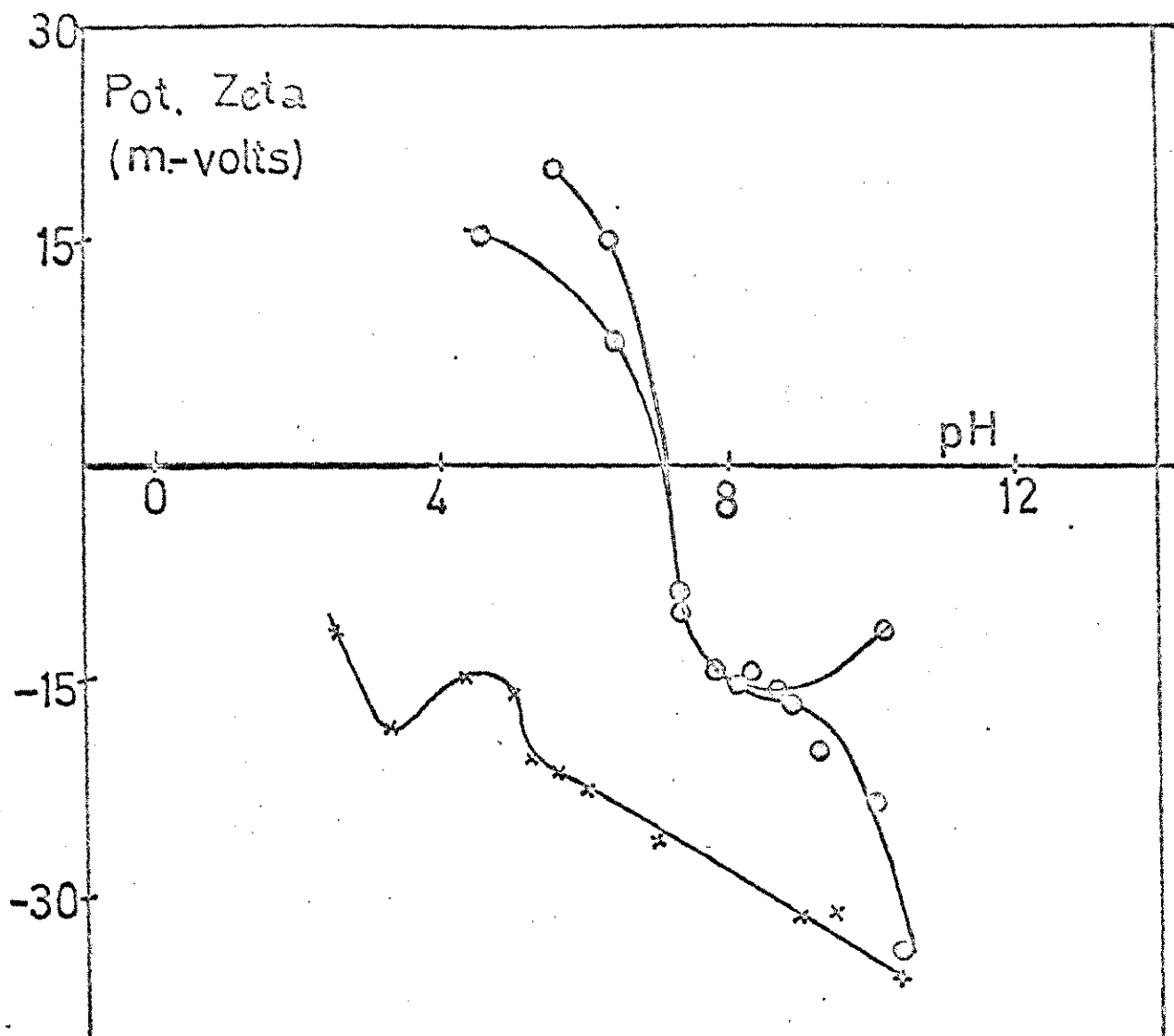
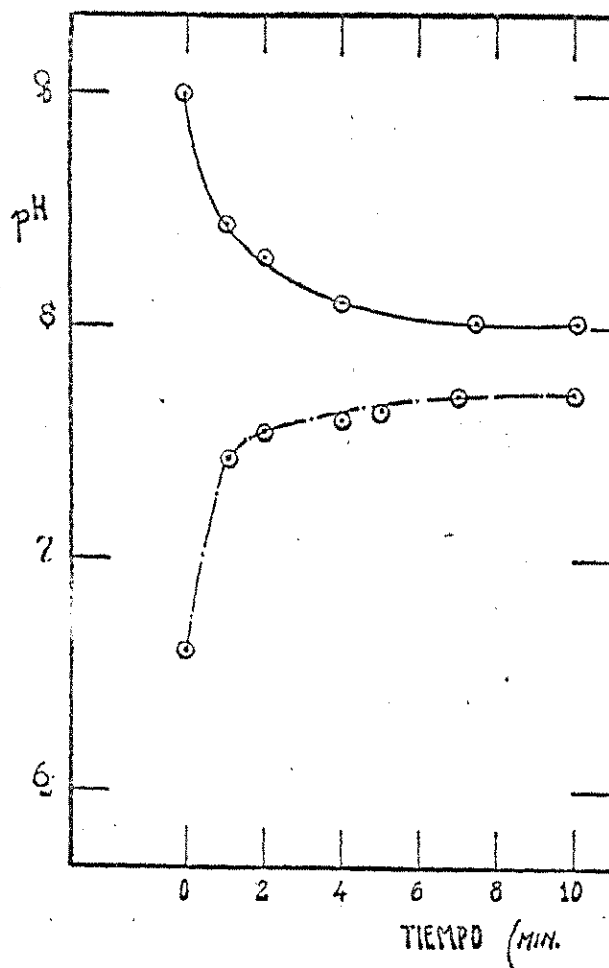


FIG. 4 POTENCIAL Z VS. pH.

○ tenorita

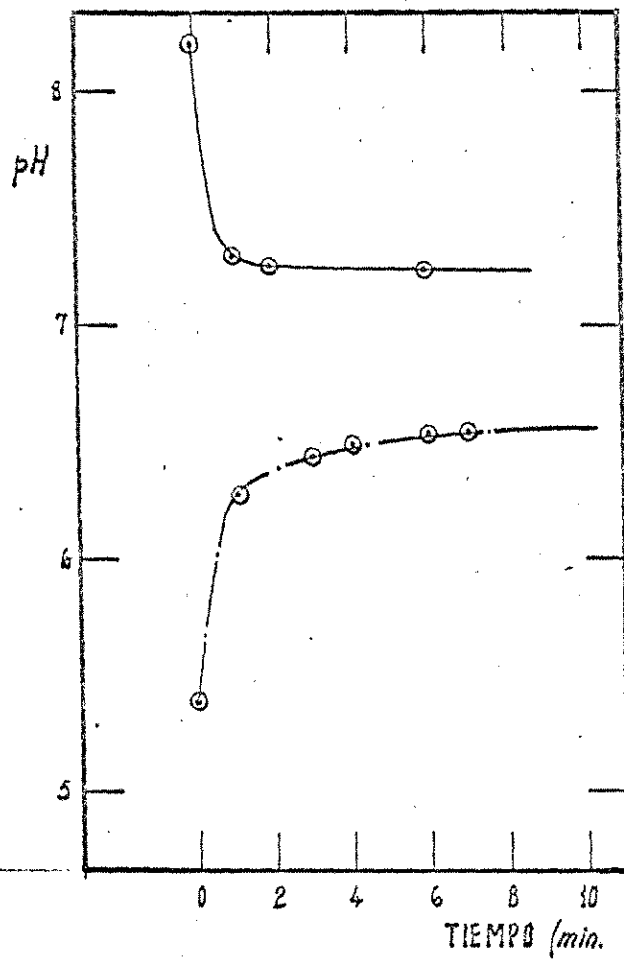
○ malaquita

* crisocola



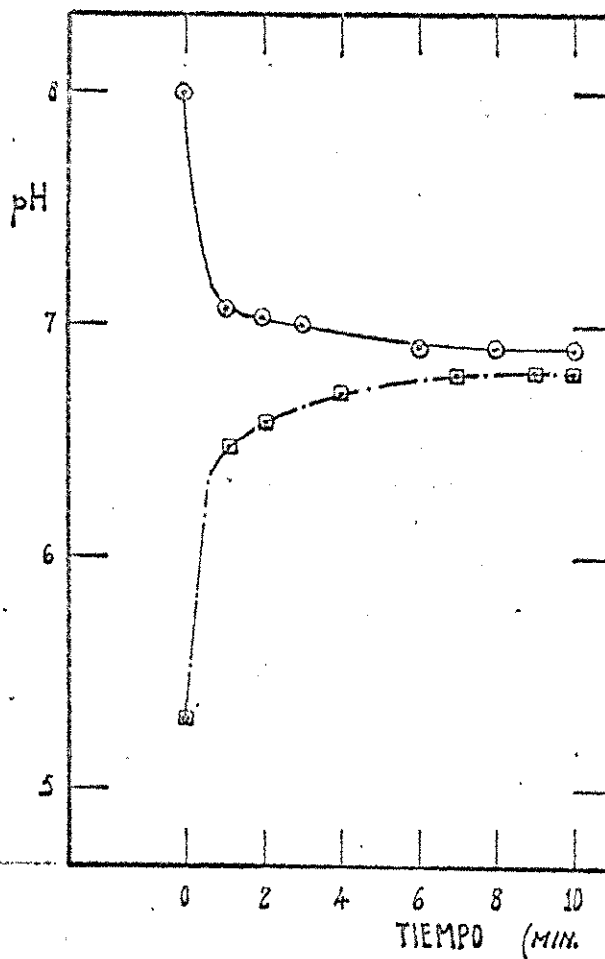
MALAQUITA.

Fig. 5 Método del corrimiento del pH de Ahmed.



OXIDO DE COBRE

Fig. 6. Metodo del corrimiento del pH de Ahmed.



CRISOCOLA.

Fig. 7. Método del corrimiento del pH de Ahmed.

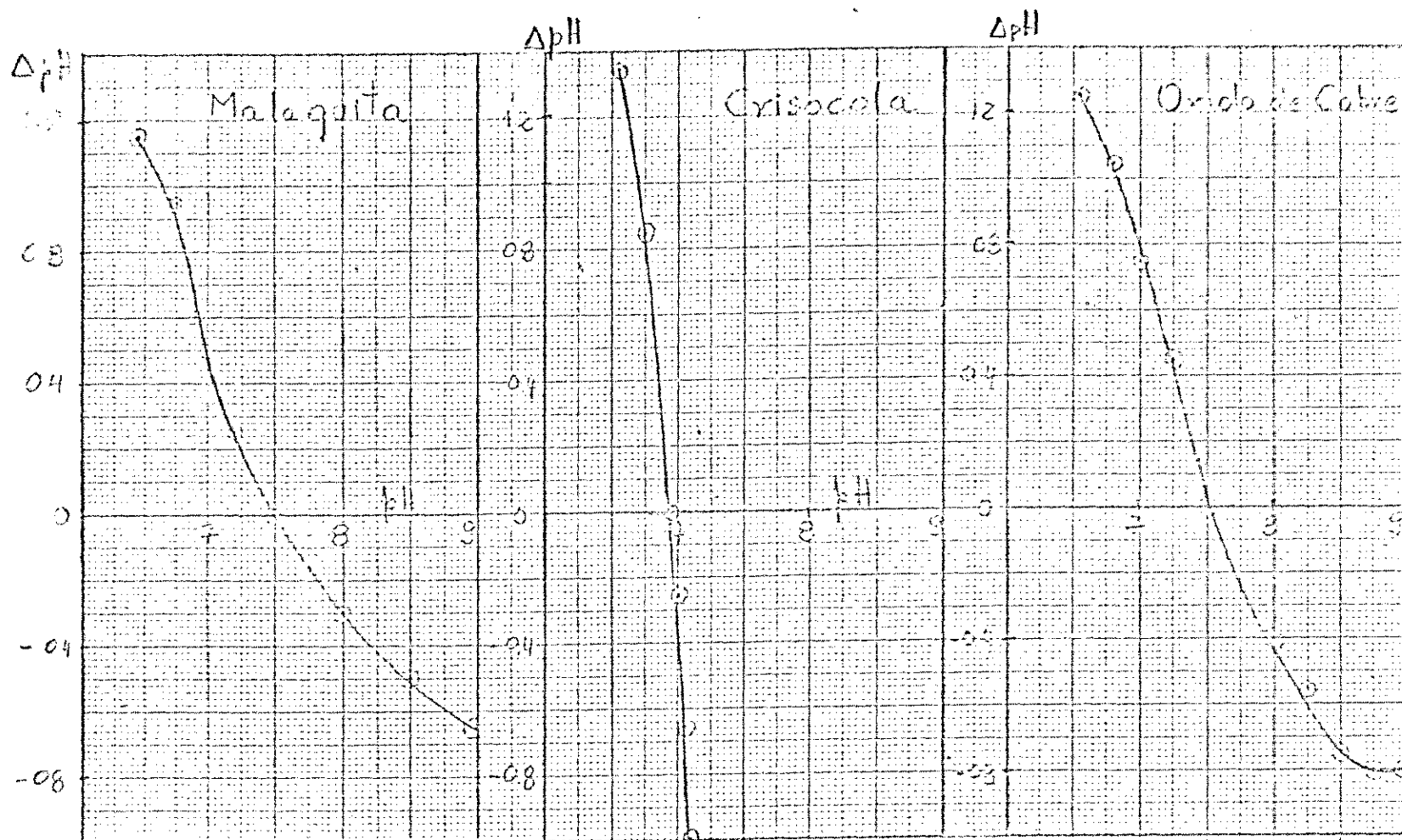


Figura 8. ΔpH vs. pH. Resultados para la titulación potenciométrica según el método de De Bruyn y col.

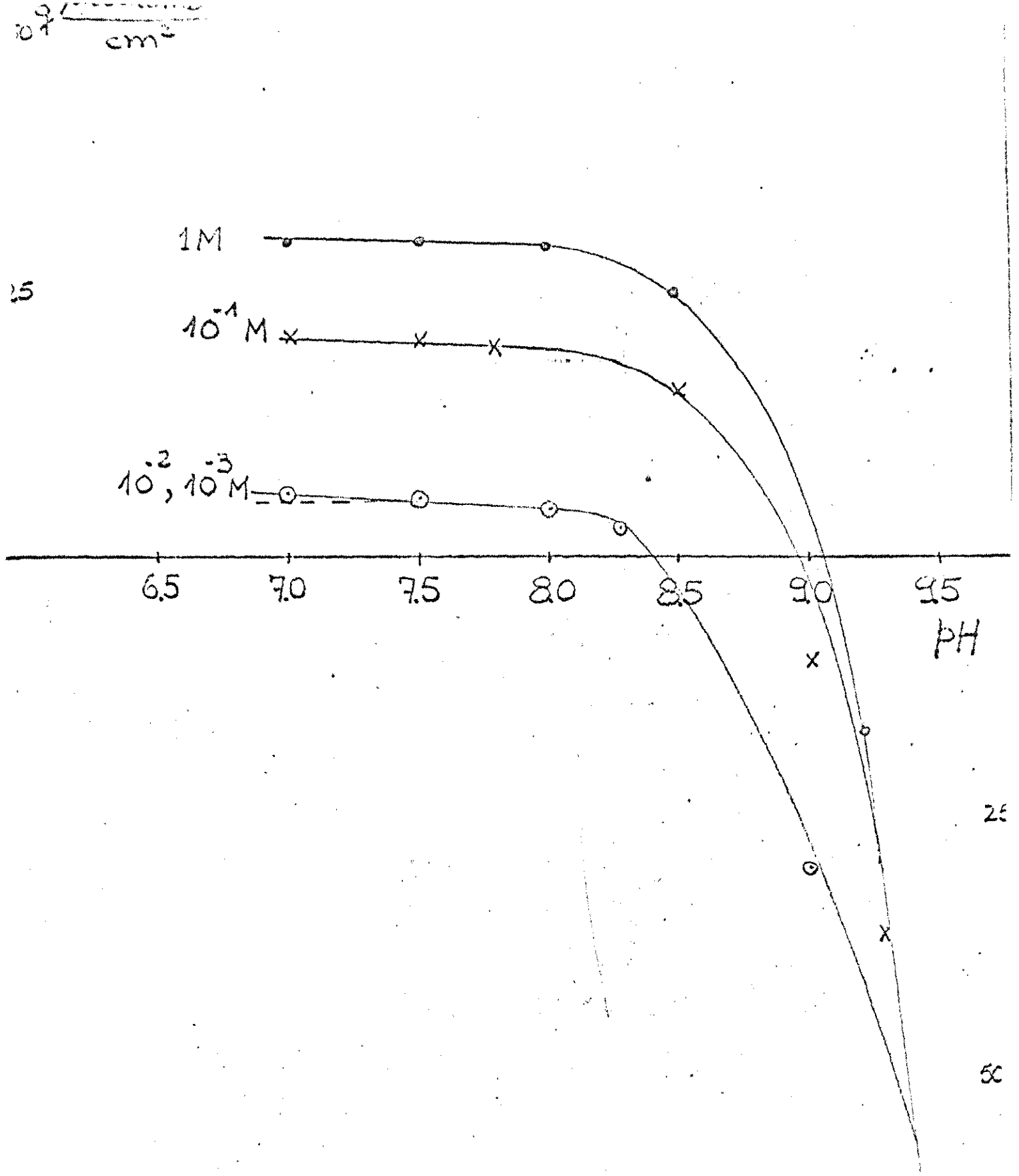


Figura 9.- Carga superficial vs. pH para óxido de cobre con LiCl

5) $Q \frac{\mu \text{ coulomb}}{\text{cm}^2}$

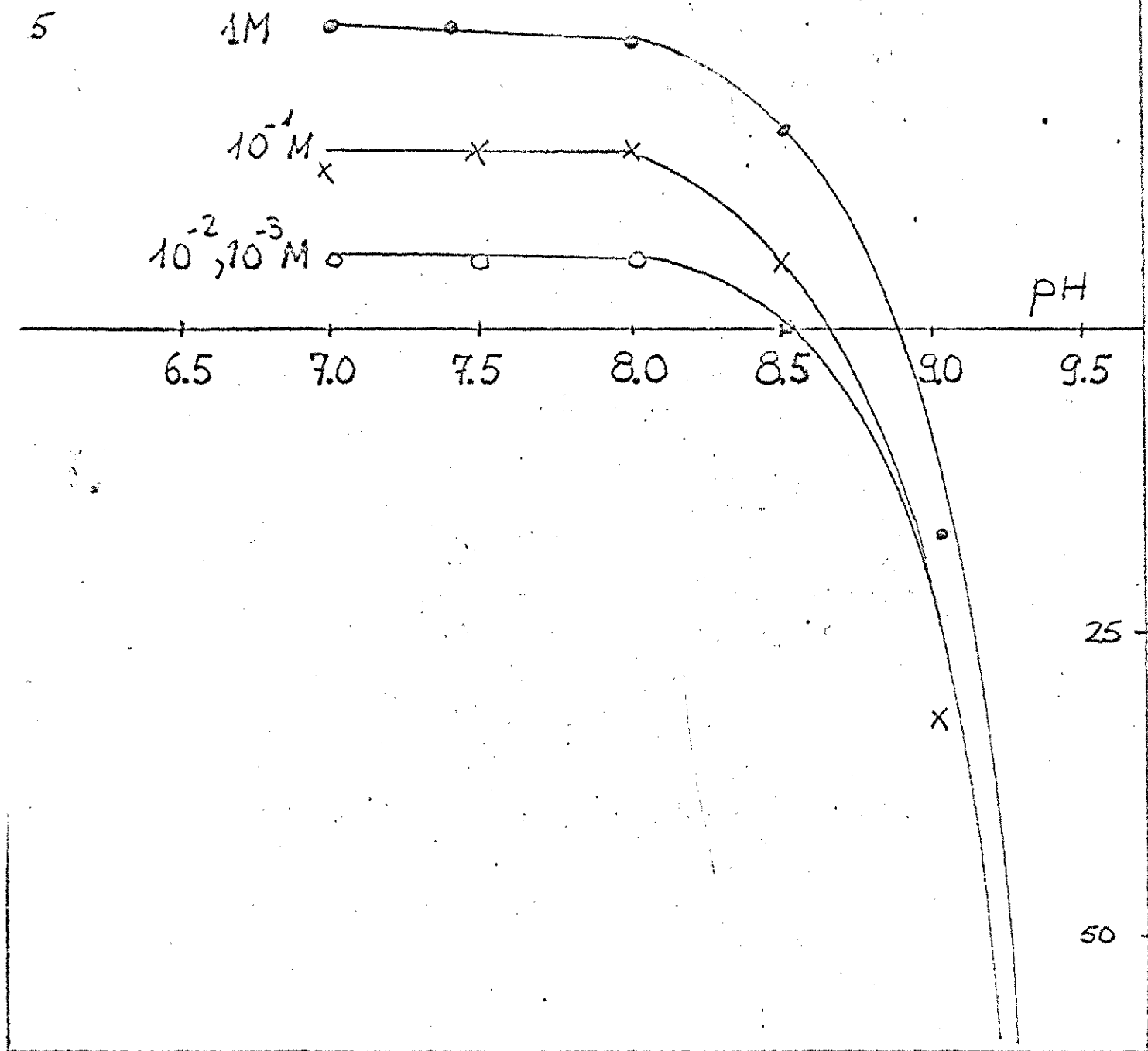


Figura 10.- Carga superficial vs. pH para óxido de cobre con NaCl

$\mu\text{coulomb}$
 cm^2

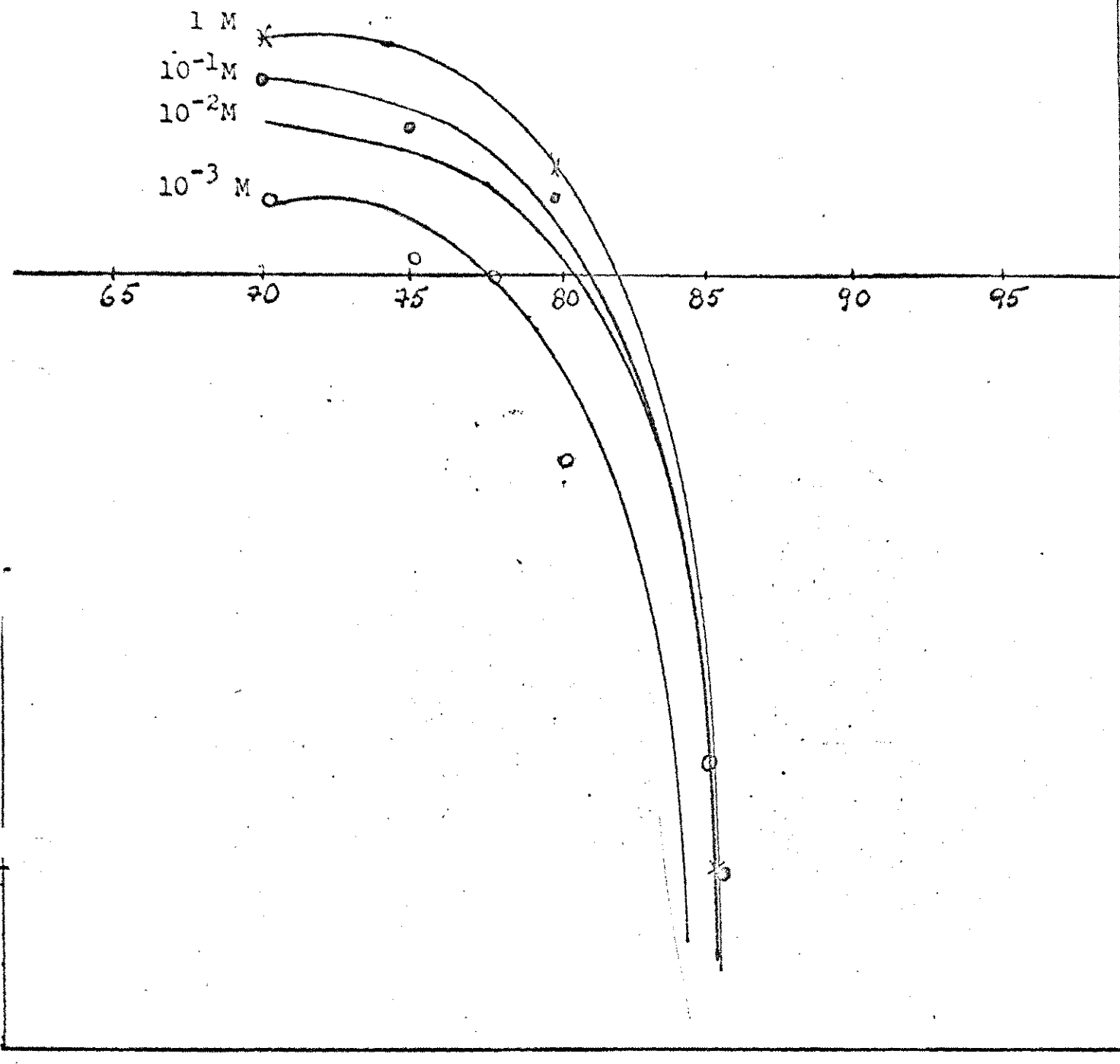


Figura 11.- Carga superficial vs. pH para malaquita con LiCl

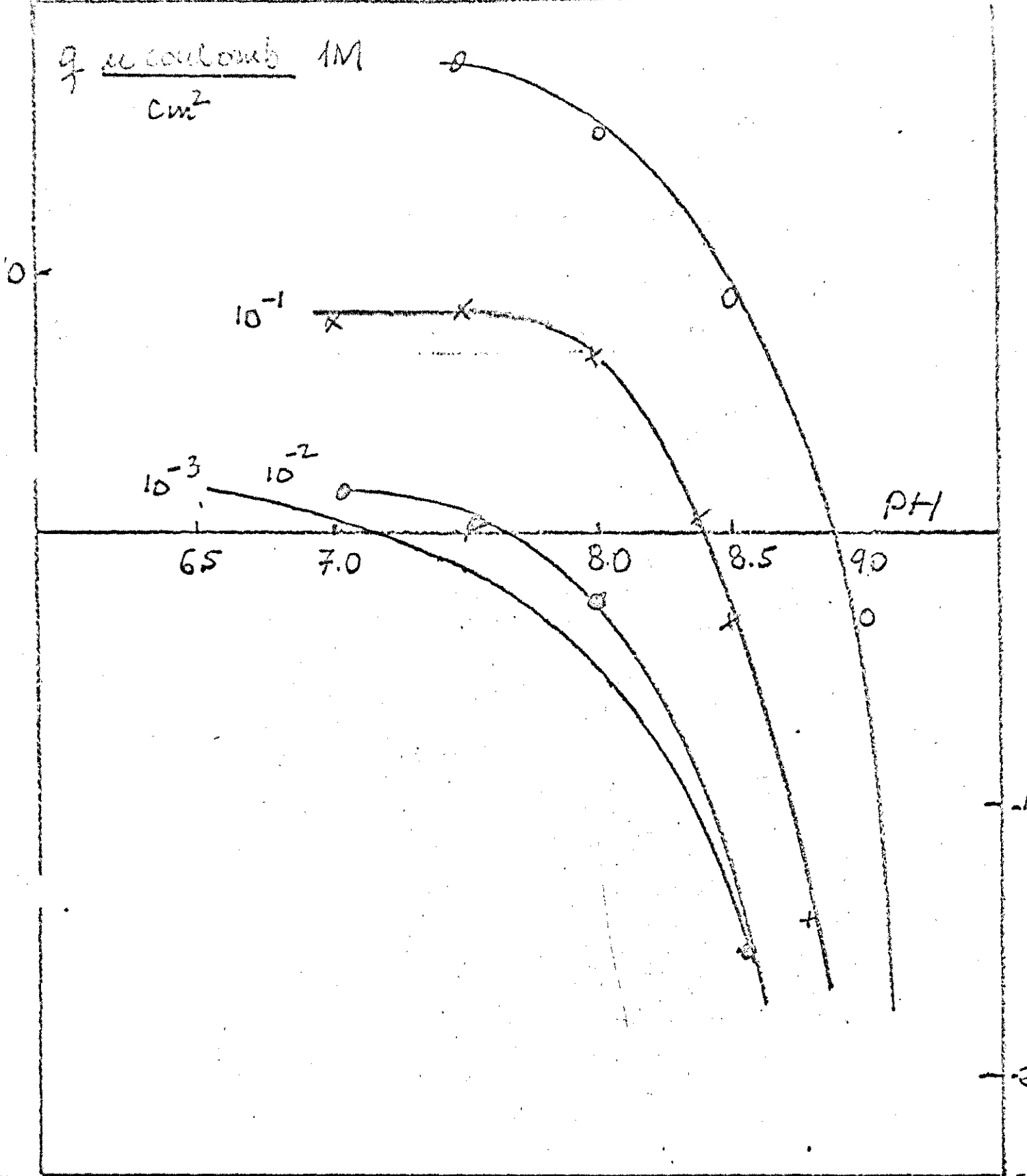


Figura 12.- Carga superficial vs. pH para Malaquita con KCl

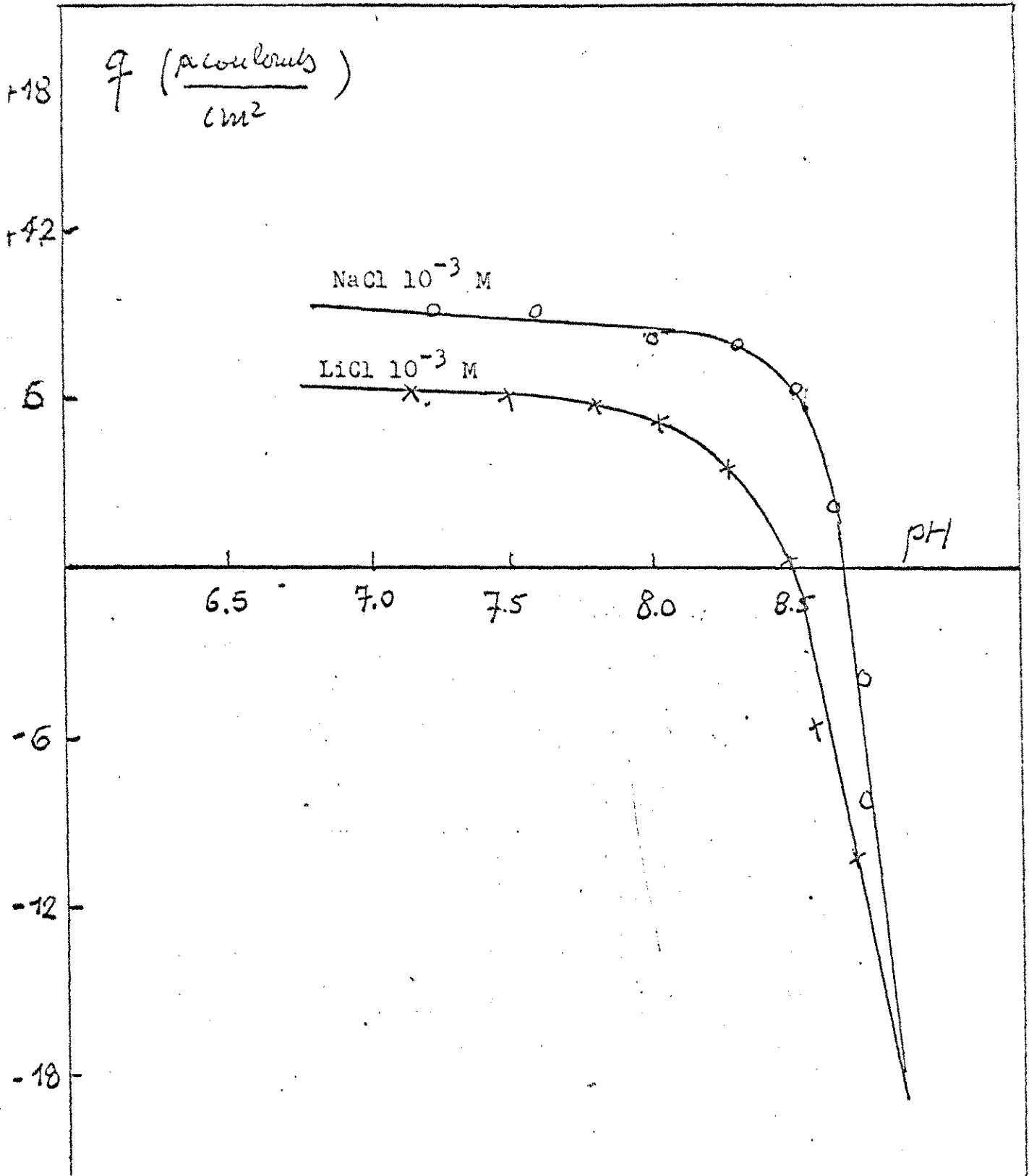


Figura 13.- Carga superficial vs. pH

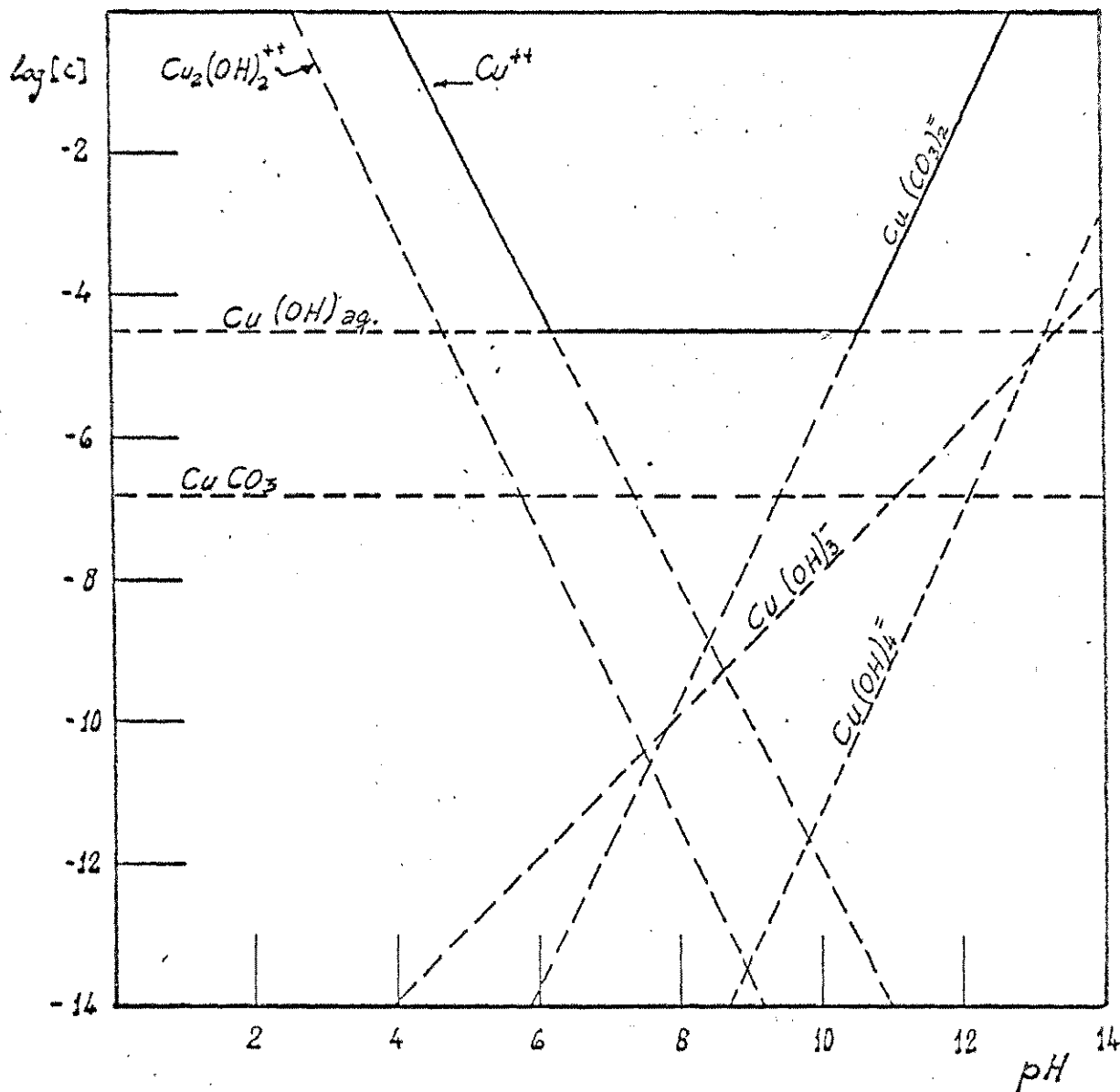
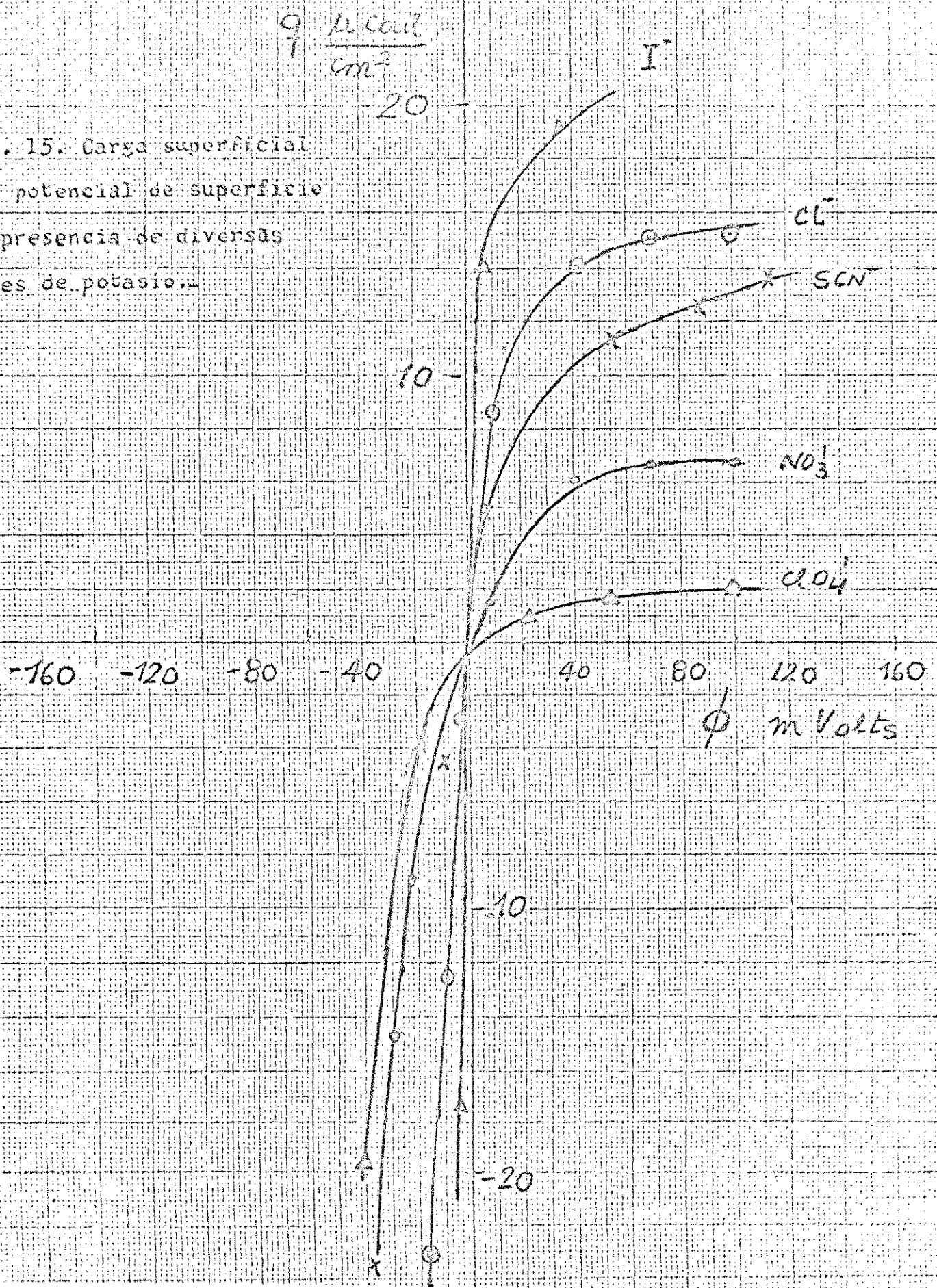


Figura 14. Diagrama actividad vs. pH para malaquita. (presión parcial del $\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atms.)

Fig. 15. Carga superficial vs. potencial de superficie en presencia de diversas sales de potasio.-



PARTE V

DISCUSION

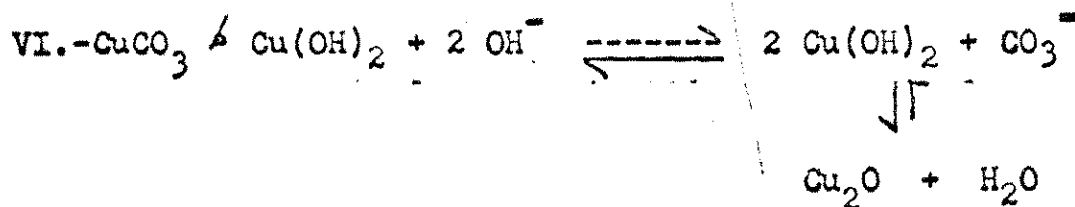
Como se desprende de las consideraciones teóricas precedentes, el parámetro más simple para caracterizar la doble capa eléctrica de un sólido en agua, es el punto de carga nula o punto cero de carga (PCC). El PCC corresponde a aquella condición en que la fase acuosa se encuentra en equilibrio con la superficie del sólido sin carga, ^{que} como se desprende de la ecuación (49), ~~que~~ representa un valor particular de la actividad de los iones determinantes de potencial. Para el caso de óxidos minerales y otros sólidos en que H^+ y OH^- son iones determinantes de potencial el PCC corresponde al pH en que la superficie del sólido no presenta carga y permite separar el rango de pH en que la partícula se presenta positivamente cargada (pH menor que PCC) de aquella en que su carga es negativa (pH mayor que PCC).

La electroforesis es un método extensivamente utilizado en química coloidal para la determinación de las propiedades eléctricas de la interfase sólido - solución. El parámetro determinado experimentalmente por este procedimiento es el potencial Z que co

responde al potencial en el plano de separación entre la capa de agua (iones) fijada sobre la superficie sólida y el líquido en la fase acuosa.⁶ A concentraciones diluidas de electrolito soporte, el potencial Z es generalmente identificado con el potencial en el punto en que comienza la región difusa de la doble capa mencionada al formular la teoría de Stern.⁷ (ver ecuación 64).

Los resultados obtenidos por nosotros utilizando este método dan un valor de aproximadamente 7 para el PCC para malaquita y tenorita lo que no difiere en forma apreciable de lo obtenido por los métodos de Ahmed y De Bruyn, observandose sólo una discrepancia máxima de sólo 0,6 unidades de pH entre los tres métodos empleados.

La similitud entre el PCC encontrado para malaquita y tenorita puede explicarse por la reacción:



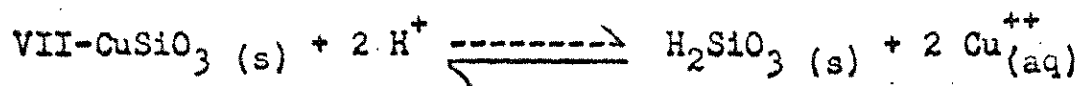
⁶ J. M. W. Mackenzi. Min. Sci. Eng. 3, 25, (1971)

⁷ H. R. Krzyt. ed. Colloid Science. Vol 1.

que podría ocurrir en la superficie de malaquita en solución acuosa⁸.

Contrariamente a lo anterior resultados para crisocola resultan notablemente discrepantes. La conducta electroforética de este mineral resulta coincidente con lo encontrado por Bowdish y Plouf⁹ para una muestra natural proveniente de Arizona.

De acuerdo a Wright y Prosser¹⁰ las reacciones que pueden tener lugar sobre la superficie de crisocola vienen dadas por:



a pH ácido y



en soluciones neutras.

Como resultado de ambas reacciones el cobre del sólido pasa a solución, A valores de pH superiores

⁸E. Poyor and G. N. Lowe. Trans. Inst. Min. Metale, 65 , 469 , (1956)

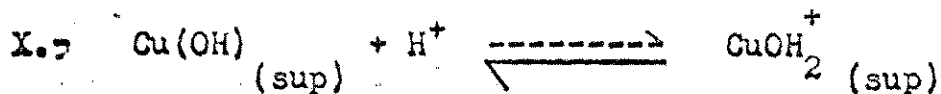
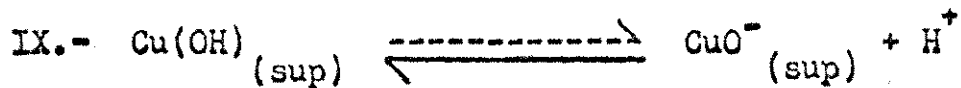
⁹F. W. Bowdish and T. M. Plouf. Trans. AIME 254 , 65 , (1973)

¹⁰ A. J. Wright and A. D. Prosser. Trans. Inst. Min. Metall. 74 , 259 , (1964)

debe esperarse la formación de Cu(OH) a nivel de la superficie y Cu(OH)_2 en solución que da por resulta-

do un consumo importante de iones hidroxilos. *y falsas*
las reacciones obtenidas por otros métodos.

Origen de la carga superficial: En el caso de óxidos de cobre el origen de la carga superficial puede ser atribuido a la disolución parcial del óxido, seguida de la formación de hidroxocomplejos que se adsorberían sobre el sólido, como se mencionó anteriormente (ver parte teórica) o a hidrólisis superficial a través de los mecanismos.¹¹



Cualquiera de estos mecanismos conducirá evidentemente a una estructura semejante de la interfase sólido - solución. Para el caso del carbonato básico, la situación es diferente ya que puede esperarse una estructura superficial semejante a la del óxido de

¹¹ J. A. Yopps, D. W. Fuerstenau.

J. Colloid Sci. 19 , 61 , (1964)

cobre, o bien una superficie en que se observe la presencia de los iones carbonato o formas hidroxiladas de éste en la superficie, al igual que lo que sucede con calcita¹², magnecita¹³ etc. El que predomine una estructura superficial u otra dependerá evidentemente de los parámetros termodinámicos de las posibles reacciones de equilibrio, que puedan observarse en el sistema $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{++}$; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$; $\text{CO}_2(\text{g})$. Si consideramos las ecuaciones Xi a XIX para la disolución de malaquita y la posterior formación de hidroxocomplejos y carbonatos, es posible construir el diagrama de la figura 14 en que se grafica la actividad de cada especie a diversos valores de pH para una presión parcial de CO_2 de $10^{-3,5}$ atmósferas.

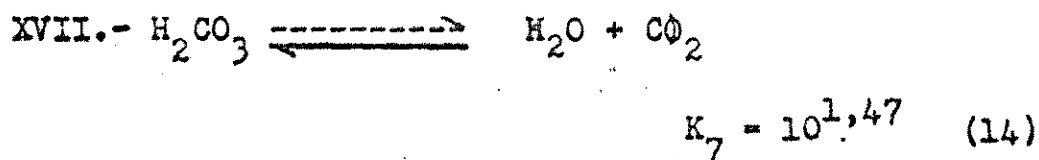
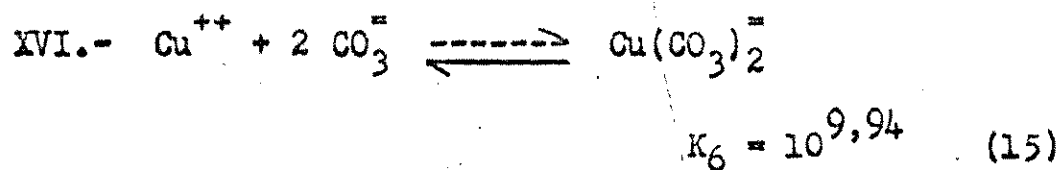
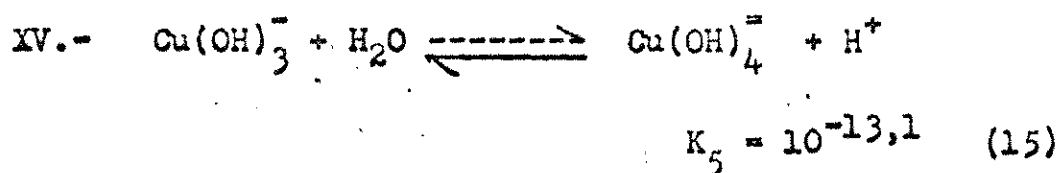
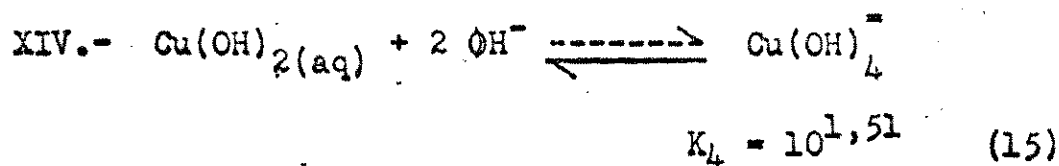
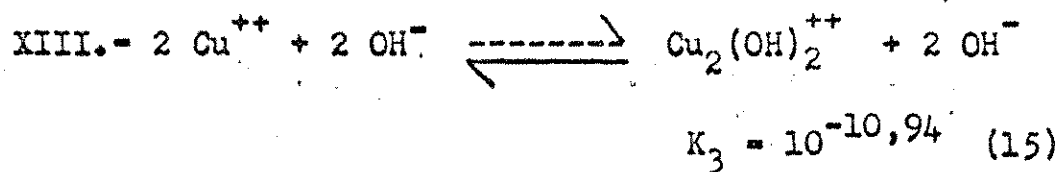
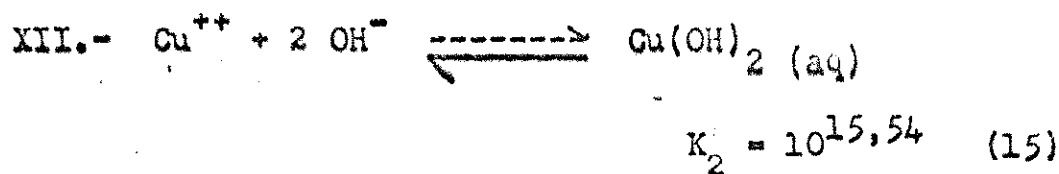
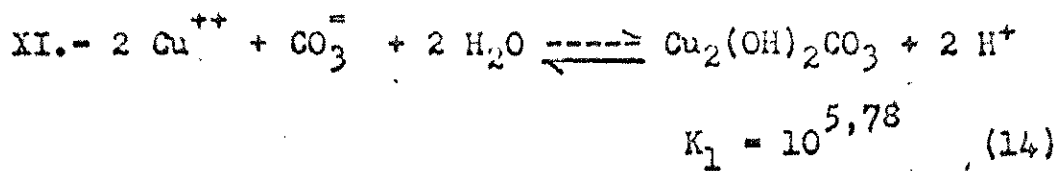
De la figura se desprende que si las consideraciones termodinámicas relacionadas con los equilibrios en solución pueden ser efectivamente aplicadas a la superficie, tendríamos para malaquita una superficie cargada positivamente hasta pH 7. Entre pH 7 y 10

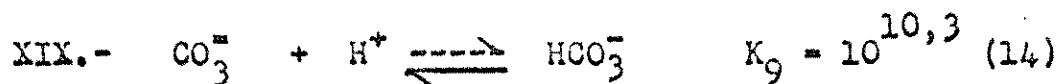
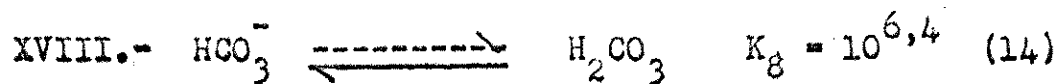
¹² P. Somasundaran and G. E. Agar

J. Colloid Interface Sci. 24, 433, (1967)

¹³ J. J. Predali and J. M. Cases

J. Colloid Interface Sci. 45, 449, (1973)





la forma predominante es $-\text{CuOH}$ y sobre 10 la partícula adquiriría una carga negativa debido a la formación de la especie CuCO_3^- . Estas observaciones se ajustan bien a los resultados experimentales descritos, en particular, parecen dar buena cuenta de las formas de la curva de potencial Z de la figura 4.

En el caso de crisocola la situación no resulta tan clara como en los casos anteriores, y la carga superficial siempre negativa, debe ser necesariamente atribuida a la presencia de grupos silanoles sobre la superficie sólida que deben ionizarse a pH muy bajo ya que el PCC de sílice o cuarzo es de alrededor 2¹⁶

¹⁴ R. M. Garrels and Ch. L. Christ.

'Solutios, Minerals and Equilibria'

Harper and Row, New York (1965)

¹⁵ R. H. Yoon and T. Salman

Can. Met. Quart 10, 171 (1971)

¹⁶ A. M. Gaudin and D. W. Fuerstenau

Trans. AIME 208, 1365, (1957)

Esta situación unida a la mencionada respecto de las posibilidades de disolución del mineral (ecuaciones VII y VIII) son los responsables de la discrepancia observada para este mineral al utilizar técnicas diferentes.

Doble capa eléctrica sobre CuO y $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$: Los resultados relativos a la estructura de la doble capa eléctrica estudiada según el procedimiento descrito por De Bruyn (figuras 8 a 11) muestran un comportamiento semejante para los dos minerales estudiados. La forma de las curvas sin embargo, difiere considerablemente de los resultados descritos por otros autores para otros óxidos minerales en que generalmente se encuentra que las curvas q vs. pH son convexas y alcanzan valores elevados¹⁷. Además, generalmente la carga superficial aumenta al aumentar la concentración de sal del medio excepto en el PCC que coincide si el electrolito soporte es inerte respecto de la superficie sólida¹⁸. Nuestros resultados por el contrario, muestran valores ba-

¹⁷ Th. F. Tadros and J. Lyklema

J. Electroanal. Interfacial Electrochem. 17, 267, (1968)

¹⁸ A. Breeuwsma and J. Lyklema

Discuss. Faraday Soc. 52, 324, (1971)

jos de carga superficial (q menor que $10 \mu\text{c}/\text{cm}^2$) y curvas en que rápidamente se estabiliza la carga superficial. Junto a lo anterior se observa un ligero pero sistemático desplazamiento del PCC al aumentar la concentración del electrolito soporte, particularmente en el caso de CuO en que las variaciones resultan más notables.

La interpretación de esta última observación puede hacerse de acuerdo a Lyklema¹⁹, utilizando los coeficientes de Eisen Markov. En mercurio, estos coeficientes miden cuanto debe cambiar el potencial aplicado para mantener la carga superficial constante si se aumenta la concentración de electrolito soporte. Para óxidos el coeficiente de Eisen Markov vendrá dado por:

$$\beta = \left(\frac{dpH}{d \log a_{\pm}} \right) q$$

Evidentemente si no hay adsorción específica de ninguno de los iones de la sal sobre la superficie sólida β será cero. Una desviación positiva (β mayor que 1) como la observada por nosotros refleja una

¹⁹ J. Lyklema

J. Electroanal. Interfacial Electrochem.

37, 53, (1972)

adsorción específica del anión. Esta situación parecía previsible si consideramos que Cu^{++} presenta la posibilidad de coordinar iones Cl^- formando complejos estables²⁰.

Interpretación de las curvas q vs. ϕ para CuO : De las figuras 12 y 13 puede verse que en la región en que la superficie se presenta negativamente cargada, la carga superficial aumenta progresivamente con el aumento de potencial. Esta conducta es bastante general para óxidos y ha sido también observada para hematita²¹, rutilo²² etc. En la región de potencial positivo en cambio, la carga superficial alcanza un valor en el que se estabiliza, recordando lo descrito para AgI ²³ tanto por las formas de las curvas como por los valores obtenidos para la carga superficial.

Si utilizamos la ecuación 63 podemos calcular el potencial de superficie en el plano de Stern que

²⁰ F. A. Cotton and G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publishers New York (1967)

²¹ G. J. Onoch and P.L. De Bruyn
Surface Sci. 4 , 48 , (1966)

²² G. Berubé and P. L. De Bruyn
J. Colloid Sci. 19 , 347 (1964)

²³ J. Lyklema. Trans. Faraday Soc. 59 , 418 , (1963)

debería esperarse de los resultados de adsorción de iones H^+ sobre el sólido en la región de potencial positivo (el pH es menor que el PCC). Podemos escribir :

$$F T_{H^+} = \frac{\theta n k T}{2 \pi} e^{\theta \phi_d / 2 k T} - 1$$

Reemplazando para una temperatura de $25^\circ C$:

$$\phi_d = 0,1185 \log \left(\frac{T_{H^+}}{6,2 \times 10^{-11} C_i} - 1 \right)$$

en que C_i está en moles por litro y ϕ_d en volts.

En la tabla 1 se muestran algunos resultados obtenidos para ϕ_d a baja concentración de electrolito soporte. Si estos valores se comparan con los valores obtenidos para el potencial Z a los mismos valores de pH podemos concluir que el potencial Z es siempre menor que el ϕ_d calculado. Esta observación no concuerda con lo descrito por Li y De Bruyn para cuarzo en que se observa que ϕ_d es muy cercano al potencial Z para bajas concentraciones de electrolito soporte²⁴, pero confirma las observaciones que llavaron a Lyklema

²⁴ H. C. Li and P.L. De Bruyn

Surface Science , 5 , 203 , (1967)

TABLA I

C sal moles litro	Electrolito	pH	$10^{11} \times T +$ H. $\frac{\text{moles}}{2}$ cm	ϕ_d	Z
10^{-3}	LiCl	6,5	6,84	184	15
10^{-3}	LiCl	7	6,44	180	5
10^{-3}	LiCl	7,5	5,40	170	-10
10^{-3}	NaCl	6,5	7,4	188	15
10^{-3}	NaCl	7	7,4	188	5
10^{-3}	NaCl	7,5	5,65	172	-10

a formular la teoría de la doble capa porosa. Es decir la elevada adsorción de iones determinantes de potencial no se manifiesta en las propiedades del coloide; esto evidencia una compensación de la carga de superficie, por penetración de los contraiones en la región interfacial²⁵. En este sentido, CuO aparece como un sólido altamente poroso comparado con cuarzo y otros óxidos cristalinos.

La figura 15 muestra el efecto de diversas sales sobre la carga superficial, se aprecia que el orden obtenido para la carga superficial es q_{I^-} mayor que q_{Cl^-} mayor que q_{SCN} mayor que q_{NO_3} mayor que q_{ClO_4} .

Esta ordenación resulta coincidente con lo observado para las propiedades de la doble capa en otros sistemas como Mercurio-solución²⁶, no pareciendo coincidente en cambio, con lo observado por Berubé y De Bruyn²⁷ para la interfase rutilo solución en que

²⁵ J. Lyklema *Croatica Chemica Acta* 43, 249, (1971)

²⁶ D. C. Grahan, M. A. Poth and J. H. Cummings
J. Am. Chem. Soc. 74, 4423, (1952)

²⁷ J. Berubé and P. L. De Bruyn
J. Colloid and Int. Sci. 28, 92, (1968)

encuentra el orden q_{Cl^-} aproximadamente igual a $q_{\text{ClO}_4^-}$
aproximadamente igual a $q_{\text{NO}_3^-}$ mayor que q_{I^-} .

En términos de la teoría de Lyklema²⁸, la situación observada habla en favor de una fuerte penetración de la superficie por parte de I^- , Cl^- y SCN^- y una escasa penetración por parte de NO_3^- y ClO_4^- . Esta diferencia es la que determina que sea posible acumular una carga mayor con los iones antes mencionados. Esta elevada penetración observada para yoduro, cloruro y tiocianato, debe evidentemente interpretarse como debida a una elevada afinidad del sólido por el mineral.

²⁸ A. Breeawsma and J. Lyklema.

Discuss. Faraday Soc. 52, 324, (1971)

CAPITULO II

FLOTACION DE MALAQUITA Y CRISOCOLA CON

MOLECULAS ANIONICAS Y CATIONICAS

DE CADENA LARGA.

PARTE I

TERMODINAMICA DE LA ADHESION PARTICULA BURBUJA

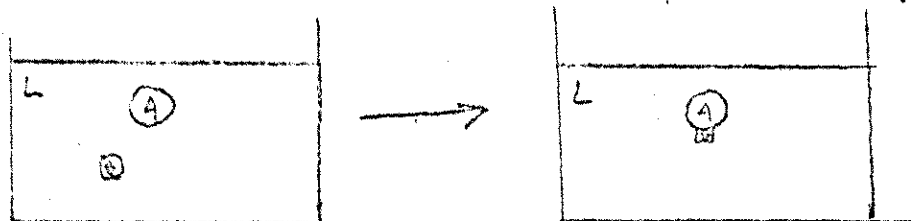
II.1.A. Generalidades

Como se mencionó anteriormente, el proceso de flotación requiere de una adhesión específica del sólido que se desea concentrar a burbujas de aire. Esta adhesión es generalmente difícil ya que es frecuente observar que el sólido, (particularmente los de tipo cristalino) interacciona con el agua a través de enlaces relativamente fuertes. Esta situación determina que para posibilitar la flotación sea necesario modificar la superficie mineral mediante la adsorción de moléculas heteropolares que promuevan una transición hidrofílico-hidrofóbico en la partícula. Esta adsorción debe evidentemente ser altamente específica de modo de permitir la separación en sistemas de la complejidad que caracteriza a las muestras minerales.

Aunque el proceso de flotación y sus características justifican ampliamente estudios de tipo teórico y experimental, es la posibilidad de caracterizar superficies sólidas por su intermedio lo que la hace de interés para el campo de la Química Coloidal

II.1.B. Espontaneidad de la adhesión a burbujas.

El proceso de adhesión de partículas sólidas a burbujas de aire se esquematiza a continuación.



Para esta transformación a presión, temperatura y número de moles constante, se puede escribir de acuerdo con la formula 20 del primer capítulo:

$$dG_{T,p,n} = \sum_s \gamma_s dA_s \quad (1')$$

pero en el proceso descrito, las áreas interfaciales sólido-líquido y líquido-aire que desaparecen deben ser iguales al área sólido aire que aparece. Es decir: $dA_{sa} = -dA_{sl} - dA_{la} = dA$, con lo cual podemos escribir:

$$dG_{T,p,n} = (\gamma_{sa} - \gamma_{sl} - \gamma_{la}) dA \quad (2')$$

donde las γ representan las tensiones superficiales e interfaciales correspondientes y A las áreas superficiales correspondientes.

El cambio de energía libre por unidad de área será :

$$\Delta G = \gamma_{sa} - \gamma_{sl} - \gamma_{la} \quad (3')$$

Definamos a continuación los trabajos de adhesión sólido-líquido y de cohesión. Según Harkins

$$W_{adh} = \gamma_{sa} + \gamma_{la} + \gamma_{sl} \quad (4')$$

$$W_{coh} = 2\gamma_{la} \quad (5')$$

combinando las tre ecuaciones anteriores podemos escribir para la adhesión partícula burbuja:

$$\Delta G = W_{adh} - W_{coh} \quad (6')$$

De acuerdo con esta ecuación, la adhesión será espontánea sólo si el trabajo de cohesión del líquido es mayor que el trabajo de adhesión sólido líquido. Evidentemente W_{adh} dependerá de las características superficiales del sólido, y magnitudes como la carga superficial del sólido y la presencia de sitios superficiales capaces de interactuar con las moléculas de agua a través de enlaces del tipo ión-ión o ión-dipolo deter-

minará que W_{adh} sea elevado comparado con W_{coh} , cuyo valor límite es $144 \text{ dinas cm}^{-1}$ aproximadamente, para el agua. Esta situación es la que determina que para obtener adhesión partícula burbuja estable sea necesario provocar la transición superficie iónica (o polar) a superficie parafinica (o Apolar) pues para esta última el término W_{adh} es pequeño.

En este capítulo como ya se ha mencionado estudiamos las modificaciones observables en las interfaces malaquita solución y crisocola solución en presencia de moléculas heteropolares de cadena larga como son el laurato de sodio, el lauril sulfato de sodio y lauril amina.

PARTE II

EXPERIMENTAL

II.2.A. Materialos y reactivos

Las muestras de malaquita y crisocola utilizadas para las experiencias de flotación son las mismas de la primera parte, utilizandose en este caso la fracción de tamaño comprendida entre 65 y 100 mallas. El exceso de material fino se eliminó mediante repetidos lavados del mineral con agua destilada, secando posteriormente con vacío.

Se utilizaron los colectores aniónicos lauril sulfato de sodio B/D.H purificado por cristalización desde una solución alcoholica y laurato de sodio preparado por saponificación de ácido laurico Merck . Como colector cationico se utilizó Lauril amina (Armour Chem. Co)

Como modificadores de pH se utilizó ácido nítrico e hidroxido de sodio que al igual que el resto de los reactivos era de pureza pro-analisis.

II.2.B. Metodos Experimentales.

Las experiencias de flotación se hicieron utilizando el tubo de Hallimond modificado por Fuerstenau²

² d.

D. W. Fuerstenau, P.H. Metzgen G.D. Seele

Engng. Min. 158, (1957) , 93.

que se muestra en la fig. 1'. En los experimentos se utilizaron 0,7 g. en el caso de crisocola y 0,8 en el caso de malaquita. La muestra se acondiciona durante cinco minutos con el colector y el modificador de pH, al cabo de los cuales se mide el pH. Posteriormente se tras-lada al tubo de Hallimond y se procede a flotar por paso de nitrógeno libre de CO₂ a un flujo de dos litros por hora durante un minuto.

Las experiencias en que se utilizó mineral "envejecido" se hicieron utilizando muestras sometidas al siguiente procedimiento: a 100 ml. de una solución de normalidad conocida de hidróxido de sodio se le agregan 0,7 (o 0,8) g. de mineral, dejándolos en contacto durante tiempos variables, agitando durante los primeros minutos. Luego se lava el sólido con agua destilada y se somete a flotación como se describió en el párrafo anterior.

Para determinar la sílice disuelta a partir de crisocola, se deja un gramo de mineral en contacto con una solución de hidróxido de sodio a un pH fijo, se filtra y se toma una alícuota en la que se determina sílice por el método colorimétrico descrito por Jeffery et al³ por el siguiente procedimiento:

³ P.G. Jeffery, D. Williams. Analyst 85, 478 (1960)

a la alicuota tomada se le agrega 5 ml de ácido clorhidrico de pH 1, 0,5 ml. molibdato de amonio, se deja en reposo durante diez minutos y se le agregan 2,5 ml. de ácido oxálico, se agita y se le agrega 1 ml. de una solución reductora constituida por ácido 1 amino 2 naftol 4 sulfónico , sulfito de sodio anhidro y meta bisulfite de sodio. Se afora a 50 ml., se deja reposar 30 minutos y luego se lee la absorbancia a 650 milimicrones.

PARTE III

RESULTADOS

En la fig. 2' se muestran los resultados de flotación mediante laurato de sodio a distintos valores de pH. Puede verse que este colector permite la recuperación malaquita y crisocola en un amplio rango de pH, mostrándose más efectivo en el caso de malaquita en que se obtienen recuperaciones considerables aun a concentraciones de colector inferiores a 10^{-4} M. En el caso de ambas especies es posible observar una brusca caída de la flotación alrededor de pH 9. La fig. 3' corresponde a los resultados de flotación utilizando el colector lauril sulfato de sodio. En este caso la conducta de los dos minerales es notablemente diferente; para malaquita se encuentra que la flotación es elevada bajo pH 6 y sube para alcanzar un máximo entre pH 8 y pH 9 cayendo a partir de este pH en forma semejante a lo observado para laurato. Para crisocola en cambio, no es posible obtener recuperaciones superiores al 50 % ni siquiera cuando la concentración del colector es tan alta como 10^{-3} M.

La recuperación mediante el colector catiónico lauril amina se muestran en la fig. 4'. Puede verse que para malaquita se encuentran dos zonas en que la flotación es elevada.: Entre pH 6 y pH 8 y por sobre pH 9. Crisocola por su parte sólo es flotable a elevadas concentraciones de colector a pH superior a 8.5.

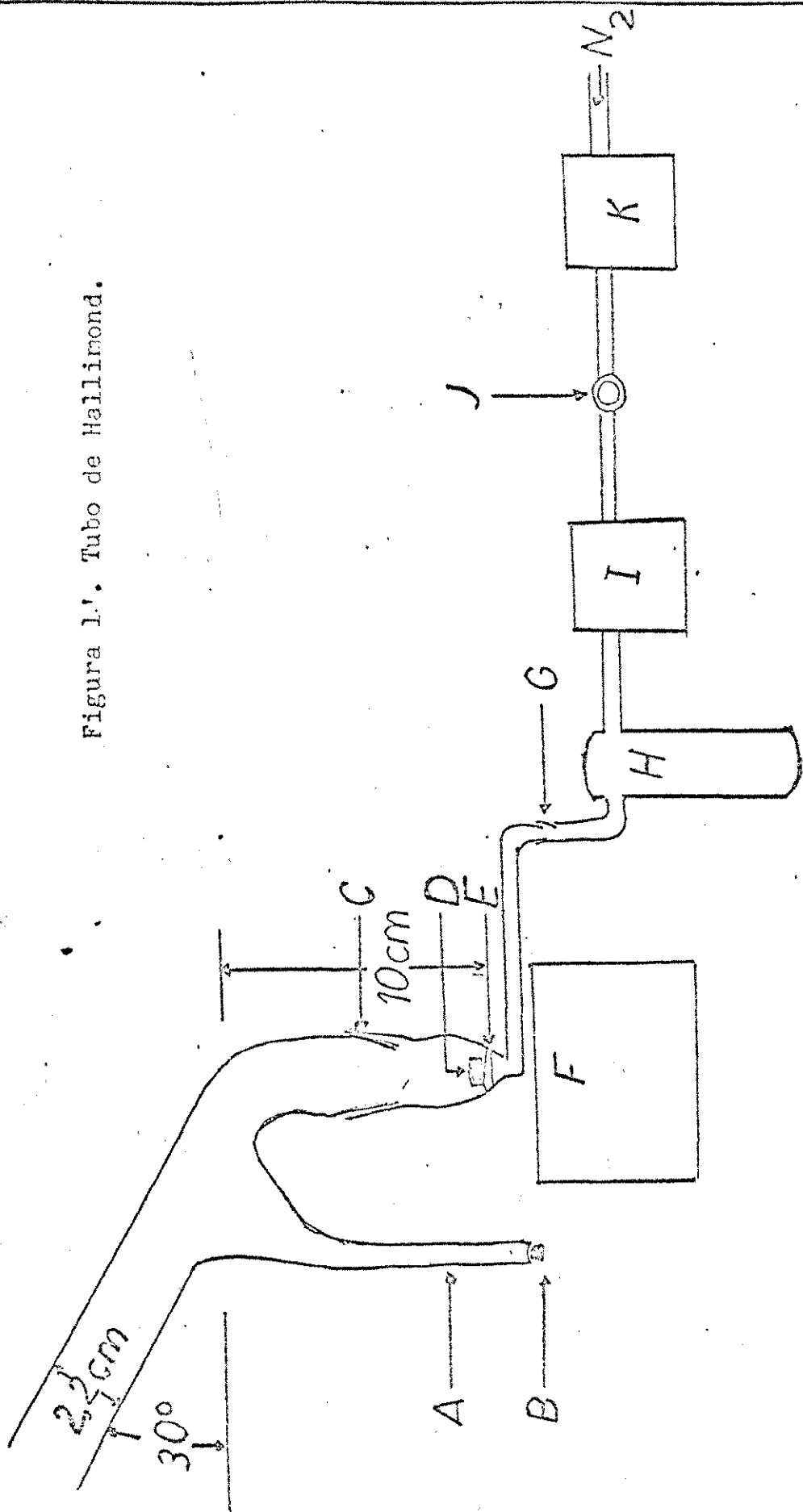
En la fig. 5 se han graficado los resultados de flotación para ambos minerales mediante los tres colectores estudiados a una concentración $2,5 \times 10^{-4}$ M.

Las figuras 6' y 7' muestran el efecto del envejecimiento de las dispersiones a pH alcalino antes de someterlas a flotación. Como puede fácilmente apreciarse, este efecto es importante sólo para crisocola en que se observa una brusca caída en la recuperación que cae de 87,5 a 15,5. Para malaquita sólo una pequeña disminución es observada. En la fig. 8 se ha graficado el porcentaje de recuperación a pH 7 con los colectores laurato de sodio y lauril amina, para muestras de crisocola "envejecidad" durante tres horas a diferentes valores de pH. Como puede verse el envejecimiento provoca una disminución importante en la recuperación con laurato de sodio encontrándose una caída en la flotación de aproximadamente un 50 % cuando la muestra se ha envejecido a pH 11. De la misma figura puede también concluirse que paralelamente ocurre un aumento de la recuperación con lauril amina. El efecto del envejecimiento se presenta en la fig. 9', puede verse que durante los primeros minutos se observan variaciones de la recuperación pero al cabo de aproximadamente dos horas los valores obtenidos de esta bilizan.

Finalmente en la fig. 10' se muestran los resultados obtenidos al estudiar la disolución de sílice en

suspensiones de crisocolaa diferentes tiempos de contacto mineral solución y para tre valores de pH. Como se des - prende de la fig. el envejecimiento ocurre acompañado de una disolución parcial del mineral, particularmente im portante a pH elevado .

Figura 1'. Tubo de Hallimond.



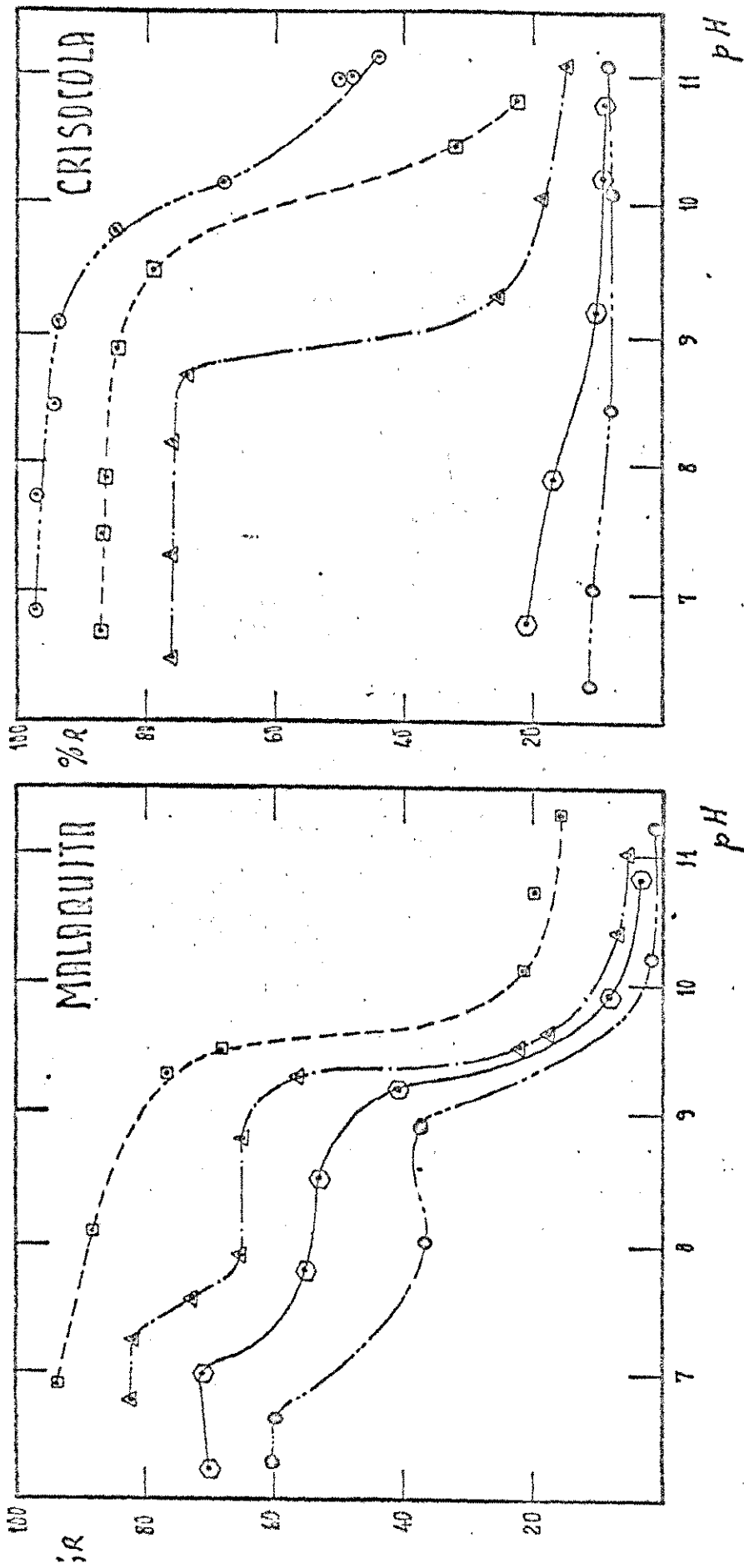


FIG. 2' EFECTO DE PH SOBRE LA RECUPERACION CON LAURATO DE SODIO. —

- 10⁻³ M
- 5 · 10⁻⁴ M
- △ 2,5 · 10⁻⁴ M
- ⊙ 10⁻⁴ M
- 7,5 · 10⁻⁵ M

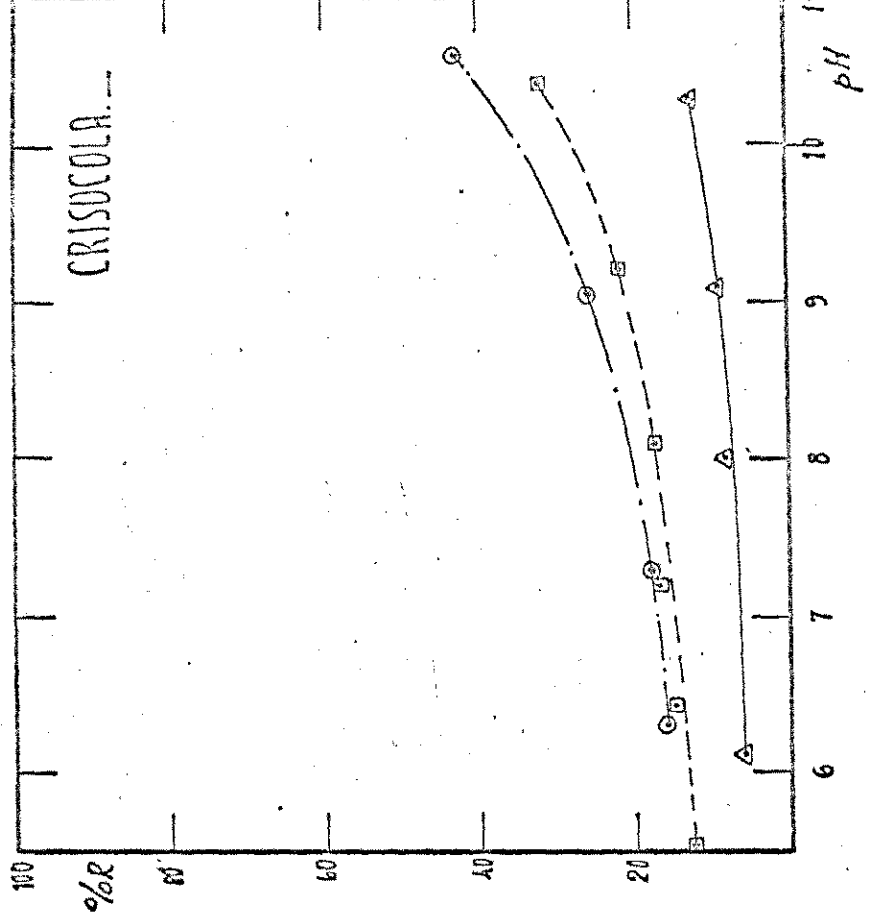
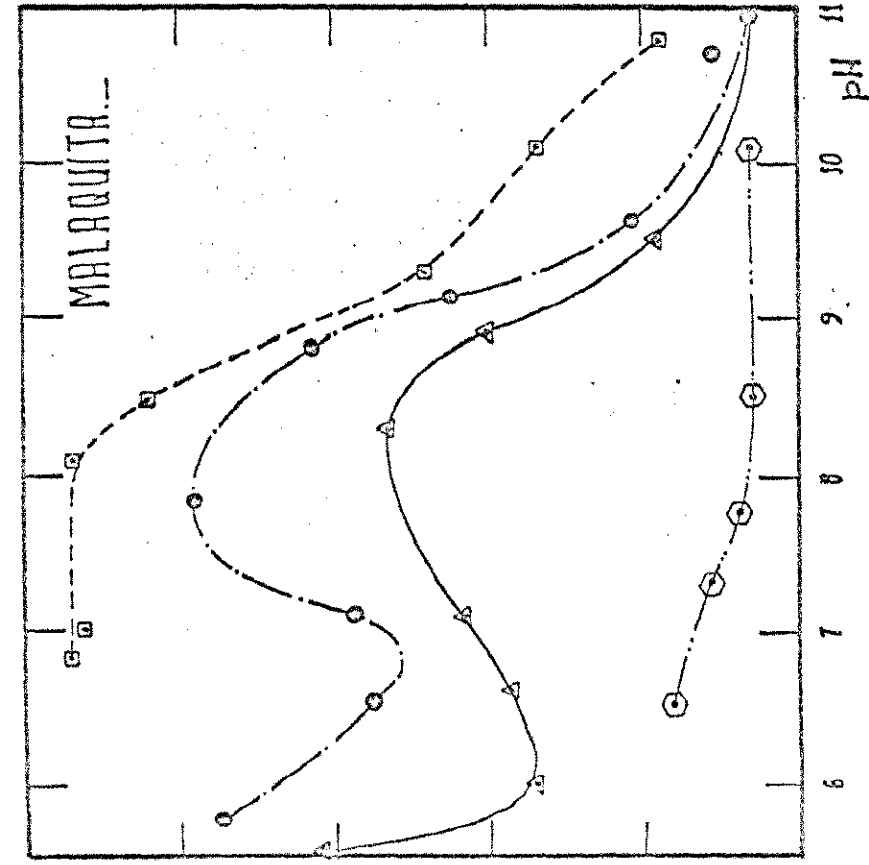


Fig: 3' EFECTO DE PH" SOBRE LA RECUPERACION CON LAURIL SULFATO DE SODIO

- $10^{-3} M$
- $2,5 \cdot 10^{-4} M$
- $10^{-4} M$
- △ $7,5 \cdot 10^{-5} M$
- $10^{-5} M$

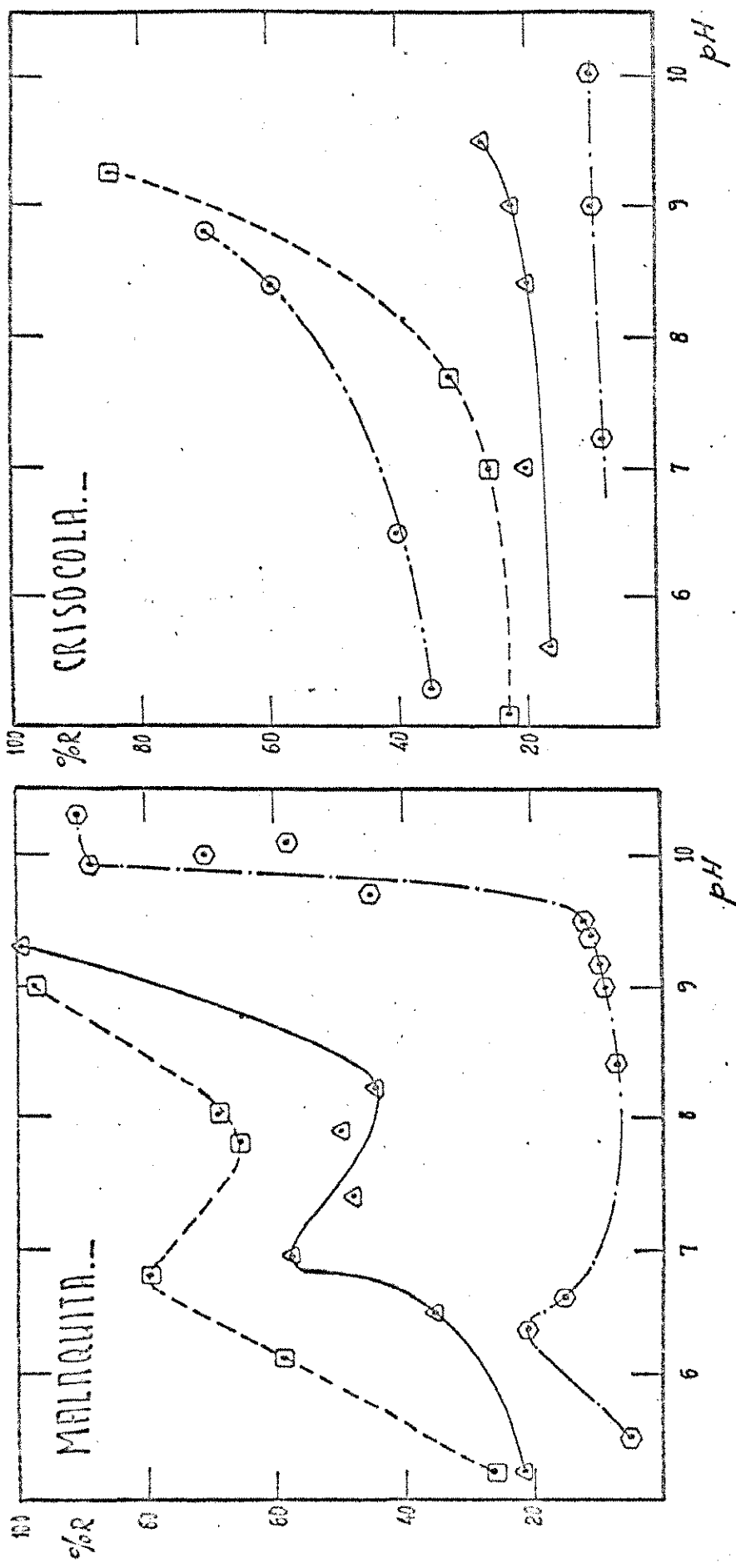


FIG. 4' EFECTO DE PH SOBRE LA RECUPERACION CON DODECIL AMINA.

- 10⁻³ M
- 5 · 10⁻⁴ M
- △ 2,5 · 10⁻⁴ M
- ◇ 10⁻⁴ M

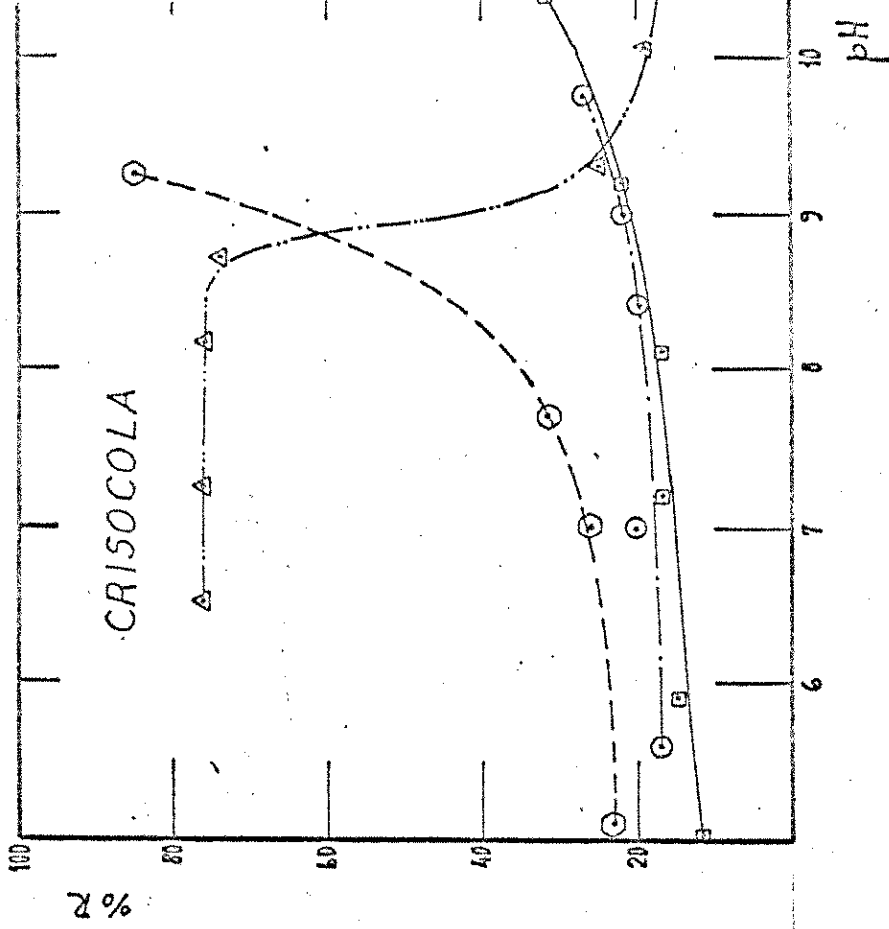
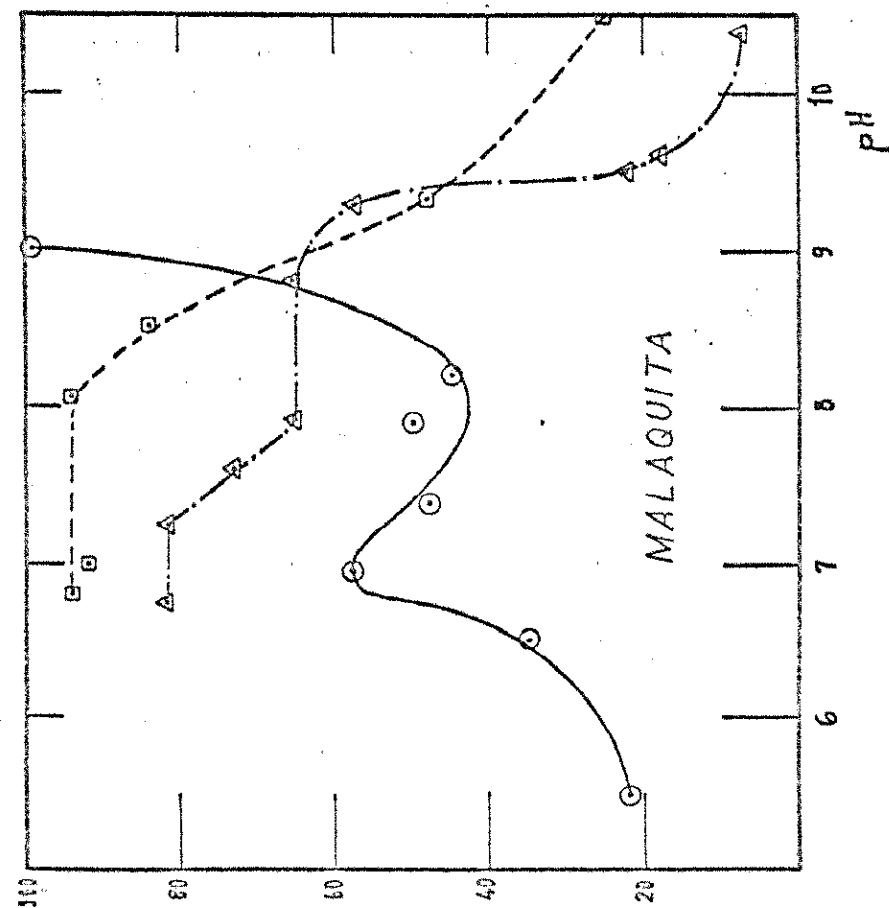


FIG.: 51 PORCENTAJE DE RECUPERACION A CONCENTRACION 2.5×10^{-4} M DE COLECTOR.---

○ LAURIL AMINA △ LAURATO.---

□ LAURIL SULFATO ○ LAURIL AMINA 5×10^{-4} M

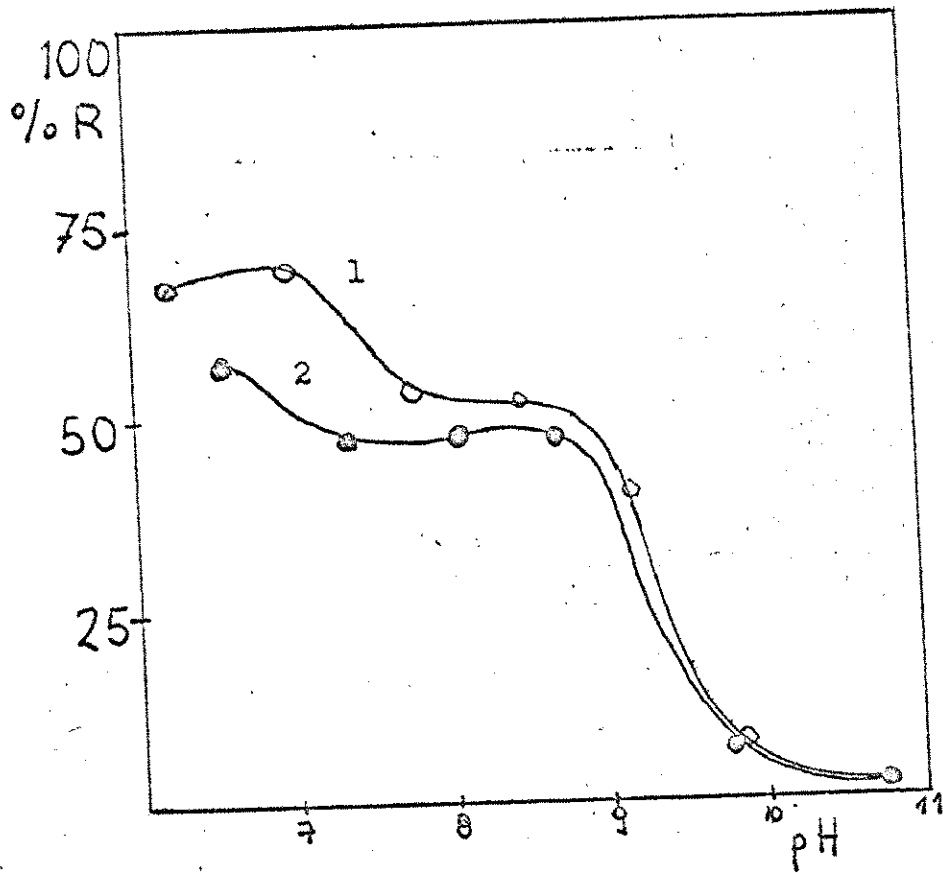


Figura 6'.- Envejecimiento de Malaquita

Curva 1.- Fresca

Curva 2.- Envejecida

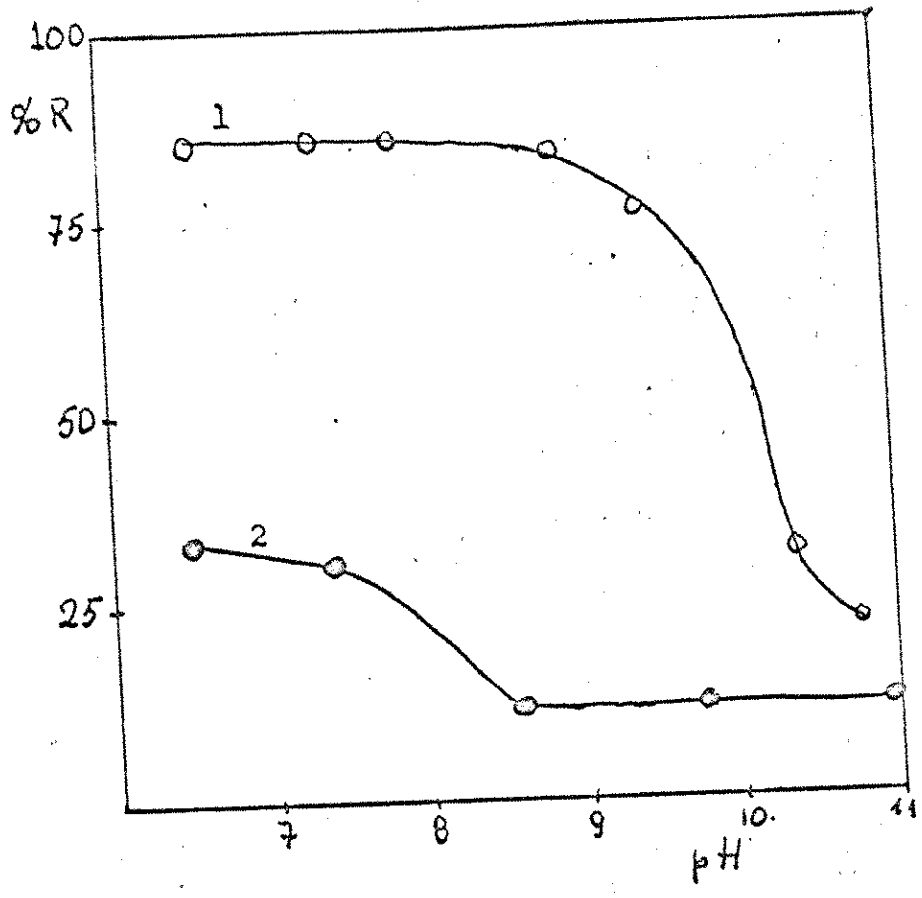


Figura 7'.- Envejecimiento de Crisocola

Curva 1.- Fresca

Curva 2.- Envejecida

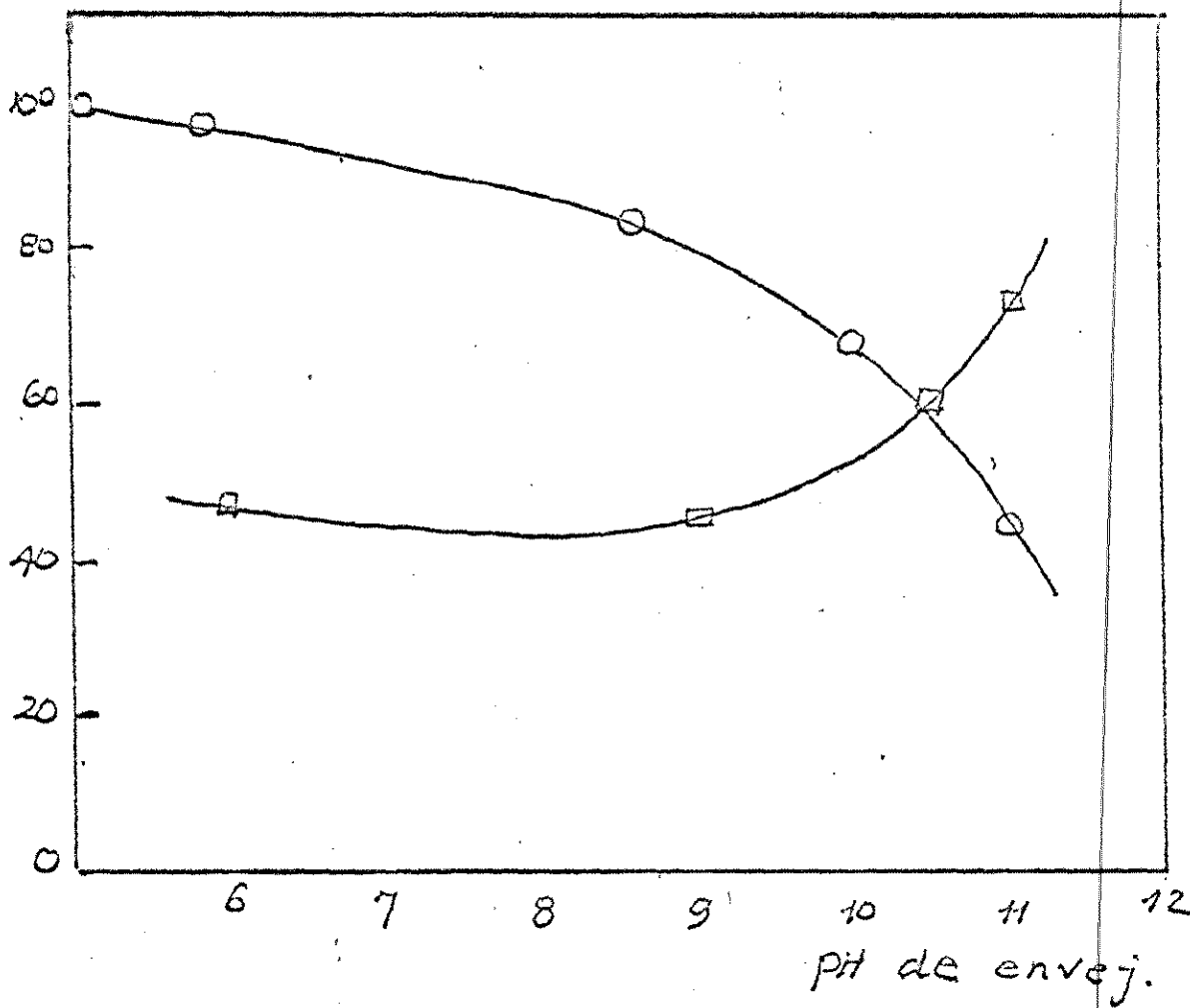
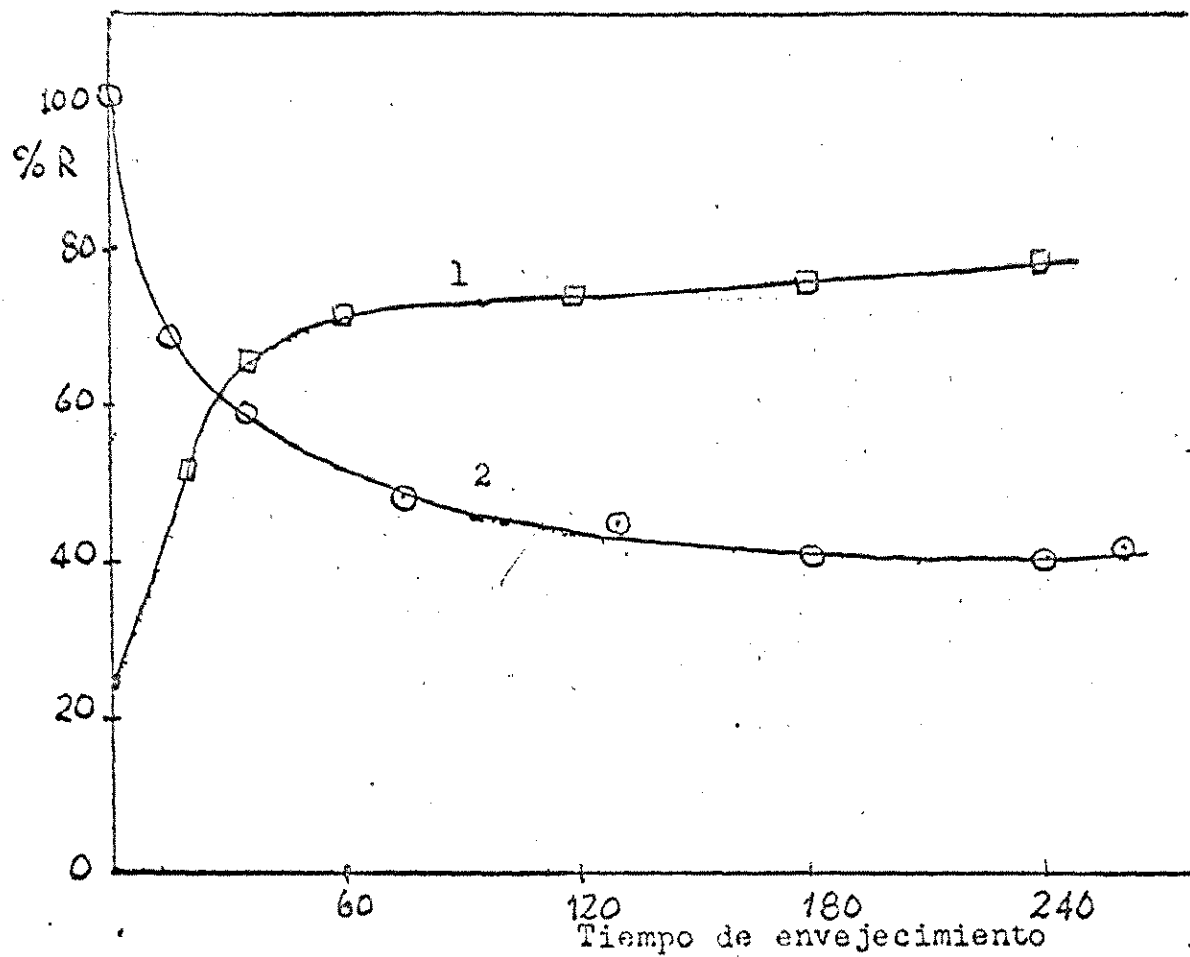


Figura 8' Efecto del pH de envejamiento sobre la recuperación de crisocola con laurato $4 \times 10^{-4} M.$ y lauril amina $5 \times 10^{-4} M.$

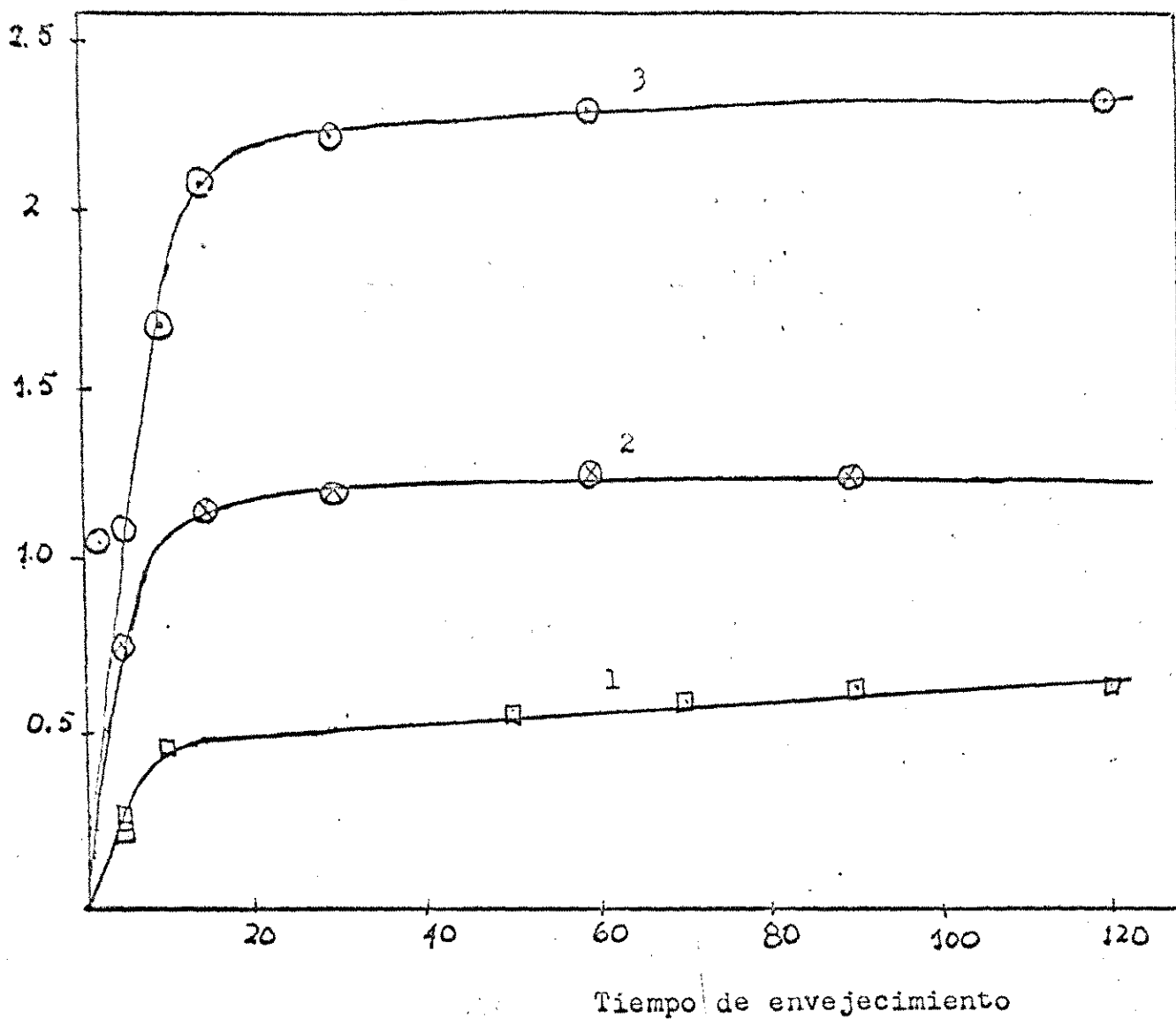


Curva 1.- Crisocola + Lauril amina

Curva 2.- Crisocola + Laurato de sodio

Figura 9'.- Influencia del tiempo de envejecimiento a pH 11

$\frac{m \text{ moles } SiO_2}{\text{gr. de Crisocola}}$

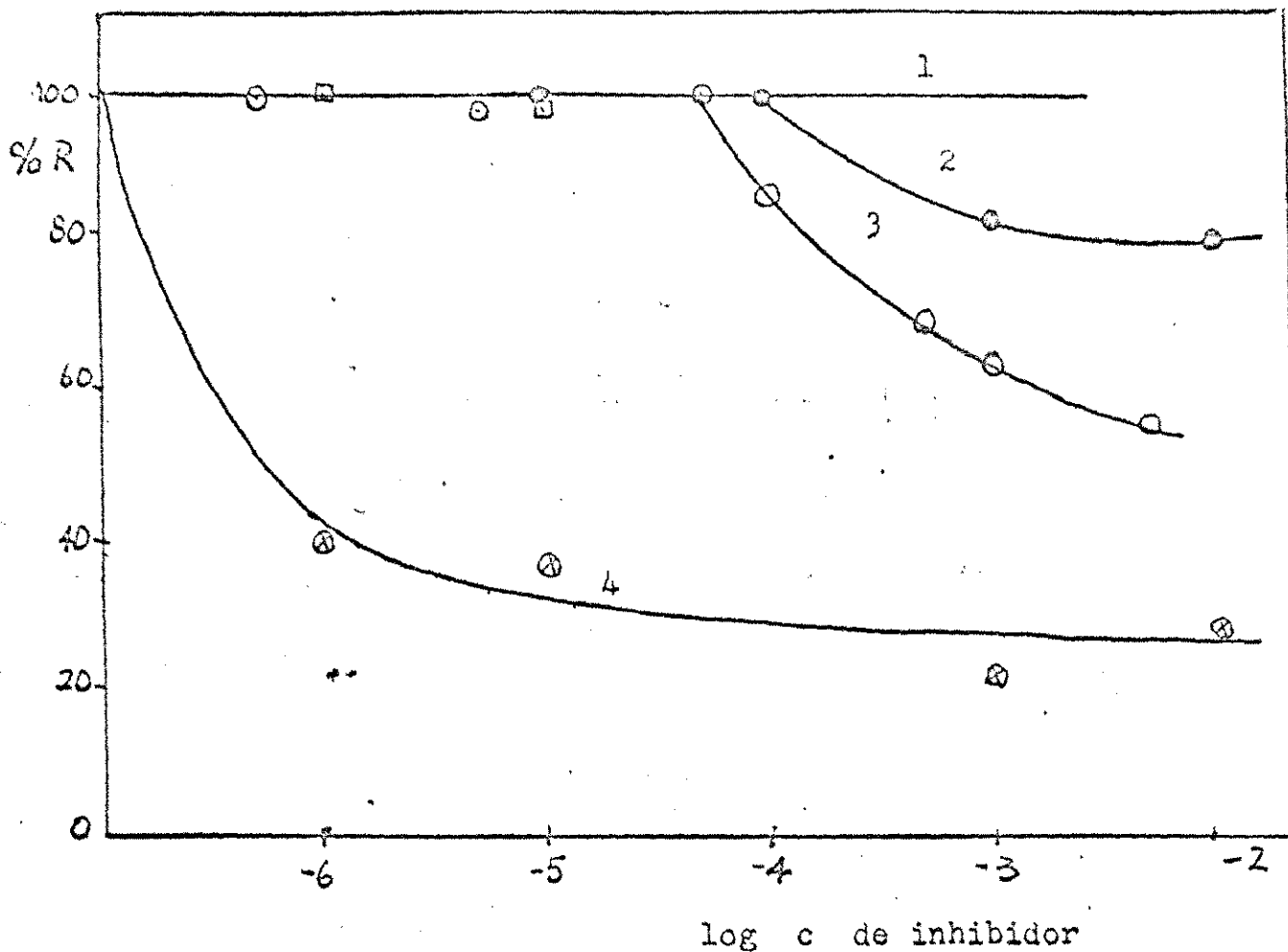


Curva 1.- pH 9

Curva 2.- pH 10

Curva 3.- pH 11

Figura 10'.- Cinética de la disolución de sílice proveniente de crisocola a diferentes pH de envejecimiento.



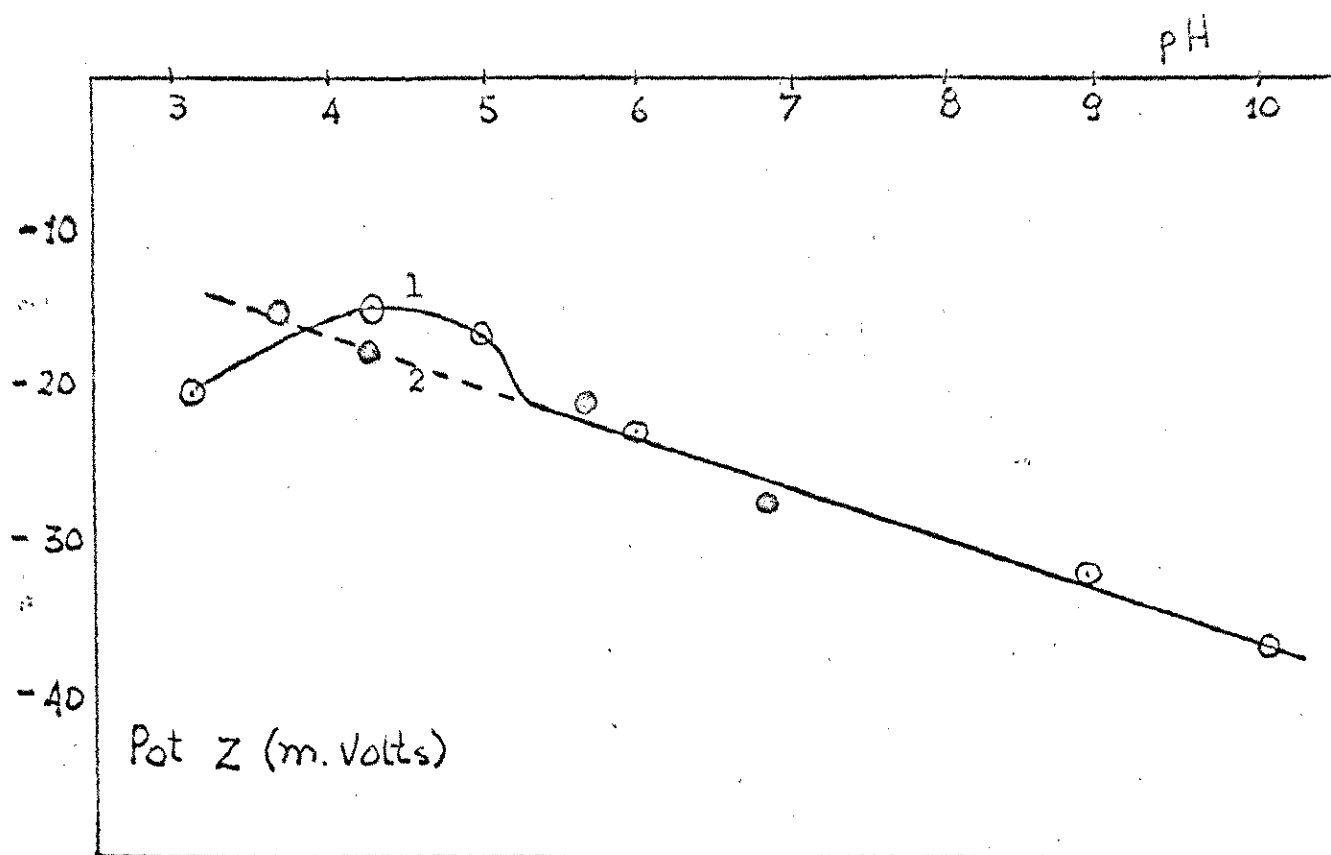
Curva 1.- Isoquinolina

Curva 2.- SiO_2 a pH 7

Curva 3.- HS^-

Curva 4.- SiO_3 a pH 11

Figura 11'.- Efecto depresor de varias sustancias sobre la flotación de crisocola con Laurato de sodio 5×10^{-4} M.



Curva 1.- Crisocola "fresca"

Curva 2.- Crisocola envejecida y lavada 2 veces con H₂O desionizada.

Figura 12'.- Influencia del envejecimiento sobre el potencial Z de crisocola.

PARTE IV

DISCUSION

Flotacion con colectores anionicos. Los resultados de flotación mediante colectores anionicos obtenidos para malaquita y crisocola no se ajustan satisfactoriamente a lo que debería esperarse al considerar sólo interacciones electrostáticas entre el sólido y el soluto. Es claro que el observar flotación a pH superior a 9 para malaquita a concentraciones bajas de colector no concuerda con los resultados discutidos en el primer capítulo de esta tesis. Algo similar puede observarse para crisocola, en que se obtiene recuperaciones elevadas a pesar de que el potencial de superficie es negativo a lo largo de todo el rango de pH.

Las consideraciones anteriores hacen pensar en la existencia de interacciones específicas para la adsorción del colector sobre la superficie mineral⁴. En el caso de laurato esta situación no resulta extraña ya que el laurato de cobre es una sal insoluble y debería esperarse que los iones hidroxilos de la superficie

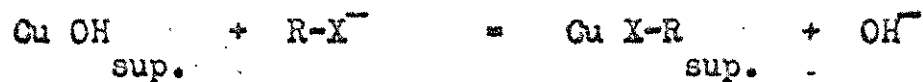
⁴ D. W. Fuerstenau. Pure and Applied Chem. 24, 135 (1970)

mineral sean facilmente desplazados por laurato, formandose el carboxilato cúprico correspondiente. Por otra parte existe evidencia en la literatura de adsorción química de ácidos grasos o sus sales sobre otros carbonatos minerales como dolomita, magnesita⁵ y calcita⁶. El caso de crisocola resulta evidentemente más difícil de explicar, en particular la conducta de este mineral frente a los dos colectores aniónicos utilizados. El elevado porcentaje de flotación con laurato, debe tambien atribuirse a interacciones especificas mineral-colector, pero la escasa recuperaci3n mediante lauril sulfato deja en evidencia que este colector no forma enlaces quimicos con la superficie del sólido. De acuerdo a la constante de hidrólisis de i3n c3bre y a lo discutido respecto del diagrama actividad pH en el capitulo anterior, la especie predominante es $Cu(OH)_2$, lo que permite suponer que la adsorción del colector ocurriría a través de un meca

⁵ J.J. Predali IX Intern. Mineral Processing Congress
Prague. Tschechoslovakie (1970) p.241

⁶ P. Somasumaran., G. E. Agar J. Colloid and Int.
24, 430, (1967)

nismo de intercambio iónico como el siguiente:



con una constante de equilibrio:

$$K = \frac{(\text{Cu X-R})_{\text{sup.}} (\text{OH}^-)}{(\text{CuOH})_{\text{sup.}} (\text{R-X}^-)}$$

de donde:

$$\frac{(\text{Cu X-R})_{\text{sup.}}}{(\text{CuOH})_{\text{sup.}}} = K \frac{(\text{R-X}^-)}{(\text{OH}^-)}$$

Si la concentración de colectores es 10^{-4} M y el pH= 8 podemos escribir:

$$\frac{(\text{Cu X-R})_{\text{sup.}}}{(\text{Cu OH})_{\text{sup.}}} = K 10^2$$

Las consideraciones anteriores indican que, a menos que la constante K sea muy pequeña, debe esperarse que ocurra intercambio iónico a pH 8. Los resultados de flotación con ambos colectores para malaquita confirman esta apreciación. Grisocola-lauril sulfato en cambio, evidencian que la eventual adsorción de colector por esta vía no es suficiente para lograr una superficie lo suficientemente hidrofóbica como para que ocurra la adhesión partícula burbuja. Esta situación puede atribuirse a un bajo valor de K y al menor contenido de cobre de este mineral.

Flotación con colectores catiónicos. La flotación mediante colectores catiónicos muestra también una conducta diferente para los dos minerales. Como se desprende de la fig. 4, la recuperación se mantiene en valores intermedios entre pH 6,5 y pH 9 en el caso de malaquita, para subir bruscamente por sobre este pH. El perfil de la curva de recuperación evidencia también en este caso la existencia de una zona de flotación debida a interacciones predominantemente específicas que correspondería a la región de bajo pH y una región en que deben también esperarse interacciones de tipo electrostático derivadas de la marcada alza del potencial de superficie descrito en la curva de potencial Z de este mineral en el primer capítulo de esta tesis.

Para el caso de crisocola sólo es posible observar flotación en el rango de pH superior a 9. Esta situación al igual que lo discutido en el párrafo anterior puede interpretarse como debidas a que las interacciones mineral colector bajo este pH no son lo suficientemente fuertes como para permitir la flotación. A este respecto resulta de interés señalar que con otro colector catiónico, el cetil trimetil amonio ⁷ tampoco se obtienen recuperaciones significativas. En general sin embargo se pudo observar durante el desarrollo del presente trabajo que los resultados de flotación para este mineral se presentaban notablemente más erráticos que lo que ocurría con otros minerales, a la vez que se hizo evidente que la recuperación obtenida en las diversas experiencias dependía fuertemente de las condiciones previas a la flotación. Esta situación parecía concordante con otras evidencias experimentales que han permitido concluir que la interfase silica - solución ⁸ presenta una conducta anómala. En este sentido se ha podido observar por ejemplo que el contacto prolongado con soluciones debilmente alcalinas altera notablemente la floculación ⁹ de Aerosil por poliacril amidas, la coagulación de dispersiones de cuarzo o su floculación por polimeros.

7

H. Soto Comunicación personal

8

J. A. Kitchener. Discuss. Faraday Soc. 52, 397. (1971)

9

O. Griot, J. A. Kitchener. Trans. Faraday Soc. 61, 1632 (1965)

Con el objeto de estudiar si las modificaciones descritas se observan en el caso de los minerales estudiados, se procedió a estudiar el efecto del envejecimiento a pH alcalino sobre la flotación. Los resultados de las figs. 6' y 7' muestran claramente que la permanencia en soluciones de pH elevado provoca efectos de importancia sólo en la flotación de crisocola. Los resultados de las figuras 8' y 9' en que se estudia la importancia del pH de envejecimiento y del tiempo de contacto mineral solución evidencian modificaciones en la interfase crisocola solución ya que la partícula envejecida adsorbe preferentemente aminas.

Si se comparan los resultados de la fig. 10 con los obtenidos para la flotación de crisocola envejecida a diversos pH, puede concluirse que existe una buena correlación entre la cantidad de silice disuelta y el aumento de la recuperación con lauril amina (o la disminución de la recuperación con laurato). Esta observación sugiere que el silicato proveniente de la disolución del mineral sería el causante de los cambios interfaciales observados.

Con el objeto de estudiar el efecto depresor que presenta silicato y otras sustancias que podrían adsorberse a la interfase crisocola solución y alte-

rar sus propiedades, se midió la inhibición de la flotación a pH 7 por ion sulfuro, sílica y silicato de sodio.

Las experiencias se hicieron de dos maneras:

a) agregando el agente depresor a la solución de colector y acondicionando con esta solución para la flotación a pH 7 y

b) acondicionando previamente durante tres minutos el mineral con el depresor, lavando una vez con agua destilada y llevando luego el sistema a pH 7 para probar su flotación.

Como se desprende de la fig. 11, silicato es un depresor muy fuerte de la flotación de crisocola. Este resultado es particularmente interesante pues parece confirmar la hipótesis formulada en el sentido de que la elevada solubilidad del mineral a pH alcalino y la alta concentración de silicato del medio son los causantes de las alteraciones superficiales que impiden la flotación.

Un posible mecanismo para la inhibición sería una interacción entre los grupos CuOH del sólido y ácido silícico /. Al bajar el pH debe ocurrir un proceso de polimerización, formándose una capa de áci-

10

R. Iler The colloid chemistry of silica and silicates
Cornell University Press. Ithaca, New York (1955)

do polisilícico que cubriría la partícula ocluyendo los sitios cúpricos. Este mecanismo para el envejecimiento determinaría que crisocola tienda a comportarse en forma semejante a una partícula de cuarzo, luego de ser mantenida en contacto con soluciones alcalinas; es decir, flotable por aminas pero no por ácidos grasos o sus sales. Junto con estas observaciones se han podido detectar modificaciones en la curva de potencial Z vs. pH para la muestra envejecida, que pueden interpretarse también en estos términos. Como se desprende de la fig. 12' en el rango alcalino no existen diferencias entre el mineral fresco y el mineral envejecido; en soluciones debilmente ácidas en cambio, la muestra envejecida no muestra la caída del potencial de superficie que es posible observar en la muestra fresca. y que fuera atribuido a la presencia de ⁺⁺ Cu superficial en el primer capítulo.

DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES

De los resultados que se presentan en esta tesis puede concluirse que la conducta del carbonato de cobre natural es semejante a la del óxido de cobre sintético, en cuanto a sus propiedades superficiales. Crisocola en cambio, un mineral caracterizado por la presencia de grupos CuOH y SiOH superficiales difiere considerablemente de los otros dos sólidos. En este último mineral se observan discrepancias importantes entre los resultados de mediciones electrocinéticas y los obtenidos por otros métodos; esta situación puede atribuirse al carácter de este mineral en que existe más de un ión metálico capaz de participar en las reacciones de disociación ácido - base en la superficie mineral. Con respecto a otras características superficiales de estas especies podemos decir que CuO se presenta como un sólido altamente poroso en el sentido discutido por Lykléma.

Otra conclusión de interés la constituye la observación experimental en relación a que la micro flotación se muestra particularmente adecuada para detectar modificaciones en la interfase sólido - solución. Los resultados presentados en relación con la

flotación de "óxidos de cobre" con colectores capaces de adsorberse a través de interacciones químicas con los iones cúpricos superficiales a concentraciones bajas, sólo podrían haberse detectado a través de radiotrazadores, técnica bastante más costosa y difícil, particularmente en el caso de ácidos grasos. De nuestras consideraciones en el segundo capítulo en cambio, es fácil concluir que ésta técnica permite decidir cuando ocurren modificaciones de consideración en las propiedades de la interfase sólido - solución. Un ejemplo típico de ésta situación lo constituye el conjunto de hechos experimentales que se presentan bajo la denominación de "envejecimiento de crisocola". En estos experimentos se ha provocado una transformación de la partícula de silicato de cobre a través de una modificación de la razón CuO^-/SiO superficial. Esta variación trae consigo importantes cambios en la reactividad del sólido con carboxilatos y con aminas que hablan en favor de un cambio superficial y que no se manifiestan en forma importante en las propiedades electrocinéticas del sólido.

BIBLIOGRAFIA SELECCIONADA

I Parte termodinámica

- 1.- I. Prigogine, R. Defay
Chemical Thermodynamics
Longmans Green and Co.
London 1954
- 2.- E. A. Guggenheim
Thermodynamics
North Holland Publishing Co. 4^a ed.
Amsterdam 1956
- 3.- R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D. H. Everett
Surface Tension and Adsorption
John Wiley and Sons
New York 1966

II Doble capa eléctrica

- 1.- D. C. Graham
Chem. Reviws 41 , 441 (1947)
- 2.- H. R. Kruyt
Colloid Science. Elsevier Publ. Co.
London 1952

- 3.- J. T. Davies and E. K. Rideal
Interfacial Phenomena.
Academic Pross. New York 2^o ed. 1963
- 4.- J. G. Bérubé and P. L. De Bruyn
J/ Colloid and Interface Sci. 28 , 92 (1968)
- 5.- J. Lyklema
Croatica Chemica Acta 43 , 249 (1971)
- 6.- J. Lyklema
J. Electroanal Chem. 37 , 53 (1972)
- 7.- D. W. Fuerstenau
The Chemistry of Biosurfaces
M. L. Hair ed. Marcel Dekker Inc.
New York 1971
- 8.- G. A. Parks
Chem. Rev. 65 , (1965)

III Métodos experimentales

- 1.- M. Biev
Electrophoresis Theory Methods and Application
Academic Press. Inc. (1959)

- 2.- G. A. Parks and P.L. De Bruyn
J. Phys. Chem. 66 , 967 (1962)
- 3.- G. Onoda and P.L. De Bruyn
Surface Sci. 4 , 48 (1966)
- 4.- Th. F. Tadros, J. Lyklema
J. Electroanal Chem. 17 , 267 (1968)
- 5.- S. M. Ahmed, D. Maksimov.
Can. J. of Chem. 46 , 3841 (1968)
- 6.- H. P. Dibbs
Department of Energy. Mines and Resources
Mines Branch Ottawa
Technical Bulletin T.B. 156

IV Flotacion

- 1.- R. Lemlich
Adsorptive Bubble Separation Techniques
Academic Press New York (1972)
- 2.- D. W. Fuerstenau ed.
Froth Flotation 50th Anniversary
The American Institute of Mining Metallurgical
and Petroleum Engng Inc. (1962)
- 3.- D. W. Fuerstenau
Pure and Applied Chem. 24 , 135 (1970)

4.- A. M. Gaudin

Flotation Mc. Graw. Hill.

Book Co. Inc. (1957)